RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Domáce + školské kolo

Pavol Tarapčík
Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

Študijná časť

Maximálne 50 bodov

Úloha 1 (50 b)

STANOVENIE ŽELEZA – prípravná – študijná úloha

1. Silnejším oxidovadlom ako Fe^{3+} sú podľa hodnôt štandardných potenciálov kyselina dusičná, peroxid vodík a bróm. Tieto teda zoxidujú ióny železnaté na železité

(2 b)

2. a) disociáciu danej slabej kyseliny opisuje rovnica

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$$

teda

$$K_a = [H^+]\,[Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}]/[Fe(H_2O)_6{}^{3+}] = 6{,}3.10^{-3}$$

z bilancie náboja platí

$$[H^+] = [Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}]$$

podľa látkovej bilancie

$$c(Fe) = [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + [Fe(H_2O)_6]^{3+}$$

Ak by sme predpokladali zanedbateľnú disociáciu slabej kyseliny, dostaneme zo známej jednoduchej rovnice

$$[H^+] = [Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}] = 0{,}8.10^{-2}$$

čo je rozpor z predpokladom (vypočítaná disociácia na 80%), preto treba použiť kvadratickú rovnicu:

$$K_a = [H^+]^2/(c(Fe) - [H^+])$$

ktorá poskytne pH = 2,27 (disociácia na 54 %)

(5 b)

b) Súčin rozpustnosti $Fe(OH)_3$

$K_s = 6{,}3.10^{-38} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$

ak sa neuvažujú iné reakcie ako zrážacia

$[OH^-]^3 = K_s / [Fe^{3+}]$

$[OH^-] = (K_s / [Fe^{3+}])^{1/3}$

pH = 2,27

(2 b)

Z porovnania s úlohou 2a vidieť nekorektnosť zanedbania tvorby hydroxokomplexov. Ak použijeme nedisociovaný podiel Fe^{3+} (46 %) z úlohy 2a dostaneme lepšiu hodnotu pH = 2,37, ktorá je lepším priblížením.

(1 b)

Korektné riešenie vyžaduje použiť bilanciu (koordinačná voda je pre zjednodušenie v zápise ďalej vynechaná)

$c(Fe) = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}]$

$c(Fe) = [Fe^{3+}] + K_a [Fe^{3+}]/ [H^+]$

$c(Fe) = [Fe^{3+}] + K_a [Fe^{3+}] [OH^-] / K_v$

kde K_v je iónový súčin vody

Ak vyjadríme z tejto rovnice $[Fe^{3+}]$ a dosadíme do výrazu pre súčin rozpustnosti, úpravou dostaneme kubickú rovnicu

$c(Fe)[OH^-]^3 - K_s K_a / K_v[OH^-] - K_s = 0$

ktorej riešením dostaneme pH = 2,405. (Pohodlným postupom je napríklad použitie MS Excelu – nástroj “Hľadanie riešenia” alebo nástroj “Solver”, alebo jednoduché postupné nahradzovanie hodnoty $[OH^-]$ vo funkcii

$c(Fe)[OH^-]^3 - K_s K_a / K_v[OH^-] - K_s = F$,

kým hodnota F nie je dostatočne blízka 0).

(6 b)

c) Vypočítaná hodnota prípustnej koncentrácie železitých iónov je $3{,}58\ 10^{-3}$ mol dm^{-3}. Ak neuvažujeme s tvorbou hydroxokomplexu, dostaneme obdobne ako v úlohe 2b hodnotu pH = 3,08

(1 b)

s uvážením hydroxokomplexu z kubickej rovnice uvedenej vyššie dostaneme pH = 3,53

(3 b)

Poznámka: V úvahe sme zanedbali možné ďalšie hydroxokomplexy železa v oxidačnom stave 3.

3. Chemická reakcia pri štandardizácii roztoku manganistanu

$$5\ As^{3+} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+} + 5\ As^{5+} + 8\ H_2O$$

teda

$n(As) / n(MnO_4^-) = 5 / 2$

kde $n(As) = c(As).V(As)$

$c(As) = 2\ m(As_2O_3) / (M(As_2O_3)\ V) = 2\ 0{,}2483 / (197{,}84\ 0{,}1) =$

$= 2{,}510.10^{-2}$ mol dm^{-3}

$c(MnO_4^-) = (2/5)\ c(As)\ V(As) / V(MnO_4^-) = (2/5)\ 2{,}510.10^{-2}\ (10 / 12{,}79)$

$c(MnO_4^-) = 7{,}85.10^{-2}$ mol dm^{-3}

Chemická reakcia pri stanovení

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

teda

$n(Fe^{2+}) / n(MnO_4^-) = 5 / 1$

$n(MnO_4^-) = c(MnO_4^-)\ V(MnO_4^-) = 7{,}85.10^{-2}\ 11{,}8.10^{-3} = 9{,}263.10^{-5}$ mol

$n(Fe^{2+}) = 5\ n(MnO_4^-) = 4{,}632.10^{-4}$ mol

$c(Fe^{2+}) = n(Fe^{2+}) / V(Fe^{2+}) = 4{,}632.10^{-4} / 15.10^{-3} = 3{,}088.10^{-2}$ mol dm^{-3}

Koncentrácia celkového železa v roztoku

$c(Fe) = m(Fe) / \{M(Fe).V_{cel}\} = 2{,}505 / (58{,}85 \cdot 1) = 4{,}485.10^{-2}$ mol dm^{-3}

Podiel Fe^{2+}

$c(Fe^{2+}) / c(Fe) = 0{,}6884$, teda 68,84 %

(10 b)

4. Nameraný potenciál je

$E_{mer} = E_x - E_{ref}$

teda E_x oproti štandardnej vodíkovej elektróde je potenciál

$E_x = E_{mer} + E_{ref} = 0{,}132 + 0{,}241 = 0{,}373$ V

Z Nernstovej rovnice

$E_x = E^0 + 0{,}0592 \log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$

$0{,}373 = 0{,}364 + 0{,}0592 \log[(1 - w(Fe^{2+}) / w(Fe^{2+})]$

$w(Fe^{2+}) = 0{,}413$

$w_{\%}(Fe^{2+}) = 41{,}3$

(10 b)

5. Štandardný potenciál systému Fe^{3+} / Fe^{2+} má hodnotu 0,770 V, komplexácia oboch foriem je formálne podobná

$$Fe^{2+,3+} + 6\ CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-,3-}$$

$$\beta_6(2+,3+) = [Fe(CN)_6]^{4-,3-} / \{[Fe^{2+,3+}]\ [CN^-]^6\}$$

Po dosadení do Nernstovej rovnice

$E = E^0 + 0{,}0592 \log [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$E = E^0 + 0{,}0592 \log [Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-} + 0{,}0592 \log[\ \beta_6(2+) / \beta_6(3+)\ ]$

Súčet prvého a tretieho člena v predchádzajúcom riadku je štandardný potenciál pre systém kyanoželezitan/kyanoželeznatan

Štandardný potenciál systému $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ má hodnotu 0,364 V

Rozdiel štandardných potenciálov je teda $\Delta E° = (0{,}364 - 0{,}770)$ V $= -0{,}406$ V

$\log [\ \beta_6(2+) / \beta_6(3+)\ ] = -6{,}858$

$\beta_6(3+) / \beta_6(2+) = 7{,}21.10^6$

(10 b)

Praktická časť – školské kolo

Túto úlohu vykonajte prakticky v laboratóriu. Nacvičte si pracovné operácie v oblasti analytickej chémie.

Maximálne 25 bodov = 50 pb (2 pb = 1 b)

Riešenie (pokyny) k úlohe 2 a navrhované hodnotenie (50 pb)

STANOVENIE OBSAHU SULFIDOV A SULFÁNU V ODPADOVEJ VODE

Odmerný roztok s presnou koncentráciou asi $c(I_2)$ = 0,05 mol dm^{-3}:

Príprava: 1. variant – návažok 12,7 g presublimovaného jódu a 25 g KI

Príprava: 2. variant – návažok 3,6 g jodičnanu draselného a 25 g KI

Odmerný roztok $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,05 mol dm^{-3}: 12,4 g množstvo tiosíranu sodného

Absorpčný roztok: pripravte roztok 10% NaOH (10 g) s 5 g glycerínu na 100 ml.

Aparatúra a postup:

Na obrázku v zadaní pre žiakov je naznačená možná zostava aparatúry pre túto prácu. Môžete ju upraviť podľa vašich konkrétnych možností v laboratóriu. Napríklad, trojhrdlové banky sa dajú nahradiť obyčajnými a prevŕtanou zátkou s tromi otvormi pre vstup/výstup, časť na prípravu CO_2 sa dá nahradiť Kippovým prístrojom, ako reakčná banka môže byť Erlenmayerova banka, namiesto prikvapkávacieho lievika sa môže použiť byreta, a pod.

Oxid uhličitý ako nosný plyn sa pripraví reakciou uhličitanu sodného s kyselinou sírovou. Pri uvedenom prietoku sa spotrebuje cca 1,5 dm^3 plynu, čo spolu s objemom aparatúry je približne 2,2 dm^3 plus, teda asi 1/10 mol. Rovnaká je spotreba uhličitanu sodného aj kyseliny sírovej. Oxid uhličitý reaguje v absorpčných nádobkách s NaOH, znižuje alkalitu. Obsah premývačiek musí zostať alkalický (možný je malý prídavok indikátora na kontrolu, napríklad fenolftaleín).

Prídavok 10 cm^3 kyseliny chlorovodíkovej pred reakciou s jódom môže byť väčší, ak je absorpčný roztok ešte príliš zásaditý.

Vzorku treba pripraviť ako presný roztok 0,05 mol/l Na_2S. Dávkovať 25 cm^3 do 250 cm^3 vzorky vody pre jedného súťažiaceho pre rozklad a vymývanie sulfánu,

resp. niekoľkokrát po 10 cm^3 do titračnej banky, ak sa nedá urobiť časť s vymývaním sulfánu.

Poznámka:

Lepším absorpčným prostredím je 10 % roztok octanu zinočnatého, vzniknutá zrazenina sulfidu sa filtruje cez téglik s fritou, ktorý sa celý vloží do širokohrdlovej titračnej banky. Pridá sa kyselina chlorovodíková, jód a celá banka sa titruje po prebehnutí reakcie.

Hodnotenie laboratórnej práce – najmä podľa správneho vykonávania laboratórnych operácií, pri titrovaní presného modelového roztoku je možné pridať aj hodnotenie správnosti získaných hodnôt.

príprava roztokov – váženie, práca s odmernou bankou	5 pb
– práca s pipetou,	5 pb
– práca s byretou	5 pb
– výsledky titrovania – reprodukovateľnosť	5 pb
– vedenie laboratórnych záznamov	5 pb
– výpočty na prípravu experimentu a výsledkov (postupy)	15 pb
– odpovede na položené otázky (okrem výpočtových)	10 pb

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ORGANICKEJ SYNTÉZY

Chemická olympiáda – kategória A – školský rok 2014/15
Školské kolo

Matej Žabka, Martin Putala
Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave

Maximálne 15 bodov

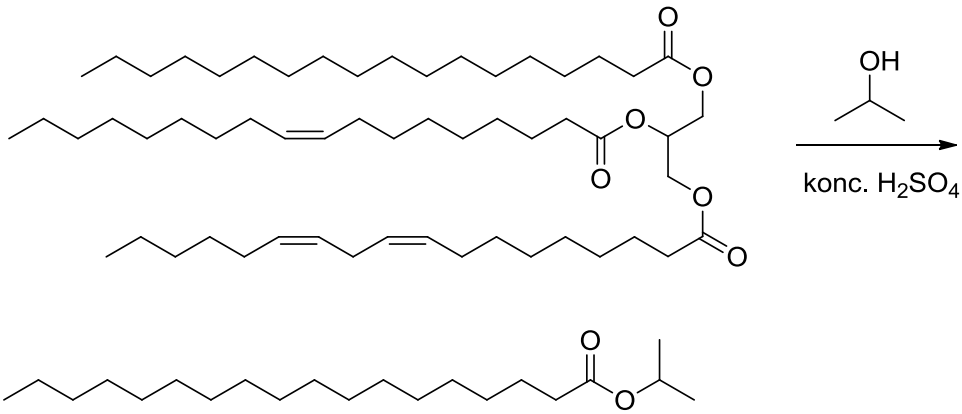
Úloha 1 (7 b)

2 b za zisk produktu (úspešnú syntézu)

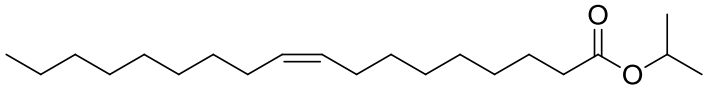
5 b 8,0-13,0 g 5 b; pod 8,0 g podľa vzorca: počet b = *m* / 1,6, zaokrúhlené na desatiny bodu; nad 13,0 g podľa vzorca: počet b = (21 – m) / 1,6 (avšak neísť do záporných bodov)

Poznámka: Reálne získaná hmotnosť produktu pri kontrolnom experimente: 10,0 g

Úloha 2 (1,4 b) (vzorec vých. látky a každého produktu po 0,2 b, názvy po 0,1 b)

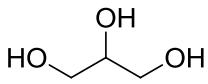


izopropylester kyseliny oktadekánovej (izopropyl-oktadekanoát / izopropyl-stearát)

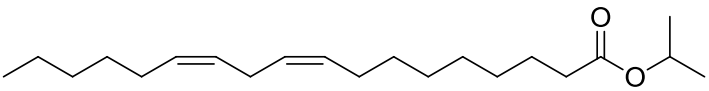


izopropylester kyseliny (*Z*)-oktadec-12-énovej (izopropyl-oleát)

+



propán-1,2,3-triol (glycerol)



izopropylester kyseliny (9*Z*,12*Z*)-oktadeka-9,12-diénovej (izopropyl-linolát)

Úloha 3 (1,0 b)

a) n(olej) = V(olej).ρ(olej) / M(olej) = 20 cm^3. 0,92 $g.cm^{-3}$ / 884 $g.mol^{-1}$ = 0,021 mol

n (i-PrOH) = V (i-PrOH) . ρ (i-PrOH)/ M (i-PrOH) =

= 8 cm^3 . 0,79 $g.cm^{-3}$ / 60 $g.mol^{-1}$ = 0,105 mol

Podľa stechiometrie reakcie treba v reakcii 3 ekvivalenty izopropylalkoholu, v uskutočnenej reakcii sa ho použilo n(i-PrOH) / n(olej) = 5 ekvivalentov; izopropylalkohol je v nadbytku. (0,4 b)

b) m (teor.) = n (olej) . M (produkt) . 3 = 0,021 mmol . 324 $g.mol^{-1}$. 3 = 20,5 g (0,3 b)

Pozn.: M (produkt) sa vzťahuje na izopropyl-oleát (jeho molárna hmotnosť zodpovedá priemernej molárnej hmotnosti vznikajúcich esterov)

c) správny výpočet experimentálneho výťažku v % (0,3 b)
(výsledok zaokrúhlený na celé číslo; pri nedostatočnom zaokrúhlení 0,2 b)

Úloha 4 (2,4 b) (6 x 0,4 b)

a) Transesterifikácia je rovnovážna reakcia, nadbytok alkoholu posúva rovnováhu k žiadanému produktu.

b) Katalyzátor. Silná kyselina aktivuje karbonylovú skupinu esteru voči nukleofilnému ataku alkoholu.

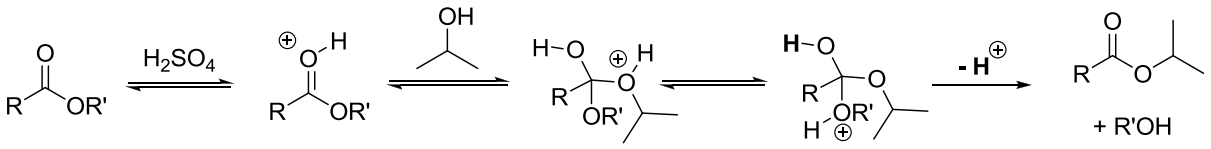
c) Po ochladení sa vytvoria dve vrstvy: spodná (glycerol) a vrchná (bionafta) z dôvodu rozdielnej hustoty a polarity jednotlivých zložiek. Glycerol ako polárna zlúčenina sa nemieša s nepolárnymi estermi. Premývaním sa odstráni kyselina sírová a nadbytok izopropylalkoholu.

d) Kahan s bionaftou je ľahšie zapáliť a udržiava si stály plameň, kahan s olejom po chvíli zhasne.

e) Pomer časov vytečenia kvapalín je približne 5:1, teda bionafta má nižšiu viskozitu.

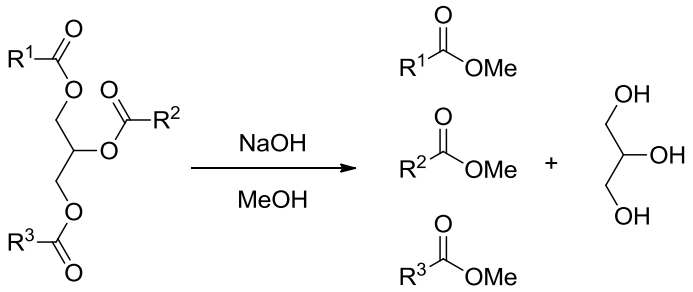
f) Po pridaní kyseliny by mohla prebehnúť elektrofilná adícia na násobné väzby nenasýtených mastných kyselín s následnou polymerizáciou, resp. oxidáciou, čo sa prejaví sčernaním zmesi.

Úloha 5 (0,8 b) (po 0,2 b za každý stupeň)



Úloha 6 (1,2 b) (3 x 0,4 b)

a)

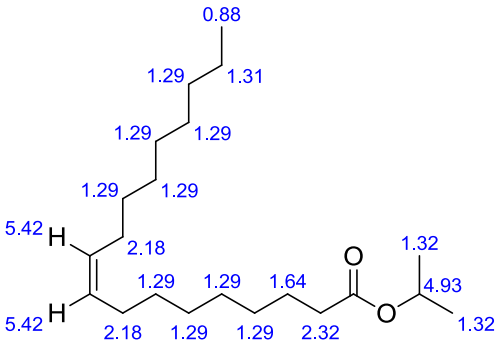


b) 95 % etanol na rozdiel od metanolu obsahuje dostatočne veľké množstvo vody, aby dochádzalo k zásaditej hydrolýze oleja a teda zmydelňovaniu.

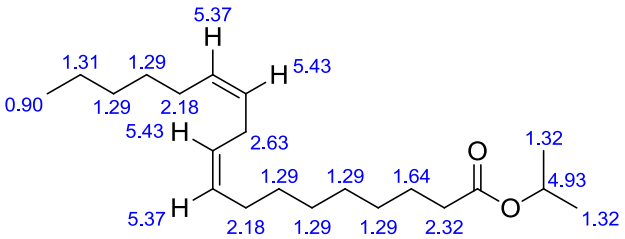
c) V prípade použitých olejov obsahujúcich voľné kyseliny by sa katalytické množstvo NaOH spotrebovalo na tvorbu sodnej soli mastnej kyseliny. (V tomto prípade sa robí acidobázická titrácia na stanovenie podielu voľných kyselín, a do transesterifikácie sa pridá vypočítaný nadbytok NaOH.) Za podmienok kyslo katalyzovanej transesterifikácie ale reagujú aj voľné mastné kyseliny za vzniku požadovaného esteru.

Úloha 7 (1,2 b) (priradenie 3 x 0,2 b, zdôvodnenie 3 x 0,2 b)

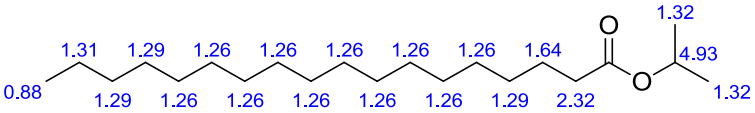
Spektrum A: izopropyl-oleát; sumárny vzorec $C_{21}H_{40}O_2$, v ^{1}H NMR spektre sú signály pre 40 vodíkov; z toho 2 patria atómom vodíka naviazaných na C=C väzbe (5,42 ppm). Celkovo má teda **A** jednu C=C väzbu.



Spektrum B: izopropyl-linolát; sumárny vzorec $C_{21}H_{38}O_2$, v ^1H NMR spektre sú signály pre 38 vodíkov; z toho 4 patria atómom vodíka naviazaným na C=C väzbe (5,45 – 5,35 ppm). Celkovo má teda **B** dve C=C väzby.



Spektrum C: izopropyl-stearát; sumárny vzorec $C_{21}H_{42}O_2$, v ^1H NMR spektre sú signály pre 42 vodíkov; ale žiadne signály pre atómy vodíka naviazané na C=C väzbe. Celkovo teda **C** nemá žiadne C=C väzby.



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 2014