RIEŠENIE A HODNOTENIE VIRTUÁLNYCH PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21

Krajské kolo

Jozef Sochr, Martin Němeček

Celkový počet bodov: 9

Výpočítajte hmotnosť m_1 kyseliny šťaveľovej na prípravu roztoku potrebnej na prípravu 200 cm³ roztoku s koncentráciou c_1 0,01 mol dm⁻³ ($M_{(COOH)_2 \cdot 2H_2O}$) = 126,07 g/mol)

c_1 = 0,01 mol dm⁻³ V = 200 cm³

Výpočet m_1

$$m_1 = c_1 \times V \times M = 0{,}01 mol\ dm^{-3} \times 0{,}2\ dm^3 \times 126{,}07\ g/mol = 0{,}25214\ g$$

m_1 = 0,25214 g

Výpočet 2 pb

Hmotnosť štandardnej látky v liekovke Objem pripravovaného roztoku V = 200 cm³

m_2 =0,2622 g

Výpočet presnej koncentrácie štandardného roztoku c_2 kyseliny šťaveľovej

Výpočet presnej koncentrácie roztoku kyseliny šťaveľovej

$$c_2 = \frac{m_2}{M \times V} = \frac{0{,}2622\ g}{126{,}07\ g/mol \times 0{,}2\ dm^3} = 0{,}0104\ mol\ dm^{-3}$$

c_2 = 0,0104 mol dm⁻³

Výpočet 2 pb

Štandardizácia odmerného roztoku NaOH

Reakcie pri stanovení koncentrácie roztoku NaOH:

$$(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow (COONa)_2 + 2H_2O$$
$$(COOH)_2(nezr.) + CaCl_2 \rightarrow (COO)_2Ca(s) + 2HCl$$
$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$NaOH + HInd \rightarrow Ind^- + Na^+ + H_2O$$

Reakcie (každá bod, s výnimkou reakcie indikátora) 3 pb

Pipetovaný objem V_1 = 20 cm³ kyseliny šťaveľovej

Spotreba NaOH pri titrácii V_{21} =18,9 cm³ V_{22} =18,9 cm³ V_{23} =18,9 cm³ V_{24} =19,0 cm³

Určte akceptovanú hodnotu spotreby V_2 = 18,9 cm³

Akceptovaná hodnota 1 pb (ak súťažiaci urobí priemernú hodnotu 0,5 pb)

Výpočet presnej koncentrácie hydroxidu sodného:

$$n_{NaOH} = 2 \times n_{KŠ} = 2 \times (c \times V)_{KŠ} = 2 \times 0{,}0104\ mol\ dm^{-3} \times 0{,}02\ dm^3 = 4{,}16 \cdot 10^{-4}\ mol$$

$$c_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V_2} = \frac{4{,}16 \cdot 10^{-4}\ mol}{0{,}02\ dm^3} = 0{,}0220\ mol\ dm^{-3}$$

Výpočet koncentrácie roztoku NaOH 2 pb

Stanovenie fosforečnanov

Odmeraná hodnota pH roztoku pH = 4,6

Napíšte všetky formy fosforečnanov prítomných vo vzorke:

na základe pH roztoku: NaH_2PO_4, Na_2HPO_4

Identifikácia zložiek na základe odmeranej pH hodnoty a distribučného diagramu 4 pb

Pipetovaný objem V_{3B} = 10 cm³ vzorky

Spotreba NaOH pri titrácii (MO) V_{4B1} = 0 cm³ V_{4B2} = 0 cm³ V_{4B3} = 0 cm³ V_{4B4} = 0 cm³

Určte akceptovanú hodnotu spotreby V_{4B} = 0 cm³

Vzorka neobsahuje voľnú kyselinu H_3PO_4, roztok po pridaní indikátora metyloranž je žltý, teda indikátor je v disociovanej forme. Farba nedisociovaného indikátora metyloranž by v prítomnosti voľnej kyseliny v roztoku (do pH 4,2) bola ružová.

Spotreba NaOH pri titrácii (TF)	V_{5B1} = 14,1 cm^3	V_{5B2} = 14,2 cm^3	V_{5B3} = 14,1 cm^3	V_{5B4} = 14,1 cm^3

Priemerná/akceptovaná hodnota V_{5B} = 14,1 cm^3

Akceptovaná hodnota 1 pb (ak súťažiaci urobí priemernú hodnotu 0,5 pb)

Spotreba NaOH pri titrácii (po pridaní $CaCl_2$)	V_{6B1} = 15,3 cm^3	V_{6B2} = 15,2 cm^3	V_{5B3} = 15,2 cm^3	V_{5B4} =15,2 cm^3

Určte akceptovanú hodnotu spotreby V_{6B} = 15,2 cm^3

Akceptovaná hodnota 1 pb (ak súťažiaci urobí priemernú hodnotu 0,5 pb)

Reakcie: (metyloranž): Roztok má hodnotu pH 4,6. V tejto oblasti sa nenachádza voľná kyselina, nedôjde k farebnej zmene indikátora metyloranž počas titrácie.

Reakcie (tymolftaleín): Titruje sa kyslá soľ dihydrogénfosforečnanu sodného.

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$NaOH + HInd \rightarrow Ind^- + Na^+ + H_2O$$

Reakcie po pridaní $CaCl_2$: Prítomná soľ hydrogénfosforečnanu sa nedá kvôli svojej disociačnej konštante a súčasne by musel byť zvolený iný vhodný indikátor, preto sa využije jej vyzrážanie s vápenatými katiónmi. Do roztoku sa uvoľní ekvivalentné množstvo H^+ iónov, ktoré sa ako silná kyselina stitruje s hydroxidom sodným.

$$2HPO_4^{2-} + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 2H^+$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$
$$NaOH + HInd \rightarrow Ind^- + Na^+ + H_2O$$

Reakcie (každá bod, s výnimkou reakcie indikátora) 3 pb

Výpočet koncentrácii jednotlivých zložiek

$$n_{NaH_2PO_4} = n_{NaOH,TF} = (c \times V_{5B})_{NaOH,TF} = 0{,}0220\ mol\ dm^{-3} \times 0{,}01415\ dm^3$$
$$= 3{,}113 \cdot 10^{-4}\ mol$$
$$c_{NaH_2PO_4} = \frac{n_{NaH_2PO_4}}{V_{3A}} = \frac{3{,}113 \cdot 10^{-4}\ mol}{0{,}01\ dm^3} = 0{,}0311\ mol\ dm^{-3}$$

Po pridaní $CaCl_2$ sa vytesní ekvivalentné množstvo H^+ iónov z pôvodného hydrogénfosforečnanu sodného, ale aj toho, ktorý vznikol pri titrácií.

$$n_{Na_2HPO_4,celkovo} = n_{NaOH,po\ CaCl_2} = n_{H^+} = (c \times V_{6B})_{NaOH,MO}$$
$$= 0{,}0220\ mol\ dm^{-3} \times 0{,}0152\ dm^3 = 3{,}344 \cdot 10^{-4}\ mol$$
$$n_{Na_2HPO_4,celkovo} = n_{Na_2HPO_4,pôvodný} + n_{Na_2HPO_4,vzniknutý}$$
$$n_{Na_2HPO_4,pôvodný} = n_{Na_2HPO_4,celkovo} - n_{Na_2HPO_4,vzniknutý}$$
$$= 3{,}344 \cdot 10^{-4}\ mol - 3{,}113 \cdot 10^{-4}\ mol = 2{,}31 \cdot 10^{-5}\ mol$$
$$c_{Na_2HPO_4,pôvodný} = \frac{n_{Na_2HPO_4,pôvodný}}{V_{3A}} = \frac{2{,}31 \cdot 10^{-5}\ mol}{0{,}01\ dm^3} = 0{,}0023\ mol\ dm^{-3}$$

Výpočty 6 pb

Celkový počet bodov: **9** (= 25 pb; prepočet 1 pb = 0,36 b)

RIEŠENIE A HODNOTENIE VIRTUÁLNYCH PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

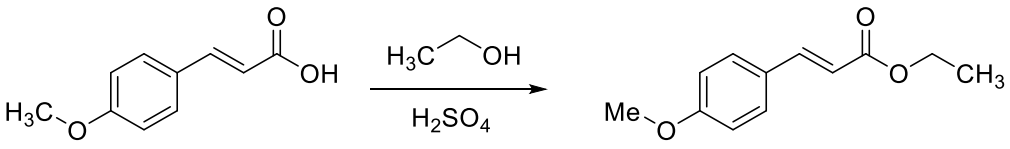
Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Krajské kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 6 bodov

Úloha 1 (1,6 b = 4 x 0,1 + 6 x 0,2 b)

a) 4 x 0,1 b



b)

etanol = A

$n_A = m_A/M_A = V_A.\rho_A/M_A$ = 10 cm^3. 0,789 g.cm^{-3} / 46 g.mol^{-1} = 0,172 mol = ξ_A (0,2 b)

kyselina *p*-hydroxyškoricová = B

$n_B = m_B/M_B$ = 1,0 g /178 g.mol^{-1} = 5,62.10^{-3} mol = ξ_B (0,2 b)

limitujúcou látkou je kyselina 4-hydroxyškoricová (0,2 b)

produkt = C

$n_C = n_A$, $m_C = n_A$. M_C = 5,62.10^{-3} mol . 206 g.mol^{-1} = 1,16 g (0,2 b)

c)

Výťažok reakcie:

$$\frac{\text{získaná hmotnosť produktu}}{\text{teoretická hmotnosť produktu}} . 100\ \% = \frac{0{,}49}{1{,}16} . 100\ \% = 43\ \%$$

(0,2 b)

Výťažok v g má byť zaokrúhlený na dve platné číslice, pri uvádzaní väčšieho počtu platných číslic strhnúť 0,05 b.

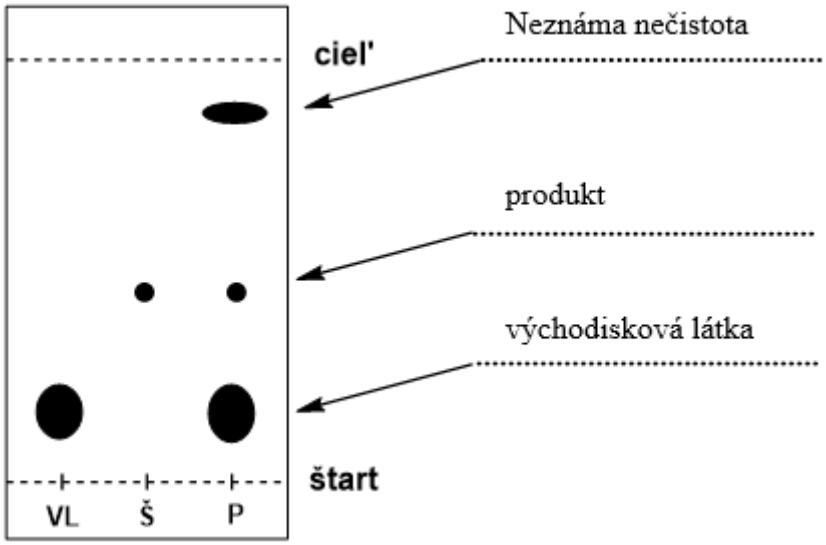
d)

$$\text{konverzia VL} = \frac{\text{množstvo VL dodané do reakcie} - \text{izolované množstvo VL}}{\text{množstvo VL dodané do reakcie}} . 100\ \%$$

$$= \frac{1,0 - 0,25}{1,0} . 100\% = 75\ \%$$

(0,2 b)

Úloha 2 (0,6 b = 5 x 0,12 b)

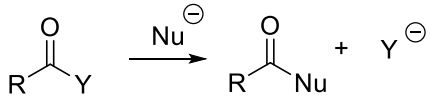


R_F (VL) = 0,16

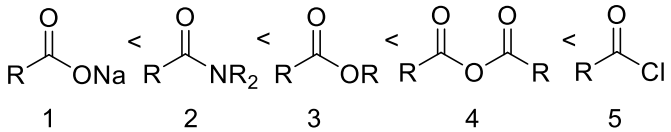
R_F (P) = 0,45

Úloha 3 (1,1 b = 4 x 0,1 + 5 x 0,1 + 2 x 0,1 b)

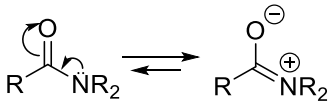
a) Východisková látka, produkt, nukleofil, odstupujúca skupina po 0,1b



b) Za každú správne zaradenú štruktúru 0,1b



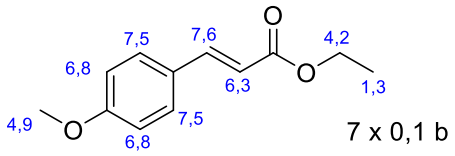
c) Rezonančné štruktúry 0,1b + slovné odôvodnenie 0,1b



Amidy sú voči nukleofilom najmenej reaktívne pretože majú spomedzi derivátov karboxylových kyselín (okrem solí) najmenší elektrónový deficit na karbonylovom

uhlíku. Voľný elektrónový pár na dusíku je veľmi ochotne zapojený do delokalizácie čím sa značne zvýši elektrónová hustota na karbonylovom uhlíku.

Úloha 4 **(1,4 b = 7 x 0,1 + 0,3 + 2 x 0,2 b)**



7 x 0,1 b

δ_H: 7,6 (d, 1H); 7,5 (d, 2H); 6,8 (d, 2H); 6,3 (d, 1H); 4,9 (s, 3H); 4,2 (q, 2H); 1,3 (t, 3H)

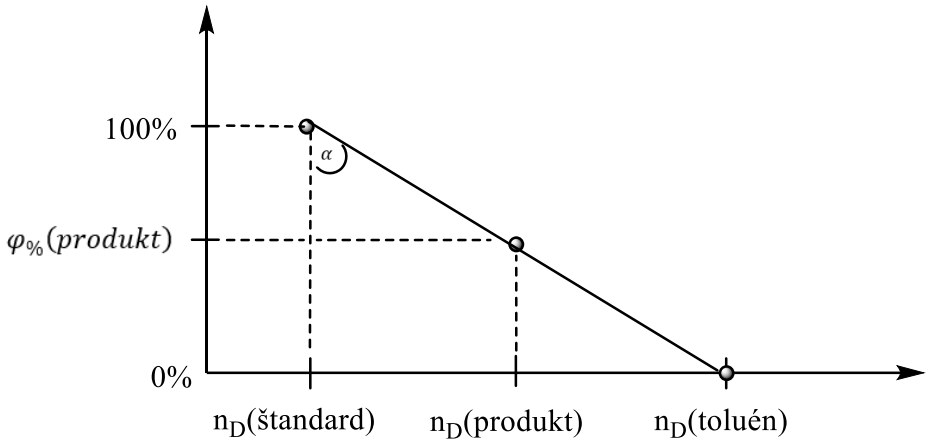
(0,3 b)

V ^{1}H NMR spektre východiskovej látky v $CDCl_3$ možno očakávať 6 signálov. V ^{1}H NMR spektre východiskovej látky v CD_3OD možno očakávať 5 signálov. V druhom prípade prídeme o jeden signál v dôsledku reakcie VL s rozpúšťadlom, kedy sa vodík karboxylovej kyseliny nahrádza za deutérium, ktorého signál nebudeme vidieť.

(2 x 0,2 b)

Úloha 5 **(1,3 b = 0,6 + 0,4 + 0,3 b)**

a) (0,6 b)



$$\frac{\mathbf{100\ \%} - \varphi_{\%}(\boldsymbol{produkt})}{\boldsymbol{n_D(produkt)} - \boldsymbol{n_D}(\text{štandard})} = \frac{\mathbf{100\ \%}}{\boldsymbol{n_D(tolu\acute{e}n)} - \boldsymbol{n_D}(\text{štandard})}$$

$$\varphi_{\%}(produkt) = \frac{n_D(produkt) - n_D(toluén)}{n_D(štandard) - n_D(toluén)}\ x\ 100\ \%$$

$$\varphi_{\%}(produkt) = \frac{1{,}412 - 1{,}497}{1{,}410 - 1{,}497}\ x\ 100\ \% = 98\ \%$$

b) Azeotropická zmes je zmes dvoch alebo viacerých kvapalín v určitom pomere, pri ktorom tieto vrú s vyššou alebo nižšou teplotou varu, než sú teploty varu jednotlivých zložiek. Princíp jednoduchej destilácie sa nedá použiť na ich rozdelenie. Dôvodom pre existenciu azeotropickej zmesi je interakcia medzi molekulami zložiek zmesi.

V tomto prípade vzniká azeotropická zmes toluén-voda (voda, ktorá sa generuje počas esterifikácie). Postupným oddestilovávaním vody vo forme azeotropickej zmesi sa rovnováha reakcie posúva smerom k produktom. (0,4 b)

c) Azeotrop toluén-voda sa destiluje do druhej časti nadstavca, kde sa postupne vytvára viditeľné rozhranie dvoch navzájom nemiešateľných kvapalín. Tým, že toluén má nižšiu hustotu, tvorí hornú fázu. Ak sa prekročí kapacita nadstavca, toluén sa bezpečne vracia do reakčnej sústavy bez vody. Voda takto ostáva izolovaná od reakčnej zmesi. Výpočtom vieme zistiť, koľko vody približne očakávame v priebehu reakcie a jej zachytený objem vieme odčítať pomocou stupnice na druhej časti nadstavca, čím vieme čiastočne sledovať koniec reakcie. Prípadne tak, že po odpustení vody pozorujeme, že sa už ďalej vodná fáza nevytvára. (0,3 b)