



60. ročník

2023/2024

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie E

Praktická část – Řešení

PRAKTICKÁ ČÁST

60 BODŮ

Úloha 1 Syntéza dibenzoylperoxidu

30 bodů

- 1) Uvedení přesných navážek/objemů/koncentrací použitých chemikálií/vzorků/odměrných roztoků:

tato úloha není bodově hodnocena

- 2) Výpočty:

Modelový výpočet je proveden pro přesná množství uvedená v zadání.

Nejprve je nutné provést kontrolu limitujícího reaktantu. Ze schématu v zadání je zřejmé, že hydroxid sodný není aktivním reaktantem, provede se tedy výpočet látkového množství peroxidu vodíku a benzoylchloridu (PhCOCl).

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{w_{30\% \text{H}_2\text{O}_2} \cdot \rho_{30\% \text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{30\% \text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{0,30 \cdot 1,11 \text{ g cm}^{-3} \cdot 1,0 \text{ cm}^3}{34,01 \text{ g mol}^{-1}} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{PhCOCl}} = \frac{m_{\text{PhCOCl}}}{M_{\text{PhCOCl}}} = \frac{\rho_{\text{PhCOCl}} \cdot V_{\text{PhCOCl}}}{M_{\text{PhCOCl}}} = \frac{1,21 \text{ g cm}^{-3} \cdot 2,2 \text{ cm}^3}{140,57 \text{ g mol}^{-1}} = 19 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Vzhledem k látkové bilanci, kdy reaguje benzoylchlorid s peroxidem vodíku v látkovém poměru 2:1, tak na zreagování 1 ekv. peroxidu vodíku jsou potřeba 2 ekv. benzoylperoxidu. Tato podmínka ale splněna není, a proto je benzoylchlorid limitujícím reaktantem.

Pro látkovou bilanci mezi benzoylchloridem a dibenzoylperoxidem ((PhCO)₂O₂) platí, že:

$$n_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{PhCOCl}} \rightarrow n_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot 19 \cdot 10^{-3} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Teoretický výtěžek dibenzoylperoxidu je pak:

$$m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{teor}} = n_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} \cdot M_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 242,23 \text{ g mol}^{-1} = 2,29 \text{ g}$$

za kontrolu limitujícího reaktantu se správným zohledněním bilance 0,50 bodu

za správnou bilanci mezi limitujícím reaktantem a produktem 0,50 bodu

za jakýkoliv správný postup výpočtu teoretického výtěžku 0,50 bodu

za numericky správný výsledek na základě reálných navážek 0,50 bodu

celkem 2,00 bodu

- 3) Praktický a procentuální výtěžek:

$$\eta = \frac{m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{prakt.}}}{m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{teor.}}}$$

Hodnocení procentuálního výtěžku syntézy:

$\eta \geq 80 \%$	$80 \% \geq \eta \geq 50 \%$	$50 \% \geq \eta \geq 10 \%$	$10 \% \geq \eta$
7 bodů	14 bodů	(0,35 · η – 3,5) bodů	0 bodů

body za výtěžek se vypočítají se zaokrouhlením na 0,25 bodu
produkt s vyšším výtěžkem, než je 80 % je nedostatečně vysušený a za jeho výtěžek se implicitně udělí 7,00 bodu
za praktický výtěžek maximálně 14,00 bodu

celkem 14,00 bodu

4) Popis produktu:

Bílá vločkovitá látka s mírně dráždivým zápachem s nádechem benzaldehydu.

za popis všech atribut (barva, skupenství a zápach) celkem 0,50 bodu (dílní body se neudělují)

celkem 0,50 bodu

5) Vyhodnocení TLC:

Provede se vyhodnocení kvality provedeného TLC podle následujících kritérií:

- zakreslení skvrn a jejich správné označení
- správný výpočet retenčního faktoru
- kvalita skvrn (ostrost, nechvostování)
- kvalitní rozestup nanášených skvrn (možnost rozeznání jednotlivých skvrn)

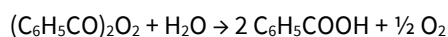
Dále se hodnotí čistota preparátů podle následující tabulky:

Vzorek vlastního produktu obsahuje pouze jednu skvrnu (produkt není kontaminován kyselinou benzoovou ani jiným kontaminantem).	4,50 bodu
Vzorek kyseliny benzoové obsahuje pouze jednu odpovídající skvrnu.	1,00 bodu
Vzorek standardu produktu obsahuje pouze jednu skvrnu odpovídající produktu.	1,00 bodu
Retenční faktor skvrny produktu se podstatně neliší (o více jak 5 %) od retenčního faktoru standardu produktu.	1,50 bodu

za splnění každého kritéria kvality TLC 0,25 bodu; celkem tedy za kvalitu TLC 1,00 bodu
za správné vyplnění tabulky v souladu s provedeným TLC 0,25 bodu
za vyjádření se k čistotě produktu v souladu s TLC 0,25 bodu
za hodnocení čistoty preparátů TLC celkem 8,00 bodu
v případě nečitelnosti TLC není možné za tuto část udělit žádné body

celkem 9,50 bodu

6) Rovnice:

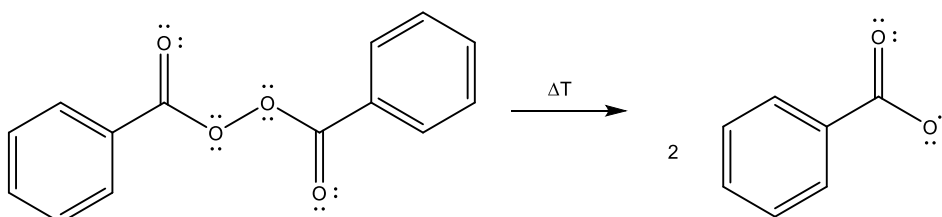


za správně sestavenou a vyčíslenou rovnici 0,50 bodu (dílní body se neudělují)

celkem 0,50 bodu

7) Objasnění:

Vazba O–O v dibenzoylperoxidu je termicky nestabilní a homolyticky se rozkládá za vzniku benzoátového radikálu. Tyto radikály pak mohou právě sloužit jako iniciátory pro zahajování dalších radikálových reakcí.



za správné objasnění na základě homolýzy dibenzoylperoxidu a vzniku radikálů 0,50 bodu

celkem 0,50 bodu

8) Hodnocení správné laboratorní techniky a bezpečné práce v chemické laboratoři.

Hodnocení laboratorní techniky spočívá v řádném dozoru nad účastníky/icemi. Body se strhávají po částech 0,50 bodu za **prohřešky**, které **nemají vliv na čistotu/výtěžek nebo výsledek stanovení** ale jsou v rozporu se správnou laboratorní technikou a bezpečností práce. Jedná se zejména o:

- nesprávné sestavení aparatury (poloha držáků a svorek, neuchycení aparatur)
- výrazný nepořádek na pracovním místě
- nepoužívání nebo nesprávné používání ochranných pomůcek a prostředků
- nesprávná technika práce v digestoři/nezajištění dostatečného větrání apod.
- nesprávná manipulace s laboratorními přístroji (váhy, magnetické míchačky a další přístroje)
- necitlivá manipulace s odměrným nádobím (zejm. pipety, odměrné baňky a byrety)
- rozbití laboratorního vybavení
- nepřítomnost míchadla nebo varných kamínků v zahřívané aparatuře
- nesprávná technika provedení filtrace
- nesprávná nebo nebezpečná technika vytřepávání (zejm. absence uvolňování přetlaku apod.)
- nebezpečná manipulace s injekčními stříkačkami
- nesprávné nakládání s odpady

Doplnění chemikálií či vzorku je sankcionováno ztrátou 1,00 bodu za každou doplněnou chemikálii.

Veškeré prohřešky musí být popsány organizátorem v pracovním listu soutěžících s danou bodovou ztrátou, která danému prohřešku přísluší. Celkový počet bodů za laboratorní techniku a bezpečnost práce nemůže být záporný.

za správnou techniku se udělí maximálně 3,00 body (celkový počet bodů nemůže být záporný)

celkem 3,00 bodu

Úloha 2 Stanovení dibenzoylperoxidu v krému na akné**30 bodů**

- 1) Uvedení přesných navážek/objemů/koncentrací použitých chemikálií/vzorků/odměrných roztoků:

tato úloha není bodově hodnocena

- 2) Hodnocení přesnosti spotřeby odměrného roztoku thiosíranu sodného:

Přesnost stanovení se hodnotí na základě odchylky ΔV spočtené jako rozdíl mezi spotřebou stanovenou účastníky $V(\text{stud})$ a referenční spotřebou $V(\text{stud,ref})$.

$$\Delta V = |V(\text{stud}) - V(\text{stud,ref})|$$

Hodnota $V(\text{stud,ref})$ se určí pomocí spotřeby stanovené organizátory $V(\text{org})$ a hodnot navážek vzorku, kterou použili soutěžící a organizátoři $m(\text{vz,stud})$ a $m(\text{vz,org})$:

$$V(\text{stud,ref}) = \frac{m(\text{vz, stud})}{m(\text{vz, org})} \cdot V(\text{org})$$

$\Delta V \leq 0,2 \text{ ml}$	$0,2 \text{ ml} \leq \Delta V \leq 1,2 \text{ ml}$	$1,2 \text{ ml} \leq \Delta V$
20 bodů	$(24 - 20 \cdot \Delta V)$ bodů	0 bodů

*body se uvádějí se zaokrouhlením s přesností na 0,25 bodu
za přesnost stanovení maximálně 20,00 bodu*

celkem 20,00 bodu

- 3) Výpočty:

Z látkové bilance je stechiometrický poměr mezi dibenzoylperoxidem a thiosíranem sodným 1:2:

$$n_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Hmotnost dibenzoylperoxidu v titrační baňce je tedy:

$$\frac{m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{tit. baňka}}}{M_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2}} = \frac{1}{2} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{přijata}} \rightarrow$$

$$\rightarrow m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{tit. baňka}} = M_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} \cdot \frac{1}{2} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{přijata}}$$

Vzhledem k ředění vzorku je hmotnost dibenzoylperoxidu ve vzorku masti celkem 5× vyšší:

$$m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{vzorek}} = 5 \cdot M_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} \cdot \frac{1}{2} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{přijata}}$$

Hmotnostní zlomek paracetamolu ve vzorku rozetřených tablet je pak:

$$w_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} = \frac{m_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2, \text{vzorek}}}{m_{\text{vzorek}}} = \frac{5 \cdot M_{(\text{PhCO})_2\text{O}_2} \cdot \frac{1}{2} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{přijata}}}{m_{\text{vzorek}}}$$

*za správnou stechiometrii titrace 0,50 bodu
za přepočítání látkového množství na hmotnost 0,50 bodu
za správné zohlednění ředění 0,50 bodu
za správný výpočet hmotnostního zlomku 0,50 bodu
za numericky správný výsledek včetně jednotek 0,50 bodu
jakýkoliv jiný správný postup vedoucí ke správnému numerickému výsledku hodnotit plným počtem bodů*

celkem 2,50 bodu

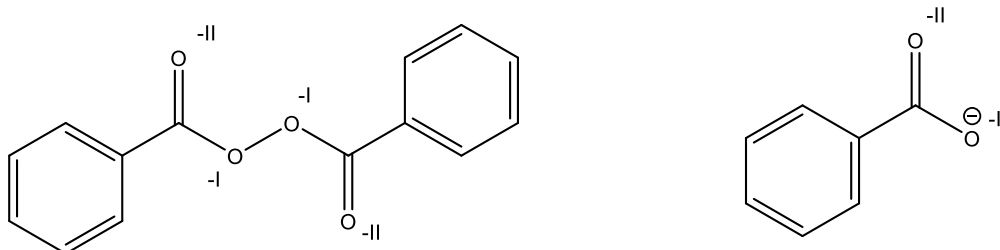
4) Zdůvodnění:

Dibenzoylperoxid v masti může být fotosenzitivní a podléhat rozkladu za vzniku radikálů, které navíc mohou dále reagovat na redoxně neaktivní sloučeniny, což by následně vedlo k nepřesnosti ve stanovení jodometrickou redoxní metodou.

za správné zdůvodnění na základě fotosenzitivity dibenzoylperoxidu 0,50 bodu

celkem 0,50 bodu

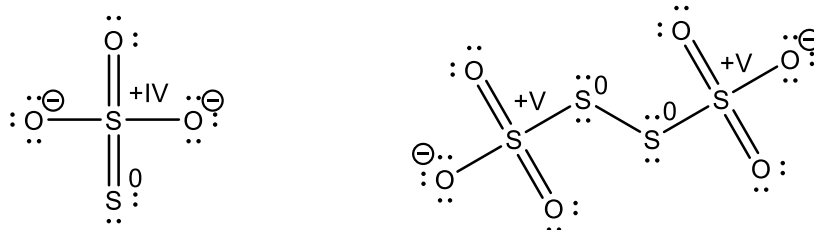
5) Vyznačení oxidačních čísel:



za správná oxidační čísla u každé sloučeniny 0,50 bodu (dílčí body se neudělují)

celkem 1,00 bodu

6) Strukturální elektronový vzorec s vyznačením oxidačních čísel na atomech síry:



za každý správný strukturální elektronový vzorec 0,50 bodu (dílčí body se neudělují)
za správné vyznačení oxidačních čísel na atomech síry v každém vzorci 0,50 bodu (dílčí body se neudělují)

celkem 2,00 bodu

7) Výpočty:

Hmotnost roztoku, kterou chceme připravit je:

$$m_{50\% \text{ KI}} = \rho_{50\% \text{ KI}} \cdot V_{50\% \text{ KI}} = 1,55 \text{ g cm}^{-3} \cdot 100 \text{ cm}^3 = 155 \text{ g}$$

Je-li hmotnostní zlomek KI v tomto roztoku 0,50, pak je hmotnost KI a hmotnost vody stejná (hustotu vody uvažujeme jako 1 g cm^{-3}), a to:

$$m_{\text{KI}} = w_{50\% \text{ KI}} \cdot m_{50\% \text{ KI}} = 0,50 \cdot 155 \text{ g} = 77,5 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{50\% \text{ KI}} - m_{\text{KI}} = 155 \text{ g} - 77,5 \text{ g} = 77,5 \text{ g} \rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 77,5 \text{ cm}^3$$

za výpočet hmotnosti roztoku 0,25 bodu

za správný postup výpočtu hmotnosti KI 0,25 bodu

za správný postup výpočtu objemu vody 0,25 bodu

za oba numericky správné výsledky 0,25 bodu (dílčí body se neudělují)

celkem 1,00 bodu

8) Hodnocení správné laboratorní techniky a bezpečné práce v chemické laboratoři.

Hodnocení laboratorní techniky spočívá v řádném dozoru nad účastníky/icemi. Body se strhávají po částech 0,50 bodu za **prohřešky**, které **nemají vliv na čistotu/výtěžek nebo výsledek stanovení** ale jsou v rozporu se správnou laboratorní technikou a bezpečností práce. Jedná se zejména o:

- nesprávné sestavení aparatury (poloha držáků a svorek, neuchycení aparatur)

- výrazný nepořádek na pracovním místě
- nepoužívání nebo nesprávné používání ochranných pomůcek a prostředků
- nesprávná technika práce v digestoři/nezajištění dostatečného větrání apod.
- nesprávná manipulace s laboratorními přístroji (váhy, magnetické míchačky a další přístroje)
- necitlivá manipulace s odměrným nádobím (zejm. pipety, odměrné baňky a byrety)
- rozbití laboratorního vybavení
- nepřítomnost míchadla nebo varných kamínků v zahřívané aparatuře
- nesprávná technika provedení filtrace
- nesprávná nebo nebezpečná technika vytřepávání (zejm. absence uvolňování přetlaku apod.)
- nebezpečná manipulace s injekčními stříkačkami
- nesprávné nakládání s odpady

Doplnění chemikálií či vzorku je sankcionováno ztrátou 1,00 bodu za každou doplněnou chemikálii.

Veškeré prohřešky musí být popsány organizátorem v pracovním listu soutěžících s danou bodovou ztrátou, která danému prohřešku přísluší. Celkový počet bodů za laboratorní techniku a bezpečnost práce nemůže být záporný.

za správnou techniku se udělí maximálně 3,00 body (celkový počet bodů nemůže být záporný)

celkem 3,00 bodu