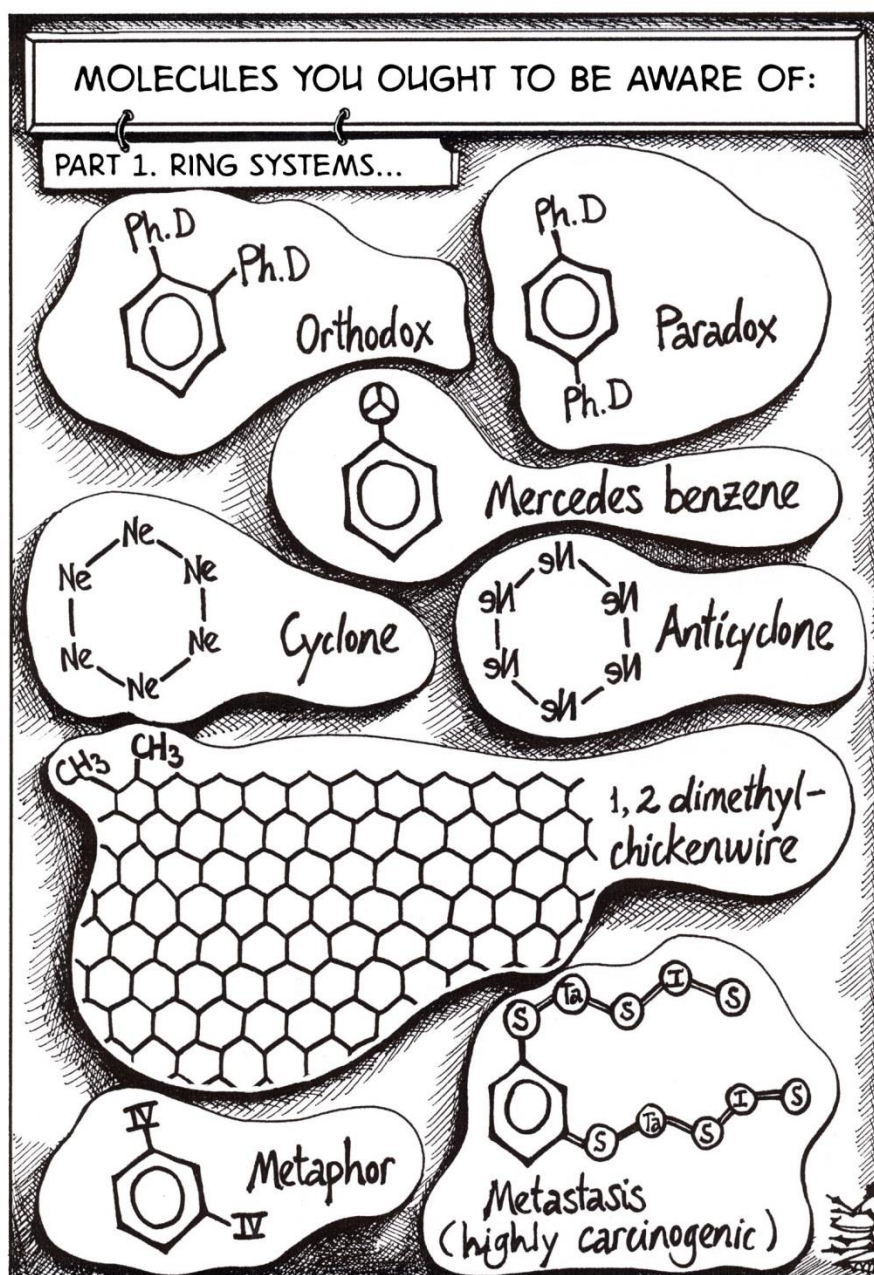


Пета Српска хемијска олимпијада



NIS
GAZPROM NEFT



Београд, 24-26. маја 2018.

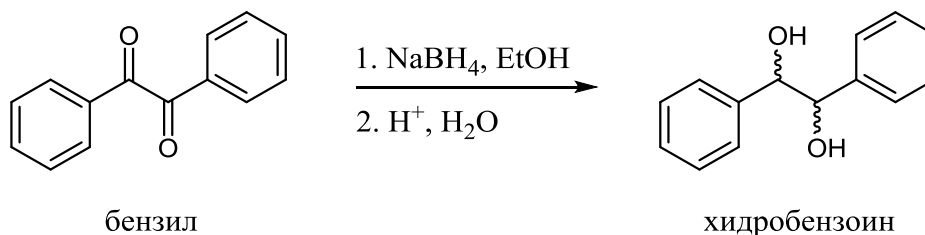
1																	18					
1 1,00794 H 0,28																	2 4,00260 He 1,40					
2																	13	14	15	16	17	
3 6,941 Li	4 9,01218 Be											5 10,811 B 0,89	6 12,011 C 0,77	7 14,0067 N 0,70	8 15,9994 O 0,66	9 18,9984 F 0,64	10 20,1797 Ne 1,50					
11 22,9898 Na	12 24,3050 Mg											13 26,9815 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					

Практични задатак 1

принос, чистоћа	хроматографија	а	б	в	г	д	укупно	13%
50	30	2	4	8	2	4	100	

Редукција бензила натријум-бор-хидридом

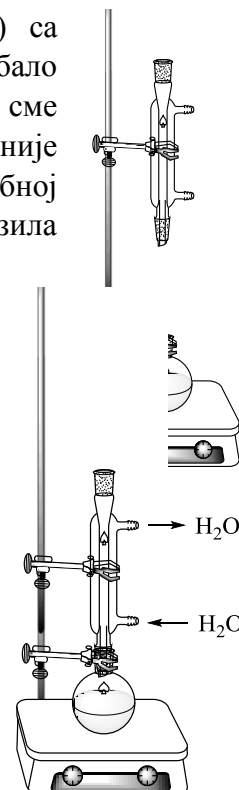
Херман Шлезингер и Херберт Браун 1943. године открили су натријум-бор-хидрид, NaBH_4 . Браун је већи део своје научне каријере посветио овом реагенсу и сличним једињењима, чиме је развио велики број корисних редукционих средстава, а тиме заслужио Нобелову награду за хемију која му је додељена 1979. године. Већина хидрида (попут натријум-хидрида и литијум-алуминијум-хидрида, LiAlH_4) екстремно лако реагује са водом, али овај реагенс зачуђујуће споро реагује са протичним растварачима на собној температури, што га чини погодним за реакције у њима. Иако је овај реагенс слабије редукционо средство од литијум-алуминијум-хидрида, натријум-бор-хидридом је много лакше руковати јер не захтева изузетно суве услове. Због своје умерене редукционе моћи он на собној температури редукује алдехиде и кетоне, а готово је инертан према карбоксилним киселинама, нитро-групама, амидима и хлоридима киселина. У овом задатку извешћете редукцију бензила натријум-бор-хидридом до хидробензоина и извршити анализу насталог производа помоћу танкослојне хроматографије (ТСХ).



На крају експеримента предајте сахатно стакло са супстанцом и ТСХ плочицу.

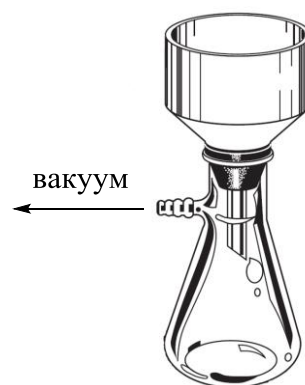
Синтеза

- 1) Поставите апаратуру за загревање уз рефлукс (слика десно) са балоном од 50 mL опремљеним магнетним језгром. Балон би требало да од плоче магнетне мешалице буде отклоњен око 1–2 mm и не сме да је додирује, нарочито током загревања. Водени хладњак није неопходан за први део експеримента јер се реакција изводи на собној температури. Пренесите у балон претходно одмерени узорак бензила из епендорфа (око 1 g). Затим одмерите 10 mL 96% етанола (EtOH) и сипајте га у балон. Део ове запремине можете искористити за преношење евентуално заосталог бензила у епендорфу.
- 2) Укључите мешање на магнетној мешалици. Сачекајте два минута, након чега ће део бензила и даље остати нерастворен.
- 3) У балон додајте претходно одмерени узорак натријум-бор-хидрида (око 0,2 g) уз мешање, чиме почиње реакција. Оставите реакциону смешу да се меша 15 минута на собној температури.



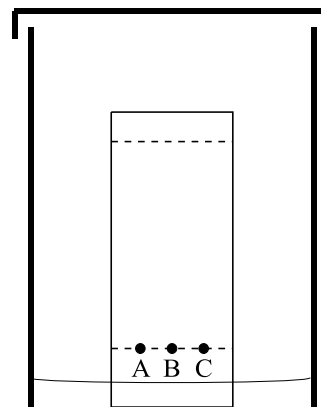
Забележите било какве промене које се дешавају у току реакције.

- 4) Након истека реакционог времена поставите водени хладњак на балон (проверите да је проток воде укључен, слика десно) и у њега **пажљиво и полако** (интензивно се издваја гас!) уз мешање докапавајте Пастеровом пипетом 10 mL 2,5 M раствора хлороводоничне киселине. Издвајање гаса је у почетку најинтензивније, а брзину докапавања можете убрзати касније када се оно смањи.
- 5) Укључите загревање и уз мешање загревајте садржину балона до кључања када ће се сав материјал у њему растворити. Када се то десило, искључите грејање, благо попустите клему на хладњаку и одигните балон заједно са хладњаком од плоче мешалице. Након тога искључите мешање и извадите магнет (за штапић за вађење магнета обратите се дежурној особи).
- 6) Сачекајте да се балон охлади до собне температуре или нешто изнад ње (може бити и млак). Направите ледено купатило тако што ћете сипати лед у чашу од 250 mL до четвртине њене запремине, а затим додати око 20 mL воде. Уроните балон у ледено купатило и сачекајте док не почне кристализација. Производ обилно кристалише у виду сјајних танких плочица.
- 7) Исеците филтер-хартију одговарајуће величине за Бихнеров левак који вам је дат и поставите га квасећи га са мало воде. Укључите водену вакуум пумпу на коју је повезана гуч-боца (слика десно). Када приметите да више не долази до кристализације (кристала би у том моменту требало да буде по целој запремини смеше за шта обично треба 5 минута), настале кристале помоћу што мање хладне воде (можете је припремити додатком леда) пренесите из балона на Бихнеров левак. Исперите кристале на гучу са око 5 mL хладне воде. Кристале сушите 10 минута под вакуумом. Затим их заједно са филтер хартијом пренесите на сахатно стакло.



ТСХ анализа

- 1) Припремите кадицу за хроматографију тако што ћете у њу сипати мало развијача (смеше дихлорметана и етил-ацетата у запреминском односу 9:1), онолико колико је потребно да његов ниво буде око 0,5 cm од дна кадице и поклопите је како би се унутрашњост заситила парама растварача.
- 2) Мало (на врх шпатуле) насталих кристала просушених на вакууму пребаците у епрувету и растворите их у око 1 mL ацетона. На плочици за хроматографију графитном оловком повуците црту паралелну са краћом ивицом плочице, удаљену од ње око 1 cm (водите рачуна да том приликом не оштетите слој силика-гела). На овој црти обележите три тачке међусобно удаљене једнако као од одговарајућих ивица плочице (положаји А, В и С, слика десно). Паралелно са другом краћом ивицом и на око 0,5 cm од ње повуците још једну црту.



- 3) Уроните капилару у ацетонски раствор (1*R*,2*S*)-хидробензоина (дат у епендорфу који је обележен са „А”) тако да стуб течности у њој буде висок око 2 cm, а затим га нанесите на тачку А. Ову запремину нанесите на плочицу неколико пута, а сваки пут сачекајте да растварач испари како би супстанца била нанета на што мању површину силика-гела. На овај начин ћете између осталог избећи мешање узорка. Поновите исти поступак за тачку В на коју нанесите претходно припремљени раствор вашег производа у ацетону, као и за тачку С на коју нанесите ацетонски раствор (1*R*,2*R*)-хидробензоина (датог у епендорфу обележеним са „С”).
- 4) Када сте нанели сва три узорка и након што је сав ацетон испарио, плочицу пажљиво поставите у претходно припремљену кадицу за хроматографију. Ниво развијача у кадици мора бити испод нивоа узорка на плочици. Кадица мора бити поклопљена током хроматографије. Када се развијач попне до горње црте коју сте означили, извадите плочицу из кадице.
- 5) Плочицу одложите и сачекајте два минута да развијач испари са плочице, а затим погледајте плочицу под UV-лампом. Заокружите оловком мрље које видите. Уколико нисте нанели довољно супстанце мрље могу изгледати врло бледе или се уопште неће видети, а ако сте нанели превише мрље ће бити велике и имати дугачке „репове”. По потреби поновити поступак на још једној ТСХ плочици уколико нисте задовољни изгледом прве. Плочицу на основу које ћете израчунати *R_f* вредности у наставку овог задатка ставите у патент-кесицу.

Водите рачуна да у току експеримента не оштетите или запрљате површину силика-гела.

Питања

а) Израчунати теоријски минималну потребну масу натријум-бор-хидрида за редукцију 1,00 g бензила.

б) Додатак киселине по истеку реакционог времена неопходан је из два разлога. Први образложите сређеном једначином хемијске реакције која изазива стварање гаса. Други образложите структуром реакционог интермедијера који се том приликом хидролизује до производа.

в) На основу ТСХ анализе коју сте извршили израчунајте R_f вредности за (1R,2S)-хидробензоин, (1R,2R)-хидробензоин и ваш производ. Написати формулу производа који сте добили у овој реакцији (са назначеном стереохемијом).

структурна формула производа:

R_f ((1R,2S)-хидробензоин) = _____

R_f ((1R,2R)-хидробензоин) = _____

R_f (производ) = _____

г) Колико би при истим условима износила R_f вредност (1S,2S)-хидробензоина? Ако нисте одредили R_f вредности користите R_f ((1R,2S)-хидробензоин) = 0,67 и R_f ((1R,2R)-хидробензоин) = 0,52.

д) Испод су дати масени удели једињења која се налазе у четири етанолна раствора, 1–4. Процените да ли би следећи раствори анализирани на полариметру узроковали скретање поларизоване светлости или не.

1:	2,0% (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-хидробензоин,	ДА / НЕ
2:	3,0% (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-хидробензоин	ДА / НЕ
3:	2,0% (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-хидробензоин, 2,0% (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-хидробензоин	ДА / НЕ
4:	3,0% (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-хидробензоин, 3,0% (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-хидробензоин	ДА / НЕ

Задатак 2

1) 40	2) 10	3) 30	4) 5	5) 10	6) 4	7) 3	8) 3	9) 4	10) 3	Укупно/112

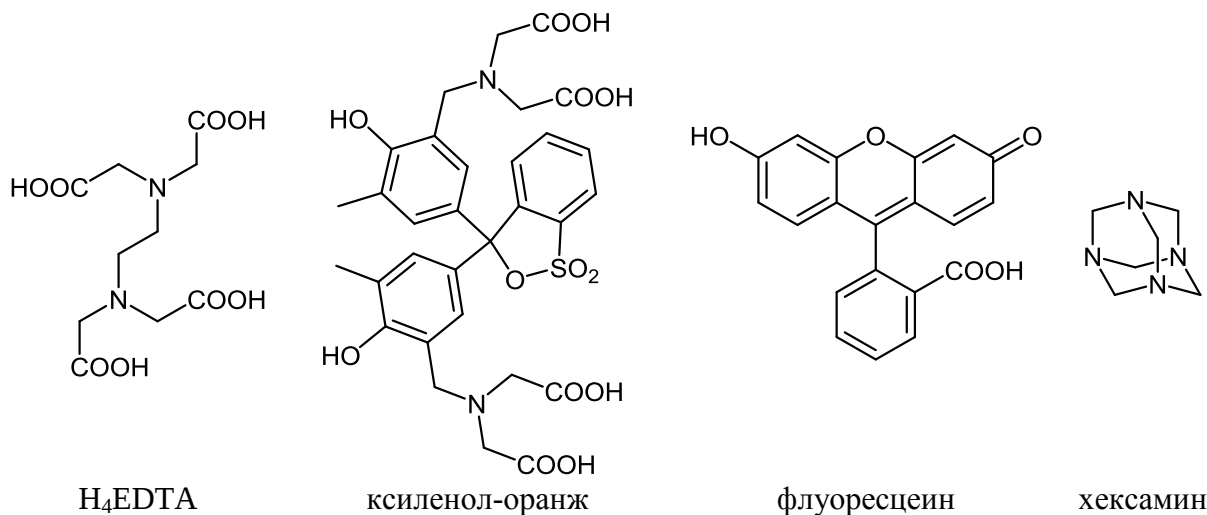
Одређивање формуле кристалохидрата хлорида непознатог метала

Пред вама је задатак да одредите формулу кристалохидрата хлорида непознатог метала, $MCl_x \cdot y H_2O$. На радном столу се налази тачно одмерен узорак чистог $MCl_x \cdot y H_2O$ у малом пластичном суду са затварачем (епендорф). Запишите масу која је написана на самом епендорфу на овај формулар и касније је користите за ваша израчунавања.

$m(MCl_x \cdot y H_2O) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$

Јони метала M граде веома стабилан комплекс са $EDTA^{4-}$ (етилендиаминтетраацетатом), али је грађење комплекса релативно споро при условима директне комплексометријске титрације са динатријумовом соли $EDTA$. Како се реакција комплексирања брже завршава у присуству вишка лиганда, могуће је одређивати количину јона овог метала индиретном методом, тј. титрацијом вишка лиганда у раствору помоћу раствора неког другог јона метала који брзо и квантитативно реагује са $EDTA$ (у вашем случају то ће бити јони Pb^{2+}). Као индикатор се користи ксиленол-оранж који гради ружичасто обојени комплекс са првим вишком јона Pb^{2+} .

Количину хлорида у неком раствору је могуће одредити таложном титрацијом помоћу стандардног раствора $AgNO_3$. За одређивање завршне тачке титрације могу се користити различити индикатори, а ви ћете користити натријумову со флуоресцеина, који је представник тзв. адсорпционих индикатора (Фајансова метода). Талог сребро-хлорида који настаје у току титрације је колоидне природе, а сам индикатор има различиту боју када је слободан у раствору (зеленожут) и када се налази адсорбован на површину талоба (црвенкасторужичаст).



Треба да припремите водени раствор (100 mL) непознатог хлорида растварањем узорка $MCl_x \cdot y H_2O$ који вам је дат. Пренесите већи део соли у нормални суд истресањем кроз левак, а затим исперите дестилованом водом остатак соли из епендорфа и левка. Када сте квантитативно пренели узорак, разблажите раствор до црте, добро промућкајте и одмерите трбушастом пипетом четири пробе тог раствора од $20,0 \text{ cm}^3$ у ерленмајере за титрацију. Ако не знате да рукујете пропипетом, рад са њом ће вам бити показан.

Одређивање количине јона метала

Две пробе треба да искористите за индиректну комплексометријску титрацију. У обе пробе треба додати тачно по $20,0 \text{ cm}^3$ раствора Na_2H_2EDTA (динатријумова со) и разблажити их до око 100 cm^3 дестилованом водом. Подесити рН вредност раствора на 6,5-10 додајући чврсти хексамин из епендорфа који сте добили (цео садржај једног епендорфа истресите у један ерленмајер). Када се хексамин растворио, стакленим штапићем пренети малу кап овог раствора на индикаторски папир да проверите рН. Ако је потребно, додајте још хексамина. Након пар минута стајања, додајте чврсти индикатор (чврста смеша, тј. тритурација ксиленол-оранжа и калијум-нитрата), па по растварању индикатора раствор титрујте стандардним раствором олово(II)-нитрата ($0,0200 \text{ mol/dm}^3$) до појаве роза боје.

1) Упишите вредности утрошеног раствора олово(II)-нитрата у доле наведену табелу.

	Утрошена запремина, cm^3
Проба 1	
Проба 2	

2) Израчунајте која количина јона метала М се налази у узорку који сте добили за анализу:

$n(M^{x+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$

Одређивање количине хлорида

Пре сипања стандардног раствора сребро-нитрата у бирету, увијте бирету алуминијумском фолијом да бисте заштитили раствор од светлости у току титрације. Откривајте скалу бирете само када подешавате ниво раствора и читавате утрошену запремину.

У преостале две пробе, разблажене дестилованом водом (до око 100 cm^3), додајте по око 5 капи раствора индикатора (натријумова со флуоресцеина). Боја раствора (жутозелена) не сме бити јако интензивна јер ће бити теже да се уочи завршна тачка титрације. Подесите рН раствора додатком раствора натријум-хидроксида Пастеровом пипетом на 6,5-10. Добра индикација да сте додали довољно хидроксида је губитак зелене нијансе раствора, а који постаје или лимун жут или благо наранџаст. Малу кап раствора пренесите стакленим штапићем на индикаторски папир да проверите рН вредност.

Тако припремљене пробе титрујте раствором сребро-нитрата до прве појаве розе или црвенкастог обојења у суспензији у ерлемајеру. Избегавајте брзо додавање титрационог средства због копреципитације хлорида на насталом колоидном талогу.

3) Упишите вредности утрошеног раствора сребро-нитрата у доле наведену табелу.

	Утрошена запремина, cm^3
Проба 3	
Проба 4	

4) Израчунајте која количина хлорида се налази у узорку који сте добили за анализу:

$n(\text{Cl}^-) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol}$
--

5) На основу вредности које сте израчунали и масе соли која вам је дата за анализу, одредите вредности x и y , и израчунајте вредност релативне атомске масе метала M , тј. одредите његов идентитет.

Ar (M) = _____

x = _____

y = _____

6) Структура хексамина (уротропин, хексаметилентетраамин) је дата горе. Како би се мењала рН вредност раствора током титрације олово(II)-нитратом да није додат хексамин? Какву улогу игра сам хексамин? На основу структуре ксиленол-оранжа, да ли очекујете да се његова боја мења са променом рН медијума? Одговоре поткрепите одговарајућим једначинама, односно структурама.

7) Шематски прикажите (талог/примарни адсорпциони слој : контра јони) како би изгледала честица колоидног сребро-хлорида у току титрације, а како она изгледа у тачки еквиваленције, односно у претитрованом раствору. Имајте на уму да је састав примарног адсорпционог слоја важан за одређивање завршне тачке титрације.

8) За јоне метала M се верује да у воденом раствору граде комплексне честице са хлоридима формуле $[MCl_n]^{x-n}$. Напишите једначину која показује настајање ових комплексних анјона из дате соли. Како треба да се односи константа нестабилности тог комплекса (K) са производом растворљивости сребро-хлорида (Π), па да грешка при овој аргентометријској титрацији буде значајна: а) $K = \Pi$, б) $K \gg \Pi$, в) $K \ll \Pi$, г) како је реч о адсорпционом индикатору, грешка не зависи од односа ових константи?

9) Вредности константи киселости флуоресцеина ($pK_{a1} = 4,4$; $pK_{a2} = 6,7$) сугеришу да је фенолна група у том молекулу значајно киселија од оне у самом фенолу ($pK_a = 10$). Прикажите структуре које објашњавају овакво запажање. Да ли очекујете да дихлор дериват флуоресцеина или тетрабром дериват (еозин Y) буду киселији или мање кисели од самог флуоресцеина? Да ли очекујете да би они били бољи или гори адсорпциони индикатори од самог флуоресцеина разматрајући само њихову киселост?

10) Шта би могло да се деси при аргентометријској титрацији пробе која је јако алкална? Напишите одговарајућу једначину реакције. Шта би се десило ако би се титрација хлорида по Фајансу вршила на $\text{pH} < 6,5$?

Практични задатак 3

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+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ и Na^+ , а од анјона: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и CO_3^{2-} . На располагању су вам све хемикалије који се налазе на радном месту.

Решење

1 =

2 =

3 =

4 =

5 =

6 =

7 =

8 =

9 =