

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória B

Domáce kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 53. ročník – školský rok 2016/2017

Domáce kolo

Juraj Bujdák

Maximálne 40 bodov Doba riešenia: 60 minút

Úvod

Úlohy budú zamerané na nasledovné okruhy:

1. Chémia zlúčenín bóru. Binárne zlúčeniny bóru. Halogenidy, hydridy, boritany. Objav, spôsoby prípravy a výroby, chemické reakcie bóru. Príprava diboránu a ďalších binárnych zlúčenín bóru.
2. Chémia kobaltu. Elektrónová konfigurácia. Kobaltnaté a kobaltité zlúčeniny. Halogenidy. Chemické reakcie.
3. Chemické výpočty: Výpočet koeficientov redoxných reakcií, stechiometria zlúčenín, zloženie roztokov, výpočet rovnovážnej konštanty, látková bilancia.

Odporúčaná literatúra

Na úspešné riešenie úloh je potrebné si osvojiť základy všeobecnej a anorganickej chémie, najmä kapitol z tematických okruhov. Tie sú v akejkoľvek literatúre zo všeobecnej a anorganickej chémie, napríklad:

1. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganická chemie*. Academia, Praha, 1973.
2. J. Gažo a kol. *Všeobecná a anorganická chémia*. Alfa, Bratislava, 1974.
3. R.B. Heslop, K. Jones, *Anorganická chemie.*, SNTL, Praha 1982.
4. H. Remy, *Anorganická chemie* SNTL, Praha, 1971.
5. Ľ. Ulická, L. Ulický, *Príklady zo všeobecnej a anorganickej chémie*, Alfa, Bratislava 1984.

Úloha 1 (12 b)

Bórax je zlúčenina bóru, ktorá bola známa už od staroveku a dlho sa používala ako jedna zo surovín pri výrobe skla. Názov prvku, ktorý bol objavený neskôr, vychádza práve z názvu tejto zlúčeniny. Pravdepodobne sa príprava bóru prvýkrát podarila už na začiatku 19. storočia niekoľkým chemikom, ku ktorým patrili anglický chemik H.

Davy, a francúzski vedci J. L. Lussac a L. J. Thénard. Avšak pomerne čistý bór pripravil až francúzsky chemik H. Moissan na konci 19. storočia redukciou oxidu boritého kovovým horčíkom.

a. Napíšte rovnicu prípravy bóru redukciou oxidu boritého horčíkom.

Staršia literatúra uvádza sumárny vzorec bóraxu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. V skutočnosti bórax je soľ, ktorá je tvorená dvomi kationmi sodíka, jedným aniónom tetraboritanu a len osem molekúl vody sa podieľa na tvorbe hydrátu soli.

b. Nakreslite štruktúru aniónu tetraboritanu tvoriaceho bórax. Napíšte, aký náboj má tento anión.

c. Napíšte sumárny chemický vzorec bóraxu zohľadňujúci štruktúru aniónu, počet atómov kyslíka a OH skupín a správny počet molekúl vody podieľajúcich sa na tvorbe hydrátu.

d. Pomocou NMR spektroskopie sa zistilo, že anión bóraxu má dva typy atómov bóru, ktoré sa navzájom líšia z hľadiska tvorby väzieb. Popíšte štruktúrne odlišné typy atómov bóru v anióne bóraxu.

e. Pri ktorom z typov atómu bóru sa môžu prejaviť vlastnosti Lewisovej kyseliny? Vysvetlite.

Úloha 2 (14 b)

Pravdepodobne jedno z najväčších a najvýdatnejších nálezísk bóru na svete je baňa Rio Tinto v Kalifornii. Má výdatnú surovinu miestami dosahujúcu obsah až 50 hmotnostných % bóraxu. Predstavuje nálezisko s rozmermi územia 6,5 km a 1,5 km, a s hrúbkou surovínovej vrstvy 50 m.

a. Vypočítajte, koľko ton bóru by malo byť v surovine v tomto nálezisku na základe uvedených rozmerov náleziska. Predpokladajte priemerný obsah 50 hmotnostných % bóraxu a hustotu suroviny 2 g cm^{-3} . Relatívne molekulové a atómové hmotnosti sú:

$M_r(\text{bórax})=381,4$

$A_r(\text{B})=10,81$

b. Priemerné zastúpenie bóru v zemskej kôre je len okolo 9 ppm (jednotka *ppm* značí *parts per million*, čiže jedna milióntina). Vypočítajte, koľko ton zemskej kôry obsahuje v priemere rovnaké množstvo bóru, ako popísané nálezisko bóraxu v Kalifornii.

Úloha 3 (14 b)

Kobalt sa často získava z niklových rúd. V prvom kroku sa pripraví kyslé roztoky síranov alebo chloridov, ktoré slúžia ako východiskové suroviny pre získavanie zlúčenín niklu a kobaltu. Je viacero spôsobov, akými možno izolovať kobalt od niklu. Jedným z nich je vyzrážanie prítomného kobaltu v podobe sulfidu. Iná možnosť je oxidácia kobaltnej soli a následná hydrolýza roztoku. Hydrolýza je vyvolaná zmenou pH, kedy vzniká zrazenina hydroxidu kobaltitého. Ďalším zo spôsobov izolácie kobaltu je využitie iónomeničov pre izoláciu aniónov $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

a. Napíšte rovnicu chemickej reakcie zrážania sulfidu kobaltitého pomocou prebublávania roztoku obsahujúceho kobaltnatú soľ plyným sulfánom. Vyznačte v rovnici skupenstvá reaktantov aj produktov. Vypočítajte, koľko hmotnostných percent kobaltu obsahuje zrazenina sulfidu kobaltitého ak relatívne atómové hmotnosti prvkov sú:

$$A_r(\text{Co}) = 58,9$$

$$A_r(\text{S}) = 32,0$$

b. Aké ióny sa nachádzajú vo vodnom roztoku kobaltnej soli a aké ióny môžu vzniknúť oxidáciou roztoku kobaltnej soli?

c. Vysvetlite, prečo produkt oxidácie kobaltnej soli je veľmi nestabilný a zvyšuje pravdepodobnosť hydrolýzy soli a tým aj vyzrážanie hydroxidu.

d. Pri akej zmene pH možno očakávať zvýšenie hydrolýzy roztokov solí? Napíšte rovnicu hydrolýzy komplexného akvakomplexu iónu kobaltu (produktu oxidácie kobaltnej soli).

e. Pomenujte ión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ a odhadnite tvar iónu.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 53. ročník – školský rok 2016/2017

Domáce kolo

Martin Walko a Matej Žabka

Maximálne 20 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Súťažné úlohy budú v tomto školskom roku zamerané na halogénderiváty alkánov a ich prípravu. Úspešné riešenie úloh si bude vyžadovať znalosti názvoslovia organických zlúčenín a konštitučnej izomérie. Väčšina úloh bude zameraná na prípravu halogénderivátov radikálovou substitučnou halogenáciou alkánov a elektrofilnou adíciou halogénov a halogenovodíkových kyselín na násobné väzby. Je potrebné ovládať mechanizmy týchto reakcií a z nich vyplývajúce dôsledky pre regioselektivitu ich priebehu.

Literatúra

1. P. Zahradník, M. Kollárová: Prehľad chémie 2 (Organická chémia a biochémia), SPN, Bratislava 1997.
2. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: Názvoslovie organických zlúčenín, SPN, Bratislava 2004.
3. P. Zahradník, V. Lisá: Organická chémia I (učebnica pre gymnáziá), SPN Bratislava, 2006.

Úloha 1 (3,0 b)

Napíšte všetky možné produkty (konštitučné izoméry) radikálovej monochlorácie nasledujúcich látok a pomenujte ich:

- a) cyklohexán,
- b) 2,2-dimetylpropán,
- c) 3-etylpentán.

Úloha 2 (3,4 b)

Navrhните, aké činidlá by ste použili a napíšte reakčný mechanizmus prípravy 2-bróm-2-metylbutánu z:

- a) 2-metylbutánu,
- b) 2-metylbut-2-énu.

Úloha 3 (6,6 b)

Existuje päť izomérnych nasýtených acyklických uhľovodíkov **A – E**, ktoré obsahujú v molekule 6 atómov uhlíka.

- Napíšte sumárny vzorec týchto uhľovodíkov.
- Napíšte štruktúrne vzorce a názvy týchto uhľovodíkov.
- Pre rozlíšenie týchto uhľovodíkov ich podrobíte radikálovej chlorácii do prvého stupňa, pričom Vám z každého uhľovodíka **A – E** vzniknú všetky možné mono-chlóorderiváty (berte do úvahy len konštitučné izoméry, nie stereoizoméry). Označte jednotlivé uhľovodíky písmenami **A – E**, ak viete, že:
 - najmenej chlórderivátov vzniklo z uhľovodíka **A** a najviac z uhľovodíka **E**,
 - uhľovodíky **B** a **C** poskytli rovnaký počet chlórderivátov,
 - uhľovodík **C** obsahuje jeden atóm uhlíka, na ktorý pri radikálovej chlorácii nenaväzuje chlór.

Úloha 4 (2,0 b)

Pri radikálovej halogenácii alkánov môže spravidla vzniknúť viac produktov. Napríklad pri chlorácii propánu môže vzniknúť 1-chlópropán a 2-chlópropán. Na to, v akom pomere budú tieto produkty počas reakcie vznikať, majú vplyv dva faktory.

Prvým je počet vodíkov, ktorých substitúciou môže daný izomér vzniknúť, t.j. štatistický faktor. V prípade propánu, môže 1-chlópropán vzniknúť substituovaním ktoréhokoľvek zo šiestich vodíkov metylových skupín a 2-chlópropán substituovaním jedného z dvoch vodíkov metylénovej skupiny. Očakávali by sme teda že v zmesi bude vznikať trikrát (6/2) viac 1-chlópropánu. C–H väzby metylovej skupiny (uhlík ktorej sa označuje aj ako primárny, pretože má len jeden vodík nahradený substituentom) a C–H väzby metylénovej skupiny (uhlík ktorej sa označuje aj ako sekundárny, pretože má dva vodíky nahradené substituentom) však nereagujú rovnako rýchlo.

Druhým faktorom je teda rozdielna reaktivita C–H väzieb na primárnych, sekundárnych a terciárnych uhlíkoch. Preto sa výsledný pomer izomérov líši od pomeru zastúpenia jednotlivých C–H väzieb, ktorých reakciou môžu dané izoméry vzniknúť. Relatívnu reaktivitu jednotlivých C–H väzieb na rôznych typoch uhlíka môžeme jednoducho vyjadriť ako pomer podielu vznikajúceho produktu v zmesi a počtu týchto C–H väzieb:

$$R_i = P_i/N_{Hi}$$

kde R_i je relatívna reaktivita príslušného typu C–H väzby izoméru i , P_i počet dielov izoméru i v zmesi a N_{Hi} počet príslušných C–H väzieb.

- a) Aké percentuálne zastúpenie 1-chlórpropánu by ste očakávali v zmesi po radikálovej monochlorácii propánu, ak by všetky C–H väzby boli rovnako reaktívne?
- b) V skutočnosti sa však pozoruje relatívna reaktivita C–H väzieb na *sekundárnych uhlíkoch* ku *primárnym* 3,6:1.
- Aké bude skutočné percentuálne zastúpenie 1-chlórpropánu v zmesi po radikálovej monochlorácii propánu?

Úloha 5 (5,0 b)

Pri radikálovej bromácii 2-metylbutánu vzniká zmes štyroch rôznych monobromderivátov, ktoré sú konštitučnými izomérmi.

- a) Napíšte štruktúrne vzorce a názvy týchto uhľovodíkov.
- b) Reaktivita C–H väzieb v radikálovej bromácii na sekundárnom uhlíku je 80-krát vyššia a na terciárnom dokonca 1600-krát vyššia ako na primárnom. Vypočítajte percentuálne zastúpenie vznikajúcich monobromderivátov.
- c) Niektoré z týchto bromderivátov je možné pripraviť aj elektrofilnou adíciou HBr na vhodné alkény. Napíšte rovnice všetkých týchto adičných reakcií a pomenujte reagujúce alkény.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 53. ročník – školský rok 2016/17

Domáce kolo

Pavel Májek

Maximálne 40 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Stanovenie koncentrácie odmerného roztoku HCl

Úvod

Acidimetria je titračná metóda na kvantitatívne stanovenie zásaditých látok, kde odmerným činidlom je silná kyselina so známou koncentráciou. Je založená na protolytickej reakcii medzi odmerným činidlom (titrant) a stanovovanou látkou (titrand). Odmerné roztoky anorganických kyselín, ktoré sa pri stanovení používajú, nie sú základné látky, preto sa musia štandardizovať. Indikácia koncového bodu titrácie sa najčastejšie realizuje vhodným vizuálnym indikátorom.

Na úspešné riešenie praktickej časti kategórie B v tomto ročníku CHO je potrebné si naštudovať teóriu protolytických rovnováh, oboznámiť sa so základným pojmovým aparátom titračných stanovení, spôsobe indikácie koncového bodu v acidimetrii a výbere indikátora.

Literatúra

1. J. Kmeťová, M. Skoršepa, P. Mäčko: *Chémia pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Vydavateľstvo Expol Pedagogika, s.r.o., Bratislava, 2012, ISBN 978-80-8091-271-0
2. J. Kmeťová, M. Skoršepa, M. Vydrová: *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Vydavateľstvo Matice slovenskej s.r.o., 2011, ISBN 978-80-8115-042-5
3. <https://cs.wikipedia.org/wiki/Acidimetrie>
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Titration>
5. <http://www.titrations.info/acid-base-titration>
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Acid%E2%80%93base_titration
7. <http://www.titrations.info/acid-base-titration-sodium-hydroxide-and-carbonate>
8. http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html
9. <https://surfstat.anu.edu.au/surfstat-home/tables/t.php>

Poznámka: Informácie na webových stránkach, ktoré sú uvedené v literatúre, boli dostupné ku dňu 25. 11. 2016.

Experimentálna úloha: (28 b)

Príprava 0,05 mol dm⁻³ roztoku Na₂CO₃: Na prípravu 100 cm³ štandardného roztoku Na₂CO₃ s koncentráciou $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ sa diferenčne odváži na analytických váhach vypočítané množstvo bezvodého Na₂CO₃, rozpustí v kadičke a kvantitatívne prenesie do 100 cm³ odmernej banky. Po doplnení po značku deionizovanou vodou a premiešaní vypočítame presnú koncentráciu štandardného roztoku.

Príprava 0,1 mol dm⁻³ roztoku HCl: Zo zásobného roztoku HCl s koncentráciou cca $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ sa odpipetuje 25 cm³ a pripraví sa 250 cm³ odmerného roztoku s koncentráciou približne $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Štandardizácia roztoku HCl

Experiment A

Do troch titračných baniek sa odpipetuje po 20 cm³ 0,05 mol dm⁻³ štandardného roztoku Na₂CO₃, pridá 15 cm³ deionizovanej H₂O a 2 až 3 kvapky indikátora fenolftaleín. Fialový roztok titrujeme s HCl, až do odfarbenia roztoku (zmena farby: fialový – bezfarebný). Zaznamenáme spotrebu odmerného roztoku HCl, V_{ff} do tabuľky, potom pridáme niekoľko kvapiek indikátora metyloranž a titrujeme do zmeny farby indikátora zo žltej na červenú. Po prvej farebnej zmene indikátora roztok opatrne zahrejeme do varu, roztok zbavíme CO₂ a po ochladení znova titrujeme do farebnej zmeny (žltá – červená) – celková spotreba pri titracii, V_t . Spotreba na indikátor metyloranž, $V_{mo} = V_t - V_{ff}$.

Experiment B

Do troch titračných baniek sa odpipetuje po 20 cm³ 0,05 mol dm⁻³ štandardného roztoku Na₂CO₃, pridá 15 cm³ deionizovanej H₂O a 1 až 2 kvapky tieneneho indikátora Tashiro (metylčerveň + metylénová modrá) a titrujeme s HCl až do zmeny farby. Po prvej farebnej zmene indikátora (zelená – ružovofialová) roztok opatrne zahrejeme do varu, roztok zbavíme CO₂ a po ochladení znova titrujeme do farebnej zmeny (zelená – ružovofialová). Spotreba odmerného roztoku HCl, V_{mr} sa zaznamená do tabuľky.

Spracovanie nameraných výsledkov: Z priemernej hodnoty jednotlivých stanovení (i) A: indikátor fenolftaleín a metyloranž, (ii) B: metylčerveň sa vypočíta presná látková koncentrácia odmerného roztoku HCl. Z jednotlivých koncentrácií štandardného roztoku HCl sa potom vypočíta tzv. kumulatívny aritmetický priemer, $\bar{x}$, a jeho 95%-ný interval spoľahlivosti (CI) kalkulačkou alebo v Exceli.

Úloha 1 (2 b)

Štatistické spracovanie výsledkov, výpočet 95%-ného intervalu spoľahlivosti výsledku štandardizácie.

Výpočet CI:

Kalkulačka:
$$CI = \bar{c}_{HCl} \pm t_{\alpha, n} \frac{s}{\sqrt{n}}; \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_{i,HCl} - \bar{c}_{HCl})^2}; \quad n = \text{počet meraní}$$

pre $n = 3: t_{2;0,05} = 4,303, \quad n = 2: t_{1;0,05} = 12,71$

Excel:

priemerné hodnoty koncentrácie HCl sú v bunkách: A1, A2 a A3

kumulatívny aritmetický priemer, $\bar{c}_{HCl}$, v bunke A4 napíšte: =AVERAGE(A1:A3)

smerodajná odchýlka, s v bunke A5 napíšte: =STDEV(A1:A3)

95%-ná hodnota spoľahlivosti, **confidence**

v bunke A6 napíšte: =CONFIDENCE.T(0.05;hodnota s;počet meraní n)

Výpočet 95%-ného intervalu spoľahlivosti:

$$95\text{-ný interval spoľahlivosti, } CI = \bar{c}_{\text{HCl}} \pm \text{confidence}$$

Úloha 2 (2,5 b)

Definujte pojmy: odmerná analýza, titračná krivka, acidobázický indikátor, bod ekvivalencie, koncový bod titrácie.

Úloha 3 (1 b)

Vysvetlite význam disociačnej konštanty kyselín a zásad v acidobázických rovnováhach.

Úloha 4 (2 b)

Čo je funkčná oblasť vizuálneho indikátora. Ako možno vybrať správny acidobázický indikátor.

Úloha 5 (2,5 b)

Napíšte jednotlivé rovnice pri štandardizácii HCl na Na_2CO_3 v experimente A a v experimente B. Vysvetlite, ktorý z použitých indikátorov je najvhodnejší a urobte poradie indikátorov.

Úloha 6 (2 b)

Pri analýze zmesi NaOH a Na_2CO_3 spotreba pri titracii na *metyloranž* bola 30 cm^3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl a pri titracii na *fenolftaleín* 20 cm^3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl. Vypočítajte množstvo NaOH a Na_2CO_3 v mg uvedenej zmesi.

Pomôcky

Experimentálne úlohy A, B:

Byreta 25 cm^3 , pipeta 25 cm^3 , 3 titračné banky 250 cm^3 , odmerná banka 100 cm^3 a 250 cm^3 , kadičky 50 cm^3 a $75 - 100 \text{ cm}^3$, odmerný valec 25 cm^3 , strička, sklenená tyčinka, byretový lievik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

Chemikálie a roztoky

Experimentálna úlohy A, B:

roztok HCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) [H290, H314, H335, S1/2, S26, S45]

Na_2CO_3 p.a. [H319, S22, S26]

Indikátory: metyloranž [R25, S37, S45], Tashiro [H225-H319], fenolftaleín [H341, H350, H361, S45, S53]
deionizovaná voda.

Autori: RNDr. Juraj Bujdák, PhD., Ing. Pavel Májek, PhD., (vedúci autorského kolektívu),
RNDr. Martin Walko, PhD., Mgr. Matej Žabka

Recenzenti: Ing. Lukáš Pogány, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., doc. Ing. Jana Sádecká, PhD.

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2016