

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – školský rok 2024/25
Krajské kolo

Peter Troška

Maximálne 25 bodov Doba riešenia: 150 minút
--

Chelatometrické stanovenie obsahu medi v mosadzi

*Mosadz je zliatina medi so zinkom a prípadne ďalšími prvkami s menším podielom. Pred analýzou bola navážená známa hmotnosť mosadzného plechu, ktorá je uvedená na odmernej banke s označením **vzorka Cu**. Postupným rozpúšťaním a zrážaním bola med' kvantitatívne oddelená od ostatných zložiek mosadze. Med' bola rozpustená v kyseline dusičnej a vzorka na analýzu bola pripravená úpravou pH a nariedením destilovanou vodou.*

Úlohy: *Určte hmotnostný zlomok medi vo vzorke mosadzného plechu. Pred samotným stanovením štandardizujte odmerný roztok chelatónu 3 a identifikujte neznámy kov, na ktorý bola štandardizácia vykonaná. Všetky podstatné údaje a výpočty uvádzajte do odpovedňového hárku.*

Pomôcky:

Byreta 25 cm³, kadičky 3 x 150 cm³ a 2 x 250 cm³, nedelené pipety 10 cm³ a 25 cm³, odmerné banky 2 x 100 cm³ a 250 cm³ so zátkami, titračné banky 2 x 250 cm³, sklenená tyčinka, striekačka na destilovanú vodu, lievnik na byretu, pipetovací balónik, pinzeta, držiak pre byretu, laboratórny stojan, univerzálne pH papieriky.

Chemikálie a roztoky:

Každý súťažiaci

- roztok v odmernej banke s označením vzorka Cu a uvedenou pôvodnou hmotnosťou mosadzného plechu
- 250 cm³ roztoku chelatónu 3 (cca 0,02 mol dm⁻³)
- neznámy čistý kov s uvedenou hmotnosťou
- neznámy čistý oxid rovnakého kovu s uvedenou hmotnosťou

Spoločné pre všetkých súťažiacich

- roztok HNO₃ (1:3) s kvapkadlom
- urotropín (hexametyléntetraamín) s lyžičkou
- Schwarzenbachov tlmivý roztok s kvapkadlom
- roztok indikátora xylenolová oranžová s kvapkadlom
- tuhý indikátor murexid v NaCl (1:100) s malou lyžičkou

GSH údaje:

Chemikália	H-vety	P-vety
chelátón 3	H332, H373	P260, P271, P273, P304+P340+P312, P314, P501
neznámy kov	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.	
oxid neznámeho kovu	H410	P273, P391, P501
meďnatá soľ (vzorka)	H302, H318, H410	P264, P273, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P391
kyselina dusičná	H272, H290, H314, H331	P210, P220, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
urotropín	H228, H317	P210, P240, P241, P261, P280, P302+P352
tuhý NH ₄ Cl	H302, H319	P264, P280, P301+P312 P305+P351+P338, P337+P313, P501
konc. NH ₃	H314, H335, H410	P261, P271, P273, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338
xylenolová oranžová	táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.	
murexid	táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.	
chlorid sodný	táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.	

Schwarzenbachov tlmivý roztok bol pripravený rozpustením NH₄Cl v koncentrovanom amoniaku a doplnením destilovanou vodou.

1. Štandardizácia odmerného roztoku chelátónu 3

Presnú koncentráciu roztoku chelátónu 3 určte na základe a) titrácie roztoku pripraveného z neznámeho kovu a b) titrácie roztoku pripraveného z oxidu neznámeho kovu. Neznámym čistým kovom môže byť Cd, Mn, Pb alebo Zn a neznámym čistým oxidom rovnakého kovu môže byť CdO, MnO, PbO alebo ZnO.

1.1 Štandardizácia na roztok neznámeho kovu

Tuhý kov s hmotnosťou m_1 rozpustíte v minimálnom množstve roztoku HNO_3 (1:3). Po úplnom rozpustení kvantitatívne prelejte získaný roztok do odmernej banky ($V_1 = 100 \text{ cm}^3$) a doplňte po značku. Z tohto roztoku odpipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_2) do titračnej banky. Pomocou lyžičky pridajte malé množstvo urotropínu, aby bola hodnota pH približne 5,5. Pridajte pár kvapiek roztoku indikátora xylenolová oranžová a titrujte odmerným roztokom chelatónu 3 z fialovočervenej farby do žltej. Zaznamenajte si spotrebu v bode ekvivalencie (V_3) a titráciu podľa potreby zopakujte. Akceptovanú spotrebu použite pri výpočte presnej koncentrácie odmerného roztoku chelatónu 3.

1.2 Štandardizácia na roztok oxidu neznámeho kovu

Tuhý oxid kovu s hmotnosťou m_2 rozpustíte v minimálnom množstve roztoku HNO_3 (1:3). Po úplnom rozpustení získaný roztok kvantitatívne prelejte do odmernej banky ($V_4 = 100 \text{ cm}^3$) a doplňte po značku. Z tohto roztoku odpipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_5) do titračnej banky. Pomocou lyžičky pridajte malé množstvo urotropínu, aby bola hodnota pH približne 5,5. Pridajte pár kvapiek roztoku indikátora xylenolová oranžová a titrujte odmerným roztokom chelatónu 3. Zaznamenajte si spotrebu v bode ekvivalencie (V_6) a titráciu podľa potreby zopakujte. Akceptovanú spotrebu použite pri výpočte presnej koncentrácie odmerného roztoku chelatónu 3.

Na základe oboch štandardizácií identifikujte neznámy kov a jeho oxid a určte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3!

Kov	$M (\text{g mol}^{-1})$	Oxid kovu	$M (\text{g mol}^{-1})$
Cd	112,411	CdO	128,41
Mn	54,938	MnO	70,937
Pb	207,200	PbO	223,199
Zn	65,380	ZnO	81,379
Cu	63,546		

Ak sa nebudete vedieť dopracovať k výsledku, pre ďalšie výpočty používajte koncentráciu chelatónu 3 rovnú $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$.

2. Stanovenie obsahu medi vo vzorke

Roztok vzorky Cu v odmernej banke ($V_7 = 250 \text{ cm}^3$), na ktorej je uvedená aj pôvodná hmotnosť mosadzného plechu (m_3) doplňte po značku destilovanou vodou. Z tohto roztoku odpipetujte $25,00 \text{ cm}^3$ (V_8) do titračnej banky. Pridajte tuhý indikátor (murexid v zmesi s NaCl 1:100) a titrujte odmerným roztokom chelatónu 3 do prvého červenofialového zafarbenia. Pridajte 5 kvapiek Schwarzenbachovho tlmivého roztoku až roztok zozelená. Dotitrujte odmerným roztokom chelatónu 3 do žiarivej fialovej farby. Zaznamenajte si spotrebu v bode ekvivalencie (V_9) a titráciu podľa potreby zopakujte. Z akceptovanej spotreby vypočítajte obsah medi v pôvodnej vzorke mosadzného plechu v hmotnostných %!

3. Otázky (vyplňte v odpoved'ovom hárku)

- a) Akú približnú hodnotu pH mal roztok v úlohe 2 po pridaní Schwarzenbachovho tlmivého roztoku?
- b) Ako sa nazývajú indikátory, ktoré menia svoju farbu v prítomnosti konkrétnych iónov kovu?
- c) Aká iná metóda odmernej analýzy okrem chelatometrie sa môže použiť na stanovenie medi?

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – školský rok 2024/25
Krajské kolo

Martin Puffler, Peter Dudáš, Samuel Andrejčák

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 150 minút (riešenie spolu s analytickou chémiou)/120 minút (riešenie samostatne) v oboch prípadoch čas zahŕňa miešanie počas reakcie

Bromácia aromatickej zlúčeniny

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť zlúčeninu **A** elektrofilnou bromáciou východiskového *N*-(4-metylfenyl)acetamidu (schéma 1).

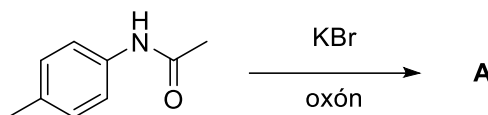


Schéma 1: Príprava zlúčeniny **A** vychádzajúc z *N*-(4-metylfenyl)acetamidu.

Odporúčaná literatúra:

Ľubovoľná príručka praktickej organickej syntézy, napr.:

- P. Elečko, M. Mečiarová, M. Putala, M. Sališová, J. Šraga: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, Univerzita Komenského, Bratislava, 1998.
- P. Magdolen, M. Mečiarová, V. Poláčková, E. Veverková: *Praktikum z organickej chémie*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2016.

Poznámky:

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte dioptrické okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia (kontaktné šošovky nie sú povolené). Dlhé vlasy majte zopnuté. Pri práci používajte ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{N}) = 14$, $A_r(\text{S}) = 32$, $A_r(\text{K}) = 39$, $A_r(\text{Br}) = 80$ a výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Materiál a pomôcky:

kategória	pomôcka	počet
sklo	gul'atá banka 50 ml	2
	odmerný valec 10 ml	1
	spätný chladič	1
	kadička 100 ml	2
	nádoba na kúpeľ	1
	Pasteurova pipeta	1
	odsávacia banka	1
	frita S3	1
	hodinové sklíčko	1
	liekovky	4
kov	stojan	1
	lapák	2
	svorka	2
	pinzeta	1
prístroje	miešadlo s ohrevom	1
	váhy	1
	zdroj vákua	1
	UV lampa	1
kancelárske pomôcky	kancelárska spinka	1
	ceruzka	1
	pravítko	1
	nožnice	1
ochranné pomôcky	ochranné okuliare	1
	ochranné rukavice	1
	vlastný laboratórny plášť	1
iné	savička	1
	špachtľa	1
	manžeta na odsávaciú banku	1
	filtračný papier	1
	magnetické miešadielko	1
	TLC platnička	1
	ľadový kúpeľ	1
	Vodný alebo olejový kúpeľ	1

Poznámka: laboratórne sklo je možné použiť aj v iných veľkostiach podľa dostupnosti miestneho vybavenia.

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*	Piktogram
N-(4-metylfenyl)acetamid , 0,5 g v označenej liekovke + 0,05 g na TLC analýzu	302,315,319, 335	261, 264, 270, 301/312, 302/352, 305/351/338	
Oxón , 0,55 g v označenej liekovke	302, 314, 411	260, 273, 280, 301/312, 303/361/353, 305/351/338	
Destilovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-	-
KBr , 0,45 g v označenej liekovke	319	264, 280, 305/351/338, 337/313	
Etanol 95% , v pôvodnej sklenenej fľaši	225, 319	210, 305/351/338	
Etyl-acetát , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eulentu na TLC	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235	
benzín lekárenský , ďalej uvádzaný ako hexán , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu na TLC	225, 315, 336, 411	210, 261, 273, 305/351/338	
Produkt A	315, 319	264, 280, 302/352, 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** Škodlivý po požití.
- H 314** Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
- H 315** Dráždi kožu.
- H 318** Spôsobuje vážne poškodenie očí.
- H 319** Spôsobuje vážne podráždenie očí.
- H 335** Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
- H 336** Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
- H 411** Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

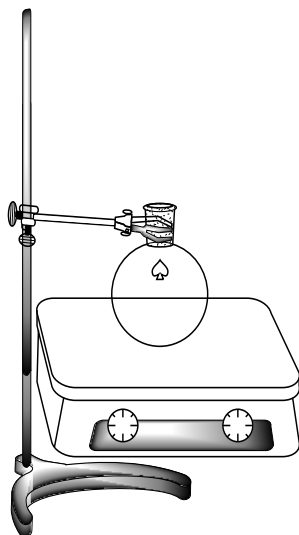
Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávajúce mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 260** Nevdychujte prach/ dym/ plyn/ hmlu/ pary/ aerosóly.
- 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 rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre.
Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 301/312** PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.
- P 302/P352** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetko 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 337/313** Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajúce na dobre vetranom mieste. Uchovávajúce v chlade.

Pracovný postup

Uskutočnenie reakcie

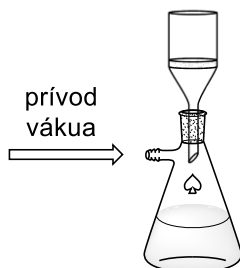
Do 50 ml banky s okrúhlym dnom pridajte 0,5 g *N*-(4-metylfenyl)acetamidu (štandard pre TLC analýzu sa nachádza v inej označenej nádobe), 0,55 g oxónu a 0,45 g KBr spolu s magnetickým miešadlom. Banku upevnite na stojan a pridajte do nej 10 ml zmesi etanol/voda (1:1). Banku prikryte, ale pevne neuzavrite (hodinovým sklíčkom, položenou zátkou, prípadne septom) a takto pripravenú zmes nechajte miešať pri laboratórnej teplote 30 minút. Na začiatku reakcie môže dôjsť k miernemu samovoľnému zahriatiu reakčnej zmesi, čo sa prejaví kondenzovaním rozpúšťadla na stenách banky. Reakcia je sprevádzaná postupnou zmenou farby z bezfarebnej cez žltú až do svetlo marhuľovej so súbežným vznikom zrazeniny (obrázok 1).



Obrázok 1: Aparatúra pre uskutočnenie reakcie.

Ukončenie reakcie

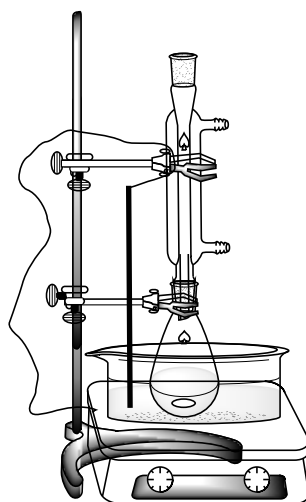
Po uplynutí reakčného času z banky odstráňte kryt, vypnite miešanie a pridajte 10 ml destilovanej vody. Produkt odsajte cez fritu S3 na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku (obrázok 2). Zachytený produkt premyte na frite 3x5 ml destilovanej vody a nechajte ho ešte sušiť 5 minút presávaním vzduchu.



Obrázok 2: Aparatúra pre filtráciu za zníženého tlaku.

Rekryštalizácia produktu

Izolovaný produkt preneste do 50 ml banky s okrúhlym dnom s magnetickým miešadlom a pridajte 5 ml zmesi etanol/voda (1:1). Banku upevnite do lapáka na stojane, pod ktorú dajte miešadlo s ohrevom spolu s vodným alebo olejovým kúpeľom (do kúpeľa dajte miešadličko alebo spinku z dôvodu rovnomerného ohrevu) a nasadte na ňu spätný chladič bez zapojenia vody (obrázok 3). Zmes v banke zahrievajte až začne vriť. Po 5 minútach refluxu vypnite ohrev a banku nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu, pričom z nej pomocou pinzety vyberte magnetické miešadličko a potom ju vložte do ľadového kúpeľa na 20 minút. Produkt odsajte cez fritu s odsávacou bankou a manžetou za zníženého tlaku (obrázok 2). Produkt na frite nechajte sušiť presávaním vzduchu 15 minút. Následne produkt preneste na vopred odvážený a označený filtračný papier.

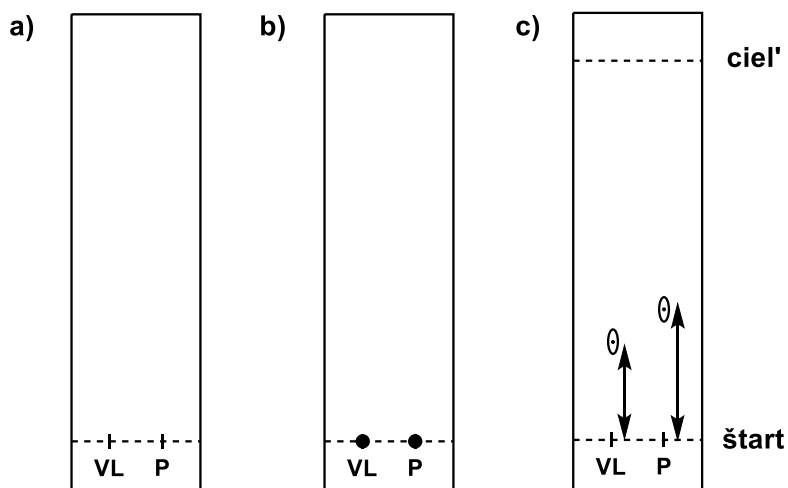


Obrázok 3: Aparatúra pre uskutočnenie rekryštalizácie.

TLC analýza

Do 50 ml kadičky nalejte eluent hexán:etyl-acetát 1:1 do výšky približne 0,5 cm a prikryte ju hodinovým sklíčkom, aby sa vzduch v kadičke nasýtil výparmi zmesi eluentu. Zatiaľ si pripravte TLC platničku, kde na štart, ktorý je nakreslený ceruzkou 1 cm od spodného okraja, si naznačte dve miesta, jedno pre východiskovú látku (VL) a druhú pre produkt (P) (obrázok 4a). Do liekoviek si pripravte štandard Vášho produktu, a to tak, že po jeho zväžení odoberte pár kryštálikov, ktoré rozpustíte v 0,5 ml acetónu. Takto isto si pripravíte aj štandard východiskovej látky. Následne pomocou kapiláry naneste na TLC Vaše štandardy. Nanášanie zrealizujte nasledovne: naneste roztok látky v kapiláre dotykom s platničkou, čím vytvoríte na platničke škvrnu; po jej adsorpcii, keď už nevidíte škvrnu po rozpúšťadle, zopakujte nanášanie ešte dvakrát

na to isté miesto (obrátok 4b). TLC platničku vložte do kadičky s eluentom. Keď eluent vystúpi do výšky približne 0,5 cm od horného okraja TLC platničky, platničku vyberte z kadičky a rýchlo zaznačte pomocou ceruzky cieľ, teda líniu, kam eluent vystúpil. Pod UV lampou skontrolujte a zaznačte škvrny tak, že ich ceruzkou len jemne obkolesíte a jemne bodkou vyznačíte stred škvrny (obrázok 4c – ilustračný príklad).



Obrázok 4: 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!

Úloha 1 (10 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v gramoch.

Úloha 2 (0,7 b)

Pomocou údajov z elementárnej analýzy vypočítajte sumárny vzorec ($C_xH_yO_zN_wBr_q$) produktu **A**. Následne vypočítajte jeho molárnu hmotnosť.

produkt **A**: 47,36 % uhlík, 4,39 % vodík, 7,02 % kyslík, 6,15 % dusík, 35,08 % bróm

Úloha 3 (0,6 b)

Pomocou výpisu údajov z ^1H NMR spektra určte štruktúru produktu **A**. Po určení štruktúry priradte jednotlivé signály príslušným vodíkom.

Produkt **A**:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,17 (d, 1H); 7,50 (br s, 1H); 7,35 (d, 1H); 7,11 (dd, 1H); 2,30 (s, 3H); 2,22 (s, 3H) ppm.

Úloha 4 (0,4 b)

Vypočítajte R_F hodnoty na Vašej TLC platničke pre východiskovú látku **VL** a produkt **P**.

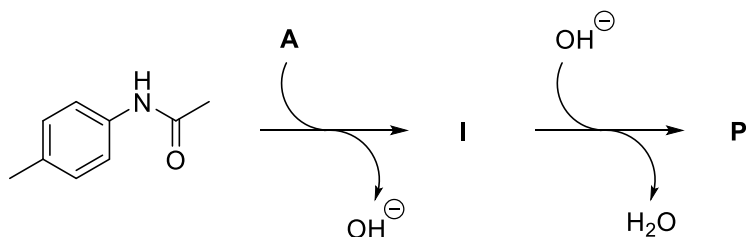
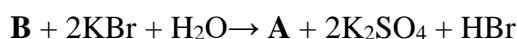
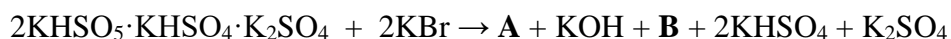
Úloha 5 (2,8 b)

V tejto úlohe si vyskúšate, ako sa počas výskumu zaznamenávajú údaje do laboratórneho denníka. Do tabuliek zapíšte údaje, ktoré sú známe z textu pracovného postupu. Nasledovne vypočítajte všetky chýbajúce údaje. Dodržujte jednotky uvedené v hlavičke tabuľky. Pri výpočte ekvivalentov priradte hodnotu 1,0 východiskovej látke. Taktiež zapíšte hmotnosť Vami izolovaného produktu a vypočítajte jeho percentuálny výťažok.

	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)
<i>N</i> -(4-metylfenyl)acetamidu				
KBr				
oxón			614,8	
produkt A (teor. množstvo)				
izolované množstvo produktu A (v gramoch):				
percentuálny výťažok produktu A :				

Úloha 6 (0,5 b)

Do navrhnutého mechanizmu doplňte štruktúry látok **A**, **B**, intermediátu **I** a produktu **P** ak viete, že látka **A** má mólovú hmotnosť 97 g/mol, látka **B** obsahuje 28,89% draslíka, 23,7 % síry a zvyšok je kyslík. Intermediát **I** má nábojové číslo +1.



Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Peter Dudáš, Martin Puffler, RNDr. Peter Troška, PhD.

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

Recenzenti: doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD., RNDr. Rastislav Serbin, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2025