



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Pokyny k úlohe 1

- Praktická úloha 1 spolu s odpoveďovým hárkom má 10 strán.
- Pred samotným experimentom máte 15 minút na prečítanie tohto zadania.
- Na samotnú praktickú úlohu 1 máte potom **2 hodiny a 15 minút**.
- Začnite prakticky pracovať, keď dostanete pokyn **ŠTART**. Prácu musíte okamžite ukončiť, keď budete počuť pokyn **STOP**. Ak napriek tomu neskončíte do 5 minút po pokyne STOP, praktická úloha vám nebude hodnotená. Po zaznení pokynu **STOP** čakajte na vašom laboratórnom mieste. Dozor musí skontrolovať vaše laboratórne miesto. Na laboratórnom stole musíte nechať tieto veci:
 - Zadanie úlohy a odpoveďové hárky (táto brožúra).
 - Musíte dodržiavať pravidlá o bezpečnosti pri práci v chemickom laboratóriu, ktoré sú uvedené v pravidlách MChO. Keď ste v laboratóriu, musíte po celý čas mať ochranné okuliare alebo okuliare, ktorá vám boli lekárske predpísané a schválené. Pri manipulácii s chemikáliami môžete používať rukavice.
 - Pri porušení pravidiel bezpečnosti môžete dostať od dozoru len **JEDNO VAROVANIE**. Po druhom varovaní musíte opustiť laboratórium a za celú praktickú časť dostanete 0 bodov.
 - Ak máte nejaké pochybnosti a otázky týkajúce sa bezpečnosti práce, požiadajte o informáciu dozor. Požiadajte dozor aj vtedy, keď chcete opustiť laboratórium.
 - Môžete pracovať len na mieste, ktoré je pre vás vyhradené.
 - Pri vyplňovaní odpoveďového hárku používajte len pero, ktoré ste dostali. Nesmiete používať tužku.
 - Používajte kalkulačku, ktoré ste dostali od organizátora.
 - Všetky výsledky zapíšte na určené miesta v odpoveďovom hárku. Výsledky a odpovede zapísané niekde inde, nebudú hodnotené. Zadnú stranu listov v odpoveďovom hárku môžete použiť ako pomocné hárky, výsledky však musíte prepísať na vyžadované miesto v odpoveďovom hárku. Odpovede na zadných stranách hárkov sa nebudú hodnotiť.
 - Použité fľaštičky s reakčnými roztokmi odhodte do nádoby označenej “**Used Vials**”.
 - Zvyšné roztoky vylejte do odpadovej nádoby označenej ako “**Liquid Waste**”.
 - Sklené zvyšky vložte do nádoby označenej ako “**Broken Glass Disposal**”.

Meno:

Kód: SVK

- Chemikálie alebo laboratórne pomôcky budú poskytnuté bez toho, aby sa pristúpilo k penalizácii, len ak sa to stane prvý raz. Pri každom ďalšom poskytnutí sa bude strhávať 1 bod zo sumy bodov získaných v praktickej časti (maximum za prax je 40 bodov).
- Pri určitých pochybnostiach o texte úlohy môžete požiadať o originálnu anglickú verziu úlohy.

Chemikálie a pomôcky k úlohe 1

Chemikálie (zvýrazneným písmom – boldom sú uvedené aktuálne údaje na štítkoch)

M = mol dm⁻³

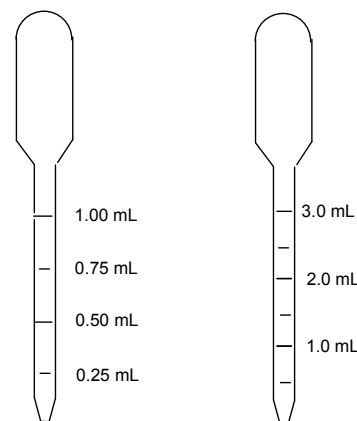
	R-označenie	S-označenie
~2 M HCl ,* vodný roztok v 50 cm ³ fľaške	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI₃ ,* vodný roztok v 10 cm ³ fľaške označenej ako "I ₂ ".		
Acetón, (CH₃)₂CO , M = 58,08 g mol ⁻¹ , hustota = 0,791 g cm ⁻³ , 10,0 cm ³ vo fľaštičke	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64,12 g mol ⁻¹ , hustota = 0,872 g cm ⁻³ , 3,0 cm ³ v ampule	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Na str. 3 sú uvedené vysvetlenia k R- a S- označeniam

* Presná koncentrácia je označená na štítku pred názvom látky.

Pomôcky súprava 1 - (Kit #1)

- Sklenená fľaška naplnená destilovanou vodou.
- 15 sklených fľaštičiek (20-cm³) s teflonovými vrchnákmi, ktoré možno na fľaštičku naskrutkovať a tak ju uzavrieť
- 10 polyetylénových Pasteurových pipiet dielikovaných po 0,25 cm³ s celkovým objemom 1 cm³ (pozri obrázok vpravo).
- 10 polyetylénových Pasteurových pipiet dielikovaných po 0,50 cm³ s celkovým objemom 3 cm³ (pozri obrázok vpravo).
- Digitálne stopky.



R- a S-označenia (Úloha 1)

R11 Vysokohorľavé

R34 Spôsobuje popáleniny

R36 Dráždi oči

R37 Dráždi dýchaciu sústavu

R66 Po opätovnom kontakte môže spôsobiť vysušenie a praskanie kože

R67 Pary môžu spôsobovať omámenie a závrate

S9 Nádoba musí byť na dobre vetranom mieste.

S16 Nesmie byť v styku so zdrojmi, ktoré iniciujú zapálenie

S26 Po kontakte s očami, opláchnite oči veľkým množstvom vody a vyhľadajte lekársku pomoc.

S45 V prípade úrazu alebo nevoľnosti vyhľadajte ihneď lekára.

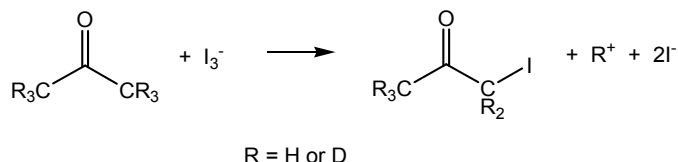
Úloha 1**18% z celkového hodnotenia**

a	b	c	d	e	f	g	Úloha 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Kinetika, izotopový efekt a mechanizmus jodácie acetónu

Poznatky o mechanizmoch chemických reakcií sú základom pokroku v oblasti katalýzy a syntézy. Jedným z najlepších nástrojov na skúmanie reakčných mechanizmov je štúdium kinetiky, pretože spôsob akým sa menia reakčné rýchlosti pri zmene reakčných podmienok vyplýva priamo z mechanizmu reakcie. Druhým silným nástrojom je štúdium izotopovo substituovaných molekúl. Hoci izotopy majú podobnú reaktivitu, existujú mierne rozdiely v reakčných rýchlostiach ako funkciu hmotnosti jadier atómov.

V tejto úlohe použijete aj kinetiku a aj izotopový efekt na získanie informácie o jodácii acetónu v kyslých vodných roztokoch:



Rýchlosť tejto reakcie sa opisuje rovnicou

$$\text{Rýchlosť} = k[\text{acetón}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

kde máte určiť rýchlostnú konštantu k a celočíselné poriadky reakcie m , n , a p . Tiež porovnáte reaktivitu acetónu s reaktivitou acetónu- d_6 , kde sa šesť atómov prócia (^1H) nahradilo deutériom (^2H , D), čím sa určí izotopový efekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) reakcie. Z týchto údajov urobíte závery o mechanizme tejto reakcie.

Prečítajte si celé zadanie úlohy a naplánujte si svoju prácu pred tým, ako ju začnete.

Postup

Reakčné rýchlosti závisia od teploty. Zaznamenajte teplotu v miestnosti kde pracujete (spýtajte sa dozoru v laboratóriu):

°C

Návod na použitie digitálnych stopiek

- (1) Stláčajte tlačidlo [MODE], kým sa nezobrazí ikona COUNT UP.
- (2) Začiatok merania spustíte stlačením tlačidla [START/STOP].
- (3) Meranie zastavte ďalším stlačením tlačidla [START/STOP].
- (4) Vymažte obsah displeja stlačením tlačidla [CLEAR].

Všeobecný postup

Odmerajte do reakčnej nádoby zvolené objemy kyseliny chlorovodíkovej, destilovanej vody a roztoku trijodidu draselného (označený ako "I₂"). Počiatočné koncentrácie činidiel v reakčnej zmesi by mali byť v rozsahu uvedenom nižšie (nemusíte použiť celé uvedené rozsahy, ale vaše hodnoty by nemali byť významne odlišné od týchto rozsahov):

[H⁺]: Medzi 0,2 a 1,0 mol.dm⁻³

[I₃⁻]: Medzi 0,0005 a 0,002 mol.dm⁻³

[acetón]: Medzi 0,5 a 1,5 mol.dm⁻³

Na spustenie reakcie, pridajte zvolený objem acetónu k roztoku, ktorý obsahuje všetky ostatné činidlá. Rýchlo uzavrite viečkom reakčnú nádobku, spustite stopky, raz intenzívne pretrepte nádobku, potom ju položte na biely podklad na stole. Zaznamenajte objemy činidiel, ktoré ste použili, do tabuľky uvedenej v časti (a). Pri tejto činnosti a počas priebehu reakcie nedržte alebo sa nedotýkajte reakčnej nádoby nižšie, ako je hladina kvapaliny v nej. Priebeh reakcie monitorujte vizuálne sledovaním ubúdania žltu-hnedého sfarbenia trijodidového iónu. Zaznamenajte čas potrebný na zmiznutie sfarbenia. Keď sa reakcia skončí, postavte nádobku bokom, a nechajte ju uzavretú, aby ste nevystavili sami seba výparom jódacetónu.

Podľa potreby urobte ďalšie pokusy s rôznymi koncentraciami činidiel. Zaznamenajte koncentrácie činidiel, ktoré ste použili, do tabuliek uvedených v časti (c). *Pomôcka: na raz zmeňte len jednu koncentráciu at a time.*

Meno:

Kód: SVK

Keď ste preštudovali rýchlosť reakcie acetónu, preskúmajte rýchlosť reakcie acetónu- d_6 . Všimnite si, že zatiaľ čo máte k dispozícii ampulku dodaného acetónu, dostali ste len $3,0 \text{ cm}^3$ acetónu- d_6 , vzhľadom na vyššiu cenu izotopovo označeného materiálu. Preto bude prípadné doplnenie acetónu- d_6 sprevádzané jedno bodovou pokutou. **Keď potrebujete použiť toto činidlo, zdvihnite ruku a dozor v laboratóriu vám uzavretú ampulku otvorí.** Reakcie deutériom-substituovaných zlúčenín sú všeobecne pomalšie, než reakcie próciom-substituovaných zlúčenín. Odporúča sa pri práci s $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ použiť reakčné podmienky, ktoré poskytujú rýchlejšiu reakciu.

Keď skončíte prácu:

- vyprázdňte nádobku na vodu a položte ju spolu s nepoužitými pomôckami späť do krabice označenej "Kit #1";
- uložte použité pipety a uzavreté použité reakčné nádoby do označených kontajnerov v digestore;
- použijete kontajner označený **Broken Glass Disposal** na vyhodenie všetkých súčastí prázdnych nádob.

Môžete upratať svoje pracovné miesto aj po vyhlásení príkazu STOP.

Meno:

Kód: SVK

a) Zaznamenajte vaše výsledky pre acetón (CH_3)₂CO do nasledujúcej tabuľky. *Nemusíte naplniť celú tabuľku.*

Pokus č.	Objem roztoku HCl, cm ³	Objem H ₂ O, cm ³	Objem roztoku I ₃ ⁻ solution, cm ³	Objem (CH ₃) ₂ CO, cm ³	Čas do vymiznutia I ₃ ⁻ , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b) Zaznamenajte vaše výsledky pre acetón-*d*₆, (CD₃)₂CO, do nasledujúcej tabuľky. *Nemusíte naplniť celú tabuľku.*

Pokus č.	Objem roztoku HCl, cm ³	Objem H ₂ O, cm ³	Objem roztoku I ₃ ⁻ solution, cm ³	Objem (CD ₃) ₂ CO, cm ³	Čas do vymiznutia I ₃ ⁻ , s
1d					
2d					
3d					
4d					

Meno:

Kód: SVK

c) Použite nasledujúce tabuľky na výpočet koncentrácií a priemerných rýchlostí študovaných reakcií. Predpokladajte, že objem reakčnej zmesi je súčtom objemov roztokov z ktorých sa skladá. **Nemusíte použiť všetky vaše pokusy vo svojich výpočtoch k (časti e a f), ale musíte vyznačiť, ktorý pokus alebo pokusy ste použili v svojich výpočtoch označením príslušného políčka v pravom stĺpci.**

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

Pokus č.	Počiatočná $[\text{H}^+]$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počiatočná $[\text{I}_3^-]$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počiatočná $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Priemerná rýchlosť vymiznutia I_3^- , $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$	Pokusy použité na výpočet k_{H} ?	
					Áno	Nie
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

Pokus č.	Počiatočná $[\text{H}^+]$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počiatočná $[\text{I}_3^-]$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počiatočná $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Priemerná rýchlosť vymiznutia I_3^- , $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$	Pokusy použité na výpočet k_{D} ?	
					Áno	Nie
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Meno:

Kód: SVK

d) Uveďte celočíselný poriadok chemickej reakcie vzhľadom na acetón (m), trijodidový anión (n) a kation H^+ (p).

$$\text{rýchlosť reakcie} = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e) Vypočítajte rýchlostnú konštantu k_{H} pre reakciu acetónu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a jej hodnotu uveďte so správnymi jednotkami.

$k_{\text{H}} =$

f) Vypočítajte rýchlostnú konštantu k_{D} pre reakciu deuterizovaného acetónu- d_6 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a jej hodnotu uveďte so správnymi jednotkami. Vypočítajte hodnotu pomeru $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (izotopový efekt reakcie).

$k_{\text{D}} =$

$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} =$

Meno:

Kód: SVK

g) Z kinetických údajov a údajov izotopového efektu môžete odvodiť určité závery o reakčnom mechanizme. Nižšie je uvedený prijateľný mechanizmus jodácie acetónu. Jedna reakcia je krok určujúci rýchlosť (rate-determining step (R.D.S.)), pričom všetky predchádzajúce kroky rýchlo dosahujú rovnováhu, čo silne podporuje reaktanty.

V políčku v prvom stĺpci vpravo vedľa jednotlivých krokov, umiestnite značku (✓), ak vaša *experimentálne získaná rýchlostná rovnica* (časť d) je **v súlade** s krokom určujúcim rýchlosť reakcie a **X**, ak vaša *experimentálne získaná rýchlostná rovnica* nie je **v súlade** s krokom určujúcim rýchlosť reakcie. V políčku v druhom stĺpci vpravo vedľa jednotlivých krokov, umiestnite značku (✓), ak váš *experimentálne získaný izotopový efekt* (časť f) je **v súlade** s krokom určujúcim rýchlosť reakcie a **X**, ak váš *experimentálne získaný izotopový efekt* nie je **v súlade** s krokom určujúcim rýchlosť reakcie.

	R.D.S. v súlade s rýchlostnou rovnicou?	R.D.S. v súlade s izotopovým efektom?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Pokyny k úlohe 2

- Praktická úloha 2 má spolu s odpoveďovým hárkom **13** strán.
- Pred samotným experimentom máte 15 minút na prečítanie tohto zadania..
- Na samotnú **praktickú úlohu 2** máte potom **2 hodiny a 45 minút**. Pri plánovaní práce vezmite do úvahy, že jeden zo stupňov vyžaduje 30 minút.
- Začnite prakticky pracovať, keď dostanete pokyn **ŠTART**. Prácu musíte okamžite ukončiť, keď budete počuť pokyn **STOP**. Ak napriek tomu neskončíte do 5 minút po pokyne STOP, praktická úloha vám nebude hodnotená. Po zaznení pokynu **STOP** čakajte na vašom laboratórnom mieste. Dozor musí skontrolovať vaše laboratórne miesto. Na laboratórnom stole musíte nechať tieto veci:
 - Zadanie úlohy a odpoveďové hárky (táto brožúra).
 - Musíte dodržiavať pravidlá o bezpečnosti pri práci v chemickom laboratóriu, ktoré sú uvedené v pravidlách MChO. Keď ste v laboratóriu, musíte po celý čas mať ochranné okuliare alebo okuliare, ktorá vám boli lekárske predpísané a schválené. Pri manipulácii s chemikáliami môžete používať rukavice.
 - Pri porušení pravidiel bezpečnosti môžete dostať od dozoru len **JEDNO VAROVANIE**. Po druhom varovaní musíte opustiť laboratórium a za celú praktickú časť dostanete 0 bodov.
 - Ak máte nejaké pochybnosti a otázky týkajúce sa bezpečnosti práce, požiadajte o informáciu dozor. Požiadajte dozor aj vtedy, keď chcete opustiť laboratórium.
 - Môžete pracovať len na mieste, ktoré je pre vás vyhradené.
 - Pri vyplňovaní odpoveďového hárku používajte len pero, ktoré ste dostali. Nesmiete používať tužku.
 - Používajte kalkulačku, ktoré ste dostali od organizátora.
 - Všetky výsledky zapíšte na určené miesta v odpoveďovom hárku. Výsledky a odpovede zapísané niekde inde, nebudú hodnotené. Zadnú stranu listov v odpoveďovom hárku môžete použiť ako pomocné hárky, výsledky však musíte prepísať na vyžadované miesto v odpoveďovom hárku. Odpovede na zadných stranách hárkov sa nebudú hodnotiť.
 - Použité fľaštičky s reakčnými roztokmi odhodte do nádoby označenej “**Used Vials**”.

Meno:

Kód: SVK

- Zvyšné roztoky vylejte do odpadovej nádoby označenej ako “**Liquid Waste**”.
- Sklené zvyšky vložte do nádoby označenej ako “**Broken Glass Disposal**”.
- Chemikálie alebo laboratórne pomôcky budú poskytnuté bez toho, aby sa pristúpilo k penalizácii, len ak sa to stane prvý raz. Pri každom ďalšom poskytnutí sa bude strhávať 1 bod zo sumy bodov získaných v praktickej časti (maximum za prax je 40 bodov).
- Pri určitých pochybnostiach o texte úlohy môžete požiadať o originálnu anglickú verziu úlohy.

Meno:

Kód: SVK

PERIODICKÁ TABUĽKA PRVKOV																				
1	1.00794 H 0.28																2	4.00260 He 1.40		
2	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
3	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
4	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		
5	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		
6	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		
7	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) Ff	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo		
	57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72					
	89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr					

atómové číslo

1

relatívna atómová hmotnosť

symbol prvku

kovalentný polomer, Å

Meno:

Kód: SVK

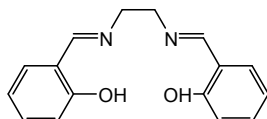
Chemikálie a pomôcky úlohe 2

Chemikálie a materiál (popis na etikete je pri každej položke uvedený tučným písmom)

	R-vety ⁺	S-vety ⁺
(salen)H₂ , ^a ~1,0 g ^b vo fľaštičke	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH₃)₂ 4H₂O , ~1,9 g ^b vo fľaštičke	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution , roztok chloridu lítneho, LiCl, 1 M roztok v etanole, 12 ml vo fľaške	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol , etanol, 70 ml vo fľaške	R11	S7 S16
aectón, (CH ₃) ₂ CO, 100 ml vo fľaške	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl_x , ^c ~3,5 mg/ml roztok ^b , ~32 ml vo fľaške		
KI ₃ , ~0,010 M roztok vo vode, ^b 50 ml vo fľaške, označený "I ₂ ".		
Ascorbic Acid , kyselina askorbová, ~0,030 M roztok vo vode, ^b 20 ml vo fľaške		
1% Starch , 1 % roztok škrobu vo vode, 2 ml vo fľaške		
silikagelová TLC platnička – jedna, 5 cm × 10 cm, v plastovom uzatvárateľnom vrecúšku		

⁺ Význam R-a S-viet pozri na strane 14.

^a (salen)H₂:



^b Presná hodnota je uvedená na etikete.

^c (salen*)MnCl_x (oba R-substituenty sú rovnaké a môžu byť H, COOH alebo SO₃H):



Meno:

Kód: SVK

Pomôcky

Pre spoločné použitie: váhy

Pre individuálne použitie:

- dva **stojany s držiakmi** v digestore označenom vašim kódom
- jedno **magnetické miešadlo so zahrievaním**
- jedno **300 mm pravítko**
- jedna **ceruzka**

Kit #2 (súprava č. 2):

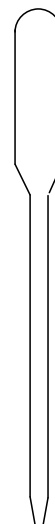
- dve **250 ml Erlenmeyerove banky** (jedna pre syntézu, jedna pre kryštalizáciu)
- jeden **odmerný valec, 50 ml**
- jedno **20 mm dlhé oválne magnetické miešadielko**
- jeden **Hirschov lievnik**
- krúžky **fitračného papiera** pre Hirschov lievnik a pre TLC komôrku
- jedna **125 ml odsávací banka na filtráciu za zníženého tlaku**
- **gumená manžeta** na odsávaciu banku
- jeden **0,5 l plastová miska na ľadový kúpeľ**
- jedna **sklenená tyčinka**
- dve **1 ml plastové Pasteurove pipety** (pozri obrázok vpravo)
- jedna **plastová špachtľa**
- jedna **prázdna 4 ml fľaštička so skrutkovacím uzáverom** označená “**Product**” na produkt reakcie

Kit #3 (súprava č. 3):

- tri **prázdne malé fľaštičky so skrutkovacím uzáverom** (na roztoky pre TLC)
- desať **tenkých kapilár (100 mm)** na nanášanie škvŕn na TLC
- jedno **hodinové sklíčko** (na TLC komôrku)
- jedna **250 ml kadička** ako TLC komôrka

Kit #4 (súprava č. 4):

- jedna **25 ml byreta** v stave pripravenom na použitie
- jeden **malý plastový lievnik**
- štyri **125 mL Erlenmeyerove banky**
- jeden **gumenný pipetovací balónik**
- jedna **10 ml nedelená pipeta**
- jedna **5 ml nedelená pipeta**



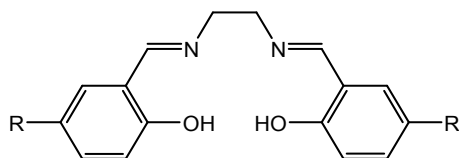
R-vety a S-vety (Úloha 2)

- R 11 Veľmi horľavý.
- R 36/37/38 Dráždi oči, dýchacie cesty a pokožku.
- R 62 Možné riziko poškodenia plodnosti.
- R 63 Možné riziko poškodenia nenarodeného dieťaťa.
- R 66 Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.
- R 67 Pary môžu spôsobiť ospalosť a závrat.
-
- S 7 Uchovávajú nádobu tesne uzavretú.
- S 9 Uchovávajú nádobu na dobre vetranom mieste.
- S 16 Uchovávajú mimo dosahu zdrojov zapálenia - Zákaz fajčenia.
- S 26 V prípade kontaktu s očami je potrebné ihneď ich vymyť s veľkým množstvom vody a vyhľadať lekársku pomoc.
- S 28A Po kontakte s pokožkou je potrebné ju umyť veľkým množstvom vody.
- S 37 Noste vhodné rukavice.
- S 37/39 Noste vhodné rukavice a ochranu očí a tváre.
- S 45 V prípade nehody alebo ak sa necítite dobre, okamžite vyhľadajte lekársku pomoc.

Úloha 2**22% z celkového hodnotenia****Syntéza komplexnej zlúčeniny mangánu a stanovenie vzorca produktu**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Úloha 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Komplexné zlúčeniny prechodných 3d prvkov odvodných od ligandov bis(salicylidén)etyléndiamínu (salen) majú účinné katalytické vlastnosti, ktoré sa uplatňujú v rôznych reakciách organickej syntézy.



(salen) H_2 , R = H

(salen*) H_2 , R = H, COOH, or SO₃H

Dôležitou vlastnosťou ligandu salenu je schopnosť stabilizácie vyšších oxidačných stavov 3d prvkov. Obzvlášť zlúčeniny mangánu s oxidačným číslom od +2 do +5 vznikajú v závislosti od reakčných podmienok pri vzniku komplexu mangánu so salenom. Vašou úlohou bude príprava komplexu mangánu so salenom reakciou (salen) H_2 s octanom manganatým v etanole na vzduchu a v prítomnosti chloridu lítneho. Za daných podmienok možno pripraviť komplex vyjadrený vzorcom (salen) $MnCl_x$, kde x = 0, 1, 2, alebo 3.

Vašou úlohou bude: i) stanoviť hmotnosť produktu, ii) charakterizovať jeho čistotu pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC, “thin layer chromatography”), a iii) stanoviť oxidačné číslo mangánu v komplexe pomocou titrácie jodometrickej redox reakciou. Pre jodometrickú titráciu dostanete roztok zlúčeniny (salen*) $MnCl_x$, analogickej k Vášmu produktu, v ktorej má mangán rovnaké oxidačné číslo a R-substituenty na benzénových jadrách v molekule ligandu salenu môžu byť: H, COOH, alebo SO₃H.

Prečítajte si najprv celé zadanie úlohy a naplánujte si postup práce. Aby bolo možné prácu ukončiť načas, niektoré časti úlohy musia byť vykonávané súčasne.

Meno:

Kód: SVK

Hmotnosť prázdnej flaštičky produktu: _____ g

Hmotnosť flaštičky s vysušeným produktom: _____ g

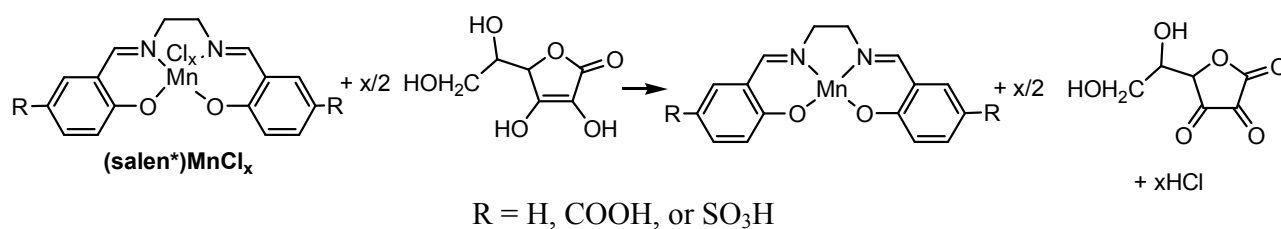
Hmotnosť produktu, m_p : _____ g

Hmotnosť (salen) H_2 z označenia na flaštičke (okopírujte hodnotu z označenia na flaštičke), m_S :

_____ g

Hmotnosť $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ z označenia na flaštičke (okopírujte hodnotu z označenia na flaštičke), m_{Mn} :

_____ g

B. Odmerná analýza pokytnutej vzorky (salen*)MnCl_x**Použitie pipetovacieho balónika**

- 1) Pripojte balónik k pipete
- 2) Silno stlačte balónik
- 3) Stlačte v mieste šípky smerom hore pre nasávanie roztoku do pripojenej pipety
- 4) Stlačte v mieste šípky dole pre uvoľnenie roztoku z pipety do určenej banky

Poznámka: Pipety a byrety sú pripravené a nemusia byť premyté pred použitím.

- 1) Odpipetujte 10.00 ml poskytnutého roztoku (salen*)MnCl_x do Erlenmeyerovej banky s objemom 125 ml. Použite volumetrickú pipetu.
- 2) K roztoku pridajte 5.00 mL roztoku kyseliny askorbovej a dobre zamiešajte. Nechajte roztok stáť 3-4 minúty.
- 3) Aby ste sa vyhli oxidácii kyseliny askorbovej na vzduchu nemeškajte a hneď titrujte zmes s roztokom KI₃ použitím 5 kvapiek 1% -ného roztoku škrobu (starch) ako indikátora. Dosiahnutím bodu ekvivalencie by modré alebo modrozelené sfarbenie malo vydržať najmenej na 30 s.
- 4) Ak Vám to čas dovolí, zopakujte titráciu 1-2 krát, aby ste zlepšili presnosť Vášho stanovenia.

Výsledky titrácie uveďte v nasledovnej tabulke:

#	Začiatková hodnota na objemovej škále byrety roztoku KI ₃ , ml	Konečná hodnota na objemovej škále byrety roztoku KI ₃ , ml	Spotrebovaný objem roztoku KI ₃ , ml
1			
2			
3			

Meno:

Kód: SVK

i. Uved'te objem spotrebovaného roztoku KI_3 v ml (buď priemerný, alebo z merania, ktoré považujete za najpresnejšie), ktorý použijete na výpočet mólovej hmotnosti

$\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$:

Objem roztoku KI_3 pre výpočet: _____ ml

Koncentrácia $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ (hodnota z označenia na fľaške): _____ mg/ml

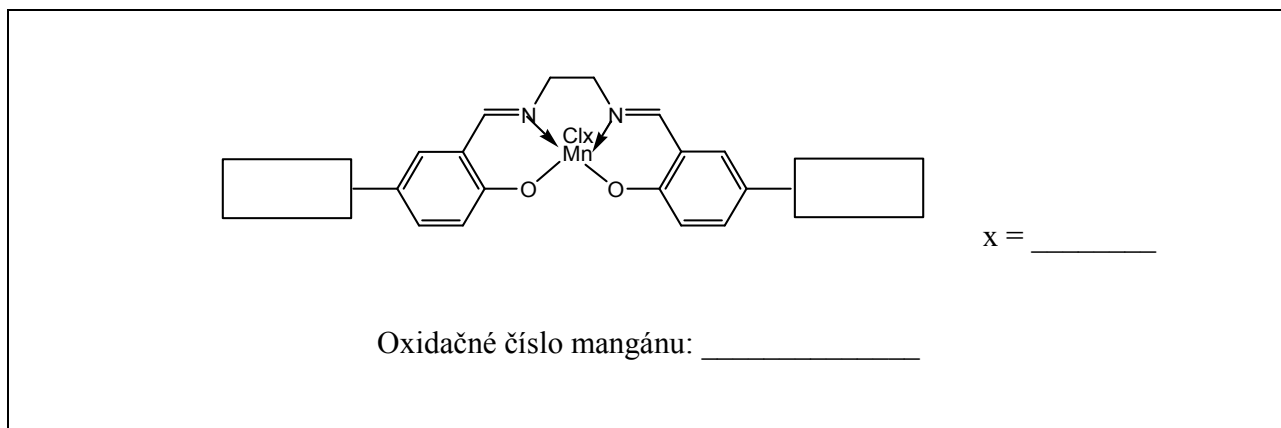
Koncentrácia askorbovej kyseliny (hodnota z označenia na fľaške): _____ mol dm^{-3}

Meno:

Kód: SVK

ii. Odhadnite hodnotu x , oxidačné číslo mangánu a identifikujte substituent R v molekule ligandu salen (R = H, COOH alebo SO₃H) pomocou výsledkov získaných titráciou a dát z tabuľky dole.

Uveďte výsledky v nasledovnej schéme:



R	x	(Teoretická mólová hmotnosť)/x, g mol ⁻¹
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

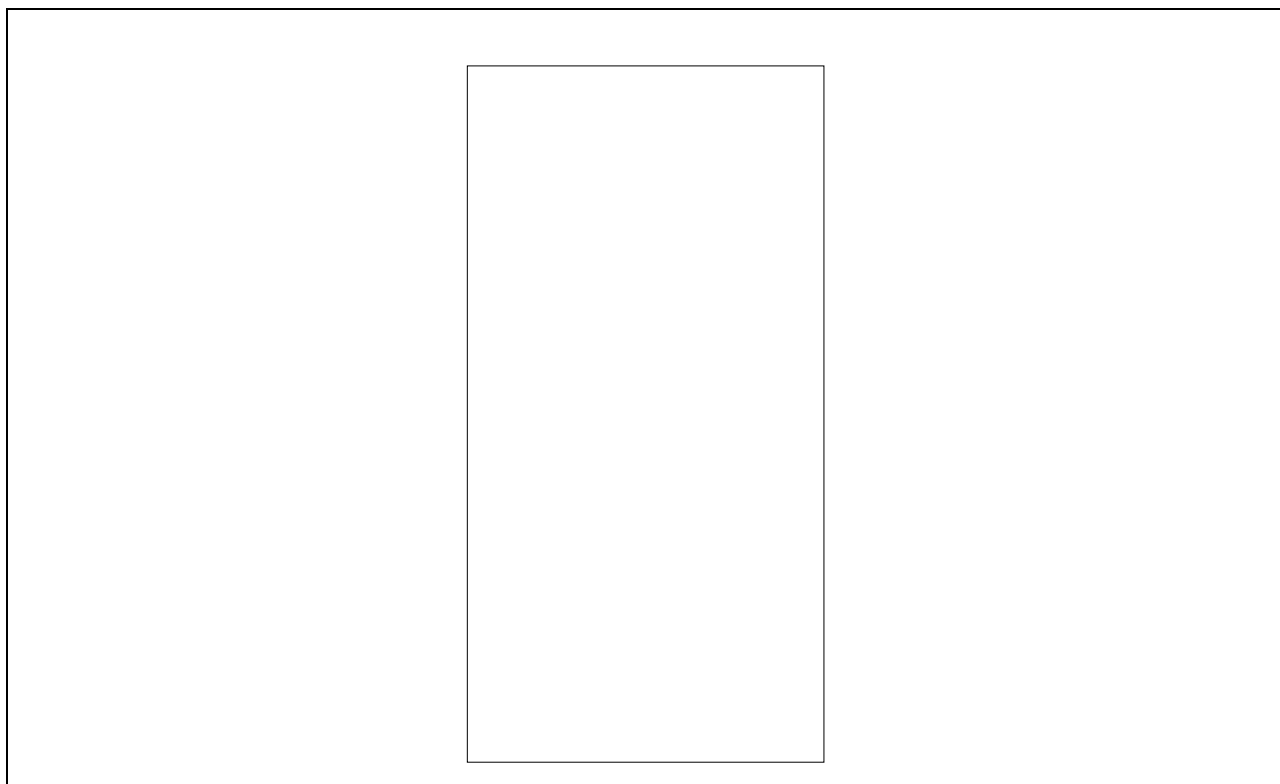
C. TLC charakterizácia (salen)MnCl_x

- 1) V malej fľaštičke rozpustite pár kryštálikov vami pripraveného (salen)MnCl_x v pár kvapkách absolútneho etanolu preneseného plastovou Pasteurovou pipetou.
- 2) V ďalšej malej fľaštičke rozpustite pár kryštálikov (salen)H₂ v pár kvapkách absolútneho etanolu.
- 3) Ak je potrebné upraviť rozmer TLC platničky na výšku TLC komôrky, odstrihnite z nej nožičkami (na vyžiadanie vám ich poskytne dozor v laboratóriu).
- 4) Poskladajte alebo odstrihnite z veľkého kruhu filtračného papiera taký kus, aby sa zmestil do kadičky na výšku. Tento papier má pomáhať pri sýtení komôrky parami etanolu. Pridajte do kadičky najskôr etanol na zvlhčenie tohto filtračného papiera a potom množstvo, ktoré vytvorí na dne 3-4 mm vrstvu rozpúšťadla. Kadičku zakryte hodinovým sklíčkom.
- 5) Na TLC platničke vyznačte čiaru štartu.
- 6) Pomocou kapilár naneste na TLC platničku škvrny oboch roztokov.
- 7) Vyvíjajte TLC platničku v kadičke zakrytej hodinovým sklíčkom po dobu 10-15 min.
- 8) Ceruzkou vyznačte na TLC platničke čiaru, ktorú dosiahlo rozpúšťadlo a farebené škvrny.
- 9) TLC platničku vysušte na vzduchu a vložte ju do uzatvárateľného vrecúška.
- 10) Vypočítajte R_f hodnoty ako pre (salen)H₂, tak pre (salen)MnCl_x.

Meno:

Kód: SVK

i. Prekreslite TLC platničku do odpoved'ového hárku.



ii. Zapište R_f hodnoty pre $(\text{salen})\text{H}_2$ a pre $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

R_f $(\text{salen})\text{H}_2$: _____

R_f $(\text{salen})\text{MnCl}_x$: _____

Ak ste ukončili prácu, tak:

- kvapalný odpad vylejte do nádoby označenej **Liquid Waste**,
- použité fľaštičky vhod'te do nádoby označenej **Broken Glass Disposal**,
- použité laboratórne sklo odložte do škatulí, do ktorých patria (označené sú nápisom "Kit #2", "Kit #3" a "Kit #4").