SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

54. ročník, školský rok 2017/2018

Kategória B

Krajské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE

TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 54. ročník – školský rok 2017/2018

Krajské kolo

Juraj Bujdák

Maximálne 30 bodov (b)

Riešenie úlohy 1 (10 b)

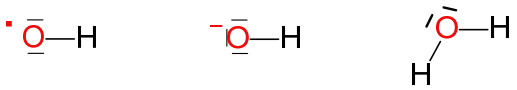
2 b **a)** Pomer hustoty metánu a vzduchu možno pomocou zákonov pre ideálny plyn (zo stavovej rovnice) vyjadriť ako pomer mólových hmotností týchto látok:

ρ(metánu) / ρ(vzduchu) = M(metánu) / M(vzduchu)= 16,05 g mol^{-1} / 28,87 g mol^{-1} = 0,556

Hustota metánu je takmer len polovičná oproti hustote vzduchu.

2 b **b)** V prípade hydroxylového radikálu atóm kyslíka tvorí jeden väzbový elektrónový pár s atómom vodíka, dva neväzbové elektrónové páry a má jeden nespárený elektrón. Na rozdiel od hydroxylového radikálu má hydroxidový anión jeden elektrón navyše a tým má až tri voľné elektrónové páry. V molekule vody má atóm kyslíka dva voľné elektrónové páry a tvorí dva väzbové elektrónové páry s atómami vodíka.

Elektrónové štruktúrne vzorce v poradí: hydroxylový radikál, hydroxidový anión, molekula vody:



2 b **c)** singletová forma O_2 tripletová forma O_2

2 b **d)**

2 b **e)** $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

Riešenie úlohy 2 (9 b)

2 b **a)** $CH_4(g) + OH(g) \rightarrow CH_3(g) + H_2O(g)$

3 b **b)** $v = k \cdot c_1 \cdot c_2 = 1{,}78 \cdot 10^6\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}} \cdot 5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\ 1{,}5 \cdot 10^{-21}$

$v = 1{,}34 \cdot 10^{-22}\ \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$

4 b **c)** Pre objem atmosféry platí: $4{,}2 \cdot 10^{9}\ \text{km}^3 = 4{,}2 \cdot 10^{21}\ \text{dm}^3$

Látkové množstvo, ktoré sa rozloží za jednu sekundu resp. deň sa vypočíta:

$$\frac{n}{t} = 1{,}34\ 10^{-22}\ \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}\ 4{,}2 \cdot 10^{21}\ \text{dm}^3 = 5{,}61 \cdot 10^{-1}\ \text{mol s}^{-1} = 4{,}85 \cdot 10^{4}\ \text{mol d}^{-1}$$

Hmotnosť rozloženého metánu za jeden deň:

$$\frac{m}{t} = 4{,}85 \cdot 10^{4}\ \text{mol d}^{-1} \cdot 16{,}04\ \text{g mol}^{-1} = 7{,}78 \cdot 10^{5}\ \text{g d}^{-1} = 7{,}78 \cdot 10^{-1}\ \text{t d}^{-1}$$

Riešenie úlohy 3 (11 b)

1 b **a)** Autokatalytická reakcia je taká reakcia, pri ktorej vznikajúci produkt vystupuje vo funkcii katalyzátora. Uvedená reakcia je preto autokatalytická, pretože jedným z produktov je H_3O^+, ktorého narastajúca koncentrácia zvyšuje rýchlosť reakcie.

1 b **b)** Exhaláty uvoľňujú oxid siričitý, ktorý v atmosfére podlieha oxidácii. Pri reakcii vzniká silná kyselina sírová, ktorá je silnou Brønstedovou kyselinou.

2 b **c)** $HSO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$

$HSO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$

4 b **d)** S klesajúcim pH rastie rýchlosť reakcie (narastá koncentrácia H_3O^+).

$pH = -\log[H_3O^+]$ $\quad -pH = \log[H_3O^+]$

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ $\quad [H_3O^+]^2 = 10^{-2pH}$

$v = k \cdot [HSO_3^-]^2 \cdot [H_3O^+]^2 = k \cdot [HSO_3^-]^2 \cdot 10^{-2pH}$

2 b **e)** Poklesom pH sa významne môže v sústave zvýšiť podiel kyseliny siričitej alebo akvatovaných molekúl oxidu siričitého, ktoré vznikajú protolytickou reakciou z hydrogénsiričitanu (Úloha 3c.). Vzhľadom na produkt, sírany zostávajú vo forme aniónov SO_4^{2-} a s poklesom pH môže vzniknúť určitý podieľ HSO_4^-. (Molekuly kyseliny sírovej nevzniknú). Rozdiel vyplýva zo sily kyselín siričitej a sírovej. Kyselina siričitá je stredne silná kyselina a odvodený hydrogénsiričitan je stredne silná zásada. Naproti tomu kyselina sírová je silná kyselina a odvodený anión SO_4^{2-} je veľmi slabá zásada a HSO_4^- má vlastnosť stredne silnej až silnej kyseliny.

1 b **f)** V kvapkách dosahujú koncentrácie reaktantov vyššie hodnoty ako v plynnej fáze. Dochádza k nakoncentrovaniu SO_2 v kvapkách vody.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

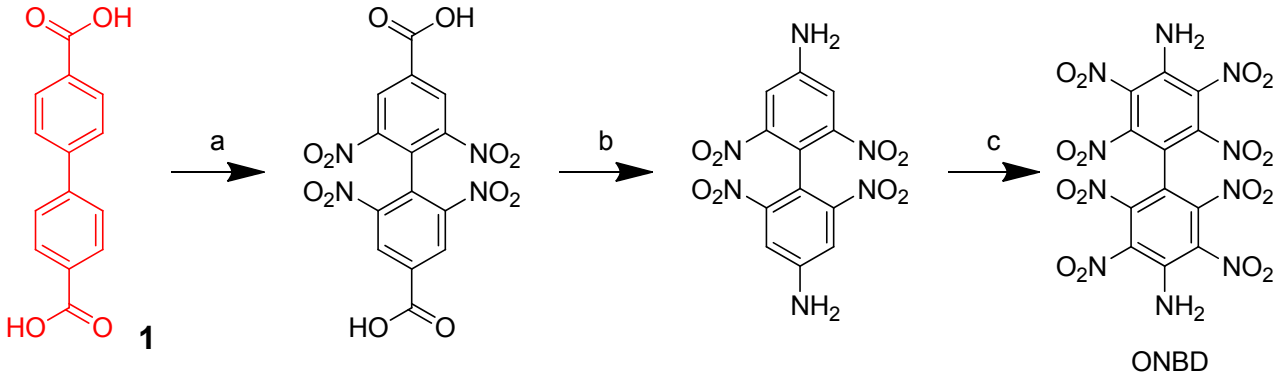
Chemická olympiáda – kategória B – 54. ročník – školský rok 2017/2018

Krajské kolo

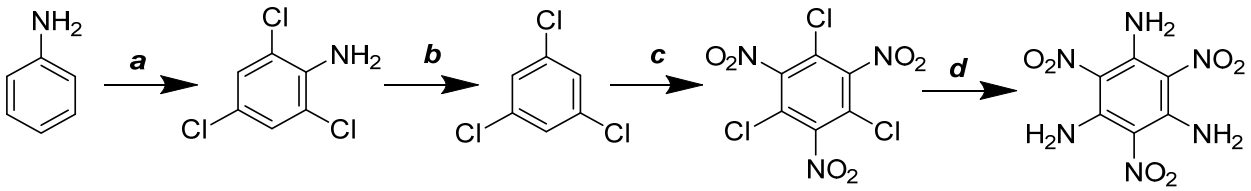
Dušan Bortňák

Maximálne 30 bodov

Riešenie úlohy 1 (10,0 b)



a= H_2SO_4, HNO_3
b= NaN_3, H_2SO_4, SO_3
c= HNO_3, H_2SO_4

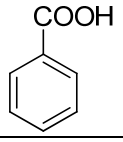
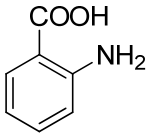
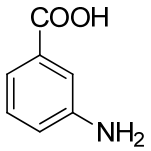


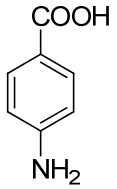
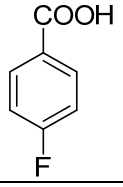
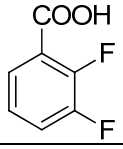
anilín	2,4,6-trichlór-anilín	1,3,5-trichlór-benzén	1,3,5-trichlór--2,4,6-trinitro-benzén	2,4,6-trinitro-benzén-1,3,5-triamín

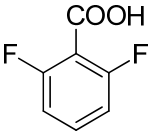
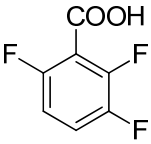
a = Cl_2, benzén
c = H_2SO_4, KNO_3, 80-130 °C, 18h

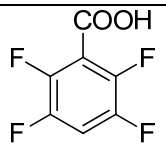
(Za správny(u): názov 0,5 b; štruktúru východiskovej zlúčeniny **1** 1,5 b;
priradenie reakčných podmienok po 1,5 b**,** uznať ľubovoľné iné vhodné nitračné činidlo)
(červenou farbou je znázornené to čo bolo potrebné vyplniť).

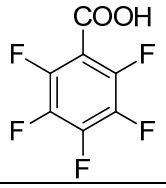
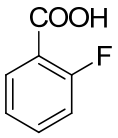
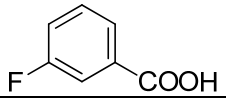
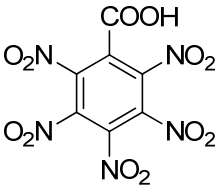
Riešenie úlohy 2 (13,0 b)

A		
Názov	Štruktúrny vzorec	p*K*a
Kyselina benzén karboxylová		4,20
kyselina 2-amino-benzénkarboxylová		4,94
kyselina 3-amino-benzénkarboxylová		3,34

B		
Názov	Štruktúrny vzorec	p*K*a
kyselina 4-amino-benzénkarboxylová		4,86
kyselina 4-fluór-benzénkarboxylová		4,14
kyselina 2,3-difluór-benzénkarboxylová		2,93

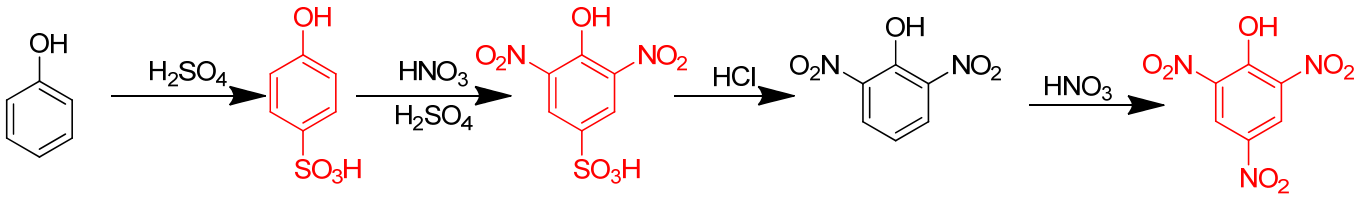
C		
Názov	Štruktúrny vzorec	p*K*a
kyselina 2,6-difluór-benzénkarboxylová		2,34
kyselina 2,3,6-trifluór-benzénkarboxylová		2,00

kyselina 2,3,5,6-tetrafluór-benzénkarboxylová		1,66

D		
Názov	Štruktúrny vzorec	p*K*a
kyselina pentafluór-benzénkarboxylová		1,60
kyselina 2-fluór-benzénkarboxylová		3,27
kyselina 3-fluór-benzénkarboxylová		3,86
kyselina pentanitro-benzénkarboxylová		-2,06

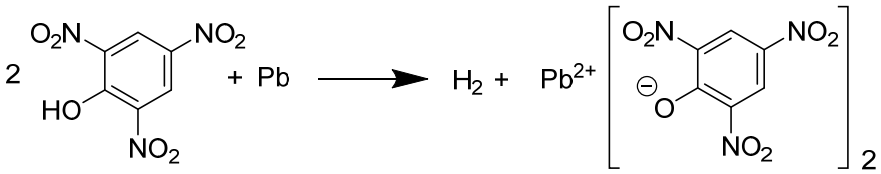
(Za správnu(e) štruktúru 0,5 b; priradenie p*K*a hodnoty 0,5 b).

Riešenie úlohy 3 (7,0 b)



(po 1,5 b za chýbajúcu štruktúru)

B: (2,5 b za rovnicu reakcie: 0,5 b za každý reaktant a produkt, 0,5 b za vyrovnanie rovnice).



RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 54. ročník – školský rok 2016/17

Krajské kolo

Pavel Májek

Maximálne 40 bodov Doba riešenia: 135 minút

Stanovenie hmotnostnej koncentrácie kyseliny askorbovej v roztoku na predúpravu sušeného ovocia

Experimentálna úloha (28 b)

Príprava 250 cm^{-3} 0,01 mol dm^{-3} štandardného roztoku KIO_3:

$m(KIO_3) = c(KIO_3)\cdot V(KIO_3)\cdot M(KIO_3)$ = 0,01 mol dm^{-3}·0,25 dm^3·214,0010 g mol^{-1} = 0,5350 g KIO_3

návažok: 0,5802 g KIO_3 sa rozpustil a doplnil na 250 cm^3,

koncentrácia štandardu: $c(KIO_3) = \dfrac{m(KIO_3)}{M(KIO_3)\cdot V_{roztoku}}$

$c(KIO_3)$ = 0,5802 g/(214,0010 g mol^{-1}·0,25 dm^3) = 1,0845·10^{-2} mol dm^{-3}

na stanovenie sa pipetovalo $V(KIO_3)$ = 25 cm^3

celkový objem vzorky po zriedení – V_{total} = 100 cm^3

na stanovenie hmotnostnej koncentrácie AA (g dm^{-3}) sa pipetovalo:

alikvotný podiel – V_a = 25 cm^3

koncentrácia štandardného roztoku $Na_2S_2O_3$: c = 6,0268·10^{-2} mol dm^{-3}

priemerná spotreba pri spätnej titrácii: $\bar{V}(Na_2S_2O_3)$ = 18,15 cm^3

reakcie stanovenia kyseliny askorbovej (AA):

$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^{+-} \rightarrow 3\,I_2 + 3\,H_2O$	vznik jódu v nadbytku	$n(KIO_3) / n(I_2)_{celkovy}$ = 1 / 3
$C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_5O_6 + 2\,HI$	reakcia stanovenia AA – (*R*)	$n(AA) / n(I_2)_R$ = 1 / 1
$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$	spätná titrácia na prebytok I_2 – (*B*)	$n(Na_2S_2O_3) / n(I_2)_B$ = 2 / 1

$3\cdot n(KIO_3) = n(I_2)_{celkovy} = n(I_2)_R + n(I_2)_B = n(AA) + n(Na_2S_2O_3) / 2$

$n(AA) = 3\cdot n(KIO_3) - n(Na_2S_2O_3) / 2$

$n(AA)$ = 3·1,0854·10^{-2} mol dm^{-3} ·25·10^{-3} dm^{-3} – 6,0268·10^{-2} mol dm^{-3} ·18,15·10^{-3} dm^3 / 2

$n(AA)$ = 2,6644·10^{-4} mol v alikvotnom podiele 25 cm^3

$m(AA)$ = 2,6644·10^{-4} mol·176,1241 g mol^{-1}·100 cm^3 / 25 cm^3 = 0,1877 g

$\rho(AA) = m(AA) / V(AA)$ = 0,1877 g / 0,1 dm^3 = 1,877 g dm^{-3} kyseliny askorbovej

Bodovanie:

1 b: váženie štandardu KIO_3 (1 b) a operácie so štandardom (1 b),

2 b: každá vykonaná titrácia, max. 6 bodov

5 b: výpočet hmotnosti AA v roztoku (4 b) a výpočet hmotnostnej koncentrácie AA g dm^{-3} (1 b)

15 b: správnosť stanovenia hmotnostnej koncentrácie AA:
<0; 1> %: 15 bodov, (n; n + 1> % (15 – n) bodov, n = 1, ..., 14

Riešenie úlohy 1 (2 b)

$I_3^- + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,I^-$ alebo $I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-$

$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,S_2O_3^{2-}$ alebo $2\,S_2O_3^{2-} - 2\,e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$

Riešenie úlohy 2 (3 b)

Jód ako nepolárne látka sa iba nepatrne rozpúšťa vo vodnom roztoku, avšak pri stanovení sa používa nadbytok KI a reakciou jódu s jodidovým aniónom vzniká vo vode rozpustný trijodidový anión:

$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$

Riešenie úlohy 3 (2 b)

Škrob je polysacharid so vzorcom $(C_6H_{10}O_5)_n$ zložený z dvoch rôznych polysacharidov: amylózy a amylopektínu, ktoré obsahujú niekoľko tisíc až desať tisíc molekúl glukózy. Amylóza je lineárna, vo vode rozpustná makromolekula, za studena zvinutá do závitnice. Rozpustené molekuly jódu vo forme trijodidového aniónu sa dostávajú do vnútra a tak vzniká intenzívne modré sfarbenie.

Riešenie úlohy 4 (3 b)

a) $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_5O_6 + 2\,HI$ $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_5O_6 + 2\,HI$ (2)

b) $IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^{+-} \rightarrow 3\,I_2 + 3\,H_2O$ (1) $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$ (3)

Rovnováha reakcie b2 bude nadbytkom jódu pri stanovení posunutá v prospech dehydroaskorbovej kyseliny a súčasne prebytok KI zabezpečí lepšiu rozpustnosť nezreagovaného jódu vo vodnom roztoku.

Riešenie úlohy 5 (1 b)

Opakovaným stanovením možno odstrániť chyby stanovenia, ktoré sú spôsobené experimentátorom ako sú: odčítanie hodnoty, nedodržanie pracovného postupu a iné hrubé chyby.

Riešenie úlohy 6 (1 b)

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

Autori: Ing. Dušan Bortňák, doc. RNDr. Juraj Bujdák, DrSc., Ing. Pavel Májek, PhD., (vedúci autorského kolektívu).

Recenzenti: Ing. Simona Matejová, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., doc. Ing. Jana Sádecká, PhD.

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017.