



59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie E

Praktická část – Zadání



PRAKTICKÁ ČÁST

40 BODŮ

Autoři

Mgr. Radek Matuška

Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p. o.

Ing. Eva Vrzáčková

Masarykova střední škola chemická, Praha

Recenze

Mgr. Bc. Erik Kalla

Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p. o.

Milé soutěžící, milí soutěžící,

praktická část letošního 59. ročníku Chemické olympiády kategorie E se tematicky zaměří na anorganické i organické kyseliny; a to jak jejich syntézu, tak klasickou i instrumentální analýzu. Praktické úlohy budou mít vždy (snad kromě krajského kola) svou preparativní a analytickou část.

Při přípravě na letošní praktické úlohy byste měli v laboratoři věnovat pozornost zejména následujícím oblastem:

- Správná laboratorní technika provádění běžných operací (vážení, měření objemů, zahřívání, filtrace, destilace, příprava a ředění vzorků, sušení apod.).
- Běžné laboratorní výpočty (ředění roztoků, výpočty výtěžků reakcí, vyhodnocení titrací a další stechiometrické výpočty).
- Techniky přípravy a charakterizace produktů chemických syntéz (stanovení bodu tání a chromatografii na tenké vrstvě).
- Správné techniky provedení titrací s vizuálním i instrumentálním způsobem indikace bodu ekvivalence (u instrumentálního se zaměřte zejména na elektrochemické způsoby indikace bodu ekvivalence).
- Laboratorní technika práce vyžadující nízké či vysoké teploty reagentů.

Ze specifických tematických celků doporučujeme prostudovat zejména následující kapitoly:

- Syntetická i analytická chemie zahrnující aromatické karboxylové kyseliny (zejména syntézy a následné derivatizace -COOH, -OH a -NH₂ funkčních skupin).
- Vybrané volumetrické metody stanovení kyselin s vizuální indikací bodu ekvivalence – zejména acidobazické a redoxní titrace. Pozornost věnujte i správnému provedení a vyhodnocení zpětných a nepřímých stanovení.
- Instrumentální metody stanovení anorganických i organických kyselin zejm. se zaměřením na potenciometrické a konduktometrické vyhodnocení bodu ekvivalence.

Hodně štěstí při řešení a příjemné chvíle strávené v místech chemikům nejmilejším (tedy v laboratořích) vám přejí autoři i recenzenti.



Doporučená literatura:

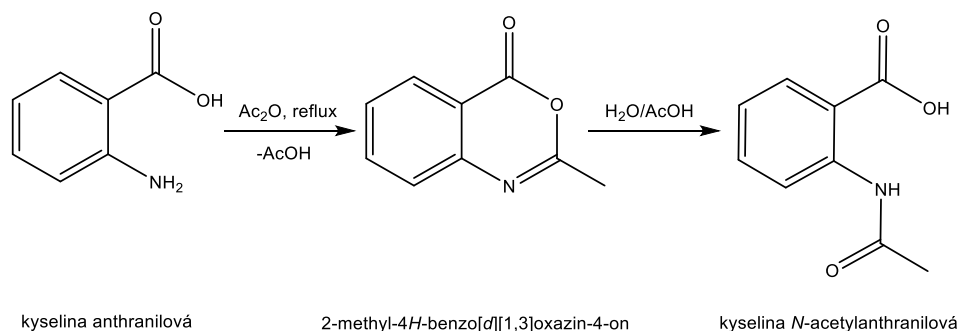
1. Příhoda J., Černík M., Janků S., Literák J.: Laboratorní technika. PřF MU, 2012. Zejména kapitoly týkající se základní laboratorní techniky. Dostupné online: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2012/C1100k/um/Laboratorni_technika-ucebni_text.pdf
2. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R.: Analytická chemie. VŠCHT Praha, 2019. Kapitoly 1, 2, 4, 13, 14, 15, 16, 18.4.1, 20 a 21.8.
3. Holzbecher Z. a kol.: Analytická chemie. SNTL/Alfa, 1974. Str. 299-311, 319-335.
4. Klouda P.: Moderní analytické metody. Nakl. Pavel Klouda, 2003. Str. 30-31, 56-58, 97-106, 120-125.
5. Bartoš M., Šrámková J.: Analytická chemie I. Univerzita Pardubice, 2004. Dostupné online: <https://meloun.upce.cz/docs/analchem1/skripta.pdf>
6. Kapitoly v jiných středoškolských učebnicích, odpovídající tématům ročníku.
7. Vhodným pomocníkem při přípravě mohou být i některé důvěryhodné webové stránky (např. materiály z vysokých škol).



Úloha 1 Syntéza a charakterizace triboluminiscenční látky: N-acetylanthranilové kyseliny

20 bodů

Kyselina *N*-acetylanthranilová (2-(*N*-acetylamido)benzoová, $M = 179,18 \text{ g mol}^{-1}$, $T_m = 183\text{--}185 \text{ }^\circ\text{C}$) je finálním produktem acetylce kyseliny anthranilové a následné hydrolyzy meziprojektu ve formě 2-methyl-4*H*-benzo[*d*][1,3]oxazin-4-onu (dále jen 2-methylbenzoisoxazinon). Celá reakce se dá provést jako *eintopf* syntéza ve formě acetylce a následné hydrolyzy v tēže reakční směsi, ale i jako syntéza s izolací meziprojektu 2-methylbenzoisoxazinonu.



Zajímavou vlastností kyseliny *N*-acetylanthranilové je její schopnost poměrně intenzivní triboluminiscence.

V následující úloze provedete:

- Acylaci kyseliny anthranilové pomocí acetanhydridu a identifikaci meziprojektu uvedené syntézy (2-methylbenzoisoxazinonu) v reakční směsi.
- Hydrolyzu 2-methylbenzoisoxazinonu za vzniku kyseliny *N*-acetylanthranilové a její izolaci.
- Sledování čistoty meziprojektu i produktu reakce pomocí TLC a charakterizaci produktu bodem tání.
- Ověření triboluminiscenčních vlastností kyseliny *N*-acetylanthranilové.

Pomůcky

- | | |
|---|---------------------------------------|
| • varná baňka s kulatým dnem 100 ml s NZ 29/32 | • nůžky |
| • Liebigův chladič NZ 29/32 | • kádinka 50 ml (2×) |
| • olejová lázeň a magnetická míchačka s ohřevem | • kádinka 100 ml (2×) |
| • magnetické míchadlo | • kádinka 250 ml (2×) |
| • zvedáček | • odměrný válec 10 ml |
| • hadice pro chlazení | • odměrný válec 50 ml |
| • předvážky | • tyčinka |
| • lžička | • zkumavka s kompatibilní zátkou (4×) |
| • špachtle | • kapátko (3×) |
| • lodička | • kapilára pro nanášení TLC |
| • odměrný válec 50 ml | • Erlenmeyerova baňka 250 ml |
| • teploměr s rozsahem do 200 °C | • malá nálevka |
| • stojan, držáky a svorky | • násypka |
| • papírové ubrousky | • plastová miska na ledovou lázeň |
| • odsávací baňka | • TLC destička |
| • Büchnerova nálevka | • hodinové sklo na přikrytí kádinky |
| • těsnění na Büchnerovu nálevku | • hodinové sklo – na produkt |
| • zdroj vakua | • Petriho miska (2×) |
| • filtrační papír | • bodotávek |
| | • UV lampa 254 nm pro vyhodnocení TLC |
| | • tužka |



Chemikálie

- kyselina anthranilová *o*-C₆H₄NH₂COOH, č. ($M = 137,14 \text{ g mol}^{-1}$)
- acetanhydrid (CH₃CO)₂O, č. ($M = 102,09 \text{ g mol}^{-1}$, hustota $1,08 \text{ g cm}^{-3}$)
- destilovaná voda
- led
- kyselina octová CH₃COOH, konc., č.
- dichlormethan CH₂Cl₂, č.
- aceton (CH₃)₂CO, č.
- methanol CH₃OH, č.
- mobilní fáze pro TLC: dichlormethan-methanol (95:5 obj.)

Pracovní postup

Příprava 2-methylbenzoisoxazonu

- Do baňky s kulatým dnem o objemu 100 ml opatřené magnetickým míchadlem si odvažte 10,0 g kyseliny anthranilové a následně přidejte 30,0 ml acetanhydridu.
- Na baňku upevněte zpětný chladič a zahřívejte na olejové lázni na teplotu 150 °C tak, aby docházelo k mírnému varu.
- Var pod zpětným chladičem provádějte asi 45 minut. Poté odstavte lázeň a ponechte baňku zchladnout, aby se s ní dalo pohodlně manipulovat. Nezapomeňte ji osušit od oleje z lázně.
- Obsah reakční směsi ochlaďte ve studené vodě.
- Malé množství meziprojektu (cca 0,2 ml) si odeberte do zkumavky pro provedení TLC a okamžitě jej rozpustte v malém množství směsi dichlormethanu-aceton (1:1 obj.). Zkumavku se vzorkem meziprojektu uzátkujte.

Příprava kyseliny N-acetylanthranilové

- V Erlenmeyerově baňce o objemu 250 ml opatřené malou nálevkou (improvizovaný chladič) a magnetickým míchadlem si připravte horkou směs 35 ml koncentrované kyseliny octové a 10 ml vody a do této směsi vlijte předem připravenou reakční směs obsahující 2-methylbenzoisoxazon.
- Hydrolyzovanou směs nechte volně zchladnout na pokojovou teplotu a teprve následně ji ochlaďte nejprve ve studené vodě a následně ve směsi voda-led. Tento postup je nutné zachovat, aby měly krystaly triboluminiscenční vlastnosti.
- Vyloučené krystaly izolujte filtrací za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce a promyjte 2× 5 ml ledového methanolu (pozn.: Je skutečně nutné mít methanol ledový, v opačném případě hrozí enormní ztráty produktu). Poté nechte krystaly prosávat na filtru nejméně 15 min vzduchem, aby došlo k jejich dokonalému vysušení. V případě potřeby je možné krystaly dosušit v sušárně vyhřáté na max. teplotu 60 °C.
- Po vysušení produkt zvažte a zaznamenejte si hmotnost výtěžku.

Charakterizace produktu

- Proveďte TLC vašeho produktu oproti výchozí látce a izolovanému meziprojektu (rozpuštědlo dichlormethan-aceton 1:1 obj., mobilní fáze dichlormethan-methanol 95:5 obj.). Skvrny zakreslete na TLC tužkou pod UV lampou.
- Změřte bod tání vašeho izolovaného produktu.
- Ověřte triboluminiscenční vlastnosti vašeho produktu: Nasypejte malé množství vašeho produktu mezi dvě Petriho misky a v úplně zatemněné místnosti produkt mezi miskami tlakem roztírejte.



Vyhodnocení a otázky (vypracujte do pracovního listu)

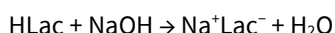
- 1) **Vypočítejte látková množství reaktantů předložených do reakční baňky s kulatým dnem.**
- 2) **Vypočítejte teoretický výtěžek produktu.**
- 3) **Zapište praktický výtěžek a stanovte procentuální výtěžek vašeho produktu.**
- 4) **Popište vlastnosti produktu (barva, skupenství, zápach).**
- 5) **Vyhodnoťte TLC výchozí látky, meziprojektu a produktu – počet skvrn, jejich retenční faktory a pravděpodobné složení. Vyjádřete se k čistotě meziprojektu a produktu reakce. TLC přiložte k pracovnímu listu.**
- 6) **Zapište naměřený bod tání produktu.**
- 7) **Co je to triboluminiscence?**
- 8) **Z jakého důvodu je nutné ponechat produkt volně krystalizovat a nelze provést rušenou krystalizaci prudkým zchlazením?**
- 9) **Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.**



Úloha 2 Stanovení obsahu kyseliny mléčné v komerčním odvápnovači na kávovary 20 bodů

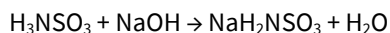
Chemik/čka se mnohdy ve společnosti lidí chemii příliš neholdujících dostane do situace „A hele, nevěděl/a bys, jak udělat...?“. V praktické části školního kola se podíváme na složení odvápnovačů na kávovary, a to z prostého důvodu – abychom si je uměli namíchat sami z běžně dostupných ingrediencí a tedy výrazně levněji, než je jejich prodejní cena.

Hlavní součástí odvápnovačů na kávu je kyselina mléčná ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, zkr. HLac, $M = 90,08 \text{ g mol}^{-1}$). Jedná se o slabou kyselinu ($\text{p}K_a = 3,86$), kterou lze přímo titrovat odměrným roztokem hydroxidu sodného:



Vzhledem k tomu, že je vznikající laktát sodný sůl slabé kyseliny, leží pH bodu ekvivalence v zásadité oblasti a pro titraci tak lze použít s výhodou fenolftalein pro vizuální indikaci. Indikace je však možná i potenciometricky sledováním závislosti hodnoty pH titrovaného roztoku na přidaném objemu odměrného roztoku NaOH.

Vzhledem k tomu, že hydroxid sodný není základní látkou, je nutné před samotnou titrací provést jeho standardizaci na základní látku. V této úloze provedeme standardizaci na méně známý standard – kyselinu amidosírovou (správněji sulfamovou, resp. amidosulfonovou H_3NSO_3).



Vzhledem k síle amidosírové kyseliny ($\text{p}K_a = 1,00$) je vhodným indikátorem bromthymolová modř.

V následující úloze:

- Připravíte vzorek komerčního odvápnovače pro kávovary.
- Standardizujete odměrný roztok hydroxidu sodného na primární standard kyseliny amidosírové.
- Stanovíte obsah kyseliny mléčné ve vzorku pomocí alkalimetrické titrace s vizuální a také potenciometrickou indikací bodu ekvivalence.

Pomůcky

- kádinka 400 ml vysoká
- kádinka 250 ml (2×)
- kádinka 150 ml (3×)
- odměrná baňka 200 ml se zátkou
- odměrná baňka 100 ml se zátkou
- nálevka
- magnetická míchačka a magnetické míchadlo
- odměrný válec 100 ml
- pipeta nedělená 10 ml (2×)
- pipetovací balonek
- kapátko plastové (3×)
- lžička
- špachtle
- lodička
- titrační baňka (3×)
- byreta 25 ml s teflonovým kohoutem
- nálevka na doplňování byrety
- lihový fix
- papírové utěrky
- stříčka s destilovanou vodou
- stojan, držáky a svorky
- analytické váhy
- pH-metr s měrnou elektrodou

Chemikálie

- kyselina amidosírová H_3NSO_3 , p. a. ($M = 97,10 \text{ g mol}^{-1}$)
- hydroxid sodný NaOH, přibližně 0,2M odměrný roztok
- vzorek odvápnovače na kávovary De'Longhi EcoDecalk
- indikátor bromthymolová modř (0,1 % roztok ve směsi ethanol-voda 1:1 obj.)
- indikátor fenolftalein (1,0% roztok v ethanolu)
- destilovaná voda



Pracovní postup

Příprava vzorku

- Do odměrné baňky o objemu 200,0 ml si odpipetujte 10,00 ml komerčního odvápnovače na kávovary.
- Baňku doplňte destilovanou vodou po rysku a vzorek zhomogenizujte.

Standardizace odměrného roztoku NaOH na kyselinu amidosírovou

- Na analytických vahách si navažte přesně přibližně 2,3 g kyseliny amidosírové a tuto navážku kvantitativně převedte do odměrné baňky o objemu 100,0 ml a doplňte po značku destilovanou vodou. Roztok základní látky řádně homogenizujte a následně okamžitě proveďte standardizaci odměrného roztoku NaOH.
- Do titrační baňky odpipetujte 10,00 ml roztoku kyseliny amidosírové, zředte na přibližně 80–100 ml destilovanou vodou a přidejte několik kapek roztoku indikátoru bromthymolové modři tak, aby bylo zbarvení roztoku v titrační baňce sytě žluté.
- Titrujte odměrným roztokem NaOH z byrety ze žlutého zbarvení až do prvního postřehnutelného modrého zbarvení bez zeleného odstínu.
- Titraci proveďte 3× a spotřeby si zaznamenejte.

Stanovení obsahu kyseliny mléčné ve vzorku alkalimetricky s vizuální indikací bodu ekvivalence

- Z připraveného vzorku si odpipetujte 10,00 ml do titrační baňky, přidejte 5 kapek roztoku indikátoru fenolftalein a titrujte odměrným roztokem NaOH do prvního postřehnutelného růžového odstínu.
- Titraci proveďte 3× a spotřeby si zaznamenejte.

Stanovení obsahu kyseliny mléčné ve vzorku alkalimetricky s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence

- Z připraveného vzorku si odpipetujte 10,00 ml do kádinky o objemu 250 ml opatřené magnetickým míchadlem a vzorek zředte tak, aby po umístění pH-elektrody byla měrná část elektrody zcela ponořená.
- Kádinku umístěte na magnetickou míchačku a zapněte míchání. Rovněž zahajte záznam měření pH.
- Roztok vzorku v kádince titrujte po krocích 0,5 ml až do dosažení bodu ekvivalence. Nezapomeňte naměřit dostatečné množství hodnot po dosažení bodu ekvivalence, aby bylo možné vyhodnotit titrační křivku.
- V průběhu titrace si po každém přidavku odměrného roztoku NaOH zaznamenávejte hodnotu pH roztoku.
- Titrační křivku vyhodnoťte, přijměte hodnotu spotřeby odměrného roztoku NaOH v bodu ekvivalence a v případě potřeby titraci opakujte.

Vyhodnocení a otázky (vypracujte do pracovního listu)

- 1) Do pracovního listu uveďte přesnou navážku kyseliny amidosírové pro standardizaci odměrného roztoku NaOH.
- 2) Do tabulky v pracovním listu uveďte jednotlivé spotřeby odměrného roztoku hydroxidu sodného pro jeho standardizaci a uveďte i přijatou hodnotu spotřeby pro standardizaci.
- 3) Vypočítejte přesnou koncentraci použitého odměrného roztoku NaOH.
- 4) Do tabulky v pracovním listu uveďte jednotlivé spotřeby odměrného roztoku hydroxidu sodného pro titraci kyseliny mléčné ve zředěném vzorku odvápnovače s vizuální indikací bodu ekvivalence. Uveďte rovněž přijatou hodnotu spotřeby.



- 5) K pracovnímu listu přiložte vyhodnocenou titrační křivku pro titraci kyseliny mléčné ve zředěném vzorku odvápnovače s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence. Uveďte rovněž přijatou hodnotu spotřeby.
- 6) Vypočítejte obsah kyseliny mléčné v původním roztoku odvápnovače v gramech kyseliny mléčné na 1,00 l odvápnovače. Výpočet proveďte pro obě použité metody.
- 7) Jak byste levněji připravili 1,00 dm³ roztoku odvápnovače, pokud máte k dispozici kyselinu mléčnou (80 % hm., hustota 1,20 g cm⁻³)? Kolikrát levnější je 1,00 dm³ takto připraveného odvápnovače oproti komerčnímu produktu? Komerční cena odvápnovače je 239 CZK / 500 ml, komerční cena konc. kyseliny mléčné je 120 CZK / kg 80% kyseliny.
- 8) Nakreslete strukturní elektronové vzorce kyseliny amidosírové ve formě H₂N-SO₃H a H₃NSO₃. Ve které formě kyselina preferovaně existuje a proč?
- 9) Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.

PRACOVNÍ LIST**40 BODŮ****Úloha 1 Syntéza a charakterizace triboluminiscenční látky:
N-acetylanthranilové kyseliny****20 bodů****1) Vypočítejte látková množství reaktantů předložených do reakční baňky s kulatým dnem.**

Výpočty:
$n_{\text{anthranilová kyselina}} =$
$n_{\text{acetanhydrid}} =$
body:

2) Vypočítejte teoretický výtěžek produktu.

Výpočty:
$m_{\text{produkt, teor.}} =$
body:

3) Zapište praktický výtěžek a stanovte procentuální výtěžek vašeho produktu.

Praktický výtěžek:
$m_{\text{produkt, prakt.}} =$
Procentuální výtěžek:
body:

--

4) Popište vlastnosti produktu (barva, skupenství, zápach).

Popis produktu:

body:

5) Vyhodnoťte TLC výchozí látky, meziprojektu a produktu – počet skvrn, jejich retenční faktory a pravděpodobné složení. Vyjádřete se k čistotě meziprojektu a produktu reakce. TLC přiložte k pracovnímu listu.

Vyhodnocení TLC:

Vzorek	Počet skvrn	R_F / 1 pro jednotlivé skvrny
Výchozí látka		
Meziprojekt		
Produkt		

Vyjádření k čistotě meziprojektu a produktu reakce:

body:

6) Zapište naměřený bod tání produktu.

Naměřený bod tání:

body:

--

7) Co je to triboluminiscence?

Vysvětlení:

body:

8) Z jakého důvodu je nutné ponechat produkt volně krystalizovat a nelze provést rušenou krystalizaci prudkým zchlazením?

Vysvětlení:

body:

9) Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.

Seznam prohřešků proti správné laboratorní praxi (vyplní organizátor/dozor v laboratoři) včetně příslušné bodové ztráty.

body:

--

Úloha 2 Stanovení obsahu kyseliny mléčné v komerčním odvápnovači na kávovary 20 bodů

- 1) Uvedte přesnou navážku kyseliny amidosírové pro standardizaci odměrného roztoku NaOH.

Navážka kyseliny amidosírové:

- 2) Uvedte jednotlivé spotřeby odměrného roztoku hydroxidu sodného pro jeho standardizaci a uveďte i přijatou hodnotu spotřeby pro standardizaci.

Spotřeby odměrného roztoku hydroxidu sodného:

V_1 (NaOH) / ml	V_2 (NaOH) / ml	V_3 (NaOH) / ml	$(V_4$ (NaOH)) / ml	$V_{\text{přijata}}$ (NaOH) / ml

body:

- 3) Vypočítejte přesnou koncentraci použitého odměrného roztoku NaOH.

Výpočty:

$C_{\text{NaOH}} =$

body:

- 4) Uvedte jednotlivé spotřeby odměrného roztoku hydroxidu sodného pro titraci kyseliny mléčné ve zředěném vzorku odvápnovače s vizuální indikací bodu ekvivalence. Uveďte rovněž přijatou hodnotu spotřeby.

Spotřeby odměrného roztoku hydroxidu sodného:

V_1 (NaOH) / ml	V_2 (NaOH) / ml	V_3 (NaOH) / ml	$(V_4$ (NaOH)) / ml	$V_{\text{přijata}}$ (NaOH) / ml

body:

--

- 5) Přiložte vyhodnocenou titrační křivku pro titraci kyseliny mléčné ve zředěném vzorku odvápnovače s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence. Uveďte rovněž přijatou hodnotu spotřeby.

$V_{\text{přijata}}(\text{NaOH}) =$

body:

- 6) Vypočítejte obsah kyseliny mléčné v původním roztoku odvápnovače v gramech kyseliny mléčné na 1,00 l odvápnovače. Výpočet proveďte pro obě použité metody.

Výpočty:

$c_m(\text{HLac, vizuálně}) =$

$c_m(\text{HLac, potenciometricky}) =$

body:



- 7) Jak byste levněji připravili 1,00 dm³ roztoku odvápnovače, pokud máte k dispozici kyselinu mléčnou (80 % hm., hustota 1,20 g cm⁻³)? Kolikrát levnější je 1,00 dm³ takto připraveného odvápnovače oproti komerčnímu produktu? Komerční cena odvápnovače je 239 CZK / 500 ml, komerční cena konc. kyseliny mléčné je 120 CZK / kg 80% kyseliny.

Výpočty:

V(80% kyseliny mléčné) =

Výpočty:

Laboratorně připravený odvápnovač je ____ × levnější.

body:

- 8) Nakreslete strukturní elektronové vzorce kyseliny amidosírové ve formě H₂N-SO₃H a H₃NSO₃. Ve které formě kyselina preferovaně existuje a proč?

Strukturní elektronové vzorce (preferovanou formu zakroužkujte):

Vysvětlení:

body:

--

9) Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.

Seznam prohřešků proti správné laboratorní praxi (vyplní organizátor/dozor v laboratoři) včetně příslušné bodové ztráty.

body: