

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

57. ročník, školský rok 2020/2021

Kategória B

Krajské kolo

SÚŤAŽNÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

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

Krajské kolo

Martin Vavra

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (15 bodov)

- a) Najznámejšia modifikácia fosforu je biely fosfor, ktorá vytvára štvoratómové molekuly v tvare pravidelného tetraédra. Nakreslite tvar molekuly P_4 . (2 b)
- b) Kondenzáciou molekúl H_3PO_4 vznikajú izopoly kyseliny zloženia $H_4P_2O_7$ a $H_5P_3O_{10}$. Systematicky pomenujte tieto kyseliny a schematicky, pomocou štruktúrnych vzorcov, znázornite proces kondenzácie H_3PO_4 do druhého a tretieho stupňa. (5 b)
- c) Fluoroapatit má zloženie $Ca_5(PO_4)_3F$. Systematicky pomenujte túto zlúčeninu a vypočítajte pre ňu hmotnostné zlomky všetkých prvkov. (3 b)
 $M_r(Ca) = 40,078$; $M_r(P) = 30,974$; $M_r(O) = 15,999$; $M_r(F) = 18,998$.
- d) Na rozdiel od plynného skupenstva, tuhý chlorid fosforečný je iónová zlúčenina zložená z katiónu $[PCl_4]^+$ a aniónu $[PCl_6]^-$. Oba tieto ióny pomenujte, nakreslite ich štruktúrne vzorce a uveďte hybridný stav atómov fosforu v týchto iónoch. (5 b)

Úloha 2 (7 bodov)

- a) Pôsobením H_2SO_4 na fluoroapatit získame hnojivo superfosfát, ktorého prípravu môžeme zapísať nasledujúcou chemickou reakciou:



Určte stechiometrické koeficienty uvedenej chemickej reakcie. (2 b)

- b) Vypočítajte hmotnosť všetkých troch produktov reakcie, ktoré môžeme získať rozkladom 100,0 g čistého fluoroapatitu podľa uvedenej reakcie. (3 b)

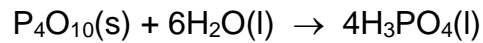
$M_r(Ca) = 40,078$; $M_r(F) = 18,998$; $M_r(P) = 30,974$; $M_r(O) = 15,999$;

$M_r(H) = 1,0079$; $M_r(S) = 32,066$.

- c) Vypočítajte objem 50% H_2SO_4 ($c = 7,113 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), ktorý potrebujeme použiť na rozklad daného množstva fluoroapatitu. (2 b)

Úloha 3 (8 bodov)

- a) Vznik H_3PO_4 v kvapalnom skupenstve vystihuje nasledujúca chemická reakcia:



Štandardné zmeny tvornej entalpie zložiek reakcie uvedené v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sú nasledovné: $\Delta H_f^0(\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})) = -1506$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286$;
 $\Delta H_f^0(\text{H}_3\text{PO}_4(\text{l})) = -1288$.

Vypočítajte zmenu štandardnej reakčnej entalpie ΔH_r^0 danej reakcie. (4 b)

- b) Zistite, koľko tepla sa uvoľní/pohlť pri vzniku 50,0 g kvapalnej H_3PO_4 . (4 b)

$M_r(\text{P}) = 30,974$; $M_r(\text{O}) = 15,999$; $M_r(\text{H}) = 1,0079$.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Krajské kolo

Peter Šramel

Katedra organickej chémie, PriF UK, Univerzita Komenského v Bratislave

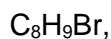
Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (18 bodov)

Navrhnete štruktúry všetkých aromatických zlúčenín, ktoré vyhovujú nižšie uvedeným požiadavkám. Štruktúry príslušných produktov nakreslite a pomenujte.

a) aromatickou elektrofilnou bromáciou zlúčeniny C_8H_{10} možno získať tri možné produkty



b) aromatickou elektrofilnou chloráciou zlúčeniny C_8H_{10} možno získať jediný produkt C_8H_9Cl ,

c) aromatickej elektrofilnou bromáciou zlúčeniny C_9H_{12} možno získať jediný produkt $C_9H_{11}Br$,

d) aromatickou elektrofilnou chloráciou zlúčeniny C_9H_{12} možno získať dva možné produkty $C_9H_{11}Cl$.

Poznámka: Ako pomôcku pri riešení si najprv nakreslite všetky aromatické uhľovodíky so sumárnym vzorcom C_8H_{10} a C_9H_{12} .

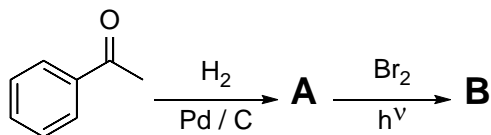
Úloha 2 (2,5 bodu)

Na ktorom aromatickom jadre a do ktorej polohy prednostne prebehne nitrácia 4-bróm-bifenyly (1-bróm-4-fenylbenzénu)? Nakreslite štruktúrny vzorec tejto zlúčeniny a napíšte schému danej reakcie.

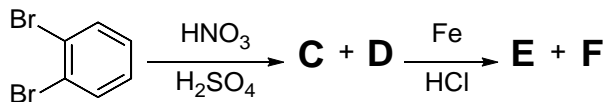
Úloha 3 (6 bodov)

Aký produkt (produkty) bude (budú) preferenčne vznikať v nasledujúcich reakciách? Nakreslite ich štruktúrne vzorce. Uvažujte prevažujúce elektrónové efekty substituentov na benzénovom jadre vo východiskových látkach. Stérické faktory neuvažujte.

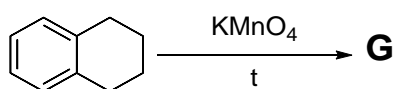
a)



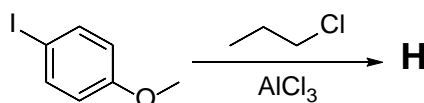
b)



c)



d)

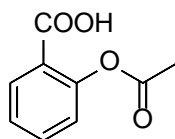


Úloha 4 (3,5 bodu)

Už v dobách Hippokratových, 400 rokov p. n. l., sa vedelo že horúčku možno znížiť žutím brezovej kôry obsahujúcej salicín. V roku 1827 sa zistilo, že zo salicínu, reakciou s vodou a následnou oxidáciou, možno pripraviť kyselinu salicylovú, ktorá je pre zníženie horúčky ešte účinnejšia a navyše tlmí bolesť a pôsobí protizápalovo. Ukázalo sa však aj to, že kyselina salicylová pôsobí pri častom užívaní agresívne na žalúdočné steny. Tento problém bol vyriešený prípravou kyseliny acetylsalicylovej (aspirínu), ktorá dnes predstavuje najznámejšieho zástupcu tzv. skupiny nesteroidných protizápalových liečiv.

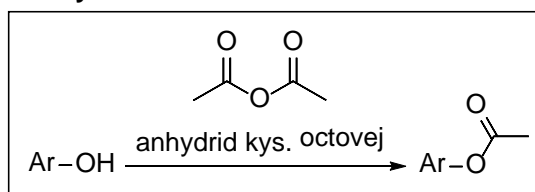
Navrhnete syntézu kyseliny acetylsalicylovej, pričom z organických látok (okrem rozpúšťadiel) máte k dispozícii benzén, metylchlorid a anhydrid kyseliny octovej. V jednom z reakčných krokov použijete acetyláciu.

Predpokladá sa, že izoméry *orto* a *para* je možné oddeliť.



kyselina acetylsalicylová
(aspirín)

Acetylácia



PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Krajské kolo, dištančná forma

Pavel Májek

Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave

Maximálne 20 bodov

Doba riešenia: 45 minút

Experimentálna úloha

Dragendorffovo činidlo (DS) sa používa na kvalitatívny dôkaz prítomnosti alkaloidov v skúmanej vzorke. Ak vzorka obsahuje alkaloidy, tieto reagujú s uvedeným činidlom za vzniku oranžovej až oranžovočervenej zrazeniny. Toto činidlo objavil nemecký farmakológ Johann Georg Noel Dragendorff na univerzite v Tartu a publikoval v *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 1866, **5**, 82-85. Existuje niekoľko modifikácií prípravy DS, kde hlavnými zložkami sú jodid draselný a bizmutitá soľ.

Stanovenie čistoty jodidu draselného použitého na prípravu Dragendorffovho činidla

- o **Vzorka roztoku KI** sa zo skúmavky kvantitatívne preniesla do 100 cm³ (**V_T**) odmernej banky, doplnila sa po značku deionizovanou vodou, premiešala a získal sa **200 krát zriedený roztok potrebný na prípravu činidla** s hmotnostnou koncentráciou: $\rho_T(\text{KI}) = 1,619 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.
- o Na stanovenie sa použilo cca 200 cm³ štandardného roztoku AgNO₃ (L); $c(\text{L}) = 2,0437 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Pracovný postup:

- a) **Príprava roztoku KSCN s koncentráciou $c = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$:** Na prípravu 250 cm³ odmerného roztoku KSCN s koncentráciou $c = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ sa diferencne odvážila podľa vypočítaného množstva KSCN nasledovná hmotnosť – $m(\text{KSCN}) = 0,6144 \text{ g}$, rozpustila sa v kadičke a kvantitatívne preniesla do 250 cm³ odmernej banky. Doplnením po značku deionizovanou vodou a premiešaním sa roztok pripravil na štandardizáciu.

Príprava byrety na titráciu: 25 cm³ byreta sa po premytí deionizovanou vodou a odmerným roztokom KSCN, doplnila odmerným roztokom po značku, čím bola pripravená na odmerné stanovenie.

- b) **Stanovenie presnej koncentrácie roztoku KSCN (R):** Zo zásobného štandardného roztoku AgNO₃ ($c(\text{L}) = 2,0437 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) sa odpipetovalo do troch titračných baniek 25 cm³ roztoku, **V(L)**. Odmerným valcom sa pridalo 5 cm³ 6 mol dm⁻³ HNO₃ a 1 cm³ indikátora síranu železitoamónneho. Titrovalo sa odmerným roztokom rodanidu za stáleho miešania, pričom vznikala jemná biela zrazenina. Keď sa v mieste dopadu kvapky roztoku KSCN začali vytvárať oranžovočervené obláčiky, reakčná zmes sa intenzívne pretrepávala. Titrovalo sa dovtedy, kým oranžovočervená farba roztoku nad zrazeninou sa nezmenila ani po opätovnom pretrepaní. Jednotlivé spotreby titrantu V(R) boli nasledovné: $V_{b1}(\text{R}) = 20,15 \text{ cm}^3$, $V_{b2}(\text{R}) = 20,20 \text{ cm}^3$, $V_{b3}(\text{R}) = 20,20 \text{ cm}^3$ a na výpočet koncentrácie roztoku KSCN v úlohe **P1b** použite priemernú alebo reprezentatívnu hodnotu – **V_b(R)**.

- c) Odmerné stanovenie jodidov podľa Volharda: Do každej z troch titračných baniek sa odpipetovalo 25 cm³ roztoku vzorky. K roztoku vzorky sa pridalo pipetou presne 25 cm³ štandardného roztoku AgNO₃, V(L). Potom sa do titračnej banky odmerným valcom pridalo 5 cm³ 6 mol dm⁻³ HNO₃ a 1 cm³ indikátora NH₄Fe(SO₄)₂. Roztok v banke sa dobre premiešal.

Reakciou nespotrebované množstvo AgNO₃ sa stanoví spätnou titráciou s roztokom KSCN:

Reakčná zmes sa titrovala odmerným roztokom KSCN, pričom vznikala jemná biela zrazenina. Keď sa v mieste dopadu kvapky odmerného roztoku začali vytvárať oranžovočervené obláčiky, reakčnú zmes sa intenzívne pretrepávala. Titrovalo sa dovtedy, kým oranžovočervená farba roztoku nad zrazeninou sa nezmenila ani po opätovnom pretrepaní. Jednotlivé spotreby titrantu V(R) boli nasledovné: V_{c1}(R) = 10,80 cm³, V_{c2}(R) = 10,75 cm³, V_{c3}(R) = 10,80 cm³ a na výpočet v úlohe P1d použite priemernú alebo reprezentatívnu hodnotu – V_c(R).

Úloha P1 (13 bodov)

- a) Vypočítajte teoretickú hmotnosť KSCN, $m(\text{KSCN})_t$, potrebnú na prípravu 250 cm³ 0,025 mol dm⁻³ odmerného roztoku, (1 b); $M(\text{KSCN}) = 97,1807 \text{ g mol}^{-1}$.
- b) (1) napíšte rovnicu štandardizácie KSCN pomocou sekundárneho štandardu AgNO₃, (1 b); (2) vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku KSCN, stanovenú titráciou v pracovnom postupe b), (2 b).
- c) Napíšte rovnice stanovenia jodidov podľa Volharda, (2 b).
- d) Z priemernej alebo reprezentatívnej hodnoty spotreby roztoku KSCN a látkového množstva AgNO₃ vypočítajte: (1) látkové množstvo jodidov vo vzorke, (3 b); (2) hmotnosť KI a jeho hmotnostný zlomok, (2 b); (3) koncentráciu pôvodného roztoku KI potrebného na prípravu DS, (2 b); $M(\text{KI}) = 166,00277 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha P2 (7 bodov)

- a) Napíšte rovnicu rovnováhy medzi tuhou fázou (zrazeninou) M_mB_n a rozpustenou látkou v nasýtenom roztoku; vyjadrite K_s tejto rovnováhy a rozpustnosť látky M_mB_n; (2 b).
- b) Vymenujte hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť málo rozpustných zrazenín; (2 b).
- c) Definujte pojmy: argentometrická titrácia, priama a spätná titrácia, vymenujte látky vhodné na štandardizáciu AgNO₃ a aké látky možno argentometricky stanoviť; (3 b).

Pomôcky: byreta 25 cm³, pipeta 25 cm³, 3 titračné banky 250 cm³, odmerná banka 250 cm³ a 100 cm³, kadičky 250 cm³, 2 ks 75 - 100 cm³ a 50 cm³, odmerný valec 5 cm³, strička, sklenená tyčinka, byretový lievik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

Chemikálie a roztoky: vzorka, roztok KI [R48/25, H372], roztok AgNO₃ (c = 0,02 mol dm⁻³) [R51/53, S61, H315, H319, H410], KSCN [H290, H300, H310, H330, H370, H372, H410], indikátor síran železitoamónny [H290, H314, H318, H330, H341, H370, H372], deionizovaná voda.

Autori: RNDr. Martin Vavra, PhD., Mgr. Peter Šramel PhD., 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 2020.