

**SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY**

---

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**53. ročník, školský rok 2016/2017**

**Kategória B**

**Krajské kolo**

**TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY**

# ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

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

## Krajské kolo

Juraj Bujdák

Maximálne 40 bodov  
Doba riešenia: 60 minút

### Úloha 1 (15 b)

Halogenidy borité a ich vlastnosti sú zhrnuté v nasledovnej tabuľke:

|                                                     | BF <sub>3</sub> | BCl <sub>3</sub> | BBr <sub>3</sub> | BI <sub>3</sub> |
|-----------------------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| <i>t.t.</i> , (K)                                   | 146             | 166              | 227              | 323             |
| <i>t.v.</i> , (K)                                   | 173             | 286              | 364              | 483             |
| <i>r</i> (B-X), (pm)                                | 130             | 175              | 187              | 210             |
| $\Delta H_f^\circ$ (298 K), (kJ mol <sup>-1</sup> ) | (- 1123)        | (- 408)          | (- 208)          | > 0             |
| <i>E</i> (B-X), (kJ mol <sup>-1</sup> )             | 646             | 444              | 368              | 267             |

*t.t.*, *t.v.* označujú teplotu topenia a varu (v Kelvinoch), *r*(B-X) je dĺžka väzby medzi atómami bóru a halogénu v pm,  $\Delta H_f^\circ$  je štandardná tvorná entalpia halogenidov a *E*(B-X) vyjadruje energiu väzby, obe v kJ mol<sup>-1</sup>.

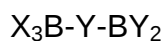
**a.** Dva z halogenidov sú za normálnych podmienok (25 °C) plynné látky, jeden je prchavá kvapalina a jeden tuhá látka. Uvedte, ktoré halogenidy borité sú plyny, ktorý je kvapalina a ktorý tuhá látka.

**b.** Uhol medzi susednými väzbami B-X je v prípade všetkých halogenidov rovnaký a vyplýva z hybridizácie valenčných orbitálov. Uvedte typ hybridizácie a hodnotu väzbového uhla.

**c.** Zvláštnosťou halogenidov boritých sú pomerne vysoké energie väzieb B-X (X je atóm halogénu). Vysoké energie väzieb a skracovanie väzbovej dĺžky B-X (pozrite hodnoty v tabuľke) naznačujú čiastkový podiel  $\pi$  väzby medzi atómami bóru a halogénu. Pokúste sa vysvetliť vznik takejto  $\pi$  väzby medzi atómom bóru a atómom halogénu na základe valenčnej elektrónovej konfigurácie bóru.

**d.** Dva z halogenidov sú relatívne menej stabilné a rozkladajú sa pri zvýšenej teplote, pričom sa uvoľňuje príslušný halogén. Na základe hodnôt z tabuľky odhadnite najmenej stabilný halogenid boritý a zdôvodnite.

Zo zmesi halogenidov  $BX_3$  a  $BY_3$  veľmi rýchlo vznikajú zmiešané halogenidy  $BX_2Y$  a  $BXY_2$ , až kým sa neustáli rovnováha s určitým množstvom všetkých štyroch zlúčenín:  $BX_3$ ,  $BY_3$ ,  $BX_2Y$  a  $BXY_2$ . Podvojný halogenidy pravdepodobne vznikajú z prechodových stavov, ktoré možno odvodiť z dimérov molekúl (tzv. aduktov), pričom prechodne vznikajú štyri väzby na atóme bóru. Príkladom môže byť adukt  $BX_3 \cdot BY_3$  z molekúl  $BX_3$  a  $BY_3$  ktorého molekula by mohla mať konštitúciu:



**e.** Podvojný halogenidy  $BX_2Y$  a  $BXY_2$  sa z takejto zmesi nedajú izolovať v čistom stave. Vysvetlite prečo.

Podobné adukty vznikajú aj reakciou alkoholov a halogenidov boritých, všeobecne popísaných chemickým vzorcom  $ROH \cdot BX_3$ .

R = alkyl, X = halogén.

**f.** Popíšte, ako sa mení väzbovosť, hybridizácia a geometria na atóme bóru pri vzniku aduktu typu  $ROH \cdot BX_3$ .

Adukt typu  $ROH \cdot BF_3$  je pomerne stabilný vzhľadom na silnú B-F väzbu. Na druhej strane reakcia molekuly  $BCl_3$  s jednou molekulou metanolu vedie k aduktu, ktorý sa pomerne rýchlo rozkladá, pričom sa uvoľňuje molekula chlorovodíka.

**g.** Napíšte rovnicu chemickej reakcie rozkladu aduktu, ktorý vznikol z molekuly metanolu a chloridu boritého.

Vznikajúci produkt rozkladu aduktu môže viazať druhú molekulu metanolu, za čím nasleduje uvoľnenie ďalšej molekuly chlorovodíka v druhom stupni reakcie. Reakcia s rovnakým mechanizmom môže pokračovať a týmto mechanizmom prebiehať spolu v troch stupňoch.

**h.** Napíšte konečný produkt reakcie molekuly chloridu boritého s tromi molekulami metanolu (po uvoľnení troch molekúl chlorovodíka).

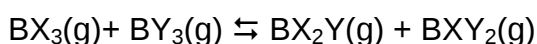
## Úloha 2 (14 b)

Plynná zmes halogenidov  $BX_3$  a  $BY_3$  (pričom X, Y reprezentujú halogénové prvky) vznikla zmiešaním čistých plynov s rovnakými koncentráciami resp. rovnakými parciálnymi tlakmi v pomere rovnakých objemov:

$$V(BX_3) : V(BY_3) = 1 : 1$$

Pomocou spektrálnych metód sa zistilo, že po ustálení rovnováhy sa premenilo 30 % látkového množstva  $BX_3$  na  $BX_2Y$ .

a. Vypočítajte rovnovážnu konštantu určenú rovnovážnym stavom za predpokladu, že sa plyny správajú ako ideálne. Vychádzajte z chemickej reakcie:



*Poznámka:* Rovnovážnu konštantu možno získať pomocou koncentrácií, alebo vzhľadom na stechiometriu možno vychádzať aj z bilancie látkových množstiev *pred a po reakcii*.

b. Menil sa tlak sústavy s reakciou, ak sústava bola uzavretá v nádobe s konštantným objemom? Vysvetlite.

## Úloha 3 (11 b)

a. Kobalt tvorí s halogénmi binárne zlúčeniny, ktoré možno vyjadriť vzorcom  $CoX_2$ . Fluór je jediný z halogénov tvoriaci aj binárnu zlúčeninu so stechiometriou  $CoF_3$ . Vysvetlite, prečo práve fluór tvorí takýto typ zlúčeniny.

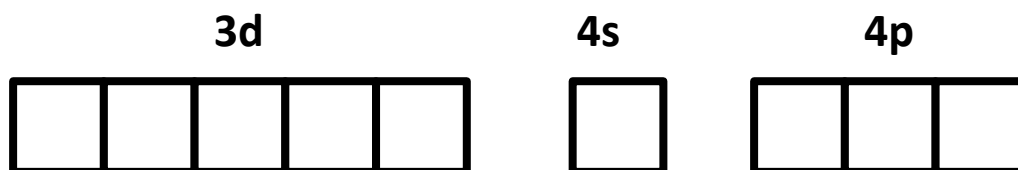
b. Vysvetlite aké redoxné vlastnosti predpokladáte pre  $CoF_3$ .

Pomocou hmotnostnej spektroskopie sa dokonca podarilo v plynnej fáze identifikovať nestabilnú plynnú zlúčeninu so zložením:  $CoF_4$ .

c. Napíšte oxidačné číslo kobaltu v  $CoF_4$ .

d. Akú elektrónovú konfiguráciu má kobalt vo forme prvku a akú v molekulách  $CoF_2$ ,  $CoF_3$ ,  $CoF_4$ ?

e. Vázby Co-F v molekule  $\text{CoF}_4$  možno popísať ako koordinačné väzby medzi prázdnyimi orbitálmi kationu kobaltu (vyššie  $s$  a  $p$  orbitály) a voľnými elektrónovými párami fluoridových ligandov. Pomocou šípiek naznačte zaplnenie  $d$  orbitálov atómu kobaltu elektrónmi, ktorých počet vyplýva z elektrónovej konfigurácie kobaltu v  $\text{CoF}_4$ . Rovnakým spôsobom naznačte zaplnenie prázdnych orbitálov kobaltu voľnými elektrónovými párami (pochádzajúcich z fluoridových ligandov). Napíšte typ hybridizácie valenčných orbitálov a odhadnite tvar polyédra.



## ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

### Krajské kolo

**Martin Walko a Matej Žabka**

Maximálne 20 bodov

Doba riešenia: 60 minút

#### Úloha 1 (11,5 b)

Existujú práve štyri izoméne nasýtené monocyklické uhľovodíky, ktoré majú v molekule 7 atómov uhlíka a zároveň obsahujú cyklopentánový kruh.

- Napíšte sumárny vzorec týchto uhľovodíkov.
- Napíšte štruktúrne vzorce a názvy týchto uhľovodíkov.
- Ku každému uhľovodíku napíšte štruktúrne vzorce všetkých možných mono-brómderivátov, ktoré môžu vzniknúť pri jeho radikálovej bromácii.
- Niektoré z týchto brómderivátov je možné pripraviť aj elektrofilnou adíciou HBr na vhodné alkény. Napíšte vzorce tých brómderivátov, ktoré vzniknú ako jediný produkt pri elektrofilnej adícii HBr na vhodný východiskový alkén. Uveďte vzorec príslušného alkénu.
- Napíšte vzorce tých brómderivátov, ktoré sa nedajú pripraviť elektrofilnou adíciou HBr na alkén.

*Poznámka:* pri riešení úlohy 1d) a 1e) použite pravidlo Markovnikova.

#### Úloha 2 (2 b)

Pri elektrofilnej adícii HBr na alkény kyselina bromovodíková disociuje na dve častice. Pre každú časticu uveďte jej náboj, či je to elektrofil alebo nukleofil a počet elektrónov vo valenčnej sfére.

#### Úloha 3 (2 b)

Máme zmes, v ktorej je po jednom móle z každého z možných konštitučných izomérov butánu. Napíšte vzorce dvoch hlavných zložiek zmesi po:

- substitučnej radikálovej reakcii s jedným molom brómu,
- substitučnej radikálovej reakcii s dvoma molmi brómu.

#### Úloha 4 (4,5 b)

Pri radikálovej chlorácii metylcyklohexánu vzniká zmes konštitučných izomérov ako produktov chlorácie do prvého stupňa.

- a) Napište vzorce všetkých konštitučných izomérov produktov monochlorácie metylcyklohexánu a pomenujte ich.
- b) Vypočítajte ich percentuálne zastúpenie v zmesi, ak relatívna reaktivita C–H väzieb na primárnom : sekundárnom : terciárnom uhlíku je 1 : 4 : 5.

## PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Krajské kolo

**Pavel Májek**

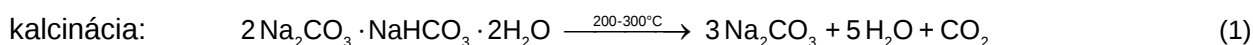
Maximálne 40 bodov

Doba riešenia: 135 minút

### Experimentálna úloha (28 bodov)

Z minerálu 'trona', ktorý v prírode obsahuje 80 – 95 % dihydrátu hydrogénuhličitanu - uhličitanu trisodného,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 226,0256 \text{ g mol}^{-1}$ ), sa vyrába  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Analyzujte rozomletú vzorku tohto minerálu pripraveného na kalcináciu, stanovte obsah  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$  a určite minimálnu čistotu minerálu trona.



### Stanovenie obsahu $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a $\text{NaHCO}_3$ vo vzorke minerálu

*Pracovný postup:*

Zo zásobného štandardného roztoku HCl s presnou koncentráciou sa na stanovenie uhličitanu a hydrouhličitanu sodného odoberie do kadičky cca  $150 \text{ cm}^3$  roztoku.

Zo vzorky minerálu trona sa odváži presne 2,5 g, rozpustí vo vode, potom sa z kadičky kvantitatívne prenesie do  $250 \text{ cm}^3$  odmernej banky a doplní sa po značku deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zo zásobného roztoku vzorky sa do troch titračných baniek odpipetuje po  $20,0 \text{ cm}^3$ , pridá sa  $15 \text{ cm}^3$  deionizovanej  $\text{H}_2\text{O}$  a 2 až 3 kvapky indikátora fenolftaleín (ff). Fialový roztok titrujeme so štandardným roztokom HCl, až do odfarbenia roztoku; zmena farby: fialový – bezfarebný, spotreba  $V_{\text{ff}}$ . Potom sa pridá niekoľko kvapiek indikátora metyloranž a titrujeme do zmeny farby indikátora zo žltej na červenú. Po prvej farebnej zmene indikátora roztok opatrne zahrejeme do varu, čím sa roztok zbaví  $\text{CO}_2$  a po ochladení znova dotitrujeme do farebnej zmeny žltá – červená, celková spotreba pri titracii,  $V_{\text{t}}$ . Spotreba na indikátor metyloranž,  $V_{\text{mo}} = V_{\text{t}} - V_{\text{ff}}$ .

Z jednotlivých titrácií na indikátory ff a mo sa zistí priemerná spotreba štandardného roztoku HCl,  $\bar{V}_{\text{ff}}$  a  $\bar{V}_{\text{mo}}$  a vypočíta sa celkový obsah  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$  v % (m/m) vo vzorke minerálu trona ako i jeho minimálna čistota.

### Úloha 1 (2 b)

Vplyvom ovzdušia sa ekvimolárny pomer látok  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$  v mineráli trona mení. Napíšte chemickú reakciu tohto pôsobenia a ako to ovplyvní výpočet minimálnej čistoty minerálu.

### Úloha 2 (5 b)

Navrhните iný postup stanovenia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vedľa  $\text{NaHCO}_3$  acidimetricky, kde titrantom bude HCl:

(1) reakcie – označte spotreby jednotlivých krokov, (2) indikátory a (3) výpočet látkového množstva  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$ .

### Úloha 3 (2 b)

Prečo je potrebné aby roztok pri titracii na metyloranž neobsahoval  $\text{CO}_2$ . Navrhните iný postup, ako sa zbaviť rozpusteného  $\text{CO}_2$ .

### Úloha 4 (1 b)

Prečo sa titrovaný roztok po povarení musí ochladiť.

### Úloha 5 (1 b)

Vysvetlite, prečo je potrebné stanovenie zopakovať.

### Úloha 6 (1 b)

Prečo pri výpočte použijeme priemernú hodnotu spotreby titračného činidla.

### Pomôcky

Byreta 25 cm<sup>3</sup>, pipeta 25 cm<sup>3</sup>, 3 titračné banky 250 cm<sup>3</sup>, odmerná banka 100 cm<sup>3</sup> a 250 cm<sup>3</sup>, kadičky 50 cm<sup>3</sup> a 75 - 100 cm<sup>3</sup>, odmerný valec 25 cm<sup>3</sup>, strička, sklenená tyčinka, byretový lievik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

### Chemikálie a roztoky

roztok HCl ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) [H290, H314, H335, S1/2, S26, S45],

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a. [H319, S22, S26],

indikátory: metyloranž [R25, S37, S45], 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