

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Krajské kolo

Pavol Tarapčík

Téma : Analýza chladiacej vody primárneho okruhu jadrového reaktora VVER

Chemikálie: GHS údaje:

Chemikália	Charakteristika	H-vety	P-vety
Silne kyslý katex		H319, H315	P280, P302+P352, P305+P351+P338
HCl	10 % (t. j. cca 1:3 zriedená)	H315, H319, H335	P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310
NaOH	$c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	H290, H315, H319	
Hydrogenftalan draselný	základná látka, p.a. presne odvážená hmotnosť blízka 1,0211 g v liekovke	GHS neklasifikovaná látka	
metylčerven	roztok indikátora	H225	P210, P243, P280
tymolftaleín	roztok indikátora	H225	P210, P243, P280,
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	p.a.	H302, H319, H315	P273, P302+P352 P305+P351+P338
Alternatíva $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	p.a.	H290, H302, H312, H318, H315, H335, H400, H411	P261, P273, P280 P305+P351+P338
H_3BO_3	p.a.	H360	P202., P281 P308+P313. P405
manitol		GHS neklasifikovaná látka	
glycerol		GHS neklasifikovaná látka	

Pokyny pre hodnotenie v odpoved'ovom 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 $0,2 \text{ cm}^3 = 3 \text{ b}$

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní $0,4 \text{ cm}^3 = 2 \text{ b}$

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní $0,6 \text{ cm}^3 = 1 \text{ b}$

1 výsledok = $0,5 \text{ b}$

3b) Správnosť)

Stupnica podľa zhody s "master" hodnotou objemu spotrebovaného hydroxidu

Pre všetky tri priame titrácie

do 2 % = 15 pb 4 % = 12 pb 6 % = 9 pb 8 % = 6 pb 10 % = 3 pb

Kolóny je možné vytvoriť z byriet alebo trubíc s priemerom cca 1 cm so zúžením s nasadenou plastovou hadičkou a tlačkou na riadenie prietoku, pod stĺpec ionexu vložiť malý chumáčik vaty. (Použiteľnou alternatívou sú aj 20 ml plastové injekčné striekačky.)

Ak nie sú k dispozícii v dostatočnom množstve analytické váhy na váženie hydrogenftalanu draselného, organizátor naváži do liekoviek množstvá, ktoré dodá súťažiacim.

Určenie „Master“ hodnôt

Organizátor pripraví roztok NaOH rovnaký pre všetkých a zistí jeho presnú koncentráciu $c(\text{NaOH})$ titráciou na štandardný roztok hydrogenftalanu draselného (podľa postupu v úlohe 2)

Vzorka sa pripraví s koncentraciami:

približne $\rho = 12 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ (ako CuCl_2 alebo CuSO_4)

približne $\rho = 12 \text{ g dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$

$$V_{2\text{master}} = m_0 \cdot V_1 / 204,23 / V_0 / c(\text{NaOH})$$

$$V_{7\text{master}} = V_6 \cdot \rho_{\text{Cu}} \cdot V_4 \cdot 2 / (c(\text{NaOH}) \cdot V_5 \cdot 63,55)$$

$$V_{9\text{master}} = \rho(\text{Cu}) \cdot 2 / 63,55 + \rho(\text{H}_3\text{BO}_3) / 61,83 \cdot V_4 \cdot V_8 / (c(\text{NaOH}) \cdot V_5)$$

Príprava 1 dm³ vzorky:

47,15 g pentahydrátu CuSO_4 (alebo 32,20 g dihydrátu CuCl_2) a 12 g kyseliny boritej rozpustíte v prevarenej demineralizovanej vode, doplňte na objem 1 dm³ a intenzívne premiešajte.

Odpoveďový hárok – simulované hodnoty:

1. Výpočet potrebnej hmotnosti hydrogenftalanu draselného ($M = 204,23 \text{ g/mol}$) na prípravu roztoku hydrogenftalanu draselného objem $V_0 = 250 \text{ cm}^3$, koncentrácia $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$m = c \cdot M \cdot V_0 = 0,02 \cdot 204,23 \cdot 0,25 = 1,0211 \text{ g} \quad 1 \text{ pb}$$

Odvážené množstvo: $m_0 = 0,9995 \text{ g}$

Výpočet koncentrácie pripraveného roztoku:

$$c_0 = m_0 / (M \cdot V_0)$$

$$c_0 = 0,9995 / (204,23 \cdot 0,2500) = 0,019576 \text{ mol dm}^{-3} \quad 1 \text{ pb}$$

2a. Pipetovaný objem štandardného roztoku hydrogenftalanu draselného.

$$V_1 = 50 \text{ cm}^3$$

Objem spotrebovaný pri titrácii

$$V_{2,1} = 19,15 \text{ cm}^3 \quad V_{2,2} = 19,20 \text{ cm}^3 \quad V_{2,3} = 19,10 \text{ cm}^3$$

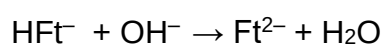
(za opakovateľnosť) 3 pb

Akceptovaný objem spotrebovaný pri titrácii:

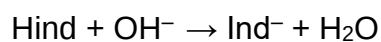
$$V_2 = 19,15 \text{ cm}^3 \quad 1 \text{ pb}$$

(za správnosť) 15 pb

2b. Napíšte chemické rovnice dejov prebiehajúcich pri tejto titrácii



neutralizačná reakcia základnej látky s činidlom



indikačná reakcia

2 pb

2c. Výpočet presnej koncentrácie roztoku hydroxidu sodného

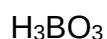
$$c_1 = c_0 \cdot V_1 / V_2$$

$$c_1 = 0,019576 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 50,00 \text{ cm}^3 / 19,15 \text{ cm}^3$$

Koncentrácia odmerného roztoku:

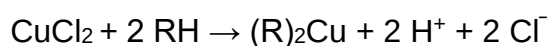
$$c_1 = 0,051111 \text{ mol dm}^{-3} \quad 1 \text{ pb}$$

3a. Zakrúžkujte, ktorá zložka vzorky sa pri výmene zachytí v kolóne zo vzorky



1 pb

3b. Napíšte chemickú rovnicu deja prebiehajúceho pri prechádzaní vzorky kolónou



2 pb

3c. Výpočet potrebného objemu náplne kolóny pri predpokladanej kapacite katexu
 $Q = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Prepočet hmotnostnej koncentrácia Cu vo vzorke $\rho = 10 \text{ g dm}^{-3}$

$$c(\text{Cu}) = \rho(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) = 10 \text{ g dm}^{-3} / 63,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$c(\text{Cu}) = 0,1574 \text{ mol dm}^{-3}$$

1 pb

$$V_3 = 5 \cdot V_4 \cdot 2 \cdot c(\text{Cu}) / Q$$

$$V_3 = 5 \cdot 10 \text{ cm}^3 \cdot 2 \cdot 0,1574 \text{ mol dm}^{-3} / 1,5 \text{ mol dm}^{-3} = 10,49 \text{ cm}^3$$

3 pb

4. Objem vzorky nanosený na kolónu

$$V_4 = 10,00 \text{ cm}^3$$

Objem získaného eluátu po doplnení v odmernej banke

$$V_5 = 250,00 \text{ cm}^3$$

5a. Pipetovaný objem eluátu pri titrácii na metylčerveň

$$V_6 = 50 \text{ cm}^3$$

Objem spotrebovaný pri titrácii

$$V_{7,1} = 15,00 \text{ cm}^3$$

$$V_{7,2} = 15,00 \text{ cm}^3$$

(za opakovateľnosť) 3 pb

Akceptovaný objem spotrebovaný pri titrácii:

$$V_7 = 15,00 \text{ cm}^3$$

1 pb

(za správnosť) 15 pb

5b. Pipetovaný objem eluátu pri titrácii na tymolftaleín

$$V_8 = 50 \text{ cm}^3$$

Objem spotrebovaný pri titrácii

$$V_{9,1} = 23, \text{ cm}^3 \quad V_{9,2} = 23,00 \text{ cm}^3$$

(za opakovateľnosť) 3 pb

Akceptovaný objem spotrebovaný pri titrácii:

$$V_9 = 23,00 \text{ cm}^3$$

1 pb

(za správnosť) 15 pb

6a. Výpočet hmotnostnej koncentrácie kyseliny boritej v pôvodnej vzorke chladiwa:

$$c_X = (V_9 / V_8 - V_7 / V_6) \cdot c_1 \cdot (V_5 / V_4)$$

$$c_X = (23,00 \text{ cm}^3 / 50 \text{ cm}^3 - 15,00 \text{ cm}^3 / 50 \text{ cm}^3) \cdot 0,05111 \text{ mol dm}^{-3} \cdot (250 \text{ cm}^3 / 10 \text{ cm}^3)$$

$$c_X = 0,2044 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\rho_X = c_X \cdot M(\text{H}_3\text{BO}_3)$$

$$\rho_X = 0,2044 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 61,83 \text{ g mol}^{-1} = 12,64 \text{ g}$$

4 pb

6b. Výpočet hmotnostnej koncentrácie koróznej medi v pôvodnej vzorke chladiwa:

$$c_Y = (V_7 \cdot c_1 / V_6) \cdot (V_5 / V_4) / 2$$

$$c_Y = (15,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,05111 \text{ mol dm}^{-3} / 50 \text{ cm}^3) \cdot (250 \text{ cm}^3 / 10 \text{ cm}^3) / 2$$

$$c_Y = 0,1916 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\rho_Y = c_Y \cdot M(\text{Cu})$$

$$\rho_Y = 0,15333 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 63,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho_Y = 12,18 \text{ g dm}^{-3}$$

2 pb

7. Za podobné správne odpovede vždy po **1 pb** , max 5 pb

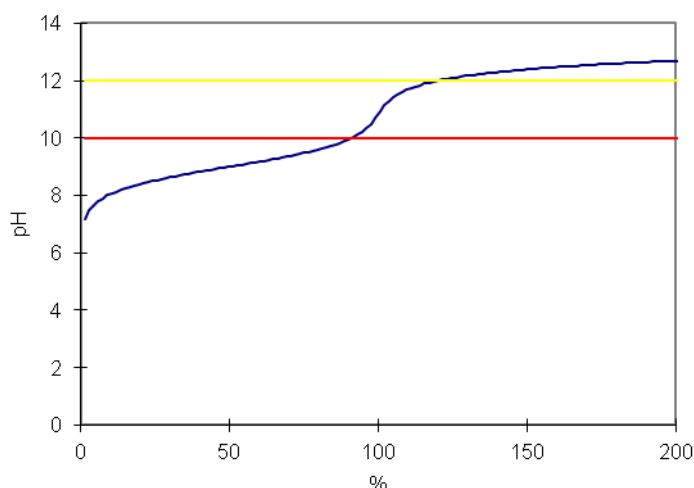
Kedy je možné v zmesi dvoch kyselín alkalimetrickou titráciou s vizuálnou indikáciou stanoviť každú zvlášť.

Ak majú dostatočne veľký rozdiel disociačných konštánt, aby skok pH na titračnej krivke bol pre použitý spôsob indikácie rozlíšiteľný.

Koľko kyselín by sa teoreticky mohlo stanoviť vedľa seba alkalimetrickou titráciou s vizuálnou indikáciou.

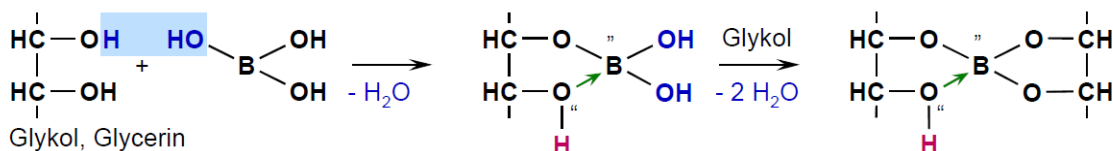
Intervaly indikátorov sú široké 2 jednotky pH, skok pH má byť minimálne 4 jednotky pH, dajú sa teda odlíšiť 3 kyslé zložky v intervale pH 1 – 13, reálne len dve.

Schematicky nakreslite titračnú krivku kyseliny boritej ($pK_a = 9,1$) pri titracii roztokom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH, bez prídavku polyhydroxylového činidla.



(znázornený má byť malý a málo strmý skok pH, celá krivka v zásaditej oblasti)

Napište chemickú rovnicu reakcie kyseliny boritej s glycerolom, ktorá umožňuje jej následné alkalimetrické stanovenie.



(Vznikne kyselina s $pK = 4,7$)

Čo je to kapacita vymieňača iónov?

Množstvo (látkové) funkčných skupín vzťahnuté na jednotku objemu (objemová kapacita) alebo hmotnosti (hmotnostná kapacita) ionexu.

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (9 b)

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

$m \leq 0,10 \text{ g}$	počet bodov = $7 \cdot m / 0,10$ b
$0,10 \text{ g} \leq m \leq 0,15 \text{ g}$	plný počet bodov (7 b)
$0,15 \text{ g} \leq m \leq 0,21 \text{ g}$	počet bodov = $7 \cdot [1 - (m - 0,15) / 0,06]$ b
$m \geq 0,21 \text{ g}$	0 b

Ak súťažiaci produkt neprekryštalizoval, po vysušení cez noc sa pridelia body:

$m \leq 0,52 \text{ g}$	počet bodov = $4 \cdot m / 0,52$ b
$0,52 \text{ g} \leq m \leq 0,60 \text{ g}$	počet bodov = $4 \cdot [1 - (m - 0,52) / 0,08]$ b
$m \geq 0,60 \text{ g}$	0 b

Tenkovrstvová chromatografia (1 b)

Označenie platničky	štart, cieľ, VL, P	4 x 0,10 b = 0,4 b
Vyvolanie platničky	na platničke je správna škvrna VL	0,3 b
	na platničke je správna škvrna P	0,3 b (v prípade, že sa v produkte nachádza aj VL)
		0 b

Kontrola teploty topenia (1 b)

Špičku teplomera potrite jemnou vrstvou silikónovej pasty. Následne špičku potrite o vysušený produkt, tak aby na nej ostal zachytený. Teplomer dajte do lapáka nad miešadlo s ohrevom a spustite ho tak, aby sa špička priamo dotýkala výhrevnej časti miešadla. Sledujte a zaznamenajte, kedy sa pozorovaná látka roztaví (tabuľková hodnota t. t. je 122 °C).

Celá látka sa roztopí v rozmedzí 115-125 °C	1 b
Celá látka sa začne topiť pod 115 °C a celá sa roztopí do 125 °C	0,5 b
Časť látky ostane neroztopená do 125 °C	0 b

Úloha 2 (1,0 b)

Odčítanie vzdialeností škvŕn a výpočet R_F hodnoty VL a P po 0,5 b. R_F má byť uvedená na dve desatinné miesta. V opačnom prípade zrážky po 0,05 b.

Úloha 3 (0,8 b)

Acetofenón = A

$$n_A = m_A/M_A = V_A \cdot \rho_A/M_A = 0,50 \text{ cm}^3 \cdot 1,03 \text{ g.cm}^{-3}/120 \text{ g.mol}^{-1} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \xi_A \text{ (0,2 b)}$$

NaClO = B

$$n_B = m_B/M_B = w_B \cdot m/M_B = w_B \cdot V \cdot \rho_B/M_B = 0,047 \cdot 1,11 \text{ g.cm}^{-3} \cdot 20 \text{ cm}^3/74 \text{ g.mol}^{-1} = 0,014 \text{ mol}$$
$$\xi_B = n_B/v_B = 0,014/3 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ (0,2 b)}$$

limitujúcou látkou je acetofenón (0,2 b)

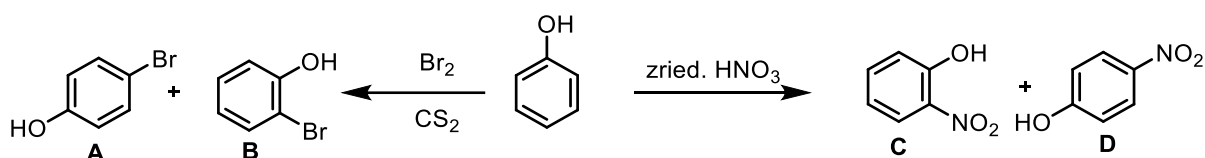
kys. benzoová = C

$$n_C = n_A, \quad m_C = n_A \cdot M_C = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 122 \text{ g.mol}^{-1} = 0,52 \text{ g (0,2 b)}$$

Výťažok v g má byť zaokrúhľený na dve platné číslice, pri uvádzaní väčšieho počtu platných číslíc strhnúť 0,05 b.

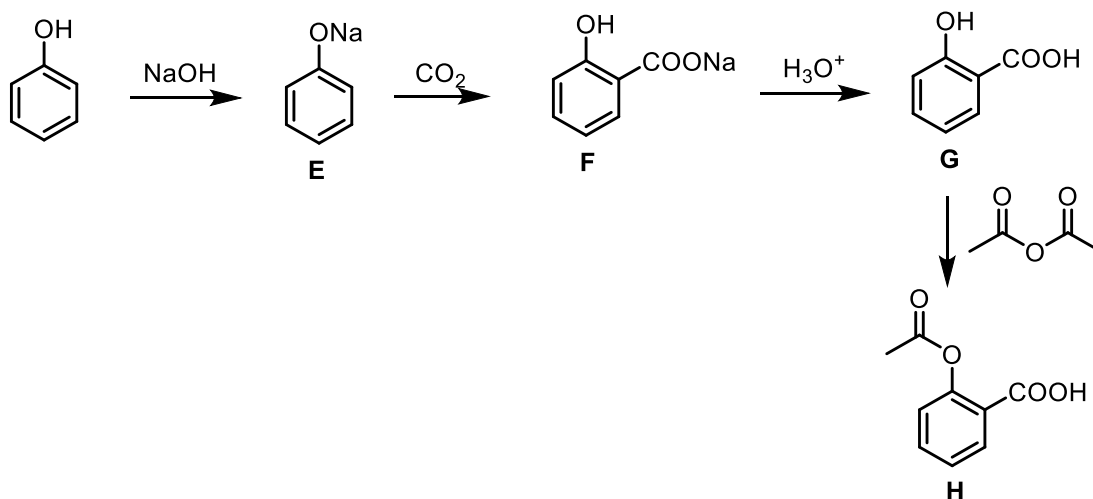
Úloha 4 (0,8 b)

Za každú správnu štruktúru 0,2 b.

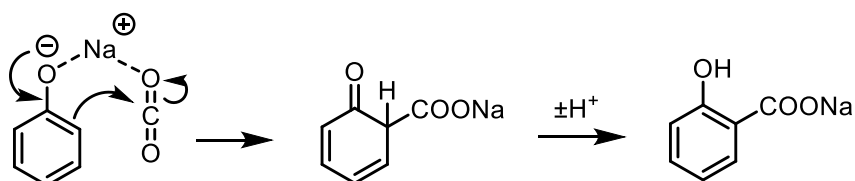


Úloha 5 (1,0 b)

Za každú správnu štruktúru 0,2 b. Za zdôvodnenie selektivity 0,2 b.

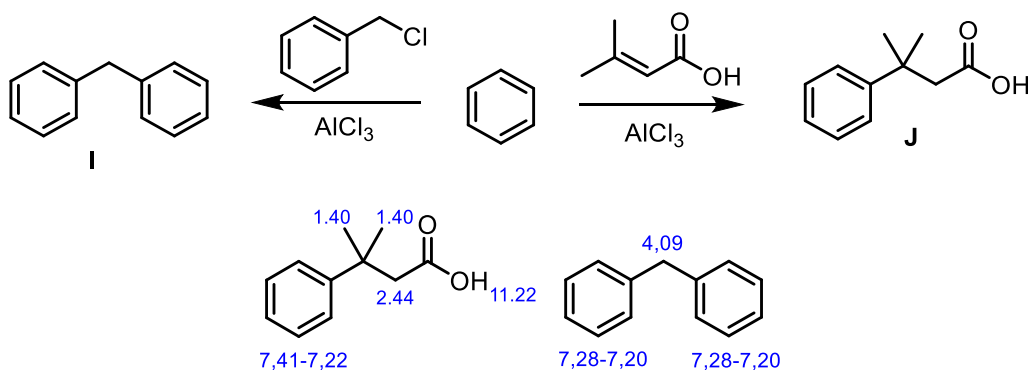


Proces spočíva v nukleofilnej adícii fenoxidu sodného na oxid uhličitý, kde vznikajúca karboxylátová skupina sa viaže do *orto*-polohy vďaka koordinácii na sodnom katóne.



Úloha 6 (1,0 b)

Za každú správnu štruktúru 0,2 b. Za priradenie signálov pre **I** 0,2 b. Za priradenie signálov pre **J** 0,4 b. (1 signál z výpisu NMR = 0,1 b)

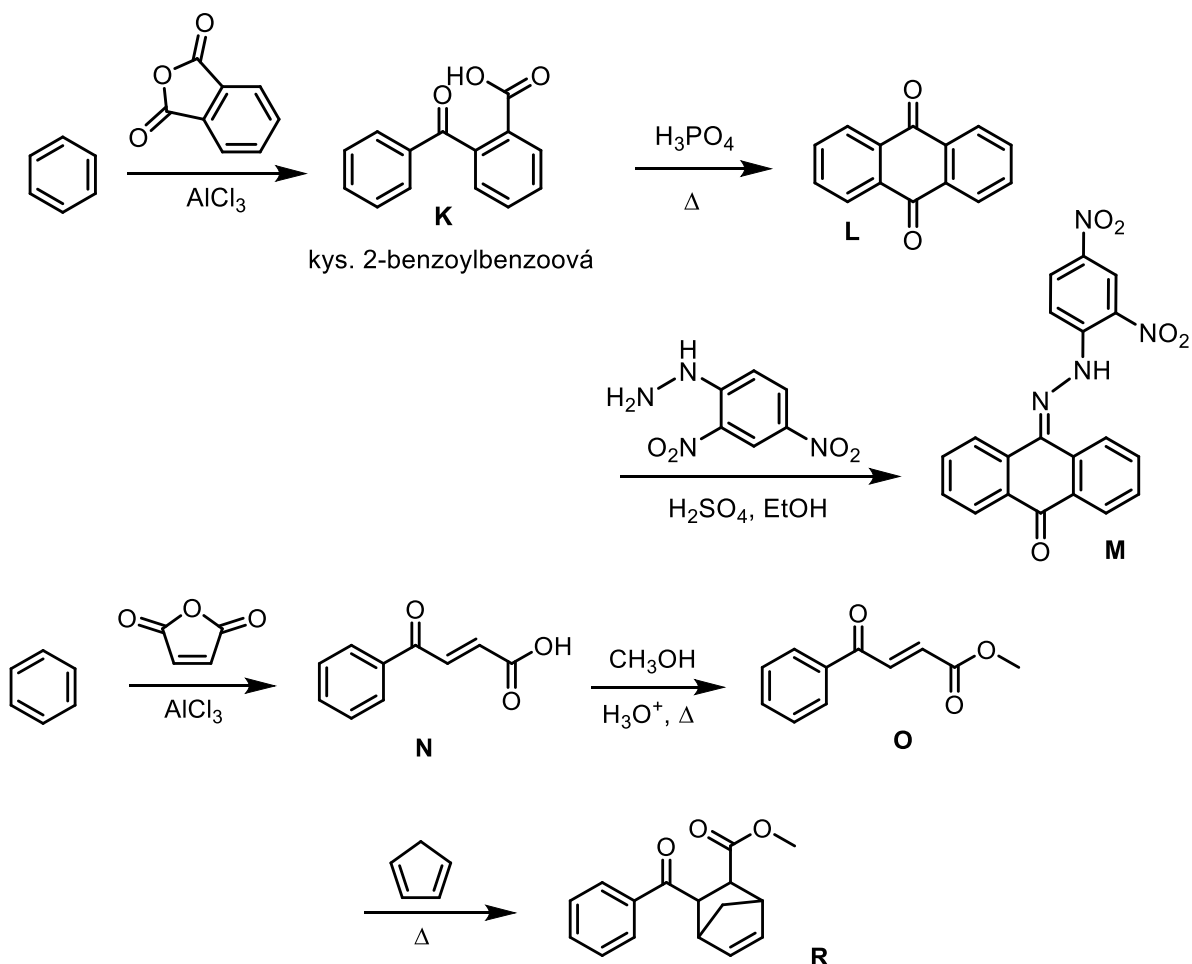


I, δ_{H} : 7,28-7,20 (m, 10H); 4,09 (s, 2H)

J, δ_{H} : 11,22 (s, 1H); 7,41-7,22 (m, 5H); 2,44 (s, 2H); 1,40 (s, 6H)

Úloha 7 (1,4 b)

Za správne štruktúrne vzorce **K–R** po 0,2 b (uznať aj produkt dvojnásobnej reakcie s Bradyho činidlom). Za správny názov zlúčeniny **K** 0,2 b.



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 2019