

ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória E,F – 60. ročník – šk. rok 2023/2024

Študijné kolo

Martina Gánovská

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

Úvod

Výmena iónov je reverzibilný chemický proces, ktorý sa veľmi často využíva v technológii vôd. Prvé zmienky o využití iónovými procesov sú zaznamenané okolo roku 330 pred n.l. Aristotelom, ktorý popisuje jav odsolovania brakických vôd „preliatím“ cez určitý druh pôdy. V modernejšej dobe, okolo roku 1850 Hary Thompson a John Way zistili, že vo vodnom roztoku hnojiva s obsahom amoniaku, po pretečení vrstvou pôdy sa koncentrácia amoniaku zníži, ale zároveň sa zvýši koncentrácia vápnika. Veľká pozornosť v tom čase sa začala venovať ílom a zeolitom a ich využitiu pri výmene iónov. V analytickej chémii sa začali používať ionexy v roku 1917. V súčasnosti majú anorganické a organické ionexy široké spektrum použitia.

Najviac sa využívajú v oblasti úpravy vôd, či už pri demineralizácii vôd, pri čistení odpadových vôd napr. z úpravy kovov ale aj v potravinárstve. Z vôd je možné na katexoch odstrániť napr. Al^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} . Na anexoch sú to anióny, napr. Cl^- , CN^- , NO_3^- , HCO_3^- . Taktiež je možné na ionexe zachytávať niektoré rádioaktívne ióny napr. Cs^+ , Ra^{2+} , UO_2^{2+} .

Obsah minerálnych látok vo vodách je možné stanoviť rôznymi metódami klasickej alebo inštrumentálnej analytickej chémie. V tomto ročníku chemickej olympiády sa zameriame na prácu s ionexami, stanovenie kapacity ionexov, stanovenie uvoľnenej kyseliny z ionexu alkalimetricky a s využitím konduktometrickej indikácie ekvivalentného bodu, ako aj na stanovenie katiónov kovov v zmesi komplexometricky. V ďalších kolách sa sústreďíme aj na meranie pH uvoľnenej kyseliny z ionexu a výpočet pH silnej kyseliny.

Odporúčaná literatúra:

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

Daučík, K. a kol.: Chemické laboratorné 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

Internetové zdroje:

https://is.muni.cz/th/v9ll3/DP_JJ_14.5.pdf

<https://envirozataze.enviroportal.sk/AtlasSanMetod/Site/default.htm?url=WordDocuments%2Fionovmenavmenainov.htm>

Náplňou úloh študijného kola je:

- stanovenie kapacity silne kyslého katexu
 - o komplexometricky pomocou krivky
 - o alkalimetricky
- stanovenie koncentrácie viacerých katiónov vedľa seba na príklade roztoku železitých, horečnatých a sodných iónov
 - o úprava vzorky na ionexe
 - o stanovenie uvoľnenej kyseliny vizuálnou a konduktometrickou titráciou
 - o stanovenie katiónov komplexometricky

Máte k dispozícii nasledujúce tuhé látky a pripravené nasledujúce roztoky:

- napučaný silný katex v H^+ cykle,
- tuhý hexahydrát chloridu železitého,
- tuhý chelatón 3,
- tuhý $CaCO_3$,
- roztok HCl ($c=3 \text{ mol dm}^{-3}$),
- roztok NaOH ($c=2 \text{ mol dm}^{-3}$),
- tuhý indikátor murexid,
- tuhý indikátor eriochromová čerň T,
- tuhá kyselina šťaveľová dihydrát,
- roztok NaOH ($c=1 \text{ mol dm}^{-3}$),
- roztok HCl ($c=1 \text{ mol dm}^{-3}$),
- roztok kyseliny sulfosalicylovej s $w=0,05$,
- roztok hydroxidu sodného s $w=0,4$,
- indikátor bromtymolová modrá,
- tuhý NaCl,
- amoniakálny tlmivý roztok NH_4OH/NH_4Cl ,
- roztok chloridu vápenatého s $w=0,1$,
- indikátor fenolftaleín,
- indikátor metyloranž.

Poznámka:

Pred samotnou prácou je potrebné prečítať si celé zadanie práce a rozvrhnúť si čas na prácu. Úloha A sa venuje základným analytickým zručnostiam a to je príprava roztokov a ich štandardizácia. Úloha B sa venuje práci s ionexom a úloha C komplexometrii.

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

Názov chemikálie	H vety	P vety
Napučaný silne kyslý katex		
Hexahydrát chloridu železitého p.a.	H290, H302, H315, H318	P290, P305+P351+PP338
Chelatón 3 ($Na_2EDTA \cdot 2H_2O$) p.a.	H332, H373, H412	P260, P271, P273, P304+P340+P312, P314, P501
Uhličitan vápenatý p.a.	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Kyselina chlorovodíková, p.a.	H315, H335	P260, P280, P305+P351+PP338, P310
Hydroxid sodný	H290, H314	P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310, P 390
Dihydrát kyseliny šťaveľovej, p.a.	H 318,H 312, H302	P305+P351+P358, P310
Chlorid vápenatý p.a.	H 319	P P305 + P351 + P338
Chlorid sodný	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	

amoniakálny tlmivý roztok NH ₄ OH/NH ₄ Cl	H302, H314, H400	P273, P280, P310
Kyselina sulfosalicylová	H302, H314	P280, P305+P351+P338, P310
Murexid	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Metyloranž	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Bromtymolová modrá	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Fenolftaleín	H225	P210, P233
Erichromová čerň T	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	

Úloha A: Príprava roztokov a určenie ich presnej koncentrácie

Úloha A1: : Príprava roztokov

- A1.1 Vypočítajte hmotnosť hexahydrátu chloridu železitého potrebnú na prípravu 250 cm³ zásobného roztoku s koncentráciou blízkou $c = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok pripravte navážením vypočítaného množstva.
- A1.2 Vypočítajte hmotnosť chelatónu 3 (Na₂EDTA) potrebného na prípravu 500 cm³ roztoku s koncentráciou blízkou $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok pripravte.
- A1.3 Vypočítajte hmotnosť uhličitanu vápenatého potrebného na prípravu 100 cm³ štandardného roztoku s koncentráciou Ca²⁺ iónov blízkou $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok pripravte podľa nasledujúceho postupu: Vypočítané množstvo CaCO₃ navážte s analytickou presnosťou a preneste do vhodnej kadičky. Pridajte 25 cm³ destilovanej vody a postupne pridávajte malé množstvo roztoku HCl ($c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$) až do rozpustenia uhličitanu vápenatého. Oxid uhličitý, ktorý vzniká búrlivou reakciou odstráňte varom. Roztok po vychladnutí preneste do odmernej banky a doplňte po rysku. Vypočítajte presnú koncentráciu roztoku Ca²⁺ iónov v roztoku.
- A1.4 Vypočítajte objem roztoku hydroxidu sodného ($w = 0,4$) potrebný na prípravu 250 cm³ 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.
- A1.5 Vypočítajte hmotnosť dihydrátu kyseliny šťaveľovej potrebnú na prípravu 100 cm³ roztoku s koncentráciou $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok pripravte a vypočítajte jeho presnú koncentráciu.

Úloha A2: Určenie presnej koncentrácie roztokov

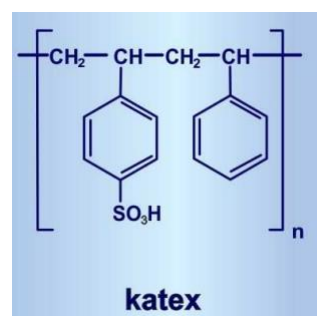
- A2.1 Zo štandardného roztoku vápenatej soli, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.3 odpipetujte 10,0 cm³, pridajte 25 cm³ demineralizovanej vody a pomocou roztoku NaOH ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) upravte pH na 12 (kontrolujte si pH pomocou pH papierika). Pridajte malé množstvo indikátora murexid a titrujte roztokom chelatónu 3 (Na₂EDTA) z ružovej do fialovej. Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3.
- A2.2 Určenie presnej koncentrácie roztoku hexahydrátu chloridu železitého:
Do titračnej banky odpipetujte 5,0 cm³ roztoku hexahydrátu chloridu železitého, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.1 s približnou koncentráciou $0,06 \text{ mol dm}^{-3}$. Pridajte 25 cm³ demineralizovanej vody a upravte pH roztoku na 2 pomocou roztokov HCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) a NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). pH kontrolujte pomocou pH papierika. Roztok zahrejte takmer do varu a pridajte 0,5 cm³ kyseliny sulfosalicylovej ako indikátora. Titrujte

roztokom chelatónu 3 z červenofialova do žltá. Vypočítajte presnú koncentráciu železitých iónov v roztoku chloridu železitého.

A2.3 Do titračnej banky odpipetujte 20,0 cm³ roztoku dihydrátu kyseliny šťaveľovej s približnou koncentráciou 0,05 mol dm⁻³, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.5, pridajte 1-2 kvapky indikátora metyloranže. Zmes titrujte odmerným roztokom hydroxidu sodného, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.4 do oranžova. Pridajte 10 cm³ chloridu vápenatého, premiešajte a dotitrujte. Vypočítajte presnú koncentráciu roztoku hydroxidu sodného.

Úloha B: Stanovenie kapacity silne kyslého katexu

Všeobecne môžeme definovať ionexy ako tuhé alebo kvapalné látky s disociovanými iónmi, ktoré majú schopnosť tieto ióny vymieňať. V praxi používané ionexy sú väčšinou umelo syntetizované vysokomolekulové organické látky najčastejšie na báze polymérnej kyseliny styrénsulfonovej, polyakrylátov, fenolformaldehydových živíc a podobne. Na polymérnom skelete je ukotvená funkčná skupina podľa ktorej môžeme rozdeliť ionexy na slabo a silno kyslé katexy resp. slabo a silno bázické anexy.



Silno kyslé katexy podliehajú úplnej disociácii, keď sa odštiepi katión (najčastejšie H⁺ alebo Na⁺) zo štruktúry organického polyméru (R). Tieto katexy obsahujú funkčné skupiny -SO₃H alebo -SO₃Na. Zapísať silne kyslý katex vo vodíkovom cykle môžeme R-SO₃H. Regeneráciu silno kyslých katexov realizujeme silnými kyselinami (HCl) alebo ich soľami (NaCl). Pri iónovej výmene dochádza k výmene vodíkového iónu za iný katión, napr. Fe³⁺, Ca²⁺ a pod. Dôležitým parametrom ionexov je ich iónovovýmenná kapacita Q, ktorá je definovaná ako množstvo nabitých aktívnych miest na povrchu ionexu, ktoré sú schopné podieľať sa na procese ionovej výmeny, stanovené na jednotku hmotnosti, resp. objemu. Z praktického hľadiska sa používa častejšie objemová kapacita ionexu Q_v.

$$Q_m = \frac{z \times n_{prac.roztoku}}{m_{ionexu}} \times 1000 \text{ [mmol} \cdot \text{g}^{-1}\text{]}$$

$$Q_v = \frac{z \times V_{roztoku} \times c_{roztoku}}{V_{ionexu}} \times 1000 \text{ [mmol} \cdot \text{cm}^{-3}\text{]}$$

z – nábojové číslo

*V*_{roztoku} – objem roztoku (spotreba)

*m*_{ionexu} – hmotnosť suchého ionexu

Úloha B1: Stanovenie hmotnostnej kapacity silne kyslého katexu komplexometricky pomocou krivky

- B1.1 Pripravte kolónu naplnením silne kyslého katexu podľa nasledujúceho postupu: V odmernom valci odmerajte 10 cm^3 napučaného silne kyslého katexu a pomocou demineralizovanej vody ho preneste kvantitatívne do kolóny (môžete použiť aj byretu, na spodok vložte vatú). Hladinu vody upravte tak aby bola na úrovni katexu. Kolónu prevedte do H^+ cyklu postupným naliatím cca 25 cm^3 kyseliny chlorovodíkovej s $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, tak aby sa ionex zvířil čo najmenej. Kyselina by mala kolónou pretekať rýchlosťou $3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Eluát musí byť po premývaní kyselinou kyslý. Rovnakým spôsobom premývajte kolónou demineralizovanou vodou. Po ukončení premývania eluát vytekajúci z ionexu musí byť neutrálny (pH kontrolujte priebežne pH papierikom). Opäť upravte hladinu vody nad ionexom tak, aby bola na úrovni katexu.
- B1.2 Do kolóny pridajte $5,0 \text{ cm}^3$ roztoku FeCl_3 , ktorý ste si pripravili v úlohe A1.1. Eluát vypúšťajte do titračnej banky dovtedy, kým hladina roztoku opäť dosiahne úroveň hladiny ionexu. Na konci vypúšťania eluátu skontrolujte výšku hladiny stĺpca ionexu a roztoku. Prídajte približne 40 cm^3 demineralizovanej vody, skontrolujte pH roztoku v titračnej banke, upravte ho na 2 pomocou HCl s $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztok zahrejte takmer do varu a pridajte $0,5 \text{ cm}^3$ kyseliny sulfosalicylovej ako indikátora. Titrujte ihneď roztokom chelatónu 3 z červenofialova do žltá.
- B1.3 Postup opísaný v bode B1.2 opakujte až do postupného pridania 200 cm^3 roztoku FeCl_3 (v prípade, ak budete mať po sebe nasledujúcich päť spotrieb približne rovnakých, môžete pridávanie roztoku ukončiť skôr). Vypočítajte z nameraných spotrieb koncentráciu Fe^{3+} v jednotlivých objemoch eluátu.
- B1.4 Zostrojte prienikovú krivku katexu ako grafickú závislosť koncentrácie Fe^{3+} od celkového objemu pretečeného eluátu. Určte inflexný bod a odčítajte objem eluátu zodpovedajúci inflexnému bodu.
- B1.5 Kolónu prevedte do H^+ cyklu postupným naliatím cca $25 - 50 \text{ cm}^3$ kyseliny chlorovodíkovej s $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ (pH eluátu pri regenerácii ionexu kontrolujte pH papierikom, ak je pH kyslé nemusíte pridať celý objem $50 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$). Následne premyte demineralizovanou vodou do neutrálnej reakcie eluátu. Ionex odfiltrujte za zníženého tlaku cez vopred odváženú fritu a nechajte vysušiť na vzduchu. Suchý ionex zvažte na dve desatinné miesta.
- B1.6 Zapište rovnicu iónovej výmeny, vypočítajte hmotnostnú kapacitu ionexu.

Poznámka:

Ak sa po pridaní kyseliny sulfosalicylovej eluát nesfarbí do červenofialova, v roztoku nie sú prítomné Fe^{3+} , spotreba odmerného roztoku bude 0.

Použitý ionex zbierajte do na to určenej nádoby.

Úloha B2 Stanovenie kapacity silne kyslého katexu alkalimetricky

- B2.1 V odmernom valci odmerajte 5 cm^3 napučaného silne kyslého katexu v H^+ cykle a pomocou demineralizovanej vody ho preneste kvantitatívne do titračnej banky. Prídajte približne 50 cm^3 demineralizovanej vody a 2 kvapky indikátora bromtymolová modrá. Prídajte približne 2 g tuhého NaCl a nechajte približne 5 minút stáť. Titrujte roztokom NaOH , ktorý ste si pripravili v úlohe A1.4 do modrého sfarbenia. Vykonajte potrebný počet stanovení.
- B2.2 Zapište rovnicu iónovej výmeny a vypočítajte objemovú kapacitu ionexu.

Poznámka:

Použitý ionex zbierajte do na to určenej nádoby.

Úloha C: Stanovenie koncentrácie železitých, horečnatých a sodných katiónov vedľa seba v neznámej vzorke

V tejto časti úloh študijného kola sa zameriame na stanovenie uvoľnenej kyseliny po úprave vzorky na ionexe. Vzhľadom na to, že sme použili silne kyslý katex vo vodíkovom cykle dochádza k výmene katiónov železitých, horečnatých a sodných za vodíkové katióny, ktorých koncentráciu môžeme stanoviť viacerými metódami. Silnú kyselinu v roztoku môžeme stanoviť alkalimetricky odmerným roztokom NaOH s použitím vizuálnej alebo konduktometrickej indikácie ekvivalentného bodu. Taktiež je možné odmerať pH roztoku a vypočítať koncentráciu vodíkových iónov. Takto stanovíme celkový obsah iónov.

Úloha C1: Úprava vzorky na ionexe, stanovenie uvoľnenej kyseliny

- C1.1 Kolónu naplňte silne kyslým katexom, tak aby výška katexu v kolóne bola cca 8 - 10 cm. Kolónu prevedte do H⁺ cyklu postupným naliatím cca 25 cm³ kyseliny chlorovodíkovej s c= 3 mol dm⁻³. Kyselina by mala kolónou pretekať rýchlosťou 3 cm³/min. Rovnakým spôsobom premývajte kolónu demineralizovanou vodou. Po ukončení premývania eluát vytekajúci z ionexu musí byť neutrálny (pH kontrolujte priebežne pH papierikom).
- C1.2 Vzorku máte pripravenú v odmernej banke s objemom 250 cm³, doplňte banku po rysku a roztok zhomogenizujte.
- C1.3 Pod chromatografickú kolónu si pripravte odmernú banku s objemom 250 cm³ na zachytávanie eluátu. Na ionex v kolóne preneste kvantitatívne 25,0 cm³ vzorky pripravenej v úlohe C1.2, tak aby ste ionex v kolóne nezvírili. Vzorku nechajte ionexom pretekať rýchlosťou 3 cm³/min. Následne kolónu premývajte demineralizovanou vodou a eluát zachytávajte do odmernej banky. Ak objem eluátu v odmernej banke dosiahne asi polovicu, skontrolujte pH, ktoré musí byť neutrálné. Ak nie, pokračujte v premývaní kolóny a priebežne kontrolujte pH eluátu. Z eluátu pripravte zásobný roztok uvoľnenej kyseliny, ktorý použijete na titráciu.
- C1.4 Do titračnej banky pipetujte 50,0 cm³ zásobného roztoku eluátu, ktorý ste si pripravili v úlohe C1.3, pridáme 2 kvapky indikátora fenolftaleínu a titrujte odmerným roztokom NaOH do ružova.
- C1.5 Pripravte si aparatúru na konduktometrickú titráciu podľa návodu ku konduktometru, ktorý máte k dispozícii v škole a konduktometer nastavte.
- C1.6 Do väčšej kadičky pipetujte 50,0 cm³ zásobného roztoku eluátu ktorý ste si pripravili v úlohe C1.3, pridajte demineralizovanú vodu, aby vodivostná sonda prístroja bola ponorená do meraného roztoku. Kadičku umiestnite na magnetickú miešačku a nad ňu upevnite byretu s odmerným roztokom NaOH.
- C1.7 Do vzorky postupne pridávajte za stáleho miešania presne známy objem (napr. po 1 cm³) hydroxidu sodného. Po každom prídavku zmerajte vodivosť reakčnej zmesi. Údaje o objeme a vodivosti po ustálení prístroja zapíšete do tabuľky. Takýmto spôsobom

pokračujte v titracii, kým nenameriate celú konduktometrickú krivku. (prípadne do dvojnásobného objemu spotreby získanej v bode C1.4)

- C1.8 Zostrojte konduktometrickú krivku ako grafickú závislosť vodivosti od celkového objemu pridaného odmerného roztoku. Graficky určte ekvivalentný bod a odčítajte objem hydroxidu sodného.
- C1.9 Vypočítajte látkové množstvo H^+ iónov, ktoré sa z katexu uvoľnili. Prepočítajte uvoľnené množstvo na pôvodnú vzorku Fe^{3+} , Mg^{2+} a Na^+ iónov.

Poznámka:

Použitý ionex zbierajte do na to určenej nádoby.

Úloha C2: Stanovenie železitých katiónov v pôvodnej vzorke

- C2.1 Do titračnej banky odpipetujte $10,0\text{ cm}^3$ roztoku vzorky pripravenej v úlohe C1.2. Pridajte 25 cm^3 demineralizovanej vody a upravte pH roztoku pomocou roztokov HCl ($c = 1\text{ mol dm}^{-3}$) a NaOH ($c = 1\text{ mol dm}^{-3}$) na 2. pH kontrolujte pomocou pH papierika. Roztok zahrejte takmer do varu a pridajte $0,5\text{ cm}^3$ kyseliny sulfosalicylovej ako indikátora. Titrujte roztokom chelatónu 3 do žltá. Vykonajte potrebný počet paralelných titrácií.
- C2.2 Vypočítajte látkové množstvo železitých iónov a hmotnosť železitých iónov v pôvodnej vzorke.

Úloha C3: Stanovenie horečnatých katiónov v pôvodnej vzorke

- C3.1 Do suchej kadičky odpipetujte $25,0\text{ cm}^3$ roztoku vzorky, ktorú ste si pripravili v úlohe C1.2. Pomaly a za stáleho miešania pridávajte amoniakálny tlmivý roztok NH_4OH/NH_4Cl . Po skončení zrážacej reakcie pridajte ešte 5 cm^3 amoniakálneho tlmivého roztoku a zmes premiešajte. Zrazeninu prefiltrujte do erlenmeyerovej banky, premyte 3 - 4 krát teplou demineralizovanou vodou. Filtrát titrujte odmerným roztokom chelatónu 3 na indikátor eriochromovú čerň T z vínovočervena do modra. Vykonajte potrebný počet paralelných titrácií.
- C3.2 Vypočítajte látkové množstvo horečnatých iónov v zásobnom roztoku vzorky a tiež látkové množstvo a hmotnosť horečnatých iónov v pôvodnej vzorke.

Úloha C4: Výpočet sodných katiónov v pôvodnej vzorke

- C4.1 Z výsledkov alkalimetrického stanovenia z úlohy C1.9, komplexometrického stanovenia železitých katiónov z úlohy C2 a komplexometrického stanovenia horečnatých iónov z úlohy C3 vypočítajte látkové množstvo a hmotnosť sodných iónov v pôvodnej vzorke.
- C4.2 Namerané a vypočítané hodnoty zapíšte do odpovedového hárka.

Odpoveďový hárok z analytickej PRAXE

Škola:	
Meno súťažiaceho:	
Celkový počet pridelených bodov:	Podpis hodnotiteľa:
Úloha A	
Úloha A1.1	Výpočet hmotnosti hexahydrátu chloridu železitého:
	Navážená hmotnosť $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $m(\text{FeCl}_3) =$
Úloha A1.2	Výpočet hmotnosti chelatónu 3 (Na_2EDTA):
Úloha A1.3	Výpočet hmotnosti uhličitanu vápenatého:
	Navážená hmotnosť CaCO_3 $m(\text{CaCO}_3) =$
	Zápis chemickej reakcie, ktorá prebehla pri príprave štandardného roztoku: Výpočet presnej koncentrácie Ca^{2+} v zásobnom roztoku:
Úloha A1.4	Výpočet objemu NaOH :
Úloha A1.5	Výpočet hmotnosti dihydrátu kyseliny šťaveľovej:

	Navážená hmotnosť $H_2C_2O_4$	$m(H_2C_2O_4)=$	
	Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku:		
Úloha A2.1	Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3 :		
	Akceptovaná hodnota: $V1(Na_2H_2Y)$:		
	Zápis chemickej reakcie, ktorá prebehla pri štandardizácii:		
	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku CH3:		
Úloha A2.2	Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3:		
	Akceptovaná hodnota: $V2(Na_2H_2Y)$		
	Zápis chemickej reakcie, ktorá prebehla pri stanovení:		
	Výpočet koncentrácie Fe^{3+} :		
Úloha A2.3	Spotreba odmerného roztoku NaOH:		
	Akceptovaná hodnota: $V3(NaOH)$		
	Zápis chemických reakcií, ktoré prebehli pri štandardizácii:		

	Výpočet koncentrácie NaOH:								
Úloha B									
Úloha B1.3	Tabuľka nameraných hodnôt objemu eluátu (V_e), objemu roztoku chelatónu 3 (V_{sp}) a vypočítanej koncentrácie Fe^{3+} :								
	V_e [cm ³]	5	10	15	20	25	30	35	40
	V_{sp} [cm ³]								
	$c(FeCl_3)$ [mol dm ⁻³]								
	V_e	45	50	55	60	65	70	75	80
	V_{sp}								
	$c(FeCl_3)$ [mol dm ⁻³]								
	V_e [cm ³]	85	90	95	100	105	110	115	120
	V_{sp} [cm ³]								
	$c(FeCl_3)$ [mol dm ⁻³]								
	V_e [cm ³]	125	130	135	140	145	150	155	160
	V_{sp} [cm ³]								
	$c(FeCl_3)$ [mol dm ⁻³]								
	V_e [cm ³]	165	170	175	180	185	190	195	200
	V_{sp} [cm ³]								
	$c(FeCl_3)$ [mol dm ⁻³]								
Vzorový výpočet koncentrácie $c(FeCl_3)$ pre zvolený objem a spotrebu:									
Úloha B1.4	Graf (príloha v exceli alebo na mm papieri) Z grafu odčítaný ekvivalentný objem V_4 :								
Úloha B1.5	hmotnosť frity	$m_f =$							
	hmotnosť frity so suchým ionexom	$m =$							

	hmotnosť suchého ionexu	$m_i =$						
Úloha B1.6	Zápis rovnice iónovej výmeny							
	Výpočet hmotnostnej kapacity ionexu:							
Úloha B2.2	Zápis rovnice iónovej výmeny							
	Zápis rovnice stanovenia H ⁺							
	Spotreba odmerného roztoku NaOH:							
	Akceptovaná hodnota: $V_5(\text{NaOH})$:							
	Výpočet objemovej kapacity ionexu:							
Úloha C								
Úloha C1.4	Zápis rovnice reakcie titrácie							
	Spotreba odmerného roztoku NaOH:							
	Akceptovaná hodnota: $V_6(\text{NaOH})$							
Úloha C1.7	Tabuľka nameraných hodnôt objemu NaOH pridávaného počas konduktometrickej titrácie a vodivosti:							
	$V_{(\text{NaOH})}$							
	κ [mS cm ⁻¹]							
	$V_{(\text{NaOH})}$							
	κ [mS cm ⁻¹]							

	$V_{(\text{NaOH})}$									
	κ [mS cm^{-1}]									
Úloha C1.8	Konduktometrická titračná krivka a odčítanie ekvivalentného bodu (príloha v exceli alebo na mm papieri)									
	Z grafu odčítaný ekvivalentný objem $V7(\text{NaOH})$:									
Úloha C1.9	Výpočet látkového množstva H^+ iónov v pipetovanom objeme:									
	Výpočet látkového množstva H^+ iónov v celom objeme vzorky:									
Úloha C2	Zápis rovnice reakcie titrácie									
	Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3:									
	Akceptovaná hodnota: $V8(\text{CH}_3)$									
	Výpočet látkového množstva Fe^{3+} v titrovanom podiele vzorky:									
Výpočet látkového množstva Fe^{3+} vo vzorke:										
Výpočet hmotnosti Fe^{3+} vo vzorke:										
Úloha C3	Zápis rovnice reakcie titrácie									
	Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3:									

	Akceptovaná hodnota: $V_9(\text{CH}_3)$			
	Výpočet látkového množstva Mg^{2+} v titrovanom podiele vzorky:			
	Výpočet látkového množstva Mg^{2+} vo vzorke:			
	Výpočet hmotnosti Mg^{2+} vo vzorke:			
Úloha C4	Výpočet látkového množstva Na^+ :			

Študijné kolo

Martina Gánovská

Maximálne 20 pb =10 b
Doba riešenia: bez časového obmedzenia

Úloha D: Doplnkové úlohy z analytickej praxe

Úloha D1: Stanovenie hliníka spätnou titráciou

Obalové materiály patria medzi základné výrobky vyrábané spoločnosťou Chemosvit Group a.s. Svit. Veľkým problémom je ich recyklácia. Flexibilné obaly s obsahom hliníkovej fólie môžeme vďaka jej vysokým konzervačným vlastnostiam nájsť ako obaly rôznych potravín, napr. mliečnych výrobkov, suchých potravín, farmaceutických výrobkov, krmív pre zvieratá a ďalších. Samozrejme hrúbka hliníkovej fólie je pri rôznych obaloch rozdielna, napríklad obaly na mlieko majú hrúbku až 6,5 μm , zatiaľ čo obaly z čipsov 0,05 μm . Hlavným problémom však je, že obaly obsahujúce hliník sa v súčasnej infraštruktúre odpadového hospodárstva takmer nerecyklujú. Je preto vhodné používať ako obalové materiály monomateriálové obaly.

Jednou z úloh v rámci práce v laboratóriách spoločnosti je stanovenie hrúbky hliníka v obale. Samozrejme používajú sa inštrumentálne metódy ale hlinitý kation je možné stanoviť aj napríklad chelatometricky. Obdĺžnik o rozmeroch 5 x 5 cm vrstvenej fólie sme rozstrihali na pásiky so šírkou 2 až 4 mm. Tie sme vložili do kadičky a pridali sme 10 cm^3 roztoku HCl s $c=2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Kadičku sme zakryli hodinovým sklíčkom. Vlastné stanovenie sme realizovali až na druhý deň. Obsah kadičky sme prefiltrovali do titračnej banky a pridali sme 50 cm^3 roztoku chelatónu 3 s koncentráciou $c=0,0485 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 1 cm^3 roztoku HCl s $c=2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a nechali variť na vodnom kúpeli cca 10 minút. Po ochladení sme pridali malé množstvo NaOH a postupne sme upravili pH octanom sodným na 5. Pridali sme xylenolovú oranž ako indikátor a titrovali sme pripraveným roztokom síranu zinočnatého zo žltej do červenej farby. Spotreba síranu zinočnatého bola 14,4 cm^3 .

- D1.1 Zapište rovnicu reakcie rozpúšťania hliníka kyselinou chlorovodíkovou.
- D1.2 Zapište rovnice reakcií, ktoré prebiehajú pri stanovení
- D1.3 Vypočítajte presnú koncentráciu doplnujúceho odmerného roztoku ZnSO_4 , ktorý bol pripravený navážením 1,5236 g heptahydrátu síranu zinočnatého do odmernej banky s objemom 100 cm^3 .
- D1.4 Vypočítajte hmotnosť hliníka vo vzorke.
- D1.5 Na základe údajov o hustote kovového hliníka vypočítajte hrúbku hliníkového obalu.
- D1.6 Ako doplnujúce odmerné roztoky sa používajú okrem zinočnatých solí aj soli iných kovov. Vysvetlite voľbu použitého doplnujúceho odmerného roztoku. Na základe konštant stability vyberte, ktoré z nasledujúcich roztokov kovových kationov môžeme použiť na spätnú titráciu: horečnatý, olovnatý, železitý, meďnatý

$\rho(\text{Al}) = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$, $A_r(\text{Al}) = 26,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 287,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\beta(\text{ZnY}^{2-}) = 1,9 \times 10^{10}$;

$$\beta(\text{CuY}^{2-}) = 5,01 \times 10^{18}; \beta(\text{PbY}^{2-}) = 1,09 \times 10^{10}; \beta(\text{MgY}^{2-}) = 4,9 \times 10^8; \beta(\text{FeY}^-) = 1,25 \times 10^{21};$$

$$\beta(\text{AlY}^-) = 1,34 \times 10^{16}$$

Úloha D2: pH roztoku silnej kyseliny

Pri stanovení sodných katiónov na silne kyslom ionexe sme postupovali nasledovne. Na kolónu v ktorej bolo asi 10 cm³ silne kyslého katexu v H⁺ cykle sme preniesli vzorku. Eluát sme zachytávali do 100 cm³ odmernej banky. Katex sme premývali demineralizovanou vodou do neutrálnej reakcie. pH eluátu bolo 1,7

D2.1 Zapíšte iónovú výmenu prebiehajúcu na ionexe po pridaní vzorky.

D2.2 Vypočítajte koncentráciu vodíkových iónov, ktoré sa uvoľnili z ionexu.

D2.3 Vypočítajte hmotnosť NaCl vo vzorke.

Úloha D3: Konštanta stability komplexu

Ak chceme stanoviť katión kovu komplexometricky, je dôležité aby kov reagoval s ligandom kvantitatívne a teda podiel komplexnej formy iónu a celkovej koncentrácie iónu v bode ekvivalencie sa blížil jednej. Rovnováhu komplexotvorných reakcií popisuje konštanta stability β . V prípade reakcie kovového iónu s ligandom v pomere 1:1 môžeme konštantu stability definovať nasledujúcim vzorcom:

$$\beta = \frac{[ML]}{[L] \times [M]}$$

D3.1 Vypočítajte aká musí byť minimálna konštanta stability komplexu ML, aby v bode ekvivalencie bolo 99,9% koncentrácie kovového iónu viazané v komplexe. Koncentrácie ligandu L = 0,01 mol.dm⁻³ a koncentrácia kovu M = 0,01 mol.dm⁻¹ na začiatku titrácie.

Ak ale dochádza k vzniku viacstupňových komplexov ML_n, kde n je počet ligandov, potom komplexotvornú rovnováhu charakterizuje čiastková konštanta stability K, ktorá popisuje jednotlivé stupne reakcie. Celková konštanta stability je daná súčinom čiastkových konštant.

$$\beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \dots K_n$$

Okrem hlavnej komplexotvornej reakcie môže katión a ligand podliehať v roztoku aj vedľajším reakciám hlavne s H⁺ iónmi. Vtedy je z praktického dôvodu zavádzaná podmienená konštanta stability:

$$\beta' = \frac{1}{\alpha(L) \times \alpha(M)} \times \beta(ML)$$

V menovateli je α koeficient vedľajšej komplexotvornej reakcie. Napr. pre ligand, ktorý protonizuje na HL a H₂L tento koeficient vieme vypočítať:

$$\alpha(L) = 1 + K_1 \times [H^+] + K_1 \times K_2 \times [H^+]^2$$

D3.2 Vypočítajte podmienenú konštantu stability komplexu tvoreného centrálnym atómom M

a ligandom L pri pH = 5 a pH 12 Centrálny atóm môže tvoriť hydroxykomplexy typu M(OH) a M(OH)₂, ligand môže protonizovať na HL a H₂L. Pri akej hodnote pH je komplex stabilnejší?

Sú známe nasledujúce údaje : $\beta_{(ML)} = 8,7 \cdot 10^9$, $K_1^H = 4,76 \cdot 10^7$, $K_2^H = 3,12 \cdot 10^4$, $K_1^{OH} = 1,26 \cdot 10^4$, $K_2^{OH} = 7,85 \cdot 10^6$

Úloha D4: Tvrdosť vody

Ionexy sa používajú na demineralizáciu vôd v priemysle ale aj v domácnosti. Vlastnosťou ionexu je jeho celková kapacita, ktorá je definovaná pre každý ionex a vyjadruje počet funkčných skupín v ionexe v závislosti na hmotnosti alebo objeme ionexu. Celková kapacita sa obvykle vyjadruje v eq.l⁻¹ ionexu alebo v eq.kg⁻¹ ionexu v suchom stave. Napriek tomu, že jednotka mol chemických ekvivalentov eq nepatrí do sústavy SI v technickej praxi sa používa často. Mol chemických ekvivalentov je definovaný ako súčin počtu molov a absolútnej hodnoty náboja iónov. Napr. jednému molu Mg²⁺ iónov odpovedajú 2 eq.

V praxi sa používajú ionexy na demineralizáciu vôd. Parametrom, ktorý sa pri tom sleduje je celková tvrdosť vody. Tá sa vyjadruje ako koncentrácia Ca²⁺ a Mg²⁺ iónov v roztoku v mmol.dm⁻³ alebo v stupňoch nemeckých (°N). 1°N je definovaný ako 1 mg CaO v 100 cm³ vody.

Tvrdosť vody sme stanovili chelatometricky pomocou odmerného roztoku chelatónu 3 s c= 0,0511 mol dm⁻³, použili sme indikátor EČT a amoniakálny tlmivý roztok. Takýmto spôsobom sme stanovili koncentráciu vápenatých a horečnatých katiónov. Na jednu titráciu sme použili 100 cm³ vody a spotreba bola 4,2 cm³ chelatónu 3.

Na zmäkčovanie tejto vody sme sa rozhodli použiť katexový filter, ktorý je ideálny pre malú alebo jednorázovú úpravu tvrdosti vody (vírivka, voda do kúrenia). Kapacita použitého katexu je 2,1 eq. dm⁻³. Hmotnosť náplne - katexu v suchej forme je 1,5 kg (hmotnosť suchého katexu 0,68 kg zodpovedá 0,8 dm³ napučaného katexu). Katex je dodávaný v sodíkovom cykle.

D4.1 Zapište rovnice stanovenia celkovej tvrdosti vody

D4.2 Vypočítajte tvrdosť vody a výsledok vyjadrite v mmol dm⁻³ a v °N.

D4.3 Zapište iónovú výmenu vápenatých a horečnatých iónov na ionexe.

D4.4 Vypočítajte koľko litrov vody môžeme demineralizovať bez toho aby sme potrebovali zakúpený ionex regenerovať.

Škola:		
Meno súťažiaceho:		
Celkový počet pridelených bodov:		Podpis hodnotiteľa:
Úloha D		
Úloha D1.1	1 pb	Rovnica reakcie rozpúšťania hliníka kyselinou chlorovodíkovou
Úloha D1.2	1pb	Rovnice reakcií, ktoré prebiehajú pri stanovení
Úloha D1.3	1 pb	Výpočet koncentrácie síranu zinočnatého:
Úloha D1.4	1pb	Výpočet hmotnosti hliníka vo vzorke:
Úloha D1.5	1pb	Výpočet hrúbky hliníkového obalu:
Úloha D1.6	2pb	
Úloha D2.1	1pb	Zápis rovnice iónovej výmeny

Úloha D2.2	1pb	Výpočet koncentrácie a látkového množstva H^+ iónov v eluáte
	1pb	Výpočet hmotnosti NaCl
Úloha D3.1	1,5pb	Konštanta stability
Úloha D3.2	1,5pb	pre pH =5

	1,5pb	pre pH =12
	1pb	Komplex je stabilnejší pri pH
Úloha D4.1	1pb	Zápis rovníc stanovenia:
Úloha D4.2	1pb	Výpočet tvrdosti vody :
Úloha D4.3	1pb	Iónová výmena na ionexe
Úloha D4.4	2pb	Výpočet objemu upravenej vody