RIEŠENIE PRAKTICKEJ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/2015
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne: **25 bodov** (61 pb, 1 pb = 0,410 b)

Riešenie úloh odpoveďového hárku:

Hodnotenie správnosti stanovenia koncentrácie pripraveného tiosíranu:

spolu max. **10 pb**

Body sa pridelia na základe zhody stanovenej hodnoty s "master" hodnotou podľa tabuľky 1:

Hodnotenie správnosti stanovenia koncentrácie roztoku jódu v xyléne:

spolu max. **10 pb**

Body sa pridelia na základe zhody stanovenej hodnoty s "master" hodnotou podľa tabuľky 1

Tabuľka 1: pridelenie pomocných bodov za presnosť stanovenia

Odchýlka od „master" hodnoty, %	Pridelený počet pomocných bodov
do 2,0	10
2,1 – 4,0	8
4,1 – 6,0	6
6,1 – 8,0	4
8,1 – 10,0	2

Hodnotenie uskutočnenia a presnosti titrovania:

Akceptovaná hodnota je priemer/medián/zvolená hodnota po posúdení priebehu experimentu

Opakovanie titrácií:

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní 0,2 ml = **3 pb**

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní 0,4 ml = **2 pb**

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní 0,6 ml = **1 pb**

1 výsledok = **0,5 pb**

Odpoveďový hárok z PRAXE – časť analytická chémia

Úloha 1.1

Príprava roztoku tiosíranu:

$c^0(S_2O_3^{2-}) = 0{,}5\ mol\ dm^{-3}$
$c(S_2O_3^{2-}) = 0{,}025\ mol\ dm^{-3}$
$V(S_2O_3^{2-}) = 500\ cm^3$
$V(S_2O_3^{2-}) = V(S_2O_3^{2-}) \cdot c(S_2O_3^{2-}) / c^0(S_2O_3^{2-})$
$V(S_2O_3^{2-}) = 500\ cm^3 \cdot 0{,}025\ mol\ dm^{-3} / 0{,}5\ mol\ dm^{-3} = 25\ cm^3$

Pipetou sa odoberie 25 ml do 500 ml odmernej banky. **1 pb**

Úloha 1.2

Príprava roztoku jodičnanu draselného:

$m = 0{,}3800\ g$
$V = 500\ cm^3$
$M = 214{,}002\ g\ mol^{-1}$

$c(KIO_3) = m / M \cdot V = 0{,}3800\ g / (0{,}5\ dm^3 \cdot 214{,}02\ g\ mol^{-1}) = 0{,}003551\ mol\ dm^{-3}$

1 pb

Úloha 2.1

Napíšte v časticovom tvare reakcie, ktoré sú základom stanovenia:

$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightleftarrows 3\ I_2 + 3\ H_2O$

$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$ **2 pb**

Výpočet vhodného objemu štandardného roztoku:

byreta má objem 25 cm^3, teda vhodná spotreba odmerného roztoku je asi 20 cm^3

$n(I_2) / n(S_2O_3^{2-}) = 1 / 2$

$n(IO_3^-) / n(I_2) = 1 / 3$

$n(IO_3^-) / n(S_2O_3^{2-}) = 1 / 6$

$n(S_2O_3^{2-}) = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-}) = 0{,}025\ mol\ dm^{-3} \cdot 0{,}020\ dm^3 = 5.10^{-4}\ mol$

$n(IO_3^-) = n(S_2O_3^{2-}) / 6 = 5.10^{-4}\ mol / 6 = 8{,}333.10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$

$c(IO_3^-) = 0{,}003551\ mol\ dm^{-3}$

$V(IO_3) = n(IO_3^-) / c(KIO_3) = 8{,}333.10^{-5}\ mol / 0{,}003551\ mol\ dm^{-3} = 23{,}5\ cm^3$ **2 pb**

Treba odobrať nedielikovanou pipetou 20 alebo 25 cm^3 roztoku štandardu KIO_3

$V_0(IO_3^-) = 20\ cm^3$ **1 pb**

Spotreby pri titrácii:			
18,10 cm^3	18,20 cm^3	18,15 cm^3	**3 pb**
Prijatá spotreba: $V_1(S_2O_3^{2-})$ = 18,15 cm^3			**1 pb**
Výpočet koncentrácie $n(IO_3^-) = c(IO_3^-)\ V_0(IO_3^-)$ = 0,003551 mol dm^{-3} . 0,020 dm^3 = 7,1028.10^{-5} mol $n(S_2O_3^{2-})$ = 6 · $n(IO_3^-)$ = 6 · 7,1028.10^{-5} mol = 4,262.10^{-4} mol $c(S_2O_3^{2-}) = n(S_2O_3^{2-}) / V_1(S_2O_3^{2-})$ = 4,262.10^{-4} mol / 0,01815 dm^3 $c(S_2O_3^{2-})$ = 2,348.10^{-2} mol dm^{-3}			**2 pb**
Správnosť:			**10-8-6-4-2 pb**

Úloha 2.2 Stanovenie presnej koncentrácie roztoku jódu v xyléne

Pipetovaný objem roztoku jódu : $V_2(I_2)$ = 2,00 cm^3 Spotreby pri titrácii:			
21,25 cm^3	21,35 cm^3	20,10 cm^3 (vylúčené)	**3 pb**
Prijatá spotreba: $V_2(S_2O_3^{2-})$ = 21,30 cm^3			**1 pb**
Výpočet presnej koncentrácie roztoku jódu: $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) / 2 = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V_2(S_2O_3^{2-}) / 2$ = 2,348.10^{-2} mol dm^{-3} · 0,0213 dm^3 / 2 = 2,500.10^{-4} mol $c^0(I_2) = n(I_2) / V_2(I_2)$ = 2,500.10^{-4} mol / 0,00200 dm^3 = 0,1000 mol dm^{-3}			**2 pb**
Správnosť:			**10-8-6-4-2 pb**

Úloha 3.2 Stanovenie rovnovážnej koncentrácie roztoku jódu v organickej fáze

A. Pipetovaný objem roztoku jódu : $V_3(I_2)$ = 2,00 cm^3			
Spotreby pri titrácii:			
13,1 cm^3	13,1 cm^3		**3 pb**
Prijatá spotreba: $V_3(S_2O_3^{2-})$ = 13,1 cm^3			**1 pb**
Výpočet: $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) / 2 = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V_2(S_2O_3^{2-}) / 2$ = 2,348.10^{-2} mol dm^{-3} · 0,01310 dm^3 / 2 = 1,537.10^{-4} mol $c_A(I_2) = n(I_2) / V_3(I_2)$ = 1,537.10^{-4} mol / 0,00200 dm^3 = 0,07685 mol dm^{-3}			**2 pb**

B. Pipetovaný objem roztoku jódu : $V_4(I_2)$ = 2,00 cm^3			
Spotreby pri titrácii:			
10,5 cm^3	10,6 cm^3		**3 pb**
Prijatá spotreba: $V_2(S_2O_3^{2-})$ = 10,55 cm^3			**1 pb**
Výpočet: $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) / 2 = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V_2(S_2O_3^{2-}) / 2$ $= 2{,}348.10^{-2}$ mol $dm^{-3} \cdot$ 0,01055 dm^3 /2 = $1{,}239.10^{-4}$ mol $c_B(I_2) = n(I_2) / V_4(I_2) = 1{,}239.10^{-4}$ mol / 0,00200 dm^3 = 0,061967 mol dm^{-3}			**2 pb**

Úloha 3.3

$c^0(I_2)$ = 0,100 mol dm^{-3}

Experiment A

$c_A(I^-)$ = 0,2 mol dm^{-3}

$c_A(I_2)$ = 0,07685 mol dm^{-3}

R_A = 0,076856 mol dm^{-3} / 0,1000 mol dm^{-3} = 0,7685

$D_A = R_A / (1 - R_A)$ = 0,7685 / (1 - 0,7685) = 3,32

$[I^-]_{Aaq} = c_A(I^-)_{aq} - (1 - R_A) . c^o(I_2)$

= 0,2 mol dm^{-3} – (1 – 0,7685). 0,100 mol dm^{-3} = 0,17685 mol dm^{-3}

Experiment B

$c_B(I^-)$ = 0,4 mol dm^{-3}

$c_B(I_2)$ = 0,061967 mol/l

R_B = 0,061967 mol dm^{-3} / 0,1000 mol dm^{-3} = 0,61967

$D_B = R_B / (1 – R_B)$ = 0,61967 / (1 - 0,61967) = 1,629

$[I^-]_{Baq} = c_B(I^-)_{aq} - (1 - R_B) . c^o(I_2)$

= 0,4 mol dm^{-3} – (1 – 0,61967). 0,1000 mol dm^{-3} = 0,36197 mol dm^{-3}

Rovnice **A** pre Experiment A a B

$\beta = (K_D / D_A - 1) / [I^-]_{Aaq}$ $\beta = (K_D / D_B - 1) / [I^-]_{Baq}$

Riešenie sústavy rovníc:

$\beta = (D_A - D_B) / (D_B [I^-]_{Baq} - D_A [I^-]_{Aaq})$

po vyčíslení β = (3,32 – 1,629) / (1,629 . 0,36197 – 3,32 . 0,17685) = 657

Body sa pridelia aj za iný logicky a numericky správny postup riešenia **10 pb**

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – šk. rok 2014/15
Celoštátne kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (10 b)

a) 0,60 g ≥ *m* ≥ 0,50 g — plný počet bodov (5 b)
m < 0,50 g — počet bodov = *m* x 10
0,85 g > *m* > 0,60 g — počet bodov = (0,85 - *m*) x 20
m > 0,85 g — 0 b

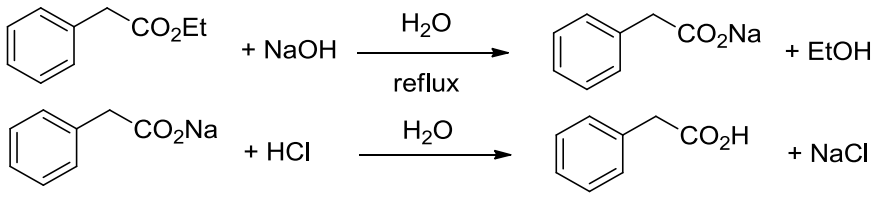
Poznámka: reálne získaná hmotnosť produktu pri kontrolnom experimente: 0,51 g

b) 0,5 b — správne vyvolaná a označená platnička
0,5 b — produkt podľa TLC neobsahuje východiskovú látku
1,0 b — R_F (ester) = 0,74 – 0,80 (nameraná hodnota 0,77)
1,0 b — R_F (produkt) = 0,18 – 0,24 (nameraná hodnota 0,21)
mimo týchto intervalov: za odchýlku každých 0,01 o 0,1 bodu menej, avšak min. 0 b

c) t.t. ⊂ ⟨76°C, 78°C⟩ — plný počet bodov (2 b)
71°C < začiatok t.t. < 76°C — počet bodov = (t.t. – 71) x 0,4
interval teploty topenia nad 2,0 °C: zrážka bodov 0,1 b za každých začatých 0,1 °C
vzorka sa topí štandardne, ale ostane neroztopený zvyšok – zrážka 1 b
v ostatných prípadoch 0 b, pri zrážkach celkove však nie záporné body
Poznámka: t.t. produktu získaného pri kontrolnom experimente: 76,4 – 77,5 °C

Úloha 2 (0,4 b)

(každá látka v rovniciach po 0,05 b, popis nad/pod šípkou sa nevyžaduje)



Úloha 3 (0,7 b)

a) *n* (NaOH) = *c*(NaOH) . *V* (NaOH) = 3 mol.dm^{-3} . 0,01 dm^3 = 0,03 mol (0,1 b)
n (ester) = *m* (ester) / *M* (ester) = 1,00 g / 164 g.mol^{-1} = 0,0061 mol (0,1 b)

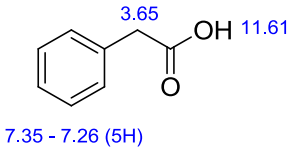
Podľa stechiometrie reakcie sa v reakcii spotrebuje 1 ekvivalent hydroxidu, v uskutočnenej reakcii sa ho použilo *n* (NaOH) / *n* (ester) = 5 ekvivalentov; limitujúci pre rozsah reakcie je etyl-fenylacetát. (0,1 b)

b) *m* (teor.) = *n* (ester) . *M* (produkt) = 0,0061 mmol . 136 g.mol^{-1} = 0,83 g (0,2 b)

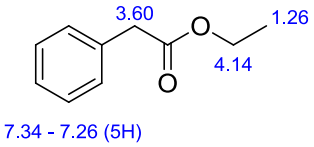
c) správny výpočet experimentálneho výťažku v % (zaokrúhlený na celé číslo, pri nedostatočnom zaokrúhlení 0,1 b). (0,2 b)

Úloha 4 (1,2 b)

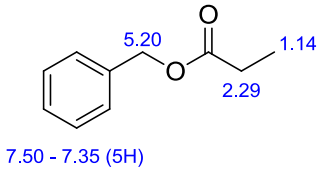
a) Spektrum **A**: kyselina fenyloctová (0,1 + 3 x 0,1 b)



Spektrum **B**: etylester kyseliny fenyloctovej (0,1 + 4 x 0,1 b)



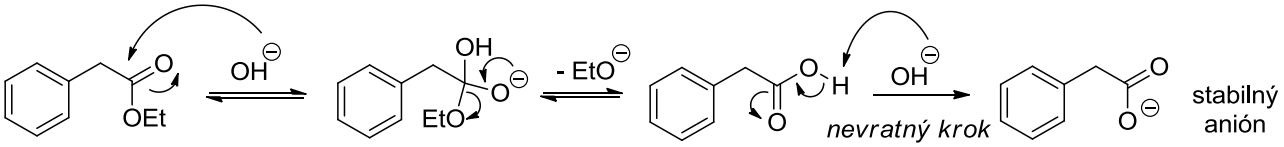
b) Signál pre benzylovú CH_2 skupinu by bol pre benzyl-propanoát posunutý k vyšším hodnotám ppm (5,20) kvôli vplyvu naviazaného atómu kyslíka a benzénového jadra, naopak kvartet pre propanoylovú CH_2 skupinu by bol posunutý k nižším hodnotám ppm (2,29). (0,2 b)



c) Kyselina má široký signál valenčnej vibrácie OH pri 3000 cm^{-1}. (0,1 b)

Úloha 5 (1,2 b) (po b za každý stupeň)

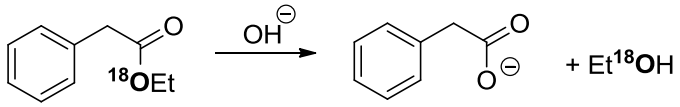
a) (3 x 0,2 b)



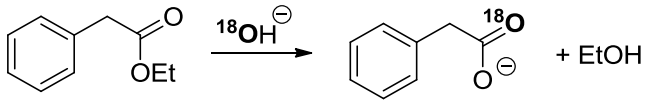
$EtO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons EtOH + OH^{\ominus}$

b) Posledný krok je deprotonácia vzniknutej kyseliny za vzniku stabilného karboxylátového aniónu (p*K*a kyseliny < p*K*a etanolu), ktorý je následne menej elektrofilný a neposkytuje adíciu nukleofilu (v tomto prípade etoxidového aniónu), čo má za následok nevratnosť reakcie. Na rozdiel od

kyslo katalyzovanej hydrolýzy sa pri bázickej hydrolýze spotrebuje jeden ekvivalent hydroxidu. (0,2 b)

c) 

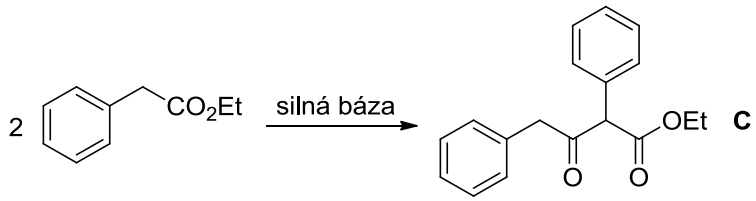
(0,2 b)

d) 

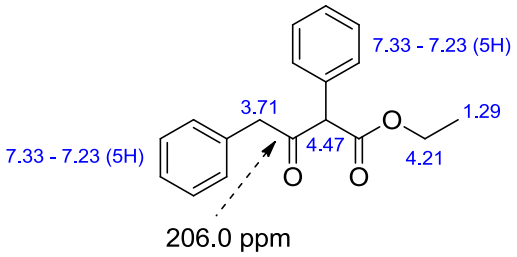
(0,2 b)

Úloha 6 (0,9 b) (štruktúra produktu 0,3 b, priradenie spektier 0,6 b)

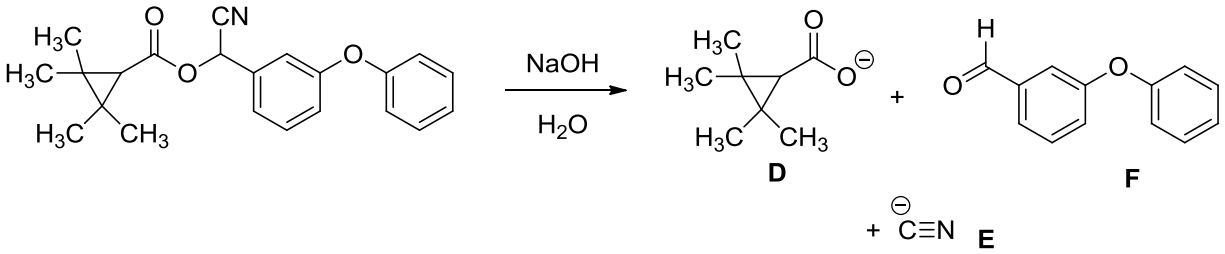
Za bezvodých podmienok prebieha Claisenova kondenzácia za vzniku ketoesteru:



Priradenie signálov ^{1}H a ^{13}C NMR spektra:



Úloha 7 (0,6 b) (3 x 0,2 b)



Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Matej Žabka, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.
Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.
Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, Doc. RNDr. Peter Magdolen PhD., Mikuláš Bartal
Slovenská komisia chemickej olympiády
Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2015