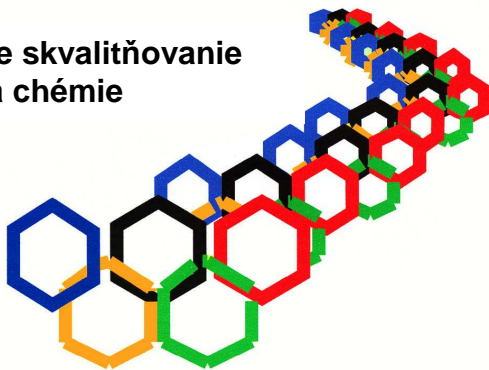


Časopis pre skvalitňovanie  
vyučovania chémie

3/2008



# CHEMICKÉ ROZHLADY

## **Z OBSAHU**

- *Úlohy študijného kola  
Chemickej olympiády  
v kategórii A*
- *Pri odmernom stanovení  
nestačí len dobre titrovať*

IUVENTA  
Bratislava  
2008

# CHEMICKÉ ROZHĽADY – 3. číslo – 9. ročník rok 2008

**Časopis pre skvalitňovanie vyučovania chémie**

---

*Autori príspevkov:*

A. Boháč, A. Kicková, B. Lakatoš, M. Putala, J. Reguli, M. Sališová, A. Sirota,  
P. Tarapčík

*Recenzenti:*

E. Klein, P. Magdolen, V. Milata, P. Schwendt, A. Sirota, Ľ. Varečka

*Šéfredaktor:* Anton Sirota

*Redakčná rada:*

Ivan Hnát, Klaudia Jomová, Mária Linkešová, Milan Melicherčík,  
Miroslav Prokša

Všetky príspevky boli recenzované.

Vydal: IUVENTA, Bratislava, 2008

Tlač: Vydavateľstvo STU v Bratislave

Náklad: 600 výtlačkov

Reg. č. MK SR 2552/2001

Vydané s finančnou podporou Ministerstva školstva SR. Nepredajné.  
Distribuuje IUVENTA a Slovenská komisia chemickej olympiády.

ISSN 1335 –8391

© Autori príspevkov

# O b s a h

## SÚŤAŽE V CHÉMII

### Súťažné úlohy chemickej olympiády v kategórii A

Študijné kolo

Úlohy z anorganickej a analytickej chémie (Anton Sirota)	156
Úlohy z fyzikálnej chémie (Ján Reguli)	164
Úlohy z organickej chémie (Andrej Boháč, Marta Sališová)	168
Úlohy z biochémie (Boris Lakatoš)	177
Praktické úlohy z analytickej chémie (Pavol Tarapčík)	180
Praktické úlohy z organickej syntézy (Martin Putala)	186

---

## PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE

Pri odmernom stanovení nestačí len dobre titrovať (Pavol Tarapčík)	192
---	-----

Adresy autorov a redakcie	.....	201
---------------------------	-------	-----

१०८३

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**45. ročník**

## **Súťažné úlohy v kategórii A**

### **Študijné kolo**

**Pre najvyššie triedy gymnázií  
a iných typov stredných škôl**



## ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 45. ročník – šk. rok 2008/09  
Študijné kolo

**Anton Sirota**

Medzinárodné informačné centrum MCHO, IUVENTA, Bratislava

---

Maximálne 18 bodov.  
Doba riešenia nie je obmedzená.

### Úvod

Úlohy z anorganickej a analytickej chémie sú v tomto školskom roku zamerané na znečisťovanie životného prostredia. Medzi hlavné typy znečistenia patria:

- Znečistenie vzduchu vypúšťaním určitých chemických látok do atmosféry. Medzi typické príklady patrí oxid uhoľnatý, oxid uhličitý, oxid siričitý a oxidy dusíka.
- Znečistenie povrchových vôd a presakovanie niektorých chemikálií do podzemných vôd.
- Kontaminácia pôdy vzniká buď znečistením povrchu pôdy, porušením zberných nádrží alebo predávkovaním pôdy niektorými priemyselnými hnojivami, prípadne chemikáliami z chemických postrekov.

V príprave na riešenie úloh CHO sa treba preto zamerať na tieto prvky a ich zlúčeniny: uhlík, dusík, fosfor, kyslík (ozón) a síra. Podrobnejšie si treba naštudovať prípravu, štruktúru a vlastnosti zlúčenín týchto prvkov s vodíkom, s kyslíkom a treba sa zamerať na kyslíkaté kyseliny uvedených prvkov. Pozornosť treba venovať písaniu elektrónových štruktúrnych vzorcov spomínaných zlúčenín, ktoré sa často označujú ako "Lewisove vzorce". V nich treba vyznačiť zaužívaným spôsobom jednoduché, dvojité a trojité väzby, ale aj voľné elektrónové páry a nespárené elektróny, ako aj náboje na jednotlivých atónoch, ak sú rôzne od nuly.

V súťažných úlohách sa bude zdôrazňovať reaktivita zlúčenín s atómami s rôznymi oxidačnými číslami, vrátane skupinových oxidačných čísiel. S tým súvisia aj acidobázické, manganometrické a jodometrické titrácie. Dôraz sa kladie na spätné titrácie. Budeme si všímať aj zrážacie reakcie a výpočet rozpustnosti málo rozpustných zlúčenín, vplyv  $pH$  na zrážanie niektorých zrazenín a s tým súvisiacim výpočtom  $pH$  vo vodných roztokoch slabých kyselín.

Ďalšie pojmy a veličiny, ktoré sa objavia v úlohách a treba ich vhodne aplikovať:

Atómové orbitály, hybridné orbitály, elektronegativita, typy väzieb, geometrický tvar častíc, izoelektrónové a izoštruktúrne zlúčeniny a ich Lewisove vzorce, výpočty s využitím konštánt kyslosti a zásaditosti, redoxné reakcie, redoxný potenciál, výpočet koeficientov v rovniciach redoxných reakcií, chemické rovnice v úplnom (stechiometrickom) tvare, chemické rovnice v iónovom tvare, vyjadrenie zloženia sústav, stochiometrické výpočty.

### **Odporúčaná literatúra**

1. Ľubovoľná vysokoškolská učebnica zo všeobecnej a anorganickej chémie a v nej jednotlivé časti o uvedených prvkoch.
2. Ľubovoľná vysokoškolská učebnica z analytickej chémie a v nej časti o uvedených typoch titrácií a výpočtoch  $pH$ .
3. J. Kandráč, A. Sirota, *Výpočty v stredoškolskej chémii*, učebnica pre 1. a 2. ročník SPŠCH, SPN, Bratislava, 1996.
4. A. Sirota, E. Adamkovič: *Názvoslovie anorganických látok*, SPN, Bratislava, 2003.

**Úloha 1 (9 b)**

Zemská atmosféra obsahuje asi 78 obj. % dusíka. Hoci živé organizmy sú závislé od prísunu dusíka, nedokážu ho čerpať priamo zo vzduchu. Dusík pozostáva z dvojatómových, veľmi stabilných molekúl, ktoré sa musia najprv rozštiepiť a premeniť na iné zlúčeniny dusíka, ktoré sú schopné viazať rastlinné a živočíšne organizmy. Tento proces sa nazýva fixácia dusíka. Našťastie, príroda si vie s týmto procesom poradiť v podstate dvomi spôsobmi.

Najdôležitejším spôsobom je premena dusíka na amoniak pôsobením určitého druhu baktérií, ktoré sa nachádzajú v pôde alebo v koreňoch istých rastlín. Oxidáciou sa môže amoniak alebo amónne soli meniť na iné zlúčeniny dusíka, pričom posledným členom tejto premeny sú dusičnany.

Štiepenie molekúl dusíka v zemskej atmosfére a následný vznik oxidov dusíka môže nastať aj v dôsledku búrkovej činnosti a lesných požiarov. Dažďami sa vzniknuté zlúčeniny dusíka splachujú do pôdy a následne sa vstrebávajú do rastlín. Tento druhý spôsob fixácie dusíka je v porovnaní s prvým len zlomkom z celkovej premeny atmosférického dusíka na zlúčeniny dusíka, ktoré potrebujú na svoj vývin rastliny, zvieratá a ľudia.

- 1.1. Nakreslite Lewisov vzorec molekuly dusíka.
- 1.2. Ak si predstavíme, že dva atómy dusíka v molekule  $N_2$  sa nachádzajú na osi x, napíšte, ktoré orbitály atómov dusíka sa podieľajú na tvorbe jednotlivých väzieb v molekule  $N_2$ .
- 1.3. Napíšte Lewisove štruktúrne vzorce dvoch častíc (molekúl alebo iónov), ktoré sú izoelektrónové a izoštruktúrne s molekulou dusíka.

Dusík sa vyznačuje tým, že jeho atómy majú v zlúčeninách oxidačné čísla od  $-III$  až po  $V$ . V kolobehu dusíka v prírode sú najvýznamnejšie zlúčeniny, v ktorých majú atómy dusíka oxidačné čísla  $-III$ ,  $0$ ,  $II$ ,  $IV$  a  $V$ .

- 1.4. Prekreslite si tabuľku do vášho riešenia a v tabuľke doplňte vzorce zlúčenín s príslušným oxidačným číslom:



Poradové číslo zľúčeniny	1	2	3	4	5
Oxidačné číslo atómu N	-III	-II	-I	0	I
Vzorec zľúčeniny					

Poradové číslo zľúčeniny	6	7	8	9
Oxidačné číslo atómu N	II	III	IV	V
Vzorec zľúčeniny				

**1.5.** Napíšte vzorec zľúčeniny, v ktorej sa nachádzajú:

- dva atómy dusíka s rôznymi oxidačnými číslami,
- tri atómy dusíka, pričom každý má iné oxidačné číslo,
- dva atómy dusíka v rozdielnom hybridnom stave. Označenie hybridného stavu priradte jednotlivým atómom dusíka.

Vzhľadom na to, že atómy dusíka majú v zľúčeninách viaceré oxidačné čísla, možno očakávať celý rad chemických reakcií, v ktorých sa mení oxidačné číslo atómu dusíka, ale aj takých, v ktorých zostane oxidačné číslo atómu dusíka nezmenené.

- 1.6. Vychádzajúc z číselného označenia zlúčenín v tabuľke, napíšte tri chemické rovnice takých chemických reakcií, v ktorých navzájom reagujú chemické látky s rôznym číselným označením.

Nasledujúca úloha je ľahká a vyžaduje si len trochu chemickej intuície a základné vedomosti z reaktivity zlúčenín dusíka, lebo bez určitého minima vedomostí nám žiadna intuícia nepomôže.

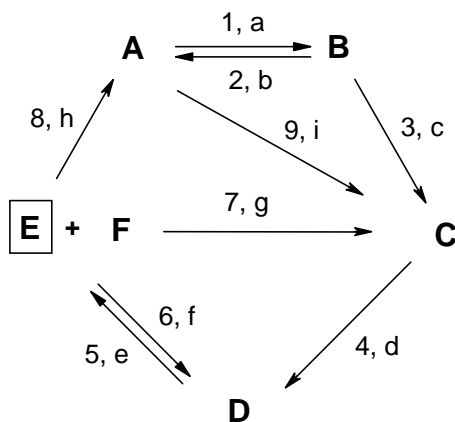
- 1.7. V nasledujúcej schéme sú veľkými písmenami označené bežné anorganické látky, ktoré obsahujú dusík. Jedna z nich je samotný dusík  $N_2$ . Zlúčeniny **E** a **F** sú kyslíkaté kyseliny dusíka.

Šípky v schéme predstavujú 9 chemických reakcií, v ktorých možno použiť ľubovoľné vhodné reaktanty a malými písmenami a – i sú označené reakčné podmienky. Reakciou 5 vznikajú látky **E** a **F**, avšak reakcie 6, 7 a 8 zahrňujú len látku **E**.

Úlohou je:

- napísať vzorce látok **A** až **F**,
- napísať chemické reakcie 1 až 9 a ku každej z nich uviesť aj reakčné podmienky a až i.

Schéma:



**Úloha 2 (9 b)**

V istom meste na Slovensku dostali žiaci gymnázia úlohu, aby v rámci SOČ navrhli novú metódu stanovenia sulfánu v odpadovej vode, vytekajúcej z miestneho chemického závodu. Bola to aktuálna úloha, lebo obyvatelia mesta sa v poslednom čase sťažovali na zápach v okolí výtoku odpadovej vody do rieky. Vzhľadom na to, že sulfán je jedovatý plyn, jeho prítomnosť vo vzduchu vyvoláva podráždenie očí a dýchacích ciest. Pri koncentrácii  $0,15 \text{ mg dm}^{-3}$  sulfán môže vyvolať vážne ochorenia očí a pri hodnotách nad  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  môže nastať kóma a kŕče, prípadne až smrť, ak sa postihnutému neposkytne včas lekárska pomoc. Samozrejme, že obsah sulfánu vo vzduchu výrazne ovplyvňuje jeho koncentrácia v odpadovej vode. Tá by nemala prekročiť hodnoty  $80 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Žiaci sa rozhodli, že pri zisťovaní koncentrácie sulfánu v odpadovej vode využijú zrážanie sulfidov v závislosti od *pH* roztoku. Učiteľ ich upozornil na zložitosť sústavy, ktorú predstavuje odpadová voda, a preto práca v rámci SOČ sa chápala len ako netradičný metodický prístup k riešeniu tohto problému. Žiaci s pomocou učiteľa museli urobiť niekoľko zjednodušení a riešiť problém za istých zidealizovaných podmienok.

Odobrali vzorku odpadovej vody spôsobom, ktorý určuje norma. Odpadovú vodu najprv prefiltrovali, aby sa odstránili prípadné tuhé nečistoty. Aby sa presvedčili, že všetky ťažké kovy sa vyzerajú ako sulfidy alebo hydroxidy a zachytili sa v retenčnej nádrži závodu, pridali k malému množstvu vody roztok NaOH. Nepozorovali však vylučovanie nejakých tuhých produktov. Voda zostala číra, o čom sa presvedčili s využitím tzv. Tyndallovho efektu. (Pozri poznámku na konci úlohy.) Preto pristúpili k samotnému stanoveniu.

Pri stanovení postupovali nasledovne:

Z prefiltrovanej odpadovej vody odmerali do banky presne  $1 \text{ dm}^3$ . Pridali  $20,00 \text{ cm}^3$  roztoku dusičnanu olovnatého s koncentráciou  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ , pričom sa voda mierne zakalila od vylúčeného sulfidu olovnatého. Potom k tejto zmesi pridali  $10,00 \text{ cm}^3$  roztoku zriedenej kyseliny chloristej ( $c = 5,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a vylúčená zrazenina sa pritom rozpustila.

K reakčnej zmesi pridávali z byrety po kvapkách roztok hydroxidu sodného s koncentráciou  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ . Zaregistrovali, (opäť využili Tyndallov efekt), že zrazenina sa začala vylučovať po pridaní  $5,10 \text{ cm}^3$  roztoku NaOH.

Z týchto experimentálnych údajov vypočítali koncentráciu  $\text{H}_2\text{S}$  v odpadovej vode. Uvedomovali si pritom, že sa dopustili určitých zjednodušení a výpočet urobili na základe predpokladu, že:

- roztok dusičnanu olovnatého neovplyvní v danom usporiadaní experimentu *pH* roztoku,
- v priebehu stanovenia nedochádza k úniku  $\text{H}_2\text{S}$  z reakčnej sústavy,
- výsledok neovplyvní, ak sa vzťah pre súčin rozpustnosti aplikuje aj na sústavu, v ktorej sa už objavila zrazenina,
- zanedbá sa objemová kontrakcia, t. j. platí aditivita objemov a výsledný objem roztoku je súčtom objemu odobratej odpadovej vody a objemov jednotlivých roztokov, ktoré sa do vody pridávali,
- sa podarilo presne zachytiť okamih, keď sa na konci stanovenia začal vylučovať z roztoku sulfid olovnatý,
- namiesto aktivít možno v tomto prípade použiť koncentrácie.

Úlohy:

- 2.1. Napíšte v iónovom tvare chemické rovnice, ktoré prebiehajú v reakčnej sústave po pridaní jednotlivých roztokov.
- 2.2. Na základe uvedeného experimentu vypočítajte koncentráciu sulfánu v odpadovej vode podobne, ako to urobili žiaci gymnázia.

Pomôcky:

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 5,80 \cdot 10^{-8}; \quad K_{a2}(\text{HS}^-) = 1,20 \cdot 10^{-15}; \quad K_s(\text{PbS}) = 3,16 \cdot 10^{-28};$$
$$M_r(\text{H}_2\text{S}) = 34,082.$$

Poznámky:

1. Tyndallov efekt spočíva v tom, že v roztokoch, ktoré nie sú číre, dochádza k rozptylu svetla na malých častočkách napr. zrazeniny. Ak sa takýto roztok,

pozorovaný spredu, ožiari zboku úzkym lúčom monochromatického svetla, pozorovateľ vidí lúč svetla prechádzajúci roztokom. Pri čírych roztokoch prechádzajúci svetelný lúč nevidno.

2. Žiaci obsadili v súťaži SOČ 1. miesto. Porota ocenila originalnosť riešenia, aj keď pripustila, že tato metóda stanovenia  $H_2S$  v odpadových vodách sa s veľkou pravdepodobnosťou neužije v praxi, lebo existuje celý rad už osvedčených metód kvantitatívneho stanovenia  $H_2S$  v roztokoch.

## ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 45. ročník – školský rok 2008/09  
Študijné kolo

### Ján Reguli

Katedra chémie PdF TU, Trnava

---

Maximálne 17 bodov.  
Doba riešenia nie je obmedzená.

### Úvod

V tomto školskom roku sa v úlohách chemickej olympiády z fyzikálnej chémie budeme venovať nasledovným oblastiam:

1. Fázové rovnováhy v dvojfázovej jednodzložkovej sústave.
2. Termodynamika sústav ideálneho plynu.
3. Elektrolýza.
4. Chemická kinetika reakcií 1. poriadku (predstavená najmä na reakciách často precvičovaných v študentských fyzikálnochemických laboratóriách).

### Odporúčaná literatúra

1. J. M. Lisý, L. Valko: *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie*, Alfa/SNTL, Bratislava, 1979.
  2. S. Biskupič, P. Kovařík, J. M. Lisý, L. Valko: *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I a II*, STU, Bratislava, 1996.
  3. P. W. Atkins: *Fyzikálna chémia*. Oxford/STU, Bratislava, 1999, (1. časť).
  4. Predchádzajúce ročníky chemickej olympiády v kategóriách A a F.
  5. [www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html](http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html) alebo [www.vscht.cz/eso](http://www.vscht.cz/eso).
-

**Úloha 1 (5 b)**

Do destilačnej banky s objemom 2 litre sme vložili kocky ľadu s hmotnosťou 100 g ( $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ). Banku sme uzavreli zábrusovou zátkou s trojcestným kohútom, pripojeným na vývevu a na manometer. Otvorili sme kohút smerom k výveve a odsali sme všetok vzduch. Kohút sme znovu uzavreli. Banku sme nechali stáť na stole dostatočne dlho nato, aby sa teplota v nej vyrovnala s teplotou laboratória ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Predpokladáme, že poznáte tlak a teplotu normálneho bodu varu vody.

**1.1.** Na akej hodnote sa ustálil tlak v banke pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ?

Pre tento výpočet ešte ponúkame údaje o štandardných tvorných entalpiách kvapalnej a plynnej vody pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(Predpokladajte, že hodnoty uvedených entalpií nezávisia od teploty.)

Banku sme následne vyhriali na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Predpokladajte, že vodná para sa správa ako ideálny plyn.

**1.2.** Na akej hodnote sa ustálil tlak v banke pri  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ?

**1.3.** Koľko gramov vody zostalo v banke pri teplote  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  k vapalnej?

**Úloha 2 (4,5 b)**

Jeden mól stavovo ideálneho dusíka (ktorého  $c_{\text{Vm}} = 5/2 R$ ) v uzavretej pevnej nádobe s objemom 15 litrov sme zohriali z  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**2.1.** Vypočítajte, ako sa zväčšila jeho vnútorná energia a entalpia.

**2.2.** Aké teplo sme dusíku dodali?

**2.3.** Na akú hodnotu sa zvýšil tlak dusíka?

Z nádoby sme pri  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  vypustili časť dusíka, aby sa tlak znížil na  $150 \text{ kPa}$ .

**2.4.** Koľko gramov dusíka sme z nádoby vypustili?  $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Úloha 3 (3 b)**

Elektrolýza je veľmi užitočný dej. Využíva sa pri pokovovaní, výrobe hliníka a získava sa ňou veľmi čistá meď. Rovnaký dej prebieha aj v prístroji na meranie množstva prejdeného náboja, v tzv. coulometri na meď. Prístroj tvoria dve medené elektródy ponorené do vodného roztoku modrej skalice (s prídavkom etanolu na zlepšenie vylučovania sa medi). Za dve hodiny prebiehajúcej elektrolýzy sa na katóde vylúčilo 0,358 g medi z roztoku modrej skalice ( $M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$ ).

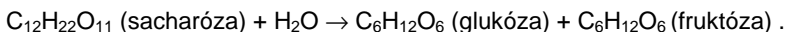
- 3.1. Aký náboj prešiel týmto roztokom?
- 3.2. Aký prúd prechádzal roztokom?
- 3.3. Zmenila sa koncentrácia roztoku modrej skalice?

Pre získavanie elektrolytickej medi sa navrhol elektrolyzér, pracujúci s prúdom 1560 A s účinnosťou 85 %. (V roztoku je tiež síran meďnatý.)

- 3.4. Vypočítajte výkon elektrolyzéra (v kg kovu za hodinu).

**Úloha 4 (4,5 b)**

V laboratóriu pri teplote 25 °C sme v 50 ml odmernej banke rozpustili 10 g sacharózy ( $M = 342,03 \text{ g mol}^{-1}$ ) vo vode. Pridali sme 50 ml roztoku HCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Polarimetricky sme sledovali priebeh „inverzie sacharózy“ – rozkladu sacharózy na glukózu a fruktózu. Svoj názov táto reakcia získala z toho dôvodu, že sa pri nej pôvodne „pravotočivý“ roztok sacharózy zmení na „ľavotočivý“ roztok zmesi glukózy a fruktózy. Je to reakcia prvého poriadku (katalyzovaná  $\text{H}^+$  iónmi), napriek tomu, že ide o bimolekulovú reakciu



- 4.1. Aká je počiatočná koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)



- 4.2.** Prečo rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie sacharózy (t. j. prečo je to reakcia prvého poriadku)?

Počiatočný uhol otočenia roviny polarizovaného svetla v polarimetrickej rúrke s dĺžkou 20 cm mal hodnotu  $\alpha_0 = 13,15^\circ$  a po 40 minútach klesol na  $\alpha_t = 10,45^\circ$ . Po prebehnutí reakcie do konca (čo sme dosiahli zahriatím časti reakčnej zmesi tri štvrté hodiny na  $70^\circ\text{C}$ ) bol uhol otočenia  $\alpha_\infty = -4,05^\circ$ . Uhol otočenia roviny polarizovaného svetla je priamo úmerný koncentrácii opticky aktívnych látok, preto si v rýchlostnej rovnici môžeme za pomer koncentrácií sacharózy dosadiť

$$\frac{C_{0A}}{C_A} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

- 4.3.** Aká je hodnota rýchlostnej konštanty inverzie sacharózy pri  $25^\circ\text{C}$ ?

## ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 45. ročník – šk. rok 2008/09  
Študijné kolo

**Marta Sališová a Andrej Boháč**

Katedra organickej chémie PRIF UK, Bratislava

---

Maximálne 17 bodov.  
Doba riešenia nie je obmedzená.

V tomto ročníku sa zameriame na organickú syntézu predovšetkým karboxylových kyselín a ich derivátov alebo prekursorov. Preštudujte si preto predovšetkým nukleofilné substitúcie halogénderivátov a alkoholov, elektrofilné reakcie aromatických zlúčenín, nukleofilné adície karbonylových zlúčenín vrátane kondenzačných a polymerizačných reakcií (aldolová, Claisenova, Perkinova kondenzácia) Michaelove adície, ale aj Dielsove-Alderove reakcie, reakcie Grignardových činidiel, Beckmannov prešmyk, laktámy, laktóny, oxidačné a adičné reakcie a pod. Budeme sa zaoberať izomérou a jednoduchými problémami stereochemie. Pri dôkaze štruktúry využijeme dôkazové reakcie jednotlivých typov organických zlúčenín a jednoduché IČ a NMR spektrá. Predpokladáme znalosť názvoslovia organických zlúčenín, vrátane chirálnych.

### Odporúčaná literatúra

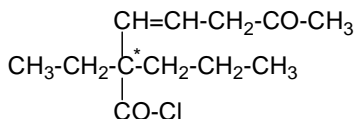
1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. P. Hrnčiar: *Organické chémie*, SPN, Bratislava, 1990.
3. J. Kováč, S. Kováč, Ľ. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémie 1 a 2*, Alfa, Bratislava, 1992.
4. P. Zahradník, M. Kollárová: *Prehľad chémie 2*, SPN, Bratislava, 2002.
5. P. Elečko a spol.: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, UK, Bratislava, str. 69-118, 1999.
6. P. Hrnčiar a spol.: *Organická chémie v príkladoch*, UK, Bratislava, 1998.

7. M. Sališová: *Chemické rozhľady*, 2/1 (2000) 17-22 a 4/1 (2000) 12-21.  
3 (2001) 10-20 a 4 (2001) 11-22; 3 (2002) 14-24 a 4 (2002) 12-21;  
3-4 (2003) 167-176 a 197-204; 3 (2004) 165-170 a 187-192;  
4 (2004) 217-225, 3 (2005) 171-176, 4 (2005) 237-241.
8. M. Sališová: *Chemická olympiáda*, 36. ročník, 1. str. 21-27, 1999/2000.
9. V. Milata, P. Segľa: *Spektrálne metódy v chémii*, STU, Bratislava, 2004.
10. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulyovej spektroskopie*, STU, Bratislava 2007.
11. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN, Bratislava, 2004.
12. L. Kremžárová, M. Malík, M. Sališová: Stereochémia organických zlúčenín, *Biológia, ekológia, chémia*, 7 (2), str. 10-15, 2002.
13. L. Kremžárová, M. Malík, M. Sališová, A. Boháč: Chiralita organických zlúčenín a biologická aktivita stereozomérov, *Biológia, ekológia, chémia*, 9 (4) str. 5-13, 2004.
14. Pozri: <http://schs.chf.stuba.sk>: Pedagogika. Názvoslovie... M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, PRIF UK, Bratislava, 2002. (Nová adresa: <http://www.schems.sk>)

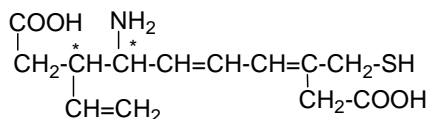
### Úloha 1 (0,56 b)

Pomenujte substitučným názvoslovím zlúčeniny **a** až **d** a pri chirálnych zlúčeninách vyznačte hviezdičkou stereogénne centrum.

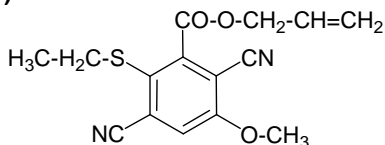
**a)**



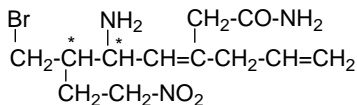
**b)**



c)



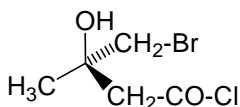
d)



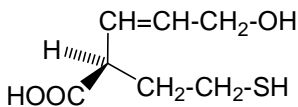
## Úloha 2 (0,28 b)

Pomenujte dané zlúčeniny **a**, **b** aj s uvedením konfigurácie (**R** alebo **S**).

a)



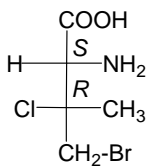
b)



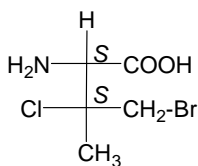
## Úloha 3 (1,26 b)

Rozhodnite, ktoré zo zlúčenín **a** až **d** sú enantioméry, diastereo-izoméry, konštitučné izoméry, alebo nie sú navzájom izomérne zlúčeniny. Pomenujte zlúčeniny **a** až **d** aj s uvedením konfigurácie. (Najprv napíšte ku každému stereogénnemu centru správny deskriptor *R* alebo *S*).

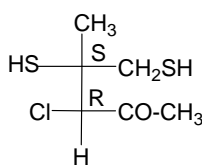
a)



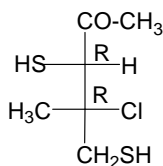
b)



c)



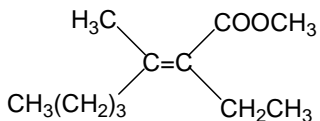
d)



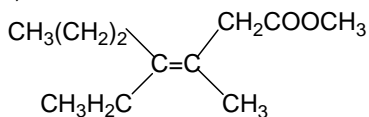
**Úloha 4 (0,28 b)**

Napíšte systémové názvy uvedených esterov nenasýtených kyselín (s využitím deskriptorov *E* resp. *Z*).

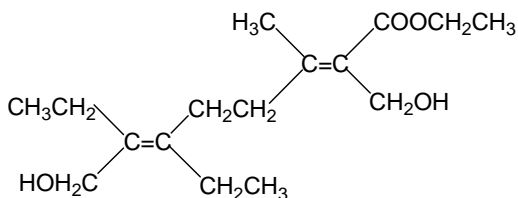
a)



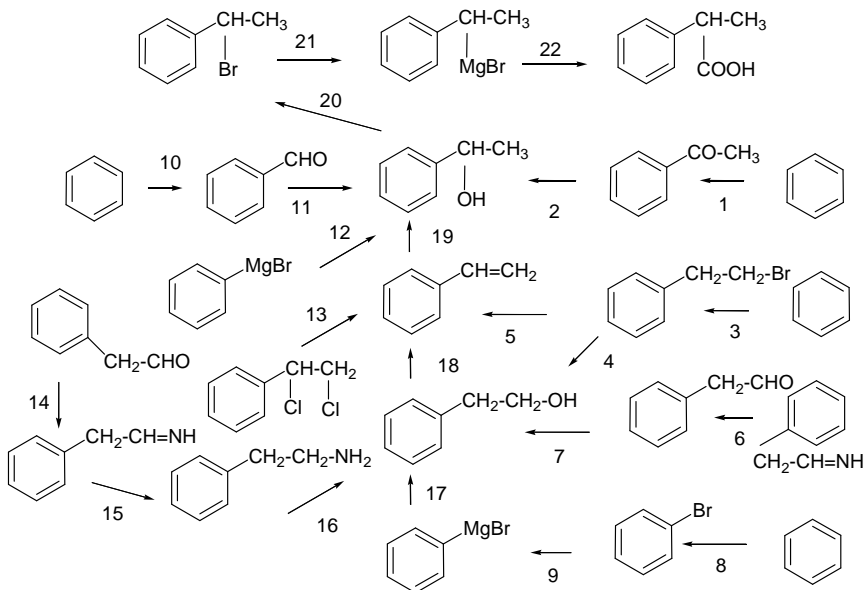
b)

**Úloha 5 (0,28b)**

Napíšte systémový názov uvedeného nenasýteného esteru (s využitím deskriptorov *E* resp. *Z*)

**Úloha 6 (3,08 b)**

V schéme uvedenej na ďalšej strane nahraďte čísla 1 až 20 za reaktanty a reakčné podmienky.



### Úloha 7 (3,36 b)

Chemik Emil pripravil štyri izoméne estery sumárneho vzorca  $C_{10}H_{12}O_2$ . Pri syntéze všetkých štyroch esterov využil ako východiskovú zlúčeninu styrén a podľa potreby ďalšie reaktanty. Po predestilovaní produktov dal zmerať ich  $^1H$  NMR spektrá a bol veľmi spokojný, lebo potvrdzovali navrhnuté štruktúry. Vyriešte syntézu jednotlivých esterov a priradte hodnoty NMR signálov príslušným atómom vodíka. Len jeden z esterov bol chirálny a vznikol ako racemická zmes. Napíšte 3D vzorce oboch enantiomérov.

#### Ester 1

Emil využil: styrén, metanol,  $CO_2$ , horčík, HBr,  $H_2O_2$  a zriedenú  $H_2SO_4$ .

Esteru 1 priradil nasledovné  $^1H$  NMR spektrum ( $\delta$ ).

2.62 (t, 2H,  $CH_2$ ), 2.95 (t, 2H,  $CH_2$ ), 3.63 (s, 3H,  $CH_3$ ), 7.25 (m, 5H, Ph).

**Ester 2**

Emil využil: styrén, chlorid kyseliny octovej, HBr, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a NaOH.

Esteru 2 priradil nasledovné <sup>1</sup>H NMR spektrum (δ):

2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,90 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.28 (t, 2H, CH<sub>2</sub>) , 7.26 (m, 5H, Ph).

**Ester 3**

Emil využil: styrén, etanol, HBr, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH a kyselinu chrómovú.

Esteru 3 priradil nasledovné <sup>1</sup>H NMR spektrum (δ):

1.21 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (q, 2H, CH<sub>2</sub>) , 7.29 (m, 5H, Ph)

**Ester 4**

Emil využil: styrén, chlorid kyseliny octovej, H<sub>2</sub>O a katalytické množstvo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Esteru 4 priradil nasledovné <sup>1</sup>H NMR spektrum (δ):

1.52 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.83 (q, 1H, CH) , 7.32 (m, 5H, Ph).

**Úloha 8 (1,4 b)**

Najznámejšou syntézou kyseliny škoricovej (3-fenylpropénovej) je Perkinova kondenzácia z benzaldehydu a anhydridu kyseliny octovej. Napíšte reakčnú schému uvedenej reakcie s použitím vhodnej bázy.

- Vašou úlohou však bude navrhnuť prípravu kyseliny 3-fenyl-2-metylpropénovej. Najjednoduchšie by bolo aj v tomto prípade využiť analogickú reakciu s anhydridom kyseliny propánovej. Napíšte reakčnú schému.
- Predstavte si, že sa minul všetok anhydrid kyseliny propiónovej aj kyselina propiónová, z ktorej by sa dal jej anhydrid najľahšie pripraviť. Vedeli by ste si pomôcť, keby Vám kolega ponúkol na prípravu kyseliny propionovej a jej anhydridu ako východiskovú látku **butanón**?
- Vedeli by ste si pomôcť, keby Vám kolega ponúkol na prípravu 3-fenyl-2-metylpropénovej kyseliny propionitril (**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN**) ?

**Úloha 9 (0,56 b)**

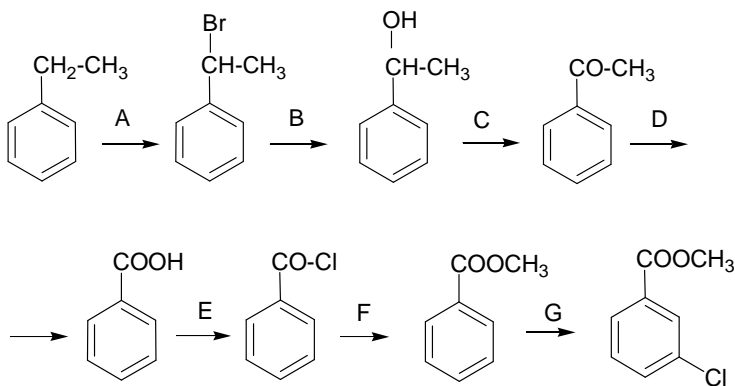
Navrhňte syntézu propylesteru kyseliny 2-metyl-3-oxopentánovej, ak ako jedínú východiskovú organickú zlúčeninu máte k dispozícii propán-1-ol. Všetky ostatné anorganické zlúčeniny máte k dispozícii, potrebné deriváty organických zlúčenín si musíte vyrobiť z propán-1-olu.

**Úloha 10 (0,42 b)**

Chemik Emil zabudol označiť skúmavky s cyklohexanolom a cyklohexanónom a cyklohexán karboxylovou kyselinou. Poradte mu chemické reakcie, ktorými sa vizuálne presvedčí, v ktorej skúmavke je ketón, v ktorej alkohol a v ktorej karboxylová kyselina.

**Úloha 11 (0,98 b)**

V nasledovnej schéme nahradte písmená reaktantmi a reakčnými podmienkami.

**Úloha 12 (1,4 b)**

Akými reakciami by ste vedeli pripraviť kyselinu butánovú:

- z kyseliny propánovej,
- z 1-brómetánu.



**Úloha 13 (1,82 b)**

Navrhňte syntézu:

- kyseliny 3-fenylpropánovej, ak máte k dispozícii benzylalkohol a dietyléster kyseliny malónovej a anorganické činidlá,
- kyseliny 3-(cyklohex-3-én-1-yl)propénovej, ak máte k dispozícii 1,3-butadién, acetón, propenál, NaOH, I<sub>2</sub> a HCl,
- kyseliny 2-fenyl-2-hydroxypropánovej, ak máte ako východiskové zlúčeniny k dispozícii benzén, acetylchlorid, KCN a potrebné anorganické činidlá,
- 2-oxocyklopentánkarboxylovej z dietylésteru kyseliny hexándiovej.

**Úloha 14 (0,98 b)**

- Navrhňte dve rôzne prípravy alanínu (kyseliny 2-aminopropánovej).
- Napíšte štruktúru dipeptidu pripraveného z alanínu.

**Úloha 15 (0,35 b)**

Napíšte, aký tripeptid vznikol pri reakcii glycínu (kyseliny aminooctovej), alanínu (kyseliny 2-aminopropánovej) a cysteínu (kyseliny 2-amino-3-hydroxypropánovej), ak viete, že zostala voľná aminoskupina cysteínu a voľná karboxylová skupina alanínu.

*Poznámky a vysvetlivky:*

Autorské riešenie je často len jedno z možných riešení, a preto treba uznať všetky logické riešenia.

Me = metyl (CH<sub>3</sub>-)

Ph = fenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-)

Et = etyl (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-)

Ac = acetyl (CH<sub>3</sub>CO )

Pr = propyl (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)

vinyl = etenyl (CH<sub>2</sub>=CH-)

**Doplňkové úlohy (nehodnotia sa)**

- a) Navrhните syntézu 3-nitroacetofenónu z benzénu.
- b) Navrhните prípravu 4-metoxybenzaldehydu z metoxybenzénu (anizolu).
- c) Napíšte reakčnú schému bázicky katalyzovanej aldolovej kondenzácie 3-nitroacetofenónu so 4-metoxybenzaldehydom a produkt **A** pomenujte.
- d) Napíšte oba (**E** aj **Z**) izoméry zlúčeniny **A**.
- e) Ako by ste 4-metoxybenzaldehyd rozlíšili pomocou  $^1\text{H}$  NMR spektier (stačí uviesť približnú polohu dvoch charakteristických signálov (chemický posun) Aká by bola ich multiplicita?)
- f) Koľko signálov by ste pozorovali v aromatickej oblasti  $^1\text{H}$  NMR spektra 4-metoxybenzaldehydu? Aká by bola ich multiplicita?
- g) Ako by ste 3-nitroacetofenón rozlíšili pomocou  $^1\text{H}$  NMR spektier (stačí uviesť približnú hodnotu chemického posunu, charakteristického pre 3-nitroacetofenón). Aká by bola jeho multiplicita?
- h) Koľko signálov by ste pozorovali v aromatickej oblasti  $^1\text{H}$  NMR spektra 3-nitroacetofenónu? Aká by bola ich multiplicita?
- i) Predpokladajte, že by vám zo skúmaviek odpadli štítky, ktoré označovali, v ktorej sa nachádza 4-metoxybenzaldehyd a v ktorej 3-nitroacetofenón. Akými jednoduchými testami by ste problém vyriešili? Napíšte schémy dôkazových reakcií a ako sa dôkaz prejaví.
- j) Po Michaelovej adícii KCN na zlúčeninu **A** vznikla zlúčenina **B**, ktorá po bázickej hydrolýze a okyslení produktu poskytla **kyselinu C** – 2-(4-metoxyfenyl)-4-(3-nitrofenyl)-4-oxobut-2-énová. Vyriešte.

## ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 45. ročník – šk. rok 2008/09  
Študijné kolo

**Boris Lakatoš**

Oddelenie biochémie a mikrobiológie, FChPT STU, Bratislava

---

Maximálne 8 bodov.

Doba riešenia nie je obmedzená.

### Úvod

Tento rok sú úlohy v biochemickej časti chemickej olympiády zamerané na metabolické dráhy vedúce k syntéze **ATP** – adenozin 5'-trifosfátu.

ATP je multifunkčný nukleotid, ktorého najdôležitejšou úlohou je prenos chemickej energie v metabolizme bunky. Energia sa uvoľňuje pri hydrolytickom štiepení molekuly kyseliny trihydrogénfosforečnej z nukleotidu ATP. Takto získaná energia je väčšia ako pri hydrolýze iných typov zlúčenín, preto ATP nazývame **makroergickou zlúčeninou** a **makroergickú väzbu** označujeme vlnovkou (nie je to špeciálny typ väzby, je to obyčajná kovalentná väzba a vlnovkou zdôrazňujeme len jej energetický význam).

ATP je produkovaný ako zdroj energie v priebehu takých procesov, ako je **fotosyntéza** alebo **bunková respirácia**, ale ATP je využívaný (spotrebovaný) aj mnohými enzýmami a bunkovými procesmi pri biosyntetických reakciách, pohybe a delení buniek. Pri prenose signálov v signálnych dráhach slúži ATP ako substrát pre enzýmy fosforylujúce proteíny a lipidy, ale je tiež využívaný adenylátcyklázou – enzýmom, ktorý ho premieňa na cyklický AMP (adenozin monofosfát). ATP je taktiež zabudováva do nukleových kyselín účinkom polymeráz v procesoch replikácie a transkripcie DNA.

Pre úspešné zvládnutie úloh si treba naštudovať nasledujúce oblasti: metabolické dráhy vedúce k produkcii ATP – hlavne glykolýza, citrátový (Krebsov) cyklus, oxidácie mastných kyselín, dýchací reťazec, oxidačná fosforylácia.

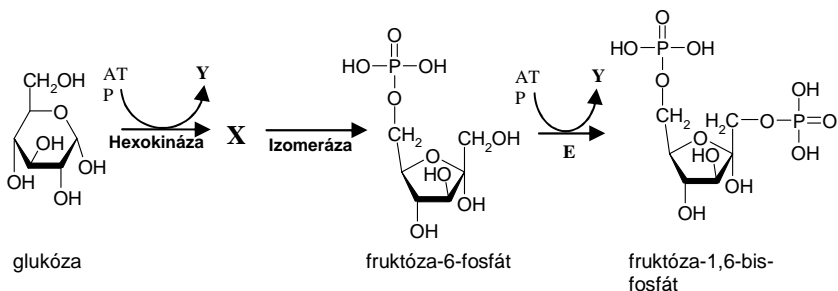
### Odporúčaná literatúra

1. J. Čársky, J. Kopřiva: *Chémia pre 3. ročník gymnázií*, SPN, Bratislava, 2004.
2. B. Škárka, V. Szemes: *Biochémia – stredoškolská učebnica*, PROMP, Bratislava, 2005.
3. M. Ferenčík, B. Škárka, M. Novák, L. Turecký: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.
4. R. K. Murray a spol.: *Harperova biochemie*, 4. české vydanie, Vydavateľstvo H & H, 2002.

### Úloha 1 (5 b)

Bunky môžu ako zdroj energie využiť sacharidy, triacylglyceroly a tiež aminokyseliny. Najpohotovejším zdrojom energie pre bunky sú sacharidy a najmä glukóza, ktorá je katabolizovaná viacerými dráhami. Najvýznamnejšou z nich je **glykolýza**, ktorá je pre niektoré typy buniek aj jedinou dráhou získavania energie vo forme ATP.

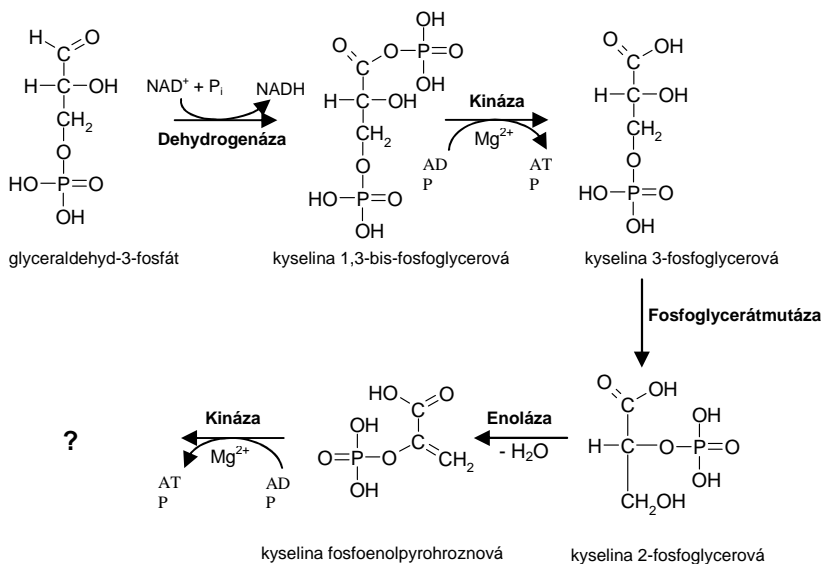
Nasledujúca schéma reprezentuje prvú fázu glykolýzy – fázu „investovania“ energie, v ktorej dochádza účinkom **hexokinázy** ku aktivácii glukózy za súčasnej spotreby jednej molekuly ATP a vzniku molekuly **Y** a kľúčového metabolitu glykolýzy **X**. Ďalším krokom je premena **X** na fruktóza-6-fosfát a následne účinkom enzýmu **E** pri spotrebe ďalšej molekuly ATP na fruktóza-1,6-bis-fosfát (fruktóza-2P).



- a) Pomenujte metabolit **X** a nakreslite jeho chemickú štruktúru (v Hawortovej projekcii).
- b) Uveďte celý názov metabolitu **Y** a enzým **E** zaradte do triedy podľa klasifikácie enzýmov.

V ďalšom priebehu glykolýzy sa účinkom **aldolázy** molekula fruktóza-2P premieňa na dve molekuly glyceraldehyd-3-fosfátu resp. na jeho izomér dihydroxyacetón-fosfát.

Nasledujúca schéma reprezentuje pokračovanie glykolýzy, známej ako fáza získavania energie:



- c) Doplňte chemickú štruktúru a názov metabolitu označeného v schéme znamienkom „?“
- d) Aký je čistý energetický zisk glykolýzy vo forme ATP, ktorý pripadá na jeden mol glukózy?

- e) Vypočítajte, koľko gramov glukózy musí vstúpiť do glykolýzy, aby sa touto metabolickou dráhou získal jeden mol ATP. Molová hmotnosť glukózy je  $180 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2 (3 b)

Predpokladajte, že priemerný, asi 75 kg vážiaci dospelý muž denne spotrebuje 8235 kJ energie. Ak by sa energia na jeho aktivity získavala z ATP, koľko gramov ATP by musel jeho organizmus vyprodukovať za deň?

Za predpokladu, že na vytvorenie potrebného množstva ATP sa využila len glukóza, vypočítajte jej množstvo v gramoch (s toleranciou  $\pm 20 \text{ g}$ ). Berte do úvahy, že jeden mol glukózy po úplnej oxidácii poskytne 2881 kJ a na tvorbu jedného molu ATP ( $M_r = 500 \text{ g/mol}$ ) treba 30,5 kJ, pričom z oxidácie glukózy môže byť na syntézu ATP použitých len 40 % energie.

## **PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE**

Chemická olympiáda – kategória A – 45. ročník – šk. rok 2008/09  
Študijné kolo

**Pavol Tarapčík**

Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

---

Maximálne 25 bodov.  
Doba riešenia nie je obmedzená.

### **Úvod**

Praktická činnosť v študijnom kole je zameraná na nácvik činností pri odmernej analýze. Ďalej sa treba zamerať na pochopenie jednotlivých javov prebiehajúcich pri takejto činnosti.

Na základe výsledkov praktického merania treba vypočítať požadovaný výstupný údaj, ktorým je spravidla koncentrácia alebo množstvo istej látky vo vzorke. Zároveň treba uvádzať a používať namerané a vypočítané hodnoty korektným spôsobom. Treba sa preto venovať aj práci s číslami. Pri práci si treba viesť laboratórny denník.

V denníku si poznačte:

- podrobne všetky prípravné výpočty,
- potrebné tabuľkové hodnoty,
- chemické základy (rovnice) merania a súvisiacich javov,
- postup pri práci,
- pozorovania a namerané hodnoty,
- úplné výpočty a vypočítané výsledky,
- odpovede na sprievodné otázky.

V príprave na praktické úlohy v kategórii A si preštudujte všeobecné základy odmernej analýzy, t. j. postupy merania hmotnosti a objemu, techniku práce s odmerným sklom, chemické reakcie, ktoré možno využiť v tejto oblasti a spôsoby určovania bodu ekvivalencie. Zamerajte sa na chemické reakcie,

ktoré sa využívajú pri hlavných typoch odmernej analýzy a na referenčné (základné) látky. Tieto informácie nájdete v učebniciach a príručkách analytickej chémie.

Spôsoby, ako možno získať výsledky odmerných stanovení, sú uvedené v odporúčanej literatúre [1-4]. V zbierke úloh z analytickej chémie [4] možno nájsť (kap. 8) jednotlivé typy postupov a spôsoby, ako možno spracovať výsledky stanovení, ako aj zásady zaokrúhľovania výsledkov, získaných pri analytických výpočtoch.

Na uvedenej webovej stránke [5] sú v elektronickej forme mnohé príklady. Pri riešení tejto praktickej úlohy vás môže inšpirovať aj článok uverejnený v tomto čísle Chemických rozhľadov (str. 192), v ktorom sa podrobnejšie venuje pozornosť priamemu volumetrickému stanoveniu uhlíčitánov (priama titrácia).

### Odporúčaná literatúra

1. M. Čakrt a spol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, Alfa, 1989.
2. Projekt VIZLAB, ktorý obsahuje mnoho užitočných informácií o práci v analytickom laboratóriu, je dostupný na stránke <http://www.analytika.sk>
3. J. Garaj, Z. Hladký, J. Labuda: *Analytická chémia I*, Bratislava, STU, 1996.
4. P. Tarapčík a spol.: *Zbierka príkladov z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 1995.
5. Skriptá z Analytickej chémie I a II, Bratislava, STU, 1996, upravené do elektronickej podoby sú k dispozícii na webovej stránke Ústavu analytickej chémie FCHPT STU <http://www.chtf.stuba.sk/kalch/eAC.php>. Na tejto stránke je zároveň aj elektronická forma zbierky príkladov z analytickej chémie.



## Praktická úloha

### Stanovenie obsahu uhličitanu sodného v komerčnom preparáte

Komerčný uhličitan sodný nie je čistou chemikáliou, ale je zmesou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$  alebo  $\text{NaOH}$  a môže obsahovať aj kryštálovú vodu a vlhkosť. Pretože  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  je „soľou“, ktorú možno odvodiť od silnej zásady  $\text{NaOH}$  a slabšej kyseliny  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , bude sa uhličitanový anión pri reakciách so silnými kyselinami správať ako zásada. To možno využiť pri odmernom stanovení uhličitanov pomocou roztoku silnej kyseliny. Stanovenie sa môže urobiť dvoma spôsobmi, a to priamou titráciou alebo spätnou titráciou. V našej praktickej úlohe použijeme na stanovenie uhličitanu spätnú titráciu.

### **Stanovenie uhličitanu sodného spätnou titráciou**

#### Princíp

K stanovovanému roztoku vzorky sa pridá v nadbytku štandardný roztok kyseliny sírovej a nezreagovaná kyselina sa stitruje štandardným roztokom hydroxidu sodného. Pri tejto spätnej titracii sa používa ako indikátor fenolftaleín.

#### Roztoky

Pri práci budete potrebovať čerstvo prevarenú a ochladenú destilovanú vodu. Pripravte si jej asi 1,5 až 2 dm<sup>3</sup>.

K dispozícii máte roztoky hydroxidu sodného a kyseliny sírovej so známou, avšak len približnou koncentráciou, a preto musíte roztoky štandardizovať, t. j. stanoviť v nich presnú koncentráciu  $\text{NaOH}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ako základnú látku využijeme pritom tuhý hydrogenuftalan draselný. Pomocou neho určíme presnú koncentráciu roztoku  $\text{NaOH}$  a pomocou tohto roztoku stanovíme presnú koncentráciu roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### *Otázky:*

- *Prečo je pre toto stanovenie vhodným indikátorom fenolftaleín?*

- *Prečo treba pri tomto stanovení (spätnej titracii) použiť prevarenú vodu?*
- *Čo je to základná látka a aké má mať vlastnosti?*

Štandardizácia roztoku NaOH s približnou koncentráciou 0,1 mol dm<sup>-3</sup>

Do titračnej banky (250 cm<sup>3</sup>) navážte presne také množstvo hydrogenftalanu draselného, aby spotreba pri titracii bola asi  $\frac{3}{4}$  objemu použitej byrety. Pridajte asi 50 cm<sup>3</sup> prevarenej destilovanej vody a 2 kvapky indikátora fenolftaleínu. Titrujte s roztokom NaOH do prvého fialového sfarbenia, ktoré vydrží asi pol minúty. Zaznačte si spotrebu roztoku NaOH. Stanovenie opakujte najmenej trikrát.

- a) Vypočítajte množstvo hydrogenftalanu draselného potrebné na jednotlivú titráciu. Výpočet odovzdajte.
- b) Z priemernej spotreby roztoku NaOH vypočítajte v ňom presnú koncentráciu NaOH.

*Otázka:*

- *Prečo po dlhšej dobe státia vymizne sfarbenie fenolftaleínu v roztoku kyseliny presne stitrovanom roztokom zásady?*

Štandardizácia roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s približnou koncentráciou 0,1 mol dm<sup>-3</sup>

Do titračnej banky s objemom 250 cm<sup>3</sup> odpipetujte 10,00 cm<sup>3</sup> roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s približnou koncentráciou, zriedte ho s približne 50 cm<sup>3</sup> prevarenej destilovanej vody a pridajte 2 kvapky indikátora fenolftaleínu. Roztok titrujte štandardným roztokom NaOH do farebnej zmeny, ako je uvedené vyššie. Stanovenie opakujte najmenej trikrát.

- c) Z priemernej spotreby vypočítajte presnú koncentráciu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v roztoku.

*Otázka:*

- *Ako by ste niekomu podrobne opísali postup správneho pipetovania?*

Titrácia neznámej vzorky:

Do titračnej banky navážte presne také množstvo vzorky, ktoré je ekvivalentné  $15,0 \text{ cm}^3$  štandardného roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pridajte  $25,0 \text{ cm}^3$  štandardného roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $50 \text{ cm}^3$  prevarenej destilovanej vody. Potom roztok povarte (5 minút). Ochlaďte banku tečúcou vodovodnou vodou alebo vo veľkej nádobe so studenou vodou. Pridajte 2 kvapky indikátora a titrujte štandardným roztokom  $\text{NaOH}$ . Podľa veľkosti skutočnej spotreby odmerného roztoku upravte navažované množstvo vzorky pre ďalšie opakované merania.

- d) Vypočítajte množstvo vzorky potrebné pre jednotlivú titráciu.
- e) Vypočítajte obsah (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vo vzorke. Experiment zopakujte najmenej trikrát a vypočítajte výslednú priemernú hodnotu.

Otázky:

- Čo pre chemika znamená, ak sa v postupe uvádza: „pridajte  $25,0 \text{ cm}^3$  roztoku a čo by znamenalo, keby bolo uvedené: "pridajte  $25 \text{ cm}^3$ “?
- Čo sa dosiahne povarením roztoku vzorky po pridaní nadbytku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

*Poznámka:* Ak má vaša byreta celosklený kohút, po práci ho rozoberte, dôkladne umyte destilovanou vodou (pH papierikom skontrolujte reakciu na vlhkom povrchu) a po vysušení filtračným papierom namastite zábrusovú plochu kohúta vhodnou vazelínou. Kohút opatrne poskladajte.

Otázka:

- *Prečo treba po tejto titrácii urobiť takéto opatrenie?*

## **PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ SYNTÉZY**

Chemická olympiáda – kategória A – 45. ročník – šk. rok 2008/09  
Študijné kolo

**Martin Putala, Anna Kicková**

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského  
v Bratislave

---

Maximálne 15 bodov. Doba riešenia nie je obmedzená.
--

### **Úvod**

Úlohy z organickej syntézy v praktickej časti tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na redukčné reakcie, jedny zo základných typov reakcií využívaných v organickej syntéze. Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti z izolácie, čistenia (ako sú extrakcia, destilácia, filtrácia za zníženého tlaku, kryštalizácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (ako sú tenkovrstvová chromatografia, dôkazové reakcie).

### **Odporúčaná literatúra**

1. Ľubovoľná príručka organickej syntézy, napr. P. Elečko, M. Mečiarová, M. Putala, M. Sališová, J. Šraga: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, 2. nezmenené vyd., Bratislava, Univerzita Komenského, 1998, ISBN 80-223-1274-6.

### **Hydrogenácie organických zlúčenín**

Ako redukčné činidlá sa v organickej syntéze najčastejšie používajú: vodík v prítomnosti katalyzátora (napr. Pt, Pd, Ni), komplexné hydridy (napr.  $\text{LiAlH}_4$  a  $\text{NaBH}_4$ ), samotné hydridy (alány, borány, stanány, silány a ďalšie), kovy pri vhodnom  $pH$  (napr. Zn, Fe, Sn) a zlúčeniny prvkov v nižšom oxidačnom stupni (napr.  $\text{SnCl}_2$ , siričitany, tiosírany) a iné (napr. hydrazín,

kyselina mravčia, izopropylalkohol). Redukcia elektrickým prúdom sa z preparatívneho hľadiska využíva zriedkavejšie.

V praxi je zaujímavá selektívna redukcia zložitých organických zlúčenín obsahujúcich viacero funkčných skupín, kde je dôležitý správny výber činidla, aby došlo k redukcii len jednej zo skupín (chemoselektívna redukcia). Pre prípravu liečiv sú dôležité tiež stereoselektívne redukcie, kde redukciami v prítomnosti chirálneho katalyzátora vzniká prednostne jeden stereoisomér produktu (za objavy v tejto oblasti bola udelená Nobelova cena za chémiu v roku 2001).

## Príprava hydrochloridu anilínu

### *Materiál a chemikálie:*

Trojhrdlová banka s guľatým dnom 250 ml, banky s guľatým dnom 100 a 250 ml, kadička 100 ml, teplomer, spätný chladič, hadice, stojany, svorky, lapáky, varič, vodný kúpeľ, varné kamienky, 2 odmerné valce 10 a 25 ml, Pasteurova pipeta so savičkou, Büchnerov lievnik, odsávací banka, gumová manžeta, filtračný papier, špachtľa, oddeľovací lievnik so sklenenou zátkou, Liebigov chladič, sklenená tyčinka, ochranné okuliare, alobal, vodná výveva, konc. HCl, etanol, metanol, dietyléter,  $\text{SnCl}_2$  alebo  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nitrobenzén, 5 % vodný roztok NaOH, ľad.

### *Materiál a chemikálie pre dôkazovú reakciu:*

Kadička 50 ml, 2 skúmavky, odmerný valec 5 ml, ľadový kúpeľ, konc. HCl, 5 % vodný roztok NaOH,  $\text{NaNO}_2$ , 2-naftol.

### Postup:

Do 250 ml trojhrdlovej (príp. aspoň dvojhrdlovej) banky s guľatým dnom s 24 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (alebo 20 g  $\text{SnCl}_2$ ), upevnenej na stojane, prilejeme 8 ml etanolu a 20 ml koncentrovanej HCl, premiešame a vhodíme varný kamienok. Na banku nasadíme spätný chladič, ktorý upevníme druhým

lapákom a zapojíme chladenie (s prúdením vody vzostupne). Cez druhé hrdlo banky ponoríme do reakčnej zmesi teplomer. Obsah banky zahrejeme tak, aby sa v reakčnej zmesi dosiahla teplota 60 až 70 °C. Vypneme zahrievanie a bočným hrdlom prikvpkávame Pasteurovou pipetou 2,0 ml nitrobenzénu (striedame prikvpkávanie s premiešaním reakčnej zmesi a meraním teploty reakčnej zmesi), pričom teplotu reakčnej zmesi udržujeme v uvedenom intervale (ak sa zvýši, banku chladíme studenou vodou, ak príliš klesá, zapneme zahrievanie). Po ukončení prikvpkávania nitrobenzénu kúpeľ odložíme a reakčnú zmes necháme samovoľne chladnúť počas 10 minút. Potom banku s reakčnou zmesou ponoríme do kúpeľa so studenou vodou. Po 10 minútach vzniknutú bielu zrazeninu komplexnej ciničitej soli odsajeme za zníženého tlaku na Büchnerovom lieviku a preniesieme do 100 ml kadičky, rozmiešame v 5 ml vody a rozložíme s 80 ml 5 % roztoku NaOH (samovoľne zahrievanie). Vzniknutý roztok ochladíme v kúpeli so studenou vodou, preniesieme do oddeľovacieho lievika a anilín extrahujeme so 60 ml dietyléteru (hustota organickej vrstvy je menšia ako hustota vodnej vrstvy; pozor na pretlak v oddeľovacom lieviku!). Vodnú vrstvu vypustíme do kadičky a organickú vylejeme do 250 ml banky. Extrakciu zopakujeme ešte raz s 20 ml dietyléteru. Do banky so spojenými organickými extraktmi vhodíme varný kamienok, nasadíme Liebigov destilačný chladič (vodu zapojíme vzostupne) a rozpúšťadlo oddestilujeme na vodnom kúpeli. Teplota varu dietyléteru je 34,6 °C. (Upozornenie: Pri tejto práci sa nesmie používať plynový kahan! Dietyléter je horľavina 1. triedy.) K destilačnému zvyšku v 250 ml banke pridáme zmes konc. HCl/metanol (1 ml konc. HCl v 6 ml metanolu) a hydrochlorid anilínu zrážame pridávaním dietyléteru Pasteurovou pipetou, kým sa tvorí zrazenina (celkovo približne 130 ml éteru). Vzniknutú zrazeninu odsajeme za zníženého tlaku, vysušíme, zistíme hmotnosť produktu a uskutočníme dôkazovú reakciu.

**Dôkazová reakcia:**

So získaným produktom uskutočníme diazotačnú dôkazovú reakciu. V skúmavke rozpustíme 0,1 g produktu v roztoku HCl (0,5 ml konc. HCl v 2,5 ml vody) a skúmavku ochladíme na 0 °C v ľadovom kúpeli. Za stáleho miešania pridáme studený roztok pripravený z 0,5 g NaNO<sub>2</sub> a 3 ml vody v ďalšej skúmavke. Studený roztok takto pripravenej diazóniovej soli pridávame k roztoku pripraveného z 0,1 g 2-naftolu v 4 ml 5 % roztoku NaOH a 3 ml vody. Pozorujeme vznik a sfarbenie zrazeniny.

$A_r(\text{C}) = 12$ ,  $A_r(\text{H}) = 1$ ,  $A_r(\text{N}) = 14$ ,  $A_r(\text{O}) = 16$ ,  $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ ,  $A_r(\text{Sn}) = 119$ ;  
 $\rho(\text{nitrobenzén}) = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$ .

*Poznámky:*

Pri práci používajte ochranné okuliare. Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia.

Pri práci s éterom nepoužívajte otvorený oheň.

Výsledky uvádzajte s príslušným počtom platných číslíc.

**Úloha 1 (10 pb)**

Uveďte hmotnosť získaného produktu v g.

**Úloha 2 (2 pb)**

- Určte oxidačný stupeň dusíka v nitrobenzéne a v anilíne.
- Napíšte celkovú stechiometrickú rovnicu redukcie nitrobenzénu chloridom cínatým v prítomnosti HCl a doplňte stechiometrické koeficienty.

**Úloha 3 (2 pb)**

- Určte, ktorá z východiskových látok je rozhodujúca pre rozsah reakcie.
- Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.
- Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

#### Úloha 4 (2 pb)

Napíšte reakčné schémy pre uskutočnenú dôkazovú reakciu anilínu.

#### Úloha 5 (2 pb)

Selektívnu redukcia 3-nitrobenzaldehydu je možné uskutočniť:

- práškovým cínom v kyseline chlorovodíkovej, kde sa po neutralizácii izoluje produkt **A** ( $C_7H_7NO$ );
- tetrahydridoboritanom sodným v tetrahydrofuráne, kde sa po spracovaní reakčnej zmesi izoluje produkt **B** ( $C_7H_7NO_3$ ).

Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **A** a **B**.

#### Úloha 6 (2 pb)

Výsledný produkt redukcie nitrobenzénu kovmi v alkalickom prostredí alebo hydridmi závisí od podmienok a množstva použitého redukčného činidla. Za týchto podmienok ale nevzniká anilín. Napríklad redukcia s 2 ekvivalentmi práškoveho zinku v prítomnosti NaOH vedie k produktu **C** ( $C_{12}H_{10}N_2$ ), použitie nadbytku zinku vedie až k produktu **D** ( $C_{12}H_{12}N_2$ ).

Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **C** a **D**.



# **PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE**



## **PRI ODMERNOM STANOVENÍ NESTAČÍ LEN DOBRE TITROVAŤ**

**Pavol Tarapčík**

Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

---

Meranie množstiev látok a stanovovanie ich koncentrácií najmä v roztokoch je obsahom takmer všetkých praktických úloh z kvantitatívnej analytickej chémie v chemickej olympiáde. Pri týchto činnostiach sa vykonáva mnoho rôznych laboratórnych operácií počnúc prípravou látok (napr. syntéza zlúčenín a ich čistenie, príprava roztokov) a končiac konečným spracovaním výsledku.

Pri riešení takýchto úloh CHO nejde len o získanie manuálnych zručností, pretože tie ešte nezaručujú úspešné vyriešenie úlohy. V laboratórnej praxi sa už vyskytli prípady, keď laborant alebo laborantka vedeli perfektne pripraviť roztoky a stitrovať ich, ale pri podrobnejšej analýze ich činností sa ukázalo, že vlastne nevedia detailne zdôvodniť pracovný postup pri analýze. K riešeniu praktických úloh CHO treba pristupovať uvedomelo, čo znamená, že pracovník (súťažiaci) vie, prečo sa práca má vykonať tak, ako to určuje správny postup, má vedieť, čo sa stane, ak sa od postupu odchýli, má vedieť myšlienkovito analyzovať situáciu, ak pri svojej činnosti zistí neočakávané prejavy priebehu experimentu a správne korigovať svoju činnosť. Len takýto žiak môže uspieť v praktickej časti CHO v najvyšších kategóriách, nehovoriac už o medzinárodných súťažiach, ako sú Medzinárodná chemická olympiáda alebo Grand Prix Chimique. .

V rámci študijného kola CHO by sa študent mal zoznámiť s veľkým množstvom poznatkov opísaných v literatúre. Napríklad pri príprave na odmernú analýzu by sa mal zamerať na postupy merania hmotnosti a objemu, na techniku práce s odmerným sklom, na vlastnosti chemických reakcií využiteľných v tejto oblasti, spôsoby určovania bodu ekvivalencie, ďalej na chemické reakcie, ktoré

sa využívajú pri hlavných typoch odmernej analýzy, ako aj na používané referenčné (základné) látky.

Tieto a ďalšie informácie sa nachádzajú v učebniciach a príručkách analytickej chémie. Ich štúdium však vyžaduje mnoho práce a trpezlivosti, pretože konkrétnu aplikovateľnosť mnohých, takto čítaním získaných poznatkov, priamo nevidieť. Preto je vhodné vnímať praktické úlohy študijného kola ako zdroj mnohých čiastkových úloh, ktoré sa môžu riešiť pomaly, s pomocou literatúry, pomocou doplnkových výpočtov, pričom možno využiť diskusiu s učiteľom, ako aj kolektívne diskusie, ak je riešiteľov viac. Pri tom treba zadanie poskytnutej úlohy „čítať“ pozorne a využiť ho na formuláciu konkrétnych úloh pre štúdium. Tým sa potrebné oblasti štúdia stanú konkrétnejšími a lepšie prijateľnými. Niektoré z takto nájdených úloh sa týkajú chemických javov v sústave, niektoré praktického postupu a iné budú dokonca nevyhnutnými predlaboratórnymi výpočtami. Samotné praktické úlohy môžu mať stručný postup, v ktorom je však „skrytý“ celý rad javov zdôvodňujúcich daný postup. Je zrejmé, že vyhľadávanie takýchto problémov či javov v rámci riešenia praktických úloh a formulovanie otázok ako podnetov pre štúdium, je proces, ktorý si vyžaduje určité skúsenosti, ale aj chemické vedomosti. Preto sa môže stať, že aj žiak, ktorý je manuálne zručný pri chemických činnostiach, si nevie poradiť s nepredvídanými okolnosťami a ťažkosťami chemického pokusu, lebo dostatočne nepozná jeho odborné zákutia.

Takéto analyzovanie úlohy si uvedieme na príklade súvisiacom s úlohou tohtoročnej CHO. (Úloha sa dá využiť aj ako samostatná alternatívna študijná úloha.) Kým v študijnom kole CHO kategórie A sa obsah  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v predajnom produkte stanovuje nepriamou titráciou, v tomto článku sa budeme venovať stanoveniu priamou titráciou.

## Stanovenie obsahu uhličitanu sodného v komerčnom preparáte priamou titráciou

### Úvod

Komerčný bezvodý uhličitan sodný nie je čistou chemikáliou, ale je zmesou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$ , prípadne  $\text{NaOH}$  a môže obsahovať aj kryštálovú vodu a vlhkosť. Keďže uhličitanový anión sa pri reakciách so silnými kyselinami správa ako zásada, možno túto reakciu využiť na odmerné stanovenie uhličitanov. Relatívne jednoduchou titráciou takejto vzorky pomocou silnej kyseliny sa dá stanoviť jej celková zásaditosť, t. j. množstvo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ktoré zodpovedá zásade vo vzorke, ak by bola prítomná len ako jediná zložka vo forme  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Toto stanovenie možno urobiť dvomi spôsobmi :

- priamou titráciou
- spätnou titráciou

A tu sa vynára prvá otázka:

1. *Vedeli by ste inému, neinformovanému mladému chemikovi stručne a jasne vysvetliť rozdiel medzi týmito dvomi postupmi?*

Priama titrácia: Roztok vzorky sa titruje roztokom silnej kyseliny do zmeny sfarbenia indikátora.

Spätná titrácia: K stanovovanému roztoku vzorky sa pridá v nadbytku štandardný roztok kyseliny sírovej a nezreagovaná kyselina sa titruje štandardným roztokom hydroxidu sodného s použitím vhodného acidobázického indikátora.

---

Ako sme už uviedli, na rozdiel od praktickej úlohy CHO v školskom kole kategórie A pozornosť zameriame na priamu titráciu.

Pri priamej titrácii sa v tomto prípade používa ako indikátor metylová oranžová. Farebný prechod indikátora však nie je dosť ostrý. Preto sa farebný tón porovnáva s porovnávacím roztokom s rovnakým indikátorom a známym pH, alebo po prvej zmene sfarbenia sa titrovaný roztok krátko povarí, čím sa zmení

sfarbenie indikátora a po ochladení, ak sa sfarbenie indikátora už nezmení, sa roztok dotitruje. Niekedy treba tento postup viackrát opakovať.

V tejto súvislosti by nás mali napadnúť viaceré otázky.

Otázky a odpovede:

2. *Prečo je práve metylová oranžová vhodná ako indikátor pri tomto stanovení?*

Pri titrácii slabej zásady  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  silnou kyselinou sírovou je  $pH$  v bode ekvivalencie pri vytitrovaní do druhého stupňa v kyslej oblasti. Funkčná oblasť metylovej oranžovej je v oblasti  $pH$  od 3,1 do 4,5.

3. *Prečo nie je farebný prechod indikátora ostrý?*

Zmena  $pH$  nie je dostatočne veľká. Funkčná oblasť vizuálneho acidobázického indikátora je vo všeobecnosti široká 2 jednotky  $pH$ . Treba si uvedomiť, že pri pomere  $\text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{CO}_3 = 1:1$  je  $pH = pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3)$ , teda má hodnotu približne 6. Takúto hodnotu  $pH$  má tlmivý roztok, ktorý vznikne pri vytitrovaní  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na 75 %. Ďaleko za bodom ekvivalencie pri použitých koncentráciách je hodnota  $pH$  asi 1. Celková zmena  $pH$  pripadajúca na tento titračný stupeň je najviac 5 jednotiek  $pH$ . Strmá časť titračnej krivky je len časťou tejto zmeny, a teda nie je dostatočne vysoká. (Pozri titračnú krivku na str. 200.)

4. *Prečo sa roztok má povariť? Prečo sa po zahriati roztoku zmení sfarbenie indikátora?*

Povarením sa z roztoku odstráni  $\text{CO}_2$  (teda vlastne  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), ktorý vznikol tiráciou z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . V dôsledku toho sa  $pH$  roztoku posunie vyšším hodnotám a sfarbenie indikátora sa zmení.

5. *Prečo sa roztok po povarení musí ochladiť?*

Sfarbenie indikátora metylovej oranžovej sa zmení, pretože sa zmení pomer jeho disociovej (žltej) a nedisociovej (červenej) formy. K tejto zmene pomeru dochádza v dôsledku zmeny koncentrácie  $\text{H}^+$ , ale aj

v dôsledku zmeny hodnoty  $pK_a(\text{ind})$  pri zmene teploty. Ak by sme sledovali len vplyv koncentrácie  $H^+$ , musí byť teplota konštantná.

6. *Predpokladajme, že po ochladiení roztoku sa sfarbenie indikátora znova zmení. Aký záver možno urobiť na základe tohto pozorovania?*

Roztok je „pretitrovaný“, resp. práve stitrovaný do bodu ekvivalencie. Tieto dve možnosti sa už nedajú rozlíšiť.

---

Pri acidimetrických titráciách, (teda aj v tomto prípade,) sa ako silná kyselina obvykle používa kyselina chlorovodíková alebo kyselina sírová. Tieto látky musíme mať k dispozícii ako roztoky s presnou koncentráciou. Obchodné preparáty neumožňujú jednoduchú prípravu presných roztokov, a tak ich musíme štandardizovať pomocou základnej látky.

Otázky a odpovede:

7. *Čo znamená „štandardizácia“ roztoku?*

Štandardizácia je zistenie presnej koncentrácie istej látky v roztoku, ktorý bol pripravený tak, že je ňom známa len približná koncentrácia tejto látky.

8. *Čo je to základná látka a aké má mať vlastnosti?*

Základná látka je definovaná chemická zlúčenina, ktorá sa využíva pri štandardizácii roztokov. Preto jej alternatívny názov je primárny štandard. Musí mať tieto vlastnosti:

- zanedbateľný obsah nečistôt,
  - stabilita pri skladovaní,
  - jednoduchá príprava z obchodných preparátov,
  - vysoká molová hmotnosť,
  - dobrá rozpustnosť za podmienok analýzy.
-

*Postup pri priamej titrácii:*

Titrácia roztoku základnej látky

Presne odvážite vhodné množstvo vysušeného štandardu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do čistej titračnej banky (Erlenmayerovej banky). Pridajte 50 ml destilovanej vody a 3 kvapky indikátora. Titrujte, kým sfarbenie (farebný tón) titrovaného roztoku nie je rovnaké ako sfarbenie porovnávacieho roztoku s  $\text{pH} = 4$ . Vypočítajte koncentráciu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Meranie opakujte najmenej trikrát a vypočítajte priemernú hodnotu koncentrácie. Ak nemáte porovnávací roztok, použite postup s povarením vzorky.

*Otázka:*

9. Ako určíme vhodné množstvo bezvodého uhličitanu sodného?

Predpokladajme, že pri titrácii použijeme byretu s objemom  $25 \text{ cm}^3$ . Ak chceme, aby spotreba kyseliny sírovej bola asi  $20 \text{ cm}^3$  a poznáme presnú koncentráciu kyseliny, na základe chemickej rovnice, ktorá prebieha pri titrácii, vypočítame látkové množstvo a potom aj hmotnosť  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

---

Ako vidno z postupu, samotnej titrácii predchádzajú niektoré prípravné práce. Sú to príprava vzorky základnej látky, príprava roztoku, ktorým treba titrovať a príprava porovnávacieho roztoku.

Príprava základnej látky:

Obchodný preparát ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , p.a.) (približne 3 g) umiestnite do širokej kryštalizačnej misky a vysušte 2 hodiny pri  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Potom látku ochlaďte v účinnom exsikátore.

Príprava roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s koncentráciou  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Koncentrovaná kyselina sírová má koncentráciu približne  $18 \text{ mol dm}^{-3}$ . Príslušné množstvo kyseliny zriedte na objem  $0,5 \text{ dm}^3$ .

### Príprava pomocného porovnávacieho roztoku s $pH = 4$

Rozpustíte 1 g hydrogenftalanu draselného v 100 cm<sup>3</sup> destilovanej vody v rovnakej titračnej banke, v akej robíme všetky titrácie. Pridajte 3 kvapky indikátora (metylová oranžová). Sfarbenie tohto roztoku budeme porovnávať so sfarbením roztoku pri titrácii uhličitanu.

### Titrácia neznámej vzorky:

Presne odvážte asi 0,25 g vzorky do čistej titračnej banky (Erlenmayerovej banky). Pridajte 50 cm<sup>3</sup> destilovanej vody a 3 kvapky indikátora. Titrujte rovnako ako v prípade titrácie základnej látky (štandardu). Vypočítajte obsah uhličitanu sodného vo vzorke sódy. Titráciu opakujte najmenej trikrát, vypočítajte priemernú hodnotu a uveďte výsledok.

Otázky a odpovede:

*10. Aký je správny postup pri zriedovaní koncentrovanej kyseliny?.*

Do nádoby, v ktorej treba pripraviť roztok, dáme podstatnú časť destilovanej vody a do nej prilejeme odmerané množstvo koncentrovanej kyseliny. Kyselinu pridávame pomaly najmä vtedy, ak sa pritom uvoľňuje teplo, ako je to v prípade prípravy roztoku kyseliny sírovej, ktorú pripravujeme z koncentrovaného roztoku kyseliny. Roztok premiešame a doplníme destilovanou vodou po značku. Potom ho znovu premiešame.

*11. Ako treba postupovať pri meraní objemov roztokov pri tejto práci?*

Keďže pripravovaný roztok budeme neskôr standardizovať, pripravujeme ho s približnou koncentráciou. Meranie objemov nemusí byť presné, teda nepoužívame pipety, ale odmerné valce (rýchlejšia práca) a dopĺňanie po značku tiež netreba robiť presne.



## 12. Čo znamená formulácia: „presne odvážte asi X g látky“?

Odvážené množstvo nemusí byť totožné s X, stačí „blízka“ hodnota, ale táto hodnota musí byť známa s presnosťou, ktorú poskytujú analytické váhy.

Pre detailné pochopenie tohto odmerného stanovenia je vhodné zostrojiť titračné krivky, resp. vypočítať  $pH$  vo významných bodoch pre túto titráciu. Je vhodné poznať  $pH$  roztoku v titračnej banke pred titráciou, pri stitrovaní na 50 % a pri výraznom pretitrovaní (napríklad nadbytok 50 % alebo až 100 %). Navyše treba poznať  $pH$  porovnávacieho roztoku hydrogenftalanu draselného. Pre tieto výpočty si treba vyhľadať rovnovážne konštanty príslušných chemických reakcií.

Rovnovážne konštanty disociácie relevantných kyselín sú:

kyselina uhličitá:  $pK_1 = 6,35$ ,  $pK_2 = 10,33$

kyselina ftalová:  $pK_1 = 2,95$ ,  $pK_2 = 5,41$

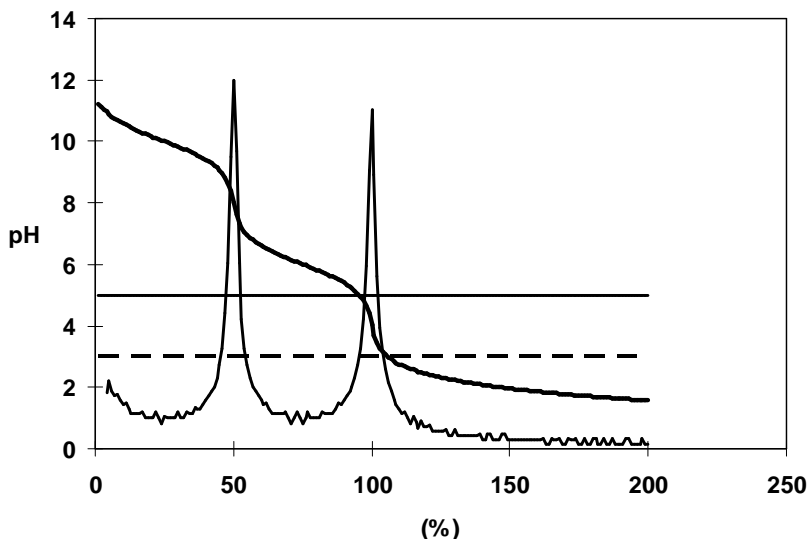
kyselina sírová:  $pK_1 = -3$ ,  $pK_2 = 1,99$

iónový súčin vody:  $pK_w = 14$ .

Na nasledujúcom obrázku je znázornená titračná krivka titrácie uhličitanu sodného silnou kyselinou a jej derivácia (krivka, ktorá ukazuje priebeh veľkosti zmeny  $pH$  v závislosti od množstva pridaného činidla). Vodorovnými čiarami je zobrazená približná oblasť farebnej zmeny indikátora.

Výpočtom, ale aj priamo z krivky možno zistiť tieto dôležité údaje:

- v prvom bode ekvivalencie (roztok obsahuje  $\text{NaHCO}_3$ ):  $pH = 8,0$ ;
- v druhom bode titrácie (roztok obsahuje  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ):  $pH = 3,65$ ;
- v polovici vytitrovania prvého stupňa (25 %):  $pH = 10,33$ ;
- v polovici vytitrovania druhého stupňa (75 %):  $pH = 6,35$ ;
- hodnota  $pH$  v roztoku hydrogenftalanu draselného s približnou koncentráciou  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  je  $4,18$ .



Postupy výpočtov jednotlivých  $pH$  hodnôt a príslušných titračných kriviek sa dajú nájsť v učebniciach. Možno však použiť aj softvér, ktorý sa použil v tomto článku a možno ho získať od autora ([pavol.tarapcik@stuba.sk](mailto:pavol.tarapcik@stuba.sk)).

Vytipovali sme 12 otázok, ktoré vyplynuli zo zadania jednoduchého volumetrického stanovenia určitej látky. Množstvo otázok, ktoré si môže študent klásť v súvislosti s určitou praktickou úlohou v CHO, závisí od úrovne súťažiaceho a jeho teoretických a praktických vedomostí a skúseností. Ak niekto úlohu nerozumie, nebude si klásť žiadne otázky. Je preto nezastupiteľnou úlohou učiteľa, aby poukázal na problémy, s ktorými sa možno stretnúť pri riešení praktických úloh a usmernil žiaka, kde v literatúre možno nájsť odpovede na nastolené otázky.

## ADRESY AUTOROV

---

Doc. RNDr. Andrej Boháč, PhD. PríF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4	Doc. Ing. Ján Reguli, CSc. Katedra chémie PdF TUF Priemyselná 4 918 43 Trnava
Mgr. Anna Kicková PríF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4	Doc. RNDr. Marta Sališová, CSc. PríF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4
Ing. Boris Lakatoš, PhD. FCHPT STU Radlinského 9 812 37 Bratislava 1	RNDr. Anton Sirota, PhD. Medzinárodné centrum MCHO IUVENTA Karloveská 64 , 842 58 Bratislava 4
Doc. RNDr. Martin Putala, CSc. PríF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4	RNDr. Pavol Tarapčík, PhD. FCHPT STU Radlinského 9 812 37 Bratislava 1

---

## ADRESA REDAKCIE

Redakcia Chemických rozhľadov  
IUVENTA  
Karloveská 64  
842 58 Bratislava 4  
e-mail: [anton.sirota@stuba.sk](mailto:anton.sirota@stuba.sk)