

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKEJ ČASTI – ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Pavol Tarapčík

Pokyny pre hodnotenie v odpoved'ovom hárku a autorské riešenie:

1. Body prideliť za riešenie/výpočet uvedený vo vzorovom riešení, alebo za obdobné správne riešenie.
2. Hodnotenie titračných experimentov sa robí len podľa odmeraných objemov.
3. Akceptovaná hodnota je priemer/medián/zvolená hodnota po posúdení priebehu experimentu

4a) Opakovanie titrácií:

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní $0,2 \text{ cm}^3 = 3 \text{ b}$

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní $0,4 \text{ cm}^3 = 2 \text{ b}$

2 alebo 3 výsledky, zhoda výsledkov pri opakovaní $0,6 \text{ cm}^3 = 1 \text{ b}$

1 výsledok = 0,5 b

4b) Správnosť

Zhoda s "master" hodnotou

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

Odpoveďový hárok (simulované údaje)

Úloha 1: Stanovenie presnej koncentrácie roztoku NaOH	
Odoberaný objem na titrácie: $V_1 = 20,00 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ <i>(očakávaná spotreba v druhej tretine objemu byrety, podľa približných koncentrácií a chemických rovníc)</i>	1 pb
Spotreby odčítané z byrety: $V_2 = 21,10 \text{ cm}^3$, $V_2 = 21,00 \text{ cm}^3$, $V_2 = 20,90 \text{ cm}^3$,	max 13 pb
Akceptovaná hodnota $V_2 = 21,00 \text{ cm}^3$ <i>(aritmetický priemer z podobných hodnôt)</i>	1 pb
Použitý indikátor: metylčerven <i>(správna voľba je pri veľkom skoku pH pri reakcii silnej kyseliny a silnej zásady vyhovuje prakticky akýkoľvek acidobázický indikátor s funkčnou oblasťou od 3 do 11)</i>	1 pb
Postup použitý v úlohe 1: <i>Podľa dodaných približných koncentrácií, stechiometrie reakcie a veľkosti byrety zvolím pipetovaný objem.</i> <i>Do titračnej banky sa pipetuje roztok HCl, pridá sa voda tak, aby miešanie obsahu banky bolo „pohodlné“ (25 až 30 cm³). Pridajú sa 2 kvapky indikátora. Titruje sa do farebnej zmeny roztokom hydroxidu.</i>	1 pb
Chemické reakcie: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ $\text{Hind} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ červená žltá	1 pb
Výpočty k úlohe 1: $c(\text{HCl}) = X,XXXX = 0,1089 \text{ mol.dm}^{-3}$ $n(\text{HCl}) = V_1 \cdot c(\text{HCl}) = 20,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,1089 \text{ mol.dm}^{-3} = 2,178 \text{ mmol}$ $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = 2,178 \text{ mmol}$ $c(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH})/V_2 = 2,178 \text{ mmol} / 21,00 \text{ cm}^3 = 0,10371 \text{ mol.dm}^{-3}$	2 pb
Výsledok: $c(\text{NaOH}) = 0,1037 \text{ mol.dm}^{-3}$	1 pb

Úloha 2. Stanovenie presnej koncentrácie roztoku kyseliny šťaveľovej.		
Odoberaný objem na titrácie: $V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$ kyseliny šťaveľovej (očakávaná spotreba v druhej tretine objemu byrety, podľa približných koncentrácií a chemických rovníc)		
		1 pb
Spotreby odčítané z byrety: $V_4 = 16,00 \text{ cm}^3$, $V_4 = 16,00 \text{ cm}^3$, $V_4 = 16,00 \text{ cm}^3$		
		max 13 pb
Akceptovaná hodnota $V_4 = 16,00 \text{ cm}^3$		
		1 pb
Postup použitý v úlohe 2: Podľa dodaných približných koncentrácií, stechiometrie reakcie a veľkosti byrety zvolím pipetovaný objem. Do titračnej banky sa pipetuje roztok kyseliny šťaveľovej, pridá sa voda tak, aby miešanie obsahu banky bolo „pohodlné“ ($25 \text{ až } 30 \text{ cm}^3$). Pridajú sa 2 kvapky indikátora, a titruje sa do farebnej zmeny. Pridá sa 10 cm^3 $0,4 \text{ mol.dm}^{-3}$ roztoku CaCl_2. Po chvíli sa vytvorí zrazenina (krátko necháme postáť) a roztok zmení svoju aciditu reakciou uvoľnenou HCl (farba indikátora sa vráti na červenú). Obsah banky sa dotitruje do ostrej farebnej zmeny.		
		2 pb
Chemické reakcie: $(\text{COOH})_2 + 2 \text{ NaOH} \rightleftharpoons (\text{COONa})_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $(\text{COOH})_2 + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons (\text{COO})_2\text{Ca (s)} + 2 \text{ HCl}$ $2 \text{ HCl} + 2 \text{ NaOH} \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ NaCl}$		
		2 pb
Použitý indikátor: <i>metylčerveň</i>		
		1 pb
(po pridaní chloridu vápenatého sa vlastne titruje vzniknutá silná kyselina)		
Výpočty k úlohe 2: $c(\text{NaOH}) = 0,103714 \text{ mol.dm}^{-3}$ $n(\text{NaOH}) = V_4 \cdot c(\text{NaOH}) = 16,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,1037 \text{ mol.dm}^{-3} = 1,6594 \text{ mmol}$ $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = 1,659 \text{ mmol}$ $n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = n(\text{HCl})/2 = 1,6594 \text{ mmol} / 2 = 0,82971 \text{ mmol}$ $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)/V_3 = 0,829714 \text{ mmol} / 20,00 \text{ cm}^3 = 0,041486 \text{ mol.dm}^{-3}$		
		2 pb

Výsledok: $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,04149 \text{ mol.dm}^{-3}$	1 pb
Úloha 3. Stanovenie presnej koncentrácie roztoku KMnO_4.	
Odoberaný objem na titrácie: $V_5 = 10,00 \text{ cm}^3$ kyseliny šťaveľovej	1 pb
Spotreby odčítané z byrety: $V_6 = 18,00 \text{ cm}^3$, $V_6 = 18,20 \text{ cm}^3$	max 13 pb
Akceptovaná hodnota $V_6 = 18,10 \text{ cm}^3$	1 pb
Postup použitý v úlohe 3: <i>Podľa dodaných približných koncentrácií, stechiometrie reakcie a veľkosti byrety zvolím pipetovaný objem.</i> <i>Do titračnej banky sa pipetuje roztok kyseliny šťaveľovej, pridajú sa 2 cm^3 34% roztoku kyseliny, sírovej pridá sa voda tak, aby miešanie obsahu banky bolo „pohodlné“ (25 až 30 cm^3). Obsah banky sa zahreje na asi 90°C. Titruje sa roztokom manganistanu draselného spočiatku pomaly (podľa rýchlosti odfarbovania), neskôr možno titráciu zrýchliť. Titruje sa do prvého ružového sfarbenia, ktoré je trvalé. Počas titrácie musí byť roztok horúci.</i>	2 pb
Chemická reakcia: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	2 pb
Použitý indikátor: <i>bez indikátora</i>	1 pb
Výpočty k úlohe 3: $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,0414857 \text{ mol.dm}^{-3}$ $n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = V_5 \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 10,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,0414857 \text{ mol.dm}^{-3} = 0,414857 \text{ mmol}$ $n(\text{KMnO}_4) = n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot 2 / 5 = 0,414857 \text{ mmol} \cdot 2 / 5 = 0,16594 \text{ mmol}$ $c(\text{KMnO}_4) = n(\text{KMnO}_4) / V_6 = 0,16594 \text{ mmol} / 18,1 \text{ cm}^3 = 0,00916811 \text{ mol.dm}^{-3}$	2 pb
Výsledok: $c(\text{KMnO}_4) = 0,009168 \text{ mol.dm}^{-3}$	1 pb

Úloha 4. Stanovenie hmotnosti šŕaveľanov v dodanom roztoku		
Dodaný roztok doplňte v odmernej banke na objem $V_0 = 250 \text{ cm}^3$.		
4a. Výsledky manganometrickej titrácie		
Odoberaný objem na titrácie: $V_7 = 10,00 \text{ cm}^3$		
Spotreby odčítané z byrety: $V_8 = 24,40 \text{ cm}^3$, $V_8 = 24,40 \text{ cm}^3$		
		max 13 pb
Akceptovaná hodnota $V_8 = 24,40 \text{ cm}^3$		1 pb
Postup použitý v úlohe 4a: <i>Postupuje sa úplne rovnako ako v úlohe 3. Prebytok kyseliny sírovej premení šŕaveľan na kyselinu šŕaveľovú, získa sa teda informácia o celkovom množstve šŕaveľanových častíc.</i>		
		2 pb
Chemické reakcie: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$		
		2 pb
Použitý indikátor:	<i>bez indikátora</i>	1 pb
Výpočty k úlohe 4a: $c(\text{KMnO}_4) = 0,0091681 \text{ mol.dm}^{-3}$ $n(\text{KMnO}_4) = V_8 \cdot c(\text{KMnO}_4) = 24,4 \text{ cm}^3 \cdot 0,00916811 \text{ mol.dm}^{-3} = 2,2370 \text{ mmol}$ $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = n(\text{KMnO}_4) \cdot 5 / 2 = 2,2370 \text{ mmol} \cdot 5 / 2 = 5,5926 \text{ mmol}$ $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) + n(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) = 5,5926 \text{ mmol}$ <i>V celej dodanej vzorke</i> $n^0(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V_0 / V_7 = 5,5926 \text{ mmol} \cdot 250 \text{ cm}^3 / 10 \text{ cm}^3 = 13,981 \text{ mmol}$		
		2 pb
4b. Výsledky acidobázickej titrácie:		
Odoberaný objem na titrácie: $V_9 = 20,00 \text{ cm}^3$		
Spotreby odčítané z byrety: $V_{10} = 15,00 \text{ cm}^3$, $V_{10} = 15,00 \text{ cm}^3$, $V_{10} = 15,00 \text{ cm}^3$		
		max 13 pb
Akceptovaná hodnota $V_{10} = 15,00 \text{ cm}^3$		1 pb

Postup použitý v úlohe 4b:	
<i>Postupuje sa úplne rovnako ako v úlohe 2. Šťaveľan draselný je silným hydroxidom „stítrovaná kyselina šťaveľová“, v pokuse je teda neaktívny. Titruje sa len kyselina šťaveľová.</i>	
2 pb	
Chemické reakcie:	
$(\text{COOH})_2 + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons (\text{COONa})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{COOH})_2 + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons (\text{COO})_2\text{Ca (s)} + 2 \text{HCl}$ $2 \text{HCl} + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl}$	
2 pb	
Použitý indikátor:	<i>metylčerveň</i>
	1 pb
Výpočty k úlohe 4b:	
$c(\text{NaOH}) = 0,10371 \text{ mol.dm}^{-3}$ $n(\text{NaOH}) = V_{16} \cdot c(\text{NaOH}) = 15,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,1037 \text{ mol.dm}^{-3} = 1,5571 \text{ mmol}$ $n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = n(\text{NaOH}) \cdot 2 = 1,5571 \text{ mmol} \cdot 2 = 0,77786 \text{ mmol}$ $n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot V_0 / V_9 = 0,77786 \text{ mmol} \cdot 250 \text{ cm}^3 / 20 \text{ cm}^3$ $= 9,723 \text{ mmol}$	
2 pb	
Výpočet hmotnosti kyseliny šťaveľovej a šťaveľanu draselného v dodanej vzorke:	
$n^0(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) + n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) = 13,981 \text{ mmol}$ $n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 9,723 \text{ mmol}$ $n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) = 4,258 \text{ mmol}$ $m(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) = 9,723 \text{ mmol} \cdot 90,03 \text{ g/mol} = 0,87538 \text{ g}$ $m(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) = n^0(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2) = 9,723 \text{ mmol} \cdot 166,20 \text{ g/mol} = 0,70771 \text{ g}$	
2 pb	
Výsledok:	
1 pb	
Dodaný roztok obsahuje: a) 875,4 mg kyseliny šťaveľovej b) 707,7 mg šťaveľanu draselného	

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

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

Krajské kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (8 b)

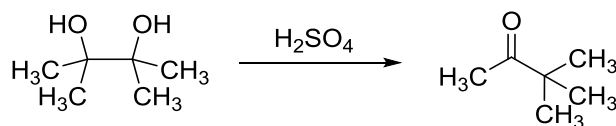
- a) $1,60 \text{ g} \geq m \geq 3,00 \text{ g}$ plný počet bodov (7 b)
 $m < 1,60 \text{ g}$ počet bodov = $m \times 4,375$
 $4,20 \text{ g} > m > 3,00 \text{ g}$ počet bodov = $(4,20 - m) \times 5,85$
 $m > 4,20 \text{ g}$ 0 b

Poznámka: reálne získaná hmotnosť produktu pri kontrolnom experimente: 2,50 g

- b) Pinakol (terciárny alkohol) reaguje s Lucasovým činidlom pri laboratórnej teplote za vzniku chlórderivátu, ktorý sa oddelí ako vrchná vrstva. Pinakolón (ketón) s Lucasovým činidlom nereaguje, a teda sa nevytvoria dve vrstvy. (1 b)

Úloha 2 (1,2 b) (schéma 0,1 b, produkt 0,5 b, popis nad/pod šípkou sa nevyžaduje)

a)



- b) pinakol: 2,3-dimetylbután-2,3-diol (0,3 b)
pinakolón: 3,3-dimetylbután-2-ón (0,3 b)

Úloha 3 (1,2 b)

- a) $n(\text{pinakol}) = m(\text{pinakol}) / M(\text{pinakol}) = 5,00 \text{ g} / 118 \text{ g.mol}^{-1} = 0,0424 \text{ mol}$ (0,4 b)

$$m(\text{teor.}) = n(\text{pinakol}) \cdot M(\text{pinakolón}) = 0,0424 \text{ mol} \cdot 100 \text{ g.mol}^{-1} = 4,24 \text{ g}$$

(0,4 b)

- b) správny výpočet experimentálneho výťažku v % (zaokrúhlený na celé číslo, pri nedostatočnom zaokrúhlení 0,2 b). (0,4 b)

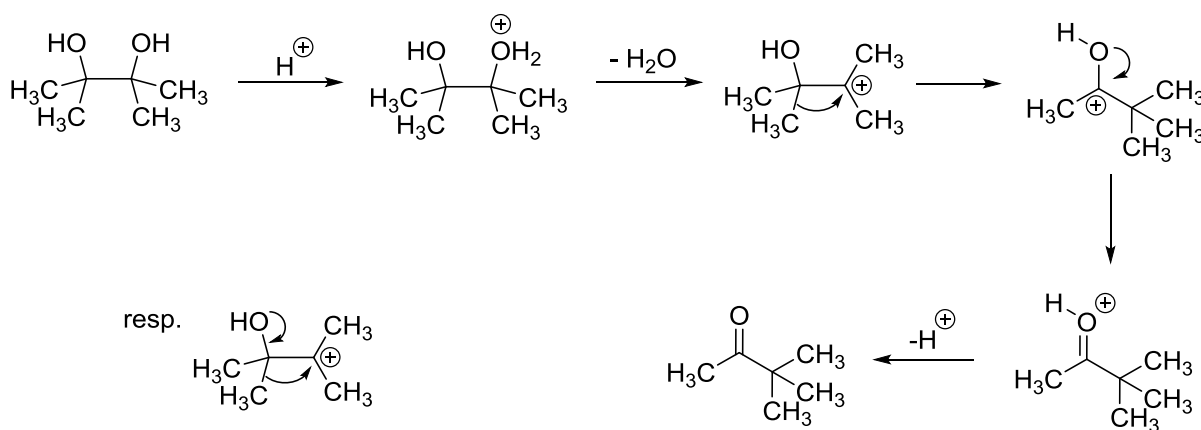
Úloha 4 (0,4 b)

a) Destilácia s vodnou parou sa používa na získanie kvapalín alebo tuhých látok s vysokou teplotou varu, ktoré sú schopné destilovať s vodnou parou a sú s vodou navzájom nemiešateľné. V tomto prípade neplatí Raoultov zákon (nejde o roztok) a celkový tlak nasýtených pár sa rovná súčtu tlakov nasýtených pár jednotlivých kvapalín, čo má za následok, že látka s vysokou teplotou varu oddestiluje s vodnou parou pri teplote menšej (alebo rovnnej) 100 °C. (0,2 b)

b) NaCl „vysolí“ organickú látku z vodného roztoku. Rozpustený NaCl zvýši polaritu vody a tým zníži rozpustnosť organických (menej polárnych) látok vo vodnej fáze. (0,2 b)

Úloha 5 (1,0 b)

(po 0,2 b za každý krok, pri spojení 3. a 4. kroku za tento spoločný krok 0,4 b)

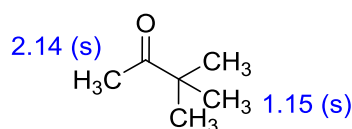
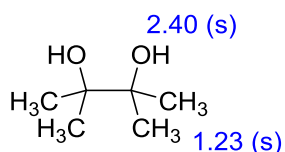


Úloha 6 (1,3 b)

a) (priradenie signálov 7x 0,1 b, za priradenie zlúčenín 2x 0,3 b)

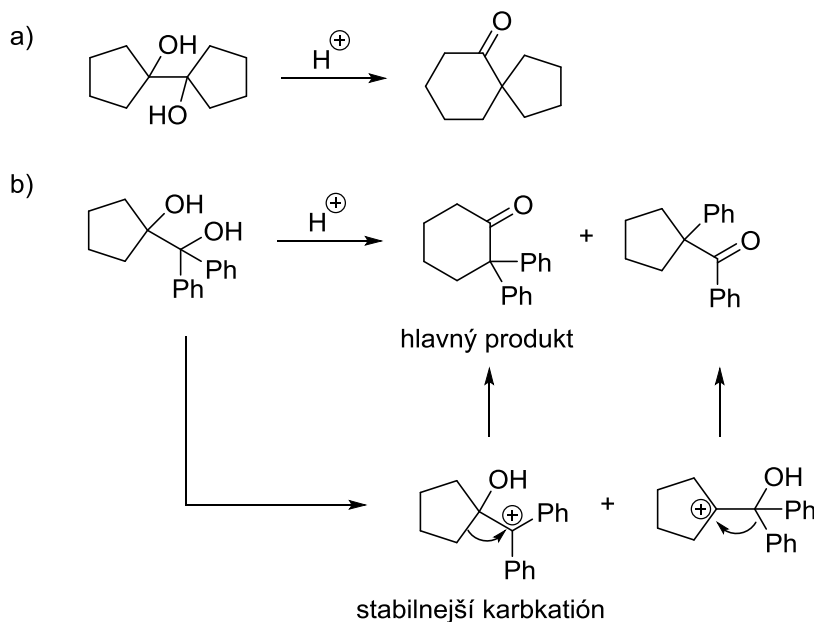
Zlúčenina A: pinakolón (signál pre metylovú a *terc*-butylovú skupinu, v IČ spektre valenčná vibrácia C=O)

Zlúčenina B: pinakol (signál pre 4 ekvivalentné metylové skupiny a dve ekvivalentné hydroxyskupiny, v IČ spektre valenčná vibrácia pri 3400 cm⁻¹ pre O-H a 1150 cm⁻¹ pre C-O).



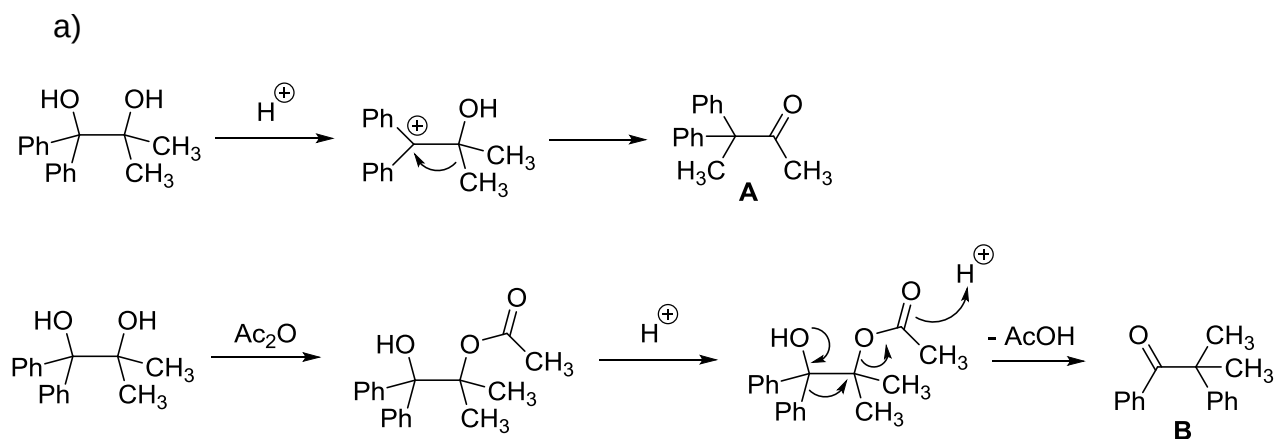
- c) V ^{13}C NMR pinakolu by boli 2 signály a v spektre pinakolónu 4 signály. Signál s najvyšším posunom pre pinakol by bol signál okolo 70 ppm a pre pinakolón okolo 200 ppm. (0,2 b)

Úloha 7 (1,1 b) (produkty 3x 0,3 b, zdôvodnenie 0,2 b)



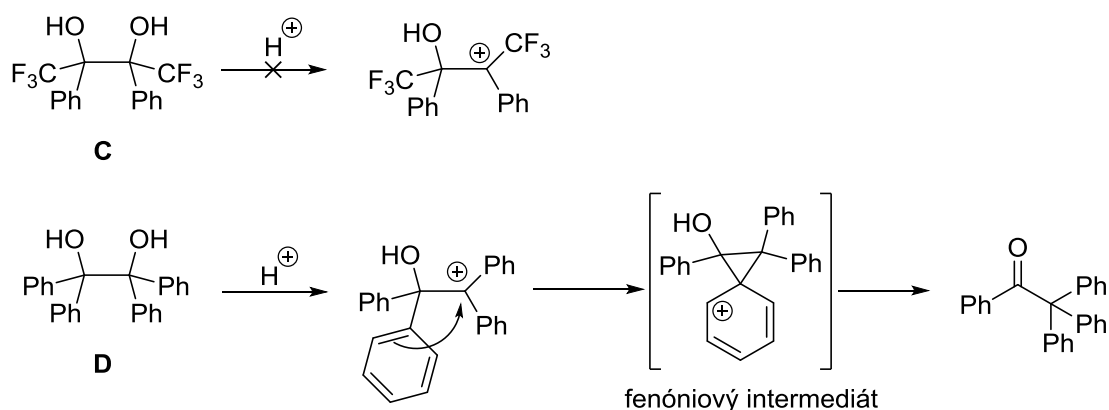
Prednostne vzniká stabilnejší karbkatión, stabilizovaný dvomi fenylovými skupinami, ktorý podlieha prešmyku za vzniku hlavného produktu.

Úloha 8 (0,8 b) (schéma 4x 0,1 b, vysvetlenie 4x 0,1 b)



Pri reakcii diolu s kys. sírovou vzniká stabilnejší karbkatión, stabilizovaný dvomi fenylovými skupinami, ktorý po prešmyku poskytne ketón **A**. V prítomnosti acetanhydridu sa acyluje dostupnejšia hydroxylová skupina. Vzniknutá acetoxyskupina následne slúži ako dobrá odstupujúca skupina, čím je daný priebeh reakcie za vzniku izoméru **B**.

- b) Diol **C** nereaguje v kyslom prostredí, keďže kvôli silne elektrónakceptornej – CF₃ skupine nevzniká požadovaný karbkatión. Naopak, diol **D** poskytne rýchlu reakciu. Vzniknutý karbkatión je stabilizovaný fenylovými skupinami a ďalej reaguje cez tzv. fenóniový intermediát (pozn.: fenóniový intermediát nie je v riešení vyžadovaný).



Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Matej Žabka, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.

Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Regulí, CSc.

Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen PhD.

Slovenská komisia chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017