

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória B

Krajské kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 52. ročník – školský rok 2015/2016

Krajské kolo

Juraj Bujdák

Maximálne 40 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (11 b)

Produkty tepelného rozkladu uhličitanu manganatého závisia od reakčných podmienok a prítomnosti kyslíka. Uhličitan manganatý sa tepelne rozkladá v inertných podmienkach bez prístupu vzduchu na oxid uhličitý a oxid manganatý. Avšak pri teplotách nad 330 °C sa v plynnej zmesi zistili stopy oxidu uhoľnatého a v pevnom produkte prímes oxidu manganičitého.

- Vyjadrite pomocou rovnice tepelný rozklad uhličitanu manganatého bez prístupu vzduchu pod 330 °C.
- Napíšte rovnicu reakcie, pomocou ktorej možno vysvetliť stopy oxidu uhoľnatého a prímes oxidu manganičitého v pevnom produkte pri rozklade uhličitanu manganatého bez prístupu vzduchu pri teplotách nad 330 °C.

Rozklad uhličitanu manganatého na vzduchu vedie k vzniku zlúčeniny, ktorej zloženie je vyjadrené vzorcom: Mn_3O_4 . V atmosfére kyslíka vzniká pri rozklade uhličitanu manganatého ako tuhá látka oxid manganitý.

- Pomenujte zlúčeninu Mn_3O_4 .
- Napíšte rovnicu oxidácie oxidu manganatého na oxid manganitý.

Roztok manganistanu reaguje v kyslom prostredí s peroxidom vodíka, pričom vzniká manganatá soľ a uvoľňuje sa kyslík. Testovaním reakcie s izotopovo značenými východiskovými látkami (nuklid kyslíka ^{18}O) sa zistilo, že pri reakcii vznikajúci kyslík pochádza z rozkladu peroxidu a nie z aniónu manganistanu. Takto je možné využiť reakciu manganistanu s peroxidom vodíka na stanovenie množstva resp. koncentrácie peroxidu vodíka.

- e. Napíšte rovnicu redoxnej reakcie manganistanu s peroxidom vodíka v kyslom prostredí a vyrovnaťte stechiometrické koeficienty. Reakciu napíšte v iónovom tvare.
- f. Čo označuje "18" v symbole ^{18}O ?
- g. Akým spôsobom by ste využili reakciu manganistanu s peroxidom vodíka v kyslom prostredí na stanovenie množstva peroxidu? Čo by ste pozorovali, resp. merali?

Úloha 2 (11 b)

Izolácia jódu z usadenín bohatých na liadok vychádza z prítomnosti jodičnanov ako zdroja jódu. Jodičnan sa oddeľuje od dusičnanov pomocou kryštalizácie. Odparovaním a kryštalizáciou dusičnanov, ktoré sú vo veľkom nadbytku, sa získa roztok obsahujúci až 6 % jodičnanu. (Rozpustnosť jodičnanu sodného je okolo 9g /100 ml, dusičnanu sodného okolo 90 g/100 ml, pri 25 °C). Jodičnan v roztoku sa redukuje pomocou hydrogénsiričitanu na jodid. Počas reakcie vzniká síran a prudko sa znižuje pH roztoku. Kyslé prostredie (v dôsledku zníženia pH) podporuje pokračovanie reakcie v druhom kroku medzi vzniknutými aniónmi jodidu a zvyšným jodičnanom. Konečným produktom je zrazenina jódu. Zvyšok roztoku sa po oddelení produktu neutralizuje pomocou uhličitanu sodného. Potom možno roztok recyklovať spolu s ďalšou surovinou a postup sa opakuje.

Chemické reakcie vyjadrite chemickými rovnicami v iónovom tvare.

- a. Napíšte rovnicu chemickej reakcie (prvého stupňa) prípravy jodidu z jodičnanu a hydrogénsiričitanu.
- b. Napíšte rovnicu reakcie jodidových a jodičnanových aniónov v kyslom prostredí za vzniku jódu (druhého stupňa).
- c. Vyjadrite rovnicou neutralizáciu reakčnej zmesi pomocou uhličitanu sodného.
- d. Prečo nie je vhodné roztok jodičnanu zahustiť na vyššie koncentrácie?
- e. Reakciu jodičnanových a jodidových aniónov podporuje nízke pH. Pokúste sa vysvetliť prečo.

Úloha 3 (18 b)

Vychádzajte z prípravy jódu z predchádzajúcej úlohy. 1. krok: jodičnan sa redukuje pomocou hydrogénsiričitanu na jodid. Počas reakcie vzniká síran a významne sa

znižuje pH roztoku. Kyslé prostredie podporuje pokračovanie reakcie v 2. kroku medzi vznikajúcimi aniónmi jodidu a zvyšným jodičnanom. Produktom reakcie je zrazenina jódu.

- a. Koľko ml 10 %-ného roztoku hydrogénsiričitanu sodného (s hustotou $1,10 \text{ g cm}^{-3}$) je potrebné pridať k 1 kg 6 %-ného roztoku jodičnanu sodného (s hustotou $1,25 \text{ g cm}^{-3}$), ak by reakcia mala prebehnúť kvantitatívne podľa stechiometrie oboch stupňov reakcie?

$$M(\text{NaHSO}_3) = 120,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaIO}_3) = 197,9 \text{ g mol}^{-1}$$

Pomôcka: Výslednú reakciu získate sčítaním 1. a 2. kroku (s chemickými rovnicami možno pracovať ako s matematickými rovnicami), prípadne si odvodíte rovnicu priamej redukcie jodičnanu na jód.

- b. Aké bude pH výsledného roztoku po reakcii? Predpokladajme, že pH bude závisieť od koncentrácie vznikajúcich hydroxóniových katiónov, objem výsledného roztoku bude súčtom objemov roztokov hydrogénsiričitanu sodného a jodičnanu sodného a reakcia prebehne kvantitatívne.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 52. ročník – školský rok 2015/2016

Krajské kolo

Martin Walko a Matej Žabka

Maximálne 20 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (4,5 b)

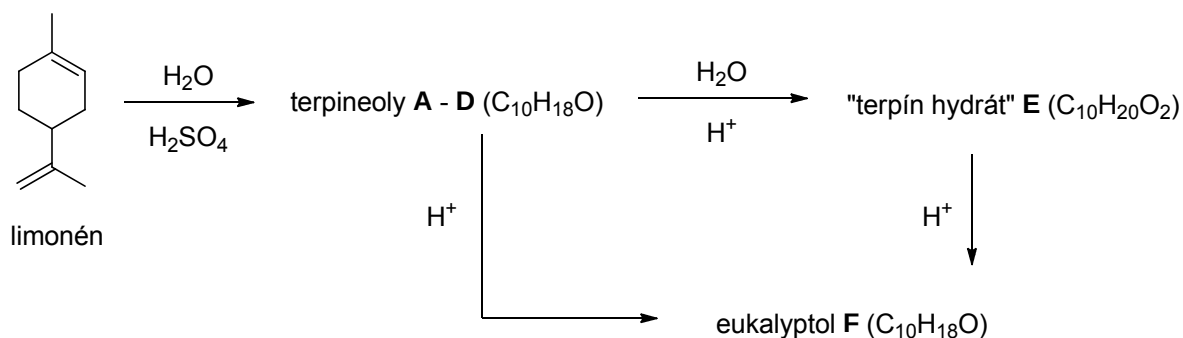
Skvalén je prírodný triterpén obsahujúci 30 atómov uhlíka, ktorý je prekursorom sterolov a steroidných hormónov v našom organizme. Molekula skvalénu je lineárna so stredom symetrie a obsahuje šesť dvojitéch väzieb. Pri redukčnej ozonolyze skvalénu vzniknú tri produkty v presne definovanom molovom pomere. Z jedného molu skvalénu tak získame jeden mol butándiálu, dva moly acetónu a štyri moly 4-oxopentánalu. Napíšte vzorec skvalénu ak viete, že každá násobná väzba nesie tri alkylové substiuenty a jeden vodík, pričom tie väzby pri ktorých je možná geometrická izoméria, majú konfiguráciu (*E*).

- Napíšte štruktúrne vzorce produktov ozonolýzy.
- Napíšte štruktúrny vzorec skvalénu.
- Pomenujte skvalén systémovým názvom (prípona označujúca 20 je „koza“, alkán s 25 atómami uhlíka v hlavnom reťazci by teda bol pentakozán).
- Zakrúžkujte tie násobné väzby pri ktorých je možná izoméria.

Úloha 2 (6 b)

Pri elektrofilnej adícii jednej molekuly vody katalyzovanej kyselinami (napr. H_2SO_4) na limonén môžu vzniknúť namiesto dvoch očakávaných produktov až štyri produkty, v dôsledku možnej kyslo katalyzovanej izomerizácie dvojitej väzby (prešmyku dvojitej väzby do susednej polohy). Tieto produkty **A** - **D**, so sumárnym vzorcom $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, sa nazývajú terpeneoly. Adíciou ďalšej molekuly vody vzniká "terpín hydrát" **E** a má sumárny vzorec $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Vnútromolekulovou elektrofilnou adíciou hydroxyskupiny terpeneolov alebo dehydratáciou a cyklizáciou "terpín hydrátu" vzniká eukalyptol **F**, derivát so sumárnym vzorcom $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Napíšte

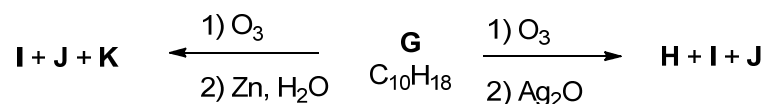
štruktúry **A-F** ak viete, že elektrofilná adícia vody prebieha podľa Markovnikovho pravidla:



- α -terpineol **A** obsahuje dvojitú väzbu s tromi alkylovými substituentami,
- β -terpineol **B** a δ -terpineol **D** obsahujú dvojitú väzbu s dvomi atómami vodíka,
- γ -terpineol **C** obsahuje dvojitú väzbu so štyrmi alkylovými substituentami,
- C** a **D** obsahujú exocyklickú dvojitú väzbu,
- pri vzniku **A** a **B** nedošlo k prešmyku žiadnej dvojitej väzby,
- D** má hydroxyskupinu viazanú na tom istom uhlíku ako **A**,
- B** má hydroxyskupinu viazanú na tom istom uhlíku ako **C**.

Úloha 3 (5,5 b)

Terpén **G** ($C_{10}H_{18}$) bol podrobený redukčnej a oxidačnej ozonolýze, pričom sa získali jednotlivé produkty **H – K** v závislosti od reakčných podmienok. Výsledky elementárnej analýzy jednotlivých produktov sú uvedené v tabuľke.



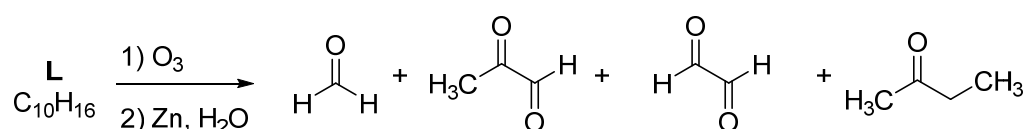
- Vypočítajte molekulové vzorce jednotlivých produktov ak viete že obsahujú 3 alebo 4 atómy uhlíka.
- Napište štruktúru týchto produktov.
- Napište štruktúru terpénu **G**.
- Vo vzorci terpénu **G** zakrúžkujte jednotlivé izoprénové jednotky.
- Napište produkt reakcie terpénu **G** s dvomi ekvivalentmi HBr.

Produkt	Elementálna analýza	Molekulový vzorec	Štruktúra
H	C 34,63 % H 3,87 %		
I	C 62,04 % H 10,41 %		
J	C 66,63 % H 11,18 %		
K	C 50,00 % H 5,60 %		

$$A_r(\text{C}) = 12,011; A_r(\text{H}) = 1,0079; A_r(\text{O}) = 15,999 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 4 (4 b)

Terpén **L** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) poskytne po ozonolýze nasledujúce produkty:



- Pomenujte jednotlivé vzniknuté produkty.
- Koľko násobných väzieb obsahuje terpén **L**?
- Napíšte štruktúru a názov terpénu **L**, ak viete, že úplná hydrogenácia terpénu **L** poskytne 2,6-dimetyloktán. Predpokladajte, že konfigurácia dvojítých väzieb je (*E*).

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 52. ročník – školský rok 2015/16

Krajské kolo

Pavel Májek

Maximálne 40 bodov

Doba riešenia: 135 minút

Experimentálna úloha A (28 bodov)

Stanovenie obsahu NaCl v kyslom náleve

Pracovný postup:

Zo zásobného štandardného roztoku AgNO_3 s presnou koncentráciou sa na stanovenie chloridov odoberie do kadičky cca 150 cm^3 roztoku.

Vzorka kyslého nálevu, zriedená 25-krát, sa zo skúmavky kvantitatívne prenesie do 250 cm^3 odmernej banky a doplní sa po značku deionizovanou H_2O .

Zo zásobného roztoku vzorky kyslého nálevu obsahujúcej NaCl sa do troch titračných baniek odpipetuje po $25,0 \text{ cm}^3$, pridá sa 50 cm^3 deionizovanej vody a 1 – 3 kvapky indikátora fluoresceínu, tak, aby žltozelená farba indikátora bola viditeľná. Žltozelený roztok sa titruje za intenzívneho miešania, v blízkosti bodu ekvivalencie sa titruje 'po kvapkách', do prvého trvalého ružového sfarbenia adsorbčného indikátora.

- a) Z priemernej hodnoty spotreby roztoku AgNO_3 sa vypočíta hmotnostná koncentrácia $c_m(\text{NaCl})$ v g dm^{-3} v pôvodnej vzorke kyslého nálevu.

Hmotnosť zriedenej vzorky zistíme experimentálne: do suchej odváženej kadičky s objemom 50 cm^3 odpipetujeme $25,0 \text{ cm}^3$ vzorky a kadičku s roztokom opäť odvážime. Z rozdielu hmotností sa zistí hmotnosť vzorky použitej na analýzu. Uvedený postup sa zopakuje minimálne dvakrát a priemerná hmotnosť vzorky sa použije na

- b) výpočet hmotnostného zlomku $w(\text{NaCl})$ v pôvodnej vzorke kyslého nálevu.

Úloha 1 (1 b)

Napíšte chemickú reakciu stanovenia NaCl argentometricky. Vymenujte indikátory, ktoré možno pri stanovení použiť.

Úloha 2 (2 b)

Vysvetlite, prečo je potrebné stanovenie zopakovať.

Úloha 3 (2 b)

Prečo pri výpočte stanovenia sa použije priemerná hodnota spotreby titračného činidla?

Úloha 4 (2 b)

Chemickými rovnicami vysvetlite princíp indikácie koncového bodu titrácie pomocou adsorbčného indikátora vo Fajansovej metóde.

Úloha 5 (1 b)

Napíšte, prečo pri stanovení halogenidov Fajansovou metódou, keď sa použije indikátor fluoresceín, je vhodné udržať optimálne hodnoty pH v rozmedzí 6,5 – 10.

Úloha 6 (2 b)

Stanovenie halogenidov podľa Mohra a Fajansa je zaťažené systematickou chybou. Uvedte hlavné zdroje týchto chýb a na základe nich rozhodnite, ktorá z metód je presnejšia.

Úloha 7 (2 b)

Uvedte, aké analytické metódy kvantitatívneho stanovenia chloridov sú vhodné ako referenčné metódy, ktorými by sme mohli odhadnúť veľkosť systematickej chyby.

Pomôcky

Experimentálna úloha A:

byreta 25 cm³, pipeta 25 cm³, 3 titračné banky 250 cm³, odmerná banka 250 cm³, kadičky: 50 cm³ 75 - 100 cm³ a 250 cm³, odmerný valec 25 cm³, strička, sklenená tyčinka, byretový lievik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

Chemikálie a roztoky

Experimentálna úloha A:

vzorka kyslého nálevu,
roztok AgNO₃ ($c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) [R51/53, S61, H315, H319, H410],
indikátor fluoresceín [S26, S36] – 0,1 % roztok v 96% etylalkohole,
deionizovaná voda.

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

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

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2015