

Praktické úlohy z analytickej chémie

Informácie pre organizátora:

Roztoky a návažok

Pre vykonanie experimentov budú potrebné nasledovné roztoky, resp. návažok:

Odmerný roztok KMnO_4

$\sim 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KMnO}_4$ - vypočítané množstvo sa odváži a rozpusti vo vopred prevarenej a ochladenej destilovanej vode. Po príprave je ideálne nechať roztok stáť aspoň 24 h v tme. Štandardne je to až 10 dní. V prípade, že sa na dne pripraveného hypermangánu usadí zrazenina, resp. sa vám nepodarí rozpustiť celý návažok (produkty po čiastočnej redukcii KMnO_4), roztok je potrebné prefiltrovať cez fritu, resp. sklenú vatú. Návrh recenzenta: *Kvôli variovaniu odporúčam pripraviť 2 rôzne odmerné roztoky KMnO_4 s približnou koncentráciou 0,02 M ale vzájomne odlišnou. Oba tieto odmerné roztoky organizátorom (autorom) štandardizovať a skutočné koncentrácie brať ako master hodnoty. Súťažiacim sa poskytnú roztoky v 250 ml tmavých fľašiach s označením $\sim 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KMnO}_4$. Organizátor si poznačí čísla súťažiacich a ktorý z dvoch KMnO_4 dostali. Snád' 5 + 5 litrov na 40 detí by malo byť dost'.*

Dihydrát kyseliny šťaveľovej

Každému súťažiacemu navážiť na analytických váhach buďto do liekovky alebo lodičky, hodinové sklíčko, resp. čokoľvek čo uznáte za vhodné množstvo $0,630X \text{ g}$, pričom $X = \langle 1;7 \rangle \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na návažok uviesť len m_1 , prípadne aj $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hodnotu návažku neuvádzať, tú si majú vyrátať.

Ďalšie roztoky:

2 M roztok H_2SO_4 – nariediť v pomere 1:9 konc. H_2SO_4 96-98 % : destilovaná voda. Opatrne a chladiť v procese prilievania konc srovej. Celkový objem aj s rezervou 100 ml x počet súťažiacich. Čiže 4 – 5 L by malo stačiť. Roztok 2 M kyseliny sírovej umiestniť do digestora.

10 % roztok MnSO_4 – 10 g soli + 90 g vody, pre všetkých stačí 100 ml resp. viac ak bude treba veľa kvapkadiel do veľa miestností. Na jednu titráciu dávajú 1 kvapku, čiže každý žiak bude v priemere potrebovať 3 kvapky.

3 % roztok H_2O_2 – V závislosti od koncentrácie zásobnej fľaše riediť v prípade 30 % 1:9, v prípade 35 % 1:11, ak iné, tak prerátať. Max. potrebné množstvo na prípravu je (8 x počet súťažiacich) cm^3 . Čiže $0,5 \text{ dm}^3$ by malo stačiť aj s rezervou.

Vzorka:

Zásobný roztok 3 % peroxidu poprosím pripraviť a pipetovať ako posledný spomedzi všetkých príprav. Ideálne by bolo 3 % peroxid pipetovať do skúmaviek so skrutkovateľnými vrchnákmi a označiť ich ako **VZORKA** a uzavrieť. Ak nebudú tak potom štandardné sklenené a zazátkovať.

Pipetované objemy pre vzorku: Odporúčam nepipetovať rovnaký objem pre všetkých, i keď som si vedomý, že je to oveľa jednoduchšie a aj opravy sú jednoduchšie, no ja odporúčam variovať rôzne objemy zásobného **roztoku peroxidu 3 %** v rozsahu **od 5 do 8 cm³** kludne aj necelé čísla. Peroxid v skúmavkách môžete prípadne doplniť menším objemom vody, aby žiaci nevideli, že majú rôzne objemy vzorky.

Vzorky číslovať a zapísať si pipetované objemy peroxidu, pre ktoré to číslo vzorky.

Poprosím organizátora súťaže, aby mi pripravil tiež nejakú vzorku a odložil aj s informáciou o pipetovanom objeme. Master hodnoty stanovím pred, súčasne resp. tesne po skončení súťaže, v závislosti od možností paralelnej práce na mieste.

V každom prípade by master hodnoty mali v závislosti od skutočných koncentrácií zásobných roztokov (KMnO₄ a H₂O₂) a pipetovaných objemov H₂O₂ pre žiaka korelovať približne takto:

$$V_3 = V_2 = 10 \text{ cm}^3$$

$$V_6 = 2 * V \text{ (pipetovaný 3% roztok H}_2\text{O}_2 \text{ do skúmavky)}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Celoštátne kolo

Rastislav Serbin

Maximálne 25 bodov (42 pb, 1 pb = 0,5952 b)

Spotreby pri jednotlivých relevantných titráciách:

Pri všetkých titráciách postupovať nasledovne (spolu za všetky titrácie max 26 pb):

Ak žiak neuvedie akceptovanú hodnotu, vyhodnotiť z priemeru ním uvedených hodnôt, vrátane prípadných odľahlých hodnôt.

Ak sú uvedené 3 hodnoty spotreby a tesnosť výsledkov (najvyššia hodnota – najnižšia) je:

do 0,1 cm³ 3 pb

do 0,2 cm³ 2 pb

do 0,3 cm³ 1 pb

ak sú uvedené iba dve hodnoty spotreby, a ak vznikne nárok na pb, zo zisku odčítať 1pb (v žiadnom prípade neodčítavať z bodov získaných pri iných úlohách)

pri jednej uvedenej hodnote neudelieť nič

Za zhodu (správnosť) výsledku s master hodnotou

do 3% 10 pb

do 5% 8 pb

do 8% 5 pb

do 11% 2 pb

do 17% 1 pb

max 3 +10 pb

Vzorové riešenie

$$V_{3_1} = 10,0 \text{ cm}^3$$

$$V_{3_2} = 10,1 \text{ cm}^3$$

$$V_{3_3} = 10,0 \text{ cm}^3$$

tesnosť 3 + zhoda 10

13pb

$$V_{3_{\text{akcept}}} = 10,0 \text{ cm}^3$$

vybral a zapísal

1pb

$$V_{6_1} = 10,4 \text{ cm}^3$$

$$V_{6_2} = 10,5 \text{ cm}^3$$

$$V_{6_3} = 10,5 \text{ m}^3$$

tesnosť 3 + zhoda 10

13pb

$$V_{6_{\text{akcept}}} = 10,5 \text{ cm}^3$$

vybral a zapísal

1pb

Výpočty a teória

1. a) Štandardizácia odmerného roztoku KMnO_4 na kyselinu šťaveľovú

$$m_1 = c_1 V_1 M = 0,05 \text{ M} * 0,1 \text{ dm}^3 * 126,07 \text{ g mol}^{-1} = \underline{\underline{0,6304 \text{ g}}}$$

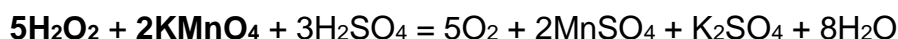


$$c_2(\text{KMnO}_4) = 2 * c_1 * V_2 / 5 * V_{3\text{akcept.}} = 2 * 0,05 \text{ M} * 10 \text{ cm}^3 / 5 * 10 \text{ cm}^3 = 0,02 \text{ M}$$

2pb

1. b) Stanovenie reziduálneho obsahu H_2O_2 vo vzorke

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,02 \text{ g mol}^{-1}$$



$$c_2 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V_4 = 0,25 \text{ dm}^3 \text{ (objem vzorky)}$$

$$V_5 = 0,025 \text{ dm}^3 \text{ (pipetovaný objem vzorky na titráciu)}$$

$$f_z = (V_4 / V_5)$$

$$m_2 = 2,5 * c_2 * V_{6\text{akcept}} * M(\text{H}_2\text{O}_2) * f_z$$

$$m_2 = 2,5 * 0,02 \text{ M} * 10,1 \text{ cm}^3 * 34,02 \text{ g mol}^{-1} * 10$$

$$m_2 = \underline{\underline{171,8 \text{ mg}}}$$

$$V_{61} = 10,1 \text{ cm}^3$$

$$V_{62} = 10,2 \text{ cm}^3$$

$$V_{63} = 10,1 \text{ cm}^3$$

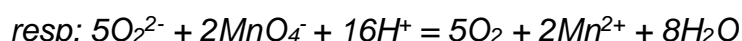
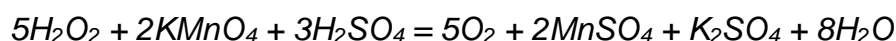
$$V_{6\text{akcept}} = 10,1 \text{ cm}^3$$

2pb

2. Odpovedzte/vypočítajte na otázky/príklad!

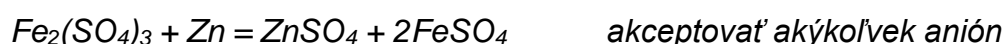
a) Napíšte reakcie, ak ste ich pri výpočtoch ešte neuviedli / resp. nepotrebovali uviesť

1.) manganometrické stanovenie H_2O_2



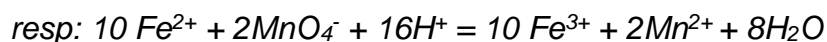
1pb

2.) redukcia Fe^{3+} na zinkom naplnenej kolóne



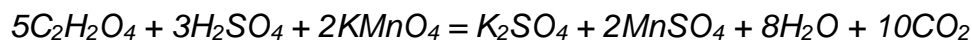
1 pb

3.) manganometrické stanovenie Fe^{2+}



1pb

4.) štandardizácia KMnO_4 na kyselinu šťaveľovú



1pb

bodovať aj keď je uvedené len vo výpočtoch

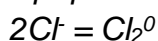
b) Prečo prítomnosť Mn^{2+} vo vzorke neruší manganometrické stanovenie peroxidu vodíka?

Mn^{2+} sa v prítomnosti KMnO_4 oxiduje len v mierne kyslom až neutrálnom prostredí

1pb

c) Prečo pri tomto stanovení nebolo vhodné namiesto H_2SO_4 použitie HCl ?

v prípade HCl by dochádzalo k navyšovaniu spotreby KMnO_4 kvôli oxidácii



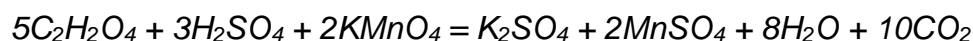
1pb

d) Akú manganometrickú metódu pre stanovenie celkového obsahu železa poznáte a aké redukčné činidlo sa pri nej používa?

Stanovenie železa podľa Reinharda Zimmermanna. SnCl_2

2pb

e) Odmerné činidlo KMnO_4 $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ bolo pred súťažou štandardizované na roztok kyseliny šťaveľovej s koncentráciou $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte interval vhodných pipetovaných objemov roztoku kyseliny šťaveľovej na štandardizáciu, ak chceme, aby predpokladané spotreby KMnO_4 boli medzi 10 až 15 cm^3 !



$$5 n (\text{KMnO}_4) = 2 n (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$$

$$5 c (\text{KMnO}_4) * V (\text{KMnO}_4) = 2 c (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) * V (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$$

$$V (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 5 c (\text{KMnO}_4) * V (\text{KMnO}_4) / 2 c (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$$

$$\text{pre } 10 \text{ cm}^3: V (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 5 * 0,02 \text{ M} * 10 \text{ cm}^3 / 2 * 0,05 \text{ M} = \underline{10 \text{ cm}^3}$$

$$\text{pre } 15 \text{ cm}^3: V (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 5 * 0,02 \text{ M} * 15 \text{ cm}^3 / 2 * 0,05 \text{ M} = \underline{15 \text{ cm}^3}$$

vhodný interval je teda $<10 \text{ cm}^3; 15 \text{ cm}^3>$

2pb

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Celoštátne kolo

Martin Puffler, Peter Dudáš, Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (11,5 b)

Hmotnosť rekryštalizovaného produktu, vysušeného státím cez noc (7,5 b)

$m \leq 0,19 \text{ g}$	počet bodov = $7,5 \cdot m / 0,19 \text{ b}$
$0,19 \text{ g} \leq m \leq 0,25 \text{ g}$	plný počet bodov (7,5 b)
$0,26 \text{ g} \leq m \leq 0,41 \text{ g}$	počet bodov = $7,5 \cdot (0,41 - m) / 0,16 \text{ b}$
$m \geq 0,41 \text{ g}$	0 b

Poznámka: výťažok v kontrolnom experimente bol 0,22 g (41 %).

Kontrola teploty topenia (3,0 b)

Teplota topenia produktu: 104-120 °C (premerať pred súťažou, lit. 118– 120°C)	
t.t. \in (103 °C, 121 °C)	plný počet bodov (3 b)
96 °C < začiatok t.t. < 103 °C	počet bodov = $3 \times (\text{t.t.} - 96) / 10 \text{ b}$
začiatok t.t. < 96 °C	0 b

Tenkvrstvá chromatografia (1,0 b)

Označenie platničky	štart, cieľ, VL, P	4 x 0,10 b = 0,4 b
Vyvolanie platničky- R_F hodnoty		
R_F (VL)	$0,71 \leq R_F \leq 0,81$	0,3 b
	$0,66 \leq R_F < 0,71$	počet bodov = $0,3 - 6 \cdot (0,71 - R_F) \text{ b}$
	$0,81 \leq R_F < 0,86$	počet bodov = $0,3 - 6 \cdot (R_F - 0,81) \text{ b}$
R_F (produkt)	$0,46 \leq R_F \leq 0,56$	0,3 b
	$0,41 \leq R_F < 0,46$	počet bodov = $0,3 - 6 \cdot (0,46 - R_F) \text{ b}$
	$0,56 \leq R_F < 0,61$	počet bodov = $0,3 - 6 \cdot (R_F - 0,56) \text{ b}$

Úloha 2 (0,4 b = 4 x 0,1 b) C_xH_y

za každé x, y 0,1 b

celkový sumárny vzorec 0,2 b

$$\begin{aligned}x : y &= w_x/A_rC : w_y/A_rH = \\ &= 92,31/12 : 7,69/1 = \\ &7,6925 : 7,69 = 14 : 14\end{aligned}$$

Produkt A má molekulový vzorec $C_{14}H_{14}$ a molekulovú hmotnosť $M = 182$ g/mol.**Úloha 3 (1,5 b = 12 x 0,1 + 5 x 0,05 + 1 x 0,05 b)**

údaje z textu: 5 x 0,05 = 0,25 b (žlté)

údaje na výpočet: 12 x 0,1 = 1,2 b (modré)

percentuálny výťažok: 1 x 0,05 = 0,05 b

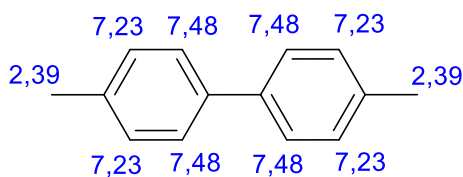
	ekvivalent	n (mmol)	M (g/mol)	m (g)
4-brómtoluén	1,0	5,85	171	1,0
horčík	1,14	6,67	24	0,16
Fe(acac) ₃	0,02	0,12	353	0,043
produkt P (teor. výťažok)	1,0	2,92	182	0,53
izolované množstvo produktu (v gramoch):				
relatívny výťažok produktu:				

Úloha 4 (0,6 b = 3 x 0,2 b)

0,2 b za každý správny vzorec

 $M = Ar-Fe(MgBr)$ $B = ArMgBr$ $P = Ar-Ar$

Úloha 5 (1,0 b = 3 x 0,2 b + 0,4 b)



Pre každý správne priradený signál udeliť 0,1 b, za správny NMR výpis 0,2 b, za správne vysvetlenie 0,2 b.

δ_{H} : 7,48 (d, 4H); 7,23 (d, 4H); 2,39 (s, 6H) ppm.

V NMR spektre pozorujeme len tieto signály z dôvodu symetrie molekuly. Vodíky v polohách 2,2', 6,6' sú ekvivalentné, rovnako aj v polohách 3,3', 5,5' a tiež 6 vodíkov v metylových skupinách.

Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Peter Dudáš, Martin Puffler, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.,
RNDr. Rastislav Serbin, PhD.

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

Recenzenti: doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD., RNDr. Peter Troška, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2024