

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Oxidačno-redukčné titrácie – manganometrické stanovenie rôznych foriem železa

Úvod

Železo patrí medzi najdôležitejšie makrobiogénne prvky. Ako centrálny atóm organokovového komplexu hému, zabudovaného do bielkoviny hemoglobín hrá dôležitú úlohu v organizme teplokrvných živočíchov pri transporte kyslíka z pľúc do buniek.

Na jeho priemyselnú výrobu sa používajú rudy (hematit, magnetit, siderit, limonit).

Najbežnejší oxidačný stupeň zlúčenín železa je +2 a +3. Zo zlúčenín sú to najmä oxid železnatý (FeO), oxid železitý (Fe_2O_3), a podvojný oxid železnato-železitý (Fe_3O_4). Používajú sa najmä na výrobu čistého železa.

Železo ako prechodný prvok tvorí množstvo komplexov, v nich vystupuje najčastejšie v koordinačných číslach 4 a 6. Komplexy železa sú pomerne stabilné. Z najznámejších uvediem hexakynoželezitan draselný (žltá krvná soľ) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, hexakynoželezitan draselný (červená krvná soľ) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – používané v analytickej chémii, a pentakarbonyl železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$, používaný na laboratórnu prípravu čistého železa.

Ďalšie používané zlúčeniny sú síran železnatý (FeSO_4) a chlorid železitý (FeCl_3). Je známy aj výskyt oxidačných stupňov železa +4, +5, +6 (K_2FeO_4). Dané zlúčeniny sú veľmi silné oxidovadlá.

Úloha 1: Oxidačno-redukčné reakcie, redoxné titrácie a rovnováhy v odmernej analýze

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

Úloha/otázka 1a: V tabuľkách vyhľadajte štandardné elektródové potenciály pre systémy $(\text{Mn}^{7+}\text{O}_4)^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$. Napíšte príslušné (pol)reakcie. Rozhodnite, čo je v tejto trojici najsilnejším oxidovadlom.

Úloha/otázka 1b: Vysvetlite, čo je to elektrochemický (Beketovov) rad napätia kovov a na čo slúži. Prečo má štandardná vodíková elektróda nulový elektródový potenciál?

Úloha/otázka 1c: Napíšte Nernstovu-Petersovu rovnicu, všetky jej členy opište a uveďte na čo rovnica slúži.

Úloha/otázka 1d: Za akých podmienok je možné experimentálne určiť štandardný elektródový potenciál?

Úloha/otázka 1e: Napíšte polreakciu priebehu redukcie manganistanu v kyslom prostredí a neutrálnom prostredí.

Úloha/otázka 1f: Prečo sa titrácia pri štandardizácii manganistanového odmerného roztoku pomocou kyseliny šťaveľovej robí za horúca?

Úloha/otázka 1g: Prečo sa roztok kyseliny šťaveľovej nesmie variť?

Úloha/otázka 1h: Pri práci s nižšími koncentraciami treba v manganometrii robiť tzv. slepý pokus. Aké sú na to dôvody?

Úloha/otázka 1i: Prečo sa reakcia pri titracii pri štandardizácii manganistanového odmerného roztoku pomocou kyseliny šťaveľovej postupne zrýchľuje?

Úloha/otázka 1j: Predpokladajte, že ste v manganometrických postupoch použili na okyslenie namiesto kyseliny sírovej kyselinu chlorovodíkovú. Ako sa to prejaví na výsledku stanovenia? Ako treba upraviť ďalší postup, aby stanovenia pomocou HCl poskytli korektné výsledky?

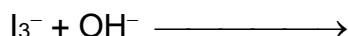
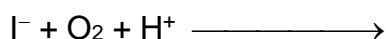
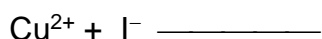
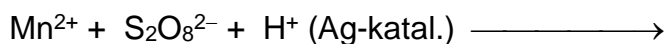
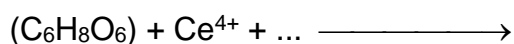
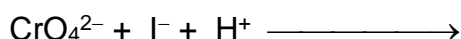
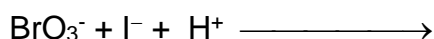
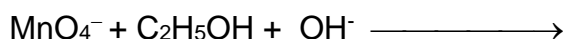
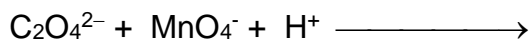
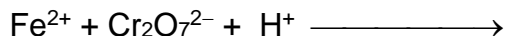
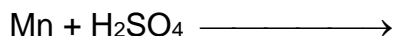
Úloha/otázka 1k: Prečo sa roztok KMnO_4 nemá filtrovať cez filtračný papier, ale len cez fritu, resp. sklenú vatu?

Úloha/otázka 1l: Opíšte chemický proces, ktorý nastáva po naliatí okysleného roztoku vzorky so zmesou Fe^{2+} a Fe^{3+} iónov do kolóny s granulovaným zinkom. Napíšte chemickú reakciu/polreakciu a vysvetlite prečo vlastne v tomto systéme prebieha oxidačno-redukčný proces.

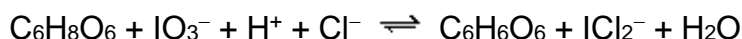
Úloha/otázka 1m: Kedy nie je v manganometrii vo všeobecnosti možné pre redukciu stanovovaného analytu použiť kolónu so zinkom?

Úloha/otázka 1n: Napíšte chemickú rovnicu pre cerimetrické stanovenie Fe^{2+} . Ktorý indikátor je vhodný pre toto stanovenie a prečo?

Úloha/otázka 1o: V rovniciach redoxných reakcií doplňte pravé strany, rovnice vyčíslíte a uveďte analytický význam/využitie daného deja.



Vyčíslite rovnicu, ktorá platí pre titráciu v prostredí 5 mol.dm⁻³ HCl



Úloha/otázka 1p: Vypočítajte (určte) elektródové potenciály pri spotrebách 0, 5, 8, 10, 12 a 15 cm³ odmerného činidla KMnO₄ a načrtnite/nakreslite/zostrojte výslednú redoxnú titračnú krivku manganometrického stanovenia Fe²⁺ pri týchto počiatkových podmienkach: Objem titrovaného roztoku V_{titr.} = 50 cm³; pH = 0, c(Fe²⁺) = 0,02 mol.dm⁻³; c(KMnO₄) = 0,02 mol.dm⁻³; t = 25 °C; štandardné elektródové potenciály si odpíšte z riešenia úlohy/otázky 1a.

Úloha 2: Stanovenie celkového obsahu železnatých a železitých solí vo vzorke starej, pôvodne železnatej, soli

Komerčne dostupné kryštalické železnaté soli rozpustné vo vode, ako aj ich roztoky sú na vzduchu veľmi málo stabilné a ľahko podliehajú oxidácii vzdušným kyslíkom prípadne iným oxidačným vplyvom. Pri týchto procesoch vznikajú rôzne soli či oxidy

železité, ktoré sa veľmi často zle rozpúšťajú vo vode. Tieto zmeny je možné vidieť aj voľným okom (zmena sfarbenia či homogenity roztokov, zmena sfarbenia či počtu látok v zásobných nádobách).

Pomôcky:

Chromatografická sklenená kolóna, 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 1 x 100 cm³ a 3 x 250 cm³, titračné banky 3 x 250 cm³, teplomer so stupnicou min. 100 °C, resp. elektronický, striekačka na destilovanú vodu, tyčinka, lievik na byretu, balónik, gumové zátky, 2 x krížové svorky, lapák pre kolónu, lapák pre byretu, 2 x lab. stojan, filtračné háčky (pre obalenie podstavca stojana, prípadne ochrana lab. stola), nožnice.

Zahrievanie (elektrická platnička alebo kahan a keramická sieťka), predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy a pomôcky na váženie.

Chemikálie a roztoky:

granulovaný zinok, tuhá (COOH)₂.2H₂O (v kvalite p.a.), roztok H₂SO₄ (2,0 mol·dm⁻³), konc. H₂SO₄, tuhý KMnO₄, vzorka (cca 7 g), univerzálne pH papieriky, destilovaná, resp. deionizovaná voda.

Poznámka: Pri manganometrických titráciách sa prejavuje veľký oxidačný potenciál KMnO₄. Preto je potrebná zvláštna príprava jeho roztoku. Okrem toho, KMnO₄ nemá vlastnosti základnej látky, pretože reaguje s niektorými zložkami atmosféry a všetkými redukujúcimi látkami, dokonca veľmi pomaly i s vodou. Roztok pripravený obvyklým spôsobom preto nemá presne známu koncentráciu, musíme ho štandardizovať. Najčastejšie používanou základnou látkou je dihydrát kyseliny šťaveľovej.

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, pri manipulácii s horúcim sklom si môžete pomôcť kúskom látky (handra atď.). 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. V prípade poliatia sa väčším objemom konc. H₂SO₄ poliate miesto najprv utrite kusom látky (uvolňovanie veľkého rozpúšťacieho tepla) a až potom opláchnite prúdom studenej vody.

Postup

1. Príprava odmerného roztoku KMnO_4 ($0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Pripravte 250 cm^3 (V_1) $c_{\text{Mn}} = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku KMnO_4 . Vypočítané množstvo KMnO_4 m_1 sa odváži a rozpusti vo vopred prevarenej a ochladenej destilovanej vode. Po príprave je ideálne nechať roztok stáť aspoň 24 h v tme. Štandardne je to až 10 dní. *V prípade, že sa na dne pripraveného usadí zrazenina, resp. sa vám nepodarí rozpustiť celý návažok (produkty po čiastočnej redukcii KMnO_4), roztok je potrebné prefiltrovať cez fritu, resp. sklenú vatú.*

2. Príprava štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej

Pripravte $100,00 \text{ cm}^3$ (V_2) asi $c_{\text{st}} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny šťaveľovej. Vypočítajte potrebnú hmotnosť m_2 dihydrátu kyseliny šťaveľovej (základná látka) na prípravu tohto roztoku. Vypočítané množstvo odvážite s analytickou presnosťou a kvantitatívne ho rozpustíte v destilovanej prevarenej a ochladenej vode. V odmernej banke objemu V_2 doplňte roztok po značku destilovanou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu vami pripraveného štandardného roztoku.

3. Štandardizácia odmerného roztoku KMnO_4

Pred samotnou realizáciou vypočítajte teoretické spotreby roztoku KMnO_4 .

Najprv zrealizujte tzv. slepý pokus (V_4), podľa postupu pre štandardizáciu (uvedený nižšie), t. j. titrácia bez prítomnosti kyseliny šťaveľovej, tú nahradte 10 cm^3 destilovanej vody.

Do titračnej banky pipetujte objem V_3 $10,00 \text{ cm}^3$ štandardného roztoku $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) (v prípade slepého pokusu pipetujte 10 cm^3 destilovanej vody), pridajte cca 50 cm^3 destilovanej vody a 5 až 10 cm^3 H_2SO_4 ($2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Priebeh reakcie je urýchľovaný zahrievaním na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota roztoku v titračnej banke nesmie prekročiť túto hodnotu. Počas zahrievania roztoku teplotu kontrolujte teplomerom a po jej dosiahnutí roztok bez zbytočného odkladu titrujte odmerným roztokom KMnO_4 do slaboružového sfarbenia stáleho aspoň 30 sekúnd.

Upozornenie: Na začiatku bude titrácia (reakcia) bežať pomaly a roztok sa po pridaní prvého odmerného roztoku zafarbí. Po chvíli intenzívneho miešania sa však roztok odfarbí a titrácia už bude prebiehať požadovanou rýchlosťou.

Stanovenie opakujte aspoň trikrát (V5, V6, V7). Na výpočet použite priemernú, resp. akceptovanú spotrebu odmerného činidla (V8).

4. Stanovenie celkového obsahu dvojmocného železa (Fe^{2+}) vo vzorke

Pred samotnou realizáciou stanovenia si najprv vypočítajte teoretickú spotrebu roztoku KMnO_4 (pokiaľ ste už vykonali štandardizáciu, počítajte s koncentráciou po štandardizácii) za predpokladu, že Vašou vzorkou bolo 7 gramov zelenej skalice (výsledok nebude korešpondovať s Vaším reálnym výsledkom).

Upozornenie: *Pri samotnom stanovovaní všetkých foriem železa vo vzorke je potrebné si naplánovať čas tak, aby ste všetko vykonali v jeden deň, keďže dvojmocné železo ľahko a relatívne rýchlo podlieha oxidácii a KMnO_4 v svetelných a atmosférických podmienkach redukcii. Ak prácu aj napriek tomu budete potrebovať prerušiť a pokračovať neskôr, tak roztok vzorky a KMnO_4 vždy uzavrite a skladujte na suchom a tmavom mieste.*

Tuhú vzorku (cca 7 g) obsahujúcu železnatú soľ znečistenú železitými nečistotami, ako produktmi neželanej oxidácie počas skladovania a používania soli, rozpustíte v cca 50 cm³ roztoku H_2SO_4 (2,0 mol·dm⁻³). Vzorka sa rozpúšťa pomaly, preto budte trpezliví. V prípade potreby pridajte ešte vodu (max 50 cm³). Po rozpustení roztok kvantitatívne prelejte do 250 cm³ V1 odmernej banky a doplňte destilovanou vodou až po značku. Roztok vzorky dôkladne premiešajte. Mierny zákal nie je na závalu.

Najprv zrealizujte tzv. slepý pokus (V9), podľa postupu pre vzorku (uvedený nižšie), t. j. titrácia bez prítomnosti vzorky, tú nahradíte 25 cm³ destilovanej vody.

Do titračnej banky odpipetujte nedelenou pipetou presne 25 cm³ roztoku vzorky (v prípade slepého pokusu destilovanú vodu). Obsah titračnej banky zriedte destilovanou vodou na celkový objem cca 60 cm³ a tesne pred titráciou k nemu odmerným valcom opatrne pridajte cca 5 cm³ konc. H_2SO_4 (roztok sa týmto zahreje, čo podporuje reakciu).

Bezpečnostné upozornenie: *S konc. H_2SO_4 pracujte výlučne v ochranných rukaviciach a chráňte si oči okuliarmi, resp. ochranným štítom. Po pridaní do vodného prostredia konc. H_2SO_4 exotermicky reaguje za uvoľnenia značného solvatačného (rozpúšťacieho) tepla.*

Roztok bez zbytočného odkladu titrujte štandardizovaným odmerným roztokom KMnO_4 do ružového sfarbenia stáleho aspoň 30 sekúnd. Stanovenie opakujte aspoň

trikrát V10, V11, V12. Pre výpočet použite priemernú, resp. akceptovanú spotrebu odmerného činidla V13. Výsledok vyjadrite ako hmotnosť Fe (dvojmocné) m_3 vo vzorke.

5. Stanovenie celkového obsahu železa a trojmocného železa Fe^{3+} vo vzorke

Najprv vypočítajte teoretickú spotrebu roztoku $KMnO_4$ (pokiaľ ste už vykonali štandardizáciu, počítajte s koncentráciou po štandardizácii) za predpokladu, že Vaša vzorka obsahovala 15 % m/m $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5 H_2O$ (nemusí korešpondovať s reálnym výsledkom).

Použijete roztok vzorky z kroku 4. Postavíte si aparáturu, pozri *obrázok 1*. (v horšom prípade, pri nedostupnosti kolóny, pre tento krok použijete kadičku s objemom 250 cm^3 , do ktorej nasypete cca 100 g granulovaného zinku (Obr. 2) a procedúru budete realizovať dekantačne, pričom reakciu najprv za stáleho miešania necháte bežať cca 10 min a premývate do neutrálnej reakcie (na kontrolu použijete pH papierik, nepresiahnite však celkový objem odmernej banky V1)).



Obrázok 1. Kolóna naplnená granulovaným zinkom a roztokom počas reakcie

Obrázok 2. Kadička s granulovaným zinkom a roztokom

Do kolóny s fritou, resp. v spodnej časti vystlanou vatou (ideálne sklenenou) nasypete toľko granulovaného zinku, aby jeho stĺpec dosahoval výšku aspoň 20 cm. Takto pripravený granulát v kolóne poriadne prepláchnite destilovanou vodou a kolónu nechajte úplne odtiecť. Pod ústie kolóny umiestnite čistú odmernú banku s objemom 250 cm³ V1. Do čistej kadičky s objemom 150 cm³ nedelenou pipetou napipetujte presne 50 cm³ roztoku vzorky z kroku 4 a odmerným valcom ešte pridajte cca 10 cm³ H₂SO₄ (2,0 mol·dm⁻³). Roztok premiešajte a pomaly ho nalievajte do kolóny so zinkom s uzavretým kohútom. Pozvoľna začne prebiehať reakcia, čo sa prejaví bublinkovaním a šumením roztoku v kolóne. Roztoku nalejte max. toľko, aby nad hladinou ostalo aspoň 5 cm výšky priestoru medzi hladinou a okrajom kolóny (predchádzanie stratám vzorky). Pomaly otvorte kohút kolóny a nastavte výtok roztoku do pripravenej odmernej banky na max. rýchlosť 3 kvapky za sekundu. Postupne do kolóny kvantitatívne vylejte celý obsah kadičky a aspoň dvakrát ju opláchnite malým objemom destilovanej vody, ktorý taktiež prelejte cez kolónu. Nakoniec ešte pridajte menší objem destilovanej vody do kolóny, aby sa dostatočne premyla. Pokiaľ vytekajúci roztok z kolóny ma slabé až neutrálne pH (skontrolujete pH papierikom), kolónu môžete uzavrieť (celkový objem všetkých použitých kvapalín nesmie presiahnuť objem V1). Odmernú banku so zachytávaným roztokom doplňte po značku destilovanou vodou. Pre slepý pokus použite hodnotu objemu V9. Roztok poriadne premiešajte a nedelenou pipetou z neho odpipetujte presne 50 cm³ do titračnej banky. Tesne pred titráciou pridajte cca 5 cm³ konc. H₂SO₄ a bezprostredne po pridaní kyseliny titrujte odmerným roztokom KMnO₄ do ružového sfarbenia stabilného najmenej 30 s. Titráciu vzorky získanej po reakcii na zinkovom granuláte opakujte aspoň trikrát V14, V15, V16. Pre výpočet použite priemernú, resp. akceptovanú spotrebu odmerného činidla V17. Výsledky vyjadrite ako hmotnosť Fe (celkové) *m*4 a hmotnosť Fe (trojmocné) *m*5 vo vzorke. Pre výpočet budete potrebovať aj výsledok *m*3 z kroku 4.

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 oxidačno-redukčnej odmernej analýze.

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

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

Úloha/otázka 3f: Odmerný valec má v označení na povrchu nápis „In“. 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 napíňaní byrety zostali v trubici so stupnicou bublinky vzduchu, ktoré pri meraní (vypustení časti kvapaliny nad nimi) zostali na svojom mieste. Uvedte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne.

Úloha/otázka 3k: Pri napíňaní 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 redoxného indikátora.

Úloha/otázka 3v: Vysvetlite, čo môžeme zistiť z priebehu redoxnej 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 0,027 v tzv. vedeckej notácii (v exponenciálnom tvare) s tromi platnými číslicami.

Úloha/otázka 3z: Uvedte, koľko platných číslic je v čísle 0,00380.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
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 nebudú zamerané na žiadny konkrétny typ reakcií, tak ako ste zvyknutí, keďže charakter doplnkových teoretických otázok tieto vedomosti nebude vyžadovať.

Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti zo syntézy, izolácie, čistenia (ako je zostavenie aparatury pre reakciu, extrakcia, filtrácia za normálneho a zníženého tlaku, kryštalizácia a destilácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (ako je tenkovrstvová chromatografia, elementová analýza, ^1H NMR a IČ spektroskopia).

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.:

- 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.

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 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
	Buchnerov lievik alebo frita	1		manžeta na odsávaciu banku	1
	nádoba na ľadový kúpeľ	1		filtračný papier	1
	teplomer	1		magnetické miešadielko	1
kov	stojan	2			
	lapák	2			
	svorka	2			
	špachtľa	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** Uchovávajúte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 220** Uchovávajúte/skladujte 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** Uchovávajúte na dobre vetranom mieste. Uchovávajúte 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 (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 bázickom prostredí (schéma 1). Produkt predstavuje bielu kryštalickú látku, ktorá vzniká zrážaním kyselinou zo zahusteného roztoku po oddestilovaní čiastkového množstva rozpúšťadla. Následne sa produkt dočistí kryštalizáciou.

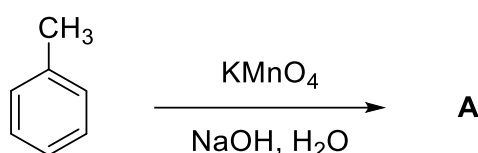
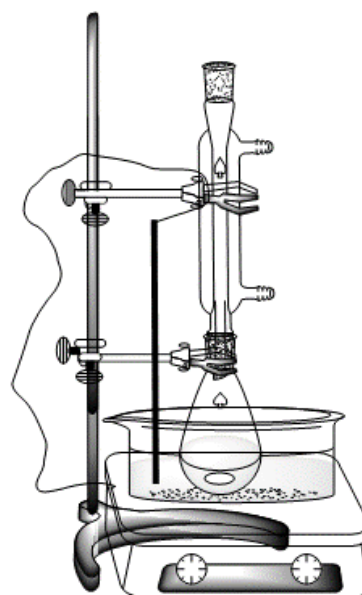


Schéma 1: Oxidácia toluénu manganistanom draselným za bázických podmienok.

Postup:

1. Uskutočnenie reakcie

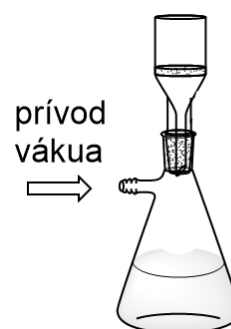
Banku s okrúhlym dnom (100 ml) spolu s magnetickým miešadlom uchyťte do lapáka na stojan. Do banky pridajte 2,20 g KMnO_4 v 42 ml vody, zapnite miešanie a počkajte kým sa tuhý podiel rozpustí. Následne striekačkou alebo pipetou pridajte 0,8 ml 5 % roztoku NaOH a 0,58 ml toluénu. Na banku nasadte spätný 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 (v prípade, že nemáte k dispozícii silikónový olej môžete použiť kuchynský).



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu so spätným chladičom.

2. Spracovanie reakcie:

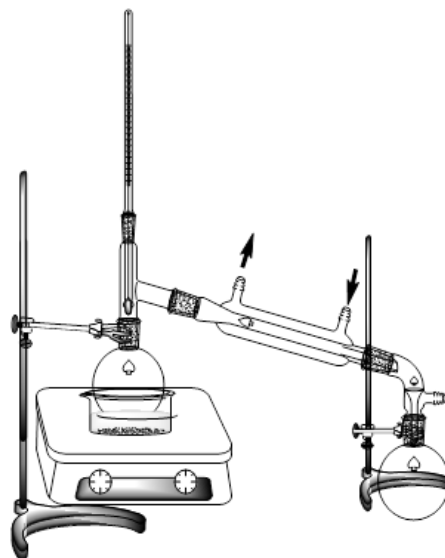
Po uplynutí tejto doby vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne Pasteurovou pipetou pridávajte za stáleho miešania etanol, až kým sa nestratí fialové sfarbenie roztoku. Na odsávaciu banku s manžetou nasadte Büchnerov lievik s vhodne vystrihnutým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



Obrázok 2: Aparatúra pre filtráciu za zníženého tlaku.

3. Destilácia:

Do 100 ml banky s okrúhlym dnom prelejte prefiltrovanú vodnú fázu, pridajte miešadielko a banku upevnite 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 upevnite do lapáka 50 ml banku s okrúhlym dnom tak, aby bola vo výške a vzdialenosti vhodnej na zapojenie Liebigovho chladiča do oboch baniek. Nasadte chladič, teplomer a zapojte prúd vody vzostupne. Zapnite miešanie a ohrev nastavte na 120 °C, pričom destilácia začína, keď teplota na teplomere v Liebigovom chladiči dosiahne teplotu 100 °C (teplota varu vody). Filtrát zahustíte 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. Zrážanie produktu:

Banku s destilačným zvyškom umiestnite do ľadového kúpeľa a následne pridávajte Pasteurovou pipetou 20 % kyselinu chlorovodíkovú, až pokým sledujete tvorenie bielych kryštálov produktu. Pripravený produkt reakcie odfiltrujte na Büchnerovom lieviku alebo fritu 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 nasadte spätný chladič bez zapojenia vody (Aparatúra podľa **obrázok 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, pokým 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 rozpúšťadlo, 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 použite 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. Nasledovne 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 (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						1,054
produkt A (teor. výťažok)					–	–
izolované množstvo produktu (v gramoch):						
percentuálny výťažok produktu:						

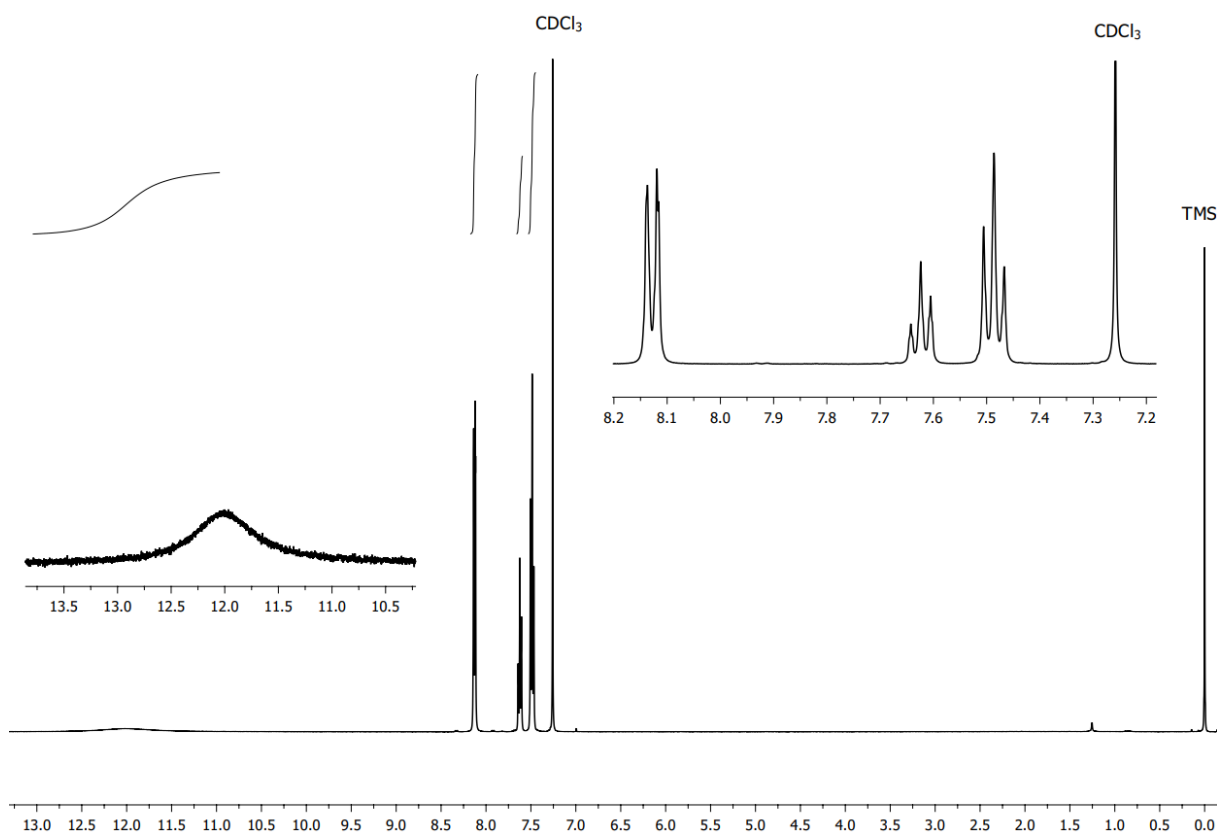
Úloha 4 (0,8 b)

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 (1,8 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. 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)

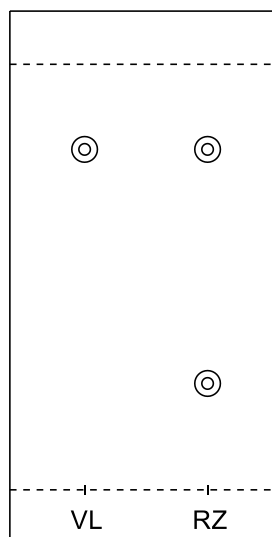
Máte uvedenú vyvolanú TLC platničku, kde východiskovou látkou je toluén. Reakčná zmes obsahuje toluén a vami pripravený produkt **A**.

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

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

1. roztok KMnO_4
2. roztok brómkrezolovej zelene
3. nasýtenie parami I_2

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



VL = východisková látka
RZ = reakčná zmes

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 2023