SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória B

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE

TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

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

Domáce kolo

Juraj Bujdák

Maximálne 40 bodov (b)

Riešenie úlohy 1 (14 b)

1 b a. [Ar] $3d^5$

1 b b. [Ar] $3d^0$

2 b c. reakcia (1) $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II}$

reakcia (2) $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$

1 b d. V kyslom prostredí prebieha reakcia (1).

1 b e. V reakcii (2) vzniká vo vode nerozpustný oxid manganičitý, MnO_2.

4 b f. $2MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$

4 b g. $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

Riešenie úlohy 2 (18 b)

1 b **a.** Br_2, I_2.

1 b **b.** Valenčná elektrónová konfigurácia halogénov je $ns^2\ np^5$. Atóm má sedem valenčných elektrónov, šesť tvoria tri neväzbové elektrónové páry a jeden je nespárený). Väzba v molekule X_2 vzniká spárením nespárených elektrónov z každého atómu. Medzi atómami brómu alebo jódu v molekulách Br_2 alebo I_2 je jednoduchá nepolárna kovalentná väzba.

1 b **c.** Bróm je kvapalina, jód je tuhá látka.

3 b **d.** $MgBr_2 + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + Br_2$

4 b **e.** $4NaBr + 2H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + MnBr_2 + 2H_2O + Br_2$

3 b **f.** $I^- + H_2SO_4 \leftrightarrows HI + HSO_4^-$

4 b **g.** $2HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + SO_2 + 2H_2O$

1 b **h.** Sublimácia je premena tuhého skupenstva na plynné (je to priama premena, bez prechodu cez kvapalnú fázu).

Riešenie úlohy 3 (8 b)

5 b **a.** 1 mol molekúl tyroxínu obsahuje 4 moly atómov jódu. Potom 100 nmol molekúl tyroxínu obsahuje 400 nmol atómov jódu.

$m(\mathrm{I}) = M(\mathrm{I})\cdot n(\mathrm{I}) = 126{,}9\ \mathrm{g\ mol^{-1}}\cdot 4\cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol} = 5{,}076\cdot 10^{-5}\ \mathrm{g} = 50{,}76\ \mu\mathrm{g}$

Na vytvorenie dennej potreby hormónu tyroxínu je potrebné takmer 51 mikrogramov jódu.

3 b **b.** $m(C_{15}H_{11}I_4NO_4) = M(C_{15}H_{11}I_4NO_4)\cdot n(C_{15}H_{11}I_4NO_4) = 776{,}9\ \mathrm{g\ mol^{-1}}\cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol}$

$m(C_{15}H_{11}I_4NO_4) = 7{,}769\cdot 10^{-5}\ \mathrm{g} = 77{,}69\ \mu\mathrm{g}$

Denne sa v priemere vytvorí približne 78 mikrogramov tyroxínu.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

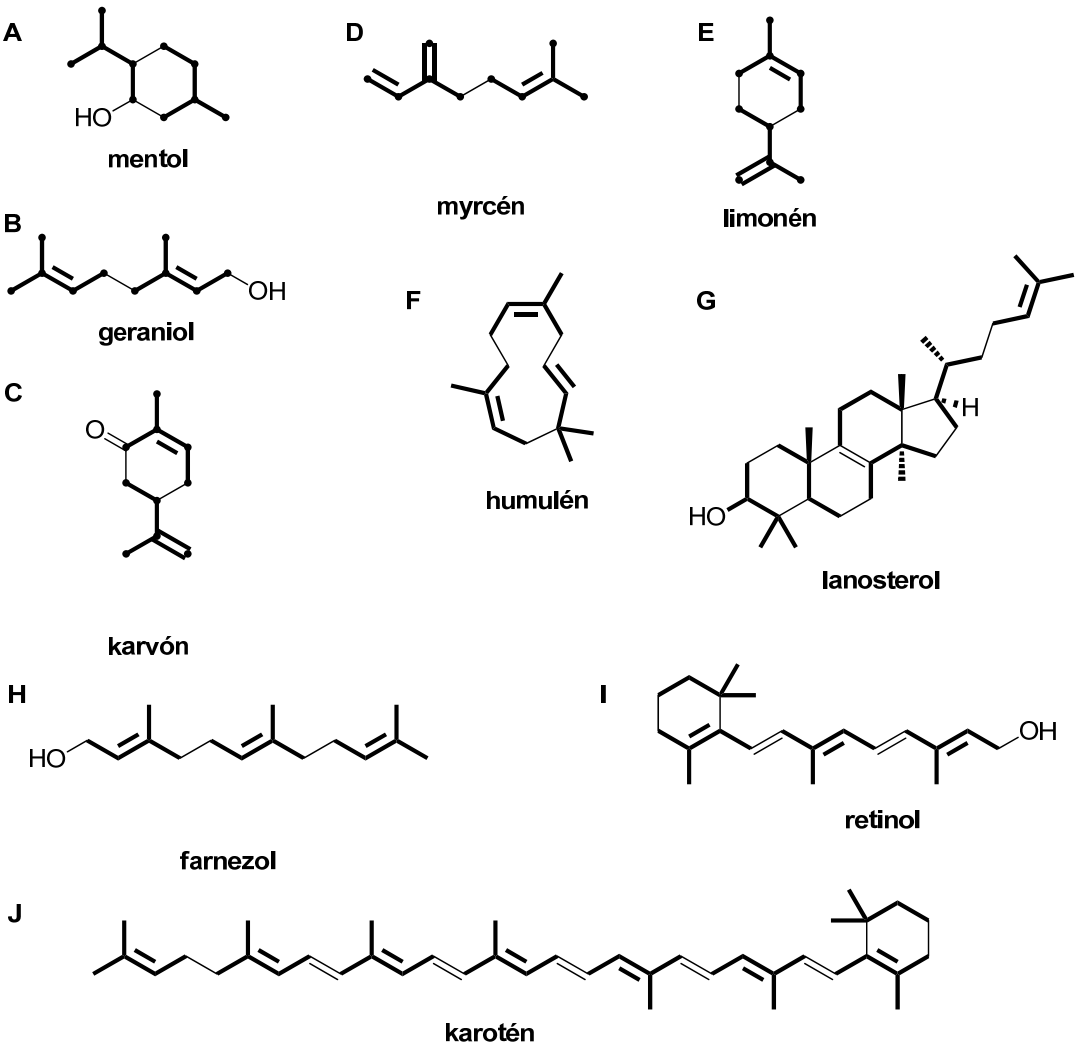
Domáce kolo

Martin Walko a Matej Žabka

Maximálne 20 bodov

Riešenie úlohy 1 (7 b)

a) 0,2 b za každý terpén správne rozdelený na izoprénové jednotky.



b) 0,05 b za správne určenú skupinu (spolu maximálne 0,5 b): **A**, **B**, **C**, **D**, **E** – monoterpény, **F**, **H** – seskviterpény, **G** – triterpén, **I** – diterpén, **J** – tetraterpén

c) 0,05 b za správne určenú funkčnú skupinu (spolu maximálne 0,5 b): Alkohol (hydroxy-) – **A**, **B**, **G**, **H**, **I**; nemá hlavnú funkčnú skupinu (uznať aj ak je uvedená dvojitá väzba – alkén) – **D**, **E**, **F**, **J**; ketón (karbonylová skupina) – **C**

d) za každý správny názov 0,5 b:

A – 2-izopropyl-5-metylcyklohexanol

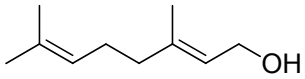
B – 3,7-dimetylokta-2,6-dién-1-ol

C – 2-metyl-5-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-2-enón

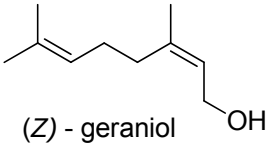
D – 7-metyl-3-metylidénokta-1,6-dién

H – 3,7,11-trimetyldodeka-2,6,10-trién-1-ol

e) *E/Z*(*cis/trans*-)-izoméry) (0,1 b), za každú štruktúru 0,1 b, za každý správne priradený deskriptor 0,1b

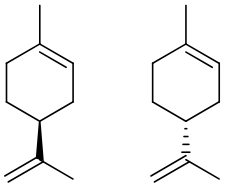


(*E*) - geraniol

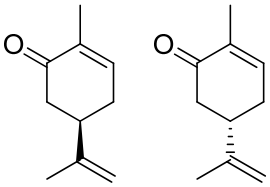


(*Z*) - geraniol

f) Stereoizoméria (prípadne optická izoméria) (0,1 b), enantioméry (0,1 b) (určenie stereodeskriptora nie je nutné), za každú nakreslenú štruktúru 0,2 b



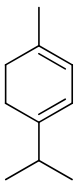
(*S*)- a (*R*)-limonén



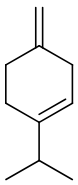
(*R*)- a (*S*)-karvón

Riešenie úlohy 2 (7,2 b)

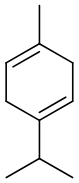
a) 4 x 0,4 b za správny vzorec:



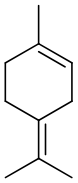
α-terpinén



β-terpinén



γ-terpinén

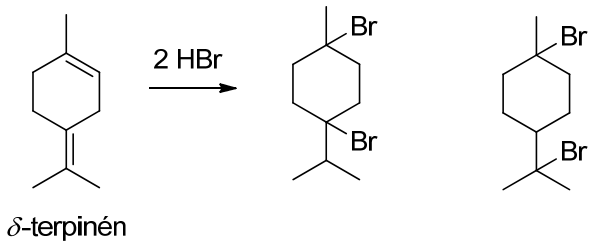


δ-terpinén

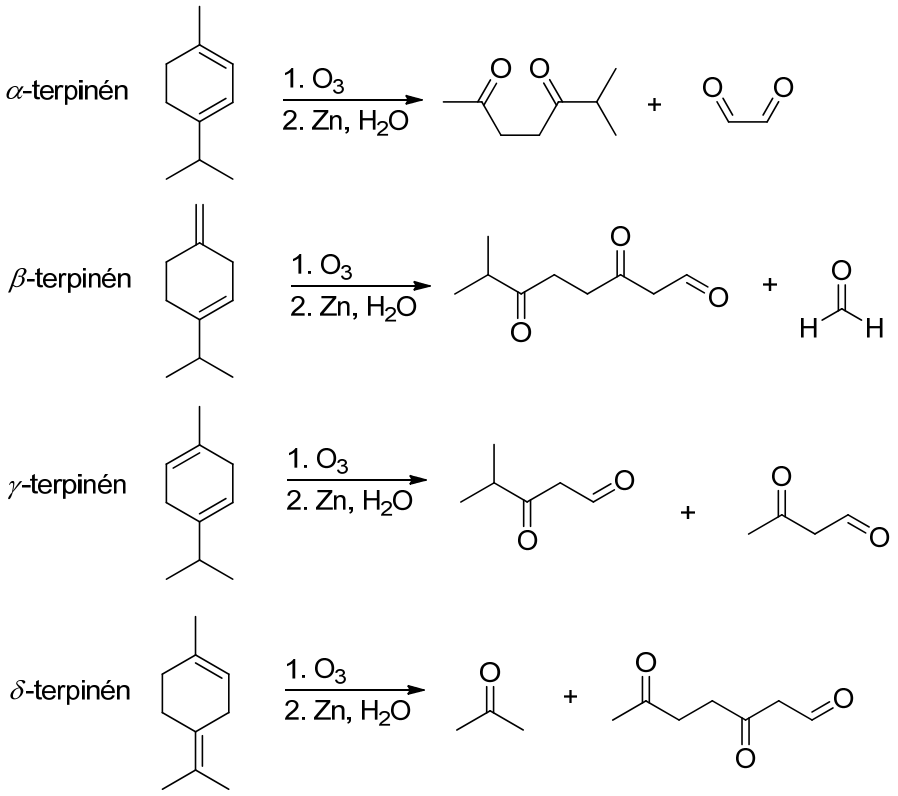
b) α (0,4 b)

c) β, δ (2 x 0,4 b za správnu odpoveď)

d) δ (0,4 b odpoveď; 2 x 0,4 b za správnu štruktúru produktu)

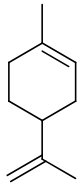
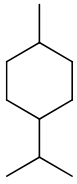
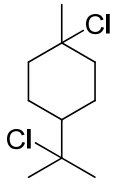


e) 8 x 0,4 b za správnu štruktúru produktu:



Riešenie úlohy 3 (3 b)

a) b) c) 0,2 b za každý správne vyplnený riadok tabuľky

Štruktúrny vzorec		 **A**	 **B**
Sumárny vzorec	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{18}Cl_2$
Mólová hmotnosť	136,236 g mol^{-1}	140,268 g mol^{-1}	209,158 g mol^{-1}
% C	88,16	85,63	57,43
% H	11,84	14,37	8,674
$m(CO_2)$	3,230 g	3,137 g	2,104 g
$m(H_2O)$	1,058 g	1,284 g	0,7752 g

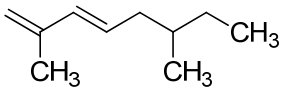
d) 0,2 b Elementálnou analýzou sa nedajú detekovať všetky prvky v molekule.

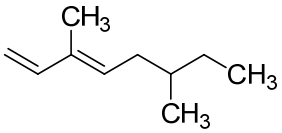
Riešenie úlohy 4 (2,8 b)

a) Formaldehyd (metanál), 2-oxopropanál, 3-metylpentanál (3 x 0,5 b)

b) 2 (0,3 b)

c) 2 x 0,5 b za správny vzorec





RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Domáce kolo

Pavel Májek

Maximálne 40 bodov

Experimentálna úloha A (28 b)

Príprava 0,5 dm^3 0,0125 mol dm^{-3} NaCl:

hmotnosť štandardu NaCl: m(NaCl) = $c \cdot V \cdot M$(NaCl)

$m_š$ = 0,0125 mol dm^{-3}·0,5 dm^3·58,4428 g mol^{-1} = 0,3653 g NaCl

návažok: 0,3684 g NaCl sa rozpustil a doplnil na 500 cm^3,

koncentrácia štandardu: $c(\text{NaCl}) = \dfrac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{roztoku}}$

c(NaCl) = 0,3684 g/(58,4428 g mol^{-1}·0,5 dm^3) = 0,01261 mol dm^{-3}

a) štandardizácia roztoku $AgNO_3$:

zásobný roztok $AgNO_3$: c = 0,1 mol dm^{-3}

odmerný roztok: 250 cm^3 $AgNO_3$ s c = 0,02 mol dm^{-3}

riedenie: $V_{zásobný}$ = 0,02 mol dm^{-3}·0,25 dm^3/0,1 mol dm^{-3} = 50,0 cm^3

na štandardizáciu sa pipetovalo 25,0 cm^3 štandardného roztoku NaCl

$$AgNO_3 + NaCl \rightleftarrows NaNO_3 + AgCl$$

$$\frac{n(Ag^+)}{n(Cl^-)} = \frac{c_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{c_{NaCl} \cdot V_{NaCl}} = \frac{1}{1}$$

priemerná spotreba štandardného roztoku NaCl: 16,25 cm^3

$c(AgNO_3)$ = 0,01261 mol dm^{-3} 25,0·10^{-3} dm^3/(16,25·10^{-3} dm^3) = 1,9396·10^{-2} mol dm^{-3}

Bodovanie:

1 b: každá vykonaná titrácia

10 b: výpočet koncentrácie štandardu NaCl a odmerného roztoku $AgNO_3$

15 b: presnosť stanovenia koncentrácie: <0; 1> %: 15 bodov, (n; n+1> % (15 - n) bodov, n = 1, ... 14

Riešenie úlohy 1 (1 b)

Zrážacia reakcia – je chemické reakcia, pri ktorej z reaktantov vzniká produkt, ktorý je málo rozpustný. V reakčnej zmesi sa nad vzniknutou zrazeninou nachádza nasýtený roztok – medzi zrazeninou a jej nasýteným roztokom vzniká rovnováha, ktorá je posunutá na stranu produktu.

Roztok nazývame *nasýteným*, keď rozpúšťadlo za daných podmienok nedokáže rozpustiť viac rozpúšťanej látky, bol dosiahnutý rovnovážny stav a koncentrácia rozpustenej látky je konštantná.

Rozpustnosť danej látky udáva množstvo rozpustenej látky v istom množstve rozpúšťadla (napr. v 100 g vody) alebo je daná zložením nasýteného roztoku.

Súčin rozpustnosti je termodynamická konštanta charakterizujúca iónovú rovnováhu v roztokoch málo rozpustných elektrolytov za definovaných podmienok.

Riešenie úlohy 2 (1 b)

$$M_mB_n \rightleftarrows m\,M^{n+} + n\,B^{n-} \qquad K_s = [M^{n+}]^m\,[B^{m-}]^n$$

$$K_s = (mc)^m\,(nc)^n = m^m n^n c^{m+n} \qquad c = \left(\frac{K_s}{m^m n^n}\right)^{1/(m+n)}$$

Riešenie úlohy 3 (2 b)

$Ag_2S \rightleftarrows 2\,Ag^+ + S^{2-}$ $\qquad K_s = [Ag^+]^2\,[S^{2-}] = 2^2\,1^1\,c^3$

$M(Ag_2S) = 247{,}8014$ g mol^{-1} $\qquad \rho(Ag_2S) = 6{,}21\cdot10^{-15}$ g dm^{-3}

$c(Ag_2S) = 2{,}51\cdot10^{-17}$ mol dm^{-3} $\qquad K_s = 4\,(2{,}51\cdot10^{-17})^3 = 6{,}30\cdot10^{-50}$

Riešenie úlohy 4 (1 b)

Rozpustnosť látky závisí na: rozpúšťadle, rozpúšťanej látke, na prítomnosti ďalších látok v roztoku, na teplote a tlaku.

Riešenie úlohy 5 (1 b)

Zrážacie reakcie v analytickej chémii sa využívajú v: (*i*) kvalitatívnej analýze na oddeľovanie jednotlivých iónov a na dôkazové reakcie; (*ii*) kvantitatívnej analýze: vo vážkovej analýze a v odmernej analýze pri zrážacích titráciách.

Riešenie úlohy 6 (2 b)

Argentometrická titrácia je odmerná metóda, ktorá na stanovenie látok používa roztok $AgNO_3$. *Základnou látkou* je NaCl, na štandardizáciu $AgNO_3$ možno použiť i štandardné roztoky NH_4SCN a KSCN. *Priama titrácia* sa vykoná tak, že roztok stanovovaného látky sa titruje s $AgNO_3$ do zmeny indikátora (Mohr: Cl^- a Br^-, Fajans: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- a $[Fe(CN)_6]^{4-}$). Pri *nepriamej titrácii* sa použije nadbytok $AgNO_3$ a nespotrebované množstvo po reakcii so stanovovanou látkou sa zistí spätne

titráciou s SCN^- (Volhard: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, CNO^-, BH_4^-, S^{2-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} K^+).

Riešenie úlohy 7 (2 b)

Indikácia koncového bodu titrácie v metóde podľa Mohra:

$K_s(AgCl) = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$ $c(AgCl) = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}

$K_s(Ag_2CrO_4) = 1{,}12 \cdot 10^{-12}$ $c(Ag_2CrO_4) = 6{,}54 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}

titrant + indikátor: $2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_2CrO_4\,(s)$ *červenohnedá zrazenina*

Ag_2CrO_4 je rozpustnejší než AgCl, preto možno koncový bod titrácie vizuálne indikovať za bodom ekvivalencie nadbytkom $AgNO_3$ vznikom červenohnedej zrazeniny.

Indikácia koncového bodu titrácie v metóde podľa Volharda:

$K_s(AgSCN) = 1{,}03 \cdot 10^{-12}$ $c(AgSCN) = 1{,}01 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3}

titrant + titrand: $SCN^- + Ag^+ \rightleftarrows AgSCN\,(s)$ – nadbytok Ag^+ sa spätne stitruje s SCN^- a koncový bod titrácie je indikovaný vznikom farebného komplexu:

titrant + indikátor: $SCN^- + Fe^{3+} \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+}\,(l)$ *červený komplex*

Riešenie úlohy 8 (2 b)

Indikácia koncového bodu titrácie v metóde podľa Fajansa:

titrant + analyt: $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\,(s)$

Pozorovateľná zmena (farba adsorbovaného indikátora) súvisí so zmenami koloidne dispergovanej zrazeniny v okolí bodu ekvivalencie. Fluoresceín je slabou kyselinou a pH roztoku vplýva na jeho protolytickú rovnováhu:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

Pred bodom ekvivalencie sa v titrovanom roztoku nachádza prebytok chloridov. Na povrchu zrazeniny AgCl sa adsorbujú z roztoku chloridy Cl^-, *micela* je nabitá záporne a anióny Ind^- z disociovaného fluoresceínu sú micelou odpudzované.

$$AgCl + Cl^- \rightleftarrows AgCl \cdot Cl^-$$

Roztok fluoresceínu je do bodu ekvivalencie sfarbený na žltozeleno. Bod ekvivalencie, je izoelektrickým bodom, kde sa elektrická dvojvrstva micely zruší, pretože na koloidne dispergovanej zrazenine AgCl nie je adsorbovaný žiadny ión. Za bodom ekvivalencie sa na zrazeninu AgCl adsorbujú ióny Ag^+:

$$AgCl + Ag^+ \rightleftarrows AgCl \cdot Ag^+$$

Micela sa nabije kladne, anióny fluoresceínu Ind^- môžu nahradiť anióny NO_3^- a žltozelené sfarbenie roztoku sa zmení na ružovofialové.

$$AgCl \cdot Ag^+ \,\vdots\, NO_3^- + \mathbf{Ind^-} \rightleftarrows AgCl \cdot Ag^+ \,\vdots\, \mathbf{Ind^-} + NO_3^-$$

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