RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH PRAKTICKEJ ČASTI – ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík

Odpoveďový hárok - autorské riešenie (simulované údaje)

Úloha: Stanovenie jodičnanu draselného a kyseliny chlorovodíkovej v zmesi	
Príprava štandardného roztoku KIO_3.	
Hmotnosť (zo štítku liekovky)	
m = 0,3589 g	
Objem roztoku	
V_1 = 500,00 ml	
Výpočet koncentrácie	
$c_1 = m / (M \cdot V_1) = 0,3589 / (214,00 \cdot 0,5000\ l) = 3,354 \cdot 10^{-3}$ mol/l	**1 pb**
Chemické rovnice reakcií vystihujúce chemické deje pri štandardizácii:	
$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2$	*vytvorenie neoxidujúcej atmosféry*
$IO_3^- + 5I^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$	*vznik známeho množstva jódu*
$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$	*reakcia štandarizácie tiosíranu*
amylóza + $I_2 \rightarrow$ *klatrátový komplex (amylóza-*I_2*)*	*indikácia* **4 pb**
Štandardizácia	
Použitý objem štandardu v jednej titrácii:	
V_2 = 20,00 ml	
Spotrebované objemy odčítané na byrete	
V_{3a} = 21,00 ml V_{3b} = 21,00 ml V_{3c} = 21,00 ml	
Akceptovaný objem	
V_3 = 21,00 ml	**1pb + 3pb +10 pb**
Krok 1	
Použitý objem vzorky v jednej titrácii kroku 1:	
V_4 = 10,00 ml	
Spotrebované objemy odčítané na byrete	
V_{5a} = 22,50 ml V_{5b} = 22,50 ml V_{5c} = 22,50 ml	
Akceptovaný objem	
V_5 = 22,50 ml	**1pb + 3pb +10 pb**

Krok 2
Použitý objem vzorky v jednej titrácii kroku 2: $V_6 = 10{,}00\ ml$
Spotrebované objemy odčítané na byrete $V_{7a} = 18{,}80\ ml$ $V_{7b} = 18{,}80\ ml$ $V_{7c} = 18{,}80\ ml$
Akceptovaný objem $V_7 = 18{,}80\ ml$ **1pb + 3pb +10 pb**
Výpočet látkovej koncentrácie pripraveného odmerného roztoku tiosíranu $n(IO_3^-) / n(I_2) = 1 / 3$ $n(S_2O_3^{2-}) / n(I_2) = 2 / 1$ $n(IO_3^-) = V_2 \cdot c_1 = 0{,}02000 \cdot 0{,}003354 = 6{,}7084 \cdot 10^{-5}\ mol$ $n(I_2) = 3 \cdot n(IO_3^-) = 3 \cdot 6{,}7084 \cdot 10^{-5} = 2{,}01252 \cdot 10^{-4}\ mol$ $n(S_2O_3^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) = 2 \cdot 2{,}01252 \cdot 10^{-4} = 4{,}02505 \cdot 10^{-4} mol$ $c_2 = n(S_2O_3^{2-}) / V_3 = 4{,}02505 \cdot 10^{-4} / 0{,}02100 = 0{,}019167\ mol/l$ **2 pb**
Výpočet koncentrácie KIO_3 v pripravenom roztoku vzorky $n(S_2O_3^{2-}) / n(I_2) = 2 / 1$ $n(IO_3^-) / n(I_2) = 1 / 3$ $n(S_2O_3^{2-}) = c_2 \cdot V_5 = 0{,}019167 \cdot 0{,}02250 = 4{,}3126 \cdot 10^{-4}\ mol$ $n(I_2) = (1 / 2) \cdot n(S_2O_3^{2-}) = (1 / 2) \cdot 4{,}3126 \cdot 10^{-4} = 2{,}1563 \cdot 10^{-4}\ mol$ $n(IO_3^-) = (1 / 3) \cdot n(I_2) = (1 / 3) \cdot 2{,}1563.10^{-4} = 7{,}1876 \cdot 10^{-5}\ mol$ $c_3 = n(IO_3^-) / V_4 = 7{,}1876 \cdot 10^{-5} / 0{,}01000 = 7{,}1876 \cdot 10^{-3}\ mol/l$ **2 pb**
Výpočet koncentrácie HCl v pripravenom roztoku vzorky $n(S_2O_3^{2-}) / n(I_2) = 2 / 1$ $n(H^+) / n(I_2) = 6 / 3 = 2 / 1$ $n(S_2O_3^{2-}) = c_2 \cdot V7 = 0{,}019167 \cdot 0{,}01888 = 3{,}6034 \cdot 10^{-4}\ mol$ $n(I_2) = (1 / 2) \cdot n(S_2O_3^{2-}) = (1 / 2) \cdot 3{,}6034.10^{-4} = 1{,}8017 \cdot 10^{-4}\ mol$ $n(H^+) = 2 \cdot n(I_2) = 2 \cdot 1{,}8017.10^{-4} = 3{,}6034 \cdot 10^{-4}\ mol$ $c_4 = n(H^+) / V_4 = 3{,}6034 \cdot 10^{-4} / 0{,}01000 = 3{,}6034 \cdot 10^{-2} mol/l$ **2 pb**
Výpočet hmotnosti KIO_3 vo vzorke Objem vzorky $V_8 = 100{,}00\ ml$ $m(KIO_3) = V_8 \cdot c_3 \cdot M(KIO_3) = 7{,}1876 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1000 \cdot 214{,}00 = 0{,}1538\ g$ **1 pb**
Výpočet hmotnosti HCl vo vzorke Objem vzorky $V_8 = 100{,}00\ ml$ $m(HCl) = V_8 \cdot c_4 \cdot M(KIO_3) = 3{,}6034.10^{-2} \cdot 0{,}1000 \cdot 36{,}461 = 0{,}1314\ g$ **1 pb**

Pokyny pre hodnotenie v odpoveďovom hárku (autorské riešenie):

1. Body prideliť za riešenie/výpočet uvedený vo vzorovom riešení, alebo za obdobné správne riešenie.
2. Hodnotenie experimentu presnosť a správnosť sa robí len podľa odmeraných objemov:
3. Akceptovaná hodnota je priemer/medián/zvolená hodnota po posúdení priebehu experimentu – vhodný postup = 1 pb

a) Opakovanie titrácií (presnosť):

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 (experimentálna hodnota skúseného organizátora)

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

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda - kategória A - šk. rok 2017/2018
Celoštátne kolo

Martin Putala, Samuel Andrejčák

Maximálne 15 bodov

Úloha 1 (8 b)

a) Hmotnosť získaného produktu:

0,60g ≥ m ≥ 0,65	plný počet bodov (6b)
m < 0,60g	body= m x 10
1,90g ≥ m ≥ 0,65	body= (1,90 – m) x 5
m > 1,90	0b

b) Správna vyvolaná a označená platnička (0,5b)

Močovina, R_F = 0	(0,25b)
Ftalimid, R_F = 0,77 – 0,87	(0,25b)

mimo týchto intervalov: za odchýlku každých 0,01 o 0,1 bodu menej, avšak min. 0 b

c) Teplota topenia produktu: 234,2 - 236,4 °C (premerať pred súťažou, lit 235 – 237 °C)

t.t. ⊂ ⟨232°C, 240°C ⟩	plný počet bodov (1b)
227°C < začiatok t. t. < 232°C	body= (t.t. – 227)/5

-vzorka sa topí štandardne, ale ostane neroztopený zvyšok – zrážka 0,5 b v ostatných prípadoch 0 b, pri zrážkach celkove však nie záporné body

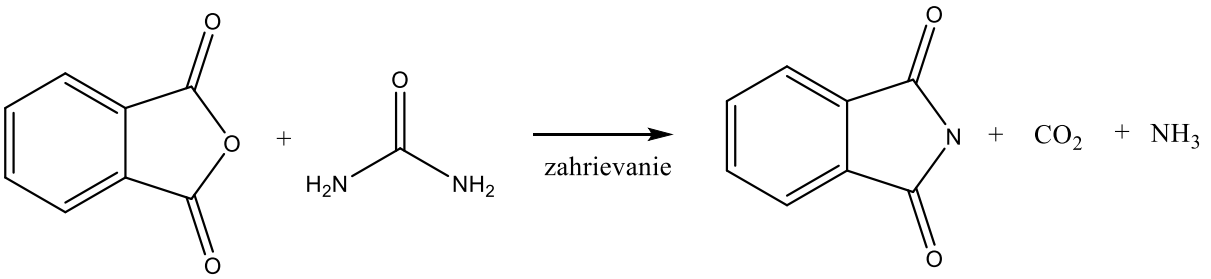
-interval teploty topenia nad 3,0 °C: zrážka bodov 0,1 b za každých začatých 0,1 °C

Úloha 2 (0,5 b = 5 x 0,1b)

n(anhydrid) = 1,95 g / 148 g.mol^{-1} = 0,0132 mol (0,1b)
n(močovina) = 1,00 g / 60 g.mol^{-1} = 0,0167 mol (0,1b)
limitujúcou látkou je anhydrid (0,1b)
n(ftalimid) = *n*(anhydrid)
m(ftalimid) = *n*(anhydrid) x *M*(ftalimid) = 0,0132 mol x 147 g.mol^{-1} = 1,94 g (0,1b)

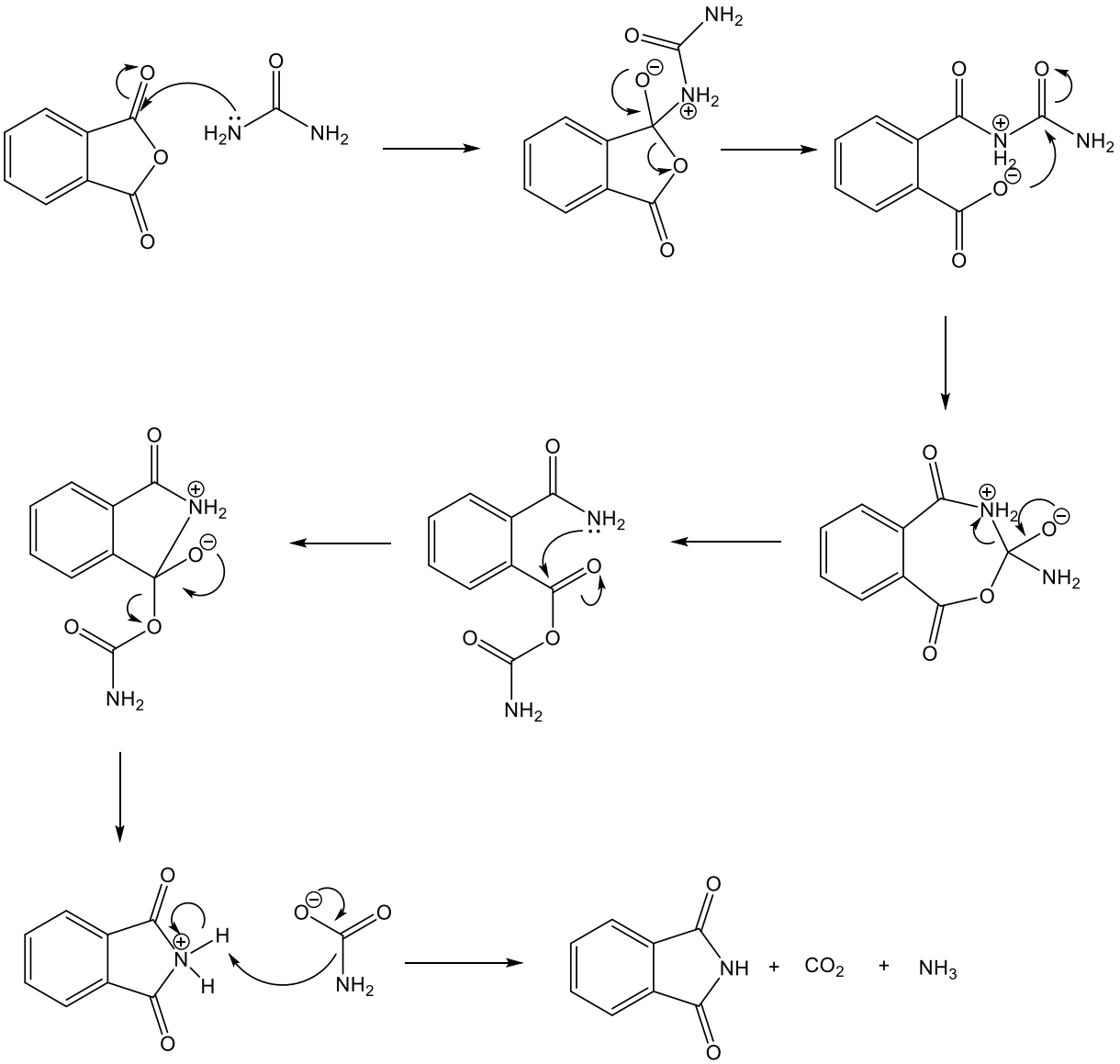
výťažok reakcie: (reálna hmotnosť produktu / teoretická hmotnosť produktu) x 100% = percentuálny výťažok reakcie (autor = 31%) (0,1b)

Úloha 3 (1,9 b = 1 x 0,1b + 8 x 0,225 b)



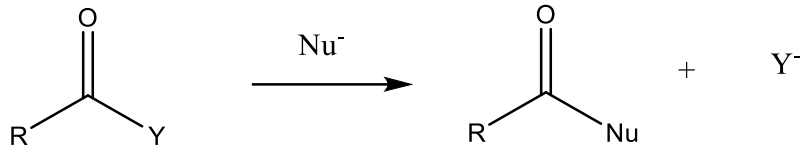
(0,1b)

Mechanizmus (8 x 0,225b) :



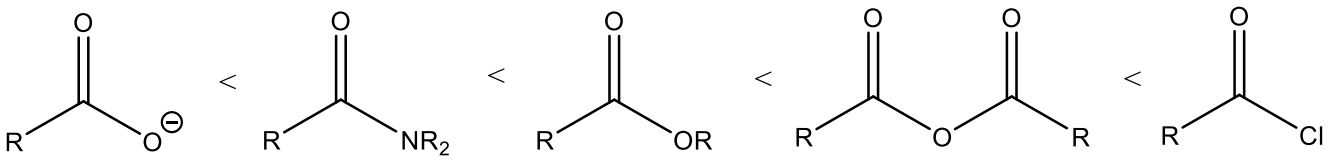
Úloha 4 (1,1 b = 4 x 0,1 +5 x 0,1 + 2 x 0,1 b)

a) Východisková látka, produkt, nukleofil, odstupujúca skupina 0,1b

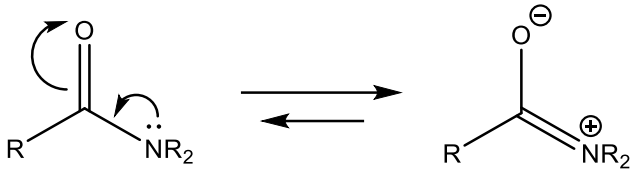


Y= X, OR, NR_2, OCOR

b) Za každú správne zaradenú štruktúru 0,1b



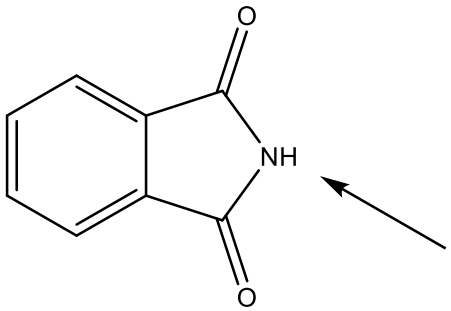
c) Rezonančné štruktúry 0,1b + slovné odôvodnenie 0,1b



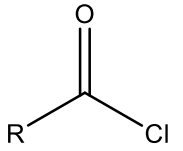
Amidy sú voči nukleofilom najmenej reaktívne pretože majú spomedzi derivátov karboxylových kyselín najmenší elektrónový deficit na karbonylovom uhlíku. Voľný elektrónový pár na dusíku je veľmi ochotne zapojený do delokalizácie čím značne zvýši elektrónová hustota na karbonylovom uhlíku.

Úloha 5 (0,7 b)

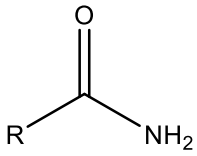
Aromatické vodíky v oboch zlúčeninách sú takmer identické, preto jediný rozdiel merateľný ^{1}H NMR spektroskopiou je singletový vodík na dusíku, ktorý bude mať značne vysoký chemický posun (široký singlet nad 8 ppm) kvôli prítomnosti dvoch elektrónakceptorných skupín.



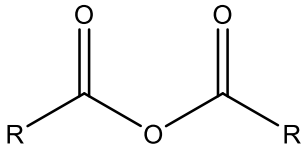
Úloha 6 (2 b = 5 x 0,4 b)



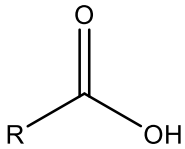
= A



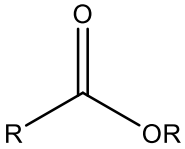
= D



= B



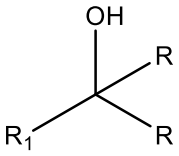
= E

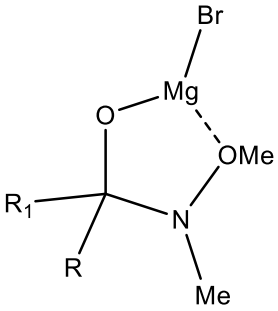


= C

Úloha 7 (0,8 b = 4 x 0,2 b)

Za každú štruktúru 0,2b





Po prvej adícii na Weinrebov amid vzniká tetraédrický intermediát, ktorý je zastabilizovaný chelatáciou horčíka a dvoch vedľajších atómov kyslíka. Tento intermediát sa rozpadá až po pridaní kyseliny na konci reakcie a produktom je príslušný ketón. (0,2b)

V prípade esteru sa nestabilizovaný tetraédrický intermediát rozpadá na ketón a horečnatú soľ, pričom ketón je v adícii Grignardovho činidla ešte reaktívnejší ako ester. (0,2b)

Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Samuel Andrejčák, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.
Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.
Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD.
Slovenská komisia chemickej olympiády
Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2018