PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Domáce a školské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 100 bodov Doba riešenia: bez časového obmedzenia

Študijná časť:

Kvantitatívna analýza čisto chemickými postupmi (bez kombinácie s fyzikálnou súčasťou merania) sa robí v prevažnej miere prípadov na základe rovnovážnych chemických stavov, najmä ako odmerná analýza (odmeranie spotrebovaného množstva činidla pri chemickej reakcii). Preto je potrebné mať dôkladné vedomosti z oblasti chemických rovnováh. V príprave sa venujte najmä komplexačným reakciám, pri ktorých sa často uplatňujú zároveň aj acidobázické rovnováhy.

Praktická časť:

Pri praktickej činnosti v študijnom/školskom kole CHO sa v oblasti analytickej chémie precvičujú a zdokonaľujú najmä laboratórne činnosti súvisiace s odmernou analýzou – práca s meradlami objemu (pipeta, byreta, odmerná banka, odmerný valec). Potrebné sú tiež poznatky z oblasti merania hmotnosti, techniky práce s odmerným sklom, priebehu chemických reakcií využiteľných v tejto oblasti, spôsoboch určovania bodu ekvivalencie.

O laboratórnej práci a jej primárnych výsledkoch treba viesť dôkladný záznam. Tam patria

- prípravné výpočty,
- chemické princípy (rovnice) merania a súvisiacich javov,
- postup pri práci, pozorovania
- prehľadne usporiadané namerané hodnoty,
- spracovanie nameraných hodnôt – výpočty
- závery

Závery v kvantitatívnej oblasti sa robia na základe výpočtov, ktoré treba mať tiež podrobne a trvalo zdokumentované v pracovnom zázname (je nevhodné „mať výpočty len v kalkulačke“ a zaznamenávať len výsledok.

Odporúčaná literatúra:

M. Čakrt a spol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, Alfa, 1989.
A. Purdešová a kol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 2016.
P. Tarapčík a kol.: *Zbierka príkladov z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 1995.
S. Kotrlý, L. Šúcha: *Chemické rovnováhy v analytické chemii,* Praha SNTL, 1988.

Skriptá z Analytickej chémie I a II, Bratislava, STU, 1996, upravené do elektronickej podoby sú k dispozícii na webovej stránke Ústavu analytickej chémie FCHPT STU http://www.chtf.stuba.sk/kalch/eAC.php. Na tejto stránke je zároveň aj elektronická forma zbierky príkladov z analytickej chémie.

Úloha 1 (25 bodov) – túto úlohu riešte ako prípravnú – študijnú (**domáce kolo**)

Rovnováhy v analytickej chémii

V praktickej úlohe využijete reakcie za vzniku rozpustných chelátových komplexov. Stretnete s využitím tlmivých roztokov na úpravu podmienok pre komplexačnú reakciu. Naštudujte si tieto rovnováhy a poznatky využite pri riešení nasledujúcich príkladov. Jodometria je metóda založená na oxidačno-redukčných reakciách so širokým použitím. Naštudujte si ju.

1.1 Chelatón 3 je dihydrát disodnej soli kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (EDTA = H_4Y). Rozpustením vo vode bol pripravený roztok, ktorý mal po prídavku octanovej tlmivej acidobázickej zmesi pH = 4,5 a celkovú koncentráciu chelatónu 0,02 mol.dm^{-3}. V tomto roztoku sa vytvoria viaceré častice, ktoré môžeme považovať za produkty reakcie iónov H^+ a aniónu Y^{4-} (úplne disociovaná EDTA).

1.1a Napíšte reakcie postupnej disociácie EDTA.

1.1b Vyhľadajte v literatúre príslušné rovnovážne disociačné konštanty a napíšte matematické vzťahy vyjadrujúce tieto konštanty (koncentračné).

1.1c Vypočítajte, aké sú koncentrácie častíc každého druhu (okrem H_2O je to 9 častíc).

1.1d Ktorá z častíc vznikajúcich z EDTA bude prevládať pri pH 9,5?

1.1e Pri akom pH bude Chelatón 3 prakticky len vo forme Y^{4-}?

1.2 Vypočítajte koncentráciu voľného Mg^{2+}, v roztoku, ktorý vznikol zmiešaním rovnakých objemov roztokov 0,2 mol.dm^{-3} EDTA a 0,1 mol.dm^{-3} dusičnanu horečnatého, pričom pH bolo 9,00 (predpokladajte, že zložky tlmivej zmesi na úpravu pH neinteragovali s horečnatými iónmi).

1.3 Vypočítajte a nakreslite priebeh titračnej krivky kyseliny siričitej hydroxidom sodným, ak obe látky máte v roztokoch s koncentráciou 0,05 mol.dm^{-3}. Počiatočný objem kyseliny pri titrácii je 25 cm^3. Graf urobte v súradniciach pH vs. *V*(NaOH).

Pomôcka: Rovnovážne konštanty disociácie do prvého a druhého stupňa sú veľmi odlišné (asi 5 rádov), preto sa na sústavu dá nazerať ako na dve po sebe idúce jednosýtne slabé kyseliny, teda kyselina HA1, kde A1 je HSO_3^- a HA2, kde A2 je SO_3^{2-}. Môžu sa teda nakresliť dva grafy, ktoré sa spoja. Pre výpočty by mali potom stačiť kvadratické rovnice.

1.4 Vyriešte nasledujúce úlohy týkajúce sa jodometrických stanovení:

1.4a Uveďte chemické rovnice jodometrického stanovenia siričitanov !

1.4b Uveďte chemické rovnice stanovenia sulfidov jodometricky !

1.4c Uveďte princíp nepriameho jodometrického stanovenia kovov po ich vyzrážaní vo forme chrómanov!

1.4d V kyslých roztokoch sa jodid oxiduje kyslíkom vo vzduchu, čím sa jodometrické stanovenie stane chybným – napíšte chemické rovnice pre reakcie prebiehajúce pri tomto jave.

1.4e Vysvetlite, ako experimentálne odstránite (úprava postupu stanovenia) tento vplyv, ak vzorkou je kyslý jodidový roztok analytu?

1.4f Zdôvodnite, prečo sa škrobový indikátor do titračnej banky pri nepriamej jodometrii môže pridať len tesne pred bodom ekvivalencie a pri priamej jodometrii sa môže nachádzať v reakčnej zmesi od začiatku titrácie?

1.5 Vypočítajte koľko hmotnostných percent $Na_2S_2O_3$ a koľko hmotnostných percent Na_2SO_3 obsahuje vzorka, ktorá sa analyzovala nasledujúcim postupom:

Do návažku 0,5000 g vzorky sa pridalo 50,0 cm^3 I_2 (c = 0,1024 $mol.dm^{-3}$) a na jeho nadbytok sa spotrebovalo 31,05 cm^3 $Na_2S_2O_3$ (c = 0,09854 $mol.dm^{-3}$)? Do ďalšieho návažku 0,5000 g sa pridal formaldehyd a spotreba I_2 (c = 0,1024 $mol.dm^{-3}$) bola 19,20 cm^3.

Pomôcka na riešenie: Formaldehyd viaže prítomný siričitan, takže sa potom stanoví len obsah tiosíranu.

Úloha 2 (75 bodov) – túto úlohu vykonajte v laboratóriu (**školské kolo**)

V technológii vody sa používa pojem „tvrdosť vody“ v súvislosti s obsahom vápnika a horčíka. Vlastnosti vody závisia od obsahu v nej rozpustených zložiek. Všeobecne je známe, že pri umývaní v mäkkej vode mydlo lepšie pení, v tvrdej sa zráža a tvorí usadeniny na sanitárnom zariadení. Jednou z vlastností tvrdej vody, že sa v nej zelenina varí dlhšie (zostáva dlhšie tvrdá), čo je možno príčinou vzniku pojmu „tvrdá“ voda.

Pôvodná metóda charakterizácie vody „tvrdosťou“ bola založená na zrážaní mydla. Dnes sa presadil analytický prístup, keď sa stanovujú koncentrácie (Ca + Mg + Sr + Ba). Historicky sa tvrdosť vody vyjadrovala v rôznych krajinách rôzne, exitujú nemecké, anglické francúzske aj americké stupne tvrdosti, ktoré vyjadrujú hmotnosť nejakej chemickej zlúčeniny vápnika v definovanom objeme vody.

Vlastnosti vody v skutočnosti nie sú dané súčtom vplyvu iónov, každý z nich má svoj vlastný účinok. Napríklad pitné vody s obsahom vápnika sú chutnejšie, horčík chuť kazí, v potrubiach sa usadzujú viac vápenaté soli ako horečnaté, preto je vápnik nepríjemnou prímesou z tohto hľadiska pre technológie, horčík zas pôsobí agresívne na betón a pod. Vodu je teda lepšie charakterizovať pomocou obsahu jednotlivých zložiek.

2.1 Nájdite v literatúre definície uvedených stupňov tvrdosti vody a ich vzájomné prepočty. Zistite u vášho vodárenského podniku, aká je tvrdosť vody vo vašom vodovode.

2.2 Určte tvrdosť vzoriek vody chelatometrickou titráciou

Chemikálie: $CaCO_3$, Chelatón 3, HCl, NaOH, KOH, NH_4OH, NH_4Cl .
Indikátorové zmesi: murexid, eriochromová čerň T, metyltymolová modrá, fluorexón,

Pomôcky:
Titračné banky (Erlenmayerove banky), byreta, byretový lievik, nedielikované pipety, odmerné banky, kadičky, kvapkadlá, predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy.

a) Pripravte z uhličitanu vápenatého roztoky s obsahom vápnika s definovanou koncentráciou asi 0,02 $mol.dm^{-3}$.

Postup: do kužeľovej banky navážte presne okolo 1,00 g $CaCO_3$, pridajte 80 cm^3 destilovanej vody, po kvapkách pridávajte 4 $mol.dm^{-3}$ HCl do rozpustenia tuhej fázy a roztok povarte. Po ochladení preneste kvantitatívne do odmernej banky a doplňte po značku (500 cm^3).

b) Pripravte roztok Chelatónu 3 so známou koncentráciou asi 0,02 $mol.dm^{-3}$ z presného návažku rozpustením v deionizovanej vode a doplnením po značku v odmernej banke .

c) Pripravte pomocné roztoky: 4 $mol.dm^{-3}$ HCl, 2 $mol.dm^{-3}$ NaOH, 5 $mol.dm^{-3}$ KOH, amoniakálny pufer NH_4OH/NH_4Cl 1:1, 2 $mol.dm^{-3}$ rozpustením alebo zriedením vypočítaných množstiev chemikálií v deionizovanej vode.

d) Titrujte roztok (20 cm^3) s obsahom Ca^{2+} roztokom chelatónu.
Použite tieto indikátory:
Murexid (pH 10 upraviť 2 $mol.dm^{-3}$ NaOH) ružová → modrofialová

Eriochromčerň T (amoniakálny pufer NH_4OH/NH_4Cl 1 : 1, 2 $mol.dm^{-3}$) višňovo-červená → modrá (farebná zmena je ostrejšia v prítomnosti MgEDTA komplexu)
Metyltymolová modrá (pH sa upraví na zásadité prídavkom 2 $mol.dm^{-3}$ NaOH) modrá → sivožltá
Fluorexón (Vzorka sa zriedi asi 1 : 1 vodou pridajú sa 3 cm^3 5 $mol.dm^{-3}$ KOH a indikátor) žltozelená fluorescencia → čistá ružová
Tieto merania by mali poskytnúť rovnaký výsledok – ak Chelatón 3 nemá dostatočnú čistotu, tento experiment sa používa na jeho štandardizáciu.

e) Za predpokladu, že použitý $CaCO_3$ má potrebnú čistotu, vyjadrite % obsah Chelatónu 3 vo vašom preparáte zistený pre jednotlivé postupy (indikátory). Diskutujte o príčinách prípadných rozdielov.

2.3 Zistite tvrdosť vody (vyjadrenú v nemeckých a vo francúzskych stupňoch) v dodaných troch vzorkách vody, pričom viete, že prvá obsahuje vápenaté ióny, druhá obsahuje horečnaté ióny a tretia obsahuje aj vápenaté aj horečnaté ióny.
Postup: Podľa svojho uváženia zvoľte indikátor a úpravu acidity reakčného prostredia z Úlohy 2.2.

2.4 Navrhnite, ako by ste zistili, ktorá vzorka obsahuje jednotlivé ióny alebo ich zmes. Ako sa pri týchto stanoveniach prejaví prípadná prítomnosť stroncia alebo bária vo vode?

Poznámka: *Úloha je modelová. V reálnych vodách sa vyskytujú prímesi, ktorých vplyv pri analýze treba odstrániť, pre takúto úlohu treba mať k dispozícii napríklad trietanolamín, kyanid draselný, hydroxylamínhydrochlorid, sulfid draselný. Ak teda skúsite zistiť tvrdosť vašej vodovodnej vody, výsledky sa pre rôzne indikátory môžu líšiť, pretože vplyv prímesí nie je jednotný.*

PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – školský rok 2017/18
Domáce a školské kolo

Martin Putala, Viera Poláčková

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 120 minút

Úvod

Úlohy z organickej syntézy v praktickej časti tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na reakcie a vlastnosti karboxylových kyselín a ich derivátov.

Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti z izolácie, čistenia (ako sú extrakcia, filtrácia za zníženého a normálneho tlaku, kryštalizácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (ako sú tenkovrstvová chromatografia, NMR a IČ spektroskopia).

Odporúčaná literatúra:

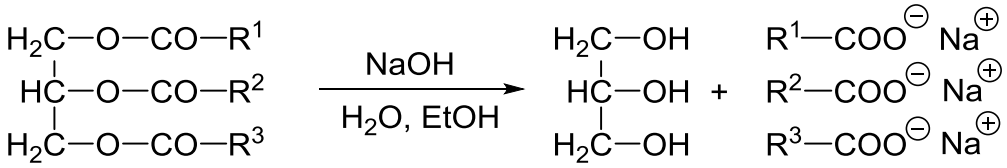
Ľubovoľná príručka praktickej organickej syntézy, napr.:

a) P. Elečko, M. Mečiarová, M.Putala, M. Sališová, J. Šraga: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, Univerzita Komenského, Bratislava, 1998.

b) P. Magdolen, M. Mečiarová, V. Poláčková, E. Veverková: *Praktikum z organickej chémie*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2016.

Príprava a vlastnosti sodných solí mastných kyselín

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť mydlo alkalickou hydrolýzou masti a pozorovať zmeny jeho vlastností v dôsledku pridania rôznych roztokov.



Materiál a pomôcky:

Kadičky 100 ml a 250 ml, odmerný valec 50 ml, banka s okrúhlym dnom 100 ml (alebo väčšia), spätný chladič, Büchnerov lievik, odsávacia banka s manžetou, sklenená tyčinka, filtračný papier, nožnice, 2 skúmavky s gumenými zátkami, stojan, hadice, svorky, lapáky, pieskový alebo olejový kúpeľ, varné kamienky (alebo magnetické miešadielko), zdroj tepla (kahan, elektrický varič alebo magnetické miešadlo so zahrievaním), ľadový kúpeľ (miska alebo kadička s ľadovou drťou), indikátorové pH papieriky, vodná výveva, ochranné okuliare, ochranné rukavice.

Chemikálie

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
bravčová masť, v plastovom tégliku	-	-
hydroxid draselný, v pôvodnej plastovej nádobe	290, 302, 314	280, 301/312/330, 303/361/353, 304/340/310, 305/351/338
chlorid sodný, komerčná kuchynská soľ	-	-
95 % etanol, v pôvodnej nádobe	225, 319	210, 280, 305/351/338, 337/313, 403/235
5 % roztok chloridu vápenatého alebo horečnatého, v označenej sklenenej fľaši	319	305/351/338
5 % roztok fosforečnanu alebo uhličitanu sodného, v označenej sklenenej fľaši	315, 319, 335	261, 305/351/338
10 % roztok kyseliny sírovej, v označenej sklenenej fľaši	314, 335	261, 280, 310, 305/351/338
destilovaná voda, v označenej stričke alebo fľaši	-	-

* - zdroj: karty bezpečnostných údajov na http://www.sigmaaldrich.com pre koncentrované látky

Výstražné upozornenia (H-vety)

H 225 Vysoko horľavá kvapalina a pary.

H 290 Môže byť korozívny pre kovy.

H 302 Škodlivý po požití.

H 314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

H 315 Dráždi kožu.

H 319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.

H 335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.

H 336 Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

P 210	Uchovávajte mimo dosahu tepla/iskier/otvoreného ohňa/horúcich povrchov. Nefajčite.
P 261	Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
P 273	Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
P 280	Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre. Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
P 310	Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
P 301/312/330	PO POŽITÍ: Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára. Vypláchnite ústa.
P 303/361/353	PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetko kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
P 304/340/310	PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
P 305/351/338	PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
P 337/313	Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
P 403/235	Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

Príprava mydla

K 2,5 g NaOH v kadičke pridajte 10 ml 95 % etanolu a 10 ml vody. Miešajte sklenenou tyčinkou do rozpustenia. Do banky s okrúhlym dnom navážte 3 g masti, prilejte pripravený roztok NaOH a pridajte varné kamienky. Na banku nasaďte spätný chladič s napojenými hadicami, opatrne zapnite chladenie vodou (s pomalým prietokom vody vzostupným smerom v chladiči). Banku zohrievajte na pieskovom (alebo olejovom) kúpeli do varu 45 minút. Zatiaľ v kadičke rozpustite 15 g NaCl v 50 ml vody. Rozpúšťanie soli môžete urýchliť opatrným zahriatím kadičky so zmesou, potom ju však musíte ochladiť v ľadovom kúpeli. Banku s reakčnou zmesou po skončení reakcie nechajte vychladnúť a reakčnú zmes potom naraz vylejte do pripraveného studeného roztoku soli. Intenzívne miešajte tyčinkou niekoľko minút, pokiaľ vypadáva produkt. Z filtračného papiera vystrihnite krúžok do Büchnerovho lievika tak, aby filtračný papier zakrýval všetky otvory v ploche lievika, ale aby sa nedotýkal jeho bočných stien. Filtračný papier zvlhčite a zľahka prisajte filtračný papier pripojením vodnej vývevy na odsávačku. Vyzrážané mydlo odsajte cez Büchnerov lievik, vyberte varné kamienky a zvyšok na filtri premyte malým

množstvom ľadovej vody. Produkt vyklopte na filtračný papier a nechajte voľne sušiť pri laboratórnej teplote.

Sledovanie vlastností mydla

0,5 g mokrého mydla rozpustite v 25 ml destilovanej vody.

1) *Vplyv vápenatých a horečnatých solí*

Do skúmavky dajte 5 ml roztoku mydla a dobre pretrepte. Potom pridajte 3 kvapky 5 % roztoku $CaCl_2$ alebo $MgCl_2$, opäť dobre pretrepte a nechajte postáť. Potom pridajte 0,3 g Na_3PO_4 alebo Na_2CO_3, znovu dobre pretrepte a nechajte postáť. Sledujte vplyv jednotlivých prímesí na tvorbu peny, jej stálosť a tuhosť.

2) *Vplyv zriedenej kyseliny*

Do skúmavky dajte 5 ml roztoku mydla a dobre pretrepte. Potom pridajte zriedenú H_2SO_4 až do kyslej reakcie na indikátorový papierik (pH = 5). Dobre pretrepte a pozorujte zmenu vlastností v porovnaní s roztokom samotného mydla.

Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Pri práci používajte tiež ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: A_r(C) = 12, A_r(H) = 1, A_r(O) = 16, A_r(Na) = 23.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Úloha 1 (10 b)

Odovzdajte mydlo na dosušenie (hodnotí sa výťažok).

Úloha 2 (0,5 b)

Vypočítajte teoretický výťažok mydla, ak by $R^1 = R^2 = R^3 = C_{17}H_{35}$. Výsledok uveďte s presnosťou primeranou presnosti váženia.

Úloha 3 (1,5 b)

Napíšte rovnice pozorovaných reakcií mydla

a) s chloridom vápenatým alebo horečnatým,

b) následnej reakcie s fosforečnanom alebo uhličitanom sodným,

c) s kyselinou sírovou.

Svoje pozorovanie vždy stručne vysvetlite.

Úloha 4 (0,5 b)

Znázornite vzájomnú orientáciu molekúl mydla vo vodnom roztoku a stručne objasnite, na základe čoho mydlo rozpúšťa nepolárne nečistoty (podstatu pracieho účinku mydla).

Úloha 5 (1 b)

Kyselina olejová $C_{17}H_{33}COOH$ tvorí podstatnú zložku rastlinných olejov. Napíšte, akým chemickým procesom ju viete premeniť na kyselinu stearovú. Pomenujte obe kyseliny substitučným systémovým názvom.

Úloha 6 (1 b)

Základný člen homologického radu dikarboxylových kyselín je kyselina šťaveľová. Jej zahrievaním sa uvoľňuje plyn, ktorý zakaľuje roztok vápennej vody. Pri dlhšom zavádzaní produktov rozkladu dochádza k vyčíreniu roztoku vápennej vody. Napíšte chemickú reakciu tepelného rozkladu kyseliny a vysvetlite popísané javy.

Úloha 7 (0,5 b)

Tvorba miciel s hydrofóbnym jadrom vysvetľuje čistiaci účinok mydiel. Nakreslite micelu s hydrofilným jadrom. V akom prostredí očakávate ich tvorbu.

Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., doc. RNDr. Martin Putala, PhD., Viera Poláčková

Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen PhD.

Slovenská komisia chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017