SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória B

Krajské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE

TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 51. ročník – školský rok 2014/2015

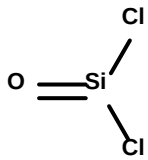
Krajské kolo

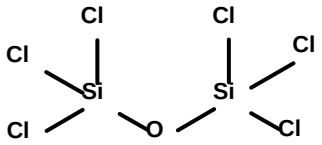
Juraj Bujdák

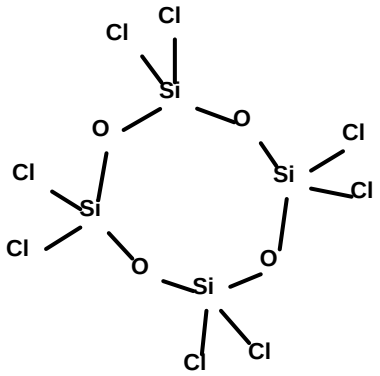
Maximálne 40 bodov (b)

Riešenie úlohy 1 (11 b)

6 b ***a.*** Molekulové štruktúrne vzorce:







3 b ***b.*** $Si_2OCl_6 + 7H_2O \rightarrow 6HCl + 2H_4SiO_4$

(ako produkt namiesto H_4SiO_4 možno akceptovať aj SiO_2)

2 b Kyslú reakciu spôsobuje vznikajúca HCl.

Riešenie úlohy 2 (13 b)

5 b ***a.*** Pripravili sa: $SiBrCl_3$, $SiBr_2Cl_2$, $SiClBr_3$

$M_r(SiO_2) = 28{,}09 + 2\cdot 16{,}00 = 60{,}09\ \text{g mol}^{-1}$

$M(SiO_2) = 60{,}09\ \text{g mol}^{-1}$

$n(SiO_2) = m(SiO_2)/M(SiO_2) = 10{,}00\ \text{g}/60{,}09\ \text{g mol}^{-1} = 1{,}644\cdot 10^{-1}\ \text{mol}$

$n(SiBrCl_3) = n(SiClBr_3) = n(SiCl_2Br_2) = n(SiO_2)/3 = 5{,}547\cdot 10^{-2}\ \text{mol}$

8 b **b.** $M_r(SiBrCl_3) = A_r(Si) + A_r(Br) + 3 \cdot A_r(Cl) =$

$M_r(SiBrCl_3) = 28{,}09 + 79{,}90 + 3 \cdot 35{,}45 = 214{,}34$

$M(SiBrCl_3) = 214{,}34\ g\ mol^{-1}$

$m(SiBrCl_3) = M(SiBrCl_3)\ n(SiBrCl_3)$

$m(SiBrCl_3) = 214{,}34\ g\ mol^{-1} \cdot 5{,}547 \cdot 10^{-2}\ mol = 11{,}89\ g$

$M_r(SiClBr_3) = A_r(Si) + A_r(Cl) + 3 \cdot A_r(Br)$

$M_r(SiClBr_3) = 28{,}09 + 35{,}45 + 3 \cdot 79{,}90 = 303{,}24$

$M(SiClBr_3) = 303{,}24\ g\ mol^{-1}$

$m(SiClBr_3) = M(SiClBr_3) \cdot n(SiClBr_3)$

$m(SiClBr_3) = 303{,}24\ g\ mol^{-1}\ 5{,}547 \cdot 10^{-2}\ mol = 16{,}82\ g$

$M_r(SiCl_2Br_2) = A_r(Si) + 2 \cdot A_r(Br) + 2 \cdot A_r(Cl) =$

$M_r(SiCl_2Br_2) = 28{,}09 + 2 \cdot 35{,}45 + 2 \cdot 79{,}90 = 258{,}79$

$M(SiCl_2Br_2) = 258{,}79\ g\ mol^{-1}$

$m(SiCl_2Br_2) = M(SiCl_2Br_2) \cdot n(SiCl_2Br_2)$

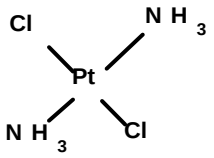
$m(SiCl_2Br_2) = 258{,}79\ g\ mol^{-1}\ 5{,}547 \cdot 10^{-2}\ mol = 14{,}35\ g$

$m = m(SiBrCl_3) + m(SiClBr_3) + m(SiCl_2Br_2)$

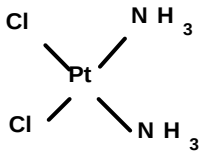
$m = 11{,}89\ g + 16{,}82\ g + 14{,}35\ g = 43{,}06\ g$

Riešenie úlohy 3 (16 b)

3 b ***a.***



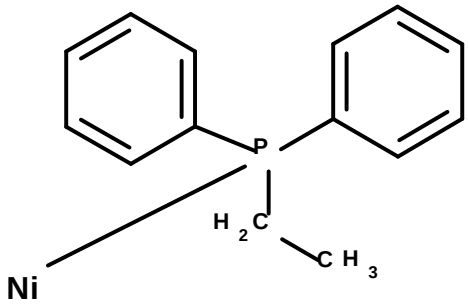
trans



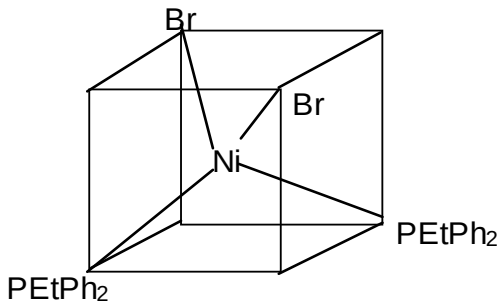
cis

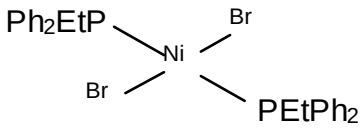
2 b ***b.*** Dipólové momenty molekúl sa líšia vzhľadom na odlišnú priestorovú orientáciu ekvivalentných väzieb. V prípade trans-izoméru sa dipólové momenty ekvivalentných väzieb navzájom kompenzujú. Výsledný dipólový moment molekuly je nulový a molekula je nepolárna. V prípade cis izoméru je výsledný dipólový moment molekuly nenulový.

2 b ***c.***



3 b ***d.***





3 b ***e.*** Prednostne vzniká trans izomér vzhľadom na veľkosť ligandu $PEtPh_2$. V prípade trans izoméru sú objemné substituenty na opačných stranách. V prípade cis izoméru by bol uhol medzi medzi väzbami s objemnými substituentmi 90º.

3 b ***f.*** Pri premene podmienok môže dôjsť k zmene štvorcového komplexu na tetraédrický (prípadne aj naopak). Rôzna geometria molekúl vedie k inému energetickému štiepeniu hladín *d* orbitálov, čo ovplyvňuje obsadzovanie orbitálov elektrónmi. V prípade veľkých energetických rozdielov, ktoré sa uplatňujú v štvorcovoplanárnom komplexe, vzniká diamagnetický komplex a neuplatňuje sa pravidlo maximálnej multiplicity. Opačne je to v prípade malých rozdielov energií *d* orbitálov, čo možno predpokladať pre ligandové pole s tetraedrickou symetriou. V takomto prípade budú prítomné nespárené *d* elektróny a látka bude paramagnetická.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z TEORETICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ CHÉMIA

Chemická olympiáda – kategória B – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Krajské kolo

Martin Walko

Maximálne 20 bodov

Úloha 1 **(8b)**

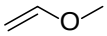
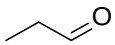
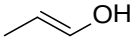
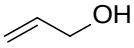
a) 0,5b

Vzorec acetónu	

b), c) Hodnotenie: 0,5 b za každý správne uvedený vzorec. Max 4x0,5=2,5 b

0,5 b za každý správny systémový názov. Max 4x0,5=2,5 b

0,5 b za každé správne priradené písmeno. Max 4x0,5=2,5 b

Vzorec	Systémový názov	Priradenie **A - E**
	metoxyetén	**A**
	propanál	**B**
	prop-1-én-1-ol	**C**
	prop-1-én-2-ol	**D**
	prop-2-én-1-ol	**E**

Úloha 2 **(2,5 b)**

Hodnotenie: 0,5 b za každý správne priradený typ reakcie

Max 5·0,5 = 2,5 b

A	adícia
B	adícia
C	eliminácia
D	substitúcia
E	prešmyk

Úloha 3 **(3,5 b)**

a) m(benzén) = V(benzén).ρ(benzén)

0,5 b m(benzén) = 10.0,876 = 8,76 g

n(benzén) = m(benzén)/M(benzén)

0,5 b n(benzén) = 8,76/78 = 0,112 mol

n(**A**) = n(benzén).0,92 = 0,112.0,92 = 0,103 mol

0,5b m(**A**) = n(**A**).M(**A**) = 0,103.134

0,5b m(**A**) = 13,8 g

b) n(**B**) = n(A).0,88 = 0,103.0,88 = 0,0906 mol

0,5b m(**B**) = n(**B**).M(**B**) = 0,0906.176

0,5b m(**B**) = 15,9 g

c)

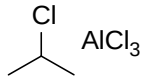
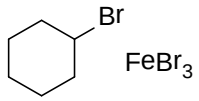
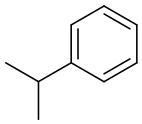
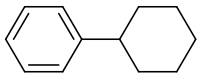
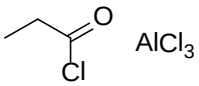
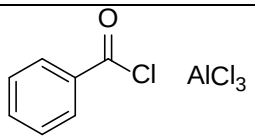
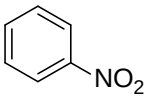
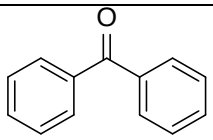
0,5b celkový výťažok **B** = n(**B**)/n(benzén).100% = 0,0906/0,112.100% = 81%

Alternatívne: celkový výťažok **B** = výťažok **A**.výťažok **B** / 100 = 92.88/100 = 81%

Body prideliť aj v prípade iného správneho postupu výpočtu. Pri numerickej chybe nepridelíť posledného 0,5 b v rámci otázky.

Úloha 4 **(6 b)**

Hodnotenie: 0,5 b za každé správne reakčné podmienky, 0,5 b za každý správny medziprodukt

A		**G**	
B		**H**	
C		**I**	H_2/Pd
D	HNO_3/H_2SO_4	**J**	
E		**K**	
F	Cl_2, $AlCl_3$	**L**	HNO_3/H_2SO_4

Body prideliť aj pri inom správnom riešení.

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH
Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 51. ročník – školský rok 2014/15

Krajské kolo

Pavel Májek

Maximálne 40 bodov

Experimentálna úloha A (12 bodov)

Určite počet molekúl vody v kryštalickom hydráte obsahujúcom $FeSO_4$:

a) celkový obsah $FeSO_4$ v podvojnej soli $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$:

$M(FeSO_4)$ = 151,9076 g mol^{-1}

$M((NH_4)_2SO_4)$ = 132,1395 g mol^{-1}

$M(H_2O)$ = 18.01528 g mol^{-1}

hmotnosť vzorky hydrátu – m_{vzorky} = 1,0439 g sa rozpustilo a doplnilo na 100 cm^3

koncentrácia štandardného roztoku $KMnO_4$ – $c_š$ = 1,1101·10^{-2} mol dm^{-3}

na stanovenie sa pipetovalo – V_{vzorky} = 25 cm^3 vzorky

zrieďovací faktor – zf = 100 cm^3 / 25 cm^3 = 4

priemerná spotreba $KMnO_4$ – $V_š$ = 12,0 cm^3

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\frac{n(Fe)}{n(MnO_4^-)} = \frac{n_{Fe}}{c_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-}} = \frac{5}{1}$$

$n(Fe) = n(FeSO_4)$

$n(Fe) = 5\times(1{,}1101\cdot10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}\times 0{,}012\ \text{dm}^{-3}) = 6{,}6606\cdot10^{-2}$ mol

$m(FeSO_4) = n(Fe)\cdot M(FeSO_4)\cdot zf = 6{,}6606\cdot10^{-2}\ \text{mol} \times 151.9076\ \text{g mol}^{-1} \times 4 = 0{,}4047$ g

b) počet molekúl vody v kryštalickom hydráte $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot hH_2O$

$n(Fe) = n(FeSO_4) = n((NH_4)_2SO_4) = n(H_2O)$

$n(Fe) = 5\times(1{,}1101\cdot10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}\times 0{,}012\ \text{dm}^{-3}) = 6{,}6606\cdot10^{-2}$ mol

$m(FeSO_4) = n(Fe)\cdot M(FeSO_4)\cdot zf = 6{,}6606\cdot10^{-2}\ \text{mol} \times 151.9076\ \text{g mol}^{-1} \times 4 = 0{,}4047$ g

$m((NH_4)_2SO_4) = n(Fe)\cdot M((NH_4)_2SO_4)\cdot zf = 6{,}6606\cdot10^{-2}\ \text{mol} \times 132.1395\ \text{g mol}^{-1} \times 4$

$m((NH_4)_2SO_4) = 0{,}3521$ g

$m((NH_4)_2Fe(SO_4)_2) = m((NH_4)_2SO_4) + m(FeSO_4) = 0{,}3521$ g + 0,4047 g = 0,7568 g

$m(H_2O) = m_{vzorky} - m((NH_4)_2Fe(SO_4)_2) = 1{,}0439$ g – 0,7568 g = 0,2871 g

$m(H_2O) = n(Fe)\cdot M(H_2O)\cdot h_{vody}\cdot zf$

$h_{vody} = 0{,}2871$ g / ($6{,}6606\cdot10^{-2}$ mol ×18.01528 g mol^{-1} × 4) = 5,98

Počet molekúl v hydratovanej podvojnej soli je: **6** – $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot$**6**H_2O

Absolútna chyba stanovenia: d = | skutočná hodnota – nameraná hodnota |

d = |6 – 5,98| = 0,02

Relatívna chyba: $e = \dfrac{d}{\text{skutočná hodnota}} = 0{,}02/6 = 3{,}33\cdot10^{-3}$

Relatívna chyba v %: e = 0,33 %

Praktická úloha (12 bodov)

váženie vzorky a operácie so vzorkou	2 b
tri titrácie	3 b
výpočet obsahu $FeSO_4$ v $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	2 b
počet molekúl vody v hydratovanej soli $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot nH_2O$	2 b
relatívna chyba stanovenia v %:	3 b

<0; 5>: 3 body, (5; 10>: 2 body, (10; 15>: 1 bod, > 15: 0 bodov

Riešenie úlohy 1 (3 b)

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Mn^{7+} + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

$$Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+} \;/\times 5$$

Riešenie úlohy 2 (4 b)

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E = E^\circ_{MnO_4^-,H^+,Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Riešenie úlohy 3 (4 b)

Manganometrické titrácie sú založené na oxidačných vlastnostiach $KMnO_4$ ako v kyslom, tak v neutrálnom (prípadne zásaditom) prostredí. V kyslom prostredí za prítomnosti H_2SO_4 ióny MnO_4^- pôsobia ako silné oxidovadlo – *pozri úloha 2*. Z Nernst-Petersovej rovnice sa dá ukázať, že so zvyšujúcim pH oxidačná účinnosť manganistanu klesá.

Na vytvorenie kyslého prostredia sa používa H_2SO_4, pretože je to neprchavá kyselina a síranové ióny nereagujú s produktami titrácie.

Riešenie úlohy 4 (4 b)

HNO_3 sa nepoužíva v redoxných titráciách, pretože je dobré oxidovadlo a môže oxidovať jednotlivé zložky reakcie (ako reaktanty, tak i produkty) v úlohe 1.
HCl je prchavá kyselina a zúčastňuje sa reakcie so zložkami reakcie

Riešenie úlohy 5 (4 b)

Roztoky železitých solí majú žltú farbu (žlto-oranžová $Fe_2(SO_4)_3$, žlto-hnedá $FeCl_3$), čo by pri manganometrickom stanovení Fe^{2+} pôsobilo rušivo (zložením farieb žltá + fialová získame farbu červenú).

H_3PO_4 v roztoku so železitými soľami vytvára bezfarebný komplex, čo umožňuje postrehnúť farebnú zmenu pri titrácii.

Riešenie úlohy 6 (3 b)

Opakovaným stanovením možno odstrániť chyby stanovenia, ktoré sú spôsobené experimentátorom: odčítanie hodnoty, nesprávny pracovný postup.

Riešenie úlohy 7 (3 b)

Aritmetický priemer (ako odhad strednej hodnoty) oveľa lepšie vystihuje správnu hodnotu ako jednotlivé merania.

Riešenie úlohy 8 (3 b)

(a) Vplyvom prostredia dochádza k oxidácii železnatých solí na železité – vzorka hydrátu nie je čistá (100 %-ná) látka a nestanovené množstvo železitej soli predstavuje chybu stanovenia, pretože hmotnosť železitej soli sa započíta do hmotnosti vody vytvárajúcej hydrát.

(b) Nepresné stanovenie obsahu $FeSO_4$ vo vzorke sa potom prejaví pri určení hmotnosti vody vytvárajúcej hydrát.

Autori: RNDr. Juraj Bujdák, PhD., Ing. Pavel Májek, PhD., (vedúci autorského kolektívu), RNDr. Martin Walko, PhD.

Recenzenti: Ing. Lukáš Pogány, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., doc. Jana Sádecká, PhD.

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2014