

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/2023

Kategória EF

Domáce kolo

ÚLOHY Z PRAXE

ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 59. ročník – šk. rok 2022/2023

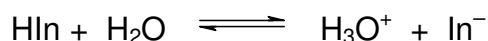
Domáce kolo

Martina Gánovská

Maximálne 100 pomocných bodov = 50 bodov
Doba riešenia: bez časového obmedzenia

Úvod

V analytickej praxi sa používajú slabé organické kyseliny ako acidobázické indikátory. Keďže umožňujú vizuálne určiť pH roztoku využívajú sa na indikáciu prechodu medzi kyslým a zásaditým pH v ekvivalentnom bode. Tak ako všetky slabé kyseliny disociujú vo vodných roztokoch obmedzene.



Kvantitatívnou mierou disociácie je hodnota disociačnej konštanty:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [In^-]}{[HIn]}$$

Kyslá a zásaditá forma indikátora sa líšia farebne, majú teda schopnosť absorbovať energiu v rôznych častiach spektra. Podiel ich koncentrácií možno stanoviť spektrofotometricky, čo sa dá využiť pri spektrofotometrickom stanovení pH .

Postup pri takomto stanovení pozostáva z dvoch krokov:

V prvom kroku sa stanoví disociačná konštanta pK_a tým, že sa nameria absorpčná krivka najskôr jednej, napr. kyslej a potom druhej, napr. zásaditej formy indikátora. Potom je potrebné vybrať vhodnú vlnovú dĺžku pre meranie absorbancií štandardných tlmivých roztokov. Je to taká hodnota, pri ktorej je absorbancia najvyššia a zároveň rozdiel A_a (absorbancia kyslej formy indikátora) a A_b (absorbancia zásaditej formy) je čo najväčší. Z hodnôt absorbancií pri vybraných vlnových dĺžkach je možné vypočítať molárne absorpčné koeficienty kyslej (ϵ_{1a} a ϵ_{2a}) a zásaditej formy indikátora (ϵ_{1b} a ϵ_{2b}).

$$A = \epsilon_\lambda \times l \times c$$

Poznámka: v dolnom indexe a znamená kyslá forma indikátora a číslo predstavuje prvú zvolenú vlnovú dĺžku

Následne pri vybranej vlnovej dĺžke sa zmerajú absorbancie pripravených tlmivých roztokov so známym pH a graficky sa znázorní závislosť pH od hodnôt logaritmu podielu $\frac{[In^-]}{[HIn]}$.

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A - A_a}{A_b - A}$$

Poznámka: pri prvej zvolenej vlnovej dĺžke pre každý roztok so známym pH zmeriame absorbanciu A , hodnota A_a je hodnota absorbancie kyslej formy indikátora a A_b je hodnota absorbancie zásaditej formy indikátora; meranie zopakujeme aj pre druhú vlnovú dĺžku

Disociačná konštanta pK_a sa odčíta ako priesečník priamky s osou y .

V druhom kroku sa z hodnôt pK_a a nameranej absorbancie neznámej vzorky vypočíta pH . Pri spektrofotometrickom stanovení pH neznámeho roztoku sa využije skutočnosť, že absorbancia neznámeho roztoku pri vybranej vlnovej dĺžke λ je rovná sume absorbancií kyslej formy A_a a zásaditej formy A_b indikátora v roztoku.

$$A_{\lambda 1} = A_{\lambda 1a} + A_{\lambda 1b}$$

$$A_{\lambda 1} = \varepsilon_{1a} \times l \times [HIn] + \varepsilon_{1b} \times l \times [In^-]$$

$$A_{\lambda 2} = \varepsilon_{2a} \times l \times [HIn] + \varepsilon_{2b} \times l \times [In^-]$$

pH sa potom vypočíta:

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Samozrejme určenie disociačnej konštanty je jednoduchšie potenciometrickou titráciou. Tá sa v analytickej praxi používa na presné určenie koncentrácie neznámej vzorky kyseliny a zásady. Teda na objektívne určenie ekvivalentného bodu.

V 59. ročníku chemickej olympiády sa zameriame na stanovenie disociačných konštánt acidobázických indikátorov, stanovenie pH spektrofotometricky, identifikáciu a stanovenie koncentrácií slabých kyselín používaných v potravinárstve alebo farmácii, či už ako regulátory kyslosti (ako napr. kyselina citrónová, kyselina jablčná,

kyselina vinná, kyselina octová) alebo účinné látky (kyselina acetylsalicylová, kyselina boritá).

Odporúčaná literatúra:

Čermáková, L. a kol.: Analytická chémia 1, 2. vydanie, Bratislava ALFA, 1990

Daučík, K. a kol.: Chemické laboratórne tabuľky, Bratislava ALFA, 1984

Hohoš, J., Hrabovec, M.: Analytická chémia pre 4. ročník SPŠ chemických Bratislava ALFA 1987

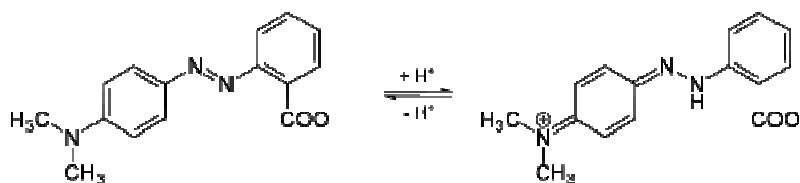
Brandšteterová A., Loffayova S.: Analytická chémia časť 2, EXPOL PEDAGOGIKA 2007

Štulík, K. a kol. : Analytická chémia 2. Bratislava, Alfa, 1993

Náplňou úloh študijného kola je:

- *stanovenie kyseliny boritej v bórovej vode vizuálnou titráciou*
- *stanovenie kyseliny boritej v bórovej vode potenciometricky*
- *stanovenie disociačnej konštanty acidobázického indikátora spektrofotometricky*
- *spektrofotometrické stanovenie hodnoty pH v neznámej vzorke*
- *stanovenie pH neznámej vzorky potenciometricky*

Acidobázickým indikátorom, ktorého disociačnú konštantu budete stanovovať v študijnom kole bude metylčerveň s oblasťou farebnej zmeny pH medzi 4,2 a 6,3.



Metylčerveň



Rozpustením tuhej metylčervene bude roztok slabokyslý. Pridaním zásady metylčerveň sa zneutralizuje s pridaním nadbytku zásady bude roztok zásaditý. Koncentrácia indikátorov je veľmi nízka, preto pH roztokov neurčujú, ich príspevok k hodnote pH môžeme zanedbať.

Máte k dispozícii nasledujúce tuhé látky a pripravené nasledujúce roztoky:

- metylčerveň vodný roztok indikátora $c = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$,
- tuhá kyselina citrónová,
- tuhý Na_2HPO_4 ,
- tuhá kyselina šťaveľová dihydrát,
- roztok NaOH s $w = 0,4$,
- roztok chloridu vápenatého s $w = 0,1$,
- roztok glycerolu s $w = 0,2$,
- indikátor fenolftaleín,
- indikátor metyloranž.

Poznámka:

Pred samotnou prácou je potrebné prečítať si celé zadanie práce a rozvrhnúť si čas na prácu. Nie je nutné začať časťou A.

Počas riešenia študijného kola môžete pracovať nielen so zadaním, ale aj autorským riešením odpovedového hárku.

Úloha A: Stanovenie kyseliny boritej v bórovej vode

Kyselina boritá je veľmi slabou kyselinou s disociačnou konštantou $pK_a = 9,24$, ktorá sa vo vodných roztokoch správa ako jednosýtna kyselina. Jej zriedené vodné roztoky sa používajú najmä v dermatológii. Solutio acidi borici je 3 % vodný roztok kyseliny boritej, ktorý sa používa ako prostriedok na šetrnú povrchovú dezinfekciu kože, má aj

slabé protizápalové účinky. Soli kyseliny boritej našli uplatnenie pri impregnácii dreva proti plesniam. Poznáme ju aj pod označením E 284 ako slabý konzervant, ktorý je v EU možné používať iba na konzervovanie kaviáru, keďže sa považuje za nebezpečnú. Stanovenie kyseliny boritej je možné alkalimetricky po pridaní viacsýtnych alkoholov alebo cukrov napr. glycerolu, sorbitolu, s ktorými vytvára silnejšie komplexné kyseliny. V tomto prípade kyselina boritá reaguje s hydroxidom sodným v pomere 1:1

Úloha A1: Príprava roztokov

- A1.1 Vypočítajte objem roztoku hydroxidu sodného ($w = 0,4$) potrebný na prípravu 200 cm^3 odmerného roztoku s koncentráciou blízkou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok hydroxidu sodného s koncentráciou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pripravte riedením 40% roztoku.
- A1.2 Vypočítajte hmotnosť dihydrátu kyseliny šťaveľovej potrebnú na prípravu 100 cm^3 roztoku s koncentráciou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok pripravte a vypočítajte jeho presnú koncentráciu.

Úloha A2: Určenie presnej koncentrácie roztoku

- A2.1 Do titračnej banky odpipetujte $10,0 \text{ cm}^3$ roztoku dihydrátu kyseliny šťaveľovej s približnou koncentráciou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, ktorý ste si pripravili v úlohe 1.2 (časť A), pridajte 1-2 kvapky indikátora metyloranže. Zmes titrujte odmerným roztokom hydroxidu sodného, ktorý ste si pripravili v úlohe 1.1 (časť A) do oranžova. Pridajte 10 cm^3 chloridu vápenatého, premiešajte a dotitrujte. Vypočítajte presnú koncentráciu roztoku hydroxidu sodného.

Úloha A3: Stanovenie kyseliny boritej v bórovej vode

- A3.1 Pripravte 50 cm^3 zásobného roztoku vzorky bórovej vody diferenčným navážením 10 g komerčného prípravku bórovej vody s presnosťou na stotinu

- gramu. Roztok v odmernej banke doplňte po rysku demineralizovanou vodou, premiešajte. Presnú hmotnosť naváženého komerčného prípravku si zapíšte.
- A3.2 Z pripraveného zásobného roztoku odpipetujte $10,0 \text{ cm}^3$ do titračnej banky, pridajte 10 cm^3 20% glycerolu a 1-2 kvapky indikátora fenolftaleínu. Titrujte do zmeny sfarbenia. K ružovému roztoku pridajte ešte 5 cm^3 roztoku glycerolu a dotitrujte. Urobte potrebný počet paralelných stanovení a vypočítajte hmotnostný zlomok kyseliny boritej v bórovej vode.
- A3.3 Pripravte si aparatúru na pH metrickú titráciu podľa návodu k pH metru, ktorú máte k dispozícii v škole a pH meter nastavte.
- A3.4 Do vyššej kadičky odpipetujte $10,0 \text{ cm}^3$ zo zásobného roztoku, ktorý ste si pripravili v úlohe 3.1, pridajte 20 cm^3 20% glycerolu a toľko demineralizovanej vody tak, aby bola elektróda (elektródy) prístroja ponorená do meraného roztoku podľa návodu. Kadičku umiestnite na magnetickú miešačku a nad vzorku upevnite byretu s odmerným roztokom hydroxidu sodného.
- A3.5 Do vzorky postupne pridávajte za stáleho miešania presne známy objem (napr. po $0,5 \text{ cm}^3$) hydroxidu sodného. Po každom prídavku zmerajte *pH* reakčnej zmesi. Údaje o objeme a *pH* po ustálení prístroja zapíšte do tabuľky. Takýmto spôsobom pokračujte v titrácii, kým nenameriate celú titračnú krivku. (prípadne do dvojnásobného objemu spotreby získanej v bode 3.2)
- A3.6 Namerané hodnoty titračnej krivky spracujte graficky (môžete použiť manuálne spracovanie na milimetrový papier, program Microsoft Office Excel, prípadne iný grafický program). Z grafu určte ekvivalentný objem titrácie.
- A3.7 Vypočítajte hmotnosť a hmotnostný zlomok kyseliny boritej v bórovej vode. Výsledky porovnajte s vizuálnou titráciou.

Úloha B: Stanovenie disociačnej konštanty acidobázického indikátora a pH neznámej vzorky

Úloha B1: Príprava roztokov potrebných na stanovenie disociačnej konštanty acidobázického indikátora

- B1.1 Vypočítajte hmotnosť kyseliny citrónovej potrebnú na prípravu 100 cm^3 zásobného roztoku s koncentráciou $c = 0,1356 \text{ mol.dm}^{-3}$. Roztok máte pripravený.
- B1.2 Vypočítajte hmotnosť hydrogénfosforečnanu sodného potrebnú na prípravu 100 cm^3 zásobného roztoku s koncentráciou $c = 0,2712 \text{ mol.dm}^{-3}$. Roztok máte pripravený.
- B1.3 Vypočítajte hmotnosť kyseliny citrónovej a hydrogénfosforečnanu sodného, ktoré sú potrebné na prípravu 200 cm^3 tlmivého roztoku, tak aby koncentrácia kyseliny citrónovej bola $0,0546 \text{ mol.dm}^{-3}$ a hydrogénfosforečnanu sodného $0,1281 \text{ mol.dm}^{-3}$. Navážte čo najpresnejšie a roztok pripravte.
- B1.4 Z pripraveného roztoku metylčervene pripravte zriedený roztok: do odmernej banky s objemom 200 cm^3 odpipetujte $20,0 \text{ cm}^3$ roztoku metylčervene, doplňte po rysku a starostlivo zhomogenizujte. Vypočítajte molárnu koncentráciu roztoku.

Úloha B2 : Meranie spektier kyslej a zásaditej formy indikátora

- B2.1 Do suchej a čistej kadičky odpipetujte $8,0 \text{ cm}^3$ pripraveného roztoku kyseliny citrónovej a pridajte $2,0 \text{ cm}^3$ zriedeného roztoku metylčervene. Roztok poriadne premiešajte.
- B2.2 Zmerajte závislosť absorbancie pripraveného roztoku voči porovnávaciemu roztoku – demineralizovanej vode - od vlnovej dĺžky v rozsahu vlnových dĺžok od 350 do 610 nm.
- B2.3 Do suchej a čistej kadičky odpipetujte $8,0 \text{ cm}^3$ pripraveného roztoku hydrogénfosforečnanu sodného a pridajte $2,0 \text{ cm}^3$ zriedeného roztoku metylčervene. Roztok poriadne premiešajte.
- B2.4 Zmerajte závislosť absorbancie pripraveného roztoku voči porovnávaciemu roztoku – demineralizovanej vode - od vlnovej dĺžky v rozsahu vlnových dĺžok od 350 do 610 nm.
- B2.5 Namerané hodnoty spracujte graficky (môžete použiť manuálne spracovanie na milimetrový papier, program Microsoft Office Excel, prípadne iný grafický

program) a z údajov nameraných zvlášť pre zásaditú a zvlášť kyslú formu rozhodnite, ktoré vlnové dĺžky sú vhodné na meranie absorpcie .

Poznámka:

1. Na meranie absorpcie použite stále rovnakú kyvetu s presne známou hrúbkou blízko 1 cm.
2. Vhodné vlnové dĺžky λ_{max} sú tie pri ktorej má jedna forma maximálnu absorpciu a druhá veľmi malú absorpciu.

Úloha B3 : Meranie pH a absorpcie pripravených roztokov acidobázického indikátora

B3.1 Pripravte sériusiedmich roztokov s rôznym pH pre meranie absorpcie pri vybraných vlnových dĺžkach podľa nasledujúceho postupu:

Do čistých a suchých kadičiek odpipetujte postupne 15,0cm³; 12,5cm³; 10,0cm³; 7,5cm³; 5cm³; 2,5cm³ a 0 cm³ roztoku kyseliny citrónovej. Následne v poradí k jednotlivým objemom kyseliny citrónovej pridajte 0 cm³; 2,5 cm³; 5,0cm³; 7,5cm³; 10,0cm³; 12,5cm³; 15,0cm³, tak aby v každej kadičke boli spolu 15cm³ roztoku. Do každej kadičky pridajte po 25cm³ tlmivého roztoku pripraveného v úlohe B1.3, 10,0cm³ zriedeného roztoku metylčervene pripraveného v úlohe B1.4 a premiešajte.

B3.2 Zmerajte pH každého pripraveného roztoku pomocou prístroja.

B3.3 Zmerajte absorpciu každého pripraveného roztoku pri oboch vybraných vlnových dĺžkach.

B3.4 Namerané hodnoty spracujte graficky ako závislosť nameraného pH od hodnôt logaritmu podielu $\frac{A - A_a}{A_b - A}$. Určte disociačnú konštantu metylčervene.

Poznámka: Na meranie štandardných roztokov použite stále rovnakú kyvetu s presne známou hrúbkou blízko 1 cm. Pre každý štandardný roztok vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. V prípade, že nestihnete úlohu riešiť z rôznych dôvodov, pre ďalší výpočet môžete použiť tabuľkovú hodnotu $pK = 5,1$.

Úloha B4 : Príprava roztoku vzorky a meranie pH a absorbancie vzorky

- B4.1 Z pripraveného roztoku vzorky odpipetujte $40,0\text{cm}^3$ do čistej a suchej kadičky, pridajte $10,0\text{ cm}^3$ zriedeného roztoku metylčervene a premiešajte.
- B4.2 Zmerajte absorbancie roztoku pri vybraných vlnových dĺžkach a vypočítajte hodnoty molárnych absorpčných koeficientov kyslej formy indikátora (ϵ_{1a} a ϵ_{2a}) a zásaditej formy indikátora (ϵ_{1b} a ϵ_{2b}).
- B4.3 Zo sústavy dvoch rovníc uvedených v úvode vypočítajte podiel $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ a pH neznámej vzorky.
- B4.4 Zmerajte pH vzorky pomocou toho istého pH metra, ktorý ste použili v úlohe B3.2

Odpoveďový hárok z analytickej PRAXE

Škola:			
Meno súťažiaceho:			
Celkový počet pridelených bodov:		Podpis hodnotiteľa:	
Úloha A			
Úloha A1.1	Výpočet objemu zásobného roztoku NaOH:		
Úloha A1.2	Výpočet hmotnosti dihydrátu kyseliny šťaveľovej:		
	Navážaná hmotnosť $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$m(\text{ŠT2})=$	
	Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku:		
Úloha A2.1	Spotreba odmerného roztoku NaOH :		
	Akceptovaná hodnota: $V1(\text{NaOH})$:		
	Zápis chemických reakcií, ktoré prebehli pri štandardizácii:		
	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku NaOH:		
Úloha A3.1	Navážaná hmotnosť borovej vody	$m(\text{VZ})=$	
Úloha A3.2	Spotreba odmerného roztoku NaOH na zásobný roztok vzorky:		

	Akceptovaná hodnota: $V_2(\text{NaOH})$:									
	Výpočet hmotnostného zlomku kyseliny boritej v bórovej vode:									
Úloha A3.5	Tabuľka nameraných hodnôt pH roztoku a $V(\text{NaOH})$ na titráciu kyseliny boritej:									
	V									
	pH									
	V									
	pH									
Úloha A3.6	Graf (príloha) Z grafu odčítaný ekvivalentný objem:									
Úloha A3.7	Výpočet hmotnostného zlomku kyseliny boritej v bórovej vode:									
Úloha B										
Úloha B1.1	Výpočet hmotnosti kyseliny citrónovej na prípravu zásobného roztoku:									
Úloha B1.2	Výpočet hmotnosti hydrogénfosforečnanu sodného na prípravu zásobného roztoku:									
Úloha B1.3	Výpočet hmotnosti kyseliny citrónovej na prípravu tlmivého roztoku:									
	Použitá hmotnosť kyseliny citrónovej					$m_1(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)=$				

	Výpočet hmotnosti hydrogéfosforečnanu sodného na prípravu tlmivého roztoku:									
	Navážená hmotnosť hydrogéfosforečnanu sodného					$m_2 (\text{Na}_2\text{HPO}_4)=$				
Úloha B1.4	Výpočet molárnej koncentrácie zriedeného roztoku metylčervene:									
Úloha B2.2	Tabuľka hodnôt pre zostrojenie absorpčnej krivky $A_a = f(\lambda)$									
	λ	350	360	370	380	390	400	410	420	430
	A									
	λ	440	450	460	470	480	490	500	510	520
	A									
	λ	530	540	550	560	570	580	590	600	610
	A									
Úloha B2.4	Tabuľka hodnôt pre zostrojenie absorpčnej krivky $A_b = f(\lambda)$									
	λ	350	360	370	380	390	400	410	420	430
	A									
	λ	440	450	460	470	480	490	500	510	520
	A									
	λ	530	540	550	560	570	580	590	600	610
	A									
Úloha B2.5	Absorpčná krivka (príloha na mm papieri alebo vytlačené v programe excel)									
	Vlnová dĺžka zistená z grafu λ_1 pre kyslú formu indikátora					$\lambda_1=$	$A_{1a}=$	$A_{1b}=$		
	Vlnová dĺžka zistená z grafu λ_2 pre zásaditú formu indikátora					$\lambda_2=$	$A_{2a}=$	$A_{2b}=$		

Úloha	Stanovenie disociačnej konštanty metylčervene :					
	B3	V (Na_2HPO_4) cm^3	V ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) cm^3	pH namerané	A pri $\lambda 1$ $\lambda 1 =$	A priemer
	0	15,0				
	2,5	12,5				
	5	10,0				
	7,5	7,5				
	10	5,0				
	12,5	2,5				
	15	0				
	V (Na_2HPO_4) cm^3	V ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) cm^3	pH namerané	A pri $\lambda 2$ $\lambda 2 =$	A priemer	$\log \left(\frac{A - A_a}{A_b - A} \right)$
	0	15,0				
	2,5	12,5				
	5,0	10,0				
	7,5	7,5				
	10,0	5,0				
	12,5	2,5				
	15	0				
	Vzorový výpočet hodnôt pre každú vlnovú dĺžku:					
	$\log \left(\frac{A - A_a}{A_b - A} \right)$					
	Graf závislosti $pH = \log \left(\frac{A - A_a}{A_b - A} \right)$ (príloha na mm papieri alebo vytlačené v programe excel)					
	Hodnota záporného dekadického logaritmu disociačnej konštanty			$pK_a =$		
Úloha	Údaje z úlohy 2.5					
	B4	A1a	A1b	A2a	A2b	

Úloha B4	Vzorový výpočet molových adsorpčných koeficientov			
	ϵ_{1a}	ϵ_{2a}	ϵ_{1b}	ϵ_{1b}
	Namerané hodnoty absorbancie na stanovenie pH vzorky			
	A λ_1			
	A λ_2			
	Výpočet podielu $\frac{[In^-]}{[HIn]}$			
	Výpočet pH vzorky			
	Nameraná hodnota pH			

Autori: Ing.Daniel Vašš, Ing. Alena Olexová, Mgr.Ladislav Blaško,
Ing.Martina Gánovská, Ing.Anna Ďuricová, PhD.

Recenzenti: Ing.Daniel Vašš, Ing.Alena Olexová, Ing.Juraj Malinčík
Ing. Jozef Urban, Ing. Martina Gánovská,

Redakčná úprava: Ing.Anna Ďuricová, PhD.(vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2023