RIEŠENIE PRAKTICKEJ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Krajské kolo

Pavol Tarapčík

---

73 pomocných bodov, 1 pomocný bod = 0,548 bodov
Doba riešenia : 180 minút

Stanovenie železa v rôznych oxidačných stupňoch

Autorské riešenie odpoveďového hárku:

(konkrétne čísla sú len na ilustráciu, hodnoty pri súťaži sa samozrejme líšia)

Hmotnosť KIO_3 v liekovke: m_1 = 0,4000 g

Výpočet koncentrácie KIO_3 v pripravenom roztoku:

Objem roztoku: V_1 = 500,0 cm^3

$c_1 = m_1 / (M(KIO_3 \cdot V_1) = 0{,}4000\ g / (214{,}0\ g\ mol^{-1} \cdot 0{,}5000\ dm^3)$

Koncentrácia KIO_3 : c_1 = 0,003738 mol dm^{-3}

Hmotnosť kyseliny askorbovej v liekovke: m_2 = 0,6000 g

Objem roztoku: V_2 = 500,0 cm^3

Štandardizácia roztoku kyseliny askorbovej (Ex1)

Objem štandardného KIO_3 roztoku pipetovaný na titráciu : V_3 = 10,00 cm^3

Spotreby odmerného roztoku kyseliny askorbovej:

$V_{4\text{-}1}$ = 20,05 cm^3 $V_{4\text{-}2}$ = 19,95 cm^3 $V_{4\text{-}3}$ = 25,00 cm^3

(jedna hodnota vylúčená ako odľahlá)

Akceptovaný objem: V_4 = 20,00 cm^3

Napíšte rovnice všetkých reakcií prebiehajúcich pri štandardizácii roztoku kyseliny askorbovej. Kyselina askorbová $C_6H_8O_6$ sa oxiduje na kyselinu dehydroaskorbovú $C_6H_6O_6$.

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

$$I_2 + C_6H_8O_6 \rightarrow 2I^- + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

Vypočítajte koncentráciu roztoku kyseliny askorbovej v mol dm^{-3}.

$n(KIO_3) = c_1 . V_3 = 0{,}003738$ mol dm^{-3} . 0,01000 dm^3 = $3{,}738.10^{-5}$ mol

n(Ask) = 3 . $n(KIO_3)$ = 3 . $3{,}738.10^{-5}$ mol = $1{,}121.10^{-4}$ mol

$c_2 = n$(Ask) / V_4 = $1{,}121.10^{-4}$ mol / 0,02 dm^3

Koncentrácia kyseliny askorbovej : c_2 = 0,0056075 mol dm^{-3}

Vypočítajte čistotu dodanej tuhej kyseliny askorbovej (obsah v %).

m(Ask) = $c_2 . V_2 . M$(Ask) = 0,0056075 mol dm^{-3} . 0,5000 dm^3 . 176,13 g mol^{-1} = 0,4938 g

w(%) = 100 . m(Ask) / m_2 = 100 . 0,4938 g / 0,6000 g

Obsah kyseliny askorbovej v tuhej látke: w(%) = 82,30 %

KIO_3 sa v prítomnosti prebytku KI používa aj ako základná látka na štandardizáciu roztoku HCl. Postup je podobný, ako je opísané vyššie s výnimkou, že sa do titračného roztoku nepridáva HCl.

Označte, ktorá látka/látky sa môžu v tomto prípade použiť ako indikátor) pri titrácii:

- metyloranž + $Na_2S_2O_3$ (v prebytku)

Stanovenie Fe(III) askorbimetrickou titráciou (Ex2)

Objem zásobného roztoku vzorky: V_5 = 200,0 cm^3

Pipetovaný objem roztoku vzorky: V_6 = 10,00 cm^3

Spotreby odmerného roztoku kyseliny askorbovej:

V_{7-1} = 20,00 cm^3 V_{7-2} = 20,00 cm^3 V_{7-3} = 20,00 cm^3

Akceptovaný objem: V_7 = 20,00 cm^3

Napíšte rovnice všetkých reakcií prebiehajúcich pri stanovení Fe(III). Kyselina askorbová $C_6H_8O_6$ sa oxiduje na kyselinu dehydroaskorbovú $C_6H_6O_6$.

$$2\ Fe^{3+} + C_6H_8O_6 \rightarrow 2\ Fe^{2+} + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

Vypočítajte hmotnosť Fe(III) vo vašej vzorke

n(Ask) = $V_7 . c_2$ = 0,02000 dm^3 . 0,0056075 mol dm^{-3} = $1{,}121.10^{-4}$ mol

n(Fe) = 2 . n(Ask) = 2 . $1{,}121.10^{-4}$ mol = $2{,}243.10^{-4}$ mol

Celkové n(Fe) = n(Fe) . V_5 / V_6 = $2{,}243.10^{-4}$ mol . 200,0 cm^3 / 10,00 cm^3 = $4{,}486.10^{-3}$ mol

mFe(III) = Celkové n(Fe) . M(Fe) = $4{,}486.10^{-3}$ mol . 55,85 g mol^{-1}

Hmotnosť Fe(III): m_3 = 0,2505 g

Označte, v akom prostredí vykazuje kyselina askorbová redukčné vlastnosti najvýraznejšie.

- v alkalickom

Stanovenie celkového železa komplexometrickou titráciou (Ex3)

Objem zásobného roztoku vzorky: V_5 = 100,0 cm^3

Pipetovaný objem roztoku vzorky: V_8 = 10,00 cm^3

Spotreby odmerného roztoku chelatónu 3 (EDTA):

$V_{9\text{-}1}$ = 20,00 cm^3 $V_{9\text{-}2}$ = 20,00 cm^3 $V_{9\text{-}3}$ = 20,00 cm^3

Akceptovaný objem: V_9 = 20,00 cm^3

Napíšte rovnice všetkých reakcií prebiehajúcich pri stanovení celkového Fe:

$$3\ Fe^{2+} + NO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow 3\ Fe^{3+} + NO + 2\ H_2O$$

$$Fe^{3+} + Y^{4-}\ \text{(EDTA anion)} \rightarrow FeY^-$$

$$\text{alebo}\ \ Fe^{3+} + H_2Y^{2-}\ \text{(EDTA anion)} \rightarrow FeY^- + 2\ H^+$$

Vypočítajte celkovú hmotnosť železa vo vašej vzorke.

c(EDTA) = 0,02000 mol dm^{-3} (opísať zo štítku)

n(EDTA) = c(EDTA) . V_9 = 0,02000 mol dm^{-3} . 0,02000 dm^3 = 0,0004000 mol

n(Fe) = n(EDTA) . V_5 / V_8 = 0,0004000 mol . 200,0 / 10,00 = 0,008000 mol

m_4 = n(Fe) . M(Fe) = 0,008000 mol . 55,85 g mol^{-1}

Hmotnosť Fe: m_4 = 0,4468 g

Vypočítajte hmotnosť Fe(II) vo vašej vzorke.

$m_5 = m_4 - m_3$ = 0,4468 g – 0,2505 g

Hmotnosť Fe(II): m_5 = 0,1963 g

Pri komplexometrickom stanovení Fe(III) je dôležité dodržanie acidity roztoku pri titrácii. Prečo? **Označte správne odpovede**.

- Ak je acidita príliš nízka, zráža sa $Fe(OH)_3$
- Ak je acidita príliš vysoká, netvorí sa komplex Fe(III) s kyselinou sulfosalicylovou
- Ak je acidita príliš vysoká, netvorí sa komplex Fe(III) s EDTA

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

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOHY PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Krajské kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (7 b)

Produkt po destilácii:

$m \geq 3{,}20$ g plný počet bodov
$m < 3{,}20$ g počet bodov = m x 1,5 +2,2

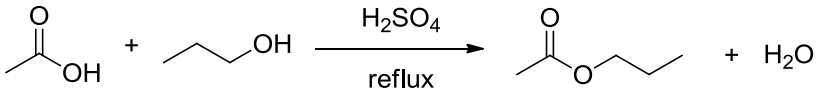
Produkt po vysušení (ak sa nedestiloval):

$m \geq 4{,}00$ g plný počet bodov
$m < 4{,}00$ g počet bodov = m x 1,2 +2,2

Poznámka: Reálne získaná hmotnosť produktu pri kontrolnom experimente: 4,3 g (po premývaní a vysušení); 3,6 g (po destilácii)

Úloha 2 (0,8 b)

Vzorec východiskových látok a produktov po 0,2 b



Úloha 3 (1,2 b)

a) n (AcOH) = (V (AcOH) . ρ (AcOH)) / M (AcOH) =
= (27,6 cm^3 . 1,05 g.cm^{-3}) / 60 g.mol^{-1} = 0,483 mol (0,2 b)

n (n-PrOH) = (V (n-PrOH) . ρ (n-PrOH)) / M (n-PrOH) =
= (9,2 cm^3 . 0,80 g.cm^{-3}) / 60 g.mol^{-1} = 0,123 mol (0,2 b)

Podľa stechiometrie reakcie sa v reakcii spotrebuje 1 ekvivalent kyseliny, v uskutočnenej reakcii sa jej použilo n (AcOH) / n (n-PrOH) = 4 ekvivalenty; kyselina je v nadbytku. (0,2 b)

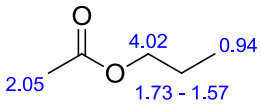
b) m (teor.) = n (n-PrOH) . M (produkt) = 0,123 mol . 102 g.mol^{-1} = 12,55 g (0,2 b)

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

d) Teplota varu produktu sa katalógoch pohybuje v rozmedzí od 99 do 102 °C. (0,2 b)

Úloha 4 (1,4 b)

a) Priradenie signálov ^{1}H NMR spektra: (4 x 0,2 b)



b) Karbonylová skupina esteru má v ^{13}C NMR posun okolo 170 ppm. (0,2 b)

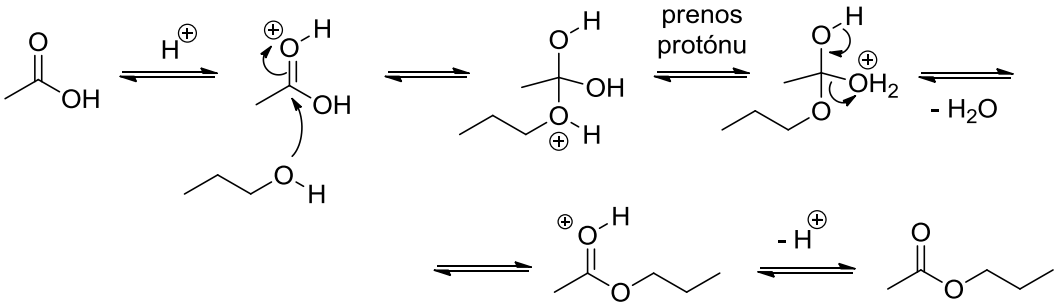
c) Charakteristické valenčné vibrácie v IČ spektre: 1750 – 1735 cm^{-1} *v*(C=O), 1300 - 1100 cm^{-1} *v*(C-O). (2 x 0,2 b)

Úloha 5 (0,6 b)

Najskôr sa premývaním s vodou odstránia vo vode rozpustné nečistoty a kyselina sírová a nadbytočná kyslina octová. (0,2 b)
Zvyškové kysliny sa ďalej neutralizujú 5 % roztokom Na_2CO_3 za vzniku CO_2 a solí rozpustných vo vode. (0,2 b)
Nakoniec sa organická vrstva premyje nasýteným roztokom NaCl, aby sa odstránila väčšia časť zvyškovej vody. (0,2 b)

Úloha 6 (1,8 b) (po b za každý stupeň)

a) Mechanizmus: (5 x 0,2 b)



b) Rovnováha sa dá posúvať nadbytkom jedného z reaktantov alebo odoberaním jedného z produktov. Najčastejšie sa posúva kontinuálnym odstraňovaním vody z reakčnej zmesi: azeotropická destilácia (napríklad chloroform ako rozpúšťadlo, ktoré tvorí azeotropickú zmes s vodou), použitie solí, ktoré vytvárajú s vodou kryštalohydráty (napríklad $MgSO_4$), molekulové sitá atď. (0,2 b)

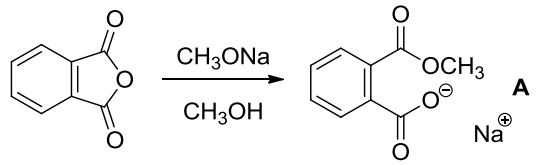
c) Keďže ide o pomalú rovnovážnu reakciu, zahrievanie zvyšuje reakčnú rýchlosť. (0,2 b)

d) Napriek tomu, že sa obyčajne používa nadbytok alkoholou, v tomto prípade sa použil nadbytok kyseliny octovej. Propán-1-ol má podobnú teplotu varu ako produkt a preto by ho nebolo možné oddeliť z reakčnej zmesi destiláciou. Preto sa použil nadbytok kyseliny, ktorý sa odstránil premývaním vodou a acidobázickou reakciou s roztokom Na_2CO_3. (0,2 b)

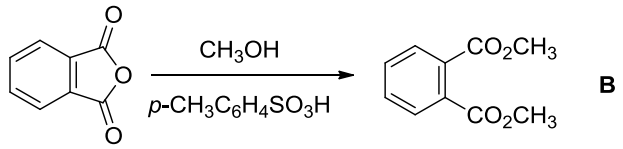
e) Kyselina sírová ako katalyzátor urýchľuje reakcie – protonizáciou aktivuje karboxylovú kyselinu voči nukleofilnému ataku alkoholu, zvyšuje teda elektrofilitu karbonylovej skupiny. (0,2 b)

Úloha 7 (1,2 b) (4 x 0,3 b)

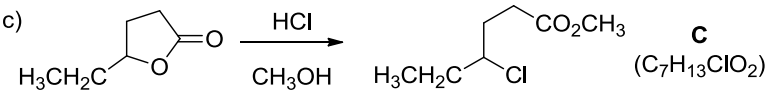
a)



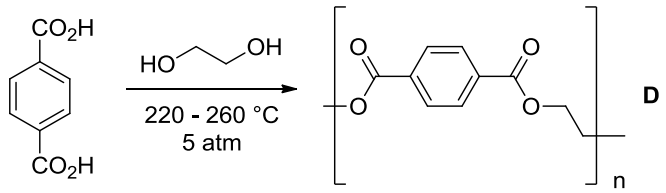
b)



c)



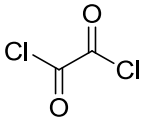
d)



poly(etylén-tereftalát) (PET)

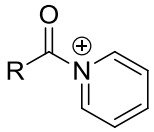
Úloha 8 (1,0 b)

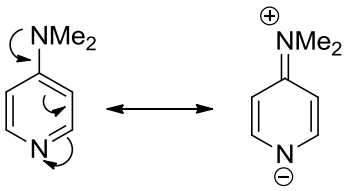
a) **E:** $SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_5, $POCl_3$,



(2 x 0,2 b)

F:



(0,2 b)

b) Lepším katalyzátorom bude 4-(dimetylamino)pyridín (DMAP, **G**), keďže je nukleofilnejší ako pyridín vďaka silnej elektróndonornej skupine. Taktiež acylpyridíniový ión je stabilizovaný práve vďaka tejto skupine. Zvýšenú nukleofilitu je možné vysvetliť rezonančnou štruktúrou: (2 x 0,2 b)