

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Peter Troška

Maximálne 25 bodov Doba riešenia: 150 minút
--

Chelatometrické stanovenie obsahu zinku a hliníka v kovovej zliatine

*Kovové zliatiny zinku a hliníka spolu s ďalšími prvkami ako horčík a meď sa vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam bežne používajú pri výrobe dielov odlievaných pod tlakom. Takéto diely majú potom vynikajúcu odolnosť voči korózii a používajú sa napríklad v automobilovom priemysle, ďalej pri výrobe zdravotníckych, elektrických a elektronických zariadení alebo domácich spotrebičov. Vaša vzorka kovovej zliatiny bola pred analýzou navážená a jej presná hmotnosť je uvedená na odmernej banke s označením **vzorka Zn + Al**. Postupným rozpúšťaním a zrážaním bola pripravená vzorka pre analýzu.*

Pomôcky:

Byreta 25 cm³, kadičky 150 cm³ a 2 x 250 cm³, nedelené pipety 10 cm³, 20 cm³ a 25 cm³, odmerná banka 250 cm³ so zátkou, titračné banky 3 x 250 cm³, odmerný valec 25 cm³, sklenená tyčinka, striekačka na destilovanú vodu, lievik na byretu, pipetovací balónik, držiak pre byretu, laboratórny stojan, varič (môže byť aj miešadlo s ohrevom).

Chemikálie a roztoky:

Každý súťažiaci

- vzorka Zn + Al v 100 cm³ odmernej banke s označením a uvedenou pôvodnou hmotnosťou kovovej zliatiny
- 250 cm³ roztoku chelatónu 3 (cca 0,02 mol dm⁻³)
- oxid zinočnatý s uvedenou presnou hmotnosťou

Spoločné pre všetkých súťažiacich

- roztok HNO₃ (HNO₃ : H₂O = 1:3) s kvapkadlom
- urotropín (hexametyléntetraamín) (tuhý) s lyžičkou
- roztok fluoridu sodného (0,02 mol dm⁻³) s odmerným valcom
- indikátor xylenolová oranžová (0,1% roztok) s kvapkadlom

GSH údaje:

Chemikália	H-vety	P-vety
chelátón 3	H332, H373	P260, P271, P273, P304+P340+P312, P314, P501
oxid zinočnatý	H410	P273, P391, P501
zinočnatá soľ (vzorka)	H272, H302, H315, H319, H335 H410	P210, P220, P273, P301+P312, P302+P352, P305+P351+P338
hlinitá soľ (vzorka)	H318	P238, P305+P351+P338
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
fluorid sodný (tuhý)	H301, H315, H319	P264, P280, P301+P310, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313
fluorid sodný (0,02 mol dm ⁻³ roztok)	táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.	
xylenolová oranžová	táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.	

Pracovný postup:

a) Štandardizácia odmerného roztoku chelatónu 3

Presne odvážené množstvo čistého oxidu zinočnatého (m_1) pre prípravu 250 cm^3 (V_1) roztoku Zn^{2+} s koncentráciou približne $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_1) rozpustíte v minimálnom množstve roztoku HNO_3 (1:3) a v odmernej banke doplňte po značku destilovanou vodou. V odpovedovom hárku vypočítajte presnú látkovú koncentráciu Zn^{2+} v pripravenom štandardnom roztoku (c_2).

Odmerným valcom dajte do titračnej banky 25 cm^3 destilovanej vody (V_2) a pridajte 1 kvapku roztoku HNO_3 (1:3). Potom pridajte jednu lyžičku (asi 2 g) tuhého urotropínu, niekoľko kvapiek roztoku indikátora xylenolová oranžová a nakoniec napipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ odmerného roztoku chelatónu 3 (V_3) s koncentráciou približne $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_3). Roztok titrujte štandardným roztokom Zn^{2+} do zmeny sfarbenia. Zaznamenajte si spotrebu v bode ekvivalencie (V_4) a titráciu podľa potreby opakujte. Z akceptovanej spotreby vypočítajte do odpovedového hárku presnú látkovú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3 (c_4).

b) Stanovenie obsahu zinku a hliníka vo vzorke

Roztok vzorky v odmernej banke ($V_5 = 100 \text{ cm}^3$), na ktorej je uvedená aj pôvodná hmotnosť kovovej zliatiny (m_2) doplňte po značku destilovanou vodou.

Do titračnej banky odpipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_6) roztoku vzorky. Potom napipetujte $25,00 \text{ cm}^3$ odmerného roztoku chelatónu 3 (V_7). Roztok v titračnej banke povarte niekoľko minút a následne nechajte vychladnúť na laboratórnu teplotu (v titračnej banke ponechajte aj tyčinku). Pridajte pár kvapiek metalochrómneho indikátora a jednu lyžičku tuhého urotropínu. Zmes titrujte štandardným roztokom Zn^{2+} , ktorý ste si pripravili v predchádzajúcej úlohe, až pokiaľ sa farba nezmení na purpurovú (fialovú). Zaznamenajte si spotrebu v bode ekvivalencie (V_8) a titráciu podľa potreby opakujte.

Poznámka:

Určiť bod ekvivalencie je "troška" náročné, pretože farebná zmena zo žltej do purpurovej je postupná. Keď sa farba blíži k purpurovej, odčítajte objem z byrety a pridajte ďalšiu kvapku odmerného roztoku. Ak pozorujete farebnú zmenu, odčítajte objem znova a opakujte pridávanie ďalšej kvapky odmerného roztoku. Tento proces opakujte dovtedy, pokiaľ posledná kvapka už nespôsobí žiadnu farebnú zmenu.

Zaznamenajte si predchádzajúce odčítanie objemu. Ak je v titrovanom roztoku ešte stále prítomný voľný chelatón, po chvíli sa žltá farba vráti. Vtedy pridajte ďalší odmerný roztok, kým purpurová farba nevydrží aspoň jednu minútu.

Do titračnej banky odpipetujte 10,00 cm³ (V₉) roztoku vzorky. Potom pridajte 50 cm³ roztoku fluoridu sodného (V₁₀) a zmes v titračnej banke povarte niekoľko minút (ponechajte v banke tyčinku). Následne nechajte vychladnúť na laboratórnu teplotu a napipetujte 20,00 cm³ odmerného roztoku chelátónu 3 (V₁₁). Pridajte pár kvapiek metalochrómného indikátora a jednu lyžičku tuhého urotropínu. Zmes titrujte štandardným roztokom Zn²⁺, ktorý ste si pripravili v predchádzajúcej úlohe, až pokiaľ sa farba nezmení na purpurovú. Zaznamenajte si spotrebu v bode ekvivalencie (V₁₂) a titráciu zopakujte 3-krát.

Poznámka:

Určiť bod ekvivalencie je podobne ako v predchádzajúcom kroku "troška" náročné, Preto postupujte podľa vyššie uvedených pokynov.

Z akceptovaných spotrieb pri oboch titráciách vypočítate obsah zinku a hliníka v pôvodnej vzorke kovovej zliatiny v hmotnostných %!

Úlohy, výpočty a otázky (vyplňte v odpoved'ovom hárku)

1. Na základe pracovného postupu stručne opíšte všeobecný princíp tejto praktickej úlohy.
2. Pomocou chemických rovníc vyjadrite všetky chemické deje, ktoré prebiehajú pri stanovení analytov v tejto praktickej úlohe.
3. Vypočítajte celkové látkové množstvo oboch analytov v titračnej banke.
4. Vypočítajte látkové množstvo jednotlivých analytov v titračnej banke.
5. Vypočítajte látkové množstvo a hmotnosť jednotlivých analytov v celej vzorke.
6. Vypočítajte obsah zinku a hliníka v pôvodnej vzorke kovovej zliatiny v hmotnostných %.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Martin Puffler, Peter Dudáš, Michal Májek, Samuel Andrejčák

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 60 minút + 60 minút miešanie reakcie

Elektrochemická oxidácia aldehydu

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť zlúčeninu **A** elektrochemickou oxidáciou 4-nitrobenzaldehydu (schéma 1).

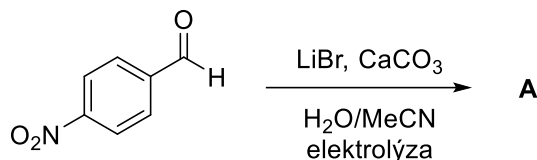


Schéma 1: Príprava zlúčeniny **A** vychádzajúc z 4-nitrobenzaldehydu.

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: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{N}) = 14$, $A_r(\text{Ca}) = 40$, $A_r(\text{Li}) = 7$, $A_r(\text{Br}) = 80$ a výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc. Pre Faradayovu konštantu používajte hodnotu $F = 96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Materiál a pomôcky:

kategória	pomôcka	počet
sklo	kadička 50 ml vysoká	1
	kadička 100 ml	3
	Pasteurova pipeta	1
	odsávací banka	1
	frita S3	1
	oddeľovací lievik 100 ml so zátkou	1
	filtračný lievik	1
	odmerný valec 50 ml	1
	kapilára na TLC	1
	kov	stojan
lapák		1
svorka		2
kruh		1
špachtľa		1
pinzeta		1
prístroje		miešadlo
	zdroj vákua	1
	UV lampa	1
kancelárske pomôcky	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 odsávaciu banku	1
	filtračný papier	1
	magnetické miešadlielko	1
	TLC platnička	1
	zátky na oddeľovací lievik	1
	grafitová elektróda	2
	zdroj jednosmerného napätia	1
	vodiče obojstranne ukončené elektrickými svorkami	2

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*	Piktogram
4-nitrobenzaldehyd , 1,0 g v označenej liekovke + 0,05 g na TLC analýzu v druhej označenej liekovke	317,319	261, 264, 272, 280, 302/352, 305/351/338	
bromid lítny , 2,0 g v označenej liekovke	302, 315, 317,319	261, 264, 280, 301/312, 302/352, 305/351/338	
uhličitan vápenatý , 0,7 g v označenej liekovke	-	-	-

destilovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-	-
acetonitril , v pôvodnej sklenenej fľaši	225, 319, 302/312/332	210, 280, 301/312, 303/361/353, 304/340/312, 305/351/338	 
etyl-acetát , v spoločnej označenej fľaši ako zložka eluentu 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	302, 315, 319	202, 264, 301/312, 302/352, 305/351/338, 308/313	 

* - 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 317 Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu.
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 302/312/332 Zdraviu škodlivý pri požití, styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
H 411 Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

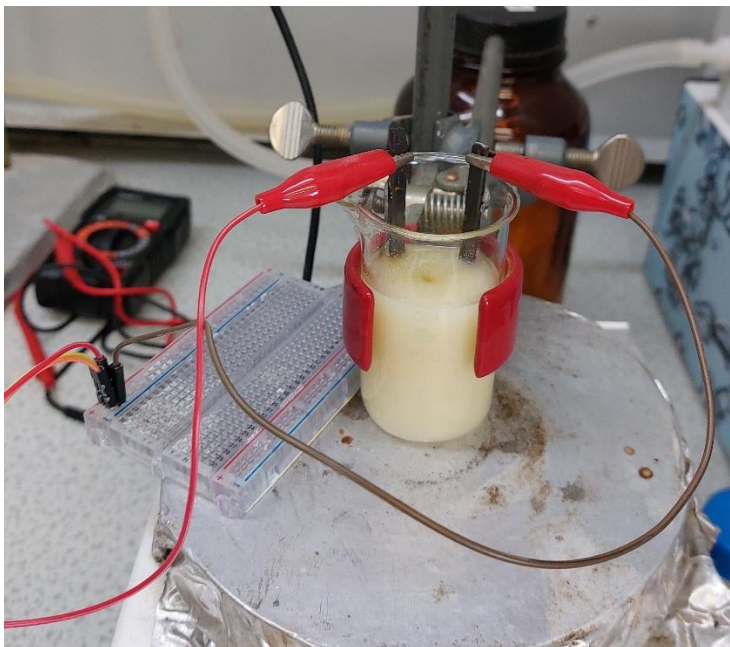
- P 202** Nepoužívajte, kým si neprečítate a nepochopíte všetky bezpečnostné opatrenia.
P 210 Uchovávajte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
P 260 Nevdychujte prach/ dym/ plyn/ hmlu/ pary/ aerosóly.
P 261 Zabráňte vdychovaniu prachu/ dymu/ plynu/ hmly/ pár/ aerosólov.
P 264 Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
P 270 Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
P 272 Je zakázané vnieść kontaminovaný pracovný odev z pracoviska.
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 304/340/312** PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ 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 308/313** Po expozícii alebo podozrení z nej: Vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
- 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 vysokej kadičky pridajte 1,0 g 4-nitrobenzaldehydu (štandard pre TLC analýzu sa nachádza v inej označenej nádobe), 2,0 g LiBr a 0,7 g CaCO₃ spolu s magnetickým miešadlom. Kadičku upevnite na stojan, upevnite grafitové elektródy vo vzájomnej vzdialenosti 1 – 2 cm podľa obrázka 1 (nemôžu sa dotýkať počas celej doby reakcie), podľa nižšie uvedenej schémy a pridajte do nej 45 ml zmesi acetonitril/voda (1:1). Elektródy zapojte do elektrickej siete a reakčnú zmes nechajte miešať pri laboratórnej teplote po dobu 60 minút (obrázok 1). Reakcia je sprevádzaná postupnou zmenou farby z bledožltej cez oranžovú až do tmavooranžovej.

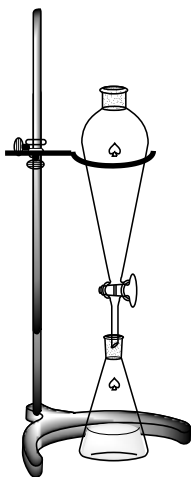


Obrázok 1: Aparatúra pre uskutočnenie reakcie.

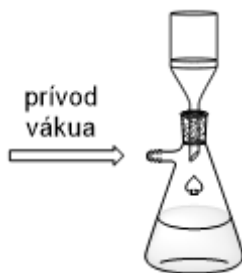
Spracovanie reakčnej zmesi

Po uplynutí reakčného času odpojte elektródy z elektrickej siete, odopnite elektrické svorky a vyberte grafitové elektródy z reakčnej zmesi. Následne za stáleho

miešania pridajte 2 ml 10 % NaOH, pričom reakčná zmes prechádza do tmavšieho zafarbenia. Obsah kadičky prefiltrujte cez filtračný papier do druhej čistej kadičky. Získaný filtrát následne prelejte do oddeľovacieho lievika a pridajte 15 ml etyl-acetátu (obrázok 2). Extrakčný lievik uzavrite zátkou, obráťte ústím dohora, pretrepte a potom otvorte kohút na uvoľnenie tlaku (**Pri otváraní nasmerujte spodný otvor lievika nahor, počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!**). Zmes v lieviku ešte aspoň 2-krát pretrepte. Následne extrakčný lievik umiestnite do kovového kruhu, odstráňte zátku a počkajte na vytvorenie fáz. Oddelíte vodnú a organickú fáz. Vodnú fáz prelejte späť do oddeľovacieho lievika a pridajte 15 ml etyl-acetátu. Lievik znova uzavrite, poriadne pretrepte aspoň 3x a následne znova oddelíte vodnú fáz. Do ďalšej kadičky si pripravte 20 ml 10 % HCl. Vodnú fáz pomaly pomocou Pasteurovej pipety pridávajte do pripravenej kyseliny, pričom budete pozorovať zrážanie produktu. Takto vyvrážený produkt odsajte za zníženého tlaku cez fritu S3 (obrázok 3). Produkt na frite ešte premyte s použitím 5 ml destilovanej vody tak, že najskôr odpojte prívod vakuu, pridajte vodu, produkt poriadne premiešajte špachtľou a znova pripojte vákuum. Produkt na frite následne nechajte presávať vzduchom po dobu aspoň 10 minút, aby sa čiastočne vysušil.



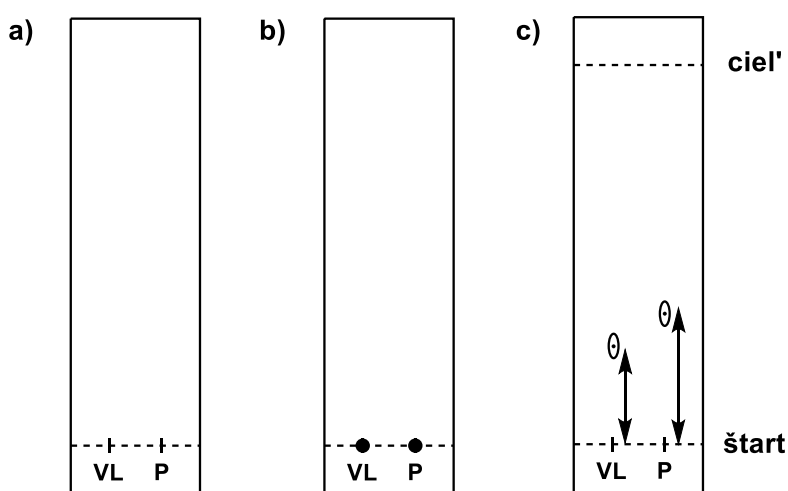
Obrázok 2: Aparatúra na extrakciu.



Obrázok 3: Aparatúra pre filtráciu za zníženého tlaku.

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 zvážení odoberete 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 škvŕnu; po jej adsorpcii, keď už nevidíte škvŕnu po rozpúšťadle, zopakujte nanášanie ešte dvakrát na to isté miesto (obrázok 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 škvŕny tak, že ich ceruzkou len jemne obkolesíte a jemne bodkou vyznačíte stred škvŕny (obrázok 4c – ilustračný príklad).



Obrázok 4: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

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

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

Úloha 1 (9 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v gramoch.

Úloha 2 (0,6 b)

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

produkt **A**: 50,30% uhlík, 3,00% vodík, 38,32% kyslík, 8,38% dusík

Úloha 3 (0,4 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, DMSO- d_6) δ : 13,6 (br s, 1H), 8,33 (d, 2H), 8,18 (d, 2H) ppm.

Úloha 4 (0,3 b)

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

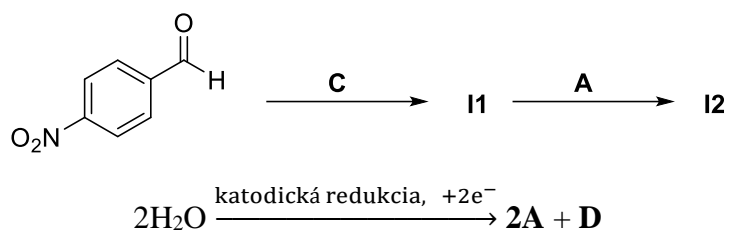
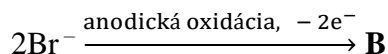
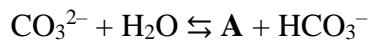
Úloha 5 (2,75 b)

V tejto úlohe si vyskúšate, ako sa počas výskumu zaznamenávajú údaje do laboratórneho denníka. Do tabuliek zapíšete údaje, ktoré sú známe z textu pracovného postupu. Následne vypočítajte všetky chýbajúce údaje. Dodržujte jednotky uvedené v hlavičke tabuľky. Pri výpočte ekvivalentov priradte hodnotu 1,0 východiskovej látky.

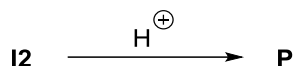
	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)
4-nitrobenzaldehyd				
LiBr				
CaCO ₃				
produkt A (teor. množstvo)				

Úloha 6 (0,7 b)

Do navrhnutého mechanizmu doplňte štruktúry iónov **A**, **C**, látok **B**, **D** intermediátov **I1**, **I2** a produktu **P**.



Pri spracovaní s HCl:



Úloha 7 (0,5 b)

Vypočítajte faradaickú účinnosť elektrolýzy (koľko % náboja prejdeného roztokom sa využilo na reakciu premeny 4-nitrobenzaldehydu), v prípade, že ste z reakcie izolovali 220 mg produktu a roztokom tiekol prúd 770 mA počas 60 minút.

Úloha 8 (0,75 b)

Nižšie sú uvedené výpisy z IČ spektier východiskovej látky a produktu. Určte, ktorý výpis patrí východiskovej látke a ktorý produktu a priradte signály vibráciám väzieb/funkčných skupín.

Signály zo spektra **A**: 3200-2400 cm^{-1} , 1691 cm^{-1} , 1523 cm^{-1} , 1347 cm^{-1} .

Signály zo spektra **B**: 2854 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} , 1345 cm^{-1} .

Pozn.: Interval 3200 – 2400 cm^{-1} reprezentuje 1 široký signál.

Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Peter Dudáš, Ing. Michal Májek, PhD., 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