



61. ročník

2024/2025

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie E

1. Praktická část – Řešení

PRAKTICKÁ ČÁST**30 BODŮ****Úloha 1 Redukce vanilinu na vanilylalkohol****15 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. Látková množství vanilinu a tetrahydridoboritanu sodného jsou:

$$n_{\text{vanilin}} = \frac{m_{\text{vanilin}}}{M_{\text{vanilin}}} = \frac{5,70 \text{ g}}{152,15 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0375 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaBH}_4} = \frac{m_{\text{NaBH}_4}}{M_{\text{NaBH}_4}} = \frac{1,43 \text{ g}}{37,83 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0378 \text{ mol}$$

Limitujícím reaktantem je tedy vanilin. (Výpočet není nutné provádět, pokud je z postupu zřejmé a soutěžící to explicitně zmíní, že nadbytečný nezreagovaný tetrahydridoboritan se následně likviduje přidávkem kyseliny.)

Z limitujícího reaktantu vzniká produkt ve stechiometrickém poměru 1:1, tedy:

$$n_{\text{vanilylalkohol}} = n_{\text{vanilin}} = 0,0263 \text{ mol}$$

Teoretický výtěžek je pak:

$$m_{\text{vanilylalkohol, teor}} = n_{\text{vanilylalkohol}} \cdot M_{\text{vanilylalkohol}} = 0,0263 \text{ mol} \cdot 154,17 \text{ g mol}^{-1} = 4,08 \text{ g}$$

za správnou identifikaci limitujícího reaktantu jakýmkoliv způsobem 0,25 bodu

za správnou látkovou bilanci mezi limitujícím reaktantem a produktem 0,25 bodu

za jakýkoliv správný postup výpočtu teoretického výtěžku 0,25 bodu

za numericky správný výsledek 0,25 bodu

celkem 1,00 bod

- 3) Praktický a procentuální výtěžek:

$$\eta = \frac{m_{\text{vanilylalkohol, prakt.}}}{m_{\text{vanilylalkohol, teor.}}}$$

Hodnocení procentuálního výtěžku syntézy:

$\eta \geq 50 \%$	$50 \% \geq \eta \geq 10 \%$	$10 \% \geq \eta$
4 body	$(0,1 \cdot \eta - 1)$ bodů	0 bodů

body za výtěžek se vypočítají se zaokrouhlením na 0,25 bodu

za praktický výtěžek maximálně 4,00 bodu

celkem 4,00 bodu

4) Popis produktu:

Bílá krystalická látka se slabým zápachem vanilinu.

produkt je třeba vizuálně a sensoricky zkontrolovat opravujícím za zcela bílý produkt a bez silného zápachu vanilinu 0,50 bodu (v případě vizuálního znečištění produktu nebo při silném zápachu vanilinu odečíst za každý nedostatek 0,25 bodu) za popis všech atribut (barva, skupenství a zápach) celkem 0,25 bodu (dílčí body se neuděluji)

celkem 0,75 bodu

5) Naměřený bod tání:

Hodnotí se odchylka ΔT (ve smyslu větší odchylky od krajních hodnot naměřeného intervalu tání) od tabelovaného bodu tání, který činí $T_{\text{ref}} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\Delta T = \max\{T_{\text{ref}} - T_{\text{m,naměřená,začátek tání}}; T_{\text{m,naměřená,konec tání}} - T_{\text{ref}}\}$$

$\Delta T \leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$5\text{ }^{\circ}\text{C} \geq \Delta T \geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta T \geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$
2 body	$(4 - 0,4 \cdot \Delta T)$ bodů	0 bodů

body za bod tání se vypočítají se zaokrouhlením na 0,25 bodu za čistotu produktu na základě naměřeného bodu tání maximálně 2,00 body

celkem 2,00 bodu

6) Vyhodnocení TLC:

Provede se vyhodnocení kvality provedeného TLC podle následujících kritérií:

- nepoškození TLC desky
- zakreslení skvrn a jejich správné označení
- správný výpočet retenčního faktoru
- kvalita skvrn včetně rozestupu (ostrost, nechvostování a možnost rozeznání jednotlivých skvrn)

Dále se hodnotí čistota preparátů podle následující tabulky:

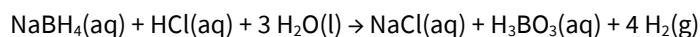
Vzorek vlastního produktu obsahuje pouze jednu skvrnu	2,50 bodu
Vzorek standardu výchozí látky obsahuje pouze jednu skvrnu odpovídající výchozí látce.	0,25 bodu
Vzorek standardu produktu obsahuje pouze jednu skvrnu odpovídající produktu.	0,25 bodu
Retenční faktor skvrny produktu se podstatně neliší (o více jak 5 %) od retenčního faktoru standardu produktu.	0,50 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 3,50 bodu

v případě nečitelnosti TLC není možné za tuto část udělit žádné body

celkem 4,50 bodu

7) Rovnice:



za správně sestavenou rovnici 0,50 bodu

za správné vyčíslení rovnice 0,25 bodu

celkem 0,75 bodu

8) Vysvětlení:

Vanilylalkohol má ve srovnání s vanilinem vyšší schopnost vázat se intermolekulárními vodíkovými můstky (existence hydroxymethylové a hydroxylové skupiny na aromátu u vanilylalkoholu oproti pouze hydroxylové na aromátu u vanilinu). Tyto vodíkové můstky vedou ke stabilizaci krystalové mřížky a tím zvýšení bodu tání.

za správné vysvětlení na základě vyššího zapojení vodíkových můstků u vanilylalkoholu 0,50 bodu

celkem 0,50 bodu

9) 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 0,25 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 1,50 bodu (celkový počet bodů nemůže být záporný)

celkem 1,50 bodu

Úloha 2 Stanovení vanilinu hydroxylaminovou metodou**15 bodů**

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

tato úloha není bodově hodnocena

- 2) Hodnocení přesnosti spotřeby odměrného roztoku hydroxidu 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 $m(\text{vanilin,stud})$ a $m(\text{vanilin,org})$:

$$V(\text{stud,ref}) = V(\text{org}) \cdot \frac{c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH,pip}} - 2 \cdot 0,1 \cdot \frac{m(\text{vanilin,stud})}{M_{\text{vanilin}}}}{c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH,pip}} - 2 \cdot 0,1 \cdot \frac{m(\text{vanilin,org})}{M_{\text{vanilin}}}}$$

Ve výše uvedeném vztahu je c_{KOH} molární koncentrace použitého odměrného roztoku hydroxidu draselného v jednotkách mol dm^{-3} , $V_{\text{KOH,pip.}} = 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ a $M_{\text{vanilin}} = 152,15 \text{ g mol}^{-1}$.

$\Delta V \leq 0,2 \text{ ml}$	$0,2 \text{ ml} \leq \Delta V \leq 0,7 \text{ ml}$	$0,7 \text{ ml} \leq \Delta V$
10 bodů	$(14 - 22 \cdot \Delta V)$ bodů	0 bodů

*body se uvádějí se zaokrouhlením s přesností na 0,25 bodu**za přesnost stanovení maximálně 10,00 bodů***celkem 10,00 bodu**

- 3) Výpočet:

Látková bilance pro reakci mezi hydroxidem draselným a vanilinem je 1:2, protože z jednoho ekvivalentu vanilinu dojde k uvolnění dvou ekvivalentů H^+ (jeden ze silné kyseliny a jeden z fenolické skupiny). Pro reakci hydroxidu draselného s kyselinou chlorovodíkovou je látková bilance 1:1. V titrační baňce je tedy:

$$n_{\text{KOH,total}} = 2 \cdot n_{\text{vanilin,titr.b.}} + n_{\text{HCl}}$$

$$n_{\text{vanilin,titr.b.}} = \frac{1}{2} \cdot (c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})$$

Vzhledem k tomu, že docházelo k odběru 1/10 alikvotu vzorku vanilinu, je jeho látkové množství ve vzorku $10 \times$ vyšší a jeho hmotnost ve vzorku pak je:

$$n_{\text{vanilin,vzorek}} = 10 \cdot n_{\text{vanilin,titr.b.}} = 10 \cdot \frac{1}{2} \cdot (c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})$$

$$m_{\text{vanilin,vzorek}} = M_{\text{vanilin}} \cdot 10 \cdot \frac{1}{2} \cdot (c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})$$

Čistota vanilinu je pak daná jako:

$$w_{\text{vanilin}} = \frac{m_{\text{vanilin,vzorek}}}{m_{\text{vzorek}}}$$

*za správnou stechiometrii reakce mezi KOH, HCl a vanilinem v titrační baňce 0,50 bodu**za přepočítání látkového množství na hmotnost 0,25 bodu**za správné zohlednění alikvotního podílu 0,25 bodu**za správný výpočet hmotnostního zlomku 0,25 bodu**za numericky správný výsledek včetně jednotek 0,25 bodu**jakýkoliv jiný správný postup vedoucí ke správnému numerickému výsledku hodnotit plným počtem bodů***celkem 1,50 bodu**

4) Zdůvodnění:

Hydroxylamin-hydrochlorid, resp. hydroxylamin vytváří velmi rychle s karbonylovou skupinou v bazickém prostředí stabilní oxim. V případě, že by nebyla aldehydická skupina vanilinu „chráněna“ oximem, mohlo by docházet k její redoxní přeměně v bazickém prostředí (Cannizarova reakce) na derivát benzylalkoholu a benzoové kyseliny.

za správné zdůvodnění 0,25 bodu

5) Vysvětlení:

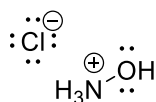
Stáním vanilinu může docházet k jeho oxidaci na kyselinu vanilovou, tedy sloučeninu, která se v rámci acidobazické titrace chová jako dvojsytná kyselina (na rozdíl od vanilinu, který je jednosytnou kyselinou). Uvedenou kyselinu navíc nelze „maskovat“ tvorbou oximu.

za správné vysvětlení 0,75 bodu

6) Navržená metoda: UV/VIS spektrofotometrie příp. HPLC

za správně navrženou metodu 0,25 bodu

7) Strukturální elektronový vzorec:



za správný vzorec 0,75 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 0,25 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 0,50 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 1,50 bodu (celkový počet bodů nemůže být záporný)

celkem 1,50 bodu