

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – školský rok 2025/26
Domáce a školské kolo

Rastislav Serbin

Maximálne 25 bodov

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

Cieľom praktickej činnosti v domácom/školskom kole CHO je nacvičenie si laboratórnych operácií typických pre odmernú analýzu s dôrazom na dosahovanie presných výsledkov. Na to využite praktickú prácu. Prípravná činnosť sa má venovať aj spôsobom vyhodnotenia analytického experimentu.

K vedomostiam potrebným pri riešení úloh analytickej praxe patria všeobecne chemické, ale aj matematické a fyzikálnochemické poznatky. Tieto sa získajú domácou prípravou štúdiom vhodnej literatúry. Ako pomôcka, čo všetko si treba pri príprave všímať, slúži 3. úloha, v ktorej je vybraté množstvo otázok týkajúcich sa analytických činností v laboratóriu a niektorých analytických metód.

Vyžadované/precvičované vedomosti a zručnosti

Meranie hmotnosti, meranie objemu kvapalín, príprava roztokov z tuhých látok a rozpúšťadiel, rozpúšťanie, zahrievanie kahanom a elektrickou platničkou, chladenie, zásady titrácie, výber indikátorov, znalosť oxidačno-redukčných reakcií, chemické výpočty (riedenie roztokov, štandardizácia odmerného roztoku, výpočet hmotnosti stanovovanej látky), priebeh titračnej krivky atď.

Odporúčaná literatúra:

M. Čakrt a spol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, Alfa, 1989.

A. Purdešová a kol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 2016.

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

J. Labuda a kol.: *Analytická chémia*, Bratislava, STU, 2019.

S. Kotrlý, L. Šůcha: *Chemické rovnováhy v analytické chemii*, SNTL, 1986.

Neutralizačné (acido-bázické) titrácie – Stanovenie hmotnostného podielu uhličitanu vápenatého, dihydrátu octanu zinočnatého a oxidu kremičitého vo vzorke tuhej zmesi

Úvod

V chemickej analýze často potrebujeme stanoviť zloženie zmesí látok, ktoré majú rozdielne chemické vlastnosti, no reagujú s rovnakými činidlami. Spätná titrácia je osvedčenou metódou, ako získať presné množstvo jednotlivých zložiek aj vtedy, keď priame stanovenie nie je jednoduché. Táto úloha vás zavedie do sveta klasickej acidobázickej analýzy, kde sa naučíte využívať rôzne reakcie a princípy titrácie na rozlíšenie a stanovenie dvoch bežných látok – uhličitanu vápenatého a octanu zinočnatého.

Uhličitan vápenatý je základnou zlúčeninou v prírode, tvorí vápenec a mnohé druhy schránok živočíchov, zatiaľ čo octan zinočnatý je bežná soľ využívaná v rôznych priemyselných aplikáciách i laboratórnych postupoch. Spojenie týchto látok v jednej vzorke predstavuje typický príklad zmesi, ktorú je potrebné analyzovať, aby sme pochopili jej zloženie a vlastnosti. SiO_2 je vo vzorke ako bežná prímes v reálnych prírodných vzorkách

Počas riešenia úlohy si vyskúšate, ako správne zvládnuť manipuláciu s kyselinami a zásadami, ako určiť množstvo spotrebovaného činidla pomocou indikátorov a naučíte sa premýšľať nad tým, ako oddeliť jednotlivé komponenty zmesi jednoduchými, no efektívnymi metódami. Táto praktická skúsenosť Vám pomôže pochopiť nielen teoretické základy chemickej rovnováhy a reakcií, ale aj význam precíznej experimentálnej práce v analytickej chémii.

Úloha 1: Neutralizačné titrácie a rovnováhy v odmernej analýze

V rámci domáceho štúdia vyriešte nasledujúce podúlohy s využitím vhodnej literatúry a iných zdrojov informácií.

Úloha/otázka 1a: Pri titracii $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny octovej $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH dosiahnete bod ekvivalencie pri $\text{pH} \approx 8,7$. Prečo pH v bode ekvivalencie nie je neutrálne ($\text{pH} 7$)?

Úloha/otázka 1b: Nakreslite a opíšte titračnú krivku pre titráciu zmesi HCl a kyseliny octovej silnou zásadou. Ako určiť koncentrácie?

Úloha/otázka 1c: Ako ovplyvňuje prítomnosť komplexotvorných iónov (napr. amoniaku alebo citrátových iónov) priebeh acidobázickej titrácie kovových iónov?

Úloha/otázka 1d: Prečo sa na stanovenie amfotérnych hydroxidov často používa spätná titrácia? Navrhnite postup.

Úloha/otázka 1e: Prečo je pri titracii slabých kyselín alebo zásad dôležité vybrať indikátor s hodnotou pK_a blízkou pH bodu ekvivalencie?

Úloha/otázka 1f: Ako by ste použili dva indikátory na stanovenie zmesi uhličitanu a hydrogenuhličitanu sodného?

Úloha/otázka 1g: V roztoku s dvomi slabými kyselinami, ako stanoviť ich pomer?

Úloha/otázka 1h: Aké problémy môžu nastať pri použití fenolftaleínu v silne zakalených alebo farebných roztokoch a ako ich riešiť?

Úloha/otázka 1i: Čo sa stane, ak použijete nesprávnu pK_a indikátora pri výpočte koncentrácie kyseliny?

Úloha/otázka 1j: Doplníte a vysvetlite reakcie pri titracii uhličitanu sodného HCl.

Úloha/otázka 1k: Vypočítajte objem 0,1 M NaOH potrebný na neutralizáciu 25 ml 0,05 M H_3PO_4 . Kde je prvý bod ekvivalencie? ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Úloha/otázka 1m: Ako by ste navrhli analytickú metódu na rozlíšenie a stanovenie dvoch kyselín v zmesi, ktoré sa líšia len slabým rozdielom vo svojej disociačnej konštante?

Úloha 2: Stanovenie hmotnostného podielu uhličitanu vápenatého a octanu zinočnatého v zmesi s pieskom

Dostali ste heterogénnu vzorku, ktorá obsahuje uhličitan vápenatý ($CaCO_3$), dihydrát octanu zinočnatého $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ a SiO_2 v neznámych hmotnostných pomeroch. Vašou úlohou je stanoviť hmotnostné zlomky všetkých troch látok vo vzorke. Súčet hmotnostných zlomkov môže byť menší, ale aj väčší ako 100 % (nečistoty, chyby pri stanovení a pod.)

Pomôcky:

Kadičky 2 x 150 cm³, 2 x 250 cm³, odmerné valce 10 cm³, 25 cm³ a 50 cm³, byreta 25 cm³, nedelené pipety 10 cm³, 25 cm³ a 50 cm³, odmerné banky 2 x 100 cm³, 2 x 250 cm³ a 1 x 500 cm³, titračné banky 3 x 250 cm³, striekačka na destilovanú vodu, tyčinka, filtračný lievik + lievik na byretu, filtračný kruh, balónik, gumové zátky, 2 x krížové svorky, lapák pre byretu, lab. stojan, filtračné hárky (pre obalenie podstavca stojana, prípadne ochrana lab. stola, vystrihovanie filtrov), nožnice, predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy a pomôcky na váženie, varič, varné kamienky.

Chemikálie a roztoky:

destilovaná, resp. deionizovaná voda, 0,1 mol·dm⁻³ HCl; 0,1 mol·dm⁻³ NaOH; 0,05 mol·dm⁻³ (COOH)₂; 0,05 mol·dm⁻³ Na₂CO₃; 20 % roztok neutrálneho CaCl₂, roztok fenolftaleínu; roztok brómkrezolovej zelenej; roztok metylčervene; CaCO₃ tuhý; (CH₃COO)₂Zn·2H₂O tuhý; SiO₂ tuhý.....

Pokyn: Pre jednotlivé titračné experimenty vykonajte dostatočný počet opakovaných stanovení (minimálne po tri opakované titrácie s dostatočne zhodným výsledkom).

Bezpečnostné upozornenie: Pri práci v laboratóriu dodržujte bezpečný postup: Používajte rukavice a okuliare alebo bezpečnostný štít, kyselinu prilievajte vždy do predpripraveného vodného roztoku, resp. vody na riedenie, nikdy nie opačne. V prípade poliatia sa kyselinou, poliate miesto okamžite opláchnite prúdom studenej vody.

Postup

1. Príprava odmerného roztoku NaOH (0,1 mol·dm⁻³)

Pripravte si 250 cm³ (**V1**) $c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku NaOH. Vypočítané množstvo NaOH (**m1**) sa odváži na rýchlováhach a rozpustí najprv v malom množstve destilovanej vody a obsah kadičky sa kvantitatívne preleje do 250 cm³ odmernej banky. Obsah banky sa doplní po značku destilovanou vodou.

Poznámka: V prípade nepatrného preliatia, resp. nedoliatia požadovaného objemu sa roztok nepripravuje znovu.

2. Príprava roztoku HCl (0,1 mol·dm⁻³)

Pripravte si 500,00 cm³ (**V2**) $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Vypočítaný objem koncentrovanej HCl opatrne prelejte do odmernej banky, v ktorej už

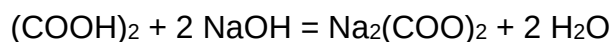
bude vopred naliata destilovaná voda v objeme aspoň 1/3 objemu banky a celkový objem roztoku doplňte až po značku destilovanou vodou.

Poznámka: V prípade nepatrného preliatia resp. nedoliatia požadovaného objemu sa roztok nepripravuje znovu.

3. Štandardizácia odmerného roztoku NaOH kyselinou šťaveľovou

Vypočítajte potrebnú hmotnosť (**m2**) dihydrátu kyseliny šťaveľovej (základná látka) na prípravu roztoku kyseliny šťaveľovej $c_{(\text{COOH})_2} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vypočítané množstvo odvážite s analytickou presnosťou a kvantitatívne ho rozpustíte v destilovanej prevarenej a ochladenej vode. V odmernej banke (100 cm^3) doplňte roztok po značku destilovanou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu (podľa skutočného návažku) Vami pripraveného štandardného roztoku. Skutočná koncentrácia (**NaOH** c_{NaOHsk}) sa stanoví tzv. štandardizáciou na kyselinu šťaveľovú.

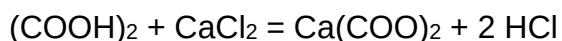
Dihydrát kyseliny šťaveľovej je kryštalická základná látka, ktorá vo vodných roztokoch disociuje do dvoch stupňov. Keďže pomer príslušných disociačných konštánt je malý, titrácia do obidvoch stupňov sa uskutoční v jednom kroku. Ak sa titruje hydroxidmi, ktoré neobsahujú uhličitany, ako indikátor sa využíva fenolftaleín. V opačnom (tomto) prípade sa však zvolí vhodnejší indikátor, a to metylčervená. Priebeh štandardizácie teda opisuje táto chemická reakcia:



Prítomnosť uhličitanov v odmernom roztoku spôsobuje predčasnú indikáciu bodu ekvivalencie, pretože prítomná kyselina šťaveľová sa spotrebuje aj na reakciu s prítomným uhličitanom.



Účinok samotného uhličitanu sa eliminuje pridaním chloridu vápenatého k titrovanému roztoku tesne pred ukončením titrácie (skorý prídavok by spôsoboval adsorpciu kyseliny šťaveľovej na vzniknutý štaveľan vápenatý).



Použité chemikálie:

0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH

0,05 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{COOH})_2$

20 % neutrálny CaCl_2

Roztok metylčervene

Postup:

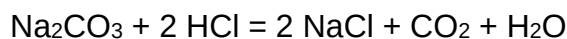
Do titračnej banky sa z roztoku kyseliny šťaveľovej odpipetuje presne 10 cm³ (**V3**) a obsah titračnej banky sa zriedi na približne 60 cm³. Pridajú sa 2 – 3 kvapky roztoku metylčervene a vzniknutý červený roztok sa titruje odmerným roztokom NaOH až do oranžového sfarbenia. Prítomný CO₂, ktorý sa do roztoku uvoľňuje pri reakcii, spôsobuje predčasnú indikáciu bodu ekvivalencie. Preto je ho z roztoku potrebné vyvariť. Roztok sa zahreje do varu, a za stáleho miešania sa k nemu po malých dávkach pridá 10 cm³ roztoku neutrálneho CaCl₂. Farba roztoku sa zmení na červenú za súčasného vylúčenia bielej zrazeniny šťaveľanu vápenatého. Horúci roztok sa dotitruje do žltého sfarbenia. Postup sa podľa potreby opakuje. Na výpočet presnej koncentrácie roztoku NaOH sa použije akceptovaná hodnota spotreby (**V4_{akc.}**) z opakovaných titrácií (**V4₁, V4₂,V4_x**).

4. Štandardizácia odmerného roztoku HCl bezvodým Na₂CO₃**Použité chemikálie:**

0,1 mol·dm⁻³ HCl

0,05 mol·dm⁻³ Na₂CO₃

Roztok brómkrezolovej zelene

Prebiehajúca reakcia:**Postup:**

Vypočítané a presne odvážené množstvo (**m3**) bezvodého uhličitanu sodného sa po rozpustení v malom objeme destilovanej vody v kadičke kvantitatívne prenesie do 100 cm³ odmernej banky a celkový objem sa doplní po značku destilovanou vodou. Nedelenou pipetou (10 cm³) sa do titračnej banky napipetuje presne 10 cm³ (**V5**) tohto roztoku. Obsah banky sa zriedi na celkový objem cca 60 cm³ destilovanou vodou. Po pridaní 2 – 3 kvapiek brómkrezolovej zelene sa roztok titruje z modrého do zeleného sfarbenia. Roztok sa následne prevarí (prítomné CO₂ spôsobuje predčasnú indikáciu bodu ekvivalencie, preto je ho potrebné z roztoku vyvariť) a po ochladení pod prúdom tečúcej studenej vody sa roztok v prípade potreby dotitruje (pokračuje sa v začatej titrácii) opäť do zelena. Ak sa farba roztoku po prevarení nezmenila na modrú, resp. fialovú, roztok sa už viac netitruje a poznačí sa spotreba dosiahnutá ešte pred prevarením. Meranie sa podľa potreby opakuje a na výpočty sa použije akceptovaná hodnota spotreby (**V6_{akc.}**) titračného činidla z opakovaných titrácií (**V6₁, V6₂....V6_x**).

5. Stanovenie hmotnostných zlomkov CaCO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ a SiO_2 v zmesi tuhej vzorky

Relevantné reakcie s HCl:

Vypíšte všetky relevantné reakcie, ktoré budú prebiehať, komentujte priebehy/postupy titrácií a ich účel pre získanie komplexného výsledku zloženia vzorky

Použité roztoky:

roztok HCl, $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

roztok NaOH, $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

roztok fenolftaleínu

Postup a)

1. S presnosťou na aspoň 3 desatinné miesta odvážte okolo 0,5 g (**m_{4a}**) zmesi vzorky do kadičky.
2. Nedelenou pipetou (50 cm^3) pridajte presne $50,00 \text{ cm}^3$ (**V_7**) štandardizovaného roztoku HCl.
3. Miešajte, kým CO_2 neprestane unikať.
4. Zmes kvantitatívne preneste do titračnej banky, pridajte 2 – 3 kvapky roztoku fenolftaleínu a titrujte so štandardizovaným roztokom NaOH.
5. Zaznamenajte si spotrebu NaOH (**V_{81} , V_{82} ... V_{8x}**).
6. Celý postup podľa potreby opakujte
7. Z akceptovanej hodnoty spotreby (**$V_{8\text{akc.}}$**) vypočítajte potrebný údaj (**m_5**).

Pomôcka: HCl sa spotrebuje dvomi reakciami (s CaCO_3 a s octanom zinočnatým). Rozdiel v stechiometrii medzi nimi ich nedovolí stanoviť priamo, preto sa použije druhé stanovenie (Postup b).

Postup b)

1. Odvážte rovnakú (podľa možnosti) hmotnosť zmesi vzorky (**m_{4b}**).
2. Pridajte cca 50 cm^3 destilovanej vody.
3. Po dôkladnom premiešaní a rozpustení rozpustných zložiek heterogénnu zmes odfiltrujte.
4. Do filtrátu pridajte presne známe množstvo štandardizovanej HCl (okolo 5 cm^3) (**V_9**)
5. Pridajte 2 – 3 kvapky fenolftaleínu a titrujte štandardizovaným roztokom NaOH

Pomôcka: NaOH neutralizuje CH_3COOH , ktorá vzniká hydrolýzou octanu zinočnatého v mierne kyslom prostredí alebo po pridaní malej známej dávky HCl.

6. Z akceptovanej spotreby NaOH (**V10_{akc.}**) z opakovaných titrácií (**V10₁**, **V10₂**,.....**V10_x**) vypočítajte hmotnosť relevantnej látky (**m5**).

Výpočty

Z výsledkov jednotlivých titrácií a výpočtov dopočítajte percentuálne hmotnostné zlomky vo vzorke pre CaCO_3 (**%_{w/w1}**), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**%_{w/w2}**) a SiO_2 (**%_{w/w3}**).

Úloha 3: Všeobecné chemické a súvisiace otázky/problémy s uplatnením v praxi analytickej chémie – domáce štúdium; vyriešte nasledujúce podúlohy s využitím vhodnej literatúry a iných zdrojov informácií.

A) Všeobecne – odmerná analýza

Úloha/otázka 3a: Definujte základnú látku v analytickej chémii.

Úloha/otázka 3b: Vymenujte, aké vlastnosti má mať základná látka pre odmernú analýzu.

Úloha/otázka 3c: Vymenujte základné látky používané v neutralizačnej odmernej analýze.

Úloha/otázka 3d: Vysvetlite, čo rozumieme pod pojmom „štandardizácia roztoku“.

Úloha/otázka 3e: Uveďte, aký je rozdiel medzi pojmami „koncový bod titrácie“ a „ekvivalentný bod titrácie“.

Úloha/otázka 3f: Odmerný valec má v označení na povrchu nápis „ln“. Vysvetlite, čo to znamená.

Úloha/otázka 3g: Opíšte podrobne postup merania objemu pomocou nedelenej pipety.

Úloha/otázka 3h: Pri čistení laboratórneho odmerného skla bola použitá horúca voda a sušilo sa za tepla. Diskutujte správnosť tohto postupu.

Úloha/otázka 3i: Pri príprave roztoku zriedenej kyseliny sírovej 1 : 2 experimentátor nalial do odmernej banky do tretiny vodu, pridal rovnaký podiel kyseliny a doplnil vodou po značku. Postupoval správne?

Úloha/otázka 3j: Pri naplňaní byrety zostali v trubici so stupnicou bublinky vzduchu, ktoré pri meraní (vypustení časti kvapaliny nad nimi) zostali na svojom mieste. Uveďte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Úloha/otázka 3k: Pri naplňaní byrety zostala pod kohútom vzduchová bublina, ktorá tam pri titráciách aj zostala. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Úloha/otázka 3l: Pri priamom titračnom stanovení experimentátor pri príprave odmerného roztoku nepremiešal dostatočne odmerný roztok v odmernej banke. Uvedte, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Úloha/otázka 3m: Pri priamom titračnom stanovení experimentátor použil nevysušenú titračnú banku. Vysvetlite, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu.

Úloha/otázka 3n: Pri opakovaných experimentoch z viacerých výsledkov získavate jeden reprezentatívny. Opíšte, ako ho určíte.

B) Všeobecná chémia a „čísla“

Úloha/otázka 3o: Rozhodnite, ktoré z týchto katiónov tvoria vždy farebné soli:

Li^+ Cr^{3+} Ba^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Pb^{2+}

Úloha/otázka 3p: Rozhodnite, ktoré z týchto aniónov tvoria vždy farebné soli:

CrO_4^{2-} SO_3^{2-} IO_3^- SCN^- PO_4^{3-} Cl^-

Úloha/otázka 3r: Uvedte, ktoré katióny tvoria nerozpustné chloridy.

Úloha/otázka 3s: Uvedte, ktoré katióny tvoria nerozpustné sírany.

Úloha/otázka 3t: Označte správne tvrdenie: Roztok (nie len vodný) je acidobázicky neutrálny ak:

a) $\text{pH} = 7$,

b) koncentrácia H^+ je $10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$

c) koncentrácia $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$,

Úloha/otázka 3u: Definujte funkčnú oblasť acido-bázického indikátora.

Úloha/otázka 3v: Vysvetlite, čo môžeme zistiť z priebehu neutralizačnej titračnej krivky.

Úloha/otázka 3x: Sigmoidnú titračnú krivku v obvyklom tvare chápeme ako krivku v integrálnom tvare. Nakreslite najjednoduchšiu titračnú krivku v integrálnom tvare a zodpovedajúcu krivku v derivačnom (diferenciálnom) tvare.

Úloha/otázka 3y: Zapište číslo 0,018 v tzv. vedeckej notácii (v exponenciálnom tvare) s tromi platnými číslicami.

Úloha/otázka 3z: Uvedte, koľko platných číslic je v čísle 0,01380.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – školský rok 2025/26
Domáce kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 130 minút + 180 minút zahrievanie

Úvod

Úlohy praktickej časti organickej syntézy tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na viacero typov reakcií a charakter doplnkových teoretických otázok nebude vyžadovať detailné vedomosti pre jednotlivé typy.

Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti zo syntézy, izolácie, čistenia, identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín. Konkrétne požiadavky zahŕňajú zostavenie aparatury pre reakciu, osvojenie si postupov pre extrakciu, filtráciu za normálneho a zníženého tlaku, kryštalizácia, destilácia, tenkovrstvovú chromatografiu, využitie elementovej analýzy, ^1H NMR a IČ spektroskopie.

Tak isto ako v predošlom ročníku, aj v tomto bude organická syntéza hodnotenou súčasťou krajského kola chemickej olympiády.

Odporúčaná literatúra

Ľubovoľná príručka praktickej organickej syntézy, napr.:

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

Materiál a pomôcky

kategória	pomôcka	počet	kategória	pomôcka	počet
sklo	banka s okrúhlym dnom 100 ml	2	prístroje	miešadlo s ohrevom	1
	odmerný valec 50 ml	1		váhy	1
	banka s okrúhlym dnom 50 ml	1		zdroj vákua (membránová/vodná výveva)	1
	banka s okrúhlym dnom 25 ml	1	kancelárske pomôcky	kancelárska spinka	1
	spätný chladič	1		nožnice	1
	Liebigov chladič	1	ochranné pomôcky	ochranné okuliare	1
	nádoba na olejový kúpeľ	1		ochranné rukavice	1
	Pasteurova pipeta	2		laboratórny plášť	1
	kadička 50 ml	1	iné	striekačka 1 ml alebo pipeta	2
	odsávací banka	1		lyžička	1
	Büchnerov lievnik alebo fritá	1		manžeta na odsávaciu banku	1
	teplomer	1		filtračný papier	1
kov	stojan	2		magnetické miešadielko	1
	lapák	2		nádoba na ľadový kúpeľ	1
	svorka	2			
	špachtľá	1			

Chemikálie

chemikália	H-veta*	P-veta*
Toluén , komerčne dostupný v sklenenej fľaši	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 260, 280, 301/310, 370/378, 403/235
Manganistan draselný	302, 314, 410	210, 220, 260, 280, 305/351/338, 370/378
Destilovaná voda	–	–
Hydroxid sodný , 5 % vodný roztok	315, 319	302/352, 305/351/338
Kyselina chlorovodíková 20 % vodný roztok	290, 315, 319, 335	260, 280, 305/351/338
Etanol , 95 %	225, 319	210, 305/351/338, 370/378, 403/235

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H 290 Môže byť korozívny pre kovy.
H 302 Škodlivý po požití.
H 304 Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
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 361d Podozrenie z poškodzovania nenarodeného dieťaťa.
H 372 Spôsobuje poškodenie orgánov (pľúca) pri dlhšej alebo opakovanej expozícii vdychovaním.
H 373 Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii.
H 410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávať mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčiťe.
P 220 Uchovávať/skladovať mimo odevov/horľavých materiálov.
P 260 Nevdychujte prach/ dym/ plyn/ hmlu/ výpary/ rozprášenú tekutinu.
P 280 Noste ochranné rukavice/ ochranný odev/ ochranné okuliare/ ochranu tváre.
P 301/310 PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
P 302/352 PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody a mydla.
P 303/361/353 PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
P 304/340/310 PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
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 305/351/338/310 PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní. Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
P 370/378 V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
P 403/235 Uchovávať na dobre vetranom mieste. Uchovávať 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. Pri kontaktných šošovkách treba tiež použiť ochranné okuliare! Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami (toluén, roztok hydroxidu sodného a roztok kyseliny chlorovodíkovej) len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

Zadanie úlohy

Vašou úlohou je uskutočniť oxidáciu toluénu, kde ako oxidovadlo vystupuje manganistan draselný v bázičkom prostredí (schéma 1). Produkt je biela kryštalická látka, ktorá vzniká pridaním kyseliny do zahusteného roztoku po oddestilovaní čiastkového množstva rozpúšťadla. Následne sa produkt dočistí kryštalizáciou.

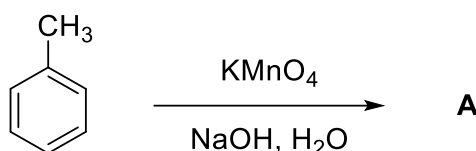
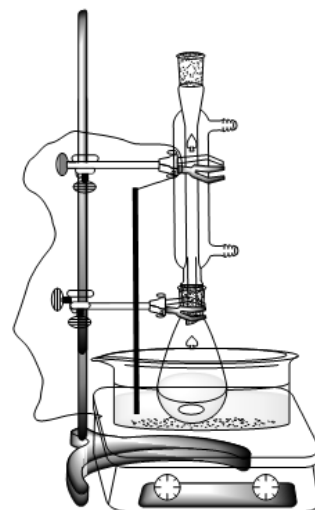


Schéma 1: Oxidácia toluénu manganistanom draselným za bázičkých podmienok.

Postup

1. Uskutočnenie reakcie

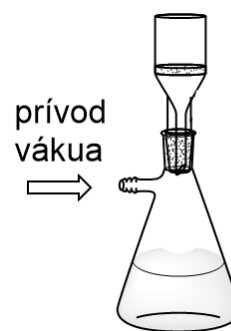
Banku s okrúhlym dnom (100 ml) spolu s magnetickým miešadielkom uchyťte do lapáka na stojan. Do banky pridajte 2,20 g KMnO_4 v 40 ml vody, zapnite miešanie a počkajte kým sa tuhý podiel rozpustí. Následne striekačkou alebo pipetou pridajte 0,8 ml 5 % roztoku NaOH a 0,58 ml toluénu. Na banku nasadte spätný chladič bez zapojenia vody (v prípade nedostupnosti potrebných pomôcok je možné na reakciu použiť ľubovoľnú banku s predĺženým hrdlom a zábrusom). Pod banku dajte miešadlo s ohrevom, olejový kúpeľ a banku vložte do kúpeľa. Reakčnú zmes zahrievajte pri teplote kúpeľa $120\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodín.



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu so spätným chladičom.

2. Spracovanie reakcie

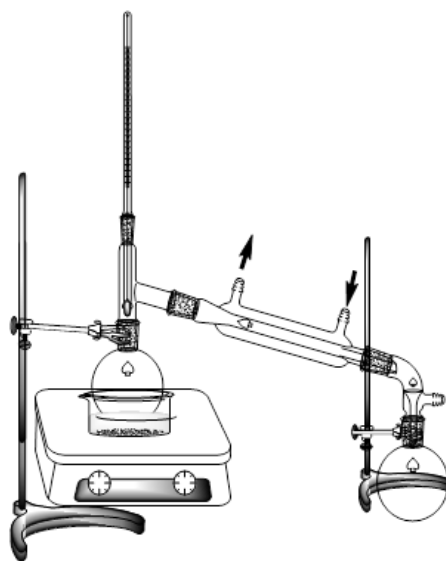
Po uplynutí tejto doby vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne Pasteurovou pipetou pridávajte za stáleho miešania etanol, až kým sa nestratí fialové sfarbenie roztoku. Na odsávaciu banku s manžetou nasadíte Büchnerov lievik s vhodne vystrihnutým filtračným papierom zvlhčeným vodou alebo fritu, zapojte zdroj vákua a odfiltrujte z reakčnej zmesi vzniknutú tuhú látku.



Obrázok 2: Aparatúra pre filtráciu za zníženého tlaku.

3. Destilácia

Do 100 ml banky s okrúhlym dnom prelejte prefiltrovanú reakčnú zmes, pridajte miešadielko a banku upevníte do lapáka na stojane nad magnetické miešadlo tak, aby bola čiastočne ponorená v olejovom kúpeľi (hladina filtrátu v banke by mala byť približne vo výške hladiny olejového kúpeľa). Na druhý stojan upevníte do lapáka 50 ml banku s okrúhlym dnom tak, aby bola vo výške a vzdialenosti vhodnej na zapojenie Liebigovho chladiča do oboch baniek. Nasadíte chladič, teplomer a zapojte prúd vody vzostupne. Zapniete miešanie a ohrev nastavíte na 120 °C (teplota v kúpeľi), pričom destilácia začína, keď teplota na teplomere v Liebigovom chladiči dosiahne teplotu 100 °C (teplota varu vody). Vodný roztok destilujte na objem 10 ml (približne 1/2 až 1/3 pôvodného množstva). Následne odpojte chladič, banku s destilačným zvyškom vyberte z kúpeľa a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu.



Obrázok 3: Aparatúra pre destiláciu so zapojením vody vzostupne.

4. Izolácia produktu

Banku s destilačným zvyškom umiestnite do ľadového kúpeľa a následne pridávajte Pasteurovou pipetou 20 % kyselinu chlorovodíkovú, až kým sledujete vytváranie bielych kryštálov produktu. Pripravený produkt reakcie odfiltrujte na Büchnerovom lieviku alebo frite za zníženého tlaku.

5. Kryštalizácia produktu

Izolovaný produkt preneste do 25 ml banky s okrúhlym dnom spolu s magnetickým miešadlom. Banku uchopte do lapáka na stojan, pridajte 5 ml vody, banku umiestnite do olejového kúpeľa na miešadle s ohrevom a nakoniec nasadíte spätný chladič bez zapojenia vody (aparátúra podľa **obrázku 1**). Zapnite miešanie a ohrev nastavte na 120 °C. Keď roztok začne vriieť a produkt sa nerozpustí, pridajte Pasteurovou pipetou cez spätný chladič ďalšiu vodu (objem jednej Pasteurovej pipety predstavuje zhruba 2 ml) a nechajte opäť zovrieť. Tento postup opakujte, kým sa všetky kryštály produktu rozpustia. Následne vypnite ohrev, odpojte chladič, banku vyberte z kúpeľa a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Ďalej banku vložte na 10 minút do ľadového kúpeľa. Vzniknuté kryštály odsajte filtráciou cez fritu alebo filter za zníženého tlaku na odsávacej banke a na frite alebo filtri ich premyte s 2 x 15 ml vody. Premývanie uskutočnite tak, že najprv odpojte zdroj podtlaku (vodná výveva, pumpa), nalejte na produkt vodu, špachtľou premiešajte, odsajte a zopakujte. Produkt nechajte sušiť na frite alebo filtri presávaním vzduchu po dobu 10 minút. Získaný produkt preneste na vopred odvážený filtračný papier označený štartovným číslom.

Poznámky

Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$, $A_r(\text{Mn}) = 55$, $A_r(\text{Na}) = 23$.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (7 b)

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

Úloha 2 (1,0 b)

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

produkt **A**: 68,85 % uhlík; 4,95 % vodík; 26,20 % kyslík

Úloha 3 (3,4 b)

Do tabuľky zapíšte údaje, ktoré sú známe z textu pracovného postupu. Následne vypočítajte všetky chýbajúce údaje. Potrebné hustoty sú vopred uvedené. Dodržujte jednotky uvedené v hlavičke tabuľky. Pri výpočte ekvivalentov priradte hodnotu 1,0 pre reaktant s najnižším látkovým množstvom (katalyzátor má spravidla ekvivalent nižší ako 1). Taktiež zapíšte hmotnosť Vami izolovaného produktu a vypočítajte percentuálny výťažok.

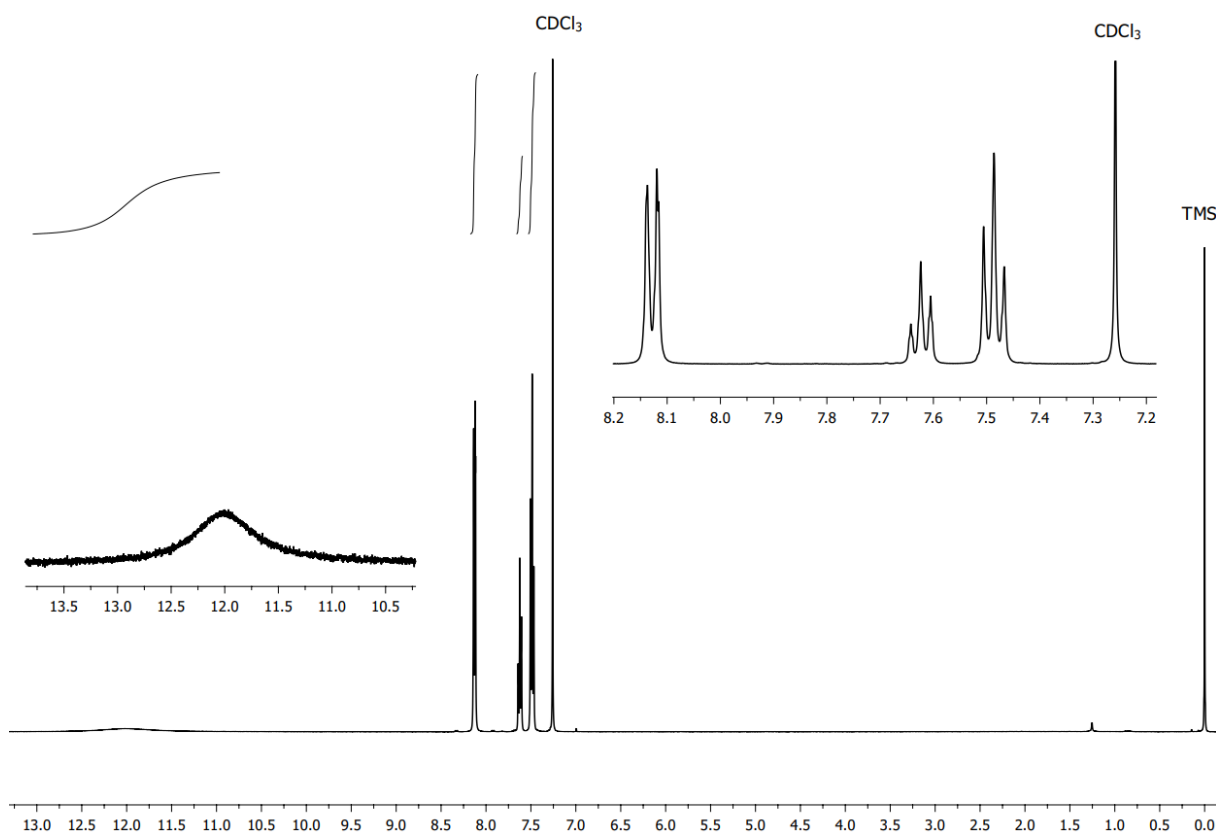
	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)	V (ml)	ρ (g/ml)
Toluén						0,867
KMnO ₄					-	-
NaOH (5 % vodný roztok)						1,054
produkt A (teor. výťažok)					-	-
izolované množstvo produktu (v gramoch):						
percentuálny výťažok produktu:						

Úloha 4 (0,7 b)

- a) Vysvetlite, z akého dôvodu ste po reakcii pridali do reakčnej zmesi etanol, ktorý spôsobil odfarbenie/vymiznutie fialovej farby. Podporte reakciou.
- b) Akú pevnú zlúčeninu ste po reakcii odfiltrovali?

Úloha 5 (1,9 b)

Pomocou ^1H NMR spektra určte štruktúru produktu **A**. Po určení štruktúry priradte jednotlivé signály príslušným vodíkom pričom viete, že pomery hodnôt integrálov pre jednotlivé signály zodpovedajú počtu ekvivalentných vodíkov. Tieto hodnoty zaokrúhľujte na celé čísla. Zapíšte výpis z ^1H NMR spektra vo forme δ_{H} : chemický posun (multiplicita, počet vodíkov) pre všetky signály produktu (vzorka bola meraná v deuterovanom chloroforme). Napíšte, pri akej hodnote by ste očakávali absorpčné maximá v infračervenom spektre pre funkčnú skupinu v produkte **A**.



Úloha 6 (1,0 b)

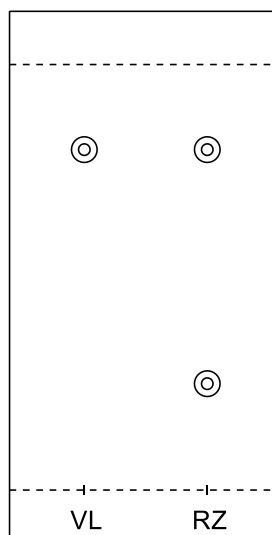
Máte uvedenú vyvolanú TLC platničku, kde východiskovou látkou je toluén. Reakčná zmes obsahuje toluén a vami pripravený produkt **A**.

- Na základe uvedenej TLC platničky rozhodnite, ktorá škvrna zodpovedá produktu.
- Vypočítajte R_f hodnoty pre východiskovú látku a produkt.
- Niekedy je potrebné TLC platničky vizualizovať pomocou vizualizačných činidiel.

Napíšte, ktoré zo škvŕn sa budú vizualizovať po použití jednotlivých činidiel:

- roztok KMnO₄
- roztok brómkrezolovej zelene
- nasýtenie parami I_{2a}

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



VL = východisková látka
RZ = reakčná zmes

Autori: Mgr. Samuel Andrejčák, prof. RNDr. Martin Putala, CSc.,
RNDr. Rastislav Serbin, PhD.

Recenzenti: doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD., RNDr. Peter Troška, PhD.,
doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

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