SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

54. ročník, školský rok 2017/2018

Kategória EF

Domáce kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 54. ročník – školský rok 2017/2018

Domáce kolo

Daniel Vašš

Maximálne 15 bodov

Úvod

Úlohy zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (kategória E - **junior**) sú v tomto školskom roku zamerané na chemické výpočty a výpočty hmotnostných zlomkov. Pozornosť je venovaná aj protolytickým rovnováham (silné, slabé kyseliny a zásady, neutralizácia a výpočet pH). Tieto výpočty sú kombinované s jednoduchými bilanciami a premenou základných jednotiek. Riešenie úloh vyžaduje základnú znalosť názvoslovia anorganických zlúčenín a zápisu chemických rovníc. V zadaniach úloh sú uvedené názvy zlúčenín (bez vzorcov) a chemické rovnice sú zadané slovne.

Úlohy z všeobecnej a fyzikálnej chémie (kategória F - **senior**) sú v prvej časti zamerané na chemické výpočty a výpočty hmotnostných zlomkov. Druhá časť príkladov je zameraná na Raoultov a Daltonov zákon s využitím pri výpočtoch zloženia dvojzložkových zmesí.

Riešenie úloh vyžaduje základnú znalosť názvoslovia anorganických zlúčenín a zápisu chemických rovníc. V zadaniach úloh sú uvedené názvy zlúčenín (bez vzorcov) a chemické rovnice sú zadané slovne.

Odporúčaná literatúra

1. A. Sirota, J. Kandráč: *Výpočty v stredoškolskej chémii*. 2. vyd., SNP, Bratislava, 1995.
2. J. Široká: *Chémia pre 1. ročník SPŠCH*, Príroda, Bratislava, 1997.
3. A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkovičová, B. Papánková, D. Valigura: *Výpočty v anorganickej chémii.* Nakladateľstvo STU, Bratislava 2012.
4. J. Schlemmer, V. Valter: *Fyzikálna chémia pre priemyselné školy chemické*, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava, 1957, kap. č. 10.
5. J. Gažo a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981, kap. č. 8 (Kyseliny a zásady), 43 (Prílohy).
6. J. Kohout, M. Melník: *Anorganická chémia I, Základy anorganickej chémie;* Vydavateľstvo STU v Bratislave, 1997, kap. č. 1, 5 (str. 85 – 87), 7.1 a 12.

7. D. Valigura a kol.: *Chemické tabuľky*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2004.
8. A. Sirota, E. Adamkovič: *Názvoslovie anorganických látok*, Metodické centrum v Bratislave, Bratislava, 2002.
9. B. Papánková, I. Ondrejkovičová: *Používanie platných číslic v chemických výpočtoch, Biológia, ekológia, chémia*, **2** (1998),str. 15 – 18.
10. Predošlé ročníky chemickej olympiády.

Úloha 1 (8 b) JUNIOR, SENIOR

Dolomit je sedimentárna hornina, na Slovensku bohato zastúpená s objemom ťažby cca 2 milióny ton ročne v SR. Jeho využitie je rozmanité, veľká časť sa spotrebuje v stavebnom priemysle, napríklad ako podklad pod diaľnice. Chemicky sa jedná o pomerne čistý uhličitan horečnatovápenatý. Spracováva sa aj takzvaným „pálením“, kedy sa dolomit termicky rozkladá na príslušné oxidy pri teplotách od 650°C až 900°C s ďalším využitím v stavebnom a chemickom priemysle.

a) Napíšte rovnicu termického rozkladu dolomitu na pálený dolomit v stavovom tvare. Uvažujte, že sa jedná o čistý uhličitan horečnatovápenatý.
b) Vypočítajte hmotnostný zlomok vápnika a horčíka v dolomite.
c) Vypočítajte hmotnosť páleného dolomitu vyrobeného z jednej tony dolomitu.
d) Vypočítajte hmotnostný zlomok vzniknutých oxidov vápnika a horčíka v pálenom dolomite za predpokladu úplného rozkladu.
e) Vytvorením vodnej suspenzie z páleného dolomitu bude mať roztok pH povahu kyslú/neutrálnu/alkalickú? Svoju odpoveď zdôvodnite.

Úloha 2 (7 b) JUNIOR

Reakciou silnej, jednosýtnej kyseliny jodovodíkovej s hydroxidom draselným vznikol roztok s pH 9,6.

a) Napíšte rovnicu reakcie v stavovom tvare.
b) Na základe výsledného pH roztoku určite, ktorý z reaktantov je v stechiometrickom prebytku.
c) Vypočítajte koncentráciu vodíkového katiónu vo vzniknutom roztoku.
d) Vymenujte bez kyslíkaté halogénové kyseliny (štyri) a zoraďte od najkyslejšej.

Úloha 3 (7 b) SENIOR

Máme zmes benzénu a toluénu pri teplote 90°C. Tlak nasýtených pár benzénu je 157,4 KPa a toluénu 64,1 KPa.

a) Vypočítajte zloženie kvapalnej fázy, keď tlak pár zmesi je 101KPa.

b) Vypočítajte zloženie parnej fázy pri tlaku 101KPa.

c) Vysvetlite čo znemená azeotropická zmes.

d) Priraďte k jednotlivým kyselinám (dusičnej, chlorovodíkovej a sírovej) ich koncentrácie (20,2%, 98%, 68%) odpovedajúce azeotropickým zmesiam.

Údaje potrebné k riešeniu úloh

Značka prvku	mólová hmotnosť prvku [g mol^{-1}]
Ca	40,078
O	15,9994
C	12,011
H	1,0079
K	39,0983
Mg	24,305

Poznámka: pK_A môže byť označované aj ako pK_k.

ÚLOHY Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 54. ročník – školský rok 2017/2018

Domáce kolo

Miloslav Melník

Maximálne 15 bodov.

Úvod

V tomto ročníku sa zameriame na karboxylové kyseliny a ich deriváty v metabolizme bunky (glykolýza, citrátový cyklus).

Karboxylové kyseliny sú organické zlúčeniny, ktoré majú v molekule jednu alebo viac karboxylových skupín –COOH. Väčšinou patria medzi slabé Brønstedove kyseliny, pričom ich sila je charakterizovaná disociačnou konštantou K_a (resp. pK_a). V bunke sa okrem voľných kyselín vyskytujú aj ich substitučné a funkčné deriváty (napr. aminokyseliny a estery kyselín). Vzhľadom na vodné prostredie sa väčšina kyselín nachádza v bunke v disociovanej (ionizovanej) forme.

Základnými stavebnými jednotkami proteínov sú α-aminokyseliny, ktoré zaraďujeme medzi substitučné deriváty karboxylových kyselín. Vo svojej štruktúre obsahujú minimálne jednu zásaditú skupinu a minimálne jednu kyslú skupinu. Z toho dôvodu sa vo vodných roztokoch vyskytujú predovšetkým vo forme iónov (vnútorné soli, amfióny, zwitterióny).

Glykolýza je súbor enzýmovo katalyzovaných reakcií, ktorý prebieha vo všetkých bunkách. Jeho hlavnou funkciou je oxidovať živiny (glukózu) a uvoľnenú energiu uchovávať vo forme ATP. Medziproduktami aj konečnými produktami glykolýzy sú deriváty karboxylových kyselín.

Citrátový cyklus (cyklus trikarboxylových kyselín, Krebsov cyklus) je cyklický sled reakcií, v ktorom produkty vzniknuté pri oxidácii živín (sacharidov, mastných kyselín, aminokyselín) sú premenené až na oxid uhličitý. Cyklus má rozhodujúcu úlohu v energetickom metabolizme bunky a má mimoriadne postavenie v intermediárnom metabolizme bunky.

V literatúre a pri štúdiu je potrebné zamerať sa predovšetkým na tieto oblasti:

1. Karboxylové kyseliny – charakteristika, štruktúra (vzorce), názvoslovie (systémové aj triviálne), konfiguračná izoméria, substitučné deriváty (hydroxy-, oxo-

a aminokyseliny), funkčné deriváty (estery); disociácia (ionizácia) kyselín, sila kyselín, disociačná konštanta. (**JUNIOR, SENIOR**)

2. Glykolýza – priebeh a reakcie druhej fázy (súvis s kyselinami a ich derivátmi), názvy medziproduktov, názvy a vzorce konečných produktov, dôležité reakcie z hľadiska tvorby energie. (**JUNIOR, SENIOR**)

3. Citrátový cyklus – priebeh a reakcie, vzorce a názvoslovie medziproduktov, dôležité reakcie z hľadiska rozkladu látok a tvorby energie. (**JUNIOR, SENIOR**)

4. Glukogénne aminokyseliny (len tu uvedené: Ala, Arg, Asn, Asp, Cys, Gln, Glu, Gly, His, Met, Ser, Val) – vzorce, triviálne a systémové názvy, skratky, izoelektrický bod.

Citrátový cyklus – napojenie glukogénnych aminokyselín na medziprodukty citrátového cyklu a pyruvát, využitie medziproduktov cyklu na syntézu látok (amfibolický charakter cyklu) (**SENIOR**)

Poznámka ku kyselinám (úlohy 1 – 3): Ako kyseliny označujeme nielen samotné karboxylové kyseliny, ale aj ich substitučné deriváty. Kyseliny sa v bunke najčastejšie vyskytujú vo forme svojich aniónov. Je potrebné pozorne čítať zadanie, aby bolo jasné, či sa jedná o karboxylovú kyselinu, derivát karboxylovej kyseliny alebo anión kyseliny. Pokiaľ to zo zadania priamo nevyplýva, je možné použiť vzorec (názov) kyseliny alebo jej aniónu.

Odporúčaná literatúra

1. M. Ferenčík, B. Škárka, M. Novák, L. Turecký: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000, s. 108 – 119, 135 – 137, 199 – 229.
2. D. Dobrota a kol.: *Lekárska biochémia*, Osveta, Martin, 2012, s. 65 – 71, 110 – 113, 181 – 187, 196 – 208, 263 – 298.
3. R. K. Murray, D. K. Granner, P. A. Mayes, V. W. Rodwell: *Harperova biochemie*, Nakladatelství H+H, Jinočany, 2002, s. 16 – 30, 171 – 188, 200 – 205, 300 – 305, 317 – 340.
4. F. Devínsky a kol.: *Organická chémia*, Osveta, Martin, 2013, s. 112 – 131, 408 – 444, 505 – 509.
5. Ľubovoľné učebnice organickej chémie a biochémie (resp. internetové zdroje) a v nich časti týkajúce sa uvedených okruhov.

Úloha 1 (4 b - JUNIOR; 2,4 b - SENIOR)

Kyselina octová, bezfarebná kvapalina ostrého zápachu, sa nachádza v mnohých rastlinách v neviazanej forme ako voľná kyselina. Niektoré mikroorganizmy metabolizujú sacharidy až na kyselinu octovú, čo sa využíva napr. pri priemyselnej výrobe potravinárskeho octu (ide o skvasovanie zriedeného liehu baktériami druhu *Bacterium aceticum*).

1.1 Napíšte rovnicu disociácie (ionizácie) kyseliny octovej vo vodnom roztoku.

1.2 Napíšte vzťah pre disociačnú konštantu kyseliny octovej K_a a vzťah pre pK_a. Vysvetlite ich význam z hľadiska sily kyseliny. Z tabuliek alebo literatúry zistite a napíšte hodnotu K_a a pK_a pre kyselinu octovú.

Kyselina octová sa nachádza v živých organizmoch aj vo forme svojich derivátov. Zo substitučných derivátov sú to napr. kyselina glykolová (pK_a = 3,48), kyselina glyoxylová (pK_a = 3,32) a glycín (pK_a = 2,34).

1.3 Nakreslite zjednodušené štruktúrne vzorce uvedených substitučných derivátov kyseliny octovej. Každý substitučný derivát pomenujte systémovým názvom.

1.4 Porovnajte kyslosť uvedených substitučných derivátov (ako celok) s kyslosťou samotnej kyseliny octovej.

1.5 Nakreslite zjednodušené štruktúrne vzorce metylesteru kyseliny octovej a vinylacetátu. Ako všeobecne označujeme túto skupinu derivátov?

Úloha 2 (5 b - JUNIOR; 3 b - SENIOR)

Jednotlivé reakcie glykolýzy možno rozdeliť na dve fázy. V prvej fáze (fáza spotreby energie, prípravná fáza) poskytujú rozličné hexózy (hlavne glukóza) po fosforylácii trojuhlíkaté produkty – glyceraldehyd-3-fosfát a dihydroxyacetónfosfát. V druhej fáze (fáza tvorby energie, pracovná fáza) sa vzniknuté triózafosfáty metabolizujú sledom oxidačno-redukčných reakcií na konečné produkty.

2.1 Kde v bunke prebieha glykolýza?

2.2 Ktorý z vyššie uvedených triózafosfátov vstupuje do druhej fázy glykolýzy?

2.3 Napíšte triviálne názvy látok, pri premene ktorých vzniká v priebehu glykolýzy ATP. Ako označujeme uvedené reakcie z hľadiska tvorby ATP?

Tieto látky sú estery substitučných derivátov jedinej karboxylovej kyseliny – nakreslite zjednodušený štruktúrny vzorec a napíšte triviálny a systémový názov príslušnej karboxylovej kyseliny.

2.4 Nakreslite zjednodušený štruktúrny vzorec a napíšte triviálny názov aniónu kyseliny, ktorý je konečným produktom glykolýzy za anaeróbnych podmienok. Uveďte triviálny aj systémový názov tejto kyseliny (nie aniónu!). Do ktorej skupiny derivátov kyselín zaraďujeme spomínanú látku?

Úloha 3 (6 b - JUNIOR; 3,6 b - SENIOR)

Aeróbnou glykolýzou vzniká v cytoplazme bunky kyselina pyrohroznová (pyruvát), ktorá vstupuje do citrátového cyklu ako acetylkoenzým A.

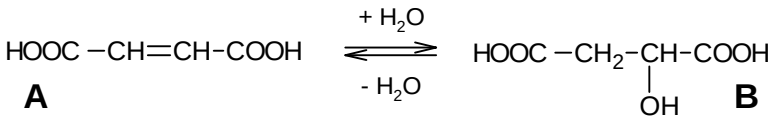
3.1 Kde v eukaryotickej bunke prebieha citrátový cyklus?

3.2 Aká je primárna funkcia citrátového cyklu z hľadiska získavania a uchovávanie energie?

3.3 Pomocou vzorcov nakreslite reakčnú schému prvej reakcie citrátového cyklu. Jednotlivé kyseliny pomenujte triviálnymi názvami. (Použite vzorce kyselín, nie vzorce aniónov.)

3.4 Oxidačnou dekarboxyláciou pyruvátu v prítomnosti koenzýmu A vzniká oxid uhličitý a acetylkoenzým A. Napíšte triviálny názov a nakreslite zjednodušený štruktúrny vzorec aniónu kyseliny, ktorý v citrátovom cykle v prítomnosti koenzýmu A podlieha rovnakému typu reakcie ako pyruvát.

Nasledujúca schéma znázorňuje jednu z reakcií citrátového cyklu. Reakcia je vratná, aj keď v smere látky **B** mierne exergonická. Enzým katalyzujúci túto reakciu je stereošpecifický.

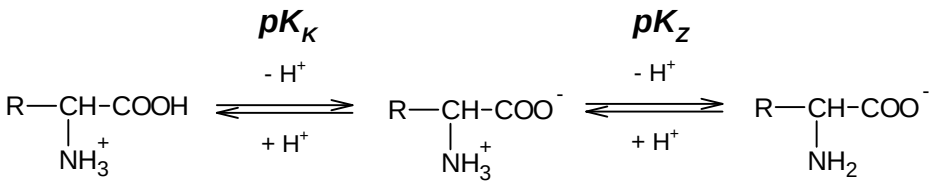


3.5 Nakreslite štruktúrne vzorce oboch izomérov látky **A** a pomenujte ich systémovým aj triviálnym názvom. Ktorý izomér je medziproduktom citrátového cyklu?

3.6 O aký typ konfiguračnej izomérie ide v prípade látky **B**? Ktorý z dvoch izomérov látky **B** vzniká v citrátovom cykle? Napíšte triviálny názov látky **B** a triviálny názov aniónu látky **B**.

Úloha 4 (6 b - SENIOR)

Aminokyseliny sú látky rozpustné vo vode v dôsledku vytvárania iónov, pričom celkový náboj molekuly bude závisieť od hodnoty pH a od prítomnosti zásaditých a kyslých skupín. Disociáciu funkčných skupín v molekule aminokyseliny charakterizuje hodnota disociačnej konštanty (*pK*):

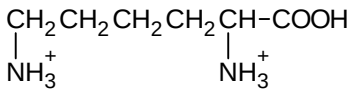


<u>*Poznámka:*</u> Disociácia karboxylovej skupiny –COOH viazanej na α-uhlík aminokyseliny je charakterizovaná hodnotou pK_K a disociácia amóniovej skupiny $–NH_3^+$ viazanej na α-uhlík je charakterizovaná hodnotou pK_Z. Disociácia funkčnej skupiny v bočnom reťazci aminokyseliny (R) je charakterizovaná hodnotou pK_R.

4.1 Definujte izoelektrický bod aminokyseliny.

4.2 Vypočítajte izoelektrický bod glycínu, ak pK_K = 2,43 a pK_Z = 9,78.

4.3 Nižšie je uvedená štruktúra zásaditej aminokyseliny lyzínu pri pH = 1. Na základe hodnôt disociačných konštánt (pK_K = 2,18, pK_Z = 8,95, pK_R =10,53) nakreslite štruktúru lyzínu pri pH = 12. Vypočítajte hodnotu izoelektrického bodu lyzínu.

lyzín (Lys) 

Rozklad aminokyselín pozostáva z odstránenia aminoskupiny (transamináciou, deamináciou) a následnej oxidácie vzniknutých oxokyselín. Na oxidácii sa podieľajú predovšetkým reakcie citrátového cyklu. To umožňuje využiť medziprodukty cyklu na syntézu aminokyselín a iných látok.

<u>*Poznámka:*</u> V nasledujúcich úlohách budeme uvažovať o kyselinách v nedisociovanej forme, nie vo forme iónov. Týka sa to vzorcov aj názvov kyselín. V prípade ami-

nokyselín predpokladáme konfiguráciu L, preto toto označenie izoméru už nie je potrebné uvádzať v názve.

4.4 Aminokyseliny Ala, Ser a Cys označujeme ako glukogénne, pretože sa môžu metabolizovať na kyselinu pyrohroznovú, ktorá slúži aj na tvorbu glukózy v bunkách (glukoneogenézu). Ku každej uvedenej skratke napíšte triviálny a systémový názov a nakreslite zjednodušený štruktúrny vzorec aminokyseliny.

4.5 Na glukoneogenézu je možné využiť aj medziprodukt citrátového cyklu kyselinu oxaloctovú. Pomenujte kyselinu oxaloctovú systémovým názvom.

„Chýbajúcu“ kyselinu oxaloctovú v citrátovom cykle je možné doplniť rozkladom aminokyselín. Napíšte triviálne názvy a skratky dvoch glukogénnych aminokyselín, rozkladom ktorých je možné doplniť „chýbajúcu“ kyselinu.

Ako sa všeobecne nazývajú reakcie, ktoré umožňujú doplniť „chýbajúce“ látky v cykle?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 54. ročník – školský rok 2017/2018

Domáce kolo

Alena Olexová

Maximálne 10 bodov Doba riešenia:

Úvod

V časti organickej chémie sa budeme v 54. ročníku CHO zaoberať organokovovými zlúčeninami. Sú to zlúčeniny, pri ktorých sa priamo na atóm uhlíka v uhľovodíku naviaže silnou polárnou väzbou kov.

Pozrieme sa na ich názvoslovie aj prípravu, ale vzhľadom na ich vysokú reaktivitu sa budeme venovať hlavne reakciám, ktoré sú tieto zlúčeniny schopné uskutočniť.

V jednotlivých úlohách sa oboznámime s najznámejšími z organokovových zlúčenín a s ich prípadným využitím. Najväčšiu pozornosť budeme venovať organohorečnatým zlúčeninám, pretože práve tieto sú vo veľmi veľkej miere využívané v organických syntézach pri alkylácii karbonylových zlúčenín.

Odporúčaná literatúra

1. J. Široká: *Chémia pre 2. ročník SPŠCH*, Proxima Press, Bratislava, 2010, s. 106 – 109.
2. R. Kucler, J. Svoboda: *Organická chémia*, Alfa, Bratislava, 1969, s. 104 – 106.
3. J. Hohoš, M. Hrabovec: *Organická chémia pre 2. ročník SPŠ chemických*, Alfa, Bratislava, 1979, s. 145 – 149.
4. Súčasné učebnice organickej chémie používané na školách.

Úloha 1 (0,83 b)

Napíšte vzorec alebo pomenujte nasledujúce zlúčeniny:

a) CH_3-CH_2-Na
b) CH_3-Hg-CH_3
c) Mg (OH) Br
d) izopropyllítium
e) fenylmagnézium chlorid

Úloha 2 (0,83 b)

Medzi najznámejšie a najčastejšie využívané organokovové zlúčeniny patria zlúčeniny s horčíkom. Sú nazvané podľa francúzskeho chemika, ktorý v roku 1912 získal práve za výskum organohorečnatých zlúčenín Nobelovu cenu.

a) Ako sa nazývajú tieto zlúčeniny?
b) Pripravte organohorečnatú zlúčeninu z propylchloridu a pomenujte ju systémovým názvom.
c) Nastáva pri tejto reakcii proces pasivácie? Čo to znamená?
d) Prečo sa do reakčnej zmesi nesmie pridať voda?

Úloha 3 (2,5 b)

Veľmi známa organokovová zlúčenina je aj tetraetylolovo (TEO). Kedysi sa táto látka hojne využívala do benzínov, a to ako antidetonačná prísada a aditívum pre zvýšenie oktánového čísla. V súčasnosti je jeho pridávanie do palív (s výnimkou leteckého paliva) zakázané kvôli toxicite olova a jeho nebezpečným účinkom na zdravie.

a) Nakreslite štruktúrny vzorec tetraetylolova.
b) Pripravte TEO reakciou Grignardoveho činidla s $PbCl_2$.
c) V praxi sa TEO vyrába pôsobením chlóretánu na zliatinu olova a sodíka pri teplote 70 – 100 °C. Napíšte rovnicu tejto prípravy tetraetylolova.
d) Pri spaľovaní TEO vznikajú produkty dokonalého horenia, ale aj nebezpečné olovo. To môže ďalej oxidovať na oxid olovnatý, ktorý je rovnako nebezpečný ako samotné olovo. Napíšte rovnice oxidácie tetraetylolova.

Úloha 4 (1,67 b)

Reakciou halogénderivátov so sodíkom získame organosodné zlúčeniny. Sú však veľmi reaktívne a hneď po svojom vzniku reagujú s prebytočným halogénuhľovodíkom za vzniku uhľovodíka. Tento spôsob prípravy uhľovodíkov nazývame Wurtzova syntéza.

a) Napíšte čiastkové reakcie chlóretánu so sodíkom v prítomnosti étera (vznik organosodnej zlúčeniny a jej následná reakcia).
b) Napíšte sumárnu rovnicu Wurtzovej syntézy.

c) Myslíte, že je možné týmto spôsobom pripraviť pentán? Svoje tvrdenie zdôvodnite.

Úloha 5 (0,83 b)

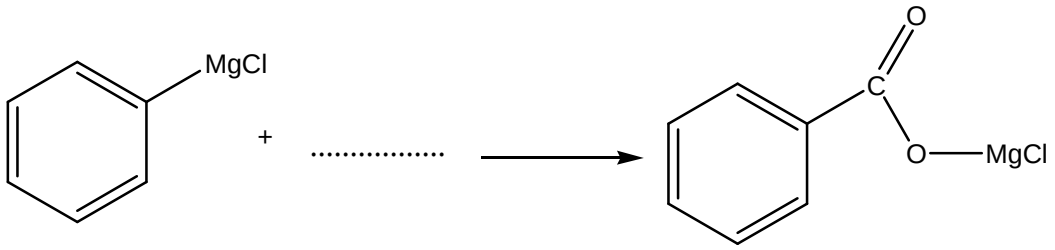
Medzi významné laboratórne metódy prípravy karboxylových kyselín patria reakcie Grignardových činidiel s oxidom uhličitým. Pripravte takýmto spôsobom kyselinu propánovú. Uveďte aj medziprodukt reakcie.

Úloha 6 (1,67 b)

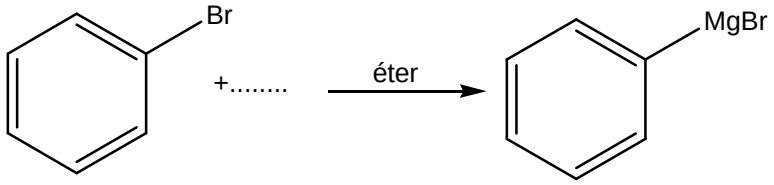
Doplňte reakcie:

a) $CH_3–CH_2–CH_2$-MgCl + KOH → ..... + ...

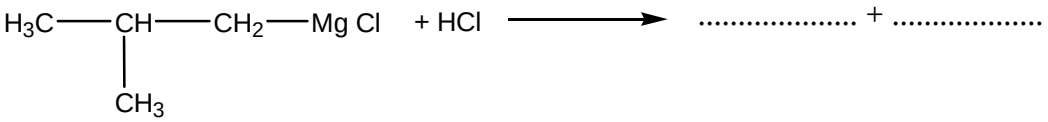
b)



c)

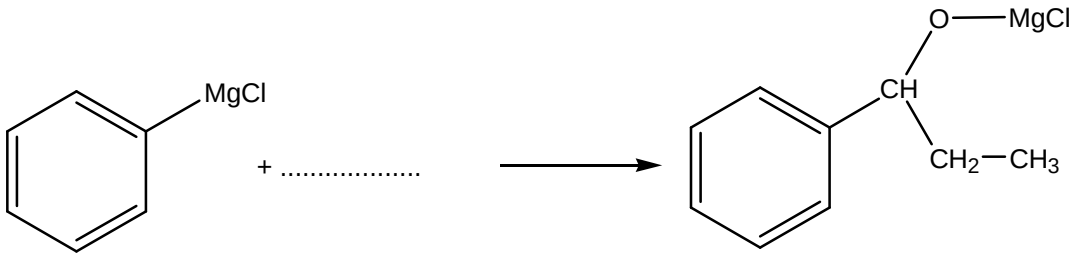


d)



e) 2 CH_3-CH_2-CH_2-Br + ... → CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3 + 2 NaBr

f)



g) 2 CH_3-CH_2-MgI + $HgCl_2$ → ..... + ...

Úloha 7 (1,67 b)

Pripravte propán-1-ol z etanolu s použitím Grignardovho činidla.

DOPLNKOVÉ TEORETICKÉ ÚLOHY

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 54. ročník – šk. rok 2017/2018

Domáce kolo

Martina Gánovská

Maximálne **20 pb = 10 bodov**	**1 pb = 0,5b**
Doba riešenia nie je limitovaná	

Úloha 1 (12pb)

Jednou z najstarších a najzákladnejších metód kvantitatívneho oddeľovania je separácia zrážaním málo rozpustných látok. Tvorba zrazenín prebieha v niekoľkých následných reakciách, pričom zrážacie reakcie sú väčšinou pomalšie ako reakcie neutralizačné. Napriek tomu sa využívajú v kvantitatívnej analýze látok. V laboratóriu sme sa rozhodli stanoviť obsah medi gravimetricky, pomocou dvoch zrážadiel a následne výsledky porovnať.

Navážili sme 2,7324 g vzorky, ktorá obsahovala meďnaté ióny, následne sme ju rozpustili, pridali chlorid amónny a za studena vyzrážali hydroxidom sodným za vzniku modrej zrazeniny. Zrazeninu sme zahrievali za vzniku čierneho oxidu. Hmotnosť vážiteľného produktu bola 0,2788 g.

Z tej istej vzorky sme si opäť navážili 1,9823 g a vyzrážali uhličitanom sodným za vzniku modrozelenej zrazeniny. Tú sme zahrievali pri 290 °C za vzniku čierneho oxidu. Hmotnosť vážiteľného produktu bola 0,1988g.

$Ks(\mathrm{Cu(OH)_2}) = 5{,}6\times10^{-20}$, $pKs\ (\mathrm{CuCO_3}) = 9{,}86$, $M(\mathrm{CuCO_3}) = 123{,}555\ \mathrm{g.mol^{-1}}$,
$M(\mathrm{CuO}) = 79{,}545\ \mathrm{g.mol^{-1}}$, $M(\mathrm{CO_3^{2-}}) = 60{,}01\ \mathrm{g.mol^{-1}}$

$M(\mathrm{Cu}) = 63{,}546\ \mathrm{g.mol^{-1}}$ $M(\mathrm{Cu(OH)_2}) = 97{,}567\ \mathrm{g.mol^{-1}}$

1.1 Zapíšte rovnicami reakcie prebiehajúce pri zrážaní a zahrievaní.

1.2 Z hodnôt súčinu rozpustnosti vypočítajte rozpustnosť oboch zrazenín.

1.3 Z vypočítaných hodnôt rozpustnosti zistite, ktorá zo zrazenín je menej rozpustná.

1.4 Z hodnôt rozpustnosti uhličitanu vápenatého určte koncentráciu vápenatých a uhličitanových iónov v nasýtenom roztoku v mol.dm^{-3} aj v g.dm^{-3}.

1.5 Vypočítajte, aká bude rozpustnosť zrazeniny hydroxidu meďnatého v hydroxide sodnom s koncentráciou 0,1 mol. dm^{-3} a v roztoku s pH =10.

1.6 Zrazeninu uhličitanu meďnatého s hmotnosťou 0,2 g sme premývali 300 cm^3 vody. Za predpokladu, že sa ustálila rovnováha medzi zrazeninou a premývajúcim roztokom vypočítajte hmotnosť uhličitanu rozpusteného počas premývania a percentuálny úbytok zrazeniny.

1.7 Vypočítajte hmotnosť a percentuálny obsah medi vo vzorke stanovenej pomocou hydroxidu sodného.

1.8 Vypočítajte hmotnosť a percentuálny obsah medi vo vzorke stanovenej pomocou uhličitanu sodného.

Úloha 2 (6pb)

Medzi oxidy medi patrí okrem oxidu meďnatého aj oxid meďný. Oxid meďný sa používa ako pigment alebo ako fungicíd. Vzniká zahrievaním medi na vzduchu alebo v prúde kyslíka. Lepšou metódou prípravy je redukcia alkalických roztokov meďnatých solí hydrazínom alebo cukrom. Jeho vznik sa využíva aj pri stanovení redukujúcich cukrov Fehlingovým činidlom. Množstvo vzniknutého oxidu môžeme stanoviť gravimetricky alebo manganometricky. Keďže sme mali k dispozícii odmerný roztok manganistanu draselného o približnej koncentrácii 0,01 mol.dm^{-3}, rozhodli sme sa stanoviť obsah oxidu meďného vo vzorke manganometricky.

Navážili sme 0,5233 g vzorky s obsahom oxidu meďného a následne vzorku rozpustili v 40 cm^3 horúceho roztoku $Fe_2(SO_4)_3$ v kyseline sírovej. K takto pripravenému roztoku sme pridali 10 cm^3 kyseliny fosforečnej a titrovali manganistanom draselným s presnou koncentráciou 0,01231 mol.dm^{-3}. Spotreba odmerného roztoku bola 12,5 cm^3.

$M(H_2C_2O_4 \times 2H_2O) = 126{,}03\ \text{g.mol}^{-1}$, $M(Cu_2O) = 143{,}09\ \text{g.mol}^{-1}$

2.1 Zapíšte rovnicami všetky reakcie prebiehajúce pri stanovení.

2.2 Zdôvodnite použitie kyseliny fosforečnej.

2.3 Odmerný roztok manganistanu sme štandardizovali na návažok základnej látky dihydrátu kyseliny šťaveľovej. Zapíšte rovnicou reakciu štandardizácie a vypočítajte návažok základnej látky dihydrátu kyseliny šťaveľovej potrebnej na štandardizáciu, ak sme chceli mať spotrebu približne 25 cm^3.

2.4 Vypočítajte množstvo oxidu meďného vo vzorke, výsledok vyjadrite v mg a v percentách.

2.5 Manganometria patrí medzi redoxné metódy. Schopnosť jednotlivých látok kvantitatívne sa oxidovať alebo redukovať vyjadrujeme pomocou oxidačno - redukčných potenciálov. Vypočítajte hodnotu redoxného potenciálu sústavy MnO_4^-/Mn^{2+} ak sú známe nesledujúce údaje:

$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$, pH roztoku 3, $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1{,}51\,V$

Úloha 3 (2pb)

Meďnaté katióny je možné stanoviť aj pomocou inštrumentálnych metód. Ak využijeme elektrolýzu, meď sa bude vylučovať na katóde. Zvážením tejto elektródy pred a po elektrolýze môžeme zistiť jej hmotnosť.

$F = 96485\ C.mol^{-1}, M(CuSO_4.5H_2O) = 249{,}68\ g.mol^{-1}, M(Cu) = 63{,}546\ g.mol^{-1}$

3.1 Vypočítajte čas, ktorý potrebujeme na vylúčenie 0,0976 g medi z roztoku modrej skalice pri konštantnom jednosmernom prúde *I*=0,5 A.

3.2 Určte koncentráciu Cu^{2+} v roztoku v $mol.dm^{-3}$, ak roztok s objemom 50 cm^3 bol elektrolyzovaný konštantným prúdom 0,5 A po dobu 8 minút a účinnosť elektrolýzy bola 98%.

Odpoveďový hárok z doplnkových teoretických úloh

<table>
<tr><td colspan="4">Škola</td></tr>
<tr><td colspan="4">Meno súťažiaceho</td></tr>
<tr><td>Celkový počet pri-delených bodov</td><td></td><td>Podpis hodnotiteľa</td><td></td></tr>
<tr><td>Úloha 1.1</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>Úloha 1.2</td><td colspan="3">Výpočet rozpustnosti oboch zrazenín</td></tr>
</table>

Úloha 1.3	
Úloha 1.4	Výpočet koncentrácie vápenatých a uhličitanových iónov v mol.dm^{-3}, g.dm^{-3}
Úloha 1.5	Výpočet rozpustnosti zrazeniny hydroxidu meďnatého v hydroxide sodnom s koncentráciou 0,1 mol. dm^{-3} a v roztoku s pH =10

Úloha 1.6	Výpočet hmotnosti uhličitanu rozpusteného počas premývania a percentuálny úbytok zrazeniny
Úloha 1.7	Výpočet hmotnosti a percentuálneho obsahu medi stanovenej pomocou hydroxidu sodného
Úloha 1.8	Výpočet hmotnosti a percentuálneho obsahu medi stanovenej pomocou uhličitanu sodného
Úloha 2.1	
Úloha 2.2	

Úloha 2.3	Výpočet návažku základnej látky potrebnej na štandardizáciu
Úloha 2.4	Výpočet množstva oxidu meďného vo vzorke
Úloha 2.5	Výpočet redoxného potenciálu sústavy MnO_4^-/Mn^{2+}
Úloha 3.1	Výpočet času
Úloha 3.2	Výpočet koncentrácie

ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória **EF** –54. ročník – šk. rok 2017/2018

Domáce kolo

Elena Kulichová

Maximálne **120 pb = 60 bodov**	**1 pb = 0,5b**
Doba riešenia nie je limitovaná	

Zrážanie je laboratórna operácia, s ktorou sa stretávame pri kvalitatívnej i kvantitatívnej analýze. Vznik charakteristických zrazenín sa využíva na dôkaz sledovanej zložky, ale často aj na úpravu vzorky – jej rozdelenie na chemicky jednoduchšie, podľa možnosti chemicky jednotné zložky.

Základom gravimetrických stanovení je vylučovanie stanovovanej látky vo forme málo rozpustnej, dobre separovateľnej a dobre izolovateľnej zlúčeniny (vylučovacia forma), ktorá sa vhodným postupom zmení na zlúčeninu presne definovaného zloženia (vážiteľná forma). Hmotnosť tejto zlúčeniny sa určí vážením, z čoho je odvodený aj názov tejto skupiny metód. Málo rozpustné zlúčeniny vznikajú neutralizačnými, redoxnými, komplexotvornými reakciami i reakciami podvojnej zámeny.

Použitie gravimetrických postupov založených na zrážacích reakciách je už dnes v technickej praxi pomerne vzácne, keďže sú prácne, časovo náročné a nie sú vhodné na stanovenie malých množstiev.

V odmernej analýze existuje skupina zrážacích analytických metód, kde je zrážanie základnou reakciou stanovenia. V odmerných metódach, ktoré sa používajú na analýzu viaczložkových zmesí, možno zrážacie reakcie využiť na zamaskovanie niektorej zložky.

Napokon je zrážanie postupom, ktorý sa často uplatňuje v preparatívnej chémii a v technológii - na získanie niektorých zlúčenín, ich izoláciu resp. vyčistenie.

Ako možno dedukovať z úvodného textu, témou praktických úloh 54. ročníka chemickej olympiády bude použitie zrážacích reakcií v rôznych analytických postupoch. V príprave sa preto treba venovať rovnováham tvorby málo disociovaných zlúčenín, výpočtom a tiež správnej laboratórnej technike v jednotlivých etapách postupu.

Predpokladá sa, že súťažiaci zvládnu základné metódy odmernej analýzy (manganometria, argentometria, chelátometria).

Odporúčaná literatúra:

www.chtf.stuba.sk/kalch/education/Praktikum-kvantita.pdf

http://potravinari.sk/files/Cukor_literarna_studia.pdf

Príbela, A.: Analýza potravín, cvičenia. STU Bratislava, 1991 s. 45 – 65,

Čermáková, L. a kol.: Analytická chémia 1, 2. vydanie, Bratislava ALFA,

Jednou z možností využitia zrážacích reakcií je stanovenie redukujúcich cukrov – napríklad glukózy - Betrandovou metódou.

Glukóza je monosacharid, ktorý má pre človeka mimoriadny význam a slúži na krytie energetických potrieb organizmu. V medicíne sa využíva ako zložka infúznych roztokov. Glukózové sirupy, ktoré sa vyrábajú hydrolýzou škrobu (zemiakového, kukuričného, ryžového), obsahujú viaceré redukujúce monosacharidy a v potravinárstve sa používajú ako sladidlo. Pri analýzach sa zloženie glukózového sirupu charakterizuje podielom monosacharidov, ktorý sa uvádza ako podiel glukózy.

Princíp stanovenia

Bertrandova metóda je postup založený na schopnosti aldóz (v tomto prípade glukózy) redukovať meďnaté katióny zo zmesi Fehlingových roztokov. Získaná zrazenina oxidu meďného sa rozpustí v nadbytku železitej soli, z ktorej sa časť redukuje na soľ železnatú. Látkové množstvo železnatých iónov sa potom stanoví manganometricky.

Pri spracovaní výsledkov sa vychádza z hmotnosti meďnatých iónov, ktoré sa účinkom glukózy redukovali, alebo z hmotnosti vylúčeného Cu_2O. Hmotnosť glukózy sa priradí podľa empirickej Bertrandovej tabuľky.

Úloha 1 Rovnice chemických dejov

Napíšte rovnice všetkých chemických reakcií, ktoré vystihujú stanovenie glukózy Bertrandovou metódou.

Úloha 2 Príprava roztokov

2.1 Vypočítajte hmotnosť dihydrátu kyseliny šťaveľovej, ktorá je potrebná na prípravu 100 cm^3 štandardného roztoku kyseliny s koncentráciou blízkou c = 0,05 mol dm^{-3}. Štandardnú látku odvážte, roztok pripravte a vypočítajte jeho presnú koncentráciu.

2.2 V kadičke pripravte nasýtený roztok síranu železitého v kyseline sírovej podľa nasledujúceho postupu: do 200 cm^3 kyseliny (c = 3 mol dm^{-3}) vsypte opatrne a za stáleho miešania 10 g nonahydrátu síranu železitého. Zmes nechajte stáť približne 60 minút, potom nerozpustený podiel oddeľte pomocou filtrácie pri atmosférickom tlaku. Vzhľadom na povahu roztoku je vhodné použiť sklený filtračný téglik (nuč).

2.3 Vypočítajte objem zásobného roztoku $KMnO_4$ s koncentráciou c = 0,05 mol dm^{-3}, ktorý potrebujete na prípravu 250 cm^3 odmerného roztoku s koncentráciou blízkou c = 0,01 mol dm^{-3}. Roztok pripravte a dôkladne zhomogenizujte.

2.4 K dispozícii sú: Fehlingove roztoky I a II, roztok kyseliny sírovej s koncentráciou c = 3 mol dm^{-3} a roztok $KMnO_4$ s koncentráciou blízkou c = 0,05 mol dm^{-3}.

Úloha 3 Stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku manganistanu draselného

3.1 Vykonajte titráciu štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej odmerným roztokom manganistanu draselného podľa nasledujúceho postupu:

- do titračnej banky pipetujte 10 cm^3 roztoku kyseliny šťaveľovej a 10 cm^3 demineralizovanej vody
- roztok ohrejte na 80 až 90°C a pridajte 3 cm^3 roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou c = 3 mol dm^{-3}
- horúcu zmes titrujte odmerným roztokom $KMnO_4$ do ružového sfarbenia stáleho aspoň 30 sekúnd.

3.2 Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. Namerané hodnoty zaznačte do odpoveďového hárku a vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku.

Úloha 4 Úprava vzorky

Z roztoku glukózového sirupu odvážte diferenčným spôsobom s presnosťou na stotiny gramu 3,00 g vzorky. Vzorku kvantitatívne preneste do odmernej banky s objemom 1000 cm^3 pripravte homogénny zásobný roztok vzorky.

Úloha 5 Stanovenie glukózy podľa Bertranda

5.1 Do vysokej kadičky s objemom 200 cm^3 pridajte postupne 15 cm^3 roztoku Fehling I a 15 cm^3 roztoku Fehling II. Roztok uveďte do varu.

5.2 Do vriaceho roztoku pridajte 10 cm^3 zásobného roztoku vzorky. Mierny var udržujte presne 2 minúty, potom ho ukončite pridaním 50 cm^3 demineralizovanej vody. Kadičku ochlaďte na laboratórnu teplotu vo vodnom chladiacom kúpeli.

5.3 Zostavte jednoduchú filtračnú aparatúru. Z filtračného papiera s bielou páskou zložte hladký filter.

5.4 Reakčnú zmes prefiltrujte a premyte niekoľkokrát horúcou demineralizovanou vodou. Dbajte, aby zrazenina oxidu meďného nebola vystavená oxidačnému pôsobeniu vzduchu.

5.5 Zrazeninu Cu_2O kvantitatívne rozpusťte v roztoku síranu železitého. Do titračnej banky nalejte 40 cm^3 roztoku, ktorý ste si pripravili v úlohe 2.3. Roztok zahrejte takmer do varu a vložte do neho filter so zrazeninou.

5.6 Po rozpustení zrazeniny titrujte reakčnú zmes do ružového sfarbenia, ktoré je stále 10 s. Vykonajte paralelné stanovenie.

5.7 Podľa postupu v bodoch 5.1 až 5.6 vykonajte slepý pokus, pri ktorom 10 cm^3 vzorky nahradíte 10 cm^3 demineralizovanej vody. Výsledky zapíšte do odpoveďového hárku.

5.8 Vypočítajte hmotnosť meďnatých iónov, ktoré sa účinkom glukózy redukovali. Podľa tabuľky priraďte k vypočítanej hodnote m_{Cu} hmotnosť glukózy v analyzovanom po-diele roztoku vzorky. Vypočítajte hmotnostný zlomok glukózy v glukózovom sirupe.

Úloha 6 Kontrolné gravimetrické stanovenie

6.1 Do vysokej kadičky s objemom 200 cm^3 pridajte postupne 30 cm^3 roztoku Fehling I a 30 cm^3 roztoku Fehling II. Roztok uveďte do varu.

6.2 Do vriaceho roztoku pridajte 25 cm^3 zásobného roztoku vzorky. Mierny var udržujte presne 2 minúty, potom ho ukončite pridaním 50 cm^3 demineralizovanej vody. Kadičku ochlaďte na laboratórnu teplotu vo vodnom chladiacom kúpeli.

6.3 Zostavte aparatúru na filtráciu pri zníženom tlaku. Sklený filtračný téglik, ktorý použijete na oddelenie zrazeniny odvážte s presnosťou na 4 desatinné miesta.

6.4 Zrazeninu oxidu meďného dekantuje niekoľkokrát horúcou demineralizovanou vodou a potom kvantitatívne preneste do filtračného téglika. Dbajte, aby zrazenina oxidu meďného nebola vystavená oxidačnému pôsobeniu vzduchu.

6.5 Na záver premyte zrazeninu asi 20 cm^3 acetónu. Zrazeninu nechajte presušiť asi 2 minúty pri zapnutej výveve, potom ju presne na 45 minút vložte do sušiarne vyhriatej na 105°C.

6.5 Po vychladnutí opíšte vlastnosti produktu, odvážte fritu so zrazeninou, zistite hmotnosť oxidu meďného.

6.6 Vypočítajte hmotnosť medi, ktorá sa nachádzala v celej vylúčenej zrazenine a prepočtom zistite hmotnosť medi ktorá by sa získala, ak by sa na gravimetrické stanovenie použilo 10 cm^3 vzorky.

6.7 Podľa tabuľky priraďte k vypočítanej hodnote m_{Cu} hmotnosť glukózy v analyzovanom podiele roztoku vzorky. Vypočítajte hmotnostný zlomok glukózy v glukózovom sirupe.

Úloha 7 Porovnanie výsledkov

7.1 Porovnajte výsledok oboch spôsobov stanovenia glukózy

7.2 Uveďte možné zdroje chýb v prípade gravimetrického stanovenia. Pri každej chybe uveďte, či spôsobí pozitívnu alebo negatívnu odchýlku stanovenia

7.3 Rozhodnite, či oxid meďný spĺňa požiadavky, ktorým má vyhovovať vážiteľný produkt.

Empirická Bertrandova tabuľka na stanovenie hmotnosti glukózy:

m_{Cu} mg	Hmotnosť glukózy, mg	m_{Cu} mg	Hmotnosť glukózy, mg	m_{Cu} mg	Hmotnosť glukózy, mg
40,0	20,7	48,8	25,3	57,7	30,0
40,8	21,1	49,7	25,8	58,6	30,4
41,7	21,6	50,6	26,2	59,5	30,9
42,6	22,1	51,5	26,7	60,4	31,4
43,5	22,5	52,4	27,2	61,3	31,8
44,4	23,0	53,3	27,6	62,2	32,3
45,3	23,5	54,2	28,1	63,0	32,7
46,2	23,9	55,1	28,6	63,9	33,1
47,1	24,4	55,9	29,0	64,8	33,6
48,0	24,9	56,8	29,5	65,7	34,1

Odpoveďový hárok I z analytickej PRAXE

Škola:	
Meno súťažiaceho:	
Celkový počet pridelených bodov:	Podpis hodnotiteľa:

Úloha 1	Rovnice, ktoré vystihujú chemické reakcie pri stanovení glukózy Bertrandovou metódou:		
Úloha 2.1	Výpočet hmotnosti $H_2C_2O_4$ na prípravu štandardného roztoku:		
	Hmotnosť dihydrátu kyseliny šťaveľovej skutočne použitá na prípravu štandardného roztoku:	**m_{ST1} =**	
	Výpočet presnej koncentrácie štandardného roztoku:		
Úloha 2.3	Výpočet objemu zásobného roztoku $KMnO_4$ na prípravu odmerného roztoku:		
Úloha 3.1	Spotreba odmerného roztoku na štandardizáciu:		
	Výpočet priemeru:		

<table>
<tr><td rowspan="2">Úloha 3.2</td><td colspan="3">Rovnica štandardizácie:</td></tr>
<tr><td colspan="3">Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku :</td></tr>
<tr><td>Úloha 4</td><td colspan="2">Hmotnosť vzorky glukózového sirupu</td><td>m_{SIRUP} =</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Úloha 5.6</td><td colspan="3">Spotreba odmerného roztoku na stanovenie vzorky:</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="3">Výpočet priemeru:</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Úloha 5.7</td><td colspan="3">Spotreba odmerného roztoku na slepý pokus:</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="3">Výpočet priemeru:</td></tr>
<tr><td>Úloha 5.8</td><td colspan="3">Výpočet hmotnosti meďnatých katiónov získaných redukčným účinkom glukózy:</td></tr>
</table>

<table>
<tr><td rowspan="2">Úloha

5.8</td><td colspan="2">Výpočet hmotnosti meďnatých katiónov získaných redukčným účinkom glukózy (pokračovanie):</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Úloha

5.9</td><td>Priradená hodnota hmotnosti glukózy z Bertrandovej tabuľky</td><td>m_{GLUK} =</td></tr>
<tr><td colspan="2">Výpočet hmotnostného zlomku glukózy v glukózovom sirupe</td></tr>
</table>

Úloha 6.5	Opis vlastností produktu	
	Hmotnosť filtračného téglika	
	Hmotnosť filtračného téglika s produktom	
	Hmotnosť produktu	
Úloha 6.5	Výpočet hmotnosti Cu prepočítaný na 10 cm^3 vzorky	
Úloha 6.6	Priradená hodnota hmotnosti glukózy z Bertrandovej tabuľky	m_{GLUK} =
	Výpočet hmotnostného zlomku glukózy c glukózovom sirupe	

Úloha 7.1	Porovnanie výsledkov:
Úloha 7.2	Zdroje chýb v gravimetrickom stanovení
Úloha 7.3	Ktoré vlastnosti vážiteľného produktu má/nemá oxid meďný

Autori: Ing.Daniel Vašš, Ing. Alena Dolanská, Mgr.Miloslav Melník, Ing.Elena Kulichová, Ing.Martina Gánovská

Recenzenti: Ing.Alena Olexová, Ing.Daniel Vašš, Doc.Ing.Boris Lakatoš, PhD., Ing. Martina Gánovská, Ing.Eva Ludvigová

Redakčná úprava: Ing.Ľudmila Glosová (vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017