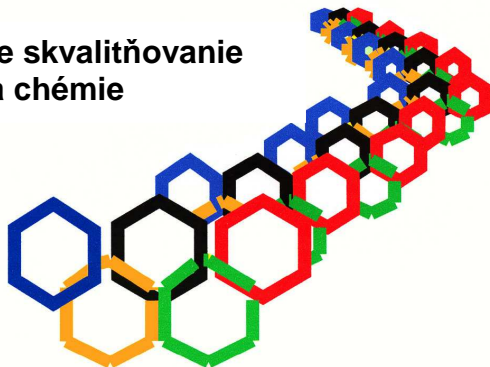


Časopis pre skvalitňovanie
vyučovania chémie



3/2009

CHEMICKÉ ROZHLADY

Z OBSAHU

- *Úlohy študijného kola
Chemickej olympiády
v kategórii A*
- *Správne vykonávanie
laboratórných postupov –
základ dobrého výsledku
analýzy*

IUVENTA
Bratislava
2009

CHEMICKÉ ROZHĽADY – 3. číslo

10. ročník – rok 2009

Časopis pre skvalitňovanie vyučovania chémie

Autori príspevkov:

M. Hutárová, B. Lakatoš, M. Putala, J. Reguli, M. Sališová, A. Sirota, R. Šebesta, 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, 2009

Tlač: Vydavateľstvo STU v Bratislave

Náklad: 200 výtlačkov

Evid. č. MK SR: EV 3402/09

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

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII A

A ICH RIEŠENIA

ŠTUDIJNÉ KOLO

149

Úlohy z anorganickej a analytickej chémie
(Anton Sirota)

..... 149

Úlohy z fyzikálnej chémie
(Ján Reguli)

..... 158

Úlohy z organickej chémie
(Marta Sališová a Radovan Šebesta)

..... 165

Úlohy z biochémie
(Boris Lakatoš)

..... 175

Praktické úlohy z analytickej chémie
(Pavol Tarapčík)

..... 178

Praktické úlohy z organickej syntézy
(Martin Putala a Monika Hutárová)

..... 185

PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE

Správne vykonávanie laboratórných postupov – základ dobrého výsledku analýzy (Pavol Tarapčík)	191
Adresy autorov a redakcie	201

SÚŤAŽE V CHÉMII**ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII A**

Pre najvyššie ročníky gymnázií
a iných typov stredných škôl

ŠTUDIJNÉ KOLO**ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE**

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Študijné kolo

Anton Sirota

Medzinárodné informačné centrum MCHO, IUVENTA, Bratislava

Maximálne 18 bodov

Prečítajte si

predtým, ako začnete v tomto školskom roku riešiť úlohy chemickej olympiády z anorganickej a analytickej chémie.

Ak by som mal hodnotiť spôsob, akým žiaci v ostatných piatich rokoch riešia úlohy z tejto oblasti, bol by som trochu na rozpakoch. Vychádzam pritom z hodnotení krajských kôl, z výsledkov celoštátneho kola CHO, ale najmä zo skúseností, ktoré som nadobudol, ale aj ďalší lektori, v rámci sústredení pred medzinárodnými chemickými olympiádami. Na jednej strane sa mnohí žiaci, najmä tí najlepší, blysú vynikajúcimi vedomosťami o väzbových vlastnostiach a reaktivite rôznych chemických látok, na druhej strane však preukazujú až zarážajúce nedostatky v chemickom myslení a v logike niekedy jednoduchých chemických postupov. Často to zapríčiňuje aj neuveriteľný neporiadok pri zápise jednotlivých krokov v logickom slede operácií alebo dejov. Autori úloh ich často koncipujú tak, že sa nimi tiahne istá hlavná niť a na ňu nadväzujú kratšie, vedľajšie nite. Rozpoznať hlavnú niť súťažnej úlohy je mimoriadne dôležité a vyžaduje

isté skúsenosti, ktoré možno získať len vyriešením väčšieho množstva podobných úloh.

Spomínam si na dvojicu študentov, ktorých si pracovne pomenujeme Jano a Martin. Spolu maturovali a potom aj študovali na vysokej škole. Obaja boli dobrí matematici a na maturite dostali najlepšie hodnotenie. Na svoju prvú skúšku z matematiky sa učili spolu v univerzitnej knižnici. Kým Jano sa zameriaval na teóriu matematiky, Martin jej venoval len nevyhnutnú pozornosť a riešil čo možno najviac úloh z vyžadovanej oblasti. Kým Jano vyriešil 30 až 40 vzorových úloh, Martin prepočítal možno viac ako 300 úloh, ktoré si vyhľadal v rôznych matematických zbierkach. Nakoniec Jano skúšku neurobil a musel ju opakovať až dva razy, kým Martin ju urobil v prvom termíne a na výbornú. Nieкто môže povedať, že Jano nebol asi nadaný na matematiku. Stačilo však, aby Jano zmenil taktiku prípravy a výsledok sa dostavil. Po vzore Martina sa vrhol na riešenie úloh a nakoniec urobil skúšku so známku "veľmi dobre".

A tak je to aj v chémii. Keď si nieкто napíše len jedenkrát vzorec kyseliny sírovej a len jedenkrát si nahlas povie, že je to kyselina sírová, nezapamätá si to a bude tvrdiť, že chémia je ťažká. Keď nieкто vyrieši len jednu stechiometrickú úlohu, alebo možno desať, nenaučí sa riešiť stechiometrické úlohy a výpočty tohto druhu budú pre neho ťažké a nepochopiteľné. A zasa si to odnesie tá "chudera" chémia. Treba vyriešiť sto a možno aj tristo podobných príkladov, aby sme im "prišli na chuť" a zrazu sa nám stechiometrické kľbko začne pomerne ľahko odvíjať.

Tak je to aj s prípravou na chemické súťaže. Napríklad autori úloh na medzinárodných chemických olympiádach pripravlia vopred prípravné úlohy. V takejto zbierke úloh sa však objaví jedna, v lepšom prípade v nej nájdeme dve až tri úlohy podobného typu, ale vyriešiť len tieto úlohy nestačí. V tom je tajomstvo úspechu na súťažiach v chémii. Od prípravných úloh sa treba len odraziť, ale potom treba vyriešiť čo možno najviac podobných úloh, aby sa nám niektoré kroky riešenia stali rutinou.

A tak keď sa vám ako autor anorganických a analytických úloh prihovám a tvrdím, že sa v tomto školskom roku budeme venovať najmä látkovej bilancií v sústavách, v ktorých prebiehajú chemické deje, ale aj takým, v ktorých deje neprebíhajú, verte mi a prepočítajte si čo najviac takýchto úloh. Neverte tomu, že niekto má mimoriadny talent na chémiu a vy ho nemáte, že niekto vie riešiť chemické úlohy a vy to nedokázate. Ako to môžete o sebe tvrdiť, keď ste si to ani poriadne nevyskúšali. Ozaj, koľko chemických úloh sa vám nepodarilo vyriešiť? Odpovedzte si sami a neklamte si pritom.

Látková bilancia v sústavách, v ktorých neprebíhajú chemické reakcie

V sústavách látok bilancujeme počet ich častíc, ich hmotnosti alebo objemy podľa toho, ako sú vyjadrené množstvá látok v sústavách. Pri bilancií častíc a hmotností sústav a ich zložiek aplikujeme zákony zachovania počtu častíc a zachovania hmotnosti, ktoré zapisujeme vo forme tzv. bilančných rovníc. Niekedy si deje možno znázorniť pomocou blokových schém. Riešením bilančných rovníc získame veličiny, ktoré potrebujeme zistiť. Pri bilancií objemov musíme však byť opatrní, pretože môže dochádzať ku kontrakcii objemov, t. j. výsledný objem nie je súčtom objemov zmiešavaných roztokov.

Sústavu bilančných rovníc možno ľahko zostaviť a využiť pri riešení úloh spojených s prípravou a zmiešavaním roztokov, so zriedňovaním alebo zahusťovaním roztokov a neoceniteľnú službu nám poskytnú pri riešení úloh spojených s kryštalizáciou bezvodých látok, ale najmä kryštalohydrátov.

Látková bilancia v sústavách, v ktorých dochádza k chemickej reakcii.

Pri riešení takýchto úloh treba vychádzať zo zákona zachovania počtu častíc (bilancia látkových množstiev) a zákona zachovania hmotnosti (hmotnostná bilancia). Je dobre, ak si riešiteľ vie predstaviť, ako reakcia prebieha. Niekedy je výhodné znázorniť si reakcie pomocou blokových schém. Ak napríklad zmiešame roztok látky reaktanta A s roztokom reaktanta B, hmotnosť reakčnej zmesi sa bude rovnať súčtu hmotností roztokov látok A a B.

Ak reakciou vzniká látka, ktorá sa vylučuje z roztoku (či už ako plyn alebo tuhá látka, zrazenina) a zaujíma nás hmotnosť roztoku, potom treba od súčtu hmotností roztokov východiskových látok odpočítať hmotnosť plynu alebo hmotnosť vylučujúcej sa tuhej látky.

Často treba v praxi vedieť, koľko rozpúšťadla, najčastejšie vody treba do sústavy pridať, alebo z nej odpariť. V takom prípade do bilancie zahrnieme aj hmotnosť rozpúšťadla, ktorá sa v bilančnej rovnici objaví ako samostatný člen. Nemožno si to však zamieňať napríklad s vodou, ktorá vzniká reakciou. Tá je pri bilancovaní sústav zahrnutá do hmotnosti výsledného roztoku.

Pri chemických reakciách si treba uvedomiť, že pre každý reaktant R možno napísať bilančnú rovnicu:

$$n(\text{R})_{\text{celkové}} = n(\text{R})_{\text{zreagované}} + n(\text{R})_{\text{nezreagované}}.$$

Po vynásobení molovou hmotnosťou reaktanta R platí aj:

$$m(\text{R})_{\text{celková}} = m(\text{R})_{\text{zreagovaná}} + m(\text{R})_{\text{nezreagovaná}}$$

V oblasti analytickej chémie sa treba venovať najmä odmerným stanoveniam (titráciám), ktoré sú založené na redoxných reakciách (najmä manganometrii a jodometrii).

V týchto úlohách sa stretnete aj s elektrolýzou a s využitím zákonov, ktoré pre ňu platia. Okrajovo sa dotkneme aj galvanických článkov, ale vzhľadom na to, že táto problematika sa nachádza aj v úlohách z fyzikálnej chémie, môžete prípravu v tejto oblasti využiť dvakrát.

Jedna z úloh si bude vyžadovať určité všeobecné vedomosti o acidobázických a redoxných vlastnostiach prvkov, ich oxidov a od nich odvodených kyselín alebo hydroxidov, prípadne od nich odvodených solí (vrátane komplexných). Prípravu týchto zlúčenín treba vedieť zapísať vo forme úplných chemických rovníc v stechiometrickom alebo iónovom tvare, pričom výrazom "úplné" sa naznačuje, že rovnice musia obsahovať správne vzorce reaktantov a produktov a správne stechiometrické koeficienty. Bude sa vyžadovať aj stav látok (tuhé, kvapalné, plynné, roztoky), v akom sa zúčastňujú na reakcii.

Ešte niečo prezradím, čo by vás malo povzbudiť. Úlohy v školskom a krajskom kole budú obsahovať dve menej náročné úlohy. kým v celoštátnom kole tri úlohy, z ktorých jedna je pomerne veľmi ľahká.

Odporúčaná literatúra:

1. J. Kandráč, A. Sirota: Výpočty v stredoškolskej chémii, učebnica pre 1. a 2. ročník SPŠCH, SPN, Bratislava, 1996. str. 58 až 94, 156 až 166.
 2. Ľubovoľná vysokoškolská učebnica z analytickej chémie a v nej časti o uvedených typoch titrácií.
 3. Ľubovoľná vysokoškolská učebnica z anorganickej chémie a v nej časti o príprave uvedených typov zlúčenín.
-

Úloha 1 (7,7 b)

Na istej škole pracoval chemický krúžok. Samozrejme, že budeme hovoriť o škole v istej nemenovanej krajine v juhovýchodnej Ázii, lebo na našich školách chemické krúžky už takmer vymizli. Žiaci si v spomínanom krúžku vymysleli súťaž, kto navrhne a prakticky zrealizuje nie najjednoduchší, ale najkomplikovanejší spôsob odmerného (titračného) stanovenia koncentrácie roztoku kyseliny sírovej. Súťaž vyhral žiak Wang Tsu Ming, ktorý navrhol toto kvantitatívne stanovenie:

Vzal v nadbytku isté neodvážené množstvo kadmia a pridal k nemu presne 70 g zriedeného roztoku analyzovanej kyseliny sírovej. Po reakcii kadmia s kyselinou sírovou (reakcia 1) nezreagované kadmium odfiltroval, premyl ho vodou a premývací roztok, ktorého celkový objem bol $10,0 \text{ cm}^3$, pridal k roztoku, ktorý vznikol reakciou 1. Získal tak roztok, ktorý si označil ako roztok A. Roztok rozdelil presne na dve polovice, ktoré si označil A1 a A2. Roztok A1 analyzoval nižšie opísaným spôsobom, kým roztok A2 preliat do kadičky, ktorú zakryl filtračným papierom a odložil si ho pre každý prípad ako kontrolný roztok.

Do roztoku A1 pridal v nadbytku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Na to stačilo, aby pridal $100,0 \text{ cm}^3$ roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ s koncentráciou $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$. Vzniknutú zrazeninu CdCr_2O_7 (reakcia 2) premyl destilovanou vodou. Samozrejme, že to všetko robil tak, aby dodržal kvantitatívne podmienky stanovenia. Filtrát, ktorý získal po odfiltrovaní zrazeniny a roztoky, získané pri premývaní zrazeniny, preniesol kvantitatívne do 200 cm^3 odmernej banky a roztok vodou doplnil po značku.

Zo získaného roztoku na jodometrickú titráciu odobral $20,0 \text{ cm}^3$. Roztok okysliť, pridal k nemu dostatočné množstvo roztoku jodidu draselného a vylúčený jód (reakcia 3) titroval odmerným roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s koncentráciou $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$. Priemerná spotreba roztoku bola $38,64 \text{ cm}^3$ (reakcia 4).

1.1. Napíšte rovnice v iónovom tvare pre reakcie 1 až 4.

1.2 Na základe uvedeného stanovenia vypočítajte hmotnostný zlomok H_2SO_4 v použitom roztoku kyseliny sírovej.

Na roztok A2 žiak zabudol a nechal ho stať v kadičke na polici v laboratóriu pri teplote 20 °C. Kadičku prikryl filtračným papierom tak, aby sa do nej neprášiilo, ale voda sa z neho zrejme mohla odparovať, lebo po istom čase sa jeho hmotnosť zmenšila o 20,0 g. Na dne kadičky sa vytvorili kryštály, o ktorých správne predpokladal, že je to kryštalický síran kademnatý, ktorého vzorec je $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$.

1.3 Vypočítajte hmotnosť $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, ktorý vykryštalizoval. Predpokladajte pritom, že teplota sa v laboratóriu nemenila.

Rozpustnosť CdSO_4 pri 20 °C: 43,4 g CdSO_4 v 100 g roztoku

Pomôcka:

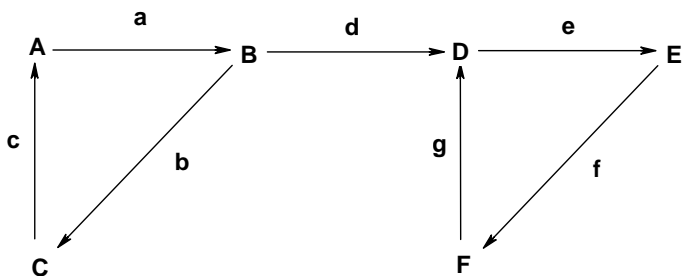
a) Na základe stechiometrických výpočtov sa snažte vypočítať hmotnosť kadmia, ktoré zreagovalo. To vám umožní vypočítať (pomocou stechiometrického výpočtu a následného výpočtu na základe hmotnostnej bilancie) hmotnosť roztoku CdSO_4 , ktorý vznikol pri reakcii. Potom už ľahko vypočítate (použijete hmotnostnú bilanciu), hmotnostný zlomok $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ v použitom roztoku, ale aj hmotnosť vykryštalizovaného $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$. Keď to dokázal Wang Tsu Ming, musíte to aj vy dokázať.

Úloha 2 (5,3 b)

Chemický hlavolam

V nasledujúcich schémach:

- písmená **A** až **F** môžu predstavovať značku kovového prvku a vzorce rôznych zlúčenín (iónov) toho istého prvku (t. j. zlúčeniny sa nemôžu v schémach opakovať).
- písmená **a** – **f** predstavujú chemické reakcie, pričom v nich nemožno použiť viackrát tie isté reaktanty. Uvažujte len reakcie, ktoré možno realizovať v laboratórnych podmienkach.



Úlohy:

- 2.1. Do riešenia si prekreslite schému tak, že namiesto písmen **A – F** napíšete značku prvku a vzorce zlúčenín (iónov) toho istého prvku.
- 2.2. Napíšte v stechiometrickom alebo iónovom tvare úplné chemické rovnice reakcií **a – f**.

Pritom treba splniť tieto ďalšie podmienky:

- Aspoň dve reakcie musia byť redoxné.
- V rovniciach označte pomocou (s), (l), (g), (aq) stav reaktantov a reakčných produktov.
- K reakciám priradte klasifikáciu: acidobázická, redoxná, vylučovacia, komplexotvorná.

Úloha 3 (5 b)

Vodný roztok $K_2S_2O_8$ sa pripravuje elektrolýzou nasýteného vodného roztoku $KHSO_4$ v elektrolyzéri s platinovými elektródami. Na anóde pritom prebiehajú dve reakcie:

- anodickou oxidáciou sa z vodného roztoku uvoľňuje kyslík,
- anión SO_4^{2-} sa oxiduje na anión $S_2O_8^{2-}$.

3.1. Napíšte chemické rovnice v iónovom tvare pre uvedené dve reakcie.

3.2. Pomenujte anión $S_2O_8^{2-}$.

- 3.3** Nakreslite štruktúrny vzorec aniónu $S_2O_8^{2-}$ a súčasne znázornite priestorové usporiadanie tohto iónu.
- 3.4** V kyslom roztoku z aniónu $S_2O_8^{2-}$ vzniká kyselina $H_2S_2O_8$. V štruktúrnym vzorci aniónu $S_2O_8^{2-}$ zakrúžkujte atómy kyslíka, na ktoré sa naviažu vodíkové ióny H^+ . Môžu pritom vzniknúť geometrické izoméry kyseliny $H_2S_2O_8$?

Ak pri analýze intenzita prúdu bola 2,00 A a elektrolýza trvala presne 2 hodiny, na elektróde sa vylúčilo $0,448 \text{ dm}^3$ kyslíka (vzťahované na štandardné podmienky). V dôsledku ďalších bližšie nešpecifikovaných elektródových dejov bol prúdový výťažok pri tejto elektrolýze len 92,0 %.

- 3.5** Vypočítajte hmotnosť (v gramoch) iónov $S_2O_8^{2-}$, ktoré vznikli pri elektrolýze roztoku.
-

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Študijné kolo

Ján Reguli

Katedra chémie PdF TU, Trnava

Maximálne 17 bodov

Úvod

Fyzikálna chémia sa dá zjednodušene definovať ako veda zaoberajúca sa fyzikálnymi vlastnosťami chemických sústav a zákonitosťami, ktoré opisujú ich správanie. Základy mnohého z toho, čo sa učí v rámci vysokoškolskej fyzikálnej chémie, sú preto na nižších stupňoch škôl súčasťou fyziky. Fyzikálna chémia sa síce nezaobera vlastnosťami konkrétnych látok a ich chemickým správaním (s čím reagujú a pod.), opisuje však všeobecné vlastnosti všetkých látok (vo všetkých skupenstvách), hovorí o tom, ktorým smerom bude daný dej (napr. chemická reakcia alebo fázová premena) spontánne prebiehať, akou rýchlosťou, kde sa tento dej zastaví (a za akých podmienok), ako sa dá zmenou vonkajších podmienok ovplyvniť rýchlosť deja i poloha rovnováhy (a tým výťažok reakcie). V tomto školskom roku sa v úlohách chemickej olympiády budeme venovať (1) vlastnostiam kvapalín, (2) termochémii, (3) chemickým rovnováham a (4) redoxným reakciám a galvanickým článkom. Prvú oblasť budete viac poznať z fyziky, druhú a tretiu z chémie a štvrtú aj z bežného života, keďže batérie a akumulátory používate každodenne vo všetkých prenosných prístrojoch (mobiloch, prehrávačoch, notebookoch...).

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. www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html alebo www.vscht.cz/eso
5. Z. Melichová a kol.: *Základy elektrochémie*.
Dostupné na <http://www.fpv.umb.sk/kat/kch/elektrochem/index.htm>
6. Predchádzajúce ročníky chemickej olympiády v kategóriách A a F.

Úloha 1 (4 b)

Všetky látky sú súborom obrovského množstva častíc. V akom skupenskom stave daná látka bude, závisí od toho, aké sily pôsobia medzi jednotlivými časticami. Tuhé látky majú častice viazané najpevnejšie, až do pravidelnej kryštálovej štruktúry. Na druhej strane častice plynov sa navzájom takmer „necítia“. Molekuly kvapalín sa síce môžu pohybovať, ale na rozdiel od plynov sa svojich susedov nevidia len tak ľahko zbaviť.

1.1 Na úvod si uvedieme niektoré vlastnosti vzorky tuhej síry:

- i) Krehká kryštalická tuhá látka.
- ii) Teplota topenia je 113 °C.
- iii) Hustota je 2,1 g cm⁻³.
- iv) Reaguje s kyslíkom na oxid siričitý.

Ktorá z týchto vlastností bude rovnaká pre jeden jediný atóm síry, získaný z danej vzorky?

- a) Len i) a ii)
- b) Len iii) a iv)
- c) Len iv)
- d) Všetky uvedené vlastnosti budú rovnaké.
- e) Žiadna z uvedených vlastností nebude rovnaká.

Kvapalina síce má tvar nádoby, v ktorej sa nachádza, nezaberá však celý jej objem. Kvapalina má svoj vlastný objem – a ak je tento objem menší, ako

objem nádoby, kvapalina končí hladinou. Molekuly kvapaliny na seba pôsobia príťažlivými silami zo všetkých strán, preto molekuly v blízkosti hladiny sú vťahované dovnútra. Sú vťahované tak silno, že ďalší vonkajší tlak objem kvapaliny takmer nezmení – kvapaliny sú takmer nestlačiteľné. Kvapaliny sa preto „snažia“ mať čo najmenší povrch. Na zväčšenie povrchu treba kvapaline dodať energiu.

1.2 Videli ste už piť kozmonautov vo vesmírnej stanici? Doplňte chýbajúce slovo:

Kvapalina v bezzvážovom stave nadobúda vždy tvar _____, pretože _____ je teleso, ktoré má pri danom objeme najmenší povrch.

Povrchové napätie vody závisí od teploty t ($^{\circ}\text{C}$) podľa vzťahu:

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = (75,872 - 0,154 t - 0,00022 t^2) \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}.$$

1.3 Aká je hodnota povrchového napätia vody pri teplote 25°C ?

Povrchová energia je definovaná ako energia, ktorú treba dodať kvapaline na zväčšenie jej povrchu o 1 m^2 .

1.4 Aká je hodnota povrchovej energie vody pri teplote 25°C ?

Jednotkou povrchového napätia v starej sústave jednotiek cgs (opierajúcich sa o centimeter, gram a sekundu) je g s^{-2} .

1.5 Akú hodnotu má v týchto jednotkách povrchové napätie vody?

Ak do nádoby s vodou ponoríme sklenú kapiláru, voda v nej vystúpi vyššie.

1.6 Do akej výšky vystúpi voda v kapilárnej rúrke s vnútorným polomerom 1 mm pri teplote 25°C ? Hustota vody je $997,07 \text{ kg m}^{-3}$.

Úloha 2 (5 b)

„Plynová kríza“ na začiatku roku 2009 nám ukázala, ako veľmi sme závislí od dodávok zemného plynu. Denná spotreba Slovenska sa počíta v desiatkach miliónov m³. Časť z tohto množstva predstavuje surovinu pre rôzne produkty, vrátane plastov. Najväčšie množstvo sa však spáli.

2.1 Skúsme si objem zemného plynu previesť na „chemické jednotky“. Vypočítajte látkové množstvo zemného plynu, ktoré sa nachádza v objeme 1 m³ pri teplote 25 °C a tlaku 100 kPa, ak ho považujeme za ideálny plyn.

Teraz budeme pre zemný plyn zjednodušene predpokladať, že je to čistý metán.

2.2 Vypočítajte energiu, ktorá sa uvoľní pri spálení 1 m³ metánu (za uvedených podmienok), ak vieme, že štandardná molárna spaľovacia entalpia metánu má hodnotu $\Delta_c H^\theta = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$?

2.3 Koľko gramov vody by sme týmto teplom zohriali z 25 °C na 100 °C, ak vieme, že hmotnostná (po starom špecifická alebo merná) tepelná kapacita vody má hodnotu 4,18 kJ kg⁻¹ K⁻¹? (Teplotnú závislosť tepelnej kapacity zanedbáme.)

Štandardná spaľovacia entalpia propánu má samozrejme vyššiu hodnotu $\Delta_c H^\theta = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.4 Koľko mólov propánu by stačilo na zohriatie vypočítaného množstva vody?

2.5 Ak má skvapalnený propán (z úlohy 2.4) hustotu 493 kg m⁻³, aký je jeho objem?

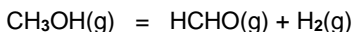
2.6 Prečo sa metán na rozdiel od propánu a butánu nedá distribuovať v bombách v kvapalnom stave?

Štandardné spaľovacie entalpie uhlíka (grafitu) a vodíka majú hodnoty:
 $\Delta_c H^\ominus$ (C, grafit) = $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H^\ominus = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

2.7 Akú hodnotu majú štandardné tvorné entalpie metánu a propánu?

Úloha 3 (4 b)

Dehydrogenácia metanolu na formaldehyd prebieha v plynnej fáze podľa rovnice:



Pri tlaku 100 kPa a teplote 750 K rovnovážna zmes obsahovala 42,8 mol. % formaldehydu.

3.1 Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie (pre štandardný tlak 100 kPa) za predpokladu ideálneho správania.

Na začiatku bol v sústave čistý metanol.

3.2 Čo sa stane, ak v rovnovážnej sústave znížime tlak na 80 kPa. Ako sa zmení mólový zlomok formaldehydu po novom ustálení rovnováhy? (Výsledok najprv odhadnite a potom aj vypočítajte.)

Úloha 4 (4 b)

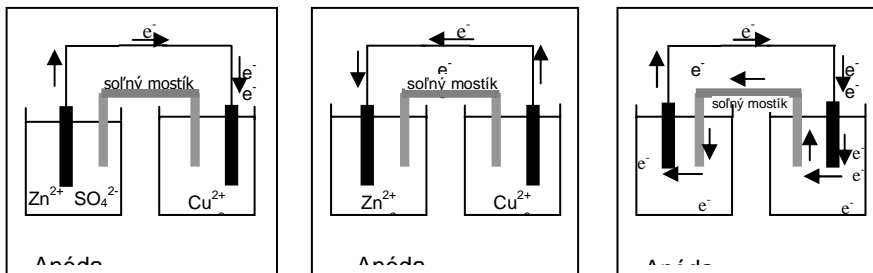
V súčasnosti si takmer nevieme predstaviť svoj život bez mobilného telefónu, bez mp3 prehrávača v uchu a mnohí aj bez notebooku. Všetky tieto prístroje fungujú vďaka tomu, že ich súčasťou sú akumulátory – dobíjateľné batérie. S batériami sa vo fyzikálnej chémii stretáme pod pojmom galvanické články a sú definované ako zariadenia umožňujúce premenu chemickej energie na elektrickú. V každej batérii prebieha redoxná chemická reakcia. Ešte vhodnejší je pôvodný názov oxidačno-redukčná reakcia, pretože v galvanických článkoch prebieha oxidácia a redukcia v rôznych priestoroch.

Vezmeme dve nádoby, pričom do jednej z nich dáme roztok síranu meďnatého a medený pliešok a do druhej roztok síranu zinočnatého a zinkový pliešok. Ak nádoby spojíme napríklad prúžkom mokrého filtračného papiera (ideálne soľným mostíkom), dostaneme dávno známy Daniellov galvanický článok. Čo sa stane, ak:

- 4.1 vhodíme kúsok zinku do roztoku síranu meďnatého,
- 4.2 vhodíme kúsok meď do roztoku síranu zinočnatého,

V tabuľkách štandardných elektródových potenciálov môžeme pre 25 °C nájsť tieto hodnoty: $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

- 4.3 Napíšte rovnice reakcií prebiehajúcich v sústave podľa 4.1, resp. 4.2 a vypočítajte hodnoty ich rovnovážnych konštánt pri 25 °C.
- 4.4 Ktoré z obrázkov správne reprezentujú smer pohybu elektrónov počas prechodu prúdu v Daniellovom článku?



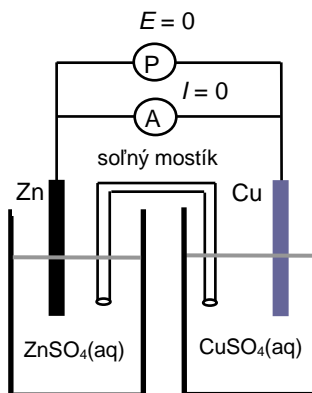
- a) len I; b) len III; c) I a II; d) I a III; e) žiadny.

Daniellov článok už neposkytuje žiadne napätie, t. j. reakcia, ktorá v ňom prebieha, dosiahla rovnováhu.

- 4.5 Ktorá z nasledovných rovníc znázorňuje vzťah medzi koncentráciou Zn^{2+} a Cu^{2+} iónov v článku na tomto obrázku?

- A) $c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+})$
 B) $\alpha(\text{Zn}^{2+}) = \alpha(\text{Cu}^{2+}) (E^\theta z F / R T)$
 C) $\alpha(\text{Cu}^{2+}) = \alpha(\text{Zn}^{2+}) (E^\theta z F / R T)$
 D) $\ln \alpha(\text{Zn}^{2+}) = \ln \alpha(\text{Cu}^{2+}) + (E^\theta z F / R T)$
 E) $\ln \alpha(\text{Cu}^{2+}) = \ln \alpha(\text{Zn}^{2+}) + (E^\theta z F / R T)$

Zvolenú odpoveď zdôvodnite odvođením príslušného vzťahu.



ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda - kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Študijné kolo

Marta Sališová a Radovan Šebesta

Katedra organickej chémie PRIF UK, Bratislava

Maximálne 17 bodov

V tomto ročníku sa zameriame na syntézu a reaktivitu nenasýtených organických zlúčenín - alkénov, diénov, alkínov a karbonylových zlúčenín. Predpokladáme, že si poradíte s reaktivitou halogénderivátov, Grignardových činidiel, alkoholov a pod. Precvičíme Markovnikovo i Zajcevovo pravidlo, Dielsovu-Alderovu reakciu, aldolovu, Canizarovu, Claisenovu, Perkinovu, Michaelovu adíciu a pod. Budeme uvažovať aj o jednoduchých problémoch stereochemie. Pri dôkaze štruktúry využijeme buď dôkazové reakcie jednotlivých typov organických zlúčenín, vrátane ozonolýzy, alebo jednoduché IČ a NMR spektrá. Znalosť názvoslovía organických zlúčenín (vrátane chirálnych) je potrebná.

Odporúčaná literatúra:

Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.

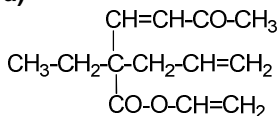
1. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
2. J. Kováč, S. Kováč, L. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia 1 a 2*, Alfa Bratislava, 1992.
3. P. Zahradník, M. Kollárová: *Prehľad chémie 2.*, SPN Bratislava 2002.
4. P. Elečko a kol.: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, UK Bratislava, str. 69-118, 1999.
5. P. Hrnčiar a kol.: *Organická chémia v príkladoch*, UK Bratislava 1998.
6. J. McMurry : *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM , 2007.

7. M. Sališová: *Chemická olympiáda*, 36. ročník, 1. str. 21-27, 1999/2000.
8. M. Sališová: *Chemické rozhľady*, roky 2000 – 2004.
9. M. Sališová, A. Boháč: *Chemické rozhľady*, roky 2005 - 2009.
10. V. Milata, P. Segľa: *Spektrálne metódy v chémii*, STU Bratislava 2004.
11. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.
12. V. Milata a kol.: *Aplikovaná molekulová spektroskopia*, STU BA, 2008.
13. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN Bratislava, 2004.
14. L. Kremžárová, M. Malík, M. Sališová: Stereochémia organických zlúčenín, *Biológia, ekológia, chémia*, 7 (2), str. 10-15, 2002.
15. L. Kremžárová, M. Malík, M. Sališová, A. Boháč: Chiralita organických zlúčenín a biologická aktivita stereozomérov, *Biológia, ekológia, chémia*, 9 (4) str. 5-13, 2004.
16. Pozri: <http://www.schems.sk>): Pedagogika. Názvoslovie... M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: Názvoslovie organických zlúčenín, PRIF UK BA 2002.
17. Pozri aj : www.iuventa.sk 42.-45. ročník CHO - súťažné úlohy a riešenia.

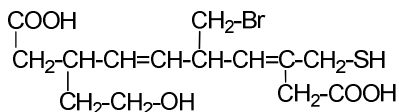
Úloha 1 (1,020 b)

Pomenujte substitučným názvom zlúčeniny **a** – **d** a pri chirálnych zlúčeninách vyznačte hviezdíčkom stereogénne centrum.

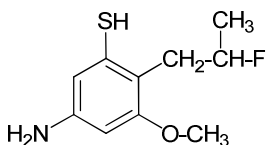
a)



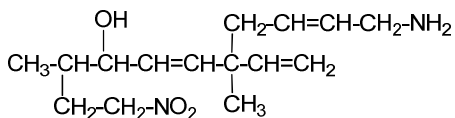
b)



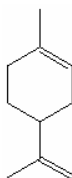
c)



d)

**Úloha 2 (0,680 b)**

Ako rozoznáme pomaranč od citrónu? No predsa aj podľa vône.



LIMONÉN
(cyklický monoterpén)

R-izomér*S*-izomér

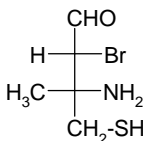
2.1 Vyznačte hviezdičkou stereogénne centrá.

2.2 Napíšte štruktúrne vzorce oboch enantiomérov limonénu a uveďte ich stereochemické názvy s použitím deskriptorov *R* a *S*.

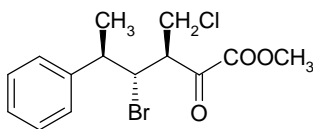
Úloha 3 (1,224 b)

Napíšte správne stereochemické názvy zlúčenín **a** – **c** s použitím deskriptorov *R* resp. *S*.

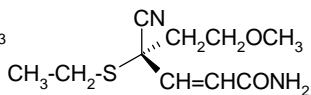
a)



b)

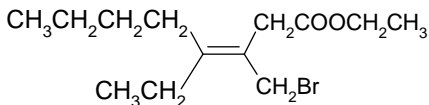
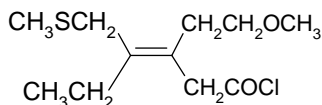


c)

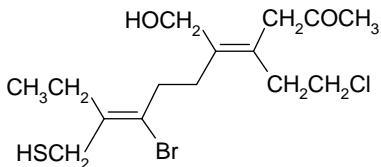
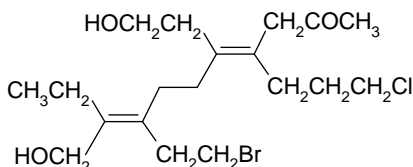


Úloha 4 (0,544 b)

Napište názvy zlúčenín **a – b** s využitím deskriptorov *E* resp. *Z*.

a)**b)****Úloha 5 (0,816 b)**

Napište názvy zlúčenín **a - b**, s využitím deskriptorov *E* resp. *Z*.

a)**b)****Úloha 6 (2,040 b)**

Pre zlúčeninu **A** ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$) sa nameralo:

- a) ^1H NMR spektrum (CDCl_3 , δ): 0.97 (t, 6H, CH_3), 1.42 (sext, 4H, CH_2), 1.75 (kv, 4H, CH_2), 4.32 (t, 4H, CH_2), 7.45 (d, 2H), 7.75 (d, 2H).
- b) IČ spektrum, v ktorom boli najsilnejšie absorpčné pásy pri 1300 cm^{-1} a 1725 cm^{-1} .

6.1 Napište konštitučný (štruktúrny) vzorec zlúčeniny **A** a priradte signály príslušným atómom vodíka, resp. funkčným skupinám.

Zlúčeninu **A** možno pripraviť z izoméru kyseliny, ktorá sa vo veľkých množstvách používa pri výrobe polyméru známeho pod skratkou PET (pozri na internete).

6.2 Napíšte vzorec a pomenujte spomínanú kyselinu.

Ďalšia zložka pre syntézu PET sa vyrába z eténu.

6.3 Napíšte reakčnú schému jej prípravy a pomenujte ju.

6.4 Naznačte dve sekvencie tvorby PET.

Úloha 7 (1,088 b)

Násobné C-C väzby sú bohaté na elektróny, a preto alkény ochotne reagujú s mnohými elektrofilnými činidlami.

7.1 Napíšte produkty vznikajúce pri reakcii 2-metylbut-2-énu s nasledujúcimi činidlami:

a) H_2O , zried. H_2SO_4 ;

b) zriedený KMnO_4 ;

c) Br_2 ;

d) Cl_2 , H_2O (HOCl);

e) ICl (chlorid jódny);

f) jodovodík.

7.2 Aké produkty by ste očakávali po ozonolyze 2-metyl-but-2-énu?

Úloha 8 (0,272 b)

Cyklopentadién je už aj pri teplote miestnosti nestály a rýchlo sa premieňa na dimér. Napíšte reakčnú schému vzniku diméru.

Úloha 9 (0,544 b)

Alkény možno výhodne využiť na tvorenie cyklov. Jódolaktónizácia sa často využíva v totálnej syntéze prírodných látok. Vyžaduje prítomnosť vhodne lokalizovanej karboxylovej skupiny.

9.1 Napíšte produkt a navrhните mechanizmus cyklizácie 2-(cykloheptén-1-yl)etárovej kyseliny pôsobením jódu v prostredí vodného roztoku NaHCO_3 .

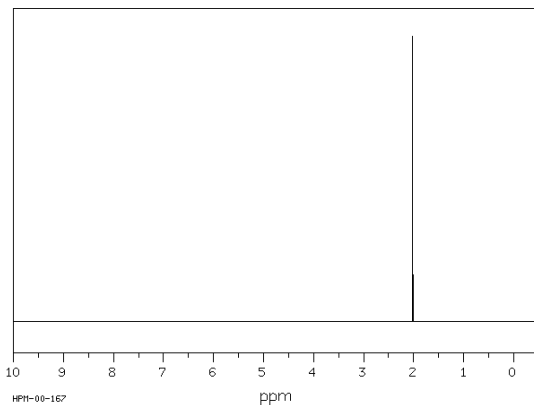
Úloha 10 (0,680 b)

Alkíny sa dajú pripravovať elimináciou dihalogenovaných zlúčenín.

10.1 Napíšte štruktúry 3 izomérnych dibromidov, ktoré môžu byť použité na syntézu 3,3-dimetylbut-1-ínu.

10.2 Navrhните vhodné činidlo.

10.3 Akému dibrombutánu patrí uvedené ^1H NMR spektrum? Nemusí súvisieť s úlohou 10.1.

**Úloha 11 (0,816 b)**

Navrhните syntézu (*E*) a (*Z*)-hept-2-énu z propínu. Všetky ďalšie potrebné činidlá máte k dispozícii.

Úloha 12 (0,680 b)

Metakrylonitril je priemyselná chemikália používaná pri výrobe plastov a umelých vlákien. Vyrába sa kyslo-katalyzovanou dehydratáciou kyanhydrínu acetónu.

- 12.1** Určte štruktúru metakrylonitrilu a napíšte príslušné reakcie jeho vzniku z acetónu.
- 12.2** Pri akej hodnote by ste očakávali v IČ spektre signál pre CN skupinu v metakrylonitrile?

Úloha 13 (0,544 b)

Aldolová reakcia je jednou z najdôležitejších pri syntéze organických zlúčenín.

- 13.1** Napíšte detailný mechanizmus a produkt reakcie benzaldehydu s acetofenónom (fenyl metyl ketónom resp. fenyletanónom) v etanolicom roztoku NaOH.
- 13.2** Akou reakciou by ste potvrdili prítomnosť aldehydovej skupiny?

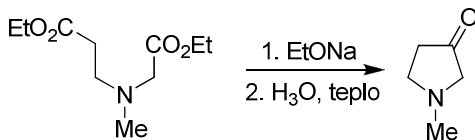
Úloha 14 (0,816 b)

Napíšte všetky možné produkty pri reakcii butanónu a acetaldehydom v roztoku NaOH v etanole. Neuvažujte pritom následné reakcie produktov.

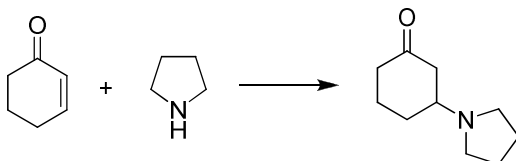
Úloha 15 (0,816 b)

Kondenzácie esterov (Claisenove kondenzácie) sa dajú využiť na prípravu cyklických zlúčenín. Diester, znázornený v schéme, poskytuje rovnaký produkt dvomi rôznymi cestami.

- 15.1** Nakreslite mechanizmus a vysvetlite prečo obidve cesty vedú k jednému produktu.

**Úloha 16 (0,408 b)**

Ak je na násobnej väzbe elektrónakceptorná skupina, reaktivita násobnej väzby sa radikálne zmení a takéto zlúčeniny reagujú s nukleofilými činidlami. Napíšte mechanizmus reakcie pyrrolidínu s cyklohex-2-en-1-ónom.

**Úloha 17 (0,544 b)**

17.1 Napíšte produkt Michaelovej adície 2-metyl-1,3-cyklohexándiónu s metylvinyl ketónom (but-3-én-2-ónom) v metanolovom roztoku NaOH.

Produkt adície môže v bázických podmienkach ďalej reagovať a poskytnúť produkt aldolovej kondenzácie.

17.2 Napíšte reakčné schémy oboch reakcií.

Úloha 18 (1,020 b)

Chemik Emil zistil, že mu v chladničke odpadli štítky z 3 fľaštičiek. Poprosil preto kolegu, aby mu zmeral ^1H NMR spektrá zlúčenín, ktoré boli uskladnené v uvedených fľaštičkách. Kolega nielenže mu namerál NMR spektrá, ale stanovil mu aj sumárne vzorce:

Fľaštička 1: C₄H₈O

¹H NMR (CDCl₃, δ): 0.95 (t, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.33 (q, 2H, CH₂)

Fľaštička 2: C₄H₈O₂

¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.25 (t, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 4.33 (q, 2H, CH₂)

Fľaštička 3: C₇H₁₂O₄

¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.29 (t, 6H, CH₃), 3.37 (s, 2H, CH₂), 4.21 (q, 4H, CH₂)

18.1 Napíšte štruktúrne (konštitučné) vzorce zlúčenín v jednotlivých fľaštičkách a priradte chemické posuny.

Úloha 19 (2,176 b)

Pri Friedelovej-Craftsovej reakcii benzénu s 1-chlórbutánom a AlCl₃ získal chemik Emil v takmer rovnakom množstve 2 zlúčeniny rovnakého sumárneho vzorca C₁₀H₁₄, ktoré mali nasledovné ¹H NMR spektrá:

Zlúčenina 1:

¹H NMR (CDCl₃, δ): 0.92 (t, 3H, CH₃), 1.35 (sextet, 2H, CH₂), 1.59 (kv, 2H, CH₂), 2.61(t, 2H, CH₂), 7.19 (m, 3H, Ph), 7.26 (m, 2H, Ph),

Zlúčenina 2:

¹H NMR (CDCl₃, δ): 0.82 (t, 3H, CH₃), 1.24 (d, 3H, CH₃), 1.59 (kv, 2H, CH₂), 2.58(sextet, 1H, CH), 7.18 (m, 3H, Ph), 7.23 (m, 2H, Ph),

19.1 Napíšte štruktúrne (konštitučné) vzorce zlúčenín 1 a 2 a priradte chemické posuny .

19.2 Vysvetlite, prečo pri reakcii nevznikol len jeden požadovaný produkt.

- 19.3** Ako by ste pripravili požadovaný nerozvetvený derivát benzénu, (t. j. zlúčeninu 1) v kvantitatívnom výťažku „ako jediný produkt“, keď prvá reakcia by musela byť elektrofilná substitúcia benzénu?

Úloha 20 (0,272 b)

Napište, akú dôkazovú reakciu by ste využili:

- na prítomnosť karbonylovej skupiny v butan-2-óne a 1-fenylbutan-1-óne,
- na rozlíšenie týchto dvoch ketónov.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Študijné kolo

Boris Lakatoš

Oddelenie biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 8 bodov

Úvod

Pre tento rok sú úlohy z biochémie zamerané na aminokyseliny, peptidy, bielkoviny a ich štruktúru, vlastnosti a funkcie.

Aminokyseliny (AMK) zohrávajú v živých organizmoch veľmi dôležitú úlohu. Sú zložkami rôznych peptidov a bielkovín, ale zúčastňujú sa tiež na syntéze iných biologicky významných molekúl (napríklad purínov, pyrimidínov a porfyrínov). Samotné AMK, resp. ich deriváty pôsobia pri prenose nervového signálu. Aminokyseliny vo forme peptidov rôznej dĺžky pôsobia ako hormóny, neurotransmitery alebo neuromodulátory. Z približne 300 známych aminokyselín sa v proteínoch nachádza len 20 tzv. kódovaných L- α -aminokyselín, avšak mikroorganizmy produkujú peptidy obsahujúce aj D- aj L- α -aminokyseliny. Niektoré z nich majú dokonca terapeutické účinky a pôsobia napr. ako antibiotiká, prípadne protinádorové látky.

Niekoľko AMK potrebných pre náš život si ľudské bunky nedokážu syntetizovať a sú preto označované za výživovo esenciálne a musia byť obsiahnuté v strave. Ostatné, teda neesenciálne si bunky dokážu pripraviť v rámci svojho metabolizmu.

Pre úspešné zvládnutie úloh je potrebné naštudovať nasledujúce oblasti: štruktúra, vlastnosti a funkcie aminokyselín, biosyntéza a degradácia aminokyselín, štruktúra peptidov a bielkovín – typy štruktúr, väzby prítomné v peptidoch a bielkovinách.

Odporúčaná literatúra

1. Čársky J., Kopřiva J.: *Chémia pre 3. ročník gymnázií*, SPN, Bratislava 2004.
2. Ferencík M., Škárka B., Novák, M., Turecký L.: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.
3. Robert K. Murray a kolektív: *Harperova biochemie*, 4. české vydanie, Vydavateľstvo: H & H, 2002.

Úloha 1 (5 b)

Pre uvedený pentapeptid **Met-Glu-Arg-Thr-Gly**:

- a) pomenujte N-terminálny zvyšok,
- b) uveďte počet elektricky nabitých skupín pri $pH = 7$,
- c) uveďte celkový náboj pri $pH = 1$,
- d) vypočítajte hodnotu pI (izoelektrický bod) pre každú aminokyselinu, pričom na výpočet použite hodnoty pK_a v uvedenej tabuľke,
- e) vypočítajte hodnotu pI pre celý pentapeptid.

Aminokyselina	pK_1 (α -COOH)	pK_2 (α -NH ₃ ⁺)	pK_3 skupina na bočnom reťazci
Met	2,15	9,28	----
Glu	2,10	9,47	4,1
Arg	1,83	8,99	12,5
Thr	2,09	9,1	----
Gly	2,35	9,78	----

Úloha 2 (3 b)

Antibiotikum Gramicidín je zmesou viacerých antibioticky pôsobiacich zlúčenín, ktoré majú uvedenú spoločnú štruktúru pentadekapeptidu:

formyl-L-**X**-Gly-L-Ala-D-Leu-L-Ala-D-Val-L-Val-D-Val-L-Trp-D-Leu-L-**Y**-D-Leu-L-Trp-D-Leu-L-Trp-etanolamín

Za predpokladu, že **X** môže byť valín alebo izoleucín a **Y** môže byť tryptofán, fenylalanín a tyrozín:

- 2.1** uveďte, koľko rôznych pentadekapeptidov je prítomných v zmesi,
- 2.2** uveďte molovú hmotnosť peptidu obsahujúceho na mieste **X** izoleucín a na mieste **Y** tyrozín,
- 2.3** určte celkový náboj peptidu pri pH = 7 za predpokladu, že **X** je valín a **Y** je tyrozín.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Študijné kolo

Pavol Tarapčík

Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

Hodnotenie: 25 bodov

Úvod

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

Výsledky praktického merania treba výpočtovo spracovať na požadovaný výstupný údaj, ktorý predstavuje zvyčajne koncentráciu alebo množstvo istej látky vo vzorke. Namerané a vypočítané hodnoty treba uvádzať a používať korektným spôsobom. Treba sa preto venovať aj práci s číslami. Pri mnohých praktických činnostiach býva výstupom alebo prostriedkom práce aj grafické znázornenie nameraných výsledkov. Súčasťou prípravy v študijnej časti CHO by teda mala byť aj práca s grafmi.

Pri laboratórnej práci je nevyhnutné viesť si laboratórny denník. V denníku si poznačte:

- podrobne všetky prípravné výpočty,
- potrebné tabuľkové hodnoty,
- chemické základy merania (rovnice) 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, najmä postupy merania hmotnosti a objemu, techniku

práce s odmerným sklom, vlastnosti chemických reakcií využiteľných v tejto oblasti, spôsoby určovania bodu ekvivalencie, aké chemické reakcie sa využívajú pri hlavných typoch odmernej analýzy, referenčné (základné) látky. Tieto informácie nájdete v učebniciach a príručkách analytickej chémie.

Spôsoby spracovania výsledkov odmerných stanovení sú v odporúčanej literatúre [4]. V kapitole 8 sú jednotlivé typy postupov riešenia vysvetlené na začiatku kapitoly a príklady sú na nižšie uvedenej webovej stránke.

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 kol.: *Zbierka príkladov z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 1995.

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 elektronicná forma príkladov zo Zbierky príkladov z analytickej chémie.

Praktická úloha

Stanovenie fosforu v biologickom materiále

Fosfor je prvok, ktorý je súčasťou viacerých látok v živých organizmoch. Dôležitú úlohu zohráva pri tvorbe anorganického podielu kostí a zubov, kde sa nachádza vo forme fosforečnanov. V menšej miere je zastúpený napríklad vo vaječných škrupinách. Vaječné škrupiny obsahujú najmä uhličitan vápenatý

a fosforečnan vápenatý. Z vaječných škrupín sa vyrába Biomin H, ktorý sa používa pri liečbe osteoporózy, spôsobenej nedostatkom týchto látok v kostiach.

Potrebné chemikálie a pomôcky

NaOH, NaH₂PO₄, HNO₃, kyselina šťaveľová,
roztok CaCl₂, $c = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$,
metyloranž, tymolftaleín – indikátorové roztoky
destilovaná (deionizovaná) voda.

Striekačka na deionizovanú vodu, navažovacia lodička alebo hodinové sklíčko, lievik, tyčinka, 3 kadičky (50 ml, 100 ml, 250 ml), pipeta nedelená 10 ml, 2 byrety 25 ml, odmerné banky so zátkou (dve 500 ml, dve 250 ml), 2 titračné banky 250 ml, roztieracia miska s roztieradlom, odmerný valec 100 – 250 ml alebo úzka vysoká kadička, kryštalizačná miska, špachtľa, analytické váhy, resp. dobré predvažovačky.

Princíp

Vzorka uhličitanu a fosforečnanu sa rozpustí v nadbytku silnej kyseliny. Tým vznikne zmes silnej a slabej kyseliny. Vzhľadom na rozdiel sily kyselín sa tieto kyseliny pri titrácii dajú dobre rozlíšiť.

Úloha 1 Získanie anorganického podielu z vaječných škrupín

Nazbierajte a usušte vaječné škrupiny. Skladajú sa z anorganického podielu (škrupina) a vnútornej povrchovej blanky (organický materiál). Usušený materiál rozotrite v roztieracej miske na jemný prášok. V suchom stave možno organický materiál oddeliť jemným prúdom vzduchu, za mokra možno pri oddeľovaní využiť to, že pláva na vode, kým ťažší anorganický materiál (uhličitan

a fosforečnan vápenatý) sa usadí na dne. Preto z rozotretej suchej škrupiny pripravte suspenziu a po usadení nerozpustných vápenatých solí zmes dekantujte. Zopakujte túto operáciu aspoň trikrát. Nerozpustené soli oddeľte filtráciou a vysušte.

1.1 Navrhните jednoduchý spôsob dôkazu prípadnej prítomnosti organických látok vo vzorke.

Úloha 2 Príprava roztokov

I. Príprava porovnávacieho roztoku NaH_2PO_4

Do titračnej banky dajte približne 100 mg NaH_2PO_4 a 50 cm³ destilovanej vody. Pridajte 3 kvapky indikátora metylčerveň.

2.1 Prečo sa používa pri titrácii len malé množstvo indikátora?

II. Príprava dvoch roztokov NaOH, jedného s koncentráciou 1 mol dm⁻³ a druhého s koncentráciou 0,005 mol dm⁻³

Pripravte nasýtený roztok NaOH (asi 50 %) a nechajte ho stáť do druhého dňa, aby sa nerozpustný podiel usadil. V tabuľkách nájdite hustotu takéhoto roztoku a vypočítajte, aké množstvo treba z neho odobrať na prípravu 250 cm³ roztoku NaOH s koncentráciou asi 1 mol dm⁻³. Odoberte pipetou vypočítané množstvo čírej kvapaliny nad zrazeninou a zriedte ho prevarenou destilovanou vodou na požadovaný objem.

Pripravte 500 cm³ odmerného roztoku NaOH s koncentráciou asi 0,005 mol dm⁻³ zriedením pripraveného koncentrovanejšieho (1 mol dm⁻³) roztoku NaOH.

2.2 Prečo sa pri príprave odmerného roztoku NaOH pripraví najprv koncentrovaný roztok, ktorý sa následne zriedi na pracovnú koncentráciu?

III. Príprava roztoku kyseliny dusičnej s koncentráciou asi 2 mol dm⁻³

Vypočítajte potrebné množstvo koncentrovanej kyseliny dusičnej na prípravu 250 cm³ roztoku HNO₃ s koncentráciou asi 2 mol dm⁻³. Do banky dajte asi 150 cm³ destilovanej vody, prilejte za miešania vypočítané množstvo koncentrovanej kyseliny dusičnej a doplňte destilovanou vodou približne na požadovaný objem.

IV. Príprava štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej

Presne odvážte asi 250 mg dihydrátu kyseliny šťaveľovej, Odvážené množstvo rozpustíte v kadičke v malom množstve destilovanej vody. Roztok kvantitatívne preneste do 500 cm³ odmernej banky a doplňte po značku destilovanou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu kyseliny šťaveľovej v pripravenom roztoku.

2.3 Čo je to základná látka a aké má mať vlastnosti?

2.4 Opíšte podrobne postup správneho doplnenia odmernej banky po značku.

Úloha 3 Štandardizácia odmerného roztoku NaOH

Do titračnej banky odpipetujte 10,0 cm³ štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej, pridajte 25 cm³ destilovanej vody a 2 až 3 kvapky indikátora metylčerveň. Asi 0,2 cm³ pred bodom ekvivalencie zahrejte titrovanú zmes takmer do varu, pridajte 5 cm³ roztoku chloridu vápenatého s koncentráciou 0,4 mol dm⁻³, zneutralizovaného na metylčerveň. Po pridaní CaCl₂ musí roztok získať svoje pôvodné svetloružové zafarbenie a jemne sa zakaliť. Dokončíte titráciu až do úplného vymiznutia ružového sfarbenia. Stanovenie opakujte najmenej trikrát. Vypočítajte priemer a uveďte presnú koncentráciu roztoku NaOH.

Poznámka: Ak sa používa indikátor metyloranž, celé stanovenie sa robí pri laboratórnej teplote. Metyloranž však nie je vhodným indikátorom pre nasledujúcu časť práce.

- 3.1** Vysvetlite, čo sa stane po pridaní CaCl_2 do titrovaného roztoku a aký je dôvod pre takýto postup.

Úloha 4 Stanovenie obsahu fosforečnanov vo vzorke

Z vysušeného anorganického materiálu odvážite presne 3 g vzorky. Vzorku rozpustíte v titračnej banke v 35 cm^3 kyseliny dusičnej ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$). Roztok zahrejte do varu a potom ho ochlaďte. Pridajte 15 cm^3 destilovanej vody, metylčerveň a titrujte roztokom NaOH s koncentráciou 1 mol dm^{-3} do zmeny sfarbenia. Poznačte si spotrebu V_0 .

- 4.1** Čo sa dosiahne povarením roztoku vzorky po pridaní nadbytku kyseliny?

Pri ďalšej titrácii budete postupovať spočiatku analogicky ako pri predchádzajúcej titrácii, ale koncový bod titrácie budete určovať iným spôsobom.

Z vysušeného anorganického materiálu odvážite presne (m_1) 3 g vzorky. Vzorku rozpustíte v titračnej banke v 35 cm^3 kyseliny dusičnej ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$). Roztok zahrejte do varu a potom ho ochlaďte. Pridajte 15 cm^3 destilovanej vody, metylčerveň a titrujte roztokom NaOH s koncentráciou 1 mol dm^{-3} tak, aby ste pridali asi o $0,1 \text{ cm}^3$ odmerného roztoku menej ako V_0 . Pokračujte v titrácii s odmerným roztokom NaOH s koncentráciou $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$. Titráciu prerušte, keď roztok bude mať rovnaký farebný odtieň ako porovnávací roztok. V tomto bode doplňte byretu, do titračnej banky pridajte tymolftaleín a titrujte do farebnej zmeny (začiatok zmeny sfarbenia). Spotrebu odmerného roztoku V_1 si zaznačte.

- 4.2** Vysvetlite, prečo sa pri titrácii kyseliny fosforečnej do 1. stupňa pomocou NaOH používa porovnávací roztok.

Poznámka: Pri práci je vhodné použiť dve byrety, jednu s koncentrovanejším roztokom NaOH na predbežnú neutralizáciu nadbytku silnej kyseliny, druhú na titráciu odmerným roztokom NaOH.

Predchádzajúci krok opakujte ešte dvakrát. Vypočítajte pomer V_1/m_1 pre všetky kroky. Ak sa niektorý líši o viac ako 1 %, urobte ďalší pokus a odľahlý výsledok vylúčte.

- 4.3** Z relevantných výsledkov vypočítajte obsah $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ v anorganickom podiele škrupiny a vyjadrite ho v %.
- 4.4** Aké bude približná hodnota pH reakčného roztoku v blízkosti bodu ekvivalencie pri titrácii kyseliny fosforečnej do 1. stupňa pomocou NaOH (pH porovnávacieho roztoku)? Vysvetlite, prečo to bude práve táto hodnota.
-

PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Študijné kolo

Martin Putala, Monika Hutárová

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského
v Bratislave

Maximálne 15 bodov

Úvod:

Úlohy z organickej syntézy v praktickej časti tohto ročníka Chemickej olympiády budú zamerané na elektrofilné aromatické substitučné reakcie (sú zaujímavé zo syntetického hľadiska pre prípravu špeciálnych chemikálií), ako aj na významné reakcie využívané v chemickom priemysle. Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti z izolovania, čistenia (extrakcia, destilácia, filtrácia za zníženého tlaku, kryštalizácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (tenkovrstvová chromatografia).

Odporúčaná literatúra:

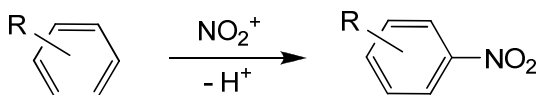
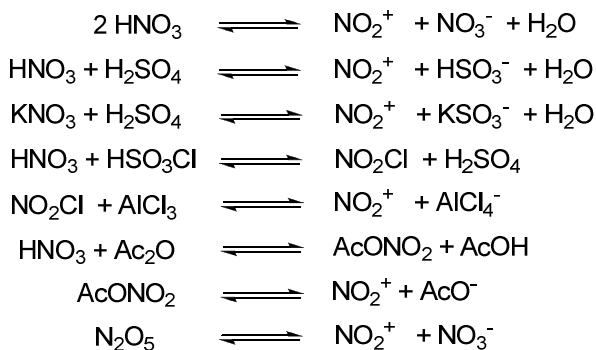
Ľubovoľná príručka organickej syntézy, napr.

1. 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.

Nitrácie aromatických uhľovodíkov

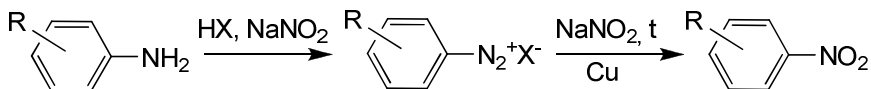
Samotným činidlom pri nitrácii aromatických uhľovodíkov elektrofilnou aromatickou substitúciou je nitróniový kation NO_2^+ , ktorý vzniká *in situ* z kyseliny dusičnej v prítomnosti kyseliny sírovej (nitračná zmes). Sú známe aj ďalšie kombinácie činidiel vhodných pre vznik nitróniového kationu. Konkrétne činidlo

sa volí podľa reaktivity a citlivosti aromatického systému. Napr. pre nitráciu reaktívneho furánu, tiofénu a pyrolu je potrebné použiť kombináciu kyseliny dusičnej s acetanhydridom (Ac_2O), pretože použitie kyseliny sírovej by viedlo ku kyslo katalyzovanému otváraníu kruhu a polymerizácii týchto heterocyklov. Alternatívnymi laboratórnymi činidlami sú nitróniové soli tetrafluoroboritanu a hexafluorofosforečnanu (NO_2BF_4 a NO_2PF_6).



Aryllítne zlúčeniny poskytujú nitroderiváty aj reakciou so suchým oxidom dusičitým.

Nitroskupinu možno zaviesť na aromatický systém aj substitúciou aréndiazóniovej soli alkalickým dusitanom, ktorá je katalyzovaná meďou alebo meďnou soľou (Sandmeyerova reakcia):



Príprava 1-nitronaftalénu

Materiál a chemikálie: Sklená tyčinka, kadička 100 ml a 250 ml, odmerný valec 10 ml a 25-50 ml, roztieracia miska s tčikom, hodinové sklíčko, špachtľa, Pasteurova pipeta so savičkou, filtračný papier, filtračný lievik, Büchnerov lievik alebo sklená fritá, odsávací banka, gumová manžeta, spätný chladič, gumové hadice, stojan, lapáky, svorky, varič, banka s guľatým alebo plochým dnom 100 – 250 ml a zábrusom, Erlenmeyerova banka 100 – 250 ml, vodný kúpeľ, teplomer, varný kamienok, ochranné okuliare, ochranné rukavice. Koncentrovaná H_2SO_4 , koncentrovaná HNO_3 , naftalén, etanol, ľad, hydrogenuhličitan sodný (1 % vodný roztok).

Postup:

Do 100 ml kadičky vlejte z odmerného valca 6 ml koncentrovanej H_2SO_4 . Kadičku umiestnite do misky s drveným ľadom. V odmernom valci odmerajte 6 ml koncentrovanej HNO_3 (obe kyseliny sú žieraviny, preto treba použiť **ochranné pomôcky** – rukavice a okuliare). Kyselinu dusičnú pridávajte pomaly Pasteurovou pipetou za miešania sklenou tyčinkou tak, aby sa zmes nezahrievala. V roztieracej miske rozotrite naftalén na prášok. Odvážte 8,0 g naftalénu a po častiach ho za chladenia pridávajte do kadičky s nitračnou zmesou. Zmes v kadičke pritom premiešavajte. Po pridaní naftalénu kadičku vyberte z ľadového kúpeľa a nechajte stáť pri laboratórnej teplote 3 hodiny za občasného premiešania. Postupne vypadáva žltá zrazenina. (Môže začať vypadávať už počas pridávania naftalénu.)

Reakčnú zmes potom vylejte do 80 ml ľadovej vody v 250 ml kadičke (**lejte kyselinu do vody!**). Zostavte aparatúru na filtráciu za zníženého tlaku: Büchnerov lievik s filtračným papierom nasadte cez manžetu na odsávaciu banku a pripojte hadicou na vodnú vývevu. Filtračný papier na Büchnerovom lieviku (alebo fritu) navlhčite vodou a zapnite vodnú vývevu. Reakčnú zmes prefiltrujte. Žltú tuhú látku na filtri premyte vodou do neutrálnej reakcie filtrátu (kvapku z lievika kvapnite na indikátorový papier). Pred odstavením vývevy

odpojte hadicu od odsávacej banky. Zrazeninu z filtra preneste špachtľou do banky, uchopte ju do lapáka na stojane a nasadte na ňu spätný chladič. Spätný chladič ešte upevnite lapákom v hornej časti tak, aby uchopenie umožňovalo zvislý pohyb. Chladič napojte hadicami na vodu (s prúdením vody vzostupne) a vodu pustite pomalým prúdom. Do banky vhoďte varný kamienok a prilejte 30 ml 95 % etanolu. Banku ponorte do vodného kúpeľa a zahrievajte do varu (etanol: $t_v = 78\text{ }^\circ\text{C}$). Po rozpustení produktu odstavte zahrievač, odoberte vodný kúpeľ a roztok prefiltrujte cez skladaný filtračný papier v lieviku do Erlenmeyerovej banky a nechajte pomaly chladnúť. Najprv sa začne vytvárať žltá-červená emulzia, z ktorej po chvíli vypadávajú žlté až žltó-oranžové kryštály 1-nitronaftalénu. Po vychladnutí kryštály odsajte na Büchnerovom lieviku, premyte minimálnym množstvom studeného etanolu a nechajte voľne vysušiť.

Stanovte teplotu topenia produktu. Na koniec teplomera naberte niekoľko kryštálov 1-nitronaftalénu a držte ho v primeranej vzdialenosti nad zapnutým varičom, aby teplota na teplomeri pomaly stúpala (približne $5\text{ }^\circ\text{C}$ za minútu). Zaznamenajte teplotu, keď sa začnú kryštály topiť a teplotu, keď sa úplne roztapia.

Bezpečnostné opatrenia: Pracujte maximálne opatrne, aby ste nedošli do priameho kontaktu s koncentrovanými kyselinami. Použite preto okuliare a gumené rukavice. Všetko sklo, ktoré prišlo do kontaktu s koncentrovanými kyselinami, ihneď opláchnite pod prúdom vody. Aj prípadnú kvapku na stole utrite hneď mokrou handrou. Ak by došlo k priamemu kontaktu s kyselinou, zasiahnuté miesto okamžite opláchnite prúdom vody. Pre efektívny oplach očí majte pripravenú hadicu nasadenú na vodovodný kohútik pri umývadle. Oči môžete ešte opláchnuť pripraveným 1 % vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného. Odporúča sa mať oblečený pracovný plášť. Silné kyseliny zanechajú pri kontakte s textíliami diery, ktoré sa ukážu po vypraní.

$A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{N}) = 14$; $A_r(\text{O}) = 16$.

Poznámka: Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Úloha 1 (9 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v g.

Úloha 2 (2 b)

Uveďte interval teploty topenia získaného produktu.

Úloha 3 (1 b)

- Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.
- Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

Úloha 4 (1 b)

Napíšte mechanizmus nitrácie benzénu ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).

Úloha 5 (2 b)

Interakcia činidla so substituentom na benzénovom jadre môže zmeniť jeho elektrónový charakter. Napr. anilín sa interakciou s nitračnou zmesou deaktivuje a za miernych podmienok nepodlieha nitrácii.

- Napíšte, aký produkt vzniká interakciou anilínu s nitračnou zmesou za miernych podmienok?

Anilín sa dá priamo nitrovať za miernych podmienok zriedenou kyselinou dusičnou. S nitračnou zmesou ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) nitrácia anilínu prebieha až pri zahrievaní na vysokú teplotu (okolo 300 °C), avšak hlavný produkt sa líši od hlavného produktu nitrácie zriedenou kyselinou dusičnou.

- Napíšte hlavný produkt(y) nitrácie anilínu zriedenou kyselinou dusičnou za miernych podmienok.
- Napíšte hlavný produkt(y) nitrácie anilínu nitračnou zmesou pri vysokej teplote.
- Stručne vysvetlite dôvod rozdielného priebehu týchto reakcií (vedúcich k rozdielnym produktom).

PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE

SPRÁVNE VYKONÁVANIE LABORATÓRNYCH POSTUPOV – ZÁKLAD DOBRÉHO VÝSLEDKU ANALÝZY

Pavol Tarapčík

Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

Úvod

V praktických úlohách Chemickej olympiády sa obmedzujeme z dobre známych príčin (chemikálie, vybavenie školských laboratórií) najčastejšie na odmernú a gravimetrickú analýzu. Prevažne sa pritom pracuje s roztokmi, ktoré často treba pripraviť a príslušne zriediť. Podstatnou zložkou tejto činnosti a samotnej odmernej a gravimetrickej analýzy je meranie hmotnosti a objemu. Aby presnosť meraní bola optimálna, musia sa dodržiavať správne laboratórne postupy.

Žiadne meranie neposkytuje jedinú možnú a zároveň správnu hodnotu. Výsledok merania sa viac alebo menej líši od skutočnej hodnoty v dôsledku variability použitých meradiel, podmienok ich použitia, chemikálií, postupov a najmä chýb, ktoré urobia žiaci pri vykonávaní jednotlivých operácií pri tejto činnosti. Kvalitu meradiel a materiálov, postupy a podmienky merania súťažiaci nemôže ovplyvniť a pri súťažiach Chemickej olympiády treba preto najmä v krajskom a celoštátnom kole zabezpečiť rovnaké súťažné podmienky. Dobré výsledky analýz budú potom v istom intervale, ktorého šírka nie je závislá od kvality práce súťažiacich. Schopnosti žiakov sa preukážu tým, že dosiahnu dobré výsledky alebo horšie výsledky analýzy v dôsledku chýb pri práci. Veľkosť chýb závisí od dodržiavania pravidiel pri vykonávaní pracovných operácií, a teda konečná chyba výsledku poukazuje na kvalitu práce.

Správne použitie odmerných nádob a váh a pracovné postupy sa nájdu v normách, v učebniciach, v návodoch výrobcov meradiel alebo v internetových pomôckach (napríklad VIZLAB na stránke www.analytika.sk). Odchýlenie sa od postupu spôsobuje väčšinou aj nepresnosť výsledku merania.

Budeme sa preto venovať chybám, ktorých sa žiaci dopúšťajú a spôsobom, ako sa ich možno vyvarovať.

CHYBA 1: Nedodržanie správneho postupu pri vážení

Váženie na analytických váhach je základnou operáciou, ktorá býva dostatočne presná, ak sú váhy spoľahlivé. Chyby môžu vzniknúť, ak sa pri vážení použije nesprávny postup. Pozorovať sa dajú odchýlky v desatinách miligramov už v dôsledku znečistenia pochádzajúceho od prstov, ak odvažovacie nádobky chytáme nevhodným spôsobom. Môžu byť spôsobené aj tým, že nadmerne vysušená nádobka, v ktorej sa váži, adsorbuje vlhkosť počas váženia. Na výsledok váženia má vplyv stabilita polohy umiestnenia váh. Ak analytické váhy nemajú pri vážení uzavreté dverka, môže to zmeniť ich polohu a ovplyvniť výslednú hodnotu odčítanej hmotnosti. V takom prípade sa však najviac prejaví vplyv prúdenia vzduchu (prievan, vydýchnutie v smere vzorky). Vlhký vzduch spôsobuje nepresnosti pri vážení hygroskopických látok.

Diferenčné váženie chemikálií znižuje nároky na kvalitu analytických váh. Nepotrebuje, aby váhy mali dokonalú nulovú polohu, a pretože vážime zhruba rovnaký objekt v krátkom časovom intervale, vážime pri nezmenených vonkajších podmienkach. Hlavným problémom pri vážení sú hrubé chyby, ktorých sa dopúšťa žiak pri experimentálnej práci. Takouto chybou je, ak kryštáliky váženej látky vypadnú mimo navažovacej nádobky. Môže to spôsobiť napríklad prudší alebo nekoordinovaný pohyb, prípadne prudšie vydýchnutie v smere vzorky. Nevhodná je akákoľvek „prudká“ manipulácia so vzorkou po navážení, keď prúd vzduchu alebo prskajúce kvapky spôsobia rozptyl látky do okolia.

Analytické váhy majú štandardne schopnosť rozlíšiť 0,1 mg až 0,05 mg. Ak použijeme dobré predvažovačky, rozlíšime 1 mg. Ak potom vážime

hmotnosť asi 1 g, relatívna chyba váženia bude len 0,1 %, čo je prijateľné pre úlohy Chemickej olympiády. Chyby váženia sa však znásobujú pri použití opotrebovaných váh. Toto však neovplyvní žiak. Navrhnutie vhodných vážených množstiev je vecou autorov úloh a kvalita váh závisí od možnosti školských laboratórií. Konkrétne podmienky by sa mali prejaviť v spôsobe hodnotenia dosiahnutých výsledkov.

CHYBA 2: Príprava roztokov v odmernej banke – vplyv reakčného tepla

Odmerné nádoby sú kalibrované na teplotu 20 °C. Možnosti temperovania roztokov a odmerných nádob sú však pri našich súťažiach obmedzené a temperovanie je časovo náročné. Navyše nádoby netreba temperovať, pretože laboratórna teplota býva len málo odlišná od uvedenej teploty a tak sú chyby vznikajúce z tohto dôvodu malé. Veľkej chyby sa však dopustíme, keď sa do odmernej nádoby dostane horúci roztok, (napríklad zmiešaním vody a koncentrovanej kyseliny sírovej priamo v odmernej banke). Podobný efekt má aj prudké ochladenie, napríklad pri rozpúšťaní tiosíranu sodného. Preto vždy chemikálie rozpustíme v kadičke a po úplnom rozpustení a vyrovnaní teploty ich kvantitatívne preniesieme do odmernej banky.

Odmerné nádoby dodávajú výrobcovia s deklarovanou hodnotou objemu so zárukou, že skutočný objem je v intervale dovolenej odchýlky podľa triedy presnosti (A, B, C). Najužší interval platí pre odmerné nádoby triedy A. Príslušné hodnoty povolených odchýlok sú dostupné v mnohých katalógoch dodávateľov a nevýznamne sa líšia podľa krajiny pôvodu (rozdiely v normách). Preto pri súťažiach musia súťažiaci pracovať s odmernými nádobami rovnakej triedy presnosti.

CHYBA 3: Neúplné kvantitatívne prenesenie roztoku do odmernej nádoby

Roztok sa do odmernej nádoby prelieva pomocou lievika s použitím tyčinky. Pri „zrýchlení“ práce s vynechaním použitia tyčinky hrozí, že kvapky roztoku stečú po vonkajšej strane kadičky a tým sa časť roztoku stratí. Ak sa takto stratí kvapka koncentrovaného roztoku, chyba môže byť veľmi veľká. Aj pri správne vykonávanom prelievaní roztoku sa medzi stopkou lievika a stenou hrdla odmernej banky môžu zachytiť kvapky roztoku. Ak žiak neopláchne vonkajšok stopky lievika do titračnej banky, hrozí strata týchto kvapiek roztoku. Preto aj pri pomerne jednoduchých laboratórnych operáciách treba dbať na to, aby sa použili správne postupy, čím sa eliminujú chyby, ktoré negatívne ovplyvňujú výsledky analytických stanovení.

CHYBA 4: Nesprávne odčítanie výšky kvapaliny v odmerných nádobách

Pri meraní objemu odmernou bankou sa roztok doplní po značku tak, že sa pozeráme na značku vo výške očí a spodný meniskus sa práve dotýka značky. Ak nie je poloha očí a značky správna, vznikne tzv. paralaxná odchýlka, ktorá sa uplatňuje aj pri meraní pipetou a byretou. Dá sa odhadnúť z geometrických rozmerov odmerných nádob.

Kvapalina v hrdle odmernej banky v blízkosti značky má tvar valca. Ak nesprávnym pohľadom bude odchýlka polohy hladiny $h = 1$ mm, pri typickom priemere hrdla banky $d = 10$ mm to znamená objem $\pi d^2/4 \times h = (3,14 \times 0,50^2 \times 0,10)$ cm³ = 0,080 cm³, čo sú približne 2 až 3 kvapky.

Pri meraní delenou pipetou alebo byretou s približne rovnakým priemerom bude paralaxná chyba podobná. Pri meraní objemu byretou sa môže paralaxná chyba prejaviť až dva razy, a to pri odčítaní počiatkovej polohy hladiny, ako aj pri odčítaní konečnej polohy hladiny. To isté platí aj pre meranie čiastkových objemov delenou pipetou. Nedelená pipeta má v priestore značky zúženú rúrku a tým je paralaxná chyba menšia.

CHYBA 5: Nesprávne naplnenie alebo vyprázdňovanie odmerných nádob

Pri meraní objemov odmernou bankou sú zdrojom chyby „zabudnuté“ kvapky vody nad značkou pred premiešaním roztoku v odmernej banke, ktoré sa mali pred doplnením a premiešaním odsasť kapilárou alebo filtračným papierom. Ak tak žiak neurobil, objem doplnený po značku sa po premiešaní zväčší o tieto kvapky.

Ak nad značkou pred doplnením zostali kvapky roztoku (napríklad ak sa v mieste dotyku hrdla banky a lievika zachytil roztok a žiak ho neopláchol), ich odsatím sa časť vzorky stratí.

Pri meraní objemov pipetou treba pipetu prepláchnuť meraným roztokom, alebo musí byť čistá a suchá. Ak je umytá len destilovanou vodou, roztok v nej sa zriedi vodou, ktorá sa nachádza v pipete na vnútorných stenách ako tenký film. Pretože pipetou sa meria vytečený objem (označenie Ex), kvapalina z nej musí vyteciť definovaným spôsobom. Film roztoku na vnútornej stene pri príliš rýchlom vypustení nestačí stiecť po stene pipety, a teda odmeraný objem bude menší. V špičke pipety má zostať určitý malý objem kvapaliny, a preto pipetu nikdy nevyfukujeme, pretože odmeraný objem bude potom v skutočnosti väčší. Zlé by bolo aj vypláchnutie pipety rozpúšťadlom, pretože na povrchu skla v odmernej nádobe má zostať kvapalinový film. Hrúbka filmu závisí od stavu povrchu skla. Povrch pipety nesmie byť mastný, ale nesmie obsahovať ani zvyšky saponátov. Povrch pipety (ale aj byrety) nesmie byť poleptaný. Pipeta a byreta sa preto znehodnotia meraním objemov koncentrovaných lúhov a hoci toto poškodenie nie je na prvý pohľad viditeľné, má vplyv na presnosť meraného objemu.

Pri meraní objemov pipetou sa môže prejaviť aj jej nesprávne uchopenie. Ak chytíme pipetu do dlane a nie do končekov prstov, zahrieva sa telesným teplom intenzívnejšie, čo sa prejaví zmenou objemu.

Kvapky z vonkajšej strany pipety môžu zasa stiecť alebo kvapnúť do odpipetovaného roztoku. Treba ich preto odsasť kúskom filtračného papiera.

Po vypustení roztoku z pipety treba podľa veľkosti pipety ešte chvíľu nechať stekať film kvapaliny po stene a následne sa špičkou pipety dotknúť rozhrania hladiny roztoku, skla a vzduchu. Kapilárne sily vytiahnu z pipety istý definovaný objem roztoku. Nedodržanie tejto operácie spôsobí, že zvyškový objem v špičke pipety je väčší, ako predpisuje norma a skutočne odmeraný objem roztoku je menší.

Hrubou chybou je výskyt bubliniek v pipetovanom roztoku.

Pri meraní objemov byretou sa robia chyby tým, že vypúšťanie kvapaliny z byrety je príliš rýchle a film roztoku na skle byrety nestačí stekať. Vhodná rýchlosť pridávania roztoku byretou do titračnej banky závisí aj od prebiehajúceho chemického deja, ale toto nie je predmetom tohto článku.

Ak sa pri práci s byretou nepracuje dôsledne, môžu odmeraný objem ovplyvniť aj „zabudnuté“ kvapky nad počiatočnou hladinou roztoku, ktoré potom stekajú nedefinovaným spôsobom. Treba ich preto odsasť filtračným papierom ešte pred začatím titrácie. Lievik, použitý na naplnenie byrety a zabudnutý v byrete, takmer s istotou zachytí niekoľko kvapiek roztoku nad odčítanou počiatočnou hodnotou objemu. Tieto potom nekontrolovateľne stekajú (napr. pri otrasoch) a menia nameraný objem.

Mastný povrch spôsobí zasa vytvorenie kvapiek na stenách, ktoré nestiekli. Nameraný objem je potom väčší ako objem skutočne vytečený z byrety. Pri naplnení byrety môžu vzniknúť v roztoku na stene vzduchové bubliny a tak reálne vytečený objem z byrety je potom menší ako nameraný.

Ak odmerný roztok obsahuje rozpustené plyny (vzduch), prejaví sa to vznikom množstva malých bubliniek alebo niekoľkými väčšími bublinkami zachytávacími sa na povrchu skla. Bublina s priemerom 1,5 až 2 mm predstavuje objemovo jednu kvapku, mikrobublina s priemerom 0,2 mm už bude dobre viditeľná a jej objem je len 1/1000 kvapky. Vplyv takýchto bubliniek sa prejaví len vtedy, ak ich bude veľa. Bublinky vytekajúce s kvapalinou alebo

uvoľnené z kvapaliny v čase merania menia objem kvapaliny, ale aj bublinky ktoré zostanú vo zvyšku kvapaliny v byrete menia svoj objem v dôsledku zmeny hydrostatického tlaku a tak menia aj meraný objem kvapaliny. Rovnako sa správajú bubliny tesne nad kohútom alebo pod kohútom, ktoré si nepozorný experimentátor nevšimol. Tieto sa môžu navyše pohybom tekutiny uvoľniť a potom je chyba merania objemu naozaj veľká.

CHYBA 6: Nesprávna technika titrácie

Vzorka sa pre titráciu dáva do titračnej banky, ktorá je usposobená tak, aby pridávanie činidla bolo pohodlné, aby sa titrovaný roztok ľahko miešal a aby sa zamedzilo prskaniu roztoku z použitej nádoby. Preto sa tiež nesmie zmes miešať pri titrácii pretrepávaním, ale používame krúživý pohyb. Takto sa zabráni tiež vystreknutiu kvapaliny, ktoré nastane pri dopade kvapky odmerného roztoku z byrety na nehybný povrch titrovaného roztoku. Často sa zabúda na vyprsknutie roztoku vo forme mikrokvapiek pri pridávaní iných vyžadovaných látok do sústavy, napríklad vody na zriedenie, tlmivého roztoku na úpravu pH a podobne. Takéto pridanie sa robí „po stene“ titračnej banky a rozmiešanie sa urobí krúživým pohybom. Neopatrné prudké pridanie takýchto látok môže spôsobiť vyprsknutie kvapiek z titračnej banky, čo sa pri priamej titrácii prejaví ako strata stanovovanej látky. Inokedy titračné činidlo, vyprsknuté na steny banky a nespláchnuté do titrovaného roztoku, znamená chybné zvýšený výsledok. Ak sa vzorka musí pri titrácii zahrievať alebo povariť, možnosť vyprsknutia sa zväčšuje, a teda banka by mala byť čiastočne uzavretá, napríklad položeným hodinovým sklíčkom, alebo vloženým malým lievikom, ktoré sa po ukončení zahrievania opláchnu tak, aby sa oplachovací roztok kvantitatívne spláchnol do titrovaného roztoku. Ak sa tieto opatrenia neurobia, môže vzniknúť strata až niekoľkých kvapiek titrovaného roztoku.

CHYBA 7: Nesprávne určenie koncového bodu titrácie

Pri titrácii ukončujeme pridávanie odmerného roztoku podľa pozorovanej prudkej zmeny sfarbenia roztoku v titračnej banke. Ak je titračný systém zvolený správne, takáto zmena nastane náhle, kým pri používaní zriedenejších roztokov bude zmena pozvoľná. Rozhodnutie experimentátora o konci titrácie ovplyvní aj individuálna citlivosť oka na farby a tak treba počítat' s pretitrovaním alebo nedotitrovaním roztoku, čo môže niekedy predstavovať aj niekoľko kvapiek.

Správnym vykonávaním analytických operácií možno predchádzať najmä hrubým chybám pri analýze. K takým patrí najmä existencia bubliniek v okolí kohúta, bubliniek v roztoku po naplnení byrety, viacerých kvapiek na stene pri poklese hladiny v byrete, odkvapnutie odmerného roztoku mimo reakčnej sústavy (mimo banky, na stenu titračnej banky) a podobne. Hrubým chybám sa však môže experimentátor vyhnúť pomerne ľahko.

Niektoré zdroje chýb sa však eliminujú ťažko. Aj preto sa titrácia opakuje viackrát. Takéto opakovanie vylepší výsledok tým, že veľkosť a smer účinku jednotlivých zdrojov chýb sa pri opakovaní môže zmeniť, čo v priemere vedie k priblíženiu sa správnej hodnoty.

Kvantitatívny vplyv jednotlivých samostatných zdrojov chýb sa dá určiť napríklad tak, ako sme to ukázali pri paralaxnej chybe. Paralaxná chyba sa pri meraní byretou uplatní až dvakrát, a to pri odčítaní počiatočného a konečného objemu roztoku v koncovom bode titrácie. Takáto chyba sa môže zmenšiť, ak sa urobí rovnakým smerom, ale zväčšiť, ak je v smeroch navzájom opačných. Povolené odchýlky odmerných nádob sú dané ich triedou presnosti. Napríklad povolená odchýlka celkového objemu 25 cm³ byrety je 0,03 cm³. Nepresnosť pri určení bodu ekvivalencie závisí od konkrétneho postupu a zistíme ju napríklad pozorným „pretitrovaním“. Obvykle nedosahuje viac ako ± 2 kvapky, teda 0,05 cm³.

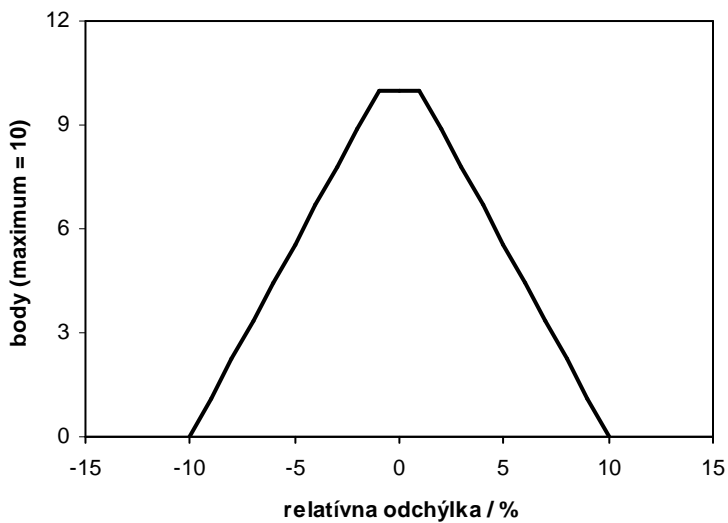
Spoločný vplyv všetkých zdrojov chýb

Ak je známy spôsob výpočtu výsledku analýzy a sú kvantifikované jednotlivé zdroje chýb, možno zhrnúť vplyv všetkých uvažovaných parametrov na konečný výsledok, čo umožňuje určiť hornú a dolnú hranicu možných výsledkov. To sa dá jednoducho urobiť opakovaním výpočtu výsledku analýzy, pričom sa jednotlivé merané hodnoty postupne menia o hodnoty odhadnutej chyby. Tak sa zistí, ktorá hodnota má najväčší vplyv a tejto operácii treba potom venovať zvýšenú pozornosť. Tiež sa zistí smer (zväčšovanie alebo znižovanie) vplyvu danej hodnoty na konečný výsledok. Nakoniec sa zmenia všetky hodnoty tak, aby spôsobili zväčšenie, resp. znižovanie výsledku a zistia sa hraničné hodnoty pre konkrétnu analýzu.

Pre prípravu žiakov na súťaž má takáto analýza význam v pochopení významu dodržiavania pracovných postupov. Uvedomé vykonávanie jednotlivých činností vedie k zvýšenej pozornosti venovanej praktickej práci.

Pre autorov úloh má takáto analýza význam pre usporiadanie možného postupu. Vykonávanie experimentu musí byť efektívne z hľadiska presnosti, spotrebovaného času a materiálov. Je potrebné premyslieť a prepočítať si, či je vhodné pripraviť napríklad 200 cm³ roztoku alebo 1000 cm³ roztoku, ktorý síce pri meraní nespotrebojeme, ale vzhľadom na merané hmotnosti a objemy budú výsledky významne presnejšie ako v prvom prípade.

Presnosť analytických stanovení v rámci intervalu, v ktorom chyby spôsobené len použitými váhami a odmernými nádobami nemožno identifikovať, treba hodnotiť rovnako a pridelené body v tomto intervale by mali byť maximálne pre všetky hodnoty výsledku. Naopak, výsledky poznačené hrubými chybami by sa mali hodnotiť nulou. Hodnotiacia funkcia by teda mala mať tvar lichobežníka, ako je to znázornené na grafe pre hodnotenie za výsledok analýzy maximálne 10 bodmi. Hodnoty zlomov na tejto funkcii sa získajú výpočtom spoločného vplyvu neistôt pre vplyv len meradiel a vplyv predpokladaných hrubých



ADRESY AUTOROV

Mgr. Monika Hutárová 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	Doc. RNDr. Radovan Šebesta, CSc. PríF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4
Doc. Ing. Ján Reguli, CSc. Katedra chémie PdF TUF Priemyselná 4 918 43 Trnava	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

ISSN—1335—8391