

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/2019

Kategória B

Domáce kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Domáce kolo

doc. RNDr. Juraj Bujdák, DrSc.

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, PRIF UK, Bratislava

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Úvod

Úlohy budú zamerané na nasledovné okruhy:

- Voda a jej základné chemické a fyzikálno-chemické vlastnosti, autoprotolýza, protolytické vlastnosti.
- Skupenstvá, skupenské premeny, medzimolekulové interakcie a väzby medzi molekulami.
- Termochémia, najmä z hľadiska premeny skupenstiev, molárne entalpie, teplo.
- Chemické výpočty, molárna hmotnosť, hustota kvapalín, stavová rovnica ideálneho plynu.

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:

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

Úloha 1 (16 b)

Pri premene vody z kvapalného skupenstva na ľad sa uvoľňuje značné množstvo tepla. Toto teplo využívajú poľnohospodári pri ochrane rastlín v období jarných mrazov. Postrekom rastlín výdatným množstvom vody vzniká na rastlinách ľad a uvoľnené teplo zabráni poškodeniu rastlín mrazom.

a) Napíšte hlavné rozdiely medzi vodou vo forme kvapaliny a vo forme ľadu. Popíšte ich z hľadiska štruktúry a interakcií molekúl tvoriacich dané skupenstvo.

b) Aký typ väzby sa vyskytuje medzi molekulami vody? Porovnajte energiu tejto väzby s van der Waalsovými a kovalentnými väzbami.

c) Naznačte schematicky vznik tejto väzby medzi dvomi molekulami vody pomocou štruktúrnych vzorcov molekúl vody.

d) Porovnajte hustotu kvapalného a tuhého skupenstva vody a aký má význam tento rozdiel pre vodné organizmy.

e) Množstvo tepla, ktoré sa uvoľní pri premene 1 molu kvapalnej vody na ľad pri teplote $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je $6,01\text{ kJ}$. Vypočítajte, aké množstvo tepla by sa uvoľnilo pri vymrznutí 100 litrov vody. Predpokladajte približnú hustotu vody 1000 kg m^{-3} , a molárna hmotnosť $18,02\text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 2 (14 b)

a) Ďalším spôsobom, ako zabrániť poškodeniu rastlín mrazom, je získanie tepla horením palív. Príkladom môže byť horenie oktánu. Napíšte rovnicu horenia 1 molu oktánu (reakcie oktánu so vzdušným kyslíkom), pričom horením vzniká plynný oxid uhličitý a kvapalná voda. V rovnici chemickej reakcie vyznačte skupenské stavy látok. Poznámka: Aby rovnica zodpovedala reakcii jedného molu oktánu, je možné použiť nie len celé čísla pre stechiometrické koeficienty ostatných látok.

b) Aké teplo sa uvoľní spálením 1 litra oktánu? Vychádzajte zo skutočnosti, že spálením 1 molu oktánu sa uvoľní 5460 kJ tepla, ak reakcia prebieha spôsobom, že vzniká oxid uhličitý a kvapalná voda. Molárna hmotnosť oktánu je $114,23\text{ g mol}^{-1}$. Hustota kvapalného oktánu je $0,703\text{ g cm}^{-3}$.

c) Pri spaľovaní oktánu vzniká kvapalná voda, ktorá pri vymrznutí uvoľňuje ďalšie teplo. Vypočítajte, koľko ďalšieho tepla sa môže uvoľniť pri vymrznutí kvapalnej vody, ktorá vzniká spálením 1 litra oktánu. Množstvo tepla, ktoré sa uvoľní pri premene 1 molu kvapalnej vody na ľad je $6,01\text{ kJ}$.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Domáce kolo

Dušan Bortňák

Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie FCHPT STU

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Súťažné úlohy v tomto školskom roku budú zamerané na aromaticitu uhľovodíkov a ich derivátov podľa Hückelových podmienok a na základné reakcie a vlastnosti aromatických zlúčenín (elektrofilné aromatické substitučné reakcie: halogenácie, nitrácie a sulfonácie, indukčný a mezomérny efekt substituentov na aromatickom jadre a jeho vplyv na rýchlosť (reaktivitu) a regioselektivitu substitučných elektrofilných reakcií rôzne substituovaných aromatických zlúčenín). Pre úspešné riešenie úloh sa vyžaduje znalosť názvoslovia organických zlúčenín.

Literatúra

1. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN, Bratislava 2004.
2. P. Záhradník, V. Lisá: *Organická chémia I (učebnica pre gymnáziá)*, SPN, Bratislava 2006.
3. P. Záhradník M. Kollárová: *Prehľad chémie 2*, SPN, Bratislava 1996.

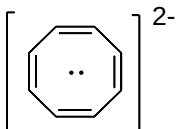
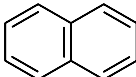
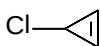
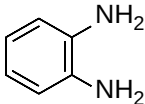
Úloha 1 (7,6 b)

Na posúdenie toho, či je cyklická zlúčenina aromatická, sa používajú tzv. Hückelove podmienky aromaticity, ktoré môžeme zhrnúť do týchto bodov:

- cyklus tejto zlúčeniny musí byť planárny,
- na každom atóme cyklu musí obsahovať orbitál, ktorý sa môže zapojiť do konjugácie (bočným prekryvom orbitálu, spravidla p orbitál),
- v týchto orbitáloch zlúčenina musí obsahovať $4n+2$ π -elektrónov (aj vrátane neväzbových elektrónových párov na atóme uhlíka alebo heteroatóme), kde n je nezáporné celé číslo.

Doplňte nasledujúcu tabuľku:

- zlúčeniny pomenujte,
- uvedte počet ich π -elektrónov (vrátane voľných elektrónových párov)
- vyznačte, či zlúčenina alebo častica spĺňa Hückelove podmienky aromaticity (spĺňa / nespĺňa).

Štruktúrny vzorec	Názov	Počet π -elektrónov	Splnenie Hückelových podmienok aromaticity
	cyklopentadiénový katión (cyklopenta-2,4-dién-1-ýlium)		
	cyklooktatetraénový dianión		
			
	cyklopentadiénový anión (cyklopenta-2,4-dién-1-id)		
	cyklopentadiénový radikál (cyklopenta-2,4-dién-1-yl)		
			
			
			

Úloha 2 (10,4 b)

Substituenty na aromatickom jadre môžeme rozdeliť na:

- substituenty s elektrónodonornými vlastnosťami (*electron donating groups*, EDG)
- substituenty s elektrónakceptornými vlastnosťami (*electron withdrawing groups*, EWG)

Alkylové, resp. arylové skupiny sú substituenty so slabým elektrónodonorným charakterom, napríklad metylová skupina v toluéne. Pre tieto substituenty je charakteristický slabý kladný indukčný efekt a v prípade arylových skupín slabý kladný mezomérny efekt. Substituenty, ktorých priamo viazaný atóm Y (napríklad dusík, kyslík alebo síru, nie však halogény) má voľný elektrónový pár(y) alebo parciálny záporný náboj alebo záporný náboj, majú elektrónodonorný charakter. Príkladom takýchto derivátov je anilín, fenol, benzéntiol, fenolát). Vzhľadom na elektronegativitu týchto atómov majú zvyčajne slabý záporný indukčný efekt (ktorý je v *para*-polohe už praktický zanedbateľný) a kladný mezomérny efekt (ktorý sa prejavuje v *orto*- a *para*-polohách). Všetky elektrónodonorné substituenty na benzénovom jadre orientujú elektrofilnú aromatickú substitúciu (S_EAr) do polohy 2 (*orto*) a 4 (*para*). Elektrofilná substitúcia na takýchto derivátoch bude prebiehať rýchlejšie oproti nesubstituovanému benzénu, resp. takýto substituent má aktivačný účinok pre S_EAr .

Substituenty, ktorých priamo viazaný atóm Y na aromatickom jadre je halogén, síce orientujú S_EAr do *orto*- a *para*-polôh (v dôsledku kladného mezomérneho efektu) ale vzhľadom na silne záporný indukčný efekt (celkovo prevažujúci nad mezomérnym), halogény možno považovať za elektrónakceptorné skupiny a teda elektrofilná substitúcia bude prebiehať ťažšie ako na nesubstituovanom benzéne. Napríklad chlórbenzén.

Substituenty, ktorých priamo viazaný atóm Y na aromatickom nesie parciálne kladný, resp kladný náboj možno považovať za elektrónakceptorné skupiny, ktoré orientujú ďalšiu elektrofilnú substitúciu do polohy 3 (*meta*) polohy. To pretože ich záporný mezomérny efekt sa najmenej prejavuje v polohe *meta*. Elektrofilná substitúcia na nich bude prebiehať ťažšie než na nesubstituovanom benzéne. Sú to najčastejšie substituenty, ktorých atóm priamo viazaný na aromatické jadro je viazaný násobnou

väzbou k elektronegatívnejšiemu atómu, napr. karbonylová skupina aldehydov a ketónov ($-\text{CO}-\text{R}$), karboxylová skupina a jej deriváty ($-\text{CO}-\text{Y}$), nitroskupina ($-\text{NO}_2$), sulfoskupina ($-\text{SO}_3\text{H}$).

Doplňte nasledujúcu tabuľku:

- a)** napíšte štruktúrny vzorec z názvu uvedeného v tabuľke,
- b)** uveďte, či elektrofilná aromatická substitúcia na týchto zlúčeninách prebehne ľahšie (napíšte aktivuje) alebo ťažšie ako na nesubstituovanom benzéne (napíšte deaktivuje),
- c)** napíšte polohu (polohy), do ktorej daná skupina orientuje vstup ďalšieho substituenta pri elektrofilnej substitučnej reakcii (napíšte *o*- a *p*- alebo *m*-).

Názov	Štruktúrny vzorec	Aktivačný resp. deaktivujúci účinok substituenta	Orientácia pri $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ daným substituentom do polohy (polôh)
nitrobenzén			
chlórbenzén			
fluórbenzén			
fenol			
kyselina benzénsulfónová			
anilín			
1-fenyletán-1-ón (acetofenón)			
kyselina benzenkarboxylová			

Úloha 3 (4,8 b)

Elektrofilnou chloráciou 1,4-dimetylbenzénu do prvého stupňa vzniká len jeden produkt, 2-chlór-1,4-dimetylbenzén.

Napíšte štruktúrne vzorce všetkých štyroch alkylderivátov benzénu so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{14}$, pri ktorých substituálnou elektrofilnou monochloráciou môže vzniknúť iba jeden produkt. Napíšte štruktúrne vzorce týchto produktov chlorácie. Všetky zlúčeniny pomenujte.

Úloha 4 (7,2 b)

Regioselektivita elektrofilných aromatických substitučných reakcií je riadená elektrónovými a priestorovými efektami substituentov, ktoré sú už naviazané na aromatické jadro. V prípade, ak sa na aromatickom jadre nachádza viacero substituentov, ďalšia elektrofilná substitúcia je zvyčajne riadená aktivujúcim, resp. viac aktivujúcim substituentom, prípadne súladom orientujúceho účinku viacerých substituentov (ak je táto poloha voľná a nie je stéricky bránená).

Príklad 1: butylová skupina v butylbenzéne s kladným indukčným efektom orientuje ďalšiu substitúciu do polohy *orto* a *para*, ale vzhľadom na objemnosť butylovej skupiny bude majoritný *para*-substituovaný produkt.

Príklad 2: aminoskupina v 2,5-dinitroanilíne s kladným mezomérnym efektom orientuje ďalšiu substitúciu do polohy 2 (tá je obsadená), 4 a 6; nitroskupina v polohe 2 so záporným mezomérnym efektom orientuje ďalšiu substitúciu do polohy 4 a 6 (do polôh *meta* voči nej); nitroskupina v polohe 5 orientuje do polohy 1 (tá je obsadená) a do polohy 3. Rozhodujúci bude orientujúci efekt aminoskupiny, podporený nitroskupinou v polohe 2, teda orientácia ďalšej substitúcie do polôh 4 a 6. Prevládať bude produkt ďalšej substitúcie do polohy 4, pretože poloha 4 je menej stéricky bránená.

Na naftaléne prebieha najľahšie substitúcia do polôh α (poloha 1, 4, 5 alebo 8), v prípade substituovaného naftalénu na jadre s vyššou elektrónovou hustotou v súlade s orientujúcim účinkom substituenta, na antracéne a fenantréne najľahšie do polôh 9 a 10.

Napište hlavné produkty reakcie jednotlivých aromatických zlúčenín s brómom v prítomnosti bromidu hlinitého ako Lewisovej kyseliny.

Doplňte nasledujúcu tabuľku:

Štruktúra	Názov	Štruktúra hlavného produktu reakcie s $\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3$	Názov
	nitrobenzén		
	fenantrén		
	1,3-dibutoxybenzén		
	1,2-dietoxybenzén		
	1,4-dietoxybenzén		
	antracén		
	nitril kyseliny benzénkarboxylovej		
	metylester kyseliny 2-(dimetylamino)- benzénkarboxylovej		
	2-metoxynaftalén		

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 55. ročník – školský rok 2018/19

Domáce kolo

Pavel Májek

Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave

Maximálne 40 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Stanovenie koncentrácie odmerného roztoku Na₂EDTA

Úvod

Na úspešné riešenie praktickej časti kategórie B v päťdesiatom piatom ročníku CHO je potrebné si naštudovať komplexometrické rovnováhy a titrácie. Zamerať sa najmä na chelatometriu, jednotlivé typy titrácií, indikáciu koncového bodu titrácie, vplyv pH a využitie maskovania pri stanovení látok.

Napriek tomu, že disodná soľ kyseliny etyléndiaminotetraoctovej (Na₂EDTA) p.a. dosahuje čistotu základnej látky, v mnohých prípadoch je potrebné odmerný roztok Na₂EDTA štandardizovať.

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. A. Sirota, E. Adamkovič, Názvoslovie anorganických látok, Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Prvé vydanie 2003, ISBN 80-10-00006-X
3. http://pdf.truni.sk/download?kch/prilohy/LabCv_AnalCh.pdf
4. http://pdf.truni.sk/download?kch/prilohy/prezentaciaCHO_2.pdf
5. <http://pdf.truni.sk/download?e-skripta/analchem.pdf>
6. www.titrations.info/complexometric-titration-end-point-detection
7. <http://pdf.truni.sk/download?e-skripta/analchem.pdf>
8. <https://slideplayer.com/slide/11539404/>
9. www.iuventa.sk/files/documents/5_icho/past%20competition%20tasks/volume3-icho41-45.pdf, str. 1268
10. www.chtf.stuba.sk/kalch/education/Praktikum-kvantita.pdf

Poznámka: Informácie na webových stránkach, ktoré sú uvedené v literatúre, boli dostupné ku dňu 2. 11. 2018.

Experimentálna úloha: (28 b)

Príprava 100 cm³ 0,02 mol dm⁻³ odmerného roztoku chelatonu 3: Zo zásobného roztoku chelatonu 3 (Na₂EDTA, C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2 H₂O, M_r = 372,2369), cca c = 0,05 mol dm⁻³ sa odpipetuje vypočítaný objem roztoku doplní po značku deionizovanou vodou a premieša.

Príprava 250 cm³ 0,015 mol dm⁻³ štandardného roztoku Zn²⁺: Na prípravu 250 cm³ štandardného roztoku Zn²⁺, M(Zn) = 65,3800 g mol⁻¹, sa na analytických váhach naváži presne cca 0,25 g (0,22 – 0,28 g) kovového, prípadne práškoveho zinku do 100 cm³ kadičky. Do kadičky sa pridá 10 cm³ deionizovanej vody a 10 cm³ roztoku HNO₃ (1 : 3) a zinok sa za varu a opatrného miešania rozpustí. Potom sa roztok zriedi 50 cm³ deionizovanej vody a po ochladení sa kvantitatívne prenesie do 250 cm³ odmernej banky, doplní po značku a premieša. Vypočítajte koncentráciu štandardného roztoku Zn²⁺.

Štandardizácia odmerného roztoku Na₂EDTA

Do každej z troch titračných baniek sa odpipetuje 25 cm³ štandardného roztoku Zn²⁺, pridá odmerným valcom 25 cm³ deionizovanej H₂O, 5 cm³ 1 mol dm⁻³ octanového tlmivého roztoku (pH = 5,5) a tuhý indikátor xylenolová oranžová (na špičku špachtle). 25 cm³ byreta sa po premytí deionizovanou vodou a odmerným roztokom Na₂EDTA doplní odmerným roztokom po značku a za intenzívneho miešania sa štandardný roztok zinočnatej soli titruje z *fialového* do *žltého* sfarbenia indikátora xylenolová oranžová.

Štandardizáciu odmerného roztoku Na₂EDTA zopakujte dva- až trikrát podľa potreby. Z priemernej hodnoty spotreby roztoku Na₂EDTA a látkového množstva Zn²⁺ soli sa vypočíta presná látková koncentrácia odmerného roztoku Na₂EDTA.

Pozn.: V prípade, že roztok v titračnej banke je po pridaní indikátora pred titráciou žltý, pridávajú sa opatrne po kvapkách amoniak (1 : 1) dovtedy, až roztok zmení farbu na fialovú.

Úloha 1 (2 b)

Na akom princípe sú založené komplexometrické titrácie. Vymenujte hlavné druhy komplexotvorných reakcií.

Úloha 2 (1 b)

Vymenujte jednotlivé druhy titrácií používaných v chelatometrii.

Úloha 3 (2 b)

Vysvetlite vplyv pH pri kvantitatívnom stanovení jednotlivých katiónov.

Úloha 4 (1 b)

Vysvetlite princíp indikácie metalochromného indikátora v chelatometrii; ako vzor použite indikáciu koncového bodu pri štandardizácii Na₂EDTA zinočnatou soľou, indikátor xylenolová oranžová.

Úloha 5 (2 b)

Pri výrobe zlata, ruda znečistená kovmi Ag, Cu a iné, sa používa i tiosíranové lúhovanie (nadbytok $S_2O_3^{2-}$). Napíšte reakcie viacmocných iónov kovov, ktoré prebiehajú v roztoku; ako príklad použite Cu^{2+} ióny.

Úloha 6 (4 b)

Ako príklad použitia selektívneho maskovania a demaskovania v komplexometrii je stanovenie kovov Cu, Zn a Ca v zmesi. Analýza pozostáva z troch nasledovných krokov: (1) priama titrácia roztoku zmesi iónov s EDTA; výsledok: suma všetkých troch kovov, (2) pridaním kyanidu sa v roztoku maskujú ióny Cu^{2+} a Zn^{2+} ; chelatometricky sa stanoví Ca, (3) pridaním formaldehydu v prostredí CH_3COOH (prípadne chloralhydrátu) ku kyanidovej zmesi sa demaskuje iba Zn^{2+} ; titráciou s EDTA sa stanoví suma Ca a Zn.

Napíšte reakcie jednotlivých krokov v iónovom tvare.

Pomôcky

Byreta 25 cm³, pipeta 25 a 20 cm³, odmerná banka 250 cm³ a 100 cm³, 3 ks titračná banka 250 cm³, kadičky: 150 cm³ a 100 cm³, odmerný valec 10 cm³ a 25 cm³, strička, sklenená tyčinka, byretový lievik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

Chemikálie a roztoky

kovový (práškový) zinok, p.a.

roztok Na_2EDTA ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) [H290, H302, H305, H313, H318, H332, H335, S26, S36, S37, S39],

roztok HNO_3 , zriedený (1 : 3) [H290, H314],

octanový tlmivý roztok, ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 5,5),

indikátor: xlenolová oranžová, tuhý,

deionizovaná voda.

Autori: Ing. Dušan Bortňák, doc. RNDr. Juraj Bujdák, DrSc., 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 2018.