PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16

Krajské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 40 bodov (80 pb (pomocných bodov), 1 pb = 0,5 b)
Doba riešenia: 210 minút

Úloha: Určenie zloženia uhličitanovej (dolomitovej) horniny

Dolomit je označenie minerálu so zložením $CaMg(CO_3)_2$ (M = 184,41 g mol^{-1}). Rovnako sa označuje aj hornina, ktorá obsahuje minerál dolomit a niektoré ďalšie zlúčeniny. Jednou z takýchto látok je minerál ankerit so zložením $CaFe(CO_3)_2$ (M = 215,95 g mol^{-1}). Ďalej tam môže byť prítomný vápenec $CaCO_3$ (M = 100,09 g mol^{-1}) a minoritné zložky. Vaša vzorka pochádza práve z takejto horniny. Úlohou je zistiť koľko je v nej dolomitu, ankeritu, vápenca a iných (inertných) zložiek (hmotnostné zlomky).

Máte k dispozícii:

Odváženú vzorku (asi 1 g), roztok HCl (3 mol dm^{-3}), roztok NaOH (2 mol dm^{-3}), roztok NH_3 (1:3), roztok NH_4Cl (4 mol dm^{-3}), H_2O_2 (w = 0,3), indikátory (indikátorový roztok metylčervene, roztok kyseliny sulfosalicylovej (w = 0,05), tuhý indikátor murexid, tuhý indikátor eriochromová čerň T), roztok chelatónu so známou koncentráciou asi 0,005 mol dm^{-3}.

Pomôcky:

Odmerné banky 2 × 250 cm^3; byreta 25 cm^3, byretový lievik; pipety nedelené 50 cm^3, 2 cm^3, pipeta delená 1 cm^3; odmerný valec 25 cm^3, 5 cm^3; titračné banky, kadičky; analytický lievik, filtračný papier; pH papierik, tyčinka, hodinové sklo, plastové prenosové pipety (kvapkadlá); strička s vodou.

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

Postup:

1. Na základe chemického charakteru zvoľte vhodné pomôcky, správny postup a rozpustite vzorku v potrebnom množstve roztoku kyseliny chlorovodíkovej, povarte a po ochladení doplňte v odmernej banke (250 cm^3) po značku.

2. Odoberte presne 50 cm^3 pripraveného roztoku vzorky, pridajte 1 cm^3 peroxidu vodíka (w = 0,3) a povarte. Ak treba, upravte pH na hodnotu asi 4 (začiatok zmeny sfarbenia indikátora metylčerveň) a titrujte roztokom chelatónu 3. Ako indikátor použite 0,5 cm^3 roztoku kyseliny salicylovej (w = 0,05).
Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

3. Odoberte presne 50 cm^3 pripraveného roztoku vzorky. Pridajte 1 cm^3 roztoku peroxidu vodíka (w = 0,3). Pomocou roztoku NH_3 upravte pH na hodnotu cca 6 až 7. Zmes zahrejte do varu a nechajte ochladiť. Prefiltrujte cez skladaný filter, zrazeninu na filtri premyte. Spojený filtrát zachytený do 250 cm^3 odmernej banky doplňte vodou po značku.
Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

4. Z roztoku získaného v kroku 3 odoberte do titračnej banky 20,0 cm^3, pridajte deionizovanú vodu, navrhnite vhodné zloženie tlmivého roztoku, upravte pH na hodnotu cca 9 a titrujte roztokom chelatónu (eriochromová čerň T, farebný prechod vínovočervená–modrá).
Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

5. Odoberte z roztoku získaného v kroku 3 do titračnej banky 20,0 cm^3, navrhnite vhodné zloženie tlmivého roztoku, upravte pH na hodnotu cca 12 a titrujte roztokom chelatónu (murexid – ružová–fialová).
Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

6. Vypočítajte hmotnostný zlomok dolomitu, ankeritu, vápenca a inertných prímesí v dodanej vzorke.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – šk. rok 2015/16

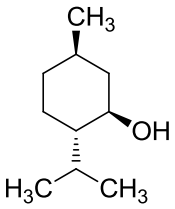
Krajské kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: neobmedzená

Príprava mentónu oxidáciou (-)-mentolu

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť mentón oxidáciou (-)-mentolu s použitím relatívne „zeleného“ oxidačného činidla – chlórnanu sodného. Mentol je chirálny sekundárny alkohol, ktorý sa izoluje z mäty, ale pre rozsiahle použitie (potravinárstvo, lieky, kozmetika) prírodná produkcia nestačí a veľká časť mentolu sa syntetizuje priemyselne. Mentol patrí medzi monoterpény, je zložený z dvoch izoprénových jednotiek. Na izoláciu produktu využijete destiláciu s vodnou parou, ktorá sa často používa na izoláciu silíc, ktoré sú nemiešateľné s vodou, z prírodného materiálu.



(-)-mentol

Materiál a pomôcky:

2 ks 100 ml guľatá banka so zábrusom, Liebigov chladič, 100 ml kadička, 100 ml Erlenmeyerova banka, 50 a 25 ml odmerný valec, 100 ml oddeľovací lievik so zátkou, 2 ml pipeta, Pasteurove pipety, savička, kruh, filtračný papier, filtračný lievik, olejový alebo pieskový kúpeľ, elektrický varič (alebo magnetické miešadlo so zahrievaním), teplomer, hadice, svorky, lapáky, stojan, pinzeta, lyžička, varné kamienky (alebo magnetické miešadielko), nožnice, univerzálny indikátorový papierik, ochranné okuliare, ochranné rukavice.

Chemikálie

chemikália, obal	**H-veta***	**P-veta***
(-)-mentol, v pôvodnej sklenej fľaši	315, 318, 335	261, 290, 305+351+338
4,7 % vodný roztok chlórnanu sodného, v pôvodnej nádobe – bielidlo (napr. Savo® proti plesniam)	315, 318, 400; viď obal	273, 280, 305+351+338
kyselina octová, v pôvodnej sklenenej fľaši	226, 314	280, 305+351+338, 310
etyl-acetát v pôvodnej sklenenej fľaši	225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
20 % vodný roztok hydrogensiričitanu sodného alebo vodný roztok tiosíranu sodného	302	-
uhličitan sodný, v pôvodnej nádobe	319	305+351+338
jodid draselný, v pôvodnej nádobe	302, 315, 319	305+351+338
chlorid sodný, v pôvodnej nádobe	-	-
bezvodý síran sodný, v pôvodnej nádobe	-	-
indikátor škrob – jodid draselný	-	-

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

Poznámka: roztok hydrogensiričitanu sodného sa môže pripraviť rozpustením disiričitanu sodného.

Výstražné upozornenia (H-vety)

H 225 Vysoko horľavá kvapalina a pary.

H 302 Škodlivý po požití.

H 314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

H 315 Dráždi kožu.

H 318 Spôsobuje vážne poškodenie očí.

H 319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

H 335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

H 336 Môže spôsobovať ospalosť alebo závraty.

H 400 Veľmi toxický pre vodné organizmy.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

P 210 Uchovávajte mimo dosahu tepla/iskier/otvoreného ohňa/horúcich povrchov. Nefajčite.

P 261 Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.

P 273 Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.

P 280 Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre. Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.

P 290 Noste ochranné okuliare/ochranné rukavice/ochranu tváre.

P 305/351/338 PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.

P 310 Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

Postup

Oxidácia mentolu:

Do 100 ml banky s guľatým dnom upevnenej v lapáku v digestóriu s 2,5 g (-)-mentolu pridajte pipetou 2 ml kyseliny octovej. K tejto zmesi prikvapkávajte pomocou oddeľovacieho lievika 35 ml bielidla obsahujúceho chlórnan sodný (približne 5 % roztok) tak, aby sa teplota reakčnej zmesi pohybovala v rozpätí 30 – 40 °C. Počas pridávanie zmes poriadne premiešavajte krúživým pohybom. V prípade prehrievania reakčnej zmesi banku chlaďte v kúpeli so studenou vodou. Zmes potom nechajte stáť za občasného premiešania 15 minút. Po tejto dobe spravte test na prítomnosť zvyšku oxidačného činidla: Pasteurovou pipetou preneste kvapku zo zmesi na škrobový indikátorový papierik alebo do skúmavky s 1 ml roztoku škrobového indikátora. V prípade pozitívneho testu sa indikátor sfarbí na modro. Ak nepozorujete sfarbenie indikátora, pridajte do zmesi ďalších 5 ml bielidla a zmes nechajte stáť za občasného premiešania 10 minút a test opakujte. V prípade pozitívnej reakcie do zmesi pridajte odmerným valcom 5 ml 20 % roztoku hydrogensiričitanu sodného. Zopakujte test s použitím škrobového indikátora a v prípade pozitívnej reakcie pridávajte roztok hydrogensiričitanu sodného až do negatívnej reakcie zmesi na škrobový indikátor.

Izolácia produktu:

Do banky pridajte varné kamienky, banku umiestnite do olejového alebo pieskového kúpeľa, nasaďte Liebigov chladič s teplomerom, pustite vodu (proti smeru kondenzujúcich pár) a zapnite zahrievanie. Oddestilujte cca ¾ obsahu banky do predlohy (100 ml banka). Po ukončení destilácie do destilátu opatrne lyžičkou prisypávajte tuhý uhličitan sodný až do neutrálneho pH (kontrola na univerzálny indikátorový papierik). Po každom pridaní zmes poriadne premiešajte (**Pozor! Reakčná zmes búrlivo reaguje a peni**). Následne pridajte 1 g NaCl. Obsah banky prelejte do oddeľovacieho lievika a banku vymyte s 15 ml etyl-acetátu, ktorý takisto vylejte do oddeľovacieho lievika. Zmes v oddeľovacom lieviku pretrepte a spodnú vodnú fázu vypustite do podloženej kadičky, vrchnú organickú fázu vylejte cez hrdlo lievika do suchej Erlenmeyerovej banky. Extrakciu vodnej fázy opakujte s ďalšími 15 ml etyl-acetátu. K spojeným organickým fázam v Erlenmeyerovej banke pridajte 1–2 lyžičky bezvodého Na_2SO_4 a nechajte stáť 10 min. Zmes potom prefiltrujte cez lievik do suchej, vopred odváženej 100 ml banky, pričom Erlenmeyerovu banku so sušidlom vypláchnite ešte s 10 ml etyl-acetátu. Do banky pridajte varné kamienky (alebo magnetické miešadielko), nasaďte Liebigov chladič s teplomerom, zapnite chladenie (prúd vody proti smeru kondenzujúcich pár), zapnite zahrievanie a oddestilujte rozpúšťadlo do pripravenej predlohy (teplota varu etyl-acetátu je 77 °C). Po skončení destilácie aparatúru nechajte vychladnúť, odpojte chladič a z banky s destilačným zvyškom nechajte vyprchať zvyšky rozpúšťadla tak, že banku umiestnite do horizontálnej polohy v digestóriu. Vyberte varné kamienky (alebo magnetické miešadielko) a odvážte produkt.

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(C) = 12, A_r(H) = 1, A_r(O) = 16, A_r(Na) = 23, A_r(Cl) = 35,5.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Úloha 1 (7 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v g.

Úloha 2 (1,2 b)

Napíšte reakčnú schému prípravy mentónu a pomenujte systémovým názvom východiskovú látku aj produkt, vrátane stereodeskriptorov.

Úloha 3 (1,8 b)

a) Určte, ktorá východisková látka je limitujúca pre rozsah reakcie, ak viete že koncentrácia približne 5 % roztoku NaClO je c(NaClO) = 0,65 mol.dm^{-3}.

b) Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.

c) Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

Úloha 4 (1,0 b)

a) Napíšte chemickú rovnicu reakcie chlórnanu s jodidom a vysvetlite funkciu škrobového indikátora.

b) Napíšte chemické rovnice dejov prebiehajúcich po pridaní hydrogensiričitanu sodného.

c) Vysvetlite princíp destilácie s vodnou parou.

d) Prečo sa destilát neutralizoval s uhličitanom sodným? Napíšte chemickú rovnicu.

e) Prečo sa do destilátu pridal NaCl?

Úloha 5 (0,8 b)

Napíšte mechanizmus oxidácie (-)-mentolu na mentón.

Úloha 6 (1,2 b)

a) Priraďte k východiskovej látke a produktu nasledujúce ^{13}C NMR a IČ spektrá a zdôvodnite svoj výber:

Zlúčenina A: **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$):

10 signálov, najvyšší posun má signál pri 71,5 ppm; **IČ** (cm^{-1}): 3627, 1045.

Zlúčenina B: **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$):

10 signálov, najvyšší posun má signál pri 211,9 ppm; **IČ** (cm^{-1}): 1711.

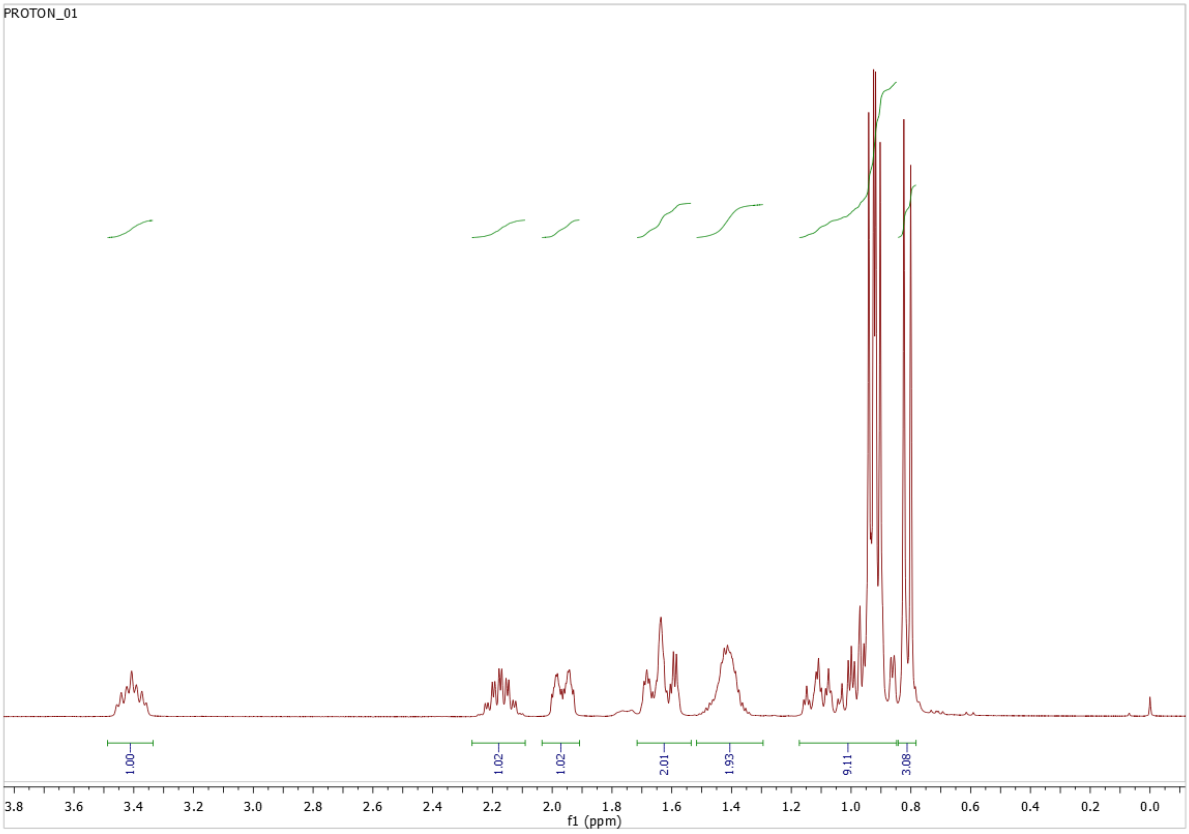
b) ^{1}H NMR spektrá východiskovej látky aj produktu sú pomerne komplikované vďaka prítomnosti viacerých stereogénnych centier, čo má za následok neekvivalentnosť jednotlivých atómov vodíka a uhlíka. Jedna zo zlúčenín má nasledujúce ^{1}H NMR spektrum:

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):

3,41 (ddd, *J* = 14,6; 9,9; 4,4 Hz, 1H), 2,17 (dhept, *J* = 7,1; 3,0 Hz, 1H), 2,03 – 1,90 (m, 1H), 1,71 – 1,56 (m, 2H), 1,52 – 1,33 (m, 2H), 1,22 – 0,84 (m, 9H), 0,81 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H).

Pozn.: s (singlet), d (dublet), ddd (dublet dublet dubletu – štiepenie tromi neekvivalentnými atómami vodíka, hept (heptet), m (multiplet).

Na základe celkového počtu atómov vodíka a charakteristického signálu určite, či ide o spektrum východiskovej látky alebo produktu (OH protóny nemusia byť v spektre prítomné) a zdôvodnite.

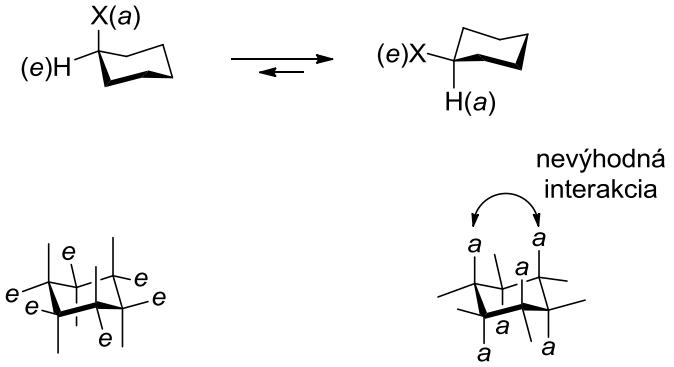


Úloha 7 (0,8 b)

Izolovaný produkt je v skutočnosti zmes dvoch rôznych izomérov **X** a **Y**. Napíšte štruktúrne vzorce obidvoch izomérov a navrhnite mechanizmus vzájomnej premeny jedného izoméru na druhý za reakčných podmienok. Špecifické otáčavosti jednotlivých čistých izomérov sú $[\alpha]_D^{20}$ = -29,9; resp. $[\alpha]_D^{20}$ = +95,0. Aký je vzťah medzi týmito izomérmi?

Úloha 8 (1,2 b)

a) Mentol, podobne ako iné deriváty cyklohexánu, zaujíma prednostne stoličkovú konformáciu. V rámci nej sa rozlišujú axiálne a ekvatoriálne polohy (viď obrázok). Kvôli nevýhodným 1,3-diaxiálnym stérickým interakciám sa substituenty pokiaľ možno orientujú do ekvatoriálnych polôh. Nakreslite stoličkovú konformáciu (-)-mentolu tak, aby čo najviac substituentov zaujalo ekvatoriálnu polohu (v rámci zachovania danej stereochémie).



e = ekvatoriálna poloha
a = axiálna poloha

b) Koľko stereoizomérov mentolu existuje? K (-)-mentolu nakreslite vzorec druhého enantioméru a vzorec jedného diastereoméru.

c) 10,0 mg (-)-mentolu sa rozpustilo v etanole v 2,00 ml odmernej banke a banka sa doplnila rozpúšťadlom po rysku. Takto pripravený roztok sa nalial do kyvety s dĺžkou presne 1 dm. Namerala sa optická otáčavosť –0,25° pri 20 °C a vlnovej dĺžke 589 nm. Vypočítajte špecifickú otáčavosť $[\alpha]_D^{20}$ (-)-mentolu.

$$[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20} = \frac{\alpha\ [°]}{c\ [\mathrm{g.cm^{-3}}].\ l\ [\mathrm{dm}]}$$

Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Matej Žabka, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.
Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.
Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen PhD., Mikuláš Bartal
Slovenská komisia chemickej olympiády
Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2016