RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Krajské kolo

Pavol Tarapčík

Úloha: Stanovenie zložiek a výpočet pH tlmivých roztokov

Pokyny pre hodnotenie v odpoveďovom hárku a autorské riešenie:

1. Hodnotenie titračných experimentov sa robí len podľa odmeraných objemov:

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

3a) Opakovanie titrácií (= presnosť experimentu) :
2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní 0,2 ml = 3 b
2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní 0,4 ml = 2 b
2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní 0,6 ml = 1 b
1 výsledok = 0,5 b

3b) Správnosť (= správnosť nameraných hodnôt)

Stupnica podľa zhody s "master" hodnotou

A) do 2 % = 10 pb	4 % = 8 pb	6 % = 6 pb	8 % = 4 pb	10 % = 2 pb
B) do 4 % = 10 pb	8 % = 8 pb	6 % = 12 pb	8 % = 16 pb	20 % = 2 pb

Hodnotí sa titrácia v Kroku 1 vzorka 1 na tymolftaleín podľa stupnice A.
Hodnotí sa titrácia v Kroku 2 vzorka 1 rozdiel spotrieb na metyloranž a na tymolftaleín podľa stupnice B
Hodnotí sa titrácia v Kroku 1 vzorka 2 na metyloranž podľa stupnice A
Hodnotí sa titrácia v Kroku 1 vzorka 2 na tymolftaleín podľa stupnice B.

4. Hodnota zisteného pH po výpočte nie je potrebná, hodnotené sú už stitrované množstvá. body sú za výpočet.

5. Body prideliť za riešenie/výpočet uvedený vo vzorovom riešení, alebo za obdobné správne riešenie.

Body sú za titrácie a pozorovanie 75,5 % (z toho asi 90 % za kvalitu práce pri titrácii), výpočtové spracovanie asi 16,5 %. Zvyšok 8 % vedomosti o chemickej podstate.

Odpoveďový hárok - autorské riešenie úloh so simulovanými hodnotami

Z nameraných výsledkov určte – aké zložky obsahuje roztok, aké sú ich koncentrácie a určite pH dodaného (tlmivého) roztoku. Podľa skutočného zloženia vzoriek môžu niektoré časti tabuliek experimentálnych hodnôt zostať nevyplnené

Krok 1 vzorka 1

Č. titrácie	sfarbenie1 po pridaní MO	sfarbenie2 po pridaní TF	spotreba NaOH do 1. zmeny	zmena sfarbenia	spotreba NaOH do 2. zmeny	zmena sfarbenia
1	*žltá*	*žltá*	*10,7*	*postreh-nuteľná zelená* **0,5 pb**	-	
2			10,6		-	
3			10,65		-	
	0,5 pb	***0,5 pb***			-	
Akceptovaná hodnota spotreby			*10,65 ml*	***max 13 pb***	-	

Krok 2 vzorka 1

Č. titrácie	sfarbenie1 po pridaní HCl	spotreba NaOH do 1. zmeny	zmena sfarbenia	spotreba NaOH do 2. zmeny	zmena sfarbenia
1	*červená*	*1,1*	*žltá – ako dodaný porovnávací roztok* ***0,5 pb***	*18,8*	*postreh-nuteľná zelená* ***0,5 pb***
2		*1,15*		*18,95*	
3	***0,5 pb***	*1,5*		*19,3*	

max 13 pb *za objem získaný ako rozdiel piateho a tretieho stĺpca*

Krok 1 vzorka 2

Č. titrácie	sfarbenie1 po pridaní MO	sfarbenie2 po pridaní TF	spotreba NaOH do 1. zmeny	zmena sfarbenia	spotreba NaOH do 2. zmeny	zmena sfarbenia
1	*červená*	*červená*	*7,8*	*žltá – ako dodaný porovnávací roztok* ***0,5 pb***	*23,5*	*postreh-nuteľná zelená* ***0,5 pb***
2			*7,95*		*23,9*	
3			*7,85*		*23,6*	
	0,5 pb	***0,5 pb***				
Akceptovaná hodnota spotreby			*7,87 ml*	***max 13 pb***	*23,67 ml*	***max 13 pb***

Krok 2 vzorka 2

Č. titrácie	sfarbenie1	spotreba NaOH do 1. zmeny	zmena sfarbenia	spotreba NaOH do 2. zmeny	zmena sfarbenia
		-		-	
		-		-	
		-		-	

Tabuľka sumárnych výsledkov

Zložky Vzorky 1	koncentrácia		Zložky Vzorky 2	koncentrácia	
Silná kyselina	*0*	***0,25 pb***	Silná kyselina	*0*	***0,25 pb***
H_3PO_4	*0*	***0,25 pb***	H_3PO_4	*0,5655 mol/l*	***0,25 pb***
NaH_2PO_4	*0,7655 mol/l*	***0,25 pb***	NaH_2PO_4	*0,5703 mol/l*	***0,25 pb***
Na_2HPO_4	*0,5118 mol/l*	***0,25 pb***	Na_2HPO_4	*0*	***0,25 pb***
Na_3PO_4	*0*	***0,25 pb***	Na_3PO_4	*0*	***0,25 pb***
pH roztoku:	*7,03*	***0,25 pb***	pH roztoku:	*2,15*	***0,25 pb***

Ak zložka vo vzorke nie je prítomná, vložte do tabuľky hodnotu „0“.
Ak je zložka prítomná v koncentrácii nezistiteľnej daným postupom, vložte hodnotu „>0“

Zdôvodnite vaše odpovede:

1. Vysvetlite, ako ste zistili prítomnosť/neprítomnosť ďalšej silnej kyseliny?

V prítomnosti silnej kyseliny s koncentráciami nad 0,001 mol/l bude roztok metyloranže červeno sfarbený. Spotreba do zmeny sfarbenia na metyloranž by bola väčšia ako spotreba pri titrácii od zmeny sfarbenia metyloranže po zmenu sfarbenia tymolftaleínu ***1 pb***

2. Vysvetlite, ako ste zistili prítomnosť/neprítomnosť H_3PO_4?

2a. V prítomnosti len kyseliny fosforečnej bude roztok metyloranže červeno sfarbený. Spotreba do zmeny sfarbenia na metyloranž bude rovnaká ako spotreba pri titrácii od zmeny sfarbenia metyloranže po zmenu sfarbenia tymolftaleínu. ***1 pb***

2b V prítomnosti kyseliny fosforečnej a dihydrogenfosforečnanu sodného bude roztok metyloranže červeno sfarbený. Spotreba do zmeny sfarbenia na metyloranž by bola menšia ako spotreba pri titrácii od zmeny sfarbenia metyloranže po zmenu sfarbenia tymolftaleínu. ***1 pb***

3. Vysvetlite, ako ste zistili prítomnosť/neprítomnosť a koncentráciu dihydrogenfosfátov v roztoku?

Dihydrogenfosforečnan môže byť v zmesi s kyselinou fosforečnou – platí uvedené v odseku 2b, alebo ako zmes s hydrogenfosforečnanom. V tom prípade bude roztok pred titráciou v Kroku 1 žltý (zásaditá metyloranž a bezfarebný tymolftaleín) a titrácia do zmeny tymolftaleínu poskytne jeho množstvo – stitruje sa na hydrogenfosforečnan. ***1 pb***

4. Vysvetlite, ako ste zistili prítomnosť/neprítomnosť a koncentráciu hydrogenfosfátov v roztoku?

Okyslením vzorky sa všetky fosfáty premenia na kyselinu fosforečnú, titrovaním na metyloranž sa stitruje silná kyselina a kyselina fosforečná na dihydrogenfosforečnan a následne po zmenu tymolftaleínu sa titruje dihydrogenfosforečnan zodpopvedajúci celkovému obsahu fosfátov. ***1 pb***

5. Aké zložky môže obsahovať vzorka, ak je po pridaní indikátorov (Krok 1) sfarbená dozelena?

Zelené sfarbenie po pridaní indikátorov v Kroku 1 znamená, že roztok je tak zásaditý, že obsahuje hydrogenfosforečnan alebo hydrogenfosforečnan v zmesi s fosforečnanom alebo fosforečnan a inú silnú zásadu. Presnejšie zloženie sa daným postupom nedá rozlíšiť ***1 pb***

Výpočty zloženia:

Vzorka 1

1. Zložka 1 - NaH_2PO_4

*n1 = V1 * c(NaOH)*

*= 10,65 * 0,3594 = 0,003828 mol* **1 pb**

2. Zložka 1+2 - NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4

Spotreba od 1. stupňa po 2. stupeň (V5)

18,8 ml – 1,1 ml = 17,7 ml

18,95 ml – 1,15 ml = 17,8 ml

19,3 ml – 1,5 ml = 17,8 ml

akceptovaná hodnota (priemer) = 17,77 ml **1 pb**

*n2 = V5 * c(NaOH)*

*= 17,77 * 0,3594 = 0,006287 mol* **1 pb**

3. Zložka 2 - Na_2HPO_4

n3 = n2 – n1 = 0,002559 mol **1 pb**

Vzorka 2

1. Zložka 1 – H_3PO_4

*n1 = V1 * c(NaOH) = 7,87 * 0,3594 = 0,002827 mol* **1 pb**

2. Zložka 1+2 - H_3PO_4 + NaH_2PO_4

Spotreba od 1. stupňa po 2. stupeň

V3 = V2 – V1 = 23,67 – 7,87 = 15,8 ml **1 pb**

*n2 = V2 * c(NaOH)*

*= 15,8 * 0,3594 = 0,005679 mol* **1 pb**

3. Zložka 2 - Na_2HPO_4

n3 = n2 – n1 = 0,002851 mol **1 pb**

Koncentrácie sa získajú delením hodnôt n1 a n3 pipetovaným objemom.

Výpočty pH roztokov:

Vzorka 1

n3/n2 = 0,002559 mol/0,003828 mol = 0,6685

$pH = pK_2 + \log(n3/n2) = 7,20 + \log(0,6685) = 7,20 – 0,175 = 7,025$ **1 pb**

Vzorka 2

n3/n2 = 0,002851 mol/0,002827 mol = 1,0085

$pH = pK_1 + \log(n3/n2) = 2,15 + \log(1,0085) = 2,15 + 0,00367 = 2,154$ **1 pb**

(Ak súťažiaci požiada o vzorec na výpočet pH, za túto časť výpočtov dostane len polovičné hodnotenie – vzorec poskytnúť vo forme $pH = pK_i + \log[n(H_{3-i}PO_4)/n(H_{4-i}PO_4)2]$.)

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda - kategória A - šk. rok 2017/2018
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (8 b)

Výťažok reakcie 97 % = 740 mg

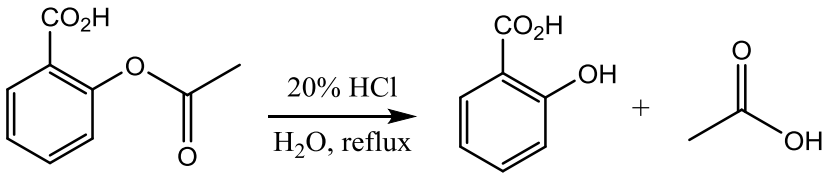
Bodovanie: 700 – 770 mg ....8 b

≤ 700 mg.....1b + (m/700) x 7b

Úloha 2 (0,5 b)

m (produkt) = *n*(produkt) x *M* (produkt) = *n*(vých. lat.) x *M*(produkt) = *m*(vých. lát.) x *M*(produkt) / *M*(vých.lát.) = (1,00 g x 138 g/mol) / 180 g/mol = 0,767 g (= 767 mg)

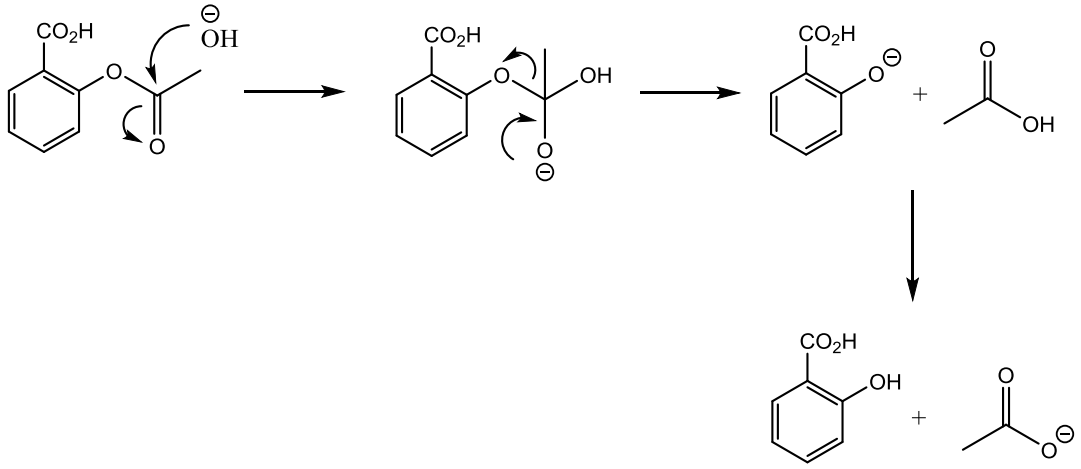
Úloha 3 (1 b schéma = 4 x 0,15 b vých. látka, produkt 1,2, podmienky + 0,4 b názov)



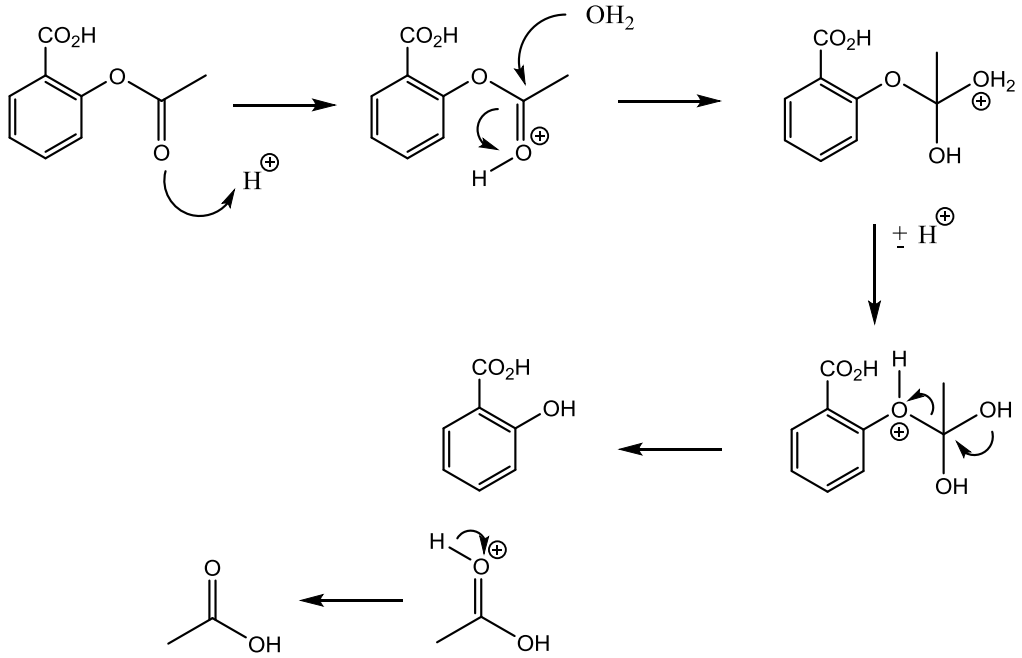
Kyselina 2-hydroxybenzoová

Úloha 4 (1,2 b)

Bázická hydrolýza (0,45 b = 3 x 0,15 b)

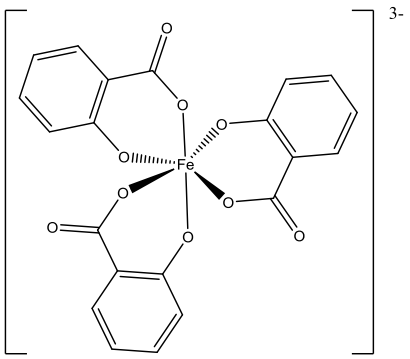


Kyslá hydrolýza (0,75 b = 5 x 0,15 b)



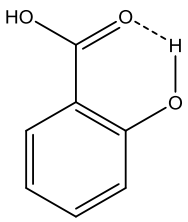
Úloha 5 (1 b)

$Fe^{3+} + C_7H_6O_3 \longrightarrow [Fe(C_7H_4O_3)_3]^{3-} + 6\ H^+$ (0,25 b)



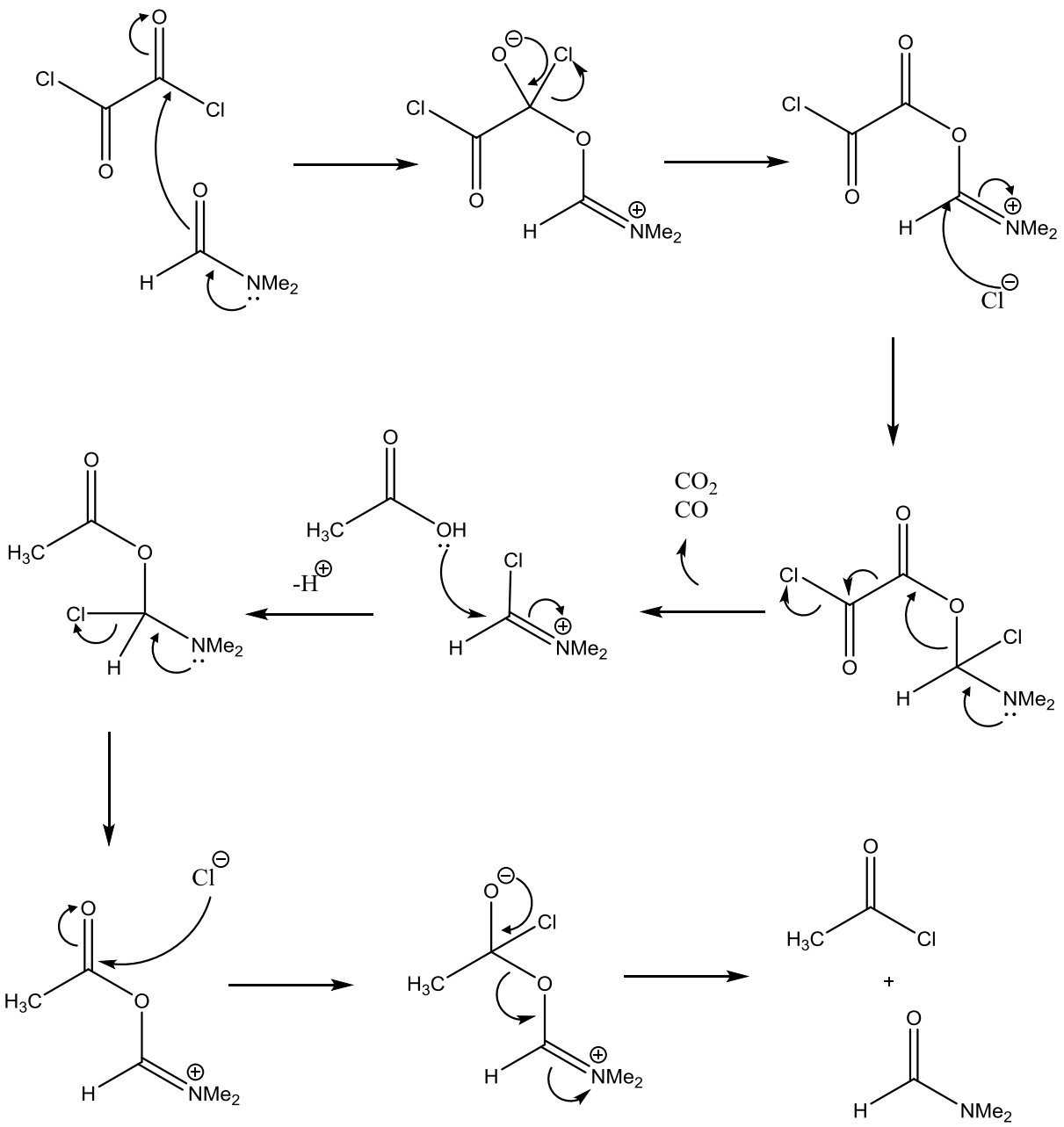
(0,75 b)

Úloha 6 (0,5 b)



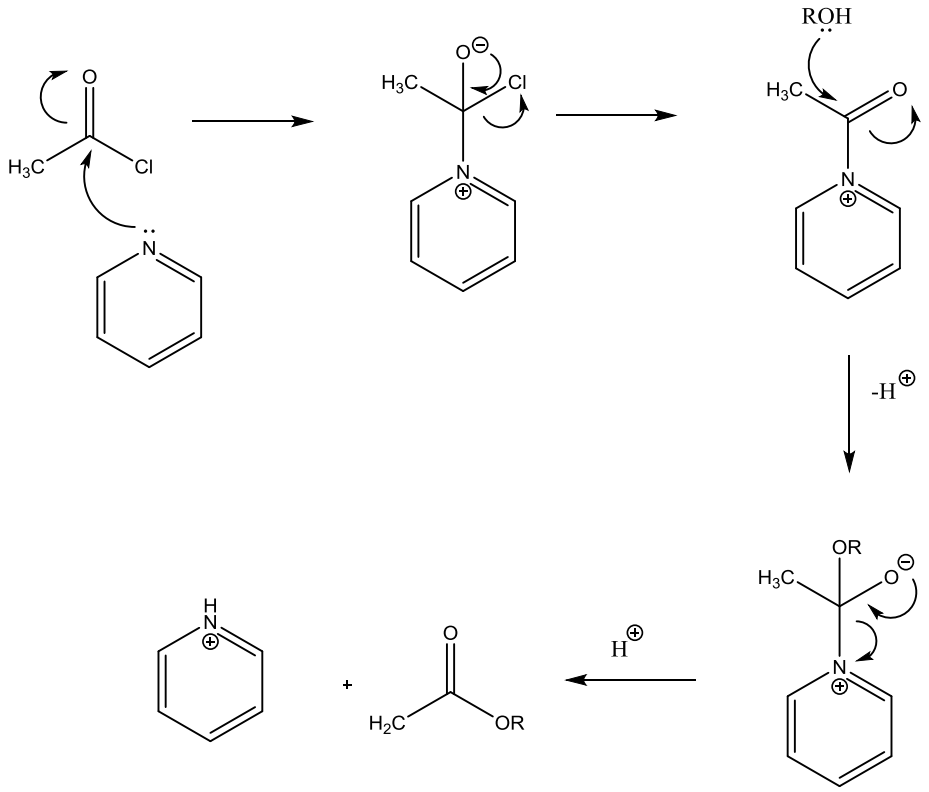
Nezvyčajne vysoký chemický posun je spôsobný vodíkovou väzbou, ktorá vzniká s karboxylovou kyselinou v *orto*-polohe, pričom dochádza k väčšiemu odtieneniu daného vodíka. (0,5 b)

Úloha 7 (1,7 b = 8 x 0,15 b +0,5 b produkt)



Úloha 8 (1,1 b = 4 x 0,15b mechanizmus + 0,5 b odôvodnenie)

Pyridín v tejto reakcii slúži ako tzv. nukleofilný katalyzátor. Keďže je lepším nukleofilom ako samotný alkohol, reaguje s acyl chloridom prednostne, pričom vzniká intermediát, ktorý je reaktívnejší ako acyl chlorid a následne prebehne nukleofilná acylová substitúcia s alkoholom za vzniku esteru.



Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Samuel Andrejčák, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.
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 2018