



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

Proba practică
Clasa a X-a

Echipamentul de protecție necesar în laboratorul de chimie

1. Halat de laborator confecționat din bumbac.
2. Ochelari de protecție.
3. Pantofii de laborator trebuie să fie închiși și cu rizuri pe talpă pentru a se evita alunecarea.
4. Mănușile din latex sau cauciuc, cu talc sau cu pudră, trebuie purtate în permanență.

Reguli de protecție și tehnica securității muncii

1. În laboratoarele de chimie nu se poartă lentile de contact;
2. În laboratoarele de chimie se va purta întotdeauna echipament de protecție;
3. La primirea și la utilizarea substanțelor chimice pentru analizele chimice de laborator, trebuie citite cu atenție etichetele de pe flacoane (recipienti);
4. Nu se gustă niciun fel de substanță de laborator;
5. Pentru a mirosi o substanță, vaporii trebuie îndreptați spre utilizator prin mișcarea circulară a mâinii deasupra vasului deschis care o conține, cu mare precauție, neaplecând capul asupra vasului și fără a inspira adânc în plămâni;
6. Este interzis ca utilizatorul să se aplece asupra vasului în care se transvazează sau se încălzește un lichid oarecare, ori să țină vasul înclinat spre sine sau spre alte persoane, pentru a evita stropirea cu picăturile lichidului;
7. Întotdeauna se adaugă acizii în apă și niciodată apă în acizi;
8. Recipientii cu reactivi se închid imediat după folosire;
9. Reziduurile rezultate din activitățile desfășurate în laborator nu se aruncă în chiuvetă, ci se depozitează în recipientele speciale, destinate colectării reziduurilor chimice, etichetate corespunzător;
10. Înaintea începerii experimentelor de laborator se verifică calitatea sticlăriei puse la dispoziție; elevii anunță imediat supraveghetorul în cazul în care observă piese de sticlărie care prezintă zgărieturi, crăpături sau alte defecte;
11. Spălarea vaselor se face imediat după utilizare, cu lichide potrivite în care reziduurile sunt solubile, pentru a evita reacțiile violente;
12. Manipularea reactivilor solizi se face cu spatule sau lingurițe curate, pentru a preîntâmpina impurificarea acestora.
13. Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate.
14. Lichidele inflamabile și volatile (diclorometan, toluen, pentan etc.) se manipulează cu atenție.

Manipularea substanțelor chimice

Prima sursă de informare privind identitatea și riscurile legate de un agent chimic o constituie eticheta. O etichetă corect întocmită și amplasată pe ambalaj permite identificarea agentului chimic (compoziție, concentrație, masă moleculară, constante fizice), a pericolelor și a riscurilor, precum și a măsurilor de securitate care trebuie luate.

- *Fraze de risc de tip R*. Natura riscurilor speciale atribuite substanțelor și preparatelor periculoase este indicată de către producător cu ajutorul *frazelor de risc de tip R*. Există 68 fraze de risc notate de la R1- R68 și mai multe combinații ale acestora.
- *Fraze de securitate de tip S*. Recomandările de prudență privind utilizarea substanțelor și preparatelor chimice periculoase, făcute de producător, se exprimă prin *fraze de securitate de tip S*. Există 64 fraze de securitate care pot fi asociate agenților chimici periculoși, de la S1-S64 și combinații ale acestora.

Simbolul grafic de avertizare, frazele de risc R și frazele de securitate S vor fi obligatoriu plasate pe etichetele substanțelor și preparatelor chimice periculoase!

Simboluri, pictograme și indicații de pericol pentru a evidenția riscurile principale



E (Exploziv)



O (Oxidant)



F (Foarte inflamabil)



F⁺ (Extrem de inflamabil)



T (Toxic)



T⁺ (Foarte toxic)



C (Corosiv)



X_n (Nociv)

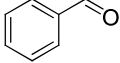
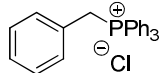


X_i (Iritant)



N (Periculos pentru mediu)

Principalele caracteristici ale substanțelor necesare pentru realizarea experimentului

Substanța		Proprietăți fizice					Fraze de risc	Fraze de securitate
		Aspect la 20°C	ρ (g/cm ³)	T.f. (°C)	T.t. (°C)	Solubilitate în apă la 20°C		
Aldehidă benzoică		lichid incolor	1,04	178,1	-26	Moderată	R22	S24
Clorură de benziltripenilfosfoniu		solid alb	-	-	329-331	Mare	R25	S26, S36/37/39, S45
Hidroxid de sodiu soluție apoasă 50%	-	lichid incolor	1,515	105 - 140	-12 - 10	Mare	R35	S26, S37/39, S45
Carbonat de potasiu soluție apoasă 10%	-	lichid incolor	1,1	-	-	Mare	-	-
Diclorometan	CH ₂ Cl ₂	lichid incolor	1,33	39,6	-96,7	Mică	R40	S23/24/25, S36/37
Eter de petrol	-	lichid incolor	0,64	40-60	-	Mică	R11, R38, R51/53, R65, R67	S61/62

Fraze de risc (R) și fraze de securitate (S)

R11 Foarte inflamabil.
 R22 Nociv în caz de înghițire.
 R25 Toxic în caz de înghițire.
 R35 Provoacă arsuri grave.
 R38 Iritant pentru piele.
 R40 Posibil efect cancerigen, dovezi insuficiente.
 R65 Nociv: poate provoca afecțiuni pulmonare în caz de înghițire.
 R67 Inhalarea vaporilor poate provoca somnolență și amețală.
 R51/53 Toxic pentru organismele acvatice, poate provoca efecte adverse pe termen lung asupra mediului acvatic.

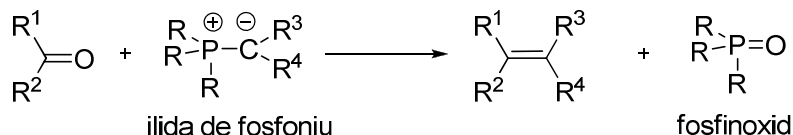
S23 A nu inspira gazul/fumul/vaporii/aerosolii
 S24 A se evita contactul cu pielea
 S26 În cazul contactului cu ochii, spălați imediat cu multă apă și consultați medicul.
 S45 În caz de accident sau simptome de boală, consultați imediat medicul (Dacă este posibil, i se va arăta eticheta).
 S61 A se evita aruncarea în mediul înconjurător. A se consulta instrucțiunile speciale/fișa de securitate.
 S62 În caz de înghițire, a nu se provoca vomă: a se consulta imediat un medic și a i se arăta ambalajul sau eticheta.
 S24/25 A se evita contactul cu pielea și cu ochii.
 S36/37 A se purta echipament de protecție și mănuși de protecție corespunzătoare.
 S37/39 A se purta echipament de protecție corespunzător și a se proteja corespunzător ochii/fața.
 S36/37/39 Purtați echipament de protecție corespunzător, mănuși și mască de protecție pentru ochi/față.

Substanțe, sticlărie, ustensile și echipamente de laborator necesare pentru realizarea experimentului

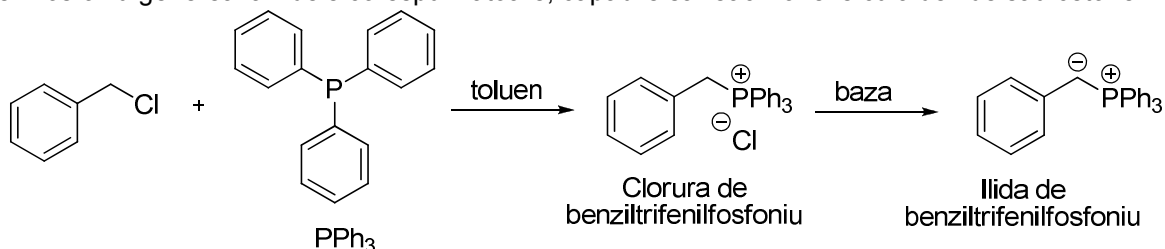
Experimentul nr. 1	Sticlărie, ustensile și echipamente	Buc	Substanțe
	Stativ pentru eprubete	1	
	Eprubeta 30 mL	2	Aldehidă benzoică
	Eprubeta 10 mL	1	
	Pahar Erlenmeyer 100 mL	1	Apă distilată
	Pipetă gradată de sticlă 1 mL	1	Carbonat de potasiu
	Pipetă gradată de sticlă 2 mL	1	soluție apoasă 10%
	Pipete Pasteur de sticlă 1,5 mL	1	
	Pară pentru pipete gradate	1	
	Pară pentru pipete Pasteur	1	
	Cilindru gradat 10 mL	1	
	Baghetă de sticlă	1	
	Piseta cu apă distilată	1	
	Etichete	3	
	Hârtie indicatoare de pH între 1-14		
Experimentul nr. 2			
	Balanță analitică sau tehnică		Clorură de benzitrifenilfosfoniu
	Sticlă de ceas	1	
	Spatulă	1	Aldehidă benzoică
	Pahar Erlenmeyer cu dop rodat de 250 mL	1	
	Pahar Berzelius 100 mL	3	Hidroxid de sodiu
	Cilindru gradat 50 mL	1	soluție apoasă 50%
	Cilindru gradat 10 mL	1	Diclorometan
	Pipetă gradată de sticlă 1 mL	1	
	Pipete Pasteur de sticlă 1,5 mL	2	Sulfat de sodiu anhidru
	Pară pentru pipete gradate	1	
	Pară pentru pipete Pasteur	1	
	Eprubeta 10 mL	1	
	Baghetă de sticlă	1	
	Pâlnie de filtrare	1	
	Filtru cutat	1	
	Etichete	4	
Experimentul nr. 3			
	Pahar Berzelius 100 mL	1	Proba A
	Sticlă de ceas	1	
	Creion	1	Proba B
	Cilindru gradat 10 mL	1	
	Pensetă metalică	1	Diclorometan
	Plăcuță cromatografică de silicagel	1	
	Capilare	2	Eter de petrol
	Riglă		Soluție KMnO ₄
	Tanc de vizualizare cu soluție KMnO ₄		

Reacia Wittig

Reacția Wittig a fost descoperită de Georg Wittig în 1954 și pentru această descoperire i-a fost acordat Premiul Nobel în Chimie în anul 1979. Simplitatea procedurală a acestei reacții a dus la transformarea ei într-o metodă generală de obținere a alchenelor constând în reacția între o aldehydă sau cetonă și o ilidă de fosfoniu, obținându-se ca produs secundar fosfinoxidul.



Ilidele de trifenilfosfoniu sunt accesibile *in situ* din săruri de fosfoniu rezultate la rândul lor din reacția unei halogenuri de alchil reactivă (clorură de benzil, clorură de alil etc.) cu trifenilfosfina, într-un solvent nepolar din care precipită ca produs unic sub formă de sare. Sub acțiunea unei baze puternice aflată în mediu de reacție (hidrură de sodiu, *n*-butil litiu, hidroxid de sodiu concentrat), sărurile de trifenilfosfoniu generează ilidele corespunzătoare, capabile să reacționeze cu aldehide sau cetone.



Reacția Wittig furnizează de obicei doi compuși, unul majoritar și unul minoritar, care sunt izomeri și care sub acțiunea unor factori externi, precum lumina, se pot transforma unul în celălalt.

Sinteza stilbenului

Stilbenul sau 1,2-difeniletena poate exista sub forma a doi izomeri geometrici. Unul dintre izomeri are punctul de topire 125°C, iar cel de al doilea izomer are punctul de topire 5-6°C.

Stilbenul se poate obține în cantități mari și foarte convenabil printr-o reacție Wittig între clorura de benziltrifenilfosoniu și benzaldehidă, în prezență de hidroxid de sodiu concentrat.

Este o reacție care are loc într-un mediu bifazic, prin cataliză cu transfer de fază, în care sarea de fosfoniu îndeplinește atât rolul de catalizator de transfer de fază, cât și de substrat. Din reacție rezultă ambii izomeri, cel majoritar fiind cel mai puțin stabil. Obținerea stereoselectivă a izomerului stabil se poate realiza prin transformări ulterioare.

Cerinte:

Sintetizați stilbenul conform modului de lucru descris mai jos și răspundeți la întrebări.

Citiți întreaga fișă de lucru înainte de a vă apuca de lucru. Solicitarea unor noi cantități de aldehidă benzoică sau clorură de benziltrimetilfosfoniu se penalizează cu 30 de puncte.

Experimentul nr. I

- 1.1. Introduceți într-o eprubetă mică 0,1 mL aldehydă benzoică și adăugați 1 mL apă distilată. Agitați eprubeta timp de 5 minute și verificați pH-ul soluției apoase cu ajutorul hârtiei de pH. Notați valoarea pH-ului observat.

- 1.2. Într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL introduceți, 2 mL aldehida benzoică, adăugați 10 mL soluție apoasă de carbonat de potasiu de concentrație 10% și agitați paharul timp de două-trei minute.
- 1.3. Transvazați amestecul obținut în **eprubeta etichetată nr. 1** și lăsați-o în repaus până observați separarea a două faze.
- 1.4. Colectați stratul superior cu o pipetă Pasteur în **eprubeta etichetată nr. 2** și păstrați eprubeta pentru experimentul nr. II.
- 1.5. Din eprubeta nr. 2 luați o probă de 0,1 mL pe care o introduceți în eprubeta **etichetată proba A**, adăugați peste ea 3 mL diclorometan și păstrați proba A pentru experimentul nr. III.

Întrebări:

1. Ce caracter acido-bazic are soluția apoasă obținută prin amestecarea aldehidei benzoice cu apă? Justificați prin valoarea obținută a pH-ului. De ce?
2. Ce rol are carbonatul de potasiu?
3. Scrieți ecuația reacției chimice care are loc la adăugarea soluției de carbonat de potasiu peste aldehida benzoică.
4. Ce conține stratul superior și ce conține stratul inferior din eprubeta nr. 1?

Experimentul nr. II

- 2.1. Cântăriți 2 g clorură de benziltriphenilfosfoniu folosind o sticlă de ceas.
- 2.2. Introduceți cantitatea cântărită într-un pahar Erlenmeyer de 250 mL cu dop rodat și adăugați 10 mL de diclorometan.
- 2.3. Agitând paharul, adăugați la suspensia obținută la punctul 2.2, 0,5 mL aldehidă benzoică prelucrată în experimentul nr. 1.
- 2.4. Adăugați, prin picurare și sub agitare, 7,5 mL soluție apoasă de hidroxid de sodiu de concentrație 50%. Notați observațiile.
- 2.5. Agitați paharul timp de 10 minute, având grijă ca la intervale de 15-20 de secunde să scoateți cu atenție dopul rodat pentru a evita suprapresiunea. **DOAR** în cazul în care pe parcursul agitării observați micșorarea volumului de reacție, adăugați între 5-20 mL diclorometan.
- 2.6. Adăugați 15 mL diclorometan și 5 mL apă.
- 2.7. Tranvazați amestecul bifazic în **paharul Berzelius nr. 1**.
- 2.8. Colectați stratul superior cu o pipetă Pasteur și transvazați-l în **paharul Berzelius etichetat nr. 2**.
- 2.9. Adăugați o spatulă de clorură de calciu anhidră în paharul Berzelius nr. 2, agitați suspensia cu o baghetă. Notați observațiile.
- 2.10. Filtrați soluția prin filtru cutat în **paharul Berzelius nr. 3**.
- 2.11. Luați o probă de 0,1 mL din paharul Berzelius nr. 3 în **eprubeta etichetată proba B**, adăugați 3 mL de diclorometan și păstrați proba B pentru experimentul nr. III.

Întrebări:

5. Ce modificări de culoare se observă la adăugarea soluției de hidroxid de sodiu? Explicați modificările observate.
6. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc și calculați stoechiometria, precizând reactantul în exces.
7. Precizați conținutul stratului superior și a celui inferior înainte de separare.
8. Ce observați la adăugarea clorurii de calciu anhidre? Ce rol are clorura de calciu?

Experimentul nr. III

Probele din erubetele **A** și **B** se utilizează pentru analiza prin cromatografie în strat subțire pe plăcuțe de silicagel, conform procedurii descrise mai jos:

- 3.1. Traseți linia de start cu creionul la o distanță de 1 cm față de latura cu colțurile tăiate.
- 3.2. Marcați ușor cu creionul două poziții unde veți depune probele A și B și scrieți sub linia de start ce reprezintă fiecare punct.



- 3.3. Depuneți cu un tub capilar câte o picătură din probele A și B pe pozițiile marcate conform punctului 3.2.
- 3.4. Preparați sistemul de eluție luând în considerare precizările de la punctele 3.5 și 3.6. Se recomandă utilizarea unui amestec de eter de petrol:diclorometan în raport volumetric de 6:1.
- 3.5. Adăugați sistemul de eluție în tancul cromatografic (pahar Berzelius de 100 mL acoperit cu o sticlă de ceas), astfel încât nivelul lichidului din tanc să aibă o înălțime mai mică de 1 cm.
- 3.6. Introduceți plăcuța cromatografică în tanc cu ajutorul unei pensete, astfel încât să fie aproape în poziție verticală (să se sprijine în partea superioară de pereții tancului) și având grijă ca linia de start să fie deasupra nivelului lichidului din tanc.
- 3.7. Urmăriți eluarea plăcuței până când frontul de solvent ajunge la 1 cm de latura superioară a plăcuței și scoateți plăcuța din tanc cu penseta. Trasați imediat linia care marchează migrarea frontului de solvent.
- 3.8. Așteptați 2-3 minute uscarea plăcuței.
- 3.9. Vizualizați plăcuța prin imersarea ei într-o soluție bazică de permanganat de potasiu (nu este necesară menținerea plăcuței în soluție timp îndelungat) și marcați spoturile care se colorează în galben pe fondul violet. În cazul în care nu observați apariția spoturilor galbene, încălziți plăcuța timp de 1-2 minute pe plita electrică.
- 3.10. Măsurați cu rigla distanța între linia de start și linia care marchează frontul de solvent și notați-o cu D .
- 3.11. Măsurați distanța între linia de start și centrul fiecărui spot colorat pe care îl observați și notați aceste distanțe cu D_{A1} , D_{A2} etc. respectiv D_{B1} , D_{B2} etc. în funcție de numărul de spoturi pe care îl observați în dreptul fiecărei probe.

Întrebări:

9. Calculați factorii de retenție (R_f) pentru fiecare din spoturile pe care le observați în dreptul fiecărei dintre cele două probe. **Factorul de retenție se calculează ca raportul între distanța dintre linia de start și centrul fiecărui spot și distanța dintre linia de start la linia care marchează migrarea frontului de solvent.**
10. Precizați numărul de componente care intră în compoziția probei B și atribuiți cel puțin un spot unei componente din proba B.
11. Pe baza observației de la punctul 8 comentați conversia materiilor prime.
12. Precizați care dintre cei doi izomeri care se formează este mai stabil și justificați răspunsul.
13. Precizați care este izomerul majoritar care se formează.
14. O metodă chimică de transformare a unui izomer în celălalt este izomerizarea fotochimică în prezența unui cristal de iod, care se regăsește integral la sfârșitul reacției. Precizați rolul iodului. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

Se dau:

Mase atomice: H-1; C-12, O-16, K-39, P-31, Cl-35,5

Timp de lucru: 3 ore

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!