

VIRTUÁLNE PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Krajské kolo

Jozef Sochr, Martin Němeček

9 bodov

Doba riešenia: 30 minút

Úloha: Stanovenie koncentrácie fosforečnanov vo vzorke

Kyselina trihydrogénfosforečná (ortofosforečná) a jej soli ortofosforečnany sú bežne známe chemikálie využívané v rôznych odvetviach priemyslu a v chémii. Kyselinu možno použiť ako odhrdzovač kovových súčiastok, resp. ako prísadu v nápojoch s kolovou príchuťou, jej soli sa využívajú v agropriemysle ako hnojivo pre podporu rastu plodín. Každá z týchto foriem odvodených od kyseliny fosforečnej má charakteristické acidobázické vlastnosti, na základe ktorých je možné ich nielen identifikovať v zmesovej vzorke, ale aj stanoviť ich obsah. Vašou úlohou je identifikovať všetky prítomné formy v roztoku vzorky a zistiť ich koncentrácie na základe acidobázických titrácií.

Princíp:

Vo vašej vzorke môžu byť prítomné fosforečnany, hydrogénfosforečnany, dihydrogénfosforečnany a voľná kyselina fosforečná. Kvalitatívne zloženie analyzovanej zmesi sa dá odhadnúť z distribučného diagramu na základe známej hodnoty pH. Kvantitatívna analýza jednotlivých zložiek sa vykoná titráciou odmerným roztokom NaOH, ktorý sa pripravuje v čerstvo prevarenej a rýchlo ochladenej destilovanej vode. Vzhľadom na to, že NaOH nie je základnou látkou, nedá sa pripraviť roztok s presne známou koncentráciou. Tá sa zistí analýzou – štandardizáciou.

Úprava vzorky:

Vzorka fosforečnanov sa kvantitatívne preniesla do odmernej banky s objemom 250 cm³, doplnila po značku destilovanou vodou a dôkladne premiešala. Po premiešaní sa odmerala hodnota pH pripraveného roztoku pomocou okalibrovaného pH-metra a získala sa hodnota pH = 4,6.

Príprava štandardného roztoku kyseliny šťavelovej:

- 1) Vypočítajte hmotnosť dihydrátu kyseliny šťavelovej potrebnú na prípravu 200 cm³ roztoku s koncentráciou 0,01 mol dm⁻³ ($M_r = 126,07$).

- 2) Na prípravu 200 cm³ štandardného roztoku sa použil návažok tuhého dihydrátu kyseliny šťaveľovej, ktorého hmotnosť v liekovke bola 0,2622 g.
- 3) Vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej.

Štandardizácia odmerného roztoku hydroxidu sodného

- 1) Dodaným roztokom hydroxidu sodného sa prepláchla a naplnila byreta.
- 2) Do titračnej banky sa napipetovalo 20,00 cm³ (V_1) štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej, pridali 1-2 kvapky roztoku indikátora metyloranže.
- 3) Zmes sa titrovala roztokom hydroxidu sodného. Pri zmene sfarbenia roztoku sa pridalo 15 cm³ dodaného roztoku CaCl₂ a premiešalo sa. Po vypadnutí bielej zrazeniny vápenatej soli sa pokračovalo v titrácii znova do zmeny sfarbenia roztoku.
- 4) Titrácia sa zopakovala niekoľkokrát a spotreby V_2 roztoku hydroxidu sodného sa zaznamenali: 18,9; 18,9; 18,9; 19,0 cm³.
- 5) Určte priemernú/akceptovanú spotrebu (V_2) hydroxidu sodného.
- 6) Napíšte rovnice chemických reakcií prebiehajúcich počas titrácie.
- 7) Vypočítajte presnú koncentráciu roztoku hydroxidu sodného v mol dm⁻³.

Stanovenie fosforečnanov

- 1) Na základe hodnoty odmeraného pH roztoku a distribučného diagramu pre kyselinu ortofosforečnú sa určilo kvalitatívne zloženie vzorky.
- 2) Napíšte, ktoré formy fosforečnanov analyzovaná vzorka obsahovala.
- 3) Na kvantitatívne zloženie vzorky sa pre získané hodnoty pH roztoku vykonal príslušný postup:

pH vzorky 1-3

Napipetovalo sa 10,00 cm³ (V_{3A}) pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky, pridalo približne 40 cm³ destilovanej vody. Pridali sa 1 – 2 kvapky roztoku indikátora metyloranž a titrovalo roztokom hydroxidu sodného do zmeny sfarbenia roztoku (spotreba V_{4A}). Do titračnej banky s obsahom z predošlej titrácie sa pridali 1 – 2 kvapky roztoku indikátora tymolftaleín a znova titrovalo do farebnej zmeny (spotreba V_{5A}).

pH vzorky 3-6

Napipetovalo sa 10,00 cm³ (V_{3B}) pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky, pridalo približne 40 cm³ destilovanej vody. Pridali sa 1-2 kvapky roztoku indikátora metyloranž a titrovalo roztokom hydroxidu sodného do zmeny sfarbenia roztoku

(spotreba V_{4B}). Do titračnej banky s obsahom z predošlej titrácie sa pridali 1-2 kvapky roztoku indikátora tymolftaleín a znova titrovalo do farebnej zmeny (spotreba V_{5B}). Následne sa pridalo 15 cm^3 dodaného roztoku CaCl_2 na vyzrážanie bielych fosforečnanov vápenatých, premiešalo a titrovalo znova do farebnej zmeny roztoku (spotreba V_{6B}).

pH vzorky 6-8

Napipetovalo sa $10,00\text{ cm}^3$ (V_{3C}) pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky, pridalo približne 40 cm^3 destilovanej vody. Pridali sa 1-2 kvapky roztoku indikátora tymolftaleín a titrovalo sa roztokom hydroxidu sodného do zmeny zafarbenia roztoku (spotreba V_{4C}). Následne sa pridalo 15 cm^3 dodaného roztoku CaCl_2 na vyzrážanie bielych fosforečnanov vápenatých, zmes sa premiešala a titrovalo sa znova do farebnej zmeny roztoku (spotreba V_{5C}).

pH vzorky 8-11

Napipetovalo sa $10,00\text{ cm}^3$ (V_{3D}) pripraveného roztoku vzorky do titračnej banky, pridalo približne $40,00\text{ cm}^3$ destilovanej vody. Pridalo sa 10 ml dodaného roztoku HNO_3 , premiešalo a pridali sa 1-2 kvapky roztoku indikátora metyloranž. Titrovalo sa roztokom hydroxidu sodného do zmeny sfarbenia roztoku (spotreba V_{4D}). Následne sa do tohto roztoku pridali 1-2 kvapky roztoku indikátora tymolftaleín, premiešalo a titrovalo znova do farebnej zmeny roztoku (spotreba V_{5D}).

Do ďalšej titračnej banky sa napipetovalo $10,00\text{ cm}^3$ (V_{3D}) pripraveného roztoku vzorky, pridalo približne 40 cm^3 destilovanej vody, 1-2 kvapky roztoku indikátora metyloranž a 15 cm^3 dodaného roztoku CaCl_2 na vyzrážanie bielych fosforečnanov vápenatých. Zmes sa premiešala a titrovala do farebnej zmeny roztoku (spotreba V_{6D}).

- 4) Postup titrácie pre vzorku s pH 3-6 sa opakoval niekoľko krát a zaznamenali sa príslušné spotreby roztoku hydroxidu sodného:

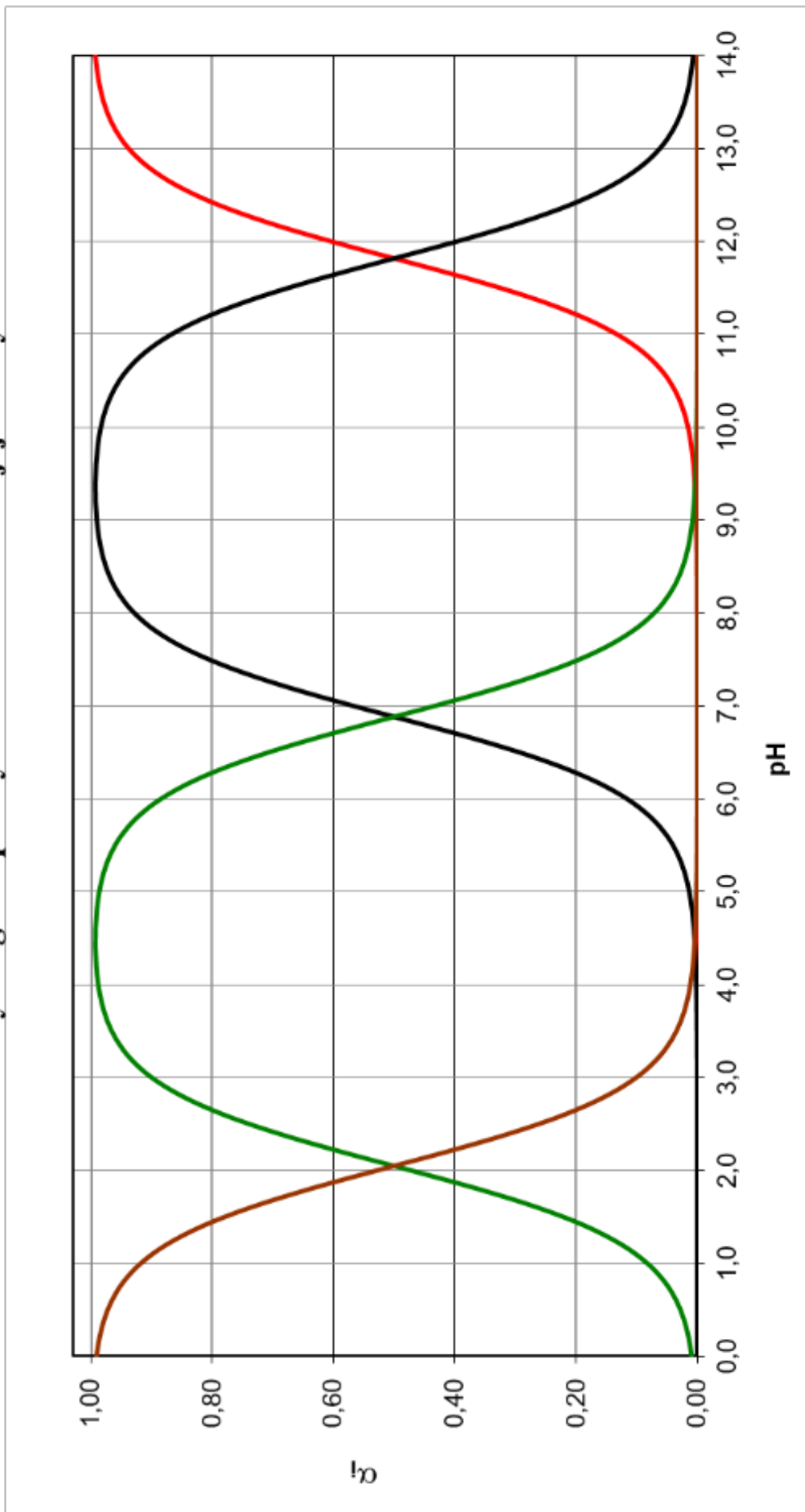
$$V_{4B} = 0, 0, 0, 0\text{ cm}^3$$

$$V_{5B} = 14,1; 14,2; 14,1; 14,1\text{ cm}^3$$

$$V_{6B} = 15,3; 15,2; 15,2; 15,2\text{ cm}^3$$

- 5) Určte priemerné/akceptované spotreby!
- 6) Napíšte rovnice chemických reakcií prebiehajúcich počas jednotlivých krokov titrácie pre realizovaný postup.
- 7) Vypočítajte koncentráciu jednotlivých zložiek vzorky v mol dm^{-3} .

Distribučný diagram pre kyselinu fosforečnú a jej anióny



H_3PO_4 ; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-}

VIRTUÁLNE PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 6 bodov Doba riešenia: 45 minút
--

Príprava etylesteru kyseliny 4-metoxyškoricovej

Vašou úlohou je predstaviť si, že ste uskutočnili esterifikáciu Fischerovho typu medzi kyselinou (*E*)-3-(4-metoxyfenyl)prop-2-énovej (kyselina *p*-metoxyškoricová) a etanolom v prítomnosti kyseliny sírovej ako kyslého katalyzátora za vzniku esteru. Produkt predstavuje bielu kryštalickú látku, ktorá sa izoluje odparením rozpúšťadla a následnou kryštalizáciou. Čistotu produktu by ste dokázali pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC).

Pracovný postup

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom sa pridal 1,0 g kyseliny *p*-metoxyškoricovej, 10 ml 95 % etanolu a 4 ml 98 % kyseliny sírovej. Reakcia sa miešala pod refluxom 90 minút. Po skončení reakcie sa pridával nasýtený vodný roztok NaHCO₃ až do ukončenia tvorby CO₂. Reakčná zmes sa extrahovala etyl-acetátom (1 x 20 ml) a nasýteným vodným roztokom NaHCO₃ (2 x 15 ml). Organická vrstva sa vysušila nad bezvodým Na₂SO₄. Rozpúšťadlo sa odparilo destiláciou za zníženého tlaku a produkt sa izoloval ako oranžová kryštalická látka v množstve 0,49 g.

Poznámky

Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$; $\rho(\text{etanol}) 0,789 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\rho(98 \% \text{ H}_2\text{SO}_4) 1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných čísiel.

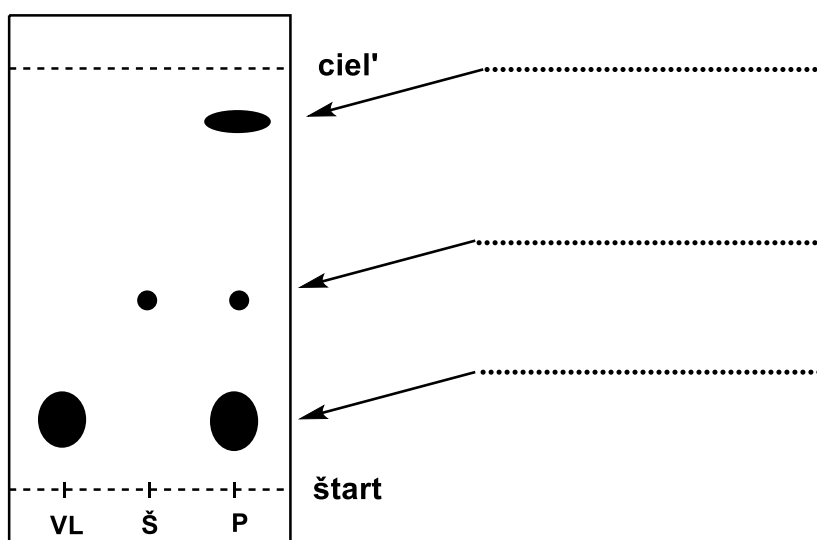
Úloha 1 (1,6 b)

- Napíšte reakčnú schému vami predstavenej reakcie.
- Vypočítajte teoretický výťažok produktu (v gramoch).

- c) Vypočítajte percentuálny výťažok produktu.
- d) Vypočítajte konverziu limitujúcej východiskovej látky, ak by ste reakciu predčasne ukončili a izolovali jej 0,25 g.

Úloha 2 (0,6 b)

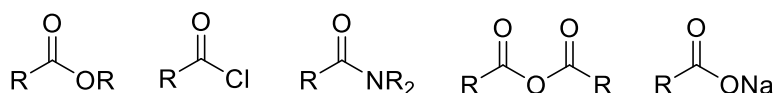
Na priloženej TLC platničke identifikujte škvrny pre produkt, východiskovú látku a neznámu nečistotu. Na nej boli pred vyvolaním nanesené zľava vzorky východiskovej látky (VL), štandardu produktu (Š) a surového produktu (P). Vypočítajte R_F hodnotu východiskovej látky a produktu z priloženej TLC platničky.



Úloha 3 (1,1 b)

Jednou z najbežnejších reakcií s derivátmi karboxylových kyselín je ich nukleofilná substitúcia na karbonylovom uhlíku.

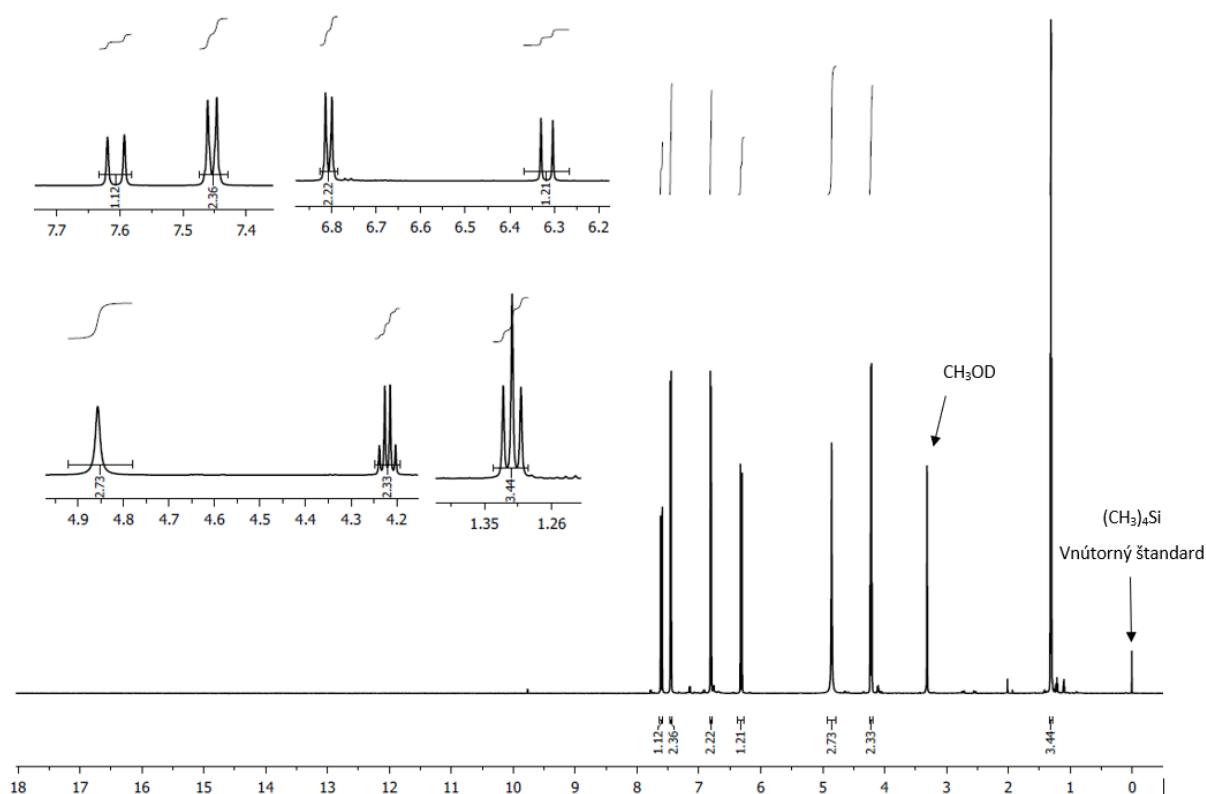
- a) Napíšte jej všeobecnú reakčnú schému.
- b) Zoradte dané deriváty karboxylových kyselín podľa reaktivity voči nukleofilným časticiam. (najmenej reaktívny – č. 1, najviac reaktívny – č. 5)



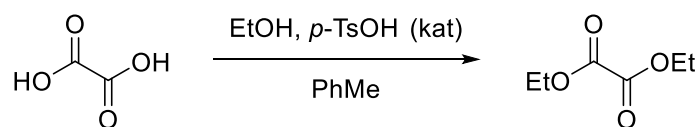
- c) Pomocou rezonančných štruktúr okomentujte elektrónovú hustotu na karbonylovom uhlíku v amidoch a vysvetlite z nej vyplývajúcu reaktivitu derivátov karboxylových kyselín voči nukleofilnej substitúcii.

Úloha 4 (1,4 b)

Priradte chemické posuny pomocou ^1H NMR spektra jednotlivým vodíkom Vami pripraveného produktu, pričom viete, že pomery hodnôt integrálov pre jednotlivé signály zodpovedajú počtu ekvivalentných vodíkov. Tieto hodnoty zaokrúhľujte na celé čísla. Zapište výpis z ^1H NMR spektra vo forme δ_{H} : chemický posun (multiplicita, počet vodíkov) pre všetky signály produktu (vzorka bola meraná v deuterovanom metanole). Koľko signálov by ste očakávali v ^1H NMR spektre východiskovej látky, keby ste vzorku merali v deuterovanom chloroforme a koľko v prípade deuterovaného metanolu?

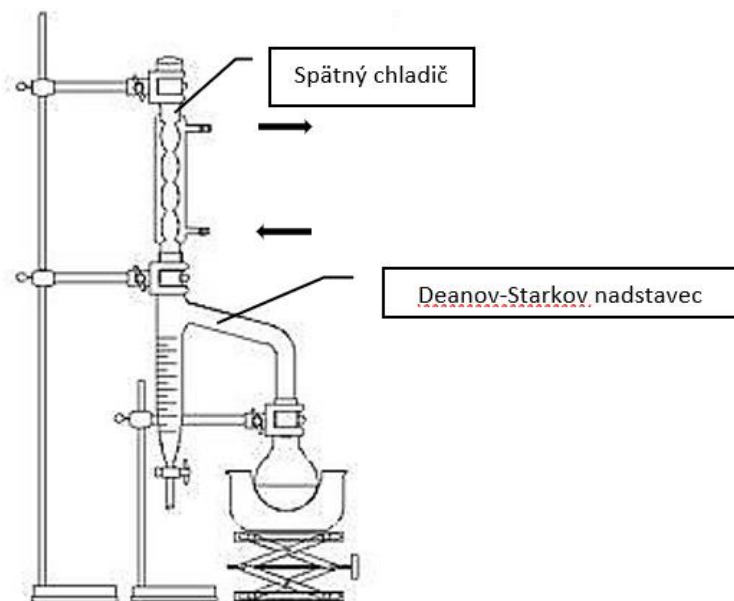


Úloha 5 (1,3 b)



Estery karboxylových kyselín s nízkou molekulovou hmotnosťou majú nízke teploty topenia a pri laboratórnej teplote sú kvapaliny. Inak to nie je ani v prípade dietylésteru kyseliny šťaveľovej, ktorý predstavuje kvapalnú látku. Jednou z možností prípravy je esterifikácia v toluéne s azeotropickým oddestilovaním vody.

- a) Vypočítajte čistotu pripraveného dietylésteru kyseliny šťaveľovej v %, pričom máte k dispozícii jednotlivé hodnoty indexu lomu. (n_D (pripravený produkt) = 1,412; n_D (čistý produkt) = 1,410; n_D (PhMe) = 1,497). Index lomu považujte za aditívnu veličinu.
- b) Vysvetlite pojem azeotropická zmes. Aká azeotropická zmes vzniká počas uvedenej reakcie? Ako je možné využitím azeotropickej destilácie zvýšiť výtťažok reakcie resp. posunúť tým rovnováhu na stranu produktov?



- c) Pre azeotropickú destiláciu sa používa tzv. Deanov-Starkov nadstavec, ako je znázornené na obrázku. Opíšte jeho funkciu a ako nám pomôže predpovedať koniec reakcie.

Autori: Bc. Samuel Andrejčák, Ing. Martin Němeček, PhD., doc. RNDr. Martin Putala, PhD.,
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