

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKEJ ČASTI – ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17

Celoštátne kolo

Odpoveďový hárok

Úloha 1 Stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku tiosíranu sodného		
Objem roztoku jódu napipetovaný do titračnej banky $V_1 = 20,00 \text{ ml}$ Spotrebovaný objem odčítaný na byrete		
$V_{2a} = 21,00 \text{ ml}$ $V_{2b} = 21,00 \text{ ml}$ $V_{2c} = \text{meranie nebolo potrebné, dobrá zhoda dvoch}$		
Akceptovaný objem $V_2 = 21,00 \text{ ml}$		presnosť a správnosť 13 pb
Chemická rovnica reakcie vystihujúca chemický dej pri titracii: $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$		
		1 pb
Výpočet presnej koncentrácie roztoku tiosíranu sodného:		
$c(S_2O_3^{2-}) = n(S_2O_3^{2-}) / V(S_2O_3^{2-})$ $n(S_2O_3^{2-}) / n(I_2) = 2 / 1$ $n(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) = 2 \cdot c(I_2) \cdot V(I_2)$ $c(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot c(I_2) \cdot V(I_2) / V(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot c(I_2) \cdot V_1 / V_2$ $c(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot 0,05432 \text{ mol/l} \cdot 20,00 \text{ ml} / 21,00 \text{ ml}$ $c_1 = 0,103467 \text{ mol/l}$		
		2 pb
Úloha 2 Zistenie kvalitatívneho zloženia roztokov neznámych kyselín		
1. postup	Objem roztoku vzorky A resp. B pipetovaný do titračnej banky $V_{11} = 20,00 \text{ ml}$	
	Spotrebované objemy odčítané na byrete (realizujte a zapíšte len potrebné analýzy)	
	$A V_{3a} = 21,00 \text{ ml}$	$V_{3b} = 21,00 \text{ ml}$
	Pozorovanie: rýchla reakcia = ostrý a stabilný koncový bod titrácie	
	$B V_{3a} = 18,00 \text{ ml}$	$V_{4b} = 20,00 \text{ ml}$
	Pozorovanie: pomalá reakcia, po prvej zmene indikátora sa obnovuje sfarbenie	
	Akceptovaný objem	$V_3 = 21,00 \text{ ml}$ $V_4 = \text{žiadnen}$

2. postup	Objem roztoku vzorky A resp. B pipetovaný do titračnej banky $V_{12} = 20,00 \text{ ml}$		
	Spotrebované objemy odčítané na byrete (realizujte a zapíšte len potrebné analýzy)		
	$A \ V_{5a} =$ $V_{5b} =$ <i>Poznámka: tento pokus nebol potrebný, ak platí výsledok z postupu 1.</i>		
	$B \ V_{6a} = 22,00 \text{ ml}$ $V_{6b} = 22,00 \text{ ml}$		
	Akceptovaný objem	$V_5 = 21,00 \text{ ml}$	$V_6 = 22,00 \text{ ml}$
3. postup	Objem roztoku vzorky A resp. B pipetovaný do titračnej banky $V_{13} = 20,00 \text{ ml}$		
	Spotrebované objemy odčítané na byrete (realizujte a zapíšte len potrebné analýzy)		
	$A \ V_{7a} =$ <i>žaden</i> - <i>nemerané, lebo A je už známe ako silná kyselina</i>		
	$B \ V_{8a} = 17,00 \text{ ml}$ $V_{8b} = 17,00 \text{ ml}$ <i>merať vtedy, ak B nie je identifikované ako kyselina citrónová podľa výsledku 2. postupu, teda je to kyselina octová</i>		
	Akceptovaný objem	$V_7 =$	$V_8 = 17,00 \text{ ml}$
Označte správnu odpoveď			
Vzorka A			
<u>Kyselina chlorovodíková</u> kyselina octová kyselina citrónová 3 pb			
Vzorka B			
Kyselina chlorovodíková_ kyselina octová <u>kyselina citrónová</u> 3 pb			
Zdôvodnenie záveru o kvalitatívnom zložení vzoriek kyselín			
1) <i>Silná kyselina chlorovodíková poskytne rovnaký výsledok všetkými postupmi.</i> 2) <i>Slabé kyseliny budú reagovať pri 1. postupe len pomaly, bod ekvivalencie sa nedarí indikovať</i> 3) <i>Pri 2. postupe sa „hydroxokyselina“ stane silnou, bod ekvivalencie je indikovateľný ako pre silné kyseliny pri prvom postupe.</i>			
3 pb			
Úloha 3 Vyhodnotenie kvantitatívneho zloženia roztokov neznámych kyselín			
Chemické rovnice reakcie vystihujúce priebeh stanovení, potrebné pre výpočet výsledku:			
1) $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ 2) $IO_3^- + 5 I^- + 6 H^+ \rightarrow 3 I_2 + 3 H_2O$			
2 pb			
<i>(indikácia a zmena sily kyseliny tvorbou komplexu nie sú pre výpočet potrebné)</i>			

Označte správny postup pre vzorku A: 1. <u>postup</u>	2. postup	3. postup	1 pb
Zdôvodnenie: Silnú kyselinu stanovíme najjednoduchším postupom (možné sú všetky tri) – pri priamej titrácii a s najmenším množstvom pridaných látok pôsobí najmenej zdrojov chýb.			
1 pb			
Výpočet koncentrácie kyseliny vo vzorke A			
$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / n(\text{I}_2) = 2 / 1$			
$n(\text{I}_2) = (1 / 2) \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (1 / 2) \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$			
$n(\text{H}^+) / n(\text{I}_2) = 6 / 3 = 2$			
$n(\text{H}^+) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 2 \cdot (1 / 2) \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$			
$c(\text{HCl}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / V(\text{HCl}) = c_1 \cdot V_3 / V_{11}$ $= 0,103467 \text{ mol/l} \cdot 21 \text{ ml} / 20 \text{ ml}$			
$c_A = 0,10864 \text{ mol/l}$	presnosť a správnosť 13 pb, výpočet 2 pb		
Označte správny postup pre vzorku B: 1. postup	2. <u>postup</u>	3. postup	1 pb
Zdôvodnenie: Prídavkom vápenatých iónov sa zvýši sila kyseliny a stačí použiť priamu titráciu			
1 pb			
Výpočet koncentrácie kyseliny citrónovej (H_2A) vo vzorke B			
$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / n(\text{I}_2) = 2 / 1$			
$n(\text{I}_2) = (1 / 2) \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (1 / 2) \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$			
$n(\text{H}^+) / n(\text{I}_2) = 6 / 3 = 2$			
$n(\text{H}^+) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 2 \cdot (1 / 2) \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$			
$n(\text{H}^+) / n(\text{H}_3\text{A}) = 3 / 1$			
$n(\text{H}_3\text{A}) = 1 / 3 n(\text{H}^+)$			
$c(\text{H}_3\text{A}) = 1 / 3 \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / V(\text{H}_2\text{A}) = 1 / 3 \cdot c_1 \cdot V_6 / V_{12}$ $= 1 / 3 \cdot 0,103467 \text{ mol/l} \cdot 22 \text{ ml} / 20 \text{ ml}$			
$c_B = 0,03794 \text{ mol/l}$	presnosť a správnosť 13 pb, výpočet 2 pb		

Úloha 4 Doplnkové otázky

1. Vysvetlite, ako pôsobí prítomnosť nadbytku tiosíranu pri treťom postupe.

Rovnováha reakcie zmesi jodičnan / jodid sa aj pri menšej acidite spôsobenej „slabosťou“ kyseliny posúva na stranu produktov spotrebovaním vznikajúceho jódu reakciou s tiosíranom.

2 pb

2. Tiosíran reaguje v kyslom prostredí neželanou vedľajšou reakciou. Napíšte chemickú rovnicu. Prečo sa pri stanovení 3. postupom môže k vzorke pridať tiosíran v nadbytku.



Prečo sa pri stanovení 3. postupom môže k vzorke pridať tiosíran v nadbytku?

Tiosíran sa pridáva posledný, koncentrácia H^+ sa zníži pred jeho pridaním reakciou so zmesou jodičnan/jodid

2 pb

3. Aký postup by ste zvolili v prípade, že vzorka by obsahovala tretiu z možných kyselín? Zdôvodnite svoju voľbu.

Postup 3. Kyselina octová je ako karboxylová kyselina slabou kyselinou a môže sa stanoviť spätnou titráciou, keď sa rovnováha reakcie posúva spotrebovaním vznikajúceho jódu.

2 pb

4. Výpočet pre 3. postup, ak by vzorka B obsahovala kyselinu octovú

Do titračnej banky bol pridaný roztok I_2 ($n_1(I_2)$) a I_2 tiež vznikol reakciou kyseliny so zmesou jodičnan/jodid ($n_2(I_2)$)

Teda celkovo v titračnej banke
$$n(I_2) = n_1(I_2) + n_2(I_2)$$

Jód zreagoval s tiosíranom pridaným pipetou $n_1(S_2O_3^{2-})$ a z byrety $n_2(S_2O_3^{2-})$

$$n(S_2O_3^{2-}) = n_1(S_2O_3^{2-}) + n_2(S_2O_3^{2-}) = (V_{23} + V_8) \cdot c(S_2O_3^{2-})$$

ekvivalentné množstvo jódu je

$$n(S_2O_3^{2-}) / n(I_2) = 2 / 1$$

$$n(I_2) = (1 / 2) \cdot n(S_2O_3^{2-}) = (1 / 2) \cdot (V_{23} + V_8) \cdot c(S_2O_3^{2-})$$

jód pochádzajúci z reakcie zmesi jodičnan/jodid s kyselinou vzorky

$$n_2(I_2) = n(I_2) - n_1(I_2) = (1 / 2) \cdot (V_{23} + V_8) \cdot c_1 - c(I_2) \cdot V_{33}$$

$$= 0,5 \cdot (25 + 17) \text{ ml} \cdot 0,103467 \text{ mol/l} - 0,05432 \text{ mol/l} \cdot 20 \text{ ml} = 1,0864 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

zodpovedajúca kyselina

$$n(H^+) / n_2(I_2) = 6 / 3 = 2$$

$$n(H^+) = 2 \cdot n_2(I_2) = 2,1728 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{HAc}) = n(H^+) / V_{13} = 2,1728 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 20 \text{ ml} = 0,10864 \text{ mol/l}$$

$$c_B = 0,10864 \text{ mol/l}$$

(výpočet 4 pb)

Pokyny pre hodnotenie v odpoved'ovom hárku (autorské riešenie):

1. Body pridelit' za riešenie/výpočet uvedený vo vzorovom riešení, alebo za obdobné správne riešenie.
2. Hodnotenie experimentu presnosť a správnosť sa robí len podľa odmeraných objemov:
3. Akceptovaná hodnota je priemer/medián/zvolená hodnota po posúdení priebehu experimentu

a) Opakovanie titrácií (presnosť):

2 alebo 3 výsledky, vhodne vybratá/vypočítaná hodnota, zhoda výsledkov pri opakovaní

0,2 ml = 3 pb

2 alebo 3 výsledky, vhodne vybratá/vypočítaná hodnota, zhoda výsledkov pri opakovaní

0,4 ml = 2 pb

2 alebo 3 výsledky, vhodne vybratá/vypočítaná hodnota, zhoda výsledkov pri opakovaní

0,6 ml = 1 pb

1 výsledok = 0,5 pb

b) Správnosť

Zhoda s "master" hodnotou (experimentálna hodnota skúseného organizátora)

do 2 % = 10 pb 4 % = 8 pb 6 % = 6 pb 8 % = 4 pb 10 % = 2 pb

Pokyn pre organizátora

Vzorky môžu byť dvojice:

Kyselina chlorovodíková/kyselina citrónová

Kyselina chlorovodíková/kyselina octová

Kyselina octová/kyselina citrónová

Vhodné je dať všetkým jednu kombináciu (rovnaké množstvo práce), označenie A a B sa môže variovať, aby sa zmenšilo riziko „odpisovania“.

Objemy poskytovaných roztokov by mali stačiť aj na potrebné premývanie a aj na prípadnú ďalšiu titráciu.

Laboratórne sklo: minimum sú dve jódomé banky, kadičky treba na odpad pod byretu a na plnenie byrety (prípadne byretový lievik), na pipetovanie stačí jedna malá kadička, vhodné sú dve, pridávanie roztokov KI/KIO₃ je možné jedným odmerným valcom, lepšie dvomi alebo vhodnými Pasteurkami, to isté platí pre škrobový indikátor.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – šk. rok 2016/2017

Celoštátne kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (10 b)

a) hmotnosť izolovaného produktu:

$0,16 \text{ g} \geq m \geq 0,20 \text{ g}$ plný počet bodov (8 b)

$m < 0,16 \text{ g}$ počet bodov = $m \times 50$

$0,52 \text{ g} \geq m > 0,20 \text{ g}$ počet bodov = $(0,52 - m) \times 25$

$m > 0,52 \text{ g}$ 0 b

Poznámka: reálne získaná hmotnosť produktu pri kontrolnom experimente:

0,15 g (27 %)

b) spolu max 2,0 b

správne vyvolaná a označená platnička (0,5 b)

4-*tert*-butylcyklohexanón: $R_F = 0,38\text{--}0,48$ (0,75 b)

4-*tert*-butylhexano-6-laktón: $R_F = 0,10\text{--}0,20$ (0,75 b),

mimo týchto intervalov: za odchýlku každých 0,01 o 0,1 bodu menej, avšak min. 0 b

Hodnotenie teploty topenia - spolu max 2,0 b

Teplota topenia produktu: $54,5 - 56,0^\circ\text{C}$ (nekalibrovaný bodotávok, premerať pred súťažou, lit. $57,5 - 58,5^\circ\text{C}$)

t.t. $\in \langle 53^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C} \rangle$ plný počet bodov (2 b)

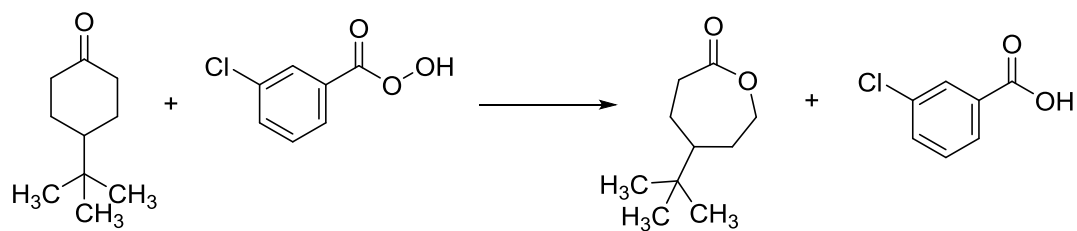
$48^\circ\text{C} < \text{začiatok t. t.} < 53^\circ\text{C}$ počet bodov = $(\text{t.t.} - 48) \times 0,4$

interval teploty topenia nad $3,0^\circ\text{C}$: zrážka bodov 0,1 b za každých začatých $0,1^\circ\text{C}$

vzorka sa topí štandardne, ale ostane neroztopený zvyšok – zrážka 1 b

v ostatných prípadoch 0 b, pri zrážkach celkove však nie záporné body

Úloha 2 (0,8 b)



(4 x 0,2 b)

Úloha 3 (1,0 b)

a) $n(\text{ketón}) = m(\text{ketón}) / M(\text{ketón}) = 0,50 \text{ g} / 154 \text{ g.mol}^{-1} = 3,25 \text{ mmol}$ (0,2 b)

$n(m\text{-CPBA}) = x(m\text{-CPBA}) \cdot m(77\% m\text{-CPBA}) / M(m\text{-CPBA}) = 0,77 \cdot 1,12 \text{ g} / 172,5 \text{ g.mol}^{-1} = 5,00 \text{ mmol}$ (0,2 b)

Stechiometrické koeficienty v rovnici pre ketón a peroxokyselinu sú 1:1, t. j. v nadbytku je peroxokyselina a limitujúci pre rozsah reakcie je 4-*tert*-butylcyklohexanón. (0,2 b)

b) $m(\text{teor. produkt}) = n(\text{ketón}) \cdot M(\text{produkt}) = 0,00325 \text{ mol} \cdot 170 \text{ g.mol}^{-1} = 0,55 \text{ g}$ (0,2 b)

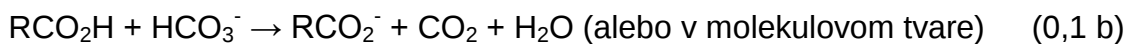
c) správny výpočet experimentálneho výtťažku v % (zaokrúhlený na celé číslo, pri nedostatočnom zaokrúhlení 0,05 b). (2 x 0,1 b)

Úloha 4 (0,5 b)

a) Hydrogensiričitan sodný zreaguje s nadbytočnou kyselinou 3-chlórbenzénkarboperoxovou:

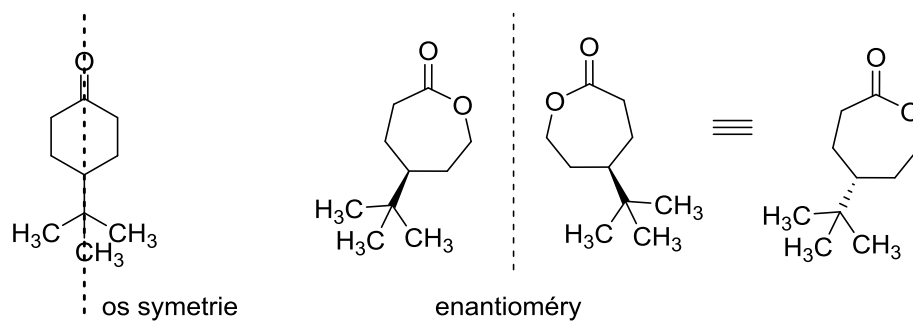


b) Premývaním hydrogenuhlíčanom sodným sa neutralizuje vedľajší produkt kyselina 3-chlórbenzoová a vzniknutá soľ prechádza do vodnej vrstvy:

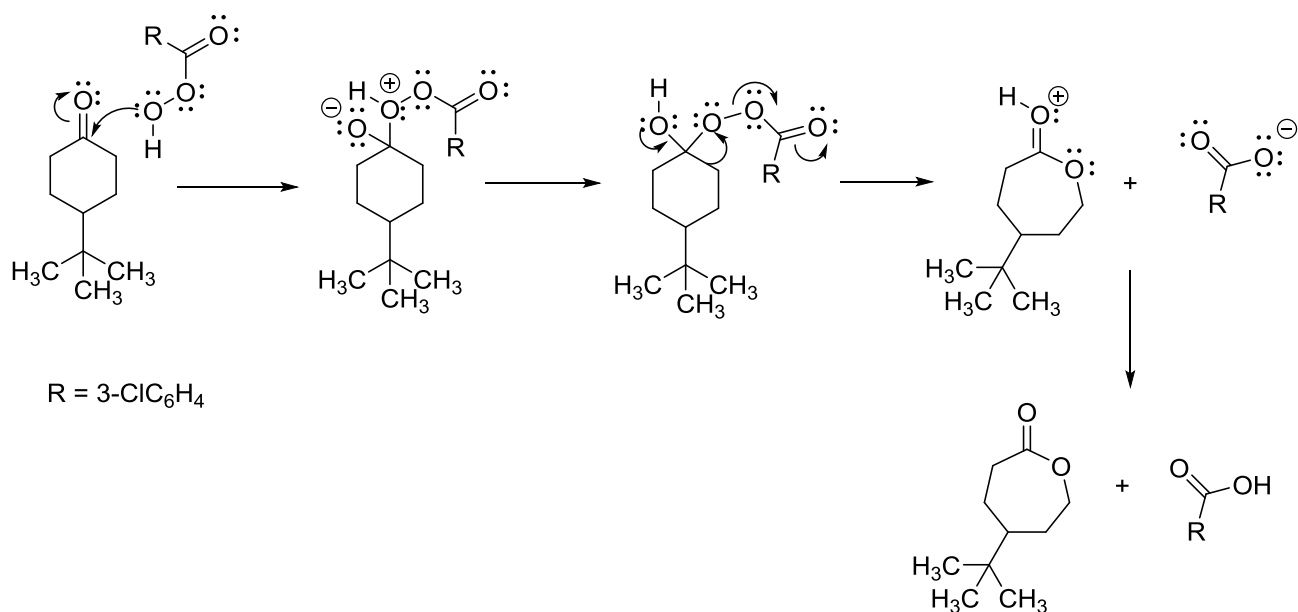


c) 100 % kyselina 3-chlórbenzénkarboperoxová je potenciálne explozívna látka a preto nie je vhodné ju používať. (0,1 b)

d) Východiská látka nie je chirálna, ale produkt je chirálny a existuje vo forme 2 enantiomérov: (0,2 b)

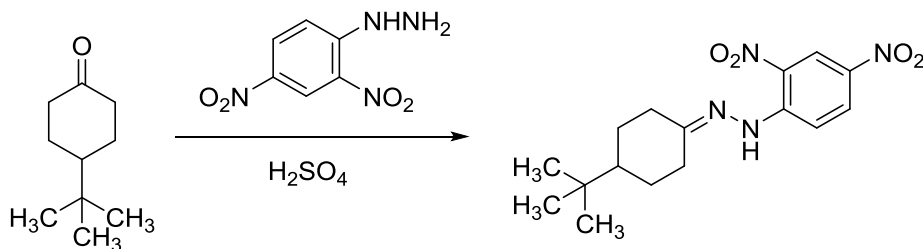


Úloha 5 (0,9 b) (po 0,2 b za každý stupeň, prešmyk 0,3 b)



Úloha 6 (0,6 b) (každé vysvetlenie 0,2 b)

- Protóny viazané na uhlík C-O v produkte budú mať posun v ^1H NMR spektre okolo 4,0 – 4,5 ppm, vo východiskovej látke sa takéto protóny nenachádzajú.
- Karbonylový uhlík ketónov má posun v ^{13}C NMR nad 200 ppm, esterov okolo 170 ppm.
- Východisková látka je ketón a dáva pozitívny test s Bradyho činidlom – oranžovú zrazeninu, laktón nevytvára hydrazón:



Uznať aj inú správnu možnosť, napr. bázická hydrolýza esteru atď.

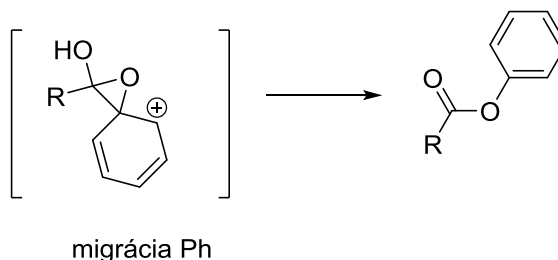
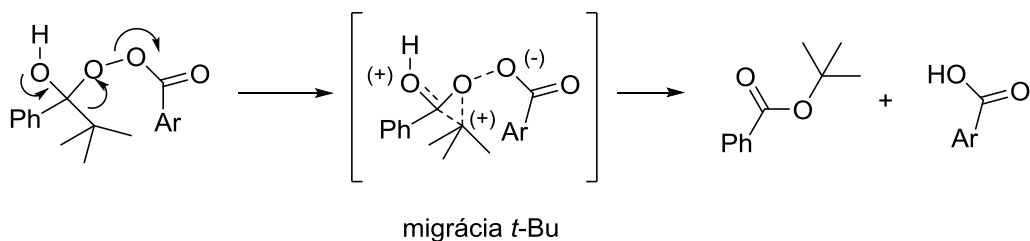
Úloha 7 (0,4 b) (4x0,1 b)

Správne možnosti (výber z odpovedí): peroxid vodíka, $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, H_2SO_5 , $t\text{-BuOOH}$.

Za nesprávnu odpoveď odpočítavať 0,05 b, avšak celkový počet bodov za úlohu min. 0 b.

Úloha 8 (0,8 b) (vysvetlenie 0,4 b, štruktúry 2x0,2 b)

- a) Trend v migrácii približne nasleduje schopnosť jednotlivých skupín stabilizovať čiastočný kladný náboj, ktorý sa vytvára počas prešmyku. Primárne a metylové skupiny veľmi málo stabilizujú takýto kladný náboj, preto dochádza k prednostnej migrácii fenylovej skupiny, ktorá vie stabilizovať kladný náboj delokalizáciou. Pri substráte s izopropylovou skupinou dochádza k prešmyku obidvoch skupín a pri *terc*-butylovej nastáva prevažná migrácia tejto skupiny, keďže dobre stabilizuje kladný náboj.



b)

