

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Pavol Tarapčík

Maximálne 40 bodov (80 pomocných bodov), 1 pb = 0,50 b
Doba riešenia: 180 minút

Téma: Analýza chladiacej vody primárneho okruhu jadrového reaktora VVER

V primárnom okruhu sa ako súčasť riadenia štiepnej reakcie okrem riadiacich absorpčných tyčí používa prídavok bóru (vo forme kyseliny boritej, bór je absorbér neutrónov) do chladiacej vody. V priebehu času sa zloženie paliva v dôsledku spotreby štiepneho materiálu mení a na správne riadenie treba zloženie chladiwa upravovať. Do chladiwa sa tiež dostávajú niektoré anorganické produkty – spoločne pokladané za „korózne“ produkty. Pre technologickú úpravu, regeneráciu a likvidáciu treba materiál poznať a teda analyzovať.

Cieľom vašej práce je stanovenie kyseliny boritej v prítomnosti koróznych produktov ako rušiacich prímiesí. Modelový roztok chladiwa obsahuje kyselinu boritú a chlorid meďnatý reprezentujúci korózne prímiesi.

Princíp: Veľmi slabá kyselina boritá ($pK_a = 9,1$) sa nedá titrovať s dostatočnou presnosťou alkalimetricky. Navyše, kationy kovov prítomné ako korózne produkty sa tiež správajú ako slabé kyseliny a pri alkalizácii viažu OH^- ióny (vytvárajú komplexy alebo zrazeniny – často farebné). Prepustením vzorky cez katex v H^+ cykle sa z roztoku odstráni ión Cu^{2+} nahradením za ióny H^+ . V eluáte ostane vedľa seba slabá kyselina boritá a silná kyselina chlorovodíková. Odmerným roztokom hydroxidu sa titruje najprv silná kyselina na metylčerveň, z obsahu silnej kyseliny sa určí obsah meďnatej soli. Potom, po pridaní polyhydroxylovej zlúčeniny, napr. invertného cukru, sorbitolu, manitolu alebo glycerínu, sa na fenolftaleín stanoví slabá kyselina boritá.

Pomôcky:

chromatografická kolóna,
odmerná banka 250 cm³, 2x,
byreta 25 cm³, byretový lievik,
nedielikovaná pipeta 10 cm³, 50 cm³,
kadička 150 – 200 cm³, 2x,
titračná banka 250 cm³ (Erlenmayerove banky) 2x,
kvapkadlá, analytické váhy,
odmerný valec 20 a 50 cm³.

Chemikálie:

silne kyslý katex,
HCl 10 % (t. j. cca 1:3 zriedená),
NaOH 0,05 mol dm⁻³,
hydrogenftalan draselný – základná látka,
manitol alebo glycerín,
indikátorové roztoky: metylčerveň, tymolftaleín,
indikátorový papierik
vzorka (v skúmavke označená vašim štartovým číslom).

Pracovný postup:

1. Príprava štandardného roztoku hydrogenftalanu draselného: Pripravte 250,00 cm³ (V₀) asi 0,02 mol dm⁻³ roztoku hydrogenftalanu draselného.

Vypočítajte potrebnú hmotnosť hydrogenftalanu draselného (základná látka, molárna hmotnosť 204,23 g mol⁻¹) na prípravu tohto roztoku. Odvážte presne vypočítané množstvo a rozpustite ho v deionizovanej prevarenej a ochladenej vode. V odmernej banke doplňte roztok po značku. Vypočítajte presnú koncentráciu vami pripraveného štandardného roztoku.

2. Štandardizácia odmerného roztoku NaOH: Do titračnej banky pipetujte 50 cm³ (V₁) štandardného roztoku hydrogenftalanu draselného. Pridajte 2 kvapky indikátora tymolftaleín. Titrujte do prvého postrehnuteľného modrého sfarbenia. Titráciu zopakujte trikrát, určte reprezentatívnu hodnotu spotreby (V₂) odmerného roztoku pri titrácii a vypočítajte skutočnú koncentráciu odmerného roztoku hydroxidu sodného.

3. Príprava kolóny: Vypočítajte minimálne potrebný objem katexu (V₃), ktorý je potrebný naplniť do kolóny. Predpokladajte, že sa na kolónu bude dávať vzorka s objemom 10 ml obsahujúca približne 10 g dm⁻³ Cu a 10 g dm⁻³ kyseliny boritej (molárne hmotnosti 63,55 a 61,83 g mol⁻¹). Kapacita väčšiny katexov je cca 1,5 mmol cm⁻³.

Ak výpočet nezrealizujete, vyžiadať si potrebný údaj od dozoru. Body za výpočet vám nebudú pridelené.

Kolónu naplňte 5-násobkom minimálne potrebného objemu (V₃) napučaného katexu. (Dbajte, aby v kolóne nevznikli vzduchové medzery – počas plnenia má byť katex stále pod hladinou kvapaliny).

Upravte katex do H⁺ cyklu: stĺpec premyte zriedeným roztokom HCl. Objem HCl má byť päťnásobkom objemu katexu, ktorý ste použili na plnenie kolóny (V(HCl) = 5 × V₃ × 5), prietok kyseliny má byť 2 až 5 cm³/min. Potom premyte kolónu deionizovanou vodou do neutrálnej reakcie; pH eluátu kontrolujte pH-papierikom. Keď má eluát rovnaké pH ako premývací voda pred vstupom do kolóny, ukončíte premývanie kolóny.

4. Výmena iónov:

Na kolónu naneste 10 cm³ vzorky (V₄) a kolónu premývajte deionizovanou vodou. Eluát zachytávajte do 250 cm³ (V₅) odmernej banky. Po pretečení 50 cm³ vody skontrolujte pH, ak je roztok kyslý, pokračujte v premývaní. Keď má eluát rovnaké pH ako premývací voda pred vstupom do kolóny, ukončíte premývanie kolóny a doplňte eluát v banke po značku.

5. Titračné stanovenia:

5a. Alikvót eluátu (V₆, 50 cm³) titrujte na metylčerveň 0,05 mol dm⁻³ NaOH – spotreba V₇.

5b. Do druhého alikvótu (V₈, 50 cm³) pridajte 20 cm³ glycerolu (alebo 2 g manitolu). Titrujte na tymolftaleín do nemiznúceho modrého sfarbenia aj pri opätovnom pridaní cukru – spotreba V₉.

Kroky 5a a 5b zopakujte podľa potreby.

6. Výpočty

6a. Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu kyseliny boritej v dodanej vzorke.

6b. Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu korózneho produktu (medi) v dodanej vzorke.

7. Doplnkové úlohy

Odpovedzte v odpovedovom hárku na doplňujúce otázky.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

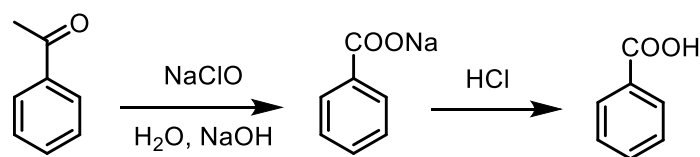
Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 130 minút + 45 minút zahrievanie

Príprava kyseliny benzoovej (benzénkarboxylovej)

V tomto kole chemickej olympiády bude Vašou úlohou pripraviť kyselinu benzoovú. Tentokrát iným postupom, ako v domácom kole a to haloformovou reakciou acetofenónu (1-fenyletanónu) s chlórnanom sodným prítomným v bielidle za bázických podmienok. Chlórnan sodný slúži ako zdroj chlórových katiónov, ktoré postupne substituujú kyslé vodíky v acetofenóne. Po ich úplnej substitúcii sa molekula vplyvom NaOH štiepi na chloroform a sodnú soľ kyseliny benzoovej.



Materiál a pomôcky:

50 ml banka s okrúhlym dnom, 25 ml a 5 ml odmerný valec, magnetické miešadlo s ohrevom, magnetické miešadielko, stojan, lapák menší a väčší, 2 svorky, spätný chladič, nádoba na vodný kúpeľ, kancelárska spinka, 3x Pasteurova pipeta, oddeľovací lievik so zátkou, kovový kruh, 100 ml Erlenmeyerova banka, 150 ml, 100 ml a 50 ml kadička, frita S2, odsávací banka s manžetou, zdroj zníženého tlaku (membránová pumpa alebo vodná výveva), 3x liekovka, Petriho miska, filtračný papier, ceruzka, pravítko, pinzeta, kapiláry na TLC, UV lampa, ľad.

Chemikálie:

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
Acetofenón , 0,5 ml v označenej liekovke (do reakcie) a kvapka v označenej liekovke (pre TLC)	302, 319	264, 270, 280 301/312/330, 337/313 501
Savo , obsahujúce 4,7 % hmotn. NaClO	290, 314, 400	273, 280, 303/361/353 312, 391
Destilovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-

Hydroxid sodný , 5 % hmotn. vodný roztok	315, 319	302/352, 305/351/338
Siričitan sodný , 10 % hmotn. vodný roztok	-	-
Kyselina chlorovodíková , 20 % hmotn. vodný roztok	290, 315, 319, 335	260, 280, 305/351/338
Benzín lekárenský ďalej uvádzaný ako hexán (zložka eluentu na TLC hexán:etyl-acetát 3:1),	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
Etyl-acetát , samotný a ako zložka eluentu na TLC	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

H 225	Veľmi horľavá kvapalina a pary.
H 290	Môže byť korozívny pre kovy.
H 302	Škodlivý po požití.
H 304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
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.
H 373	Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii.
H 400	Veľmi toxický pre vodné organizmy.
H 411	Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

P 210	Uchovávať mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
P 260	Nevdychujte prach/ dym/ plyn/ hmlu/ výpary/ rozprášenú tekutinu.
P 261	Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
P 264	Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
P 270	Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
P 273	Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia
P 280	Noste ochranné okuliare/ ochranu tváre.
P 337/313	Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
P 301/310	PO POŽITÍ: Okamžite volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
P 301/312/330	PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/ lekára. Vypláchnite ústa.

- P 302/352** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody a mydla.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- 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 312** Pri zdravotných problémoch volajte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM/lekára.
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 391** Zozbierajte uniknutý produkt.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.
- P 501** Zneškodnite obsah/ nádobu v zariadení schválenom pre likvidáciu odpadov.

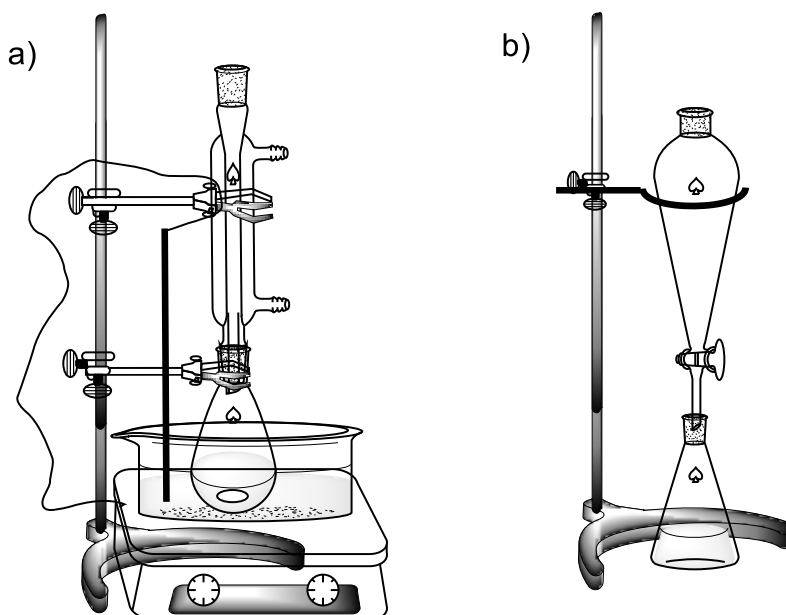
Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami (roztok hydroxidu sodného a roztok kyseliny chlorovodíkovej) len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

Pracovný postup

Haloformová reakcia

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom nalejte 20 ml Sava, t. j. 4,7 % roztok chlórnanu sodného. Následne odmerným valcom pridajte 4 ml 5 % roztoku hydroxidu sodného, 0,5 ml acetofenónu a nakoniec vložte do banky magnetické miešadielko. Banku uchyťte do menšieho lapáka na stojan, umiestnite na ňu vzdušný chladič (spätný chladič bez zapojenia vody) a jemne ho prichyťte väčším lapákom (obr. 1a). Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom spolu s vodným kúpeľom (na kúpeľ použite destilovanú vodu a vložte do neho kancelársku spinku), zapnite ohrev a zahrievajte na mierny var kúpeľa po dobu 45 minút. Po tomto čase vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa, odpojte chladič a ešte do horúcej zmesi Pasteurovou pipetou pomaly pridajte 5 ml 10 % roztoku siričitanu sodného.



Obrázok 1: Aparatúra a) pre reakciu a pre rekryštalizáciu, b) pre extrakciu.

Izolácia produktu

Roztok nechajte vychladnúť ponorením banky do 150 ml kadičky so studenou vodou na laboratórnu teplotu, pridajte 25 ml 4 % hydroxidu sodného a preneste ho do oddeľovacieho lievika, ktorý umiestnite do kruhu na stojan (obr. 1b). Pridajte 10 ml etyl-acetátu, lievik uzavrite a pretrepávajte so súčasným otváraním kohúta na uvoľnenie tlaku (počas pretrepávania lievikom na nikoho nemierte!). Lievik dajte späť do kruhu, odzátkujte a počkajte pokiaľ sa nevytvorí jasné rozhranie medzi vodnou (spodná vrstva) a organickou fázou (horná vrstva). Následne vodnú vrstvu vypustíte do 100 ml Erlenmayerovej banky a organickú vrstvu vylejte cez vrchný otvor lievika do 100 ml kadičky. Vodnú vrstvu nalejte naspäť do oddeľovacieho lievika a extrahujte ju ďalšími 10 ml etyl-acetátu. Spojené organické extrakty vylejte do nádoby na organický odpad najskôr po úspešnej izolácii produktu. Erlenmayerovu banku s vodnou fázou ponorte do ľadového kúpeľa v 150 ml kadičke a pridávajte Pasteurovou pipetou 20 % roztok kyseliny chlorovodíkovej až pokiaľ sledujete tvorbu bielych kryštálov kyseliny benzoovej. Produkt odsajte cez fritu na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku a nechajte ho sušiť na frite 3 minúty presávaním vzduchu.

Rekryštalizácia produktu

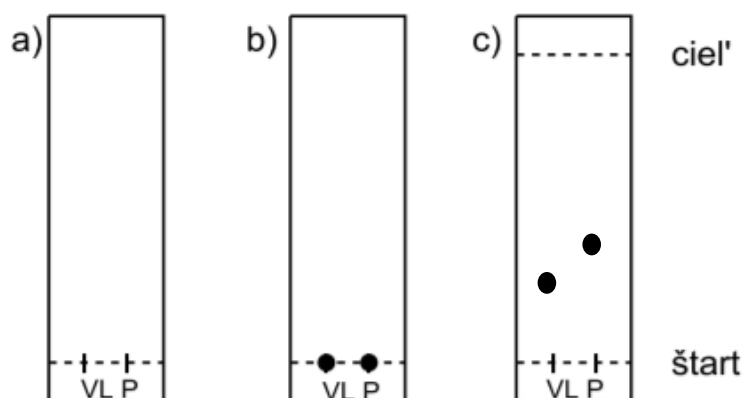
Izolovaný produkt preneste do 50 ml banky s okrúhlym dnom s magnetickým miešadielkom a pridajte 4 ml vody. Banku upevnite do lapáka na stojane, pod ktorú dajte miešadlo s ohrevom spolu s vodným kúpeľom a nasadte na ňu vzdušný chladič

(spätný chladič bez zapojenia vody) (obr. 1a). Zmes v banke zahrievajte za mierneho varu vodného kúpeľa. V prípade, že sa produkt celý nerozpustil, opatrne pridajte cez chladič Pasteurovou pipetou ďalšiu vodu a vodný kúpeľ nechajte opäť zovrieť. Proces opakujte až pokiaľ sa všetok produkt nerozpustí. Následne vypnite ohrev a banku nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu a potom ju vložte do ľadového kúpeľa. Keď už nebudete pozorovať vypadávanie bielych kryštálov, odsajte ich cez fritu s odsávacou bankou a manžetou. Po odsatí roztoku nechajte produkt 5 minút sušiť presávaním vzduchu, preneste na vopred odvážený a označený filtračný papier.

Tenkovrstvová chromatografia (TLC)

Vzorky východiskovej látky a produktu rozpustíte v malom množstve etyl-acetátu (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou). Na TLC platničku narysujete ceruzkou opatrne čiaru (aby sa nepoškodil jej povrch) 1 cm od spodného okraja (obr. 2a)). Kapilármi 3-krát naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený **VL**) a Vášho produktu (označený **P**) (obr. 2b), a to tak, že látku naniesiete na platničku raz, necháte rozpúšťadlo odpariť sa a tento postup zopakujete ešte 2-krát na to isté miesto pre jednu látku. 50 ml kadičku použite ako vyvíjaciú nádobu: nalejte do nej zmes hexán:etyl-acetát (3:1) do výšky 0,5 cm, platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a zakryte Petriho miskou. Keď rozpúšťadlo vystúpi na vzdialenosť asi 1 cm pod horný okraj, platničku vyberte z kadičky a čiarou označte cieľ, t. j. pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo (obr. 2c – ilustračný príklad). Platničku nechajte samovoľne usušiť. Zaznačte viditeľné škvrny pod UV lampou.

$$R_F = \frac{\text{vzdialenosť (štart-stred škvrny) v cm}}{\text{vzdialenosť (štart-cieľ) v cm}}$$



Obrázok 2: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

Produkt v označenom filtračnom papieri a označenú TLC platničku odovzdajte doзору.

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: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$, $A_r(\text{Na}) = 23$, $A_r(\text{Cl}) = 35$. Hustota acetofenónu je $1,03 \text{ g.cm}^{-3}$ a prípravku Savo $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (9 b)

Body Vám budú pridelené podľa hmotnosti vysušeného produktu, jeho teploty topenia a na základe vyhodnotenia platničky TLC.

Úloha 2 (1,0 b)

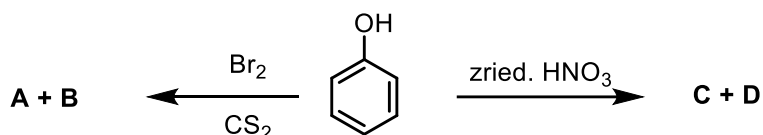
Vypočítajte R_F hodnotu východiskovej látky (**VL**) a produktu (**P**).

Úloha 3 (0,8 b)

Vypočítajte teoretický výtťažok produktu v gramoch.

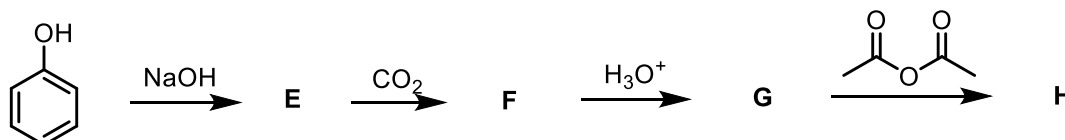
Úloha 4 (0,8 b)

Na základe znalostí o orientácii substituentov na benzénovom jadre pri elektrofilnej aromatickej substitúcii napíšte vzorce hlavných produktov reakcií **A-D**.



Úloha 5 (1,0 b)

Napíšte produkty jednotlivých reakcií **E-H**, ktoré vedú k výrobe kyseliny acetylsalicylovej (účinnnej zložky acylpyrínu). Premena z východiskového fenolu na medziprodukt **F** sa taktiež nazýva Kolbeho-Schmittov proces. Vysvetlite, čo podmieňuje orientáciu nového substituenta pri elektrofilnej aromatickej substitúcii v tomto procese.

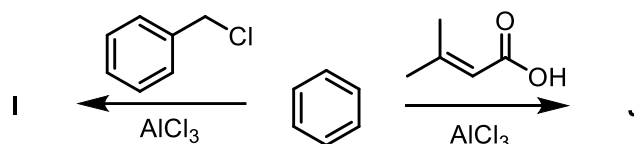


Úloha 6 (1,0 b)

Nakreslite štruktúry produktov reakcií **I** a **J**. Pri postupe riešenia problému použite výpis ^1H NMR spektier pre jednotlivé produkty. Priradte hodnoty chemických posunov príslušným vodíkom.

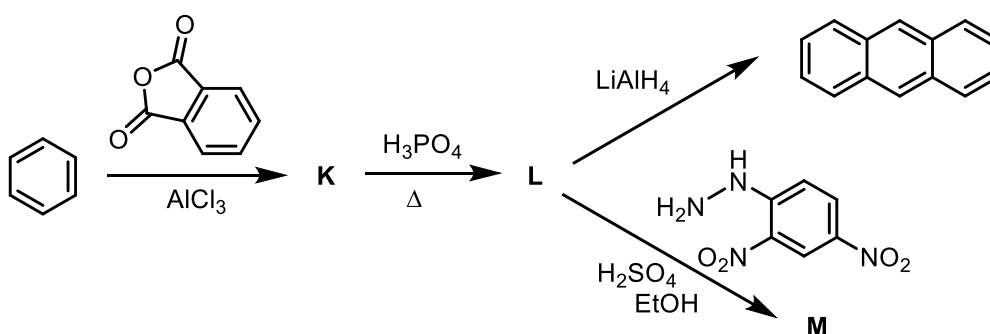
I, δ_{H} : 7,26-7,20 (m, 10H); 4,09 (s, 2H)

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

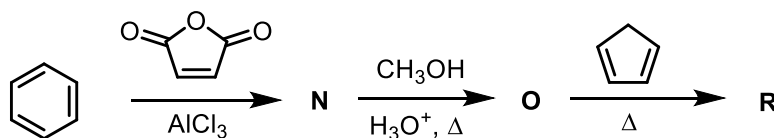


Úloha 7 (1,4 b)

a) Benzén reaguje s ftalanhydridom za katalýzy chloridom hlinitým na kyselinu **K**, ktorá zahrievaním s kyselinou fosforečnou poskytuje produkt **L**. V prípade zlúčeniny **L** viete, že poskytuje pozitívnu reakciu s Bradyho činidlom (za vzniku produktu **M**), na rozdiel od zlúčeniny **K** sa nerozpúšťa vo alkalickom vodnom roztoku a energickou redukciou poskytuje antracén. Pomenujte zlúčeninu **K** substitučným názvom. Doplňte produkty reakcií **K**, **L** a **M** v uvedenej schéme.



b) V analogickej reakcii namiesto anhydridu kyseliny ftalovej použite maleínanhydrid. Kyselina **N** reaguje s metanolom v kyslom prostredí a medziprodukt **O** s cyklopentadiénom za vzniku produktu **R**. Napíšte štruktúrne vzorce produktov **N**, **O** a **R**.



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