

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Krajské kolo

Rastislav Serbin

Maximálne: 25 bodov Doba riešenia: 125 minút

Stanovenie medi jodometricky podľa Bruhnsa

Princíp – V kyslom prostredí Cu^{2+} kvantitatívne reaguje s prebytkom KI za vzniku ekvivalentného množstva jódu. Jód sa stanoví odmerným roztokom tiosíranu sodného na škrobový indikátor. Aby metóda fungovala, roztok musí obsahovať aspoň 4 % KI a pH musí byť v rozsahu 3 až 4. Metóda je založená na prídavku 10 % roztoku KSCN, ktorý viaže meď do jej nerozpustenejšieho produktu.

Potrebné chemikálie:

látka	forma	množstvo	H-vety	P-vety
roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $M_r(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,184$	roztok	250 cm^3	315, 319, 335	261 305+351+338
roztok KIO_3 , presne známa koncentrácia $M_r(\text{KIO}_3) = 214,0$	roztok	100 cm^3	272, 315, 319, 335	220, 261 305+351+338
H_2SO_4 , 2 mol dm^{-3}	roztok	50 cm^3	290, 315, 319	280, 302+352 305+351+338 337+313
HCl, (1:2) t. j. 4 mol dm^{-3}	roztok	50 cm^3	290, 315, 319, 335	261, 305+351+338
škrobový indikátor	roztok	50 cm^3	-	-
KI, $M_r(\text{KI}) = 166,0$	tuhý	5 g	372	314
KI, 1 mol dm^{-3}	roztok	10 cm^3	372	314
KSCN, 10 % w/w	roztok	50 cm^3	312, 332, 412	280 302+352
Meďnatá soľ (vodný roztok v uzavretej skúmavke), $A_r(\text{Cu}) = 63,55$	roztok	obsah skúmavky	352, 305, 351, 338	315, 319, 400, 410
deionizovaná/destilovaná voda				

Pomôcky:

byreta 25 cm³,
pipeta nedelená 5 alebo 15 cm³
pipety nedelené 10 a 25 cm³
odmerné valce 5, 10, 25 a 50 cm³
odmerné banky 2 x 250 cm³, 1 x 100 cm³, [4 x 50 cm³, 1 x 10 cm³ (pre pripravené roztoky pre žiaka)],
kadičky 250 cm³, 2 x 50 alebo 100 cm³,
Erlenmayerove banky so zátkou 2 x 250 cm³,
titračné banky 2 x 250 cm³
byretový lievik, hodinové sklíčka 3 x (pre návažky KI, Na₂S₂O₃ · 5H₂O a KIO₃), sklená tyčinka, kvapkadlo, lapák, stojan, lyžička veľkosti kávovej, balónik, pH papieriky, filtračný papier, strička s deionizovanou/destilovanou vodou.

Postup

Dôkladne si prečítajte zadanie úlohy – postup práce a odpoveďový hárok.

1. Štandardizácia roztoku tiosíranu

Príprava roztoku 250 cm³ (V1) ~ 0,1 mol dm⁻³ (c1) Na₂S₂O₃

Celé pripravené navážené množstvo Na₂S₂O₃·5H₂O rozpustíte v malom objeme destilovanej vody v kadičke. Obsah kadičky kvantitatívne prelejte do 250 cm³ odmernej banky a doplňte po značku destilovanou vodou. Vypočítajte, akú hmotnosť Na₂S₂O₃·5 H₂O (*m1*) by mal mať Váš návažok!

Príprava roztoku 100 cm³ (V2) KIO₃ (c2)

Celé navážené množstvo KIO₃ (*m2*) rozpustíte v malom objeme destilovanej vody v kadičke. Obsah kadičky kvantitatívne prelejte do 100 cm³ odmernej banky a doplňte po značku destilovanou vodou. Na základe uvedeného navážku vypočítajte presnú koncentráciu Vami pripraveného roztoku (zaokrúhliť na 3 platné číslice; Ak neviete *vypočítať* c2, požiadajte dozor o túto hodnotu. Nezískate však body za túto časť úlohy)!

Do Erlenmayerovej banky so zábrusom odmerajte 50 cm³ destilovanej vody, 1 g KI (odhadom 1/3 kávovej lyžičky), 5 cm³ roztoku kyseliny chlorovodíkovej 4 mol dm⁻³. Pridajte **vhodný** (V3) objem roztoku jodičnanu draselného. Banku uzavrite a nechajte stáť (reagovať) 5 min na tmavom mieste. Po otvorení banky spláchnite jód zo zátky, zábrusu a stien do banky destilovanou vodou. Roztok takto pripraveného jódu titrujte odmerným roztokom tiosíranu až na bledožlté sfarbenie. Pridajte 5 cm³ škrobového indikátora a dotitrujte do vymiznutia modrého sfarbenia. Počas titrácie obsah banky nepretržite a poriadne premiešavajte. Meranie podľa potreby zopakujte viackrát (V4).

(Vhodný objem určte na základe predpokladaných spotrieb. V odpovedovom hárku uveďte zdôvodnenie svojej voľby tohto objemu. Ak neviete určiť V_3 , požiadajte dozor o túto hodnotu. Nezáiskate však body za túto časť úlohy).

Vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného odmerného roztoku tiosíranu (c_3) (zaokrúhliť na 3 platné číslice).

2. Stanovenie medi vo vzorke

Vzorku – roztok obsahujúci Cu^{2+} – kvantitatívne preneste do 250 cm^3 odmernej banky $V_0(\text{med})$ a doplňte po značku deionizovanou vodou. Pipetujte 25,00 cm^3 $V(\text{med})$ tohto roztoku do titračnej banky. Do titračnej banky ďalej pridajte cca 25 cm^3 deionizovanej vody, 5 cm^3 H_2SO_4 2 mol dm^{-3} a cca 2 cm^3 KI 1 mol dm^{-3} . Zmes dôkladne premiešajte. Roztok titrujte odmerným roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do žltá (cca 1 cm^3). Potom pridajte 10 cm^3 KSCN 10 % w/w a 5 cm^3 škrobového indikátora. Vzniknutú zmes nešpecifického tmavého sfarbenia dotitrujte do svetlofialova až šeda. Meranie podľa potreby zopakujte viackrát (V_5). Vypočítajte hmotnosť medi (m_{Cu}) v analyzovanej vzorke.

3. Odpovedzte na otázky!

- a) Napíšte všetky reakcie, ktoré pri stanovení medi prebiehali a/resp. prebehli v titračnej banke.
- b) Vypočítajte, akej hmotnosti medi zodpovedá 1,00 cm^3 roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s koncentráciou 0,100 mol dm^{-3} .
- c) Aké sú dôvody použitia KSCN v metóde podľa Bruhnsa?
- d) Prečo pri štandardizácii $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na KIO_3 musí roztok pred titráciou 1) 5 min stáť a 2) prečo musí stáť v tme?
- e) Prečo je do reakčnej zmesi pred štandardizáciou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ potrebné pridať práve 5 cm^3 4 mol dm^{-3} kyseliny chlorovodíkovej?

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 80 minút + 60 minút zahrievanie

Materiál a pomôcky:

kategória	pomôcka	počet	kategória	pomôcka	počet
sklo	banka s okrúhlym dnom 50 ml	2	prístroje	miešadlo s ohrevom	1
	odmerný valec 50 ml	1		váhy	1
	odmerný valec 10 ml	1		zdroj vákua (membránová/vodná výveva)	1
	Erlenmeyerova banka 100 ml	1	kancelárske pomôcky	kancelárska spinka	1
	spätný chladič	1		ceruzka	1
	pipeta	1		pravítko	1
	nádoba na kúpeľ	1		nožnice	1
	Pasteurova pipeta	2	ochranné pomôcky	ochranné okuliare	1
	kadička 50 ml	1		ochranné rukavice	1
	odsávací banka	1		laboratórny plášť	1
	Buchnerov lievik alebo fritá	1	iné	striekačka 1 ml s ihlou alebo pipeta	1
	nádoba na ľadový kúpeľ	1		savička	1
	kapiláry na TLC	2		manžeta na odsávaciu banku	1
	liekovka	3		filtračný papier	1
kov	stojan	1		magnetické miešadielko	1
	lapák	2		TLC platnička	2
	svorka	2		hadice	2
	pinzeta	1	olej do kúpeľa	-	
	špachtľa	1			

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
Benzaldehyd, (3-hydroxy-5,5-dimetylcyklohex-2-én-1-ón) v označenej spoločnej nádobe v digestore	302/312, 315	264, 270, 280, 301/312/330, 302/352/312
Dimedón , 1 g v označenej liekovke (do reakcie) a malé množstvo v označenej liekovke (pre TLC)	-	-
Etanol 95% , v označenej fľaši v digestore	225, 319	210, 233, 280, 303/361/353, 337/313. 370/378
Destilovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
Benzín lekárenský ďalej uvádzaný ako hexán (zložka eluentu na TLC hexán:etyl-acetát 1:1), v označenej nádobe	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
Etyl-acetát , zložka eluentu na TLC hexán:etyl-acetát 1:1, v označenej nádobe	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235
Acetón , v označenej fľaši alebo stričke	225, 319, 336	210, 233, 261, 280, 303/361/353, 370/378
Uhličitan draselný , v označenej nádobe	315, 319, 335	305/351/338

* - zdroj: karty bezpečnostných údajov na <http://www.sigmaaldrich.com> pre koncentrované látky

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H 302/312 Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.
H 304 Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
H 315 Dráždi kožu.
H 319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

- H 335** Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
- H 336** Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
- H 373** Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii.
- H 411** Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávajte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 233** Nádobu uchovávajte tesne uzavretú.
- P 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P 264** Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
- P 270** Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné okuliare/ ochranu tváre.
- P 337/313** Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
- P 301/310** PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára. Vypláchnite ústa.
- P 302/352/312** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody. Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P 305/351/338** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

Poznámka k bezpečnosti práce:

Počas celej práce používajte laboratórny plášť, ochranné okuliare a rukavice! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Nie však dioptrické šošovky! Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

Zadanie úlohy

V tomto kole chemickej olympiády bude Vašou úlohou uskutočniť aldolovú kondenzáciu medzi benzaldehydom a dimedónom, nasledovanú konjugovanou adíciou ďalšieho ekvivalentu dimedónu za vzniku príslušného produktu (Schéma 1.). Produktom reakcie je biela kryštalická látka, ktorú je po izolácii ešte potrebné prečistiť rekryštalizáciou.

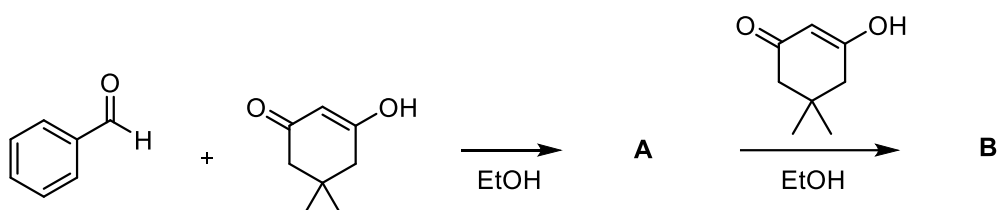


Schéma 1: Reakcia benzaldehydu s nadbytkom dimedónu.

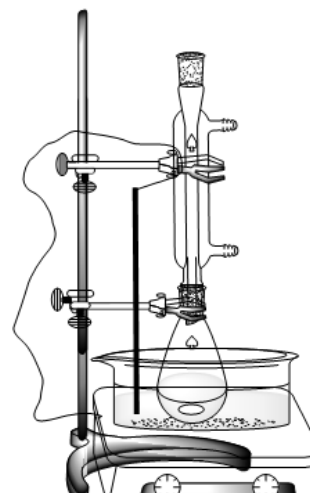
Postup na prečistenie benzaldehydu (vykonať deň pred samotnou súťažou):

V 100 ml Erlenmeyerovej banke sa rozpustí 8,0 g uhličitanu draselného v 20 ml vody a pridá sa 5 ml benzaldehydu. Obsah banky sa poriadne zamieša a naleje do 50 ml odmerného valca, pričom sa počas 30 minút vytvoria 2 vrstvy. Z vrchnej vrstvy sa Pasteurovou pipetou odoberie 3 ml čistého benzaldehydu, preneste ho do osobitnej nádoby (fľaše, banky, vialky), ktorú následne uzavrite a uchovajte pre ďalšie použitie. Postup je možné modifikovať vzhľadom na iné potrebné množstvo benzaldehydu v rámci počtu študentov.

Pracovný postup

1. *Uskutočnenie reakcie*

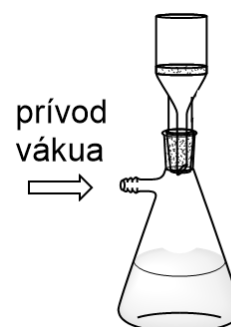
Do 50 ml banky s okrúhlym dnom pridajte 1,0 g dimedónu z označenej liekovky a prilejte odmerným valcom 10 ml 95 % etanolu a 5 ml destilovanej vody. Následne striekačkou pridajte 0,30 ml prečisteného benzaldehydu zo spoločnej nádoby a nakoniec vložte do banky magnetické miešadielko. Banku uchyťte do lapáka na stojan, umiestnite na ňu spätný chladič bez zapojenia vody (Obr. 1). Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom spolu s vodným kúpeľom alebo olejovým, zapnite ohrev a zahrievajte tak, aby reakčná zmes vrela po dobu 60 minút.



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu so spätným chladičom.

2. Spracovanie reakcie

Po tomto čase vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa, odpojte chladič a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne vložte banku do ľadového kúpeľa na 20 minút. Produkt odsajte cez fritu na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku. Zachytený produkt premyte na frite 5 ml vychladeného 95% etanolu a nechajte ho ešte sušiť 5 minút presávaním vzduchu.



Obrázok 2: Aparatúra pre filtráciu za zníženého tlaku.

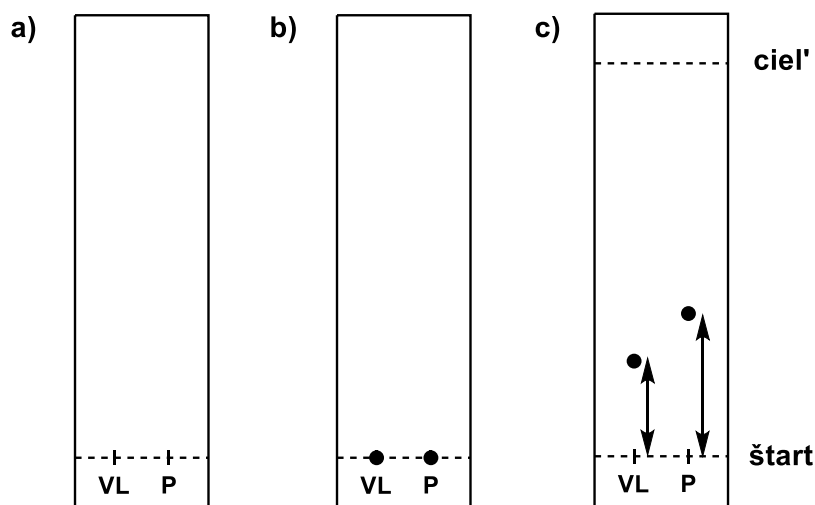
3. Rekryštalizácia produktu

Izolovaný produkt preneste do 50 ml banky s okrúhlym dnom s magnetickým miešadielkom a pridajte 10 ml 95% etanolu. Banku upevnite do lapáka na stojane, pod ktorú dajte miešadlo s ohrevom spolu s vodným alebo olejovým kúpeľom a nasadte na ňu spätný chladič (Obr. 1). Zmes v banke zahrievajte až začne vriieť. V prípade, že sa produkt počas 2 minút varu celý nerozpustil, opatrne pridajte cez chladič Pasteurovou pipetou ďalší etanol (3 ml) a zmes nechajte opäť zovrieť. Proces opakujte až pokiaľ sa všetok produkt nerozpustí. Následne vypnite ohrev a banku nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu a potom ju vložte do ľadového kúpeľa na 20 minút. Produkt odsajte cez fritu s odsávacou bankou a manžetou za zníženého tlaku (Obr. 2). Po odsatí produkt na frite premyte 5 ml vychladeného 95% etanolu a nechajte 5 minút sušiť presávaním vzduchu, preneste na vopred odvážený a označený filtračný papier.

4. Tenkovrstvová chromatografia (TLC)

Vzorky východiskovej látky a produktu rozpustíte v malom množstve acetónu (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou). Na TLC platničku narysujte ceruzkou opatrne čiaru (aby sa nepoškodil jej povrch) 1 cm od spodného okraja (obr. 3a). Kapilármi naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený VL) a Vášho produktu (označený P) (obr. 3b). Nanášanie zrealizujte nasledovne: naneste látku na platničku raz a nechajte ju adsorbovať na povrch platničky (nastáva keď už nevidíte škvrnu po roztoku) a tento postup zopakujte ešte 2-krát na to isté miesto pre jednu látku. 50 ml kadičku použite ako vyvíjaciú nádobu: nalejte do nej zmes hexán:etyl-acetát (1:1) do výšky 0,5 cm, platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a zakryte Petriho miskou. Keď rozpúšťadlo vystúpi na vzdialenosť asi 1 cm pod horný

okraj, platničku vyberte z kadičky pinzetou a čiarou označte cieľ, t. j. líniu pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo. Platničku nechajte samovoľne usušiť. Zaznačte škvrny, ktoré je vidieť pod UV lampou (obr. 3c – ilustračný príklad).



Obrázok 3: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

$$R_F = \frac{\text{vzdialenosť (štart – stred škvrny) v cm}}{\text{vzdialenosť (štart – cieľ) v cm}}$$

Produkt na označenom filtračnom papieri a označenú TLC platničku odovzdajte doзору!

Poznámky

Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Úloha 1 (9,0 b)

Produkt na filtračnom papieri označenom Vaším štartovým číslom odovzdajte doзору. Body Vám budú pridelené podľa hmotnosti vysušeného produktu.

Úloha 2 (2,0 b)

Pomocou údajov z elementárnej analýzy uvedených nižšie vypočítajte sumárny vzorec ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) medziproduktu **A** a produktu **B**. Následne vypočítajte ich molárnu hmotnosť.

produkt **A**: 78,92% uhlík; 7,06% vodík; 14,02% kyslík

produkt **B**: 74,97% uhlík; 7,66% vodík; 17,37% kyslík

Úloha 3 (3,4 b)

Do tabuľky zapíšte údaje, ktoré sú známe z textu pracovného postupu. Nasledovne vypočítajte všetky chýbajúce údaje. Potrebné hustoty sú vopred uvedené. Dodržujte jednotky uvedené v hlavičke tabuľky. Pri výpočte ekvivalentov priradíte hodnotu 1,0 pre zlúčeninu s najnižším látkovým množstvom. Taktiež zapíšte hmotnosť Vami izolovaného produktu a vypočítajte percentuálny výťažok (v prípade, že ste žiaden neizolovali vypočítajte výťažok pre 0,7 g produktu).

	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)	V (ml)	(g/ml)
Benzaldehyd						1,044
Dimedón					-	-
Voda	-	-	-	-		-
EtOH (95%)	-	-	-	-		0,789
produkt A (teor. výťažok)					-	-
produkt B (teor. výťažok)					-	-
izolované množstvo produktu B (v gramoch):						
percentuálny výťažok produktu:						

Úloha 4 (0,6 b)

Vyriešte štruktúru produktu **A** a **B**. K produktu **B** máte priložený výpis ^1H NMR spektra. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 11,90 (s); 11,52 (br. s); 7,26 (t); 7,17 (t); 7,10 (d); 5,54 (s); 2,48 – 2,29 (m); 1,23 (s); 1,10 (s).

Pomer intenzít je: 1:1: 2:1:2:1:8:3:3

Poznámka: Hoci sú viaceré protóny chemicky ekvivalentné, v dôsledku rôznej konformačnej polohy sú magneticky neekvivalentné, a preto majú signály pri rôznych (hoci blízkych) hodnotách ppm.

Autori: Bc. Samuel Andrejčák, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., RNDr. Rastislav Serbin, PhD.

Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Recenzenti: RNDr. Peter Troška, PhD., doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2024