

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/2023

Krajské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne: 25 bodov

Doba riešenia: 180 minút

Zistenie molárnej hmotnosti slabej organickej kyseliny

Úvod

V analytickej praxi býva jednou z úloh experimentátora identifikácia zlúčeniny. Na rozdiel od kvalitatívnej analýzy, keď zisťujeme, či niektorá predpokladaná látka je prítomná v analyzovanej vzorke, identifikácia znamená zistenie, aká látka je vzorkou (výhodne sa to robí s látkami po dôkladnom čistení). To je možné robiť na základe zistenia niektorých fyzikálno-chemických parametrov látok. Takýmto parametrom môže byť molárna hmotnosť, teplota topenia, index lomu, sila kyseliny/zásady a mnohé iné.

Úloha: Zistite molárnu hmotnosť slabej organickej kyseliny

Princíp:

Mnohé organické látky sú kyselinami. Z priebehu alkalimetrickej titračnej krivky je možné zistiť, koľko mólov silného jednosýtného hydroxidu treba na neutralizáciu istého množstva organickej kyseliny, z čoho sa dá vypočítať jej molárna hmotnosť. Dá sa zistiť aj sila tejto kyseliny (hodnoty pK_a), ako aj to, či sú v látke prítomné jedna alebo viaceré kyslé skupiny. Na selektívne stanovenie kyslých skupín vedľa seba (a ostrý farebný prechod katalyzátora) je však potrebné, aby medzi hodnotami pK_a bol dostatočný rozdiel. Ak sa nezistí priebeh titračnej krivky, ale len celkové množstvo titrovateľných kyslých skupín, závery o molárnej hmotnosti sú možné len v čiastkovej podobe.

Poznámka: V praktickej časti súťaže nie je dost' času aj na čistenie (syntetická práca) aj na analytickú prácu, preto vaša vzorka je už látka s vysokou čistotou.

Experimentálna časť:

Chemikálie

Tabuľka 1 Látky, ktoré môžu byť vzorkami

látka	forma	H-vety	P-vety
Chelatón 2	tuhá látka	319	305+351+338
Chelatón 3	tuhá látka	nie je nebezpečný	-
kyselina citrónová	tuhá látka	318	305+351+338, 309+311
kyselina šťaveľová	tuhá látka	305,312	280,
kyselina vínna	tuhá látka	302,315,317,318,319,335	261,264,270- 272,280,301
kyselina salicylová	tuhá látka	302,318	280,305+351+338
kyselina sulfosalicylová	tuhá látka	302,352	305+351+338, 302+352

Tabuľka 2 Látky na pracovnom stole

látka	forma	H-vety	P-vety
hydrogenftalan draselný (presne odvážené množstvo v liekovke)	tuhá látka	315,319	280,337+313
hydroxid sodný	roztok na doplnenie v odmernej banke	314,290	280, 305+354+338, 310
fenolftaleín	indikátorový roztok	-	-
bromtymolová modrá	indikátorový roztok	-	-
metylová oranžová	indikátorový roztok	-	-

Vzorky: Dve látky kryštalickej povahy s presne známou hmotnosťou

destilovaná voda

Funkčné oblasti pH indikátorov:

fenolftaleín 8 – 9,8,

bromtymolová modrá 6 – 7,6,

metylová oranžová 3,1 – 4,5.

Tabuľka 3 Niektoré vlastnosti látok, ktoré môžu byť vzorkami

látka	pK				M/ g mol ⁻¹
	1	2	3	4	
chelátón 2 (EDTA)	2,07	2,75	6,24	10,34	292,24
kyselina citrónová	3,13	4,76	6,4		192,13
chelátón 3 (disodná soľ EDTA-dihydrát)					372,24
kyselina salicylová	2,97	10,5			138,12
kyselina sulfosalicylová, dihydrát	2,84	12,53			254,22
kyselina šťaveľová, dihydrát	1,25	4,27			126,067
kyselina vínna	3,04	4,37			150,087

Vzorky samozrejme môžu obsahovať aj iné látky – kyselinu fumárovú, ftalovú, jablčnú, jantárovú, maleínovú, malónovú, vínnu...

Pomôcky pre jedného žiaka:

byreta – 25 cm³

pipety nedielikované – 10 cm³ (1 ks), 20 cm³ (1 ks)

odmerný valec 25 cm³

odmerné banky – 500 cm³ (1 ks), 100 cm³ (3 ks),

tyčinka, byretový lievik, kvapkadlo

kadičky 50 – 100 cm³ (4 ks) a 250 - 400 cm³ (1 ks)

titračné banky 250 cm³ (3 ks)

striekačka

filtračný papier (kúsky)

Postup:

1. Príprava odmerného roztoku hydroxidu sodného

Prípravte 500 cm³ roztoku NaOH s koncentráciou asi 0,100 mol dm⁻³ tak, že doplníte odmernú banku s roztokom NaOH na vašom stole v 500 cm³ po značku destilovanou vodou. Roztok treba štandardizovať pomocou hydrogénftalanu draselného.

2. Príprava štandardného roztoku hydrogenftalanu draselného:
Štandardný roztok hydrogenftalanu s koncentráciou okolo $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ pripravte v kadičke rozpustením dodaného presného množstva hydrogenftalanu draselného v destilovanej vode. Roztok preneste kvantitatívne do odmernej banky (100 cm^3) a doplňte po značku destilovanou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného roztoku.
3. Štandardizácia odmerného roztoku hydroxidu sodného
Do titračnej banky odmerajte presne $20,00 \text{ cm}^3$ roztoku hydrogenftalanu draselného a 25 cm^3 destilovanej vody. Do titračnej banky pridajte 3 kvapky indikátora fenolftaleínu. Roztok v titračnej banke titrujte roztokom NaOH do zmeny sfarbenia indikátora. Titráciu zopakujte aspoň trikrát. Z priemernej spotreby určte koncentráciu odmerného roztoku.
4. Spracovanie vzoriek
 - 4a. Pripravte roztok prvej vzorky tak, že v kadičke rozpustíte dodané presné množstvo vzorky v destilovanej vode a roztok kvantitatívne prenesiete do odmernej banky (100 cm^3) a doplníte ho po značku destilovanou vodou.
 - 4b. Do titračnej banky odmerajte presne $10,00 \text{ cm}^3$ pripraveného roztoku prvej vzorky a 25 cm^3 destilovanej vody. Zvoľte si prvý indikátor a pridajte z neho 3 kvapky do titračnej banky. Titrujte roztokom NaOH do zmeny sfarbenia indikátora. Titráciu zopakujte dvakrát. Zaznamenajte si farebnú zmenu roztoku. Určte spotrebu odmerného roztoku.
Zopakujte pokus s druhým a s tretím indikátorom.
 - 4c. Urobte rovnaké stanovenia s druhou vzorkou.
5. Vypočítajte látkové množstvo hydroxidu sodného potrebné na reakciu s neznámou látkou. Výpočet urobte pre obe vzorky.
6. Na základe pozorovaní odpovedzte na priložené otázky.
 - a) Sú skúmané látky jednosýtné alebo viacsýtné kyseliny?
 - b) Určte molárne hmotnosti pre predpokladanú sýtnosť analyzovaných látok.
 - c) Ktorá zo vzoriek je silnejšia kyselina? Zdôvodnite svoje tvrdenie.
 - d) Odhadnite, ktoré látky sú pravdepodobne vašimi vzorkami.

Vzorka č.2

Pipetovaný objem vzorky č.2 $V_{vz2} =$

1. indikátor -

Spotreby pri titrácii: $V_1 =$ $V_2 =$

Priemerná spotreba $V_{p21} =$

Poznámky k priebehu titrácie:

2. indikátor -

Spotreby pri titrácii: $V_1 =$ $V_2 =$

Priemerná spotreba $V_{p22} =$

Poznámky k priebehu titrácie:

3. indikátor -

Spotreby pri titrácii: $V_1 =$ $V_2 =$

Priemerná spotreba $V_{p23} =$

Poznámky k priebehu titrácie:

Označte hviezdičkou, ktoré priemerné spotreby ste použili pre ďalšie výpočty. Zdôvodnite svoje rozhodnutie.

Vypočítajte látkové množstvo potrebné na stitrovanie 1 g vzorky.

6. Odpovede na otázky:

a) Sú dodané látky jednosýtné alebo viacsýtné kyseliny? Zdôvodnite svoj záver.

- b) Určte molárne hmotnosti pre predpokladanú sýtnosť dodaných látok. Vyplňte nasledujúcu tabuľku:

Vzorka č.	sýtnosť/mol.hmot.	sýtnosť/mol. hmot.	sýtnosť/mol. hmot.
1			
2			

Uvedte príklad výpočtu molárnej hmotnosti:

- c) Ktorá zo vzoriek je silnejšia kyselina? Zdôvodnite svoj záver.

- d) Odhadnite pravdepodobnú identitu jednotlivých vzoriek

Vzorka č. 1 je pravdepodobne kyselina:

Experimentálne zistená molárna hmotnosť:

Vzorka č. 2 je pravdepodobne kyselina:

Experimentálne zistená molárna hmotnosť:

Zdôvodnite svoj záver:

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala, Peter Dudáš, Martin Pufler

Maximálne 15 bodov Doba riešenia: 110 minút + 90 minút zahrievanie

Esterifikácia kyseliny 4-metoxyškoricovej

Vašou úlohou je uskutočniť esterifikáciu Fischerovho typu medzi kyselinou (*E*)-3-(4-metoxyfenyl)propénovou (kyselina *p*-metoxyškoricová) a etanolom v prítomnosti kyseliny sírovej ako kyslého katalyzátora (**Schéma 1**). Produkt predstavuje bielu kryštalickú látku, ktorá sa izoluje odparením rozpúšťadla. Čistotu produktu budete dokazovať pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC).

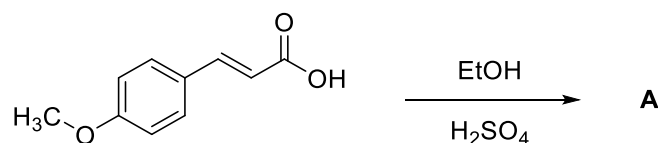


Schéma 1: Esterifikáciu Fischerovho typu medzi kyselinou *p*-metoxyškoricovou a etanolom v prítomnosti kyseliny sírovej.

Materiál a pomôcky:

2 x 50 ml banka s okrúhlym dnom, 20 ml odmerný valec, 3 x 10 ml odmerný valec, 100 ml Erlenmeyerova banka, 2 x 50 ml kadička, 2 x liekovka, spätný chladič, magnetické miešadlo s ohrevom, magnetické miešadielko, stojan, 2 x lapák, 2 x svorka, 2 x Pasteurova pipeta, oddeľovací lievik so zátkou, kovový kruh, filtračný lievik, vodný kúpeľ, kancelárska spinka, Petriho miska, 1 x filtračný papier, ceruzka, pravítko, pinzeta, 2x kapiláry na TLC, 2 x TLC platnička, 2 x hadica, UV lampa, špachtľa, lyžička, nožnice, ochranné okuliare, laboratórny plášť, rukavice.

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
kys. p-metoxyškoricová , 1,0 g v označenej liekovke (do reakcie) a 0,05 g v označenej liekovke (pre TLC)	315, 319, 335	302/352, 304/340, 305/351/338
etanol 95% , v spoločnej označenej fľaši	225, 319	210, 305/351/338
kyselina sírová 98% , v spoločnej označenej fľaši	290, 314	280, 301/330/331, 303/361/353, 305/351/338/310
benzín lekárenský , ďalej uvádzaný ako hexán , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu pre TLC	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
etyl-acetát , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu pre TLC a pre extrakciu	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235
síran sodný bezvodý , v spoločnej označenej fľaši	-	-
destilovaná alebo deionizovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
hydrogénuhličitan sodný nasýtený vodný roztok , v spoločnej označenej nádobe	-	-

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Veľmi horľavá kvapalina a pary.
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 261 Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
P 273 Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
P 301/310 PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
P 301/330/331 PO POŽITÍ: vypláchnite ústa. NEVYVOLÁVAJTE zvracanie.

- P 302/352** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P 304/340** PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.
- P 305/351/338/310** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a 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** Uchovávajúte na dobre vetranom mieste. Uchovávajúte v chlade.

Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

Pracovný postup

I. Esterifikácia

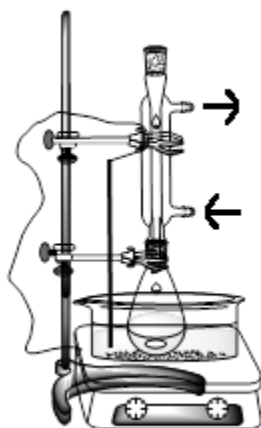
Do 50 ml banky s okrúhlym dnom, ktorá je uchytená do lapáka na stojane nad miešadlom s vodným kúpeľom, pridajte 1,0 g kyseliny *p*-metoxyškoricovej z označenej liekovky a odmerným valcom prilejte 10 ml 95 % etanolu. Do banky vložte magnetické miešadielko, zapnite miešanie a požiadajte dozor o pridanie 4 ml 98 % kyseliny sírovej (pridávajte po kvapkách pomocou Pasteurovej pipety). Nasadte spätný chladič so zapojením vody vzostupne. Aparatúru vložte do vodného kúpeľa tak, aby hladina reakčnej zmesi v banke bola pod úrovňou hladiny vodného kúpeľa (**Obrázok 1**). Reakčnú zmes nechajte miešať pri teplote 90 °C nastavenej na miešadle s ohrevom po dobu 90 minút (teplota varu 95 % etanolu je 78 °C). Po uplynutí tejto doby vypnite ohrev, banku nadvihnite nad vodný kúpeľ tak, aby sa vám reakčná zmes miešala a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne za miešania pridajte pomaly po kvapkách pomocou Pasteurovej pipety 20 ml nasýteného roztoku NaHCO₃. Reakcia je spočiatku prudká, preto roztok pridávajte opatrne. Po pridaní celého objemu NaHCO₃ nechajte voľne miešať 5 minút.

II. Extrakcia

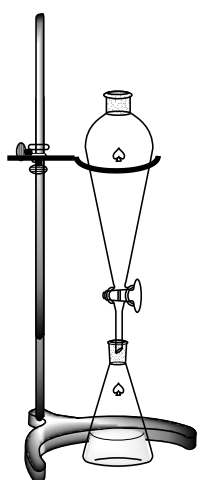
Do zneutralizovanej reakčnej zmesi prilejte 10 ml etyl-acetátu a nechajte miešať po dobu 5 minút. Následne vypnite miešanie a roztok bez miešadielka (vyberte pinzetou), preneste do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kruhu na stojane a podložte ho 100 ml Erlenmeyerovou bankou (**Obrázok 2**). Banku ešte vypláchnite ďalšími 10 ml etyl-acetátu a prelejte do extrakčného lievika. Lievik uzavrite, obráťte ústím dohora, pretrepte a potom otvorte kohút na uvoľnenie tlaku (pri otváraní smeruje spodný otvor lievika nahor, počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!). Lievik umiestnite späť do kruhu, odzátokujte ho a počkajte, pokiaľ sa nevytvorí jasné rozhranie medzi vodnou (spodná vrstva) a organickou fázou (horná vrstva). Následne vodnú vrstvu vypustíte do 100 ml Erlenmeyerovej banky. Organickú vrstvu premyte podobným postupom dvakrát po 20 ml nasýteným roztokom NaHCO_3 . Následne organickú vrstvu vylejte cez vrchný otvor lievika do čistej 50 ml kadičky. Pridajte lyžičku bezvodého Na_2SO_4 , zmes premiešajte a nechajte stáť do vyčírenia roztoku. Kým čakáte, do čistej 50 ml banky s okrúhlym dnom dajte čisté miešadielko a banku s miešadielkom odvážte. Hmotnosť si zapíšte. Následne zmes prefiltrujte do čistej a odváženej 50 ml banky s okrúhlym dnom spolu s miešadielkom cez filtračný lievik so skladaným filtračným papierom. Do kadičky, v ktorej vám ostal Na_2SO_4 prilejte 10 ml etyl-acetátu, premiešajte a taktiež prefiltrujte do tej istej odváženej banky s okrúhlym dnom spolu s miešadielkom.

III. Kryštalizácia

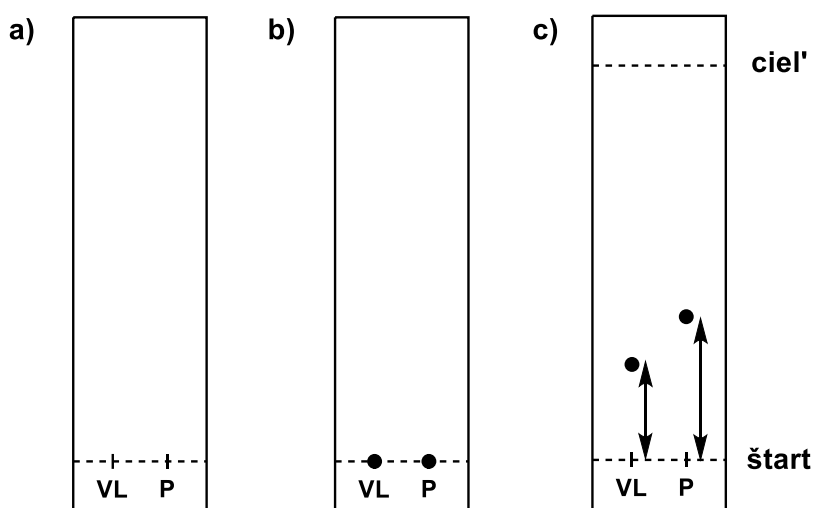
Banku s miešadielkom a filtrátom upevnite do lapáku, vložte do vodného kúpeľa na miešadle, zapnite miešanie a ohrev (približne na $100\text{ }^\circ\text{C}$), čím sa postupne bude odparovať rozpúšťadlo. Zmes takto zahusťujte, kým už nebudete pozorovať var, resp. zmes nadobudne výrazne oranžové sfarbenie spôsobené zakoncentrovaním produktu. Pokiaľ už nepozorujete var, pokračujte so zahrievaním ďalších 10 minút. Následne vypnite ohrev, miešanie, banku vyberte z vodného kúpeľa. Miešadielko nechajte v banke. Nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu, banku z vonkajšej strany utrite od vody z kúpeľa. Odoberte si malé množstvo na TLC analýzu (na hrot špachtle) a odovzdajte dozoru na vyhodnotenie (dozor bude potrebovať aj hmotnosť vašej banky s miešadielkom bez produktu).



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu so zapojením vody vzostupne.



Obrázok 2: Aparatúra pre extrakciu.



Obrázok 3: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

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

IV. TLC analýza

Vzorky východiskovej látky a produktu rozpustíte v liekovke v malom množstve etylacetátu (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou). Na TLC platničku narysujete 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). Pri nanášaní nechajte látku vsiaknuť na povrch platničky a po odparení rozpúšťadla zopakujte nanášanie ešte dvakrát na to isté miesto pre jednu látku.

Ako vyvíjaciú nádobu použite 50 ml kadičku a preneste do nej pripravenú elučnú zmes hexán:etyl-acetát 2:1 do výšky približne 0,5 cm. Zakryte Petriho miskou a nechajte postáť 2 min pre nasýtenie vzduchu nad eluentom jeho parami. Platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a kadičku opäť 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. Ceruzkou zaznačte viditeľné škvrny pod UV lampou.

Nad čiaru cieľa napíšte ceruzkou Vaše štartové číslo v krúžku.

Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Pri práci používajte tiež ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$. Hustota 95% etanolu je $0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (10 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v gramoch.

Úloha 2 (0,5 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.

Zloženie produktu **A**: 69,89% uhlík, 6,84% vodík, 23,27% kyslík

Úloha 3 (1,9 b)

Podobne ako v domácom kole, aj tu treba vypísať tabuľku do laboratórneho denníka. Do tabuľky zapíšete 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 zlúčeninu s najnižším látkovým množstvom. Taktiež zapíšete hmotnosť Vami izolovaného produktu a vypočítajte jeho percentuálny výťažok.

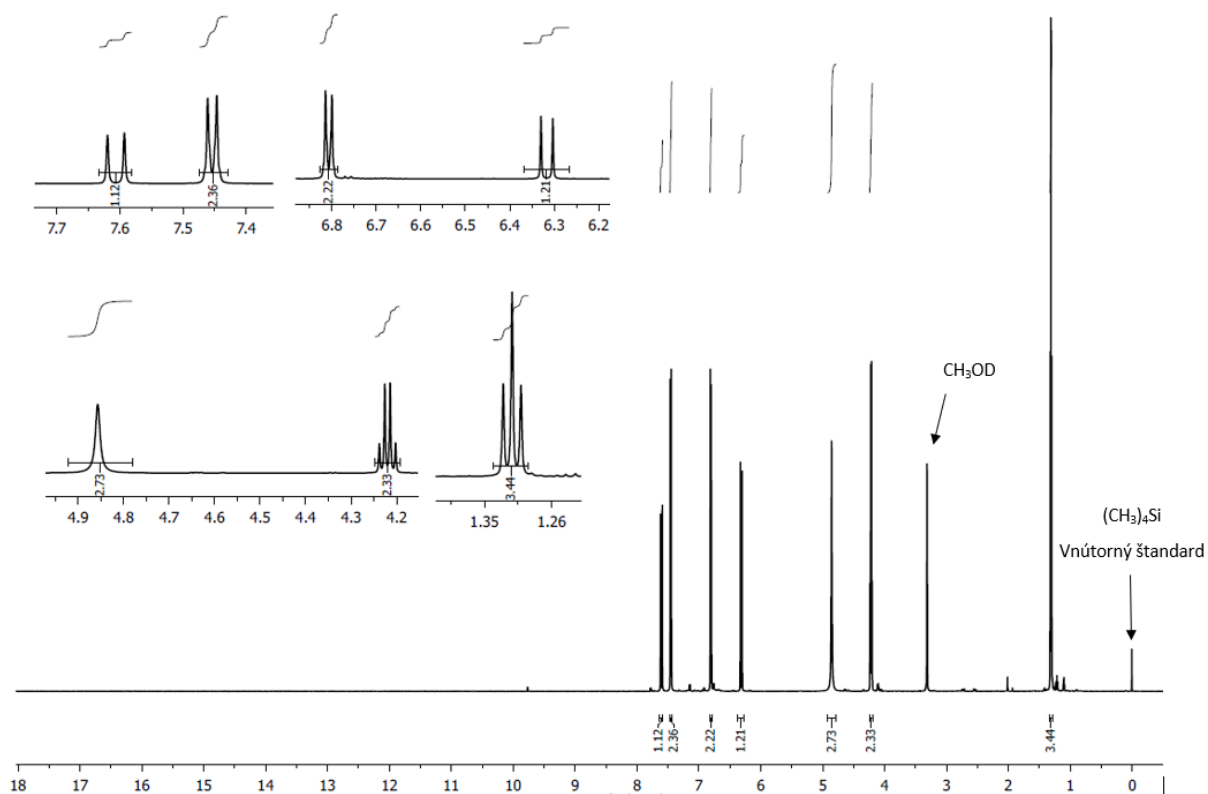
	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)	V (ml)	ρ (g/ml)
kys. <i>p</i> -metoxyškoricová				z	-	-
98% H ₂ SO ₄					z	1,836
95% etanol					z	0,789
produkt A					-	-
izolované množstvo produktu (v gramoch):						
percentuálny výťažok produktu:						

Úloha 4 (0,8 b)

Vypočítajte R_F hodnoty všetkých škvŕn na vami vyvolanej TLC platničke.

Úloha 5 (1,8 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. Zapíšete výpis z ¹H NMR spektra vo forme δ_H : chemický posun (multiplicita, počet vodíkov) pre všetky signály produktu (vzorka bola meraná v deuterovanom metanole). Koľko signálov by ste očakávali v ¹H NMR spektre východiskovej látky keby ste vzorku merali v deuterovanom chloroforme a koľko v prípade deuterovaného metanolu?



Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Peter Dudáš, Martin Puffler, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., RNDr. Pavol Tarapčík, PhD.

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

Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023