



60. ročník

2023/2024

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Praktická část – Řešení

PRAKTICKÁ ČÁST

40 BODŮ

Úloha 1 Separace kofeinu a ibuprofenu

20 bodů

1) Analyzujte TLC destičku, vypočítejte retenční faktory jednotlivých skvrn na TLC.

*Zde se udělují body za provedení TLC destičky. Destička by měla mít nepoškozený povrch bez vyrytých částí (1 bod), s vyznačenými starty jednotlivých látek (0,5 bodu) a čelem (0,5 bodu). Na destičce jsou vyznačené skvrny tak, jak se objevují pod UV, žádná nechybí ani nepřebývá (1 bod). **Celkem max. 3 body***

*Retenční faktory se počítají podle označené TLC destičky a čela. Za každý správně určený R_f dle přiloženého TLC (neporovnávají se tabulkové hodnoty) 0,75 bodu. Za každou špatně určenou skvrnu se odečítá od celkového hodnocení 0,5 bodu. **Celkem min. 0 bodů, max. 2 body***

2) Na základě výsledků analýzy TLC zhodnoťte, zda byly vaše separace úspěšné a vedly k čistým látkám.

*Pokud je na TLC u látky X a Y 1 skvrna, jejíž R_f se liší maximálně o 0,05 od R_f skvrn v původní směsi (vzorek T), je správně 2× ano. Jinak postupovat podle výsledků TLC. Předpokládaná odpověď je 2× ano. Za každou správně vyhodnocenou informaci 1 bod, **celkem 2 body***

3) Identifikujte látky X a Y, tj. která z nich je ibuprofen, a která kofein. Vysvětlete postup vaší úvahy. (Předpokládejte, že se separace povedla).

Látka X je kofein.

Látka Y je ibuprofen.

Při identifikaci lze postupovat různě. Např. ze struktury látek je zřejmé, že v bazickém prostředí bude ibuprofen rozpustný ve vodě a nebude se extrahovat do organického rozpouštědla. Dá se také vycházet z TLC destiček, kdy kofein je polárnější molekula, takže musí mít menší R_f než ibuprofen.

*Za identifikaci každé látky 0,5 bodu, za vysvětlení 1 bod, **celkem 2 body***

4) Vysvětlete, proč nebylo nutné v kroku 5 baňku zavírat zpětným chladičem.

Zpětný chladič se používá při varu organických rozpouštědel, zabráňuje jejich odpařování ze směsi do místnosti. V případě vody není její odpařování problém – vodní pára není ani hořlavá, ani nepůsobí na nervovou soustavu, je běžnou součástí vzduchu.

*Za smysluplné vysvětlení **1 bod***

5) Vysvětlete, proč bylo nutné roztok tablety v uhličitanu potřeba před přidáním ethyl-acetátu nejprve ochladit (kroky 7–9).

Teplota varu ethyl-acetátu je 77 °C, jedná se o těkavé organické rozpouštědlo. Pokud bychom jej nalili do horké vody, bude se intenzivně odpařovat, následná práce v dělicí nálevce by byla komplikovaná tlakováním jejího obsahu.

*Za smysluplné vysvětlení **1 bod***

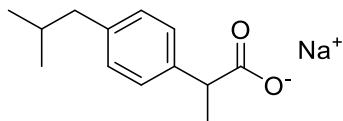
6) Vysvětlete, proč se v uhličitanovém roztoku látky Y vysrážela po přidání kyseliny pevná látka (krok 20).

V uhličitanovém roztoku je ibuprofen ve formě sodné soli (aniontu), jedná se o polární, ve vodě rozpustnou látku. Po úpravě pH pomocí kyseliny chlorovodíkové dochází ke vzniku volné kyseliny, která je daleko méně polární a ve vodě špatně rozpustná.

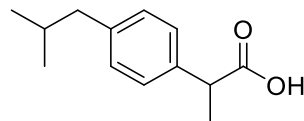
*Za smysluplné vysvětlení **1 bod***

7) Nakreslete strukturu převládající formy ibuprofenu v roztoku Na_2CO_3 a v roztoku HCl .

V roztoku Na_2CO_3



V roztoku HCl



Za každou strukturu 0,5 bodu (u roztoku Na_2CO_3 se uznává i struktura bez Na^+ - pouze anion), celkem 1 bod

8) Bodování kvality produktů

Zde se hodnotí kvalita odevzdaných produktů.

Látka **X**: bezbarvá kapalina (0,5 bodu), neobsahuje kapičky vody ani pevnou látku (1 bod), jedna skvrna na TLC, R_f se shoduje s bližší skvrnou ve směsi **T**, R_f bývá kolem 0,15 (2 body)

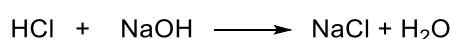
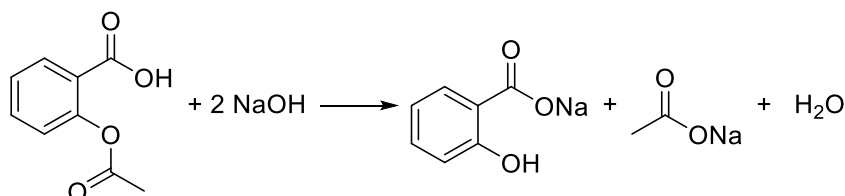
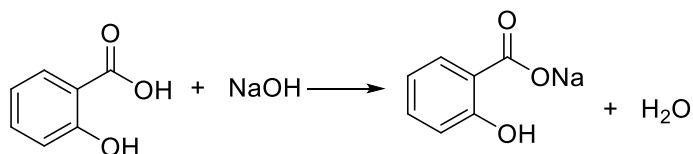
Látka **Y**: bezbarvá kapalina (0,5 bodu), neobsahuje kapičky vody ani pevnou látku (1 bod), jedna skvrna na TLC, R_f se shoduje se vzdálenější skvrnou ve směsi **T**, R_f bývá kolem 0,85 (2 body)

Celkem 7 bodů

Úloha 2 Stanovení složení acylpyrinu

20 bodů

- 1) Chemickými rovnicemi popište reakci kyseliny salicylové, kyseliny acetylsalicylové a kyseliny chlorovodíkové s hydroxidem sodným. Počítejte s hydrolyzou a neutralizací. Rovnice nezapomeňte vyčíslit.



Za každou správně doplněnou a vyčíslenou rovnici 0,5 bodu

Celkem 1,5 bodu

- 2) Vypočítejte přibližnou koncentraci odměrného roztoku HCl tak, aby spotřeba roztoku HCl při titraci vzorku aspirinu byla 12 ml a reagovalo 20 ml z připraveného hydrolyzovaného roztoku aspirinu.

Při výpočtu vycházíme z toho, že ve vzorku je pouze čistá kyselina acetylsalicylová. Látkové množství je tedy:

$$n(\text{acetylsal.}) = \frac{m_{\text{vzorek}}}{m(\text{acetylsal.})} = \frac{0,5000}{180,16} = 2,776 \text{ mmol.}$$

Toto množství se nechá reagovat s 10 ml NaOH o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, reakce probíhá v poměru 2:1. Látkové množství NaOH, který v baňce zbyde je tedy:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) - 2 \times n(\text{acetylsal.}) = 1,00 \times 0,01 - 2 \times 2,776 \times 10^{-3} = 4,448 \text{ mmol.}$$

Při titraci reaguje NaOH s HCl v poměru 1:1, z celkového množství vzorku (100 ml) odebereme 20 ml, tedy 1/5 a chceme při titraci spotřebu 12 ml roztoku HCl. Jeho koncentrace tedy musí být:

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{NaOH})}{5 \times 0,012} = 0,0741 \text{ mol dm}^{-3}$$

Za jakýkoli postup vedoucí ke správnému výpočtu **2 body**

- 3) Vypočítejte objem koncentrované HCl ($w = 0,36$; $\rho = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$) potřebný pro přípravu 200 ml odměrného roztoku.

Podle zadání chceme připravit 200 ml roztoku HCl o koncentraci $0,0741 \text{ mol dm}^{-3}$, hmotnost 100% HCl v roztoku tedy bude:

$$m(\text{HCl}, 100\%) = c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times M(\text{HCl}) = 0,0741 \times 0,2 \times 36,5 = 0,541 \text{ g}$$

V zadání je, že vycházíme z roztoku o $w = 0,36$, hmotnost tohoto roztoku tedy bude:

$$m(\text{HCl}, 36\%) = \frac{m(\text{HCl}, 100\%)}{w(\text{HCl})} = \frac{0,541}{0,36} = 1,50 \text{ g}$$

Převod na objem provedeme pomocí hustoty:

$$V(\text{HCl}, 36\%) = \frac{m(\text{HCl}, 36\%)}{\rho(\text{HCl}, 36\%)} = \frac{1,50}{1,18} = 1,27 \text{ ml}$$

Za smysluplný postup, který vede ke správnému objemu 1 bod. Pokud má soutěžící správné číslo při přebírání odměrné baňky s roztokem 2 body.

Celkem 3 body

Standardizace odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové

Předpokládaná spotřeba roztoku HCl při standardizaci je kolem 14 ml. Správnost a přesnost této titrace se nedá kontrolovat, všichni soutěžící, kteří mají v protokolu uvedené spotřeby a vypočtenou přijatou spotřebu, získávají 2 body. Přesnost se nicméně projeví na celkovém výsledku, za který bude uděleno víc bodů.

Celkem 2 body

4) Na základě výsledku titrace vypočtete přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl.

Výpočet přesné koncentrace HCl vychází z přijaté spotřeby předchozí titrace, při výpočtu je potřeba si uvědomit, že při přípravě vzorku došlo k desetinásobnému zředění původního roztoku hydroxidu. Vycházejme ze spotřeby 14,0 ml:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{10 \times V(\text{HCl})} = \frac{1,00 \times 0,01}{10 \times 0,014} = 0,0714 \text{ mol dm}^{-3}$$

Za smysluplný výpočet 2 body

Stanovení hmotnostního zlomku kyseliny acetylsalicylové

Body za spotřebu se udávají podle excelovské tabulky. Výpočet vychází z principu, že obsah kyseliny acetylsalicylové je neměnný a správně stanovený dozorem. Čím větší odchylka od této hodnoty, tím méně se uděluje bodů.

Celkem max. 7 bodů

1) Na základě výsledku titrací vypočtete hmotnostní zlomek kyseliny acetylsalicylové v původním prášku.

Při výpočtu hmotnostního zlomku kyseliny acetylsalicylové vycházíme ze dvou předpokladů. Za prvé vzorek obsahuje pouze dvě složky – kyselinu salicylovou a kyselinu acetylsalicylovou, tedy platí že:

$$m(\text{vzorek}) = m(\text{salic.}) + m(\text{acetylsalic.})$$

tedy,

$$m(\text{vzorek}) = n(\text{salic.}) \times M(\text{salic.}) + n(\text{acetylsalic.}) \times M(\text{acetylsalic.})$$

A dále, že tyto kyseliny reagují s NaOH podle dříve zmíněných rovnic, tedy:

$$n(\text{NaOH}) = 2 \times n(\text{acetylsalic.}) + n(\text{salic.})$$

kde $n(\text{NaOH})$ je látkové množství NaOH, které zreagovalo se vzorkem a dá se vypočíst ze spotřeby druhé titrace. Zde předpokládáme spotřebu 13,5 ml roztoku HCl.

$$\begin{aligned} n(\text{NaOH}) &= V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) - 5 \times c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) = \\ &= 0,010 \times 1,00 - 5 \times 0,0714 \times 0,0135 = 0,00518 \text{ mol} \end{aligned}$$

Vyřešením soustavy 2 rovnic pro 2 neznámé dostáváme např. vztah

$$n(\text{acetylsalic.}) = \frac{m(\text{vzorek}) - M(\text{salic.}) \times n(\text{NaOH})}{M(\text{acetylsalic.}) - 2 \times M(\text{salic.})}$$

Hmotnost kyseliny acetylsalicylové ve vzorku je tedy

$$m(\text{acetylsalic.}) = n(\text{acetylsalic.}) \times M(\text{acetylsalic.}) = 0,00224 \times 180,16 = 0,403 \text{ g}$$

Hmotnostní zlomek je tedy

$$w(\text{acetylsalic.}) = \frac{m(\text{acetylsalic.})}{m(\text{vzorek})} = \frac{0,403}{0,500} = 0,807$$

Za smysluplný postup vedoucí ke správnému výsledku (správný výsledek lze najít v bodovací tabulce) 2 body

- 5) Určete, zda se zvyšujícím se obsahem kyseliny salicylové ve vzorku bude spotřeba HCl při titraci růst, nebo klesat. Vysvětlete.

Čistá kyselina acetylsalicylová při hydrolyze spotřebuje víc NaOH než čistá kyselina salicylová. Po reakci tedy zbyde méně NaOH v roztoku a tím pádem bude spotřeba HCl **menší**.

Za smysluplné odůvodnění a výsledek 0,5 bodu, za pouhý správný výsledek bez odůvodnění 0,25 bodu.

Max. 0,5 bodu



60. ročník

2023/2024

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Pokyny pro přípravu praktické části

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Úloha 1 Separace kofeinu a ibuprofenu

Vybavení, pomůcky na jednotlivé stanoviště a společné pomůcky viz zadání.

Laboratorní úloha je designována na preparát Ibalgin Plus běžně dostupný v lékárnách. Každý soutěžící dostane jednu tabletu, je ale vhodné mít nějaké tablety do zásoby. Nepředpokládá se ale, že by soutěžící měli chtít další.



Chemikálie:

- 1 tableta přípravku Ibalgin plus
- ethyl-acetát asi 60 ml
- 5% Na₂CO₃ asi 30 ml
- HCl 1:1 zředěná vodou, asi 20 ml
- bezvodý Na₂SO₄, asi 20 g v těsnící nádobce

Na laboratorní stůl připravte Erlenmeyerovy baňky se zátkami s označením Látka **X** a látka **Y** spolu se soutěžním číslem. V těchto baňkách budou soutěžící odevzdávat produkty.

Do pracovního listu pro každého soutěžícího připravte na příslušné místo oboustrannou izolepu, aby tam pak mohli nalepit svou analyzovanou TLC destičku.

Při bodování kvality produktů se vychází ze skutečných skvrn viditelných pod UV na odevzdané destičce, ne podle nakreslených skvrn.

Úloha 2 Stanovení složení acylpyrinu

Potřebné laboratorní vybavení viz zadání

Chemikálie:

- Vzorek „špatně skladovaného“ acylpyrinu, přesně asi 0,5 g v uzavíratelné váženice
Pro tuto úlohu je potřeba připravit si vzorek (nejjednodušší bude společný pro všechny soutěžící). Vzorek se skládá z řádně zhomogenizované směsi čisté kyseliny acetylsalicylové a kyseliny salicylové (zkoušeli jsme poměr 80:20). Z této směsi se každému soutěžícímu naváží přesně asi 0,500 g. Přesná navážka se napíše na váženku / zkumavku / jinak sdělí danému soutěžícímu a zapíše do excelovské tabulky na výpočet bodování.
- Kyselina chlorovodíková ve 200ml odměrné baňce
Soutěžící mají za úkol spočítat, kolik kyseliny je potřeba na přípravu 200 ml odměrného roztoku. S výsledkem přijdou k doзору, ten jim do pracovního listu napíše že to mají správně/špatně a vždy jim předá 200ml odměrnou baňku, která bude obsahovat přibližně 1,50 g (1,27 ml) koncentrované kyseliny chlorovodíkové – přesná hodnota není pro soutěžící důležitá. Ke kyselině v baňce přilijte asi 10 ml destilované vody), aby roztoku bylo víc.
- Odměrný roztok NaOH o přibližné koncentraci 1 mol/l
Roztok připravíte rozpuštěním 40 g NaOH v kádince v asi 100 ml vody za míchání a chlazení. Po ochladnutí se roztok přelije do litrové odměrné baňky a doplní po rysku. Roztok je potřeba standardizovat. Do titrační baňky se naváží přesně asi 1 g dihydrátu kyseliny šťavelové. Ta se rozpustí v asi 50 ml destilované vody a přidá se několik kapek 0,1% roztoku methylovaného fenolftaleinu ve vodě. Titruje se roztokem hydroxidu, těsně před bodem ekvivalence se k roztoku přidá 10 ml 20% CaCl₂ a roztok se dotitruje do žlutého zabarvení. Stanovení se provede 3× a vypočte přesná koncentrace NaOH.
Bylo by vhodné aby všichni soutěžící měli stejný roztok / alespoň soutěžící v jedné místnosti měli stejný roztok – bude jednodušší jim sdělovat přesnou koncentraci. Roztok je potřeba mít čerstvý.
- 0,1% roztok fenolftaleinu v lihu (0,1 g fenolftaleinu se rozpustí ve 100 ml denaturovaného 96% lihu), spotřeba max 5 ml na soutěžícího, možno distribuovat v kapkovacích lahvičkách – bralenkách.

Bodování titrací se provádí pomocí excelovské tabulky, kam se zadá navážka aspirinu a průměrné spotřeby titrací pro jednotlivé studenty a program sám vypočte počet udělených bodů za titrace. Algoritmus potřebuje nakalibrovat – zadat hodnoty, které získá organizátor provedením stejných pokusů – zadávají se do levé (zelené) části tabulky.