

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/23

Kategória A

Domáce a školské kolo

PRAKTICKÉ ÚLOHY



PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Domáce a školské kolo

Pavol Tarapčík

Hodnotenie: 25 bodov

Úvod

V tomto roku sú úlohy školského kola chemickej olympiády zamerané na nácvik a pochopenie presnej práce v laboratóriu pri základných meraniach súvisiacich s kvantitatívnou analýzou a tiež na správnu manipuláciu so získanými číselnými údajmi so znalosťou podstaty aplikácie správneho spracovania výsledkov pri tomto meraní. V tomto kole sa precvičí váženie, príprava roztokov, meranie objemov pipetami a byretou.

V tomto kole sa využijú acidobázické reakcie v odmernej analýze, venujte sa však aj iným chemickým rovnováham aplikovateľným v odmernej analýze.

Pri laboratórnej práci je nevyhnutné viesť si laboratórny denník. V denníku si poznačte:

- podrobne všetky prípravné výpočty,
- potrebné tabuľkové hodnoty,
- chemické základy (rovnice) merania a súvisiacich javov,
- postup pri práci,
- pozorovania a namerané hodnoty,
- podrobne úplné výpočty a vypočítané výsledky,
- odpovede na sprievodné otázky.

V príprave na praktické úlohy v kategórii A si preštudujte všeobecné základy postupov merania hmotnosti a objemu, techniku práce s odmerným sklom, vlastnosti chemických reakcií využiteľných v tejto oblasti, spôsoby určovania bodu ekvivalencie, aké chemické reakcie sa využívajú pri hlavných typoch odmernej analýzy, referenčné (základné) látky. Tieto informácie nájdete v učebniciach a príručkách analytickej chémie.

Praktické úlohy

Základné operácie v analytickej praxi vždy zahŕňujú váženie a meranie objemu rôznymi meradlami. Voľba meradla závisí od účelu príslušného merania. Úlohou tejto práce je

- porovnanie merania hmotnosti a objemu,
- nácvik správnych postupov pri meraní objemu,
- zistenie parametrov presnosti pri meraní objemu,
- overenie/kalibrácia – pipety,
- kalibrácia byrety,

Získané výsledky tiež poskytnú zdôvodnenie, prečo sa s číslami má narábať podľa odporúčaných pravidiel.

V ďalšej časti práce sa využije nacvičená technika práce pri titračnom stanovení.

Potrebné chemikálie a pomôcky

Deionizovaná/destilovaná voda, hydrogénftalan draselný (ako základná látka), hydroxid sodný, hydrogénuhličitan sodný, uhličitan sodný (ako základná látka), kyselina sírová (koncentrovaná).

Indikátorové roztoky: fenolftaleín, metylová oranžová.

Striekačka s deionizovanou vodou, navažovacie uzatvárateľné nádoby s objemom cca 10 cm³ až 50 cm³), byreta, delená pipeta, nedelená pipeta, titračné banky (Erlenmayerove banky), kadičky, hodinové sklíčko, sklená tyčinka, kvapkadlo, byretový lievik, lapák, stojan, špachtľa, lyžička, pinzeta, filtračný papier.

Analytické váhy (kvalitné predvažovačky s možnosťou vážiť miligramové množstvá (tri desatinné miesta).

Úloha 1

Meranie hmotnosti a meranie objemu pipetou a byretou – kalibrácia

Pri meraní budete používať váženie, pri ktorom je možné rozlíšiť hmotnosti na úrovni miligramových množstiev. Pohodlná bude práca s elektronickými váhami. Podľa vybavenia laboratória sa zoznámte s použitím vhodných váh.

Úloha 1.1

Zistíte hmotnosť malej kadičky – položte kadičku na miskú váh a po asi 15 sekundách odčítajte údaj o hmotnosti z displeja. Hodnotu si zapíšte a odčítanie opakujte ešte minimálne 5x po 30 sekundách až 1 minúte. Pozorovanie zaznamenajte. Do kadičky pridajte kvapkadlom toľko deionizovanej vody, aby pokryla plochu dna. V minútových intervaloch si poznamenajte do tabuľky čas a údaj z displeja váh.

Vysvetlite pozorovaný jav. Uveďte, aký význam má tento poznatok pre prípravu presných roztokov.

Úloha 1.2

V učebniciach si naštudujte správny postup pri pipetovaní a pri práci s byretou.

Na miskú váh vložte uzatvárateľnú nádobku na váženie uzatvorenú viečkom. Zaznamenajte pozorovanú hmotnosť. Správnym postupom do nádobky pridajte nedelenou pipetou 10 cm³ deionizovanej vody, uzavrite nádobku a zistíte z displeja váh jej hmotnosť. Porovnajete experimentálne nameranú hmotnosť kvapaliny a hmotnosť prislúchajúcu pridanému objemu kvapaliny. Kvapalinu odstráňte do odpadu, navažovacia nádobka netreba vysušovať. Zopakujte postup ešte 14x.

Zistíte:

- Aritmetický priemer hmotnosti deionizovanej vody pri pipetovaní.
- Medián pipetovaných hmotností.
- Odhad štandardnej odchýlky pipetovaného množstva (hmotnosti).
- Odhad štandardnej odchýlky aritmetického priemeru pipetovaného množstva.

Skontrolujte, či niektoré pipetovanie nebolo zaťažené hrubou chybou a ak treba, vylúčte takéto meranie a zopakujte výpočet v krokoch a až d.

Uveďte získané hodnoty po prepočte na objem. Porovnajete získanú hodnotu a deklarovanú hodnotu pre danú pipetu.

Nájdite, napríklad v katalógoch predajcov/výrobcov odmerných nádob povolené maximálne odchýlky použitých meradiel. Porovnajete ich s odchýlkami vášho merania.

Hodnota štandardnej odchýlky sa meraním získa s presnosťou vyjadriteľnou zápisom čísla len na dve platné miesta, uvádzajte všetky výsledky dôsledne v zhode s týmto poznatkom.

Zopakujte celý experiment za použitia 10 cm^3 delenej pipety.

Zopakujte celý experiment tak, že budete pridávať presne 10 cm^3 pomocou byrety.

Porovnajete tieto techniky pridávania 10 cm^3 z hľadiska skutočne pridaného množstva a presnosti dosiahnutej pri pridávaní.

Úloha 1.3

Odvážte uzatvárateľnú nádobku na váženie. Postupne pridávajte z byrety do nádoby deionizovanú vodu približne po $0,5\text{ cm}^3$. Zaznamenajte si do tabuľky objem odčítaný na stupnici byrety a hmotnosť zistenú pomocou váženia. Prepočítajte namerané hmotnosti na objem. Zostrojte kalibračný graf pre vašu byretu, teda závislosť objemu zisteného z pridávaných hmotností od deklarovaného objemu odčítaného z byrety.

Poznámka:

Súčasťou tejto úlohy nie je odpovedový hárok. Vypracujte vlastný záznam o stanoveniach v úlohe 2.1. a 2.2, v ktorom uvediete:

- tabuľky experimentálne nameraných hodnôt a ich spracovanie
- výpočty cieľových parametrov stanovenia
- kalibračný graf

Úloha 2

Stanovenie obsahu uhličitanu sodného v komerčnom preparáte

Komerčne dostupný uhličitan sodný nie je čistou chemikáliou, ale je zmesou Na_2CO_3 a NaHCO_3 alebo NaOH a môže obsahovať kryštalicke viazanú vodu a vlhkosť. Pretože Na_2CO_3 je „soľou“, ktorá vznikla zo silnej zásady (NaOH) a slabej kyseliny (H_2CO_3), bude sa pri reakciách so silnými kyselinami správať ako zásada. Relatívne jednoduchou titráciou takejto vzorky pomocou silnej kyseliny sa dá teda stanoviť jej „celková zásaditosť“, teda množstvo Na_2CO_3 , ktoré zodpovedá zásade vo vzorke, ak by bola prítomná len ako jediná zložka práve forma Na_2CO_3 . Jediným experimentom teda nerozlíšime prítomnosť viacerých alkálií.

Toto stanovenie sa môže urobiť dvoma cestami:

- ako priama titrácia
- ako spätná titrácia

Obe tieto metódy použijeme na stanovenie uhličitanu vo vzorke.

Úloha 2.1

Priama titrácia

Pri tejto priamej titrácii sa používa ako indikátor metylová oranžová. Roztok vzorky sa titruje silnou kyselinou do zmeny farby indikátora. Farebný prechod však nie je dosť ostrý. Preto sa:

- farebný tón sa porovnáva s porovnávacím roztokom s rovnakým indikátorom a známym pH,

alebo

- po prvej zmene farby sa titrovaný roztok krátko povarí, čím sa zmení farba indikátora a po ochladení, ak sa farba indikátora už nezmení, sústava sa dotitruje (niekedy treba postup viac krát opakovať).

Ako silná kyselina sa obvykle používa kyselina chlorovodíková alebo kyselina sírová. Tieto látky musíme mať k dispozícii ako roztoky s presne známou koncentráciou. Obchodné preparáty neumožňujú jednoduchú prípravu presných roztokov a tak ich musíme štandardizovať pomocou porovnania (titrácie) s inou základnou látkou.

Postup pri priamej titrácii

Príprava roztoku $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Koncentrovaná kyselina sírová má koncentráciu cca 18 mol dm^{-3} . Vypočítajte objem koncentrovanej kyseliny sírovej, ktorý je potrebný na prípravu 500 ml odmerného roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítaný objem starostlivo odmerajte (delenou pipetou) a zriedte na objem $0,5 \text{ dm}^3$.

Tento roztok použijete aj pri experimente so spätnou titráciou. Preto ho pripravte za použitia čerstvo povarenej a ochladenej destilovanej vody.

Príprava pomocného porovnávacieho roztoku s $\text{pH} = 4$

Rozpusťte 1 g hydrogénftalanu draselného v 100 ml destilovanej vody v rovnakej titračnej banke akú použijete na všetky titrácie. Pridajte 3 kvapky indikátora metylová oranžová. Farba tohto roztoku sa použije na porovnanie farebného tónu pri titrácii uhličitanu.

Titrácia roztoku základnej látky

Vypočítajte hmotnosť štandardu Na_2CO_3 potrebnú na kvantitatívnu reakciu s primeraným objemom odmerného roztoku (napr. 20 ml). Hmotnosť blízku vypočítanej hodnote odvážite s presnosťou na 4 desatinné miesta a kvantitatívne preneste do čistej 250 ml titračnej banky (Erlenmayerovej banky). Pridajte 50 ml destilovanej vody a 3 kvapky indikátora. Titrujte, kým farebný tón nie je rovnaký ako farebný tón porovnávacieho roztoku s $\text{pH} = 4$. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. Z každého stanovenia vypočítajte koncentráciu H_2SO_4 . Vypočítajte priemernú koncentráciu $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ a uveďte ju na 4 platné číslice.

Ak nemáte porovnávací roztok, použite postup s povarením vzorky.

Titrácia neznámej vzorky

Presne odvážite asi 0,25 g vzorky a návažok kvantitatívne preneste do čistej 250 ml titračnej banky (Erlenmayerovej banky). Pridajte 50 ml destilovanej vody a 3 kvapky indikátora. Titrujte rovnako ako v prípade titrácie štandardu. Titráciu opakujte najmenej trikrát a z každého stanovenia vypočítajte hmotnostný zlomok uhličitanu sodného vo vzorke sódy. Vypočítajte priemernú hodnotu $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

Úloha 2.2

Spätná titrácia

Pri spätnej titracii sa používa ako indikátor fenolftaleín. K roztoku vzorky sa pridá nadbytok štandardizovaného roztoku silnej kyseliny, roztok sa povarí, ochladí a potom sa titruje štandardizovaným roztokom NaOH .

Postup pri spätnej titracii

Pri tejto práci sa používa čerstvo povarená a ochladená destilovaná voda. Pripravte si jej cca 1,5 až 2 litre.

Príprava 0,1 mol/l roztoku NaOH

Pripravte koncentrovaný (50 %-ný) roztok NaOH podľa nasledujúceho postupu: 55 g NaOH peliet rýchlo opláchnite demineralizovanou vodou, aby sa zmyla prípadná povrchová vrstva znečistená uhličitanom, potom pelety rozpustíte v 50 ml destilovanej vody. Roztok nechajte stáť do druhého dňa. Nerozpustný uhličitan bude tvoriť zrazeninu na dne nádoby. 50 %-ný NaOH má koncentráciu cca 18 mol dm^{-3} .

Vypočítajte objem 50 %-ného NaOH, ktorý je potrebný na prípravu 250 ml 0,1 mol dm^{-3} roztoku NaOH. Vypočítaný objem odoberte (napríklad delenou pipetou) a zriedte ho prevarenou destilovanou vodou.

Roztoky NaOH sa uchovávajú v polyetylénových (nie sklenených) nádobách.

Štandardizácia 0,1 mol dm^{-3} roztoku NaOH

Vypočítajte hmotnosť hydrogénftalanu draselného, ktorá je potrebná na kvantitatívnu reakciu s odmerným roztokom NaOH pri optimálnej spotrebe (asi $\frac{3}{4}$ objemu používanej byrety) odmerného roztoku. Vypočítanú hmotnosť odvážite s presnosťou na 4 desatinné miesta a návažok kvantitatívne preneste do titračnej banky s objemom 250 ml. Pridajte cca 50 ml prevarenej destilovanej vody a 2 kvapky indikátora. Titrujte odmerným roztokom NaOH do prvej fialovej farby, ktorá vydrží 30 s. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku NaOH z každého stanovenia a priemernú hodnotu $c(\text{NaOH})$.

Štandardizácia 0,1 mol/l H_2SO_4

Do 250 ml titračnej banky napipetujte 10,0 ml 0,1 mol/l H_2SO_4 . Zriedte asi 50 ml prevarenej destilovanej vody a pridajte 2 kvapky indikátora. Titrujte do farebnej zmeny, ako je uvedené vyššie. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. Vypočítajte priemernú spotrebu a presnú koncentráciu roztoku $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Titrácia neznámej vzorky

Vypočítajte hmotnosť sódy, ktorá kvantitatívne zreaguje s 15 ml odmerného roztoku H_2SO_4 . Vypočítanú hmotnosť odvážite s presnosťou na 4 desatinné miesta a kvantitatívne preneste do titračnej banky s objemom 250 ml. Pridajte 25,0 ml štandardizovaného roztoku H_2SO_4 , 50 ml prevarenej destilovanej vody a roztok povarte (5 minút). Ochladte banku pod tečúcou vodovodnou vodou alebo vo veľkej nádobe so studenou vodou. Pridajte 2 kvapky indikátora a titrujte štandardným roztokom NaOH. Podľa veľkosti skutočnej spotreby odmerného roztoku upravte navažované množstvo vzorky pre ďalšie opakované merania.

Vypočítajte hmotnostný zlomok Na_2CO_3 vo vzorke. Experiment zopakujte najmenej 3-krát, vypočítajte priemernú hodnotu $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

Poznámka:

Súčasťou tejto úlohy nie je odpoveďový hárok. Vypracujte vlastný záznam o stanoveniach v úlohe 2.1. a 2.2, kde pre každú úlohu uvediete:

- prípravné výpočty pre stanovenie
- zápis rovnice, ktorá vystihuje chemické zmeny počas stanovení
- experimentálne namerané hodnoty a ich spracovanie
- výpočty cieľových parametrov stanovenia
- záver

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Samuel Andrejčák, Martin Puffler, Peter Dudáš, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: neobmedzená (odporúčame rozdeliť na viac dní podľa možnosti)

Úvod

Úlohy z organickej chémie v praktickej časti tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na reakcie, v ktorých vystupujú karboxylové kyseliny a ich deriváty – estery, anhydridy, amidy a halogenidy.

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

Tak isto ako v predošliach troch ročníkoch, aj v tomto ročníku ChO bude organická syntéza hodnotenou súčasťou krajského kola ChO.

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.

Príprava aromatickej zložky esenciálnych olejov

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť zlúčeninu **B**, ktorá sa využíva v parfumérii z dôvodu jej výraznej vône a nachádza sa v rastline gaultéria. Príprava pozostáva z dvoch krokov vychádzajúc z bežne dostupnej kyseliny acetylsalicylovej (aspirín, acylpyrín). V prvom kroku uskutočníte kyslú hydrolýzu kyseliny acetylsalicylovej

v prítomnosti zriedenej kyseliny chlorovodíkovej, pričom izolujete produkt **A**, ktorý následne podrobíte esterifikácii za vzniku cieľovej zlúčeniny **B** (schéma 1).

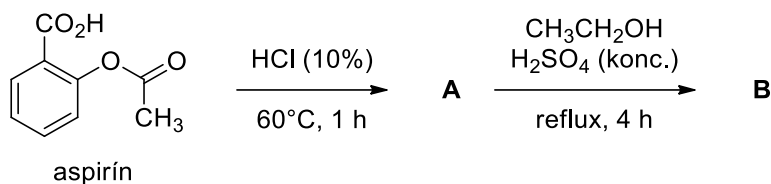


Schéma 1: Príprava zlúčeniny **B** vychádzajúc z kyseliny acetylsalicylovej dvojkrokovou syntézou.

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: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{S}) = 32$, $A_r(\text{Cl}) = 36$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Materiál a pomôcky:

Miešadlo s ohrevom alebo elektrický varič, laboratórne váhy, hodinové sklíčko alebo papier na váženie, 1 x trecia miska s tlčíkom, 2 x lyžička, 3 x 100 a 2 x 50 ml banka s okrúhlym dnom, 2 x 100 ml kadička, 1 x 250 ml Erlenmeyerova banka, 1 x 5 ml, 1 x 10 ml, 3 x 25 ml a 3 x 50 ml odmerný valec, 2 x stojan, lapáky, svorky, kovový kruh, vodný alebo olejový kúpeľ, 2 x Pasteurova pipeta, savička, 2 x magnetické miešadielko, spätný chladič, Liebigov chladič, hadice, pinzeta, nožnice, filtračný papier, ľadový kúpeľ, odsávací banka, manžeta na odsávaciu banku, frita, zdroj vaku (vodná výveva alebo membránová pumpa), 250 ml oddeľovací lievik so zátkou, lievik, špachtľa, ochranné okuliare, ochranné rukavice, laboratórny plášť, teplomer, (chlóralkaliový uzáver).

Poznámka:

Laboratórne sklo je možné použiť aj v iných veľkostiach podľa dostupnosti miestneho vybavenia.

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
Kyselina acetylsalicylová , komerčne dostupná vo forme tabliet, Aspirin 500 mg Bayer	302,315,319 335	261,305/351/338
10% roztok kyseliny chlorovodíkovej	290, 314, 335	260, 280 303/361/353 304/340/310 305/351/338
Destilovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
Produkt A	302,318,	280,301/312/330 305/351/338, 310
Etanol 95% , v pôvodnej sklenenej fľaši	225, 319	210, 305/351/338
Kyselina sírová 98% , v pôvodnej sklenenej fľaši	290, 314	280, 301/330/331, 303/361/353, 305/351/338/310
Etyl-acetát , v spoločnej označenej fľaši pre extrakciu	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235
Roztok hydrogenuhličitanu sodného , $c = 1,0 \text{ mol/dm}^3$, v pôvodnej sklenej fľaši	-	-
Chlorid sodný nasýtený vodný roztok , v spoločnej označenej fľaši	-	-
Síran sodný bezvodý , v pôvodnej zásobnej fľaši	-	-
Oxid vápenatý , v pôvodnej zásobnej fľaši	315, 318, 335	261, 264, 271, 280, 302/352, 305/351/338
Produkt B	302	264, 270, 301/312, 501

* - 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 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.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- 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 271** Používajte iba na voľnom priestranstve alebo v dobre vetranom priestore.
- P 280** Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre.
Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 310** Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P 301/312** PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára.
- P 301/330/331** PO POŽITÍ: vypláchnite ústa. NEVYVOLÁVAJTE zvracanie.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára. Vypláchnite ústa.
- 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 304/340/310** PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Okamžite volajte NÁRODNÉ 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 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.
- P 501** Zneškodnite obsah/ nádobu v zariadení schválenom pre likvidáciu odpadov.

Poznámka k bezpečnosti práce:

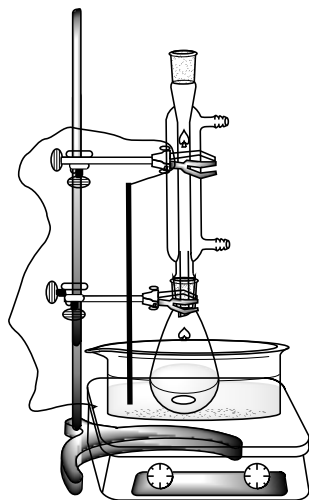
Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

Pracovný postup

1. Krok

Príprava produktu A

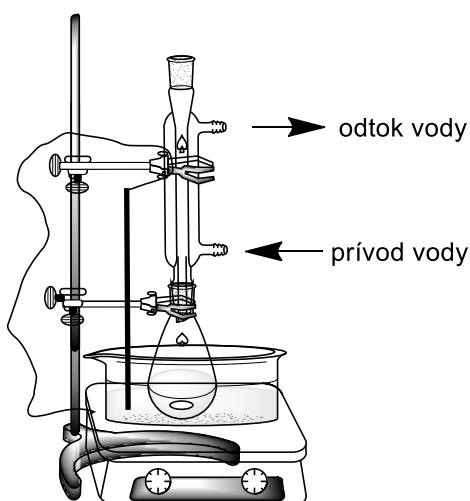
Do tretej misky umiestnite 3 tablety aspirínu (kyselina acetylsalicylová) a rozdrvte ich na jemný prášok. Prášok preneste do 100 ml banky s okrúhlym dnom spolu s magnetickým miešadielkom. Banku pripevnite na stojan a na varič nachystajte vodný kúpeľ, do ktorého banku ponorte tak, aby sa dnom nedotýkala. Do banky pridajte 25 ml 10 % roztoku HCl. Na banku nasadte vzdušný chladič, zapnite ohrev a reakčnú zmes zahrejte na teplotu 60 °C (teplota v kúpeli). V tomto kroku nie je potrebné zapájať chladič do obehu vody (**obrázok 1**). Reakčnú zmes zahrievajte pri tejto teplote po dobu 60 minút, pričom pravidelne kontrolujte teplotu pomocou teplomera. Pozorujete postupné hustnutie reakčnej zmesi. Následne vypnite ohrievanie, aparáturu zdvihnite nad kúpeľ a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Následne pridajte 10 ml vychladenej vody, banku preneste do ľadového kúpeľa a nechajte kryštalizovať po dobu 10 minút. Na odsávaciu banku nasadte fritu s manžetou, vodnú vývevu a za zníženého tlaku odfiltrujte vzniknutú kryštalickú látku. Z filtračného koláča pinzetou vyberte miešadielko. Následne zrazeninu premyte 3 x 10 ml vychladenej vody. Premývanie uskutočnite tak, že najprv odpojte zdroj podtlaku (vodná výveva), nalejte do frity vodu, špachtľou premiešajte, odsajte a opakujte dvakrát. Produkt nechajte sušiť na frite presávaním vzduchu po dobu 10 minút.



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu bez zapojenia vody.

Rekryštalizácia produktu A

Produkt spolu s miešadielkom preneste do čistej 100 ml banky s okrúhlym dnom, uchyťte ju do lapáka na stojan a umiestnite pod ňu miešadlo s olejovým kúpeľom (ak nemáte olejový kúpeľ použite vodný, pričom dbajte o bezpečnosť a priebežne dolievajte odparenú vodu). Pridajte 25 ml vody a na banku nasadte spätný chladič so zapojením vody vzostupne (**obrázok 2**). Zapnite miešanie a ohrev nastavte na 110 °C. Keď zmes začne vriieť a produkt **A** sa úplne nerozpustil, pridajte Pasteurovou pipetou cez spätný chladič ďalšiu vodu (objem jednej Pasteurovej pipety predstavuje zhruba 2 ml) a nechajte opäť zovrieť. Tento postup opakujte, pokiaľ sa kryštály produktu nerozpustia. 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 za zníženého tlaku na odsávacej banke cez fritu. Vyberte miešadielko a získaný produkt preneste na vopred odvážený filtračný papier označený štartovným číslom.



Obrázok 2: Aparatúra pre reakciu so zapojením vody vzostupne.

Príprava bezvodého etanolu

Do 100 ml banky s guľatým dnom a magnetickým miešadielkom (pri zohrievaní na magnetickom miešadle), resp. varnými kamienkami (pri zohrievaní varičom) navážte 15 g oxidu vápenatého, pridajte 60 ml 95 % etanolu a zahrievajte cez kúpeľ pod spätným chladičom 6 hodín (ak máte k dispozícii chlórkalciový uzáver, môžete ho použiť), tak aby zmes mierne vrela (**obrázok 2**). Potom suspenziu nechajte samovoľne ochladiť na laboratórnu teplotu a ak je na miešadle, miešajte ju aj cez noc. Následne

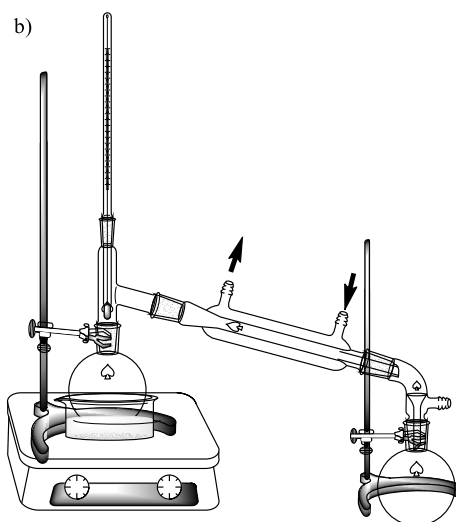
jednoduchou destiláciou oddestilujte etanol (teplota varu 78,3 °C) do suchej banky a dobre uzatvorte (bezvodý etanol je veľmi hygroskopický).

Poznámka:

Množstvo takto vysušeného etanolu je pre jedného študenta. V prípade, že úlohu vykonáva viac študentov súčasne, odporúčame, aby sa takto pripravil etanol naraz pre všetkých vo väčšom množstve.

Destilácia etanolu

Banku s etanolom následne upevníte do lapáka na stojane nad magnetické miešadlo tak, aby bola čiastočne ponorená v olejovom kúpeli (ak nemáte olejový kúpeľ, použite vodný, pričom dbajte o bezpečnosť a priebežne dolievajte odparenú vodu). Na druhý stojan upevníte do lapáka 50 ml banku s okrúhlym dnom tak, aby bola vo výške a vzdialenosti vhodnej na zapojenie Liebegovho chladiča do oboch baniek. Zapojte chladič, nasadte teplomer a zapojte prúd vody vzostupne (**obrázok 3**). Zapnite miešanie a ohrev nastavte na 100 °C, pričom destilácia začína, keď teplota na teplomeri v Liebigovom chladiči dosiahne teplotu 78 °C (teplota varu etanolu). Destiláciu ukončíte, keď v banke ostane približne 10 % pôvodného obsahu.



Obrázok 3: Aparatúra pre destiláciu so zapojením vody vzostupne.

2. Krok

Príprava produktu B

Produkt **A** z prvého kroku preneste do 50 ml banky s okrúhlym dnom spolu s magnetickým miešadielkom. Banku pripevnite na stojan a na varič nachystajte vodný kúpeľ, do ktorého banku ponorte tak, aby sa dnom nedotýkala. Pridajte 20 ml čerstvo nadestilovaného bezvodého etanolu. Pridajte opatrne po častiach, pomocou Pasteurovej pipety celkovo 3 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. **POZOR! Koncentrovanú kyselinu sírovú do reakčnej zmesi pridá učiteľ! Po každom pridaní kyseliny reakčnú zmes dôkladne zamiešajte!**

Na banku nasadíte spätný chladič, ktorý upevníte druhým lapákom a zapojte chladenie (s prúdením vody vzostupne) (**obrázok 2**). Zmes miešajte a zahrievajte na vriacom vodnom kúpeli (prípadne použijete varné hniezdo, olejový alebo pieskový kúpeľ) tak, aby reakčná zmes vrela 4 hodiny.

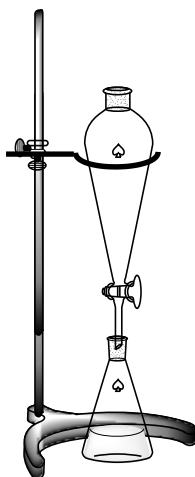
Extrakcia produktu B

Po tejto dobe vypnite zahrievanie, zdvihnite aparatúru z kúpeľa a nechajte zmes samovoľne ochladiť na laboratórnu teplotu. Po ochladení zmes prelejte do 150 ml kadičky, ktorá je naplnená približne do polovice ľadom. Zmes potom občas premiešajte do rozpustenia ľadu, pričom na dne kadičky pozorujete olejovú vrstvu obsahujúcu produkt **B**.

Zmes bez miešadielka preneste do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kruhu na stojane a podložte ho kadičkou (**obrázok 4**). Do lievika nalejte 50 ml destilovanej vody, 30 ml etyl-acetátu, 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). Oddel'te vodnú vrstvu a slabožltú organickú fázou (hustota organickej vrstvy je menšia ako hustota vodnej vrstvy) prelejte do suchej kadičky. Vodnú vrstvu preneste naspäť do oddeľovacieho lievika a dvakrát opakujte extrakciu s 30 ml etyl-acetátu.

Spojené organické fázy preneste do oddeľovacieho lievika a opatrne pridajte 30 ml roztoku hydrogenuhličitanu sodného ($c = 1,0 \text{ mol/dm}^3$). Získanú zmes opatrne pretrepte. **POZOR! Zmes pení v dôsledku generovania CO_2 , lievik treba často otvárať na uvoľnenie pretlaku!** Organickú fázou oddel'te a znovu extrahujte s 30 ml

roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Takto premytú organickú fázu potom jedenkrát extrahujte s 30 ml nasýteného roztoku chloridu sodného. Organickú fázu prelejte do suchej a čistej 250 ml Erlenmeyerovej banky, pridajte bezvodý Na_2SO_4 do vyčistenia roztoku, pričom nechajte stáť asi 15 minút za občasného premiešania. Následne tuhý zvyšok odfiltrujte cez skladaný filter a premyte ho čistým etyl-acetátom, pričom filtrát zachytávajte do vopred odváženej 250 ml banky s guľatým dnom.



Obrázok 4: Aparatúra pre extrakciu.

Destilácia produktu B

Pripravte si aparatúru na destiláciu, banku pripevnite do lapáka na stojane, pridajte varné kamienky alebo miešadielko, nasadte Liebigov chladič a etyl-acetát oddestilujte na horúcom vodnom kúpeli (teplota varu etyl-acetátu je $77\text{ }^{\circ}\text{C}$) (**obrázok 3**). Po oddestilovaní etyl-acetátu vypnite zahrievanie a destilačnú banku s produktom nechajte otvorenú stáť v digestórii, aby sa odparil zvyškový etyl-acetát. Ako destilačný zvyšok dostávate produkt – žltkastý olej s typickou arómou. Z banky s produktom vyberte pinzetou varné kamienky, resp. miešadielko a produkt **B** odvážte.

Úloha 1 (9,5 b)

Uveďte hmotnosti získaných produktov v gramoch.

Úloha 2 (1 b = 10 x 0,1 b)

Pomocou údajov z elementárnej analýzy vypočítajte sumárne vzorce ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) produktov **A** a **B**. Následne vypočítajte ich molárnu hmotnosť.

produkt **A**: 60,87 % uhlík, 4,38% vodík, 34,75 % kyslík

produkt **B**: 65,05% uhlík, 6,07% vodík, 28,88% kyslík

Úloha 3 (1,2 b =12 x 0,1 b)

Pomocou výpisu údajov z ^1H NMR spektier určte štruktúru produktov **A** a **B**. Po určení štruktúry priradte jednotlivé signály príslušným vodíkom.

Produkt **A**:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10,37 (bs, 1H), 7,94 (dd, $J = 8,0, 2,0$ Hz, 1H), 7,54 (ddd, $J = 8,4, 7,2, 2,0$ Hz, 1H), 7,02 (dd, $J = 8,4, 1,2$ Hz, 1H), 6,95 (ddd, $J = 8,0, 7,2, 1,2$ Hz, 1H).

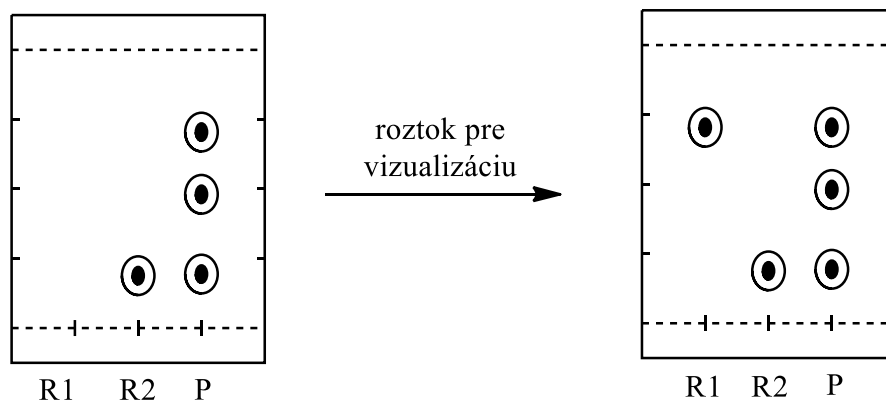
Poznámka: Za týchto podmienok nie je vidieť signál vodíka karboxylovej kyseliny.

Produkt **B**:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10,84 (1H, s), 7,85 (dd, $J = 8,0, 2,0$ Hz, 1H), 7,45 (ddd, $J = 8,4, 7,2, 2,0$ Hz, 1H), 6,97 (dd, $J = 8,4, 1,2$ Hz, 1H), 6,88 (ddd, $J = 8,0, 7,2, 1,2$ Hz, 1H), 4,41 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,41 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H).

Úloha 4 (0,5 b)

- Určte, ktorá zo škvŕn na nižšie uvedenej TLC platničke zodpovedá produktu.
- Vypočítajte R_F hodnoty na nižšie uvedenej TLC platničke pre oba reaktanty **R1**, **R2** a produkt **P**.
- Uvedte aspoň jeden príklad roztoku, ktorý sa používa ako vizualizačné činidlo pre organické zlúčeniny v prípade, že ich nie je vidieť pod UV-lampou.



Úloha 5 (2,8 b)

V tejto úlohe si vyskúšate, ako sa počas výskumu zaznamenávajú údaje do laboratórneho denníka. Do tabuliek zapíšte údaje, ktoré sú známe z textu pracovného postupu. Následne vypočítajte všetky chýbajúce údaje. Potrebné hustoty sú vopred uvedené. Dodržujte jednotky uvedené v hlavičke tabuľky. Produkt **A** sa vyskytuje dvakrát, pretože v 1. kroku vystupuje ako produkt a v 2. kroku ako reaktant. Pri výpočte ekvivalentov priradte hodnotu 1,0 pre zlúčeninu s najnižším látkovým množstvom. Taktiež zapíšte hmotnosti vašich izolovaných produktov a vypočítajte ich percentuálny výťažok.

1. krok	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)	V (ml)	ρ (g/ml)
Kyselina acetylsalicylová					-	-
HCl v 10 % O						1,05
produkt A					-	-
izolované množstvo produktu A (v gramoch):						
percentuálny výťažok produktu A :						

2. krok	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)	V (ml)	ρ (g/ml)
produkt A					-	-
etanol						0,789
H ₂ SO ₄ v 98 % O						1,84
produkt B					-	-
izolované množstvo produktu B (v gramoch):						
percentuálny výťažok produktu B :						

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 2022