

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2020/21

Kategória A

Domáce a školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE PRAKTICKEJ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Domáce a školské kolo

Jozef Sochr

Pomôcka pre učiteľov a hodnotenie

25 bodov (135 pb)

Potrebné chemikálie s označením klasifikácie rizikových vlastností GHS

Chelatón III (EDTA, $M = 372,24 \text{ g/mol}$), tuhý

H332 Škodlivý pri vdýchnutí

H373 Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii

H412 Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami

Schwarzenbachov tlmivý roztok ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$)

NH_3 , koncentrovaný roztok

H280 Obsahuje plyn pod tlakom, pri zahriatí môže vybuchnúť

H331 Toxický pri vdýchnutí

H410 Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami

H221 Horľavý plyn

H314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí

NH_4Cl , tuhý

H302 Škodlivý pri požití

H319 Spôsobuje vážne podráždenie očí

NaOH , roztok (pH 10),

H 290 Môže byť korozívny pre kovy

H314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí

Indikátor eriochrómová čerň T, tuhá zmes indikátor: NaCl (1:100)

H319 Spôsobuje vážne podráždenie očí

H411 Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami

Indikátor murexid, tuhá zmes indikátor: NaCl (1:100)

Nemá bezpečnostné kritériá

Vypočítané množstvo chelatónu III v úlohe 2 asi 1,8612 g

Vzorka a možné varianty realizácie podľa materiálnych podmienok

Ionex: približne 60 cm³ napučaného ionexu

Varianta. Silne kyslý katex

Znečistený kyslý katex s rôznym stupňom znečistenia

Silne bázický anex

Znečistený bázický anex s rôznym stupňom znečistenia

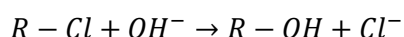
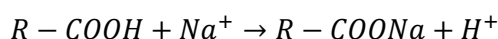
Vzorka vody: Vzorka vody z vodovodu (v prípade vedomosti o obsahu vápenatých a horečnatých solí (tvrdá až veľmi tvrdá voda), prípadne mäkkej vody môže byť modelový roztok s koncentráciou cca 2,5 mmol Ca²⁺/dm³ a cca 1,5 mmol Mg²⁺/dm³. Vzorku vody umiestniť do digestora.

Hodnotenie:

Úloha 1: Ionexy, chelátometria

Úloha/otázka 1a: Opíšte ionex, katex a anex. Uveďte, aké známe funkčné skupiny majú ionexy a napíšte jednoduchú reakciu výmeny akéhokoľvek iónu pre katex a anex. (opis a delenie 0,4 pb, obe reakcie 0,4 pb)

Ionexy sú makromolekulové, polymérne iónomeniče s funkčnými skupinami na povrchu, ktoré vymieňajú opačne nabité ióny. Delia sa na katexy a anexy. Katex (napríklad sulfónová alebo karboxylová skupina) má vo vodnom prostredí záporný náboj a zadržiava katióny. Anex (napríklad aminoskupina) má vo vodnom prostredí kladný náboj a zadržiava anióny.



Úloha/otázka 1b: Vysvetlite pojem kapacita ionexu a opíšte analytický postup, ktorým je možné kapacitu ionexu stanoviť. (opis kapacity 0,4 pb, postup 0,4 pb)

Celková kapacita ionexu je udávaná ako teoretické látkové množstvo funkčných skupín na jednotku hmotnosti ionexu prepočítaných na jednomocné ióny, ktoré je ionex schopný vymeniť. Možné je určiť iba výmennú kapacitu ionexu a jednoduchým spôsobom. Ionex o presne známej hmotnosti sa prevedie do niektorého cyklu (napr. z H⁺, OH⁻), a cez ionex sa nechá pretekať roztok s iným iónom, ktorý sa vymení. Dôležité je, aby sa použil roztok s vyššou koncentráciou, aby sa vymenili všetky ióny viazané v skelete ionexu. Tým sa vytlesní ekvivalentné množstvo kyseliny/zásady, ktoré je možné stanoviť acidobázickými titračnými metódami. Nie je vylúčené využitie aj iných titračných metód (zrážacích, komplexačných) v závislosti od vymieňaných iónov.

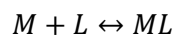
Úloha/otázka 1c: Vysvetlite pojem cyklus ionexu a opíšte, ako pripravíte ionex v H⁺-cykle, resp. v Cl⁻-cykle. (opis cyklu 0,4 pb, postup 0,4 pb)

Cyklus je chemický „stav“ ionexu. Napr. ak je katex v H⁺ cykle, všetky funkčné skupiny katexu majú zachytené H⁺ ióny. Alebo ak funkčné skupiny obsahujú napr. meďnaté katióny, katex sa nachádza v Cu²⁺-cykle.

Ionexom umiestneným v kolónke sa nechá pretekať roztok s príslušným iónom, ktorý chceme naviazať na funkčné skupiny (napríklad roztokom kyseliny, ak chceme získať H⁺-cyklus). Následne sa ionex premýva vodou do negatívnej reakcie na prítomnosť vytesneného iónu.

Úloha/otázka 1d: Opíšte komplexotvorné titračné metódy. Napíšte vzorovú chemickú reakciu tvorby komplexu a definujte konštantu stability. (opis 0,4 pb, reakcia 0,1 pb, konštantu stability 0,1 pb)

Do komplexotvorných titračných metód sa zaraďujú dve metódy a síce chelátometria a merkurimetria. V prípade merkurimetrie je to reakcia medzi ortuťnatým katiónom a komplexujúcimi aniónmi (hlavne halogenidov), v prípade chelátometrie je to reakcia medzi katiónom kovu (M) a chelatónom (L) ako ligandom.



Vznikajúci komplex má príslušnú konštantu stability β_{ML} , ktorá je definovaná ako:

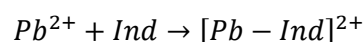
$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M] \times [L]}$$

a je silne závislá od pH prostredia

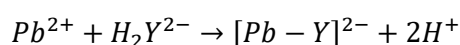
Úloha/otázka 1e: Opíšte metalochrómny indikátor. Napíšte všetky chemické reakcie v chronologickom poradí počas titrácie katiónov (napr. olovnatých) pri titrácii s chelatónom III a indikátorom. (opis indikátora 0,2 pb, reakcie 0,6 pb, chronológia 0,2 pb)

Metalochrómny indikátor je látka, ktorá sa správa ako ligand, ktorý vytvára s katiónom kovu menej stabilný komplex [Kov-Indikátor] ako [Kov-Chelátón].

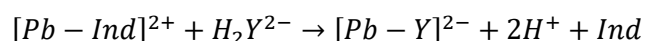
Po pridaní indikátora sa vytvorí komplex [Pb-Indikátor]²⁺ a časť olovnatých katiónov ostáva neviazaná:



Neviazané olovnaté katióny sa po prídavku chelátónu viažu do komplexu:



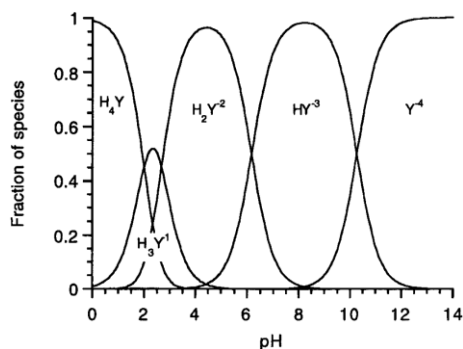
V bode ekvivalencie chelátón „vytrhne“ olovnatý katión z menej stabilného komplexu [Pb-Indikátor]²⁺ a vytesní Indikátor ako samotný ligand.



Úloha/otázka 1f: V chemických tabuľkách, alebo na internete vyhľadajte konštanty stability komplexov Bi^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} s chelatónom III. (každý údaj 0,1 pb; exponenciálny alebo logaritmický údaj)

katión	K_{ML}	β_{ML}
Bi^{3+}	$7,9 \cdot 10^{27}$	27,90
Pb^{2+}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70

Úloha/otázka 1g: Chelátón III (kyselina etyléndiamíntetraoctová, EDTA) je slabá organická kyselina s nasledovnými disociačnými konštantami $K_1 = 1,02 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6,92 \cdot 10^{-7}$ a $K_4 = 5,50 \cdot 10^{-11}$. Zostrojte distribučný diagram pre jednotlivé disociačné stupne chelátónu III ako funkciu pH. (1 pb)



Úloha/otázka 1h: Chelátometrické stanovenie olovnatých katiónov je potrebné realizovať v médiu s hodnotou pH približne 5,5. Opíšte, čo by sa stalo, ak:

- by bol pri titrácii použitý tlmivý roztok s hodnotou pH približne 5,5 a s nízkou tlmivou kapacitou,
 - by hodnota pH média bola výrazne nižšia,
 - by hodnota pH média bola výrazne vyššia. (každé 0,2 pb, max 0,6 pb)
- Chelatonát olovnatý by najskôr vznikol, ale po strate tlmiacej schopnosti tlmivého roztoku, vylučovaný H^+ katión začne okysľovať zmes a chelatonát sa rozpadne.
 - Komplex nevznikne
 - Komplex vznikne, ale pri vyššom pH média môže dôjsť k tvorbe zrazenín hydroxidov olova.

Úloha/otázka 1i: Rozhodnite, či je možné chelátometricky stanoviť koncentrácie jednotlivých katiónov kovov v zmesnej vzorke (napr. zliatin), ak ich chelátové komplexy vznikajú pri rovnakej hodnote pH média. Ak áno, ako? (0,4 pb)

Áno, niektoré kovy je možné maskovať a demaskovať niektorými chemickými reakciami a nedochádza k ich viazaniu s chelatónom.

Úloha 2: Identifikácia ionexu

Ionex je polymérny materiál s aktívnymi miestami schopný vymieňať ióny medzi analyzovaným roztokom a funkčnou skupinou ionexu. Uplatnenie ionexov v praxi je významné pri príprave deionizovanej vody pre laboratórne práce. Vaším predmetom skúmania bude vzorka ionexu, ktorý môže byť katexom alebo anexom. Zároveň analyzovaný ionex môže byť v stave ako nové plnivo do komerčných zariadení na predaj zákazníkovi, alebo ako použitý materiál s rôznym stupňom opotrebovania od spotrebiteľa, pripraveného na recykláciu. Vašou úlohou bude zistiť mieru opotrebovania (nový/znehodnotený) a typ ionexu pomocou titrácie (katex/anex).

Laboratórne zariadenie:

odmerné banky: 1x 250 cm³, 1x 200 cm³

titračné banky: 3x 250 cm³; kadičky: 250 cm³, 3x 50 až 100 cm³

pipeta nedielikovaná: 100 cm³; byreta 25 cm³, stojan a držiak na byretu

odmerný valec 10 cm³, 50 cm³

nuč (S1), byretový lievik, kvapkadlo, hodinové sklíčka, sklená tyčinka, strička s vodou, lyžičky

filtračný papier (nastrihané kúsky), pipetovací balónik, prúžky všeobecného indikátora

Chemikálie a roztoky:

tuhá disodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (p.a)

indikátor eriochrómová čerň T, murexid

Schwarzenbachov tlmivý roztok (pH 10), roztok NaOH s hodnotou pH 12

vzorka vody v digestóriu, destilovaná/deionizovaná voda, vzorka neznámeho ionexu

Postup:

1) Príprava roztoku chelátónu III (0,02 mol/l)

Vypočítajte hmotnosť chelátónu III potrebného na prípravu 250 cm³ odmerného roztoku s koncentráciou 0,02 mol/dm³. Odvážte chelátón III v požadovanom množstve (hmotnosť m_0) a rozpúšťajte v malom podiele destilovanej, resp. deionizovanej vody v kadičke. Chelátón III je ťažko rozpustný v studenej vode, preto kadičku zahrejte do rozpustenia nad kahanom/elektrickým varičom, prípadne použite zohriatu vodu. Rozpustený chelátón kvantitatívne preneste do odmernej banky a doplňte po rysku studenou vodou. Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelátónu III v odmernej banke.

Poznámka: Pred dopĺňaním vytemperujte roztok a odmernú banku na laboratórnu teplotu.

(výpočet teoretického množstva 1 pb, výpočet presnej koncentrácie chelátónu III 1 pb)

2) Stanovenie celkovej tvrdosti vody

Do titračnej banky pipetujte 100 cm³ dostupnej vzorky vody umiestnenej v digestore, pridajte 10 cm³ Schwarzenbachovho tlmivého roztoku a na špičku lyžičky indikátor eriochrómovú čerň T. Titrujte odmerným roztokom chelátónu III do farebnej zmeny zmesi (spotreba V_1). Do ďalšej titračnej banky pipetujte rovnaký podiel vzorky 100 cm³, pridajte 10 cm³ roztoku NaOH (pH 12) a na špičku lyžičky indikátor murexid. Titrujte odmerným roztokom chelátónu III (spotreba V_2). Obe titrácie opakujte podľa potreby viackrát. Vypočítajte obsah vápnika a horčíka vo vzorke vody a určte celkovú tvrdosť vody.

Presnosť pri titráciách (opakovateľnosť výsledkov), podľa maximálneho intervalu spotrieb (V_1 , V_2)

0,1 cm ³	5 pb
0,2 cm ³	3 pb
0,4 cm ³	1 pb

Toto rozhodnutie sa aplikuje v celkovo 2x (stanovenie celkovej tvrdosti a stanovenie obsahu kovov)

Pre každé laboratórium je potrebné vykonať zistenie „master“ hodnoty pre stanovenie obsahu vápnika a horčíka v pitnej vode v prípade, že sa zvolí varianta vzorky vody z vodovodu.

Hodnotenie správnosti výsledku za obsahy (vápnik a horčík):

Každá položka max. 20 pb

Dosiahnutá hodnota odchýlky vo výsledku:

<i>Interval 0 – 2%</i>	<i>20 pb</i>
<i>Interval 2,1 – 4,0%</i>	<i>16 pb</i>
<i>Interval 4,1 – 7,0%</i>	<i>12 pb</i>
<i>Interval 10,1 – 15,0%</i>	<i>8 pb</i>
<i>Viac ako 15%</i>	<i>0 pb</i>

Celkovo teda max. 50 pb

3) Identifikácia ionexu

- a) Do väčšej kadičky (100-200 cm³) preneste Vašu vzorku napučaného ionexu. Pomocou nuče (S1) oddel'te ionex od tekutiny, ionex niekoľkokrát premyte destilovanou/deionizovanou vodou a pomocou prúžku všeobecného indikátora skontrolujte pH vytekajúceho filtrátu. Ak je pH neutrálne, ionex premiestnite do čistej väčšej kadičky a pridajte toľko destilovanej/deionizovanej vody, aby jej hladina bola približne 1-2 cm nad ionexom. Do odmerného valca odoberte pomocou plastového kvapkadla 15 cm³ ionexu. Ionex kvantitatívne preneste do kadičky (asi 150-250 cm³), na vypláchnutie odmerného valca použite destilovanú/deionizovanú vodu zo stričky, pridajte presne 50 cm³ dostupnej vzorky vody v digestórii a obsah v kadičke miešajte asi 2 minúty. Zistite hodnotu pH roztoku nasledovne: v roztoku nad ionexom namočte koniec sklenej tyčinky a kvapku roztoku premiestnite na prúžok všeobecného indikátora. Porovnaj'te vzniknutú farbu so známou škálou farieb pre rôzne pH a zapíšte si túto zodpovedajúcu hodnotu. Rozhodnite, či máte vo vzorke k dispozícii katex, alebo anex.

Zistená hodnota pH počas práce s ionexom a vzorkou *5 pb*

- b) Pomocou nuče (S1) oddel'te použitý ionex a filtrát zachytávajúce do titračnej banky, pričom ionex niekoľkokrát prepláchnite destilovanou/deionizovanou vodou. K filtrátu pridajte 10 cm³ Schwarzenbachovho tlmivého roztoku a na špičku lyžičky indikátor eriochrómovú čerň T. Titrujte odmerným roztokom chelatónu III do farebnej zmeny zmesi (spotreba V_3). Proces (meranie objemu ionexu, prídavok vzorky vody, delenie a titráciu) opakujte podľa potreby.

Presnosť pri titráciách (opakovateľnosť výsledkov), podľa maximálneho intervalu spotrieb (V₃)

0,1 cm ³	5 pb
0,2 cm ³	3 pb
0,4 cm ³	1 pb

Toto rozhodnutie sa aplikuje v celkovo 1x (stanovenie celkovej tvrdosti nutné, stanovenie obsahu vápnika a horčíka individuálne nie je potrebné)

Hodnotenie správnosti výsledku za stanovenie obsahu vápnika a horčíka ako celkovej tvrdosti vody:

max. 20 pb

Dosiahnutá hodnota odchýlky vo výsledku:

Interval 0 – 2%	20 pb
Interval 2,1 – 4,0%	16 pb
Interval 4,1 – 7,0%	12 pb
Interval 10,1 – 15,0%	8 pb
Viac ako 15%	0 pb

Celkovo teda max. 25 pb

c) Regenerujte ionex: Odfiltrovaný podiel ionexu spláchnite do kadičky pomocou malého objemu (10 cm³) destilovanej/demineralizovanej vody. Pridajte 20 cm³ roztoku:

- HCl (c = 2 mol/dm³) – ak ste v kroku 3a) identifikovali katex
- NaOH (c = 2 mol/dm³) – ak ste v kroku 3a) identifikovali anex

Nechajte ustáliť rovnováhu približne 10 minút za občasného premiešania obsahu kadičky. Potom ionex znova odfiltrujte pomocou nuče (S1) a premývajte do neutrálnej reakcie. pH filtrátu kontrolujte pomocou prúžku všeobecného indikátora.

d) Regenerovaný ionex preneste do kadičky, pridajte presne 50 cm³ vzorky vody a obsah v kadičke miešajte asi 2 minúty. Reakčnú zmes upravte postupom opísaným v bode 3b) a titrujte odmerným roztokom chelatónu III do farebnej zmeny zmesi (spotreba V₄).

Presnosť pri titráciách (opakovateľnosť výsledkov), podľa maximálneho intervalu spotrieb (V₄)

0,1 cm ³	5 pb
0,2 cm ³	3 pb
0,4 cm ³	1 pb

Toto rozhodnutie sa aplikuje v celkovo 1x (stanovenie celkovej tvrdosti nutné, stanovenie obsahu vápnika a horčíka individuálne nie je potrebné)

Hodnotenie správnosti výsledku za stanovenie obsahu vápnika a horčíka ako celkovej tvrdosti vody:

max. 20 pb

Dosiahnutá hodnota odchýlky vo výsledku:

<i>Interval 0 – 2%</i>	<i>20 pb</i>
<i>Interval 2,1 – 4,0%</i>	<i>16 pb</i>
<i>Interval 4,1 – 7,0%</i>	<i>12 pb</i>
<i>Interval 10,1 – 15,0%</i>	<i>8 pb</i>
<i>Viac ako 15%</i>	<i>0 pb</i>

Celkovo teda max. 25 pb

- e) Na základe získaných hodnôt, rozhodnite, či ste pôvodne pracovali s novým/zregenerovaným alebo o čiastočne/úplne použitým ionexom.

Identifikácia ionexu: 10 pb

Ak nový katex: pH analyzovaného roztoku je silne kyslé (bod 3a), chelátometrické stanovenie vápnika a horčíka nebude možné (oba kovy zostali zachytené v katexe). Spotreba sa nezmení ani po regenerácii ionexu (body 3b a 3d).

Ak mierne použitý katex: pH analyzovaného roztoku je mierne kyslé (bod 3a), chelátometrické stanovenie vápnika a horčíka bude možné, ich koncentrácia klesne (body 2 a 3b). Po regenerácii v bode 3d nebude možné stanoviť vápnik a horčík.

Ak úplne použitý katex: pH analyzovaného roztoku je neutrálne (bod 3a), chelátometrické stanovenie vápnika a horčíka bude možné, ich koncentrácia sa nezmení (body 2 a 3b). Po regenerácii v bode 3d nebude možné stanoviť vápnik a horčík.

Ak nový anex: pH analyzovaného roztoku je silne zásadité (bod 3a), chelátometrické stanovenie vápnika a horčíka bude možné, ich koncentrácia sa nezmení (body 2 a 3b). Došlo k výmene aniónových častí zo vzorky. Po regenerácii v bode 3d bude možné stanoviť vápnik a horčík. Spotreba sa nezmení ani po regenerácii ionexu (bod 2).

Ak mierne použitý anex: pH analyzovaného roztoku je mierne zásadité (bod 3a), chelátometrické stanovenie vápnika a horčíka bude možné, ich koncentrácia sa nezmení (body 2 a 3b). Došlo k výmene aniónových častí zo vzorky. Po regenerácii v bode 3d bude možné stanoviť vápnik a horčík. Spotreba sa nezmení ani po regenerácii ionexu (bod 2).

Ak úplne použitý anex: pH analyzovaného roztoku je neutrálne (bod 3a), chelátometrické stanovenie vápnika a horčíka bude možné, ich koncentrácia sa nezmení (bod 2 a 3b). Po regenerácii v bode 3d bude možné stanoviť vápnik a horčík. Spotreba sa nezmení ani po regenerácii ionexu (bod 2).

Úloha 3: Všeobecné chemické a súvisiace otázky/problémy s uplatnením v praxi analytickej chémie

Úloha/otázka 3a: Definujte pojem základná látka v analytickej chémii a vymenujte jej požadované vlastnosti. (1,5 pb)

Má mať vlastnosti:

- Presne definované zloženie
- Napatrný, zanedbateľný obsah nečistôt
- Reaguje rýchlo a stechiometricky podľa jasnej chemickej reakcie
- Dobrá rozpustnosť vo vode
- Známa a podľa možnosti veľká molekulová hmotnosť
- Stabilná v čase pri uskladnení (chemická, tepelná a fotocitlivá stabilita) a v procese váženia
- Ľahko pripraviteľná v definovanej forme (čistiť)
- Bezpečná a lacná

Úloha/otázka 3b: Vymenujte základné látky používané v chelátometrii. (0,2 pb)
chelátón III, uhličitan vápenatý, síran horečnatý, oxid zinočnatý

Úloha/otázka 3c: Opíšte pojem „štandardizácia roztoku“. (0,2 pb)

Je to proces na zistenie presnej koncentrácie látky v odmernom roztoku porovnaním s vhodným referenčným materiálom (napríklad „základná látka“) alebo iným štandardným roztokom.

Úloha/otázka 3d: Uvedte, aký je rozdiel medzi pojmami „koncový bod titrácie“ a ekvivalentný bod titrácie“. (0,2 pb)

Koncový bod titrácie je stav, keď titráciu zastavíme na základe vizuálneho prejavu indikátora, ak je pridaná nadbytočná kvapka titračného činidla. Ekvivalentný bod je stav, keď pridané množstvo činidla stechiometricky zodpovedá práve množstvu analytu. Nezhoda koncového a ekvivalentného bodu titrácie je tzv. titračná chyba.

Úloha/otázka 3e: Odmerný valec má v označení na povrchu nápis „In“. Vysvetlite, čo to znamená. (0,2 pb)

Odmerný valec je kalibrovaný tzv. na naplnenie, teda deklarovaný objem je objem kvapaliny vo vnútri valca po príslušnú značku (In). Ak chceme využiť presnosť valca, kvapalinu musíme kvantitatívne vypláchnuť. Tak získame odmerané množstvo vo valci, ale zriedime ho „neistým“

objemom vyplachovadla (napr. voda). Vyliatím (teda použitím meradla ako typ „Ex“, hoci je typu „In“) z valca sa nedá pridávať presný požadovaný objem.

Úloha/otázka 3f: Opíšte podrobne postup merania objemu pomocou nedelenej pipety. (0,2 pb)

Pred odmeraním pipetovaného roztoku je potrebné najskôr pipetu vypláchnuť. Do čistej a suchej kadičky odlejeme časť daného roztoku. Na pipetu nasadíme pipetovací balónik, nasajeme roztok, ktorým opláchneme vnútorné steny pipety. Po omytí stien pipety roztok z pipety vypustíme a ešte aspoň raz, ideálne dvakrát, uvedeným spôsobom pipetu vypláchneme. Pri pipetovaní – odmeriavaním presného objemu roztoku látky nasajeme roztok nad objemovú značku. Filtračným papierom, resp. iným chemicky čistým savým materiálom utrieme zvonku dolný koniec pipety a prebytok roztoku necháme vyteciť až po objemovú značku povolením ventilov na pipetovacom balóniku. Potom opatrne prenesieme pipetu s jej obsahom do pripravenej nádoby, dolný koniec pipety oprieme o stenu nádoby a necháme voľne vyteciť jej obsah. Počkáme 15 až 50 s (podľa veľkosti pipety) a potom sa špičkou pipety ešte dotkneme stien nádoby. Pipety nikdy nevyfukujeme. V prípade, že sú na pipete dve značky, roztok vypúšťame dovtedy, kým sa dolná časť menisku nekryje s druhou značkou.

Úloha/otázka 3g: Pri príprave roztoku zriedenej kyseliny sírovej 1:2 experimentátor nalial do odmernej banky do tretiny vodu, pridal rovnaký podiel kyseliny a doplnil vodou po značku. Postupoval správne? (0,2 pb)

Nie. Pri riedení kyselín vodou – exotermickou reakciou dôjde k teplotnému rozťahnutiu odmernej banky. V skutočnosti pridal viac vody. Riedenie kyseliny mal realizovať v kadičke.

Úloha/otázka 3h: Pri napíňaní byrety zostali v trubici so stupnicou vzduchové bublinky, ktoré pri meraní (vypustení časti kvapaliny nad nimi) zostali na **svojom** mieste. Uvedzte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne. (0,2 pb)

Aj keď sa bublinky nezúčastnili zdanlivo merania – vytekla kvapalina nad nimi bez pohybu bublín, v priebehu merania sa zmenil hydrostatický tlak a objem bublín sa zmenil, spotreba pri titrácii teda bola menšia ako odčítaná z byrety.

Úloha/otázka 3i: Pri napíňaní byrety zostala pod kohútom vzduchová bublina, ktorá pri titráciách zostala pod kohútom. Uvedzte, aký bude výsledok merania, ak meranie bolo inak správne. (0,2 pb)

Jednotlivé titrácie sa môžu nepredvídateľne líšiť vzhľadom na stlačiteľnosť plynu v bubline.

Úloha/otázka 3j: Pri priamom titračnom stanovení experimentátor pri príprave odmerného roztoku nepremiešal dostatočne odmerný roztok v odmernej banke. Uvedte, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu. (0,2 pb)

Pri dopĺňaní odmernej banky je horná časť roztoku výrazne zriedená. Bez premiešania sa tento roztok naleje do byrety ako prvý a následne sa bude postupne koncentrácia zvyšovať. Spotreby teda budú postupne klesať.

Úloha/otázka 3k: Pri priamom titračnom stanovení chemik použil nevysušenú titračnú banku. Vysvetlite, ako sa to prejaví na výsledkoch experimentu. (0,2 pb)

Pri titracii zvyšková voda neskreslí výsledok štandardizácie/stanovenia. Voda nezmení látkové množstvo reagujúcich látok.

Úloha/otázka 3l: Pri opakovaných experimentoch z viacerých výsledkov získavate jeden reprezentatívny. Opíšte, ako ho určíte. (0,2 pb)

Ak je medzi získanými výsledkami odľahlá hodnota – vylúčime ju na základe štatistického testu alebo na základe „skúsenosti“. Z ostatných hodnôt určíme aritmetický priemer alebo medián (prostrednú z hodnôt zoradených podľa veľkosti).

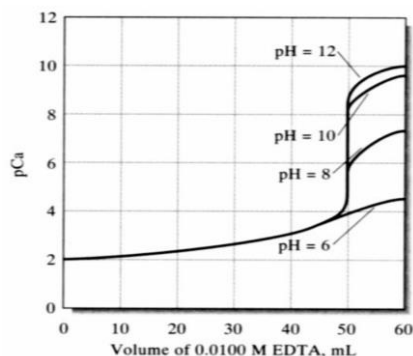
Úloha/otázka 3m: Definujte funkčnú oblasť metalochrómneho indikátora. (0,6 pb)

Funkčná oblasť metalochrómnych indikátorov je podobná ako pri acidobázických indikátoroch. Je to interval pM hodnôt, v ktorom sa indikátor vytvára farebné komplexy so stanovovaným kationom v porovnaní s voľnou formou indikátora. Miera tejto zmeny je obvykle medzi 1:10 do 10:1.

$$[Kov - Ind] \leftrightarrow Kov + Ind$$
$$pM = pK_{Kov-Ind} + \log \frac{c_{Kov-Ind}}{c_{Ind}}$$
$$pM = pK_{Kov-Ind} \pm 1$$

Úloha/otázka 3n: Vysvetlite, čo môžeme zistiť z priebehu komplexotvornej titračnej krivky, načrtnite titračnú krivku pri titracii ľubovoľného kationu roztokom chelátónu III pri rôznych hodnotách pH (ideálne v kyslom, neutrálnom a zásaditom prostredí). (1,5 pb)

Teoretické krivky môžeme využiť na optimalizáciu podmienok titrácie a indikácie, výber indikátora alebo spôsobu inštrumentálnej indikácie. Namerané experimentálne krivky poskytnú bod ekvivalencie a umožňujú študovať chemické reakcie (zistiť zloženie reagujúcich častíc, rovnovážne konštanty, čo sa týka reagentov, ale aj ovplyvňujúcich prímiesí).



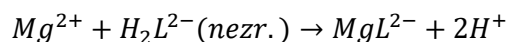
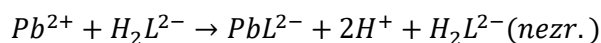
Úloha/otázka 3o: Pri chelátometrickom stanovení hliníka je nutné využiť spätnú titráciu. Vysvetlite, v akých prípadoch sa spätná titrácia využíva a opíšte ju na príklade chelátometrického stanovenia hliníka. (0,5 pb)

Spätná titrácia je operácia, ktorá sa realizuje v prípadoch, ak sledovaná reakcia s titračným činidlom je pomalá, alebo nie je vhodný indikátor.

K roztoku hlinitých iónov pridáme známy nadbytok chelátónu III, zmes zahrejeme nad kahanom/elektrickým ohrievačom (urýchlenie vzniku komplexu), pridáme indikátor xylénovú oranž a urotropín na dosiahnutie pH približne 5,5. Nezreagované množstvo chelátónu III titrujeme odmerným roztokom dusičnanu olovnatého do farebnej zmeny roztoku v titračnej banke.

Úloha/otázka 3p: Vyriešte príklad: 10 cm³ vzorky s obsahom olovnatých katiónov zriedime destilovanou vodou, pridáme 50 cm³ odmerného roztoku chelátónu III s koncentráciou 0,0505 mol/dm³, amoniakálny tlmivý roztok a indikátor eriochrómová čerň T. Prebytok chelátónu III titrujeme roztokom síranu horečnatého s koncentráciou 0,05 mol/dm³, ktorého spotreba je 31,4 cm³. Vypočítajte, koľko g olovnatých katiónov má 1 dm³ vzorky? (1,5 pb)

Prebiehajú reakcie:



Máme známe celkové množstvo chelátónu III, ktoré sa rozdelí medzi olovo a horčík:

$$n_{\text{celkové}} = n_{\text{zr}} + n_{\text{nezr}} = n_{Pb} + n_{Mg}$$

$$n_{Pb} = n_{\text{celkové}} - n_{Mg}$$

$$n_{Pb} = n_{\text{celkové}} - n_{Mg} = (c \times V)_{\text{chel}} - (c \times V)_{MgSO_4}$$

$$n_{Pb} = 0,0505 \text{ mol/dm}^3 \times 0,05 \text{ dm}^3 - 0,05 \text{ mol/dm}^3 \times 0,0314 \text{ dm}^3 = 9,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Hmotnosť olova v titracii (v 10 cm³):

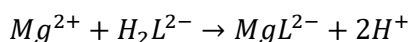
$$m = n \times M = 9,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 207,2 \text{ g/mol} = 0,197876 \text{ g}$$

Hmotnosť olova v 1l (100x viac)

$$m^* = m \times 100 = 0,197876g \times 100 = 19,78g$$

Úloha/otázka 3q: Vyriešte príklad: Na analýzu odvážíme 3,5479 g vzorky s obsahom horčíka, z ktorej pripravíme 500 cm³ zásobného roztoku. Na titráciu berieme 100 cm³, pridáme destilovanú vodu, amoniakálny tlmivý roztok (pH 10,0) a indikátor eriochrómovú čerň T. Titrujeme odmerným roztokom chelatónu 3 s koncentráciou 0,0495 mol/dm³, ktorého spotreba bola 11,3 cm³. Vypočítajte hmotnostné % Mg vo vzorke. (1,5 pb)

Prebieha reakcia:



$$n_{Mg} = n_{chel} = (c \times V)_{chel} = 0,0495 \text{ mol/l} \times 0,0113l = 5,5935 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Hmotnosť horčíka v titrácii:

$$m = n \times M = 5,5935 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 24,3g/\text{mol} = 0,013592g$$

Hmotnosť horčíka vo vzorke:

$$m^* = m \times f_z = 0,013592g \times \frac{500ml}{100ml} = 0,06796g$$

Hmotnostný zlomok horčíka:

$$w = \frac{m^*}{m_{vzorky}} = \frac{0,06796g}{3,5479g} = 0,01915 \rightarrow 1,9\%$$

Celkové hodnotenie

Maximálny počet pomocných bodov je 135. Prepočtový koeficient je 25/135.

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Domáce kolo

Samuel Andrejčák, Lucia Feriancová

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (10 b)

Hmotnosť získaného produktu:

$0,3 \text{ g} \geq m \geq 0,4 \text{ g}$ plný počet bodov (10 b)

$m \leq 0,3 \text{ g}$ počet bodov = $10 - [(0,3 - m)/0,03]$ b

$0,4 \leq m \leq 0,6 \text{ g}$ počet bodov = $10 - [(m - 0,4)/0,02]$ b

Úloha 2 (1,0 b = 4 x 0,2 b + 2 x 0,1 b)

a)

tymol = **A**

$$n_A = m_A/M_A = 1,0 \text{ g}/150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 6,67\cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow \xi_A = n_A/2 = 6,67\cdot 10^{-3} \text{ mol} / 2 = 3,33\cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (0,2 \text{ b})$$

Anhydrid kys. ftalovej = **B**

$$n_B = m_B/M_B = 0,55 \text{ g}/148 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 3,72\cdot 10^{-3} \text{ mol} = \xi_B \quad (0,2 \text{ b})$$

limitujúcou látkou je tymol (0,2 b)

produkt = **C**

$$n_C = \xi_A, \quad m_C = \xi_A \cdot M_C = 3,33\cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 430 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,43 \text{ g} \quad (0,2 \text{ b})$$

b)

Výtťažok reakcie: autorský výtťažok bol v priemere 0,36 g produktu.

$$\frac{\text{reálna hmotnosť produktu}}{\text{teoretická hmotnosť produktu}} \cdot 100\% = \frac{0,36}{1,43} \cdot 100\% = 25 \%$$

(0,1 b)

Výtťažok v g má byť zaokrúhlený na dve desatinné miesta a v percentách na dve platné číslice, pri uvádzaní väčšieho počtu platných číslic strhnúť 0,05 b.

c)

$$\text{konverzia VL} = \frac{\text{množstvo VL dodané do reakcie} - \text{izolované množstvo VL}}{\text{množstvo VL dodané do reakcie}} \cdot 100\%$$

$$= \frac{1,0 - 0,23}{1,0} \cdot 100\% = 77 \%$$

(0,1 b)

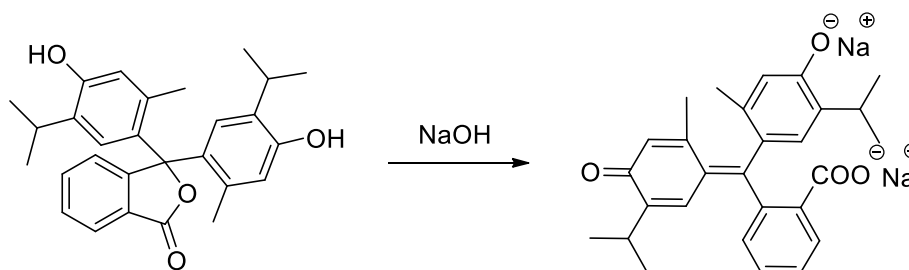
Úloha 3 (1,9 = 19 x 0,1 b)

Funkčná oblasť indikátora je podľa experimentu 9 – 14 pH (0,1 b). Prvá vizuálna zmena nastala pri 9 pH (0,1 b). Tento indikátor je vhodný na stanovenie kyselín alebo zásad acidobázickou titráciou (0,1 b).

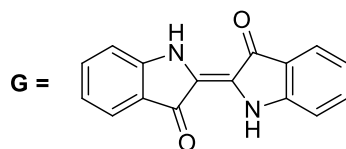
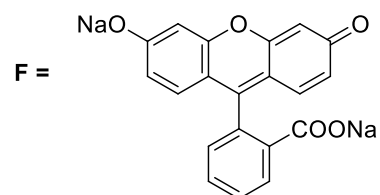
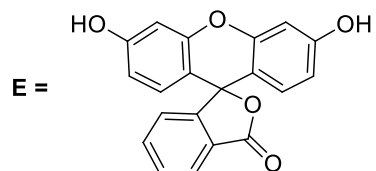
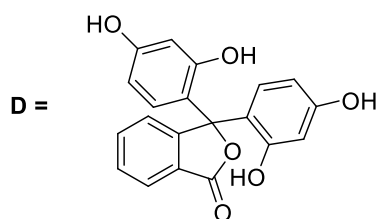
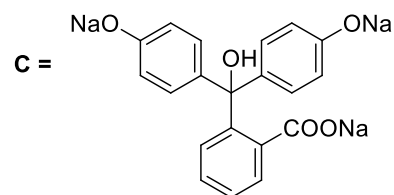
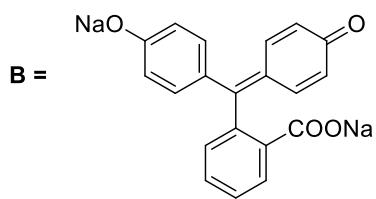
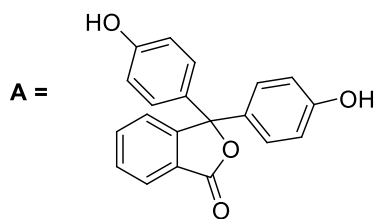
Za každé pozorovanie 0,1 b.

H ₂ SO ₄ séria		NaOH séria	
roztok	sfarbenie	roztok	sfarbenie
A1	bezfarebný	B1	bezfarebný
A2	bezfarebný	B2	slabomodrý
A3	bezfarebný	B3	modrý
A4	bezfarebný	B4	modrý
A5	bezfarebný	B5	modrý
A6	bezfarebný	B6	modrý
		B7	modrý

Za každú zložku reakčnej schémy 0,1 b.



Úloha 4 (2,1 b = 7 x 0,3 b)



Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Lucia Feriancová, Ing. Jozef Sochr, 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 2021
