SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

57. ročník, školský rok 2020/2021

Kategória B

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE SÚŤAŽNÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 57. ročník – školský rok 2020/2021

Školské kolo

Martin Vavra

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Maximálne 30 bodov

Riešenie úlohy 1 (11 bodov)

a) Biely, červený a čierny fosfor (3 x 0,5 b = **1,5 b**)

b) $H_2PO_4^-$ dihydrogenfosforečnanový anión
HPO_4^{2-} hydrogenfosforečnanový anión
PO_4^{3-} fosforečnanový anión (3 x 0,5 b = **1,5 b**)

c) NiP_3 – trifosfid niklu $w(P) = \frac{3 \cdot M_r(P)}{M_r(NiP_3)} = \frac{3 \cdot 30{,}974}{151{,}615} = 0{,}613$

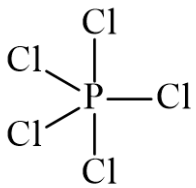
TiP_2 – difosfid titánu $w(P) = \frac{2 \cdot M_r(P)}{M_r(TiP_2)} = \frac{2 \cdot 30{,}974}{109{,}815} = 0{,}564$

MnP – fosfid mangánu $w(P) = \frac{1 \cdot M_r(P)}{M_r(MnP)} = \frac{30{,}974}{85{,}912} = 0{,}361$

Fe_3P – fosfid triželeza $w(P) = \frac{1 \cdot M_r(P)}{M_r(Fe_3P)} = \frac{30{,}974}{198{,}509} = 0{,}156$

(4 x 0,5 b = **2 b**) (4 x 1 b = **4 b**)

d)



(**1 b**)

Hybridný stav atómu fosforu je sp^3d. (**1 b**)

Riešenie úlohy 2 (13 bodov)

a) $P_4O_{10} + 6\ PCl_5 \rightarrow 10\ POCl_3$

Za správny zápis chemickej rovnice **1,5 b** a takisto **1,5 b** za správne určenie stechiometrických koeficientov.

b) $n(POCl_3) = \frac{m(POCl_3)}{M(POCl_3)} = \frac{25{,}0\ \text{g}}{153{,}332\ \text{g·mol}^{-1}} = 0{,}1630$ mol (**1 b**)

$\xi = \frac{n}{\nu} = \frac{0{,}1630\ mol}{10} = 0{,}01630$ mol

$m_{exp}(P_4O_{10}) = n \cdot M = \nu \cdot \xi \cdot M = 1 \cdot 0{,}01630$ mol $\cdot$ 283,886 g mol^{-1} = 4,629 g (**1,5 b**)

$m_{exp}(PCl_5) = n \cdot M = \nu \cdot \xi \cdot M = 6 \cdot 0{,}01630$ mol $\cdot$ 208,239 g mol^{-1} = 20,371 g (**1,5 b**)

$m_{teor}(P_4O_{10}) = \frac{m_{exp}}{\eta} = \frac{4{,}629\ \text{g}}{1-0{,}075} = 5{,}004$ g (**1 b**)

$m_{teor}(PCl_5) = \frac{m_{exp}}{\eta} = \frac{20{,}4\ \text{g}}{1-0{,}075} = 22{,}023$ g (**1 b**)

Výsledky dosiahnuté iným správnym postupom (napr. trojčlenka) sú tiež za plný počet bodov. Prídavok 7,5% hmotnosti pri zohľadňovaní strát je nesprávny postup a body za to neudeľujeme!

c) $n(PCl_5) = \frac{m}{M} = \frac{22{,}023\ \text{g}}{208{,}239\ \text{g·mol}^{-1}} = 0{,}1058$ mol (**1 b**)

$T = 150\ °C + 273{,}15 = 423{,}15$ K (**0,5 b**)

$p = 101325$ Pa (**0,5 b**)

$V(PCl_5) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0{,}1058\ \text{mol} \cdot 8{,}314\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \cdot 423{,}15\ \text{K}}{101325\ \text{Pa}}$

$V(PCl_5) = 3{,}672 \cdot 10^{-3}\ m^3 = 3{,}672\ dm^3$ (**2 b**)

Riešenie úlohy 3 (6 bodov)

a) $\Delta H_s^0 = 1 \cdot \Delta H_f^0(PCl_5(g)) - 1 \cdot \Delta H_f^0(PCl_5(s)) = -321 - (-440) = +119$ kJ·mol^{-1} (**4 b**)

b) Sublimácie je priama skupenská premena z tuhej fázy na plynnú fázu. (**1 b**)

c) Kladné znamienko zmeny entalpie znamená, že proces sublimácie je endotermický dej, sprevádzaný spotrebou tepla, ktoré je potrebné sústave dodať. (**1 b**)

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 57. ročník – školský rok 2020/2021

Školské kolo

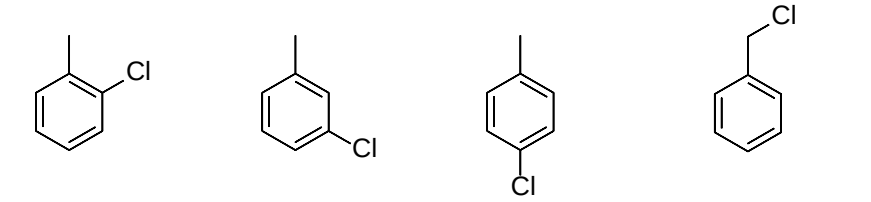
Peter Šramel

Katedra organickej chémie, PriF UK, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 30 bodov

Úloha 1 (7 bodov)

a) 0,5 b za každú správne uvedenú štruktúru zlúčeniny a **0,25 b** za každé správne pomenovanie zlúčeniny **(3 b)**.



1-chlór-2-metyl benzén | 1-chlór-3-metyl benzén | 1-chlór-4-metyl benzén | (chlórmetyl)benzén

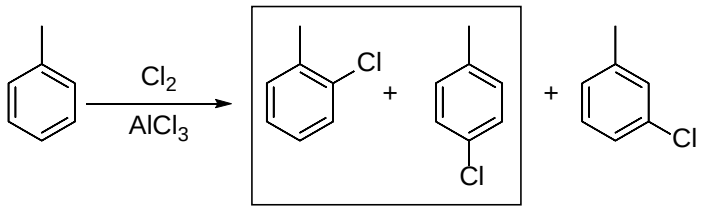
Uznať aj alternatívne semitriviálne (napr. orto-chlórtoluén) alebo skupinové názvy (napr. benzylchlorid).

b) 0,75 b za správne určený typ izomérie **(0,75 b)**.

Ide o konštitučné izoméry.

*V prípade, že by študent nakreslil iba prvé tri z vyššie uvedených zlúčenín, možno udeliť **0,5 b** za odpoveď, že ide o regioizoméry.*

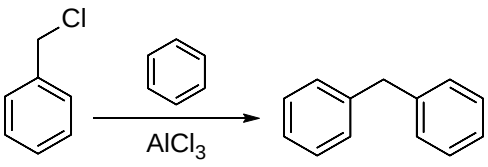
c) 0,5 b za každú správne určenú zlúčeninu; **0,25 b** za správny zápis príslušnej reakčnej schémy (forma zápisu / reakčné podmienky); **0,5 b** za správne určenie preferovaných produktov **(2,25 b)**.



preferované *o*- a *p*-substituované produkty | *m*-substituovaný produkt

Vzhľadom na to, že metylová skupina patrí medzi elektróndonorné substituenty 1. triedy (+I efekt), pri elektrofilnej chlorácii toluénu dominantne vzniká produkt o- a p-substitúcie.

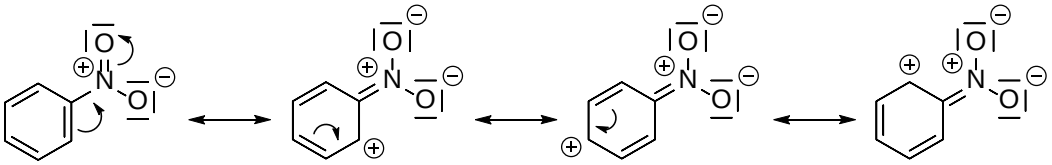
d) 0,5 b za správne určenie danej zlúčeniny; **0,25 b** za správne napísanie príslušnej reakčnej schémy (forma zápisu / reakčné podmienky) a **0,25 b** za správne uvedenú štruktúru difenylmetánu **(1 b)**.



difenylmetán

Úloha 2 (11,75 bodu)

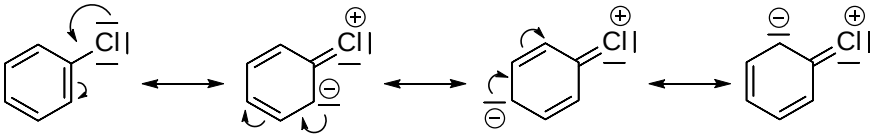
a) 0,5 b za každú správne uvedenú mezomérnu štruktúru (vrátane Lewisovej štruktúry nitrobenzénu); **0,5 b** za správne určenie orientácie aromatickej elektrofilnej substitúcie **(2,5 b)**.



Nitroskupina patrí medzi elektrónakceptorné substituenty 2. triedy (-I a -M efekt). Z vyššie uvedených mezomérnych štruktúr je zrejmé, že vplyvom nitroskupiny dochádza k zníženiu elektrónovej hustoty v polohách *orto* a *para*. Elektrofil sa bude pri aromatickej elektrofilnej substitúcii viazať prednostne do polohy s najvyššou elektrónovou hustotou – do polohy *meta*.

Slovné zdôvodnenie orientácie elektrofilnej aromatickej substitúcie sa nehodnotí.

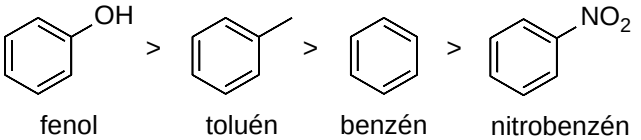
b) 0,5 b za každú správne uvedenú mezomérnu štruktúru (vrátane Lewisovej štruktúry chlórbenzénu); **0,5 b** za správne určenie orientácie aromatickej elektrofilnej substitúcie **(2,5 b)**.



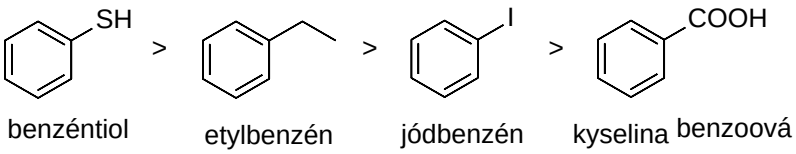
Chlórová skupina patrí medzi substituenty 1. triedy vyznačujúce sa -I a +M efektom. Na rýchlosť aromatickej elektrofilnej substitúcie má vplyv predovšetkým jej -I efekt (reakcie prebiehajú pomalšie ako pri benzéne). Z vyššie uvedených mezomérnych štruktúr chlórbenzénu je zrejmé, že +M efekt chlórovej skupiny vedie k zvýšeniu elektrónovej hustoty v polohách *orto* a *para* z čoho vyplýva, že elektrofil sa bude pri aromatickej elektrofilnej substitúcii viazať práve do týchto polôh.

Slovné zdôvodnenie orientácie elektrofilnej aromatickej substitúcie sa nehodnotí.

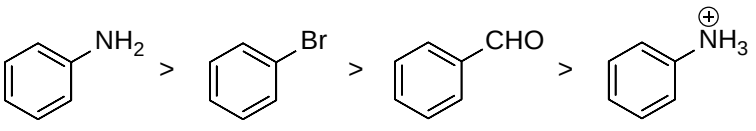
c) 0,25 b za každý správne uvedený štruktúrny vzorec; **1,25 b** za správne zoradenie zlúčenín v rámci každej skupiny (možno udeliť **0,5 b** v prípade, ak dôjde v rámci skupiny k zámene poradia jednej dvojice zlúčenín) **(6,75 b)**.



fenol > toluén > benzén > nitrobenzén



benzéntiol > etylbenzén > jódbenzén > kyselina benzoová

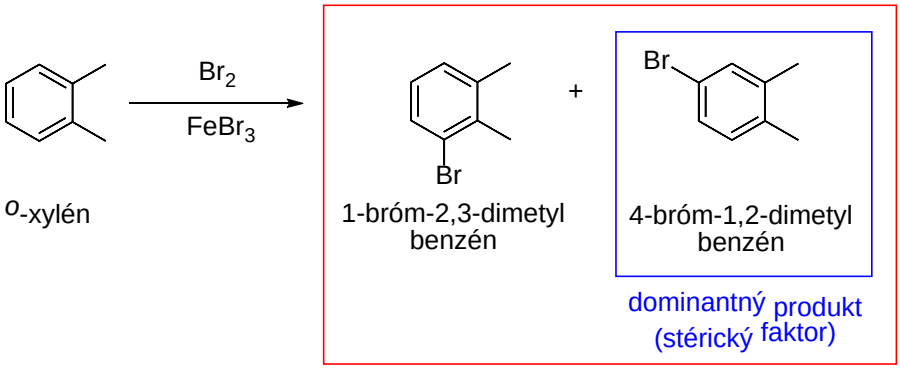


anilín brómbenzén benzaldehyd anilíniový katión

Úloha 3 (7,25 bodu)

a) 0,5 b za každú správne uvedenú štruktúru možného produktu aromatickej elektrofilnej bromácie *o*-, *m*- a *p*-xylénu; **0,25 b** za správne pomenovanie každého z príslušných produktov **(4,5 b)**.

b) 0,25 b za správne napísanie každej reakčnej schémy (forma zápisu / reakčné podmienky); **0,5 b** za správne určenie preferovaného produktu(ov) vzhľadom na elektrónové vlastnosti príslušného xylénu; **0,5 b** za správne určenie dominantného produktu vzhľadom na stérické vlastnosti príslušného xylénu **(2,75 b)**.



o-xylén

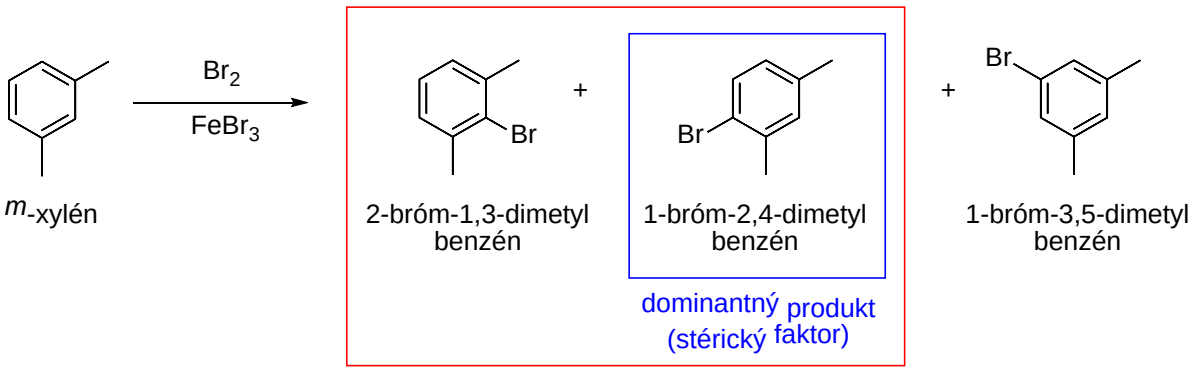
1-bróm-2,3-dimetyl benzén

4-bróm-1,2-dimetyl benzén

dominantný produkt (stérický faktor)

oba produkty sú rovnako preferované (elektrónový faktor)

*Pri aromatickej elektrofilnej bromácii o-xylénu môžu vzniknúť jedine vyššie uvedené dva produkty. Ak študent napíše, že oba produkty sú rovnako preferované, možno udeliť **0,5 b**. Ak vezmeme do úvahy stérický faktor metylových skupín, dominantným produktom bude 4-bróm-1,2-dimetylbenzén.*



m-xylén

2-bróm-1,3-dimetyl benzén

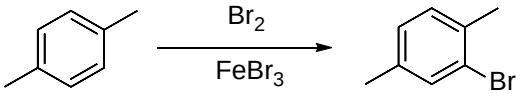
1-bróm-2,4-dimetyl benzén

1-bróm-3,5-dimetyl benzén

dominantný produkt (stérický faktor)

preferované produkty (elektrónový faktor)

Pri aromatickej elektrofilnej bromácii m-xylénu budú, vzhľadom na elektrónové vlastnosti metylových skupín, preferenčne vznikať 2-bróm-1,3-dimetylbenzén a 1-bróm-2,4-dimetylbenzén. Ak vezmeme do úvahy stérický faktor metylových skupín, dominantným produktom bude 1-bróm-2,4-dimetylbenzén.



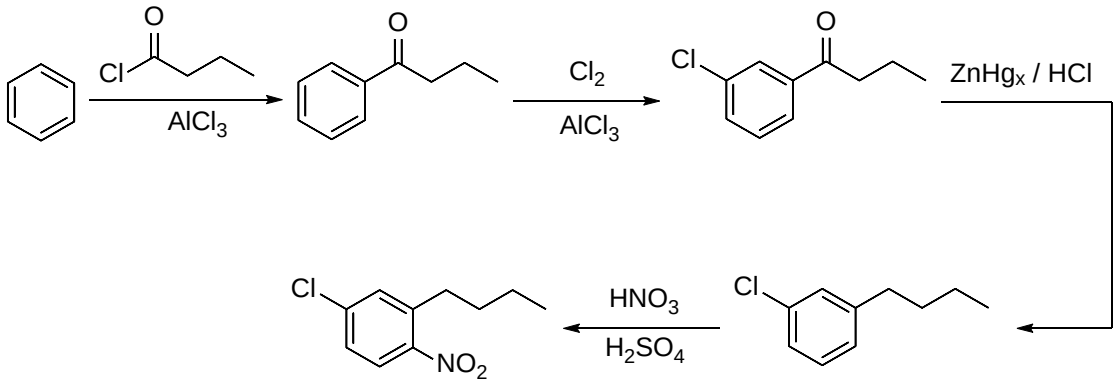
p-xylén

2-bróm-1,4-dimetyl benzén

Pri aromatickej elektrofilnej bromácii p-xylénu môže vzniknúť jedine vyššie uvedený 2-bróm-1,4-dimetylbenzén. Vzhľadom na to, že v tejto reakcii vzniká len jeden produkt, body za určenie preferovaných produktov a dominantného produktu sa body neudeľujú.

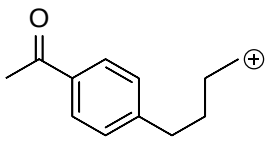
Úloha 4 (4 body)

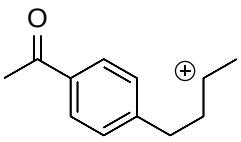
a) 0,75 b za správne uvedený reakčný medzistupeň (**0,25 b** za reakčné podmienky / **0,25 b** za správne poradie / **0,25 b** za štruktúru medziproduktu, resp. produktu) **(3 b)**.



2-butyl-4-chlór-1-nitro benzén

b) 0,5 b za každý správne uvedený katiónový medziprodukt **(1 b)**

A: 

B: 

Autori: RNDr. Martin Vavra, PhD., Mgr. Peter Šramel PhD.

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

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2020.