RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Krajské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 40 b (80 pb, 1 pb = 0,5 b)
Doba riešenia: 210 minút

Pokyny pre hodnotenie v odpoveďovom hárku (autorské riešenie):

1. Body prideliť za riešenie/výpočet uvedený vo vzorovom riešení, alebo za obdobné správne riešenie.

Niektoré teoretické úlohy sa týkajú návrhu postupu práce (postup rozpúšťania, zloženie tlmivých resp. maskovacích roztokov). V týchto prípadoch dozor na požiadanie môže súťažiacemu poskytnúť potrebný text (chemické tabuľky, prípadne iný učebný text). Body za príslušnú podúlohu v odpoveďovom hárku sa nepridelia.

2. Hodnotenie experimentu v krokoch 2-4-5 sa robí len podľa odmeraných objemov:
Celkové hodnotenie je za čistý experiment (cez objemy pri titráciách) 51 %, za chemické súvislosti 21 % a za výpočet 28 %. (75 % za vykonanie a spočítanie výsledku, 25 % za chemické porozumenie).

Akceptovaná hodnota je priemer/medián/zvolená hodnota po posúdení priebehu experimentu

a) Opakovanie titrácií:

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

“Master” hodnoty:

V_2, V_6 a V_8 sa určia pre každého jednotlivca z hmotností v liekovkách

V_2 = [w(ank).m_0/M(ank)].(V_1/V_0)/c(chelatón)

V_8 = [w(ank)/M(ank) + w(kalc)/M(kalc) + w(dol)/M(dol)].m_0.(V_3/V_0). (V_7/V_4)/c(chelatón)

V_6 = [w(dol).m_0/M(dol).(V_3/V_0). (V_5/V_4)/c(chelatón) + V_8

skratky (dol = dolomit, kalc = vápenec, ank = ankerit)

Typ na prípravu vzorky: Pripraviť sa môže z minerálov (kalcit, dolomit a ankerit), ak sú dostupné. Jednoduchšie bude použiť uhličitany – $CaCO_3$ a $MgCO_3$ sú bežné a namiesto uhličitanu železnatého sa použije práškové železo a ako inertný doplnok napríklad NaCl (rozpustí sa).

Úlohy ku kroku 1

Opíšte podrobne postup rozpúšťania. **2 pb** *Do úzkej vysokej kadičky sa kvantitatívne prenesie tuhá vzorka (pomocou minimálneho množstva vody), kadička sa čiastočne prikryje hodinovým sklíčkom a malými podielmi sa pridáva roztok HCl tak, aby materiál neprskal mimo kadičky, ďalší podiel roztoku HCl sa pridáva po skončení vývoja plynu po predchádzajúcom pridaní – nadbytok HCl sa tak minimalizuje. Vzniknutý roztok sa povarí, ochladí a prenesie do odmernej banky. Doplní sa po značku deionizovanou vodou.*
Hmotnosť vzorky: *m_0 = 0,7654 g*
Objem získaného roztoku vzorky: *V_0 = 250,00 cm^3*
Výpočet objemu roztoku HCl potrebného na rozpustenie vzorky **2 pb** *Predpokladajme vzorku ako minerál dolomit,* *molárna hmotnosť $CaMg(CO_3)_2$ M(dolomit) = 184,41 g mol^{-1}* *$n_0 = m_0$ / M(dolomit) = 0,7654 g / 184,41g mol^{-1} = 0,004151 mol* *$CaMg(CO_3)_2 + 4\ HCl \rightarrow CaCl_2 + MgCl_2 + 2\ H_2O + 2\ CO_2$* *n(HCl) = 4 n_0 = 0,01660 mol* *Koncentrácia 1:3 HCl je asi 3 mol dm^{-3}* *V(HCl) = n(HCl) / c(HCl) = 0,01660 mol / 3 mol dm^{-3} = 5,53 10^{-3} dm^3* *Použije sa o niečo viac, napríklad o 10 % viac, teda asi 6 až 7 cm^3 roztoku HCl*
Vysvetlite, prečo je potrebné povarenie zmesi? **1 pb** *Odstránenie rozpusteného CO_2*
Výpočet rozsahu pH pripraveného roztoku. **2 pb** (zdôvodnenie výpočtom) *pH bude určené obsahom silnej kyseliny, ostatné zložky sú slabé kyseliny, ktorých vplyv je potlačený prebytkom silnej kyseliny*

predpokladaný prebytok 1 až 2 cm^3 roztoku HCl (c = 3 mol dm^{-3}) sa doplnil do 250 cm^3, t. j. *$[H^+]$ = c(HCl).V(HCl) / V_0 = 3 mol dm^{-3} . 0,001 dm^3 / 0,250 dm^3 = 0,012 mol dm^{-3}* *pH bude teda medzi 1 a 2*

Úlohy ku kroku 2

Pipetované množstvo vzorky: *V_1 = 50,00 cm^3* Spotreba pri titrácii: *V_2 = 10,00 cm^3* *V_2 = 10,00 cm^3* *V_2 = 10,00 cm^3* Prijatá hodnota spotreby pri titrácii: *V_2 = 20,00 cm^3* **spolu max 13 pb**
Vysvetlite, ktorá zložka (katión) analytu sa stanovila postupom v úlohe 2. *Železo* **2 pb**
Vysvetlite, prečo je potrebné povarenie zmesi. *Železo sa zoxiduje na Fe^{3+} a odstráni sa prebytok peroxidu, ktorý by rozrušoval indikátory* **1 pb**

Úlohy ku kroku 3

Pipetované množstvo vzorky: *V_3 = 50 cm^3* Objem po filtrátu po doplnení: *V_4 = 250 cm^3*
Vysvetlite, prečo sa pridáva peroxid vodíka. *železo sa zoxiduje na Fe^{3+} a následne sa oddelí zrážaním ako hydroxid.* **1 pb**
Zdôvodnite, prečo sa zmes musí povariť/zahriať. *Pri vyššej teplote je vyššia rozpustnosť, pri zrážaní vznikne lepšie filtrovateľná zrazenina* **1 pb**
Zdôvodnite , prečo sa horúca zmes pred filtráciou musí ochladiť. *Zníži sa rozpustnosť zrazeniny pred filtráciou. Následné meranie objemu v odmernej banke sa robí pri teplote určenej meradlom objemu (20 °C).* **1 pb**

Úlohy ku kroku 4

Pipetované množstvo na titráciu: *V_5 = 20,00 cm^3* Spotreba pri titrácii: *V_6 = 21,20 cm^3* *V_6 = 21,20 cm^3* *V_6 = 22,1 cm^3* Prijatá hodnota spotreby pri titrácii: *V_6 = 21,20 cm^3 (odľahlá hodnota vylúčená)* **spolu max 13 pb**
Uveďte, ktorá zložka/zložky zmesi sa stanovila/i titráciou opísanou v kroku 4.

Horčík a vápnik spolu **2 pb**
Opíšte zloženie tlmivého roztoku, pomocou ktorého ste upravili pH pre tento krok analýzy. *Amoniakálny tlmivý roztok, zmieša sa cca 1 : 1 dodaný roztok amoniaku a chloridu amónneho* **2 pb**

Úlohy ku kroku 5

Pipetované množstvo na titráciu: $V_7 = 20{,}00\ cm^3$ Spotreba pri titrácii: $V_8 = 12{,}00\ cm^3$ $V_8 = 12{,}10\ cm^3$ $V_8 = 11{,}90\ cm^3$ Prijatá hodnota spotreby pri titrácii: $V_8 = 12{,}00\ cm^3$ *(aritmetický priemer)* **spolu max 13 pb**
Uveďte, ktorá zložka/zložky zmesi sa stanovila/i titráciou opísanou v kroku 5. *Vápnik (horčík sa maskuje ako nerozpustný hydroxid)* **2 pb**
Opíšte zloženie roztoku, pomocou ktorého ste upravili pH pre tento krok analýzy. *Použije sa roztok silného hydroxidu (NaOH)* **2 pb**

Úlohy ku kroku 6

Výpočet hmotnostného zlomku ankeritu *Železo a chelatón3 reagujú pri titrácii v pomere 1:1, ankerit obsahuje v molekule práve jeden atóm železa* $n(ankerit) = n(Fe) = V_2.c(chelatón).V_0 / V_1$ $n(ankerit) = 10\ cm^3.0{,}005\ mol\ dm^{-3}.250\ cm^3 / 50\ cm^3 = 0{,}00025\ mol$ $m(ankerit) = n(ankerit)\ M(ankerit)$ $m(ankerit) = 0{,}00025\ mol\ .\ 215{,}95\ g/mol = 0{,}053988\ g$ $w(ankerit) = m(ankerit) / m_0$ $w(ankerit) = 0{,}053988\ g / 0{,}7654\ g.100\ \% = 7{,}054\ \%$ **5 pb**
Výpočet hmotnostného zlomku dolomitu *Vápnik aj horčík s chelatónom reagujú pri titrácii v pomere 1:1,* *látkové množstvo vápnika s horčíkom sa zistí v kroku 4* *látkové množstvo vápnika sa zistí v kroku 5* *rozdiel je látkové množstvo horčíka* *dolomit obsahuje v molekule práve jeden atóm horčíka*

n(dolomit) = n(Mg) = n(Ca+Mg) – n(Ca)

= V_6 . c(chelatón).(V_0 / V_3).(V_4 / V_5) – V_8 . c(chelatón).(V_0 / V_3).(V_4 / V_7)

= 21,2 cm^3.0,005 mol dm^{-3}.(250 cm^3 / 50 cm^3).(250 cm^3 / 20 cm^3) –

– 12 cm^3.0,005 mol dm^{-3}.(250 cm^3 / 50 cm^3).(250 cm^3 / 20 cm^3)

= 0,002875 mol

m(dolomit) = n(dolomit) M(dolomit)
m(dolomit) = 0,002875 mol .184,41g mol^{-1} = 0,53018 g

w(dolomit) = m(dolomit) / m_0
w(dolomit) = 0,53018 g / 0,7654 g.100 % = 69,27 %

5 pb

Výpočet hmotnostného zlomku vápenca

Vápnik je súčasťou všetkých troch zložiek a všetky obsahujú v molekule práve jeden atóm vápnika
teda celkové množstvo vápnika určené v kroku 5 je
n(Ca) = n(dolomit) + n(ankerit) + n(vápenec)
n(vápenec) = V_8 .c(chelatón).(V_0 / V_3).(V_4 / V_7) – n(dolomit) – n(ankerit)
= 12 cm^3.0,005 mol dm^{-3}.(250 cm^3 / 50 cm^3).(250 cm^3 / 20 cm^3) –
– 0,002875 mol – 0,00025 mol = 0,000625 mol

m(vápenec) = n(vápenec) M(vápenec)
m(vápenec) = 0,000625 mol .100,09 g/mol = 0,06256 g

w(vápenec) = m(vápenec) / m_0
w(vápenec) = 0,06256 g / 0,7654 g.100 % = 8,173 %

5 pb

Výpočet hmotnostného zlomku inertných prímesí

stanovené zložky horniny spolu
w(stanovené) = w(dolomit) + w(vápenec) + w(ankerit)
w(stanovené) = 69,27 % + 8,173 % + 7,054 % = 84,49 %

iné zložky(inertné pri stanovení)
w(iné) = 100 % – w(stanovené) = 100 % – 84,49 % = 15,51 %

5 pb

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Krajské kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (7 b)

a) 2,0 g ≥ *m* ≥ 1,54 g — plný počet bodov (7 b)

m < 1,54 g — počet bodov = *m* x 0,22

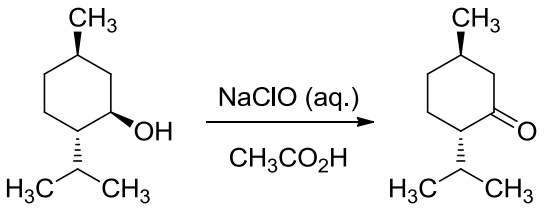
2,0 g > *m* > *2*,49 g — počet bodov = (2,49 - *m*) x 14,2

m ≥ *2*,50 g — 0 b

Poznámka: reálne získaná hmotnosť produktu pri kontrolnom experimente: 1,80 g (po vyprchaní rozpúšťadla)

Úloha 2 (1,2 b)

(produkt 0,4 b, popis nad/pod šípkou sa nevyžaduje, systémové názvy 2x 0,4 b: 0,2 b správne stereodeskriptory, 0,2 b zvyšný názov)



(1*R*,2*S*,5*R*)-2-izopropyl-5-metylcyklohexanol (2*S*,5*R*)-2-izopropyl-5-metylcyklohexanón

Úloha 3 (1,8 b)

a) *n* (NaClO) = *c*(NaClO) *V*(NaClO) = 0,65 mol.dm^{-3} . 0,035 dm^3 = 0,023 mol (0,4 b)

n (mentol) = *m* (mentol) / *M* (mentol) = 2,5 g / 156 g.mol^{-1} = 0,016 mol (0,4 b)

Podľa stechiometrie reakcie sa v reakcii spotrebuje 1 ekvivalent chlórnanu, v uskutočnenej reakcii sa ho použilo *n* (NaClO) / *n* (mentol) = 1,44;

limitujúci pre rozsah reakcie je mentol. (0,2 b)

b) *m* (teor.) = *n* (mentol) . *M* (mentón) = 0,016 mmol . 154 g.mol^{-1} = 2,46 g (0,4 b)

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

Úloha 4 (1,0 b)

a) $ClO^- + 3\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow I_3^- + Cl^- + H_2O$ (alebo v molekulovom tvare); vzniknutý trijodidový anión tvorí tmavomodro sfarbený inklúzny komplex so škrobom. (0,2 b)

b) $HSO_3^- + ClO^- \rightarrow HSO_4^- + Cl^-$ (alebo v molekulovom tvare) (0,2 b)

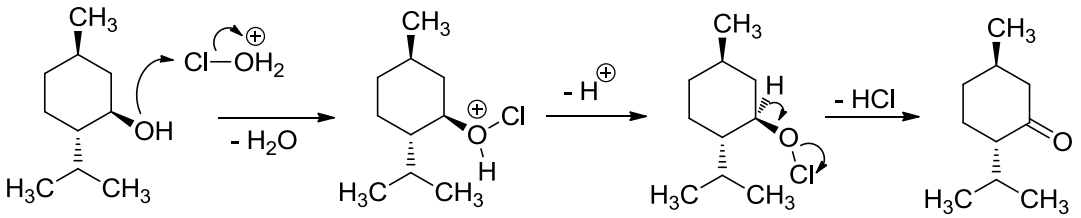
c) Destilácia s vodnou parou sa používa na získanie kvapalín s vysokou teplotou varu, ktoré majú schopných destilovať s vodnou parou a sú s vodou navzájom nemiešateľné. V tomto prípade neplatí Raoultov zákon (nejedná sa o roztok) a celkový tlak nasýtených pár sa rovná súčtu tlakov nasýtených pár jednotlivých kvapalín, čo má za následok, že látka s vysokou teplotou varu (napr. mentón t. v. = 206 °C) oddestiluje s vodnou parou pri oveľa nižšej teplote. (0,2 b)

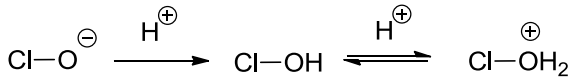
d) Destilát obsahuje kyselinu octovú, ktorá sa musí zneutralizovať.

$Na_2CO_3 + 2\ CH_3CO_2H \rightarrow 2\ CH_3CO_2Na + CO_2 + H_2O$ (0,2 b)

e) NaCl "vysolí" organickú látku z vodného roztoku. Lepšia rozpustnosť NaCl vo vode zníži rozpustnosť organických (menej polárnych) látok vo vodnej fáze. (0,2 b)

Úloha 5 (0,8 b) (po 0,2 b za každý stupeň, uznať aj neprotonovanú HOCl)





Úloha 6 (1,2 b)

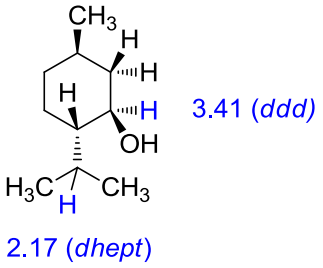
a) Zlúčenina **A**: mentol. ^{13}C NMR: posun pri 71,5 ppm patrí uhlíku C-O väzby. IČ: 3627: valenčná vibrácia OH, 1045: valenčná vibrácia C-O skupiny.

Zlúčenina **B**: mentón. ^{13}C NMR: posun pri 211,9 ppm patrí uhlíku C=O väzby. IČ: 1711: valenčná vibrácia C=O skupiny.

Priradenie spektier 2 x 0,2 b, zdôvodnenie signálmi 2 x 0,2 b

Signál pri 3,41 ppm patrí vodíku na uhlíku nesúcom –OH skupinu (odtienené elektróny elektronegatívnym kyslíkom a teda vyšší posun). Uvedené ^1H NMR spektrum teda patrí mentolu. Zároveň je tento signál štiepený tromi neekvivalentnými atómami vodíka v *α*-polohách (výsledný signál je ddd). V spektre mentónu sa takýto signál nenachádza. Súčet všetkých integrálov predstavuje hodnotu 19, čo spolu s informáciou o neprítomnosti OH protónov

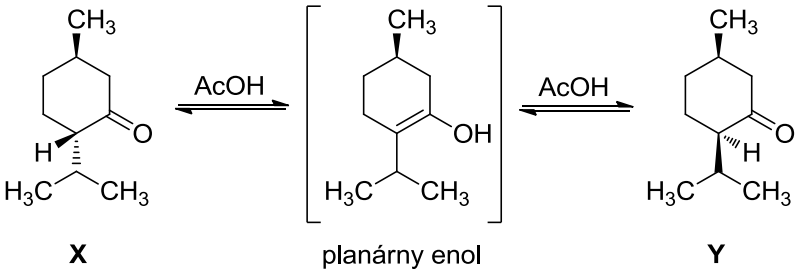
indikuje prítomnosť 20 atómov vodíka, a teda potvrdzuje, že sa ide o mentol ($C_{10}H_{20}O$) a nie mentón ($C_{10}H_{18}O$).



Priradenie 0,2 b, zdôvodnenie výberu 0,2 b.

Úloha 7 (0,8 b)

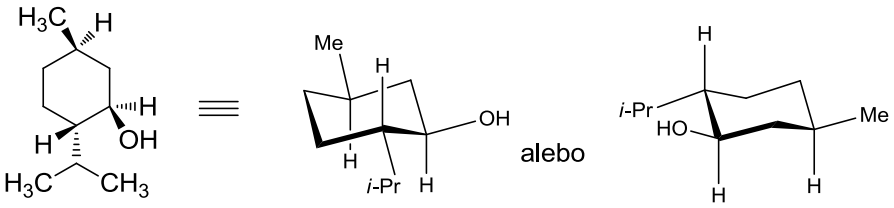
Karbonylové zlúčeniny podliehajú racemizácii na *α*-uhlíku. Zlúčeniny **X** a **Y** teda predstavujú dva diastereoméry (stereoizoméry, ktoré nie sú navzájom zrkadlové obrazy), ktoré vzniknú protonáciou sp^2 uhlíka enolu, s ktorým sú v rovnováhe v kyslom prostredí, kde protón sa môže naviazať z oboch strán. Optická otáčavosť jednotlivých izomérov takisto indikuje, že sa jedná o diastereoméry. V prípade, že by išlo o enantioméry, museli by mať špecifické otáčavosti rovnaké absolútne hodnoty, ale opačné znamienka.



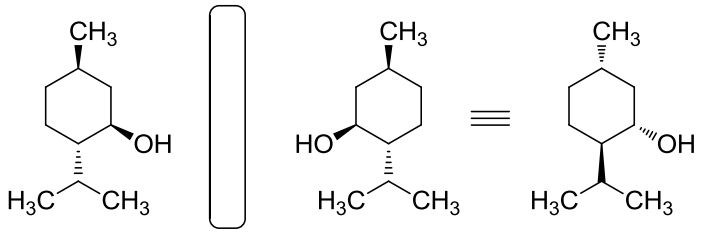
Hodnotenie: vzorce **X** a **Y** po 0,2 b, ich stereochemický vzťah 0,2 b, vzorec enolu, resp. mechanizmus 0,2 b.

Úloha 8 (1,2 b)

a) V prípade (-)-mentolu budú všetky substituenty v ekvatoriálnej polohe. (0,4 b)

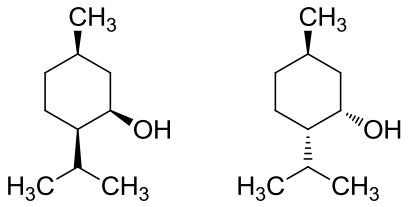


b) Mentol obsahuje 3 stereogénne centrá, takže môže tvoriť 2^3 = 8 rôznych stereoizomérov (0,2 b). Enantiomér je zrkadlový obraz (má opačnú konfiguráciu na všetkých stereogénnych centrách). Diastereomér má rovnakú konfiguráciu na aspoň jednom stereogénnom centre ako (-)-mentol. (2 x 0,2 b)



(-)-mentol **(+)-mentol**

enantiomér



diastereoméry

c) $$[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20} = \frac{\alpha\ [°]}{c\ [\mathrm{g.cm^{-3}}].l\ [\mathrm{dm}]} = \frac{-0{,}25°}{\frac{0{,}0100\ \mathrm{g}}{2{,}00\ \mathrm{cm^3}}.\ 1\ \mathrm{dm}} = -50{,}0$$ (0,2 b)

Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Matej Žabka, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.
Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.
Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen PhD., Mikuláš Bartal
Slovenská komisia chemickej olympiády
Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2016