

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/2023

Kategória B

Domáce kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 59. ročník – školský rok 2022/2023

Domáce kolo

Martin Vavra

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

Úlohy 59. ročníka CHO, časť Všeobecná a anorganická chémia, kategória B budú zamerané na prechodné prvky, najmä na prvky prvej prechodovej série. Prechodné prvky sú tie, ktorých valenčné elektróny obsadzujú *d* orbitály. Preto sa zvyknú označovať aj ako *d*-prvky, resp. *d*-kovy, pretože všetky sú kovového charakteru. Ak uvažujeme samostatný atóm, tak všetkých jeho päť *d* orbitálov má rovnakú energiu. Hovoríme, že sú degenerované. V prípade, ak kation *d* prvku vystupuje ako centrálny atóm v koordinačnej zlúčenine dôjde k čiastočnému odstráneniu tejto degenerácie. Najbežnejší prípad je oktaedrické obklopenie, kedy sa centrálny atóm nachádza v strede oktaédra. V tomto prípade dôjde k zníženiu energie troch *d* orbitálov (stabilizujú sa) a zároveň k zvýšeniu energie zvyšných dvoch *d* orbitálov (destabilizujú sa) tak, aby energetické ťažisko pôvodných orbitálov ostalo zachované.

Úlohy v jednotlivých kolách budú zamerané na nasledujúce okruhy:

1. Základné vlastnosti prechodných kovov
2. Elektrónové konfigurácie
3. Významné zlúčeniny a minerály s obsahom prechodného kovu
4. Zápis chemických reakcií a určovanie stechiometrických koeficientov
5. Výpočty z chemických rovníc

Odporúčaná literatúra

1. Segľa, P. a kol.: *Anorganická chémia*, Slovenská chemická knižnica, Bratislava, 2019.
2. Shriver & Atkins: *Inorganic Chemistry, Fourth edition*, Oxford university press, Oxford, 2006.
3. Gažo, J. a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981.

Úloha 1 (13 b)

- a) Schematicky znázorníte štiepenie *d* orbitálov v oktaedrickom poli. Nakreslite pravidelný oktaéder a vyznačte v ňom polohu centrálného atómu a donorových atómov. Aké koordinačné číslo nadobúda centrálny atóm v oktaedrickom obklopení?
- b) Zapište elektrónové konfigurácie nasledujúcich atómov a kationov (v skrátenej tvare a aj pomocou rámcových diagramov): ${}_{25}\text{Mn}$, ${}_{30}\text{Zn}^{\text{II}}$, ${}_{28}\text{Ni}$.

c) Kovy ôsmej, deviatej a desiatej skupiny v rámci periód vytvárajú tzv. triády. Vymenujte prvky triády železa, ľahké platinové kovy a ťažké platinové kovy.

Úloha 2 (8 b)

a) Chróm vystupuje v zlúčeninách v rôznych oxidačných číslach. K jednotlivým oxidačným číslam chrómu (II, III a VI) uvedeným v tabuľke priradte dané tvrdenia:

- a) má silné oxidačné vlastnosti,
- b) má silné redukčné vlastnosti,
- c) na vzduchu je nestabilný,
- d) jeho jednoduché anorganické zlúčeniny sú väčšinou tmavozelené,
- e) má karcinogénne vlastnosti,
- f) nemá významné redoxné vlastnosti,
- g) na vzduchu je stabilný.

Oxidačné číslo	Tvrdenia
II	
III	
VI	

b) Kovy podľa hodnoty štandardného elektródového potenciálu delíme na ušľachtilé a neušľachtilé. Kovy ktorej z týchto dvoch skupín sa podľa tohto delenia môžu v prírode vyskytovať v rýdzom stave? Uvedte aspoň dva z nich. Vysvetlite, čo znamená, že kov je ušľachtilý.

Úloha 3 (9 b)

a) Najbežnejším spôsobom výroby železa zo železnej rudy je redukcia oxidom uhoľnatým vo vysokej peci. Druhou možnosťou je redukcia rudy pomocou vodíka. Zapište obe chemické reakcie a určte stechiometrické koeficienty spomínaných spôsobov výroby železa z magnetitu Fe_3O_4 .

b) Cementáciou dokážeme, napr. z meďnatej soli získať čistú meď. Zapište chemickou rovnicou reakciu síranu meďnatého so železom. V reakcii uveďte aj skupenské stavy. Na prípravu čistej medi sa použilo 10,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a kovové železo, ktoré bolo v nadbytku. Reakciou sa získalo: 2,198 g čistej medi a z filtrátu po kryštalizácii 8,113 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Vypočítajte výťažnosti oboch produktov. $A_r(\text{Cu}) = 63,546$; $A_r(\text{S}) = 32,066$; $A_r(\text{O}) = 15,999$; $A_r(\text{H}) = 1,0079$; $A_r(\text{Fe}) = 55,845$.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 59. ročník – školský rok 2022/2023

Domáce kolo

Mgr. Peter Šramel, PhD., Ing. Juraj Malinčík

Katedra organickej chémie, PriF UK, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Súťažné úlohy v tomto školskom roku budú zamerané na štruktúru, vlastnosti a základné reakcie (radikálové substitúcie, oxidácia / horenie) nasýtených uhľovodíkov (alkánov) a ich halogénderivátov. Pre úspešné riešenie úloh sa vyžaduje aj znalosť názvoslovía príslušných uhľovodíkov a ich halogénderivátov.

Literatúra:

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

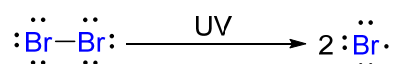
Úloha 1 (21,75 b)

Alkány sú nasýtené uhľovodíky obsahujúce sp^3 -hybridizované atómy uhlíka. Väzby C–C (0,154 nm) a C–H (0,111 nm) nachádzajúce sa v alkánoch sú σ -väzby. Uhlíkový reťazec alkánov môže byť lineárny, rozvetvený alebo cyklický.

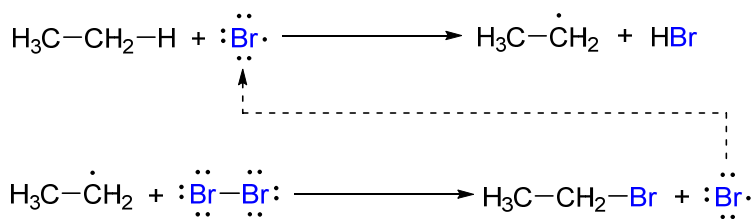
Rozdiel medzi elektronegativitou C a H je nepatrný, preto je malá pravdepodobnosť polárneho štiepenia väzieb. Do úvahy prichádza radikálové väzieb C–H alebo C–C. K tomu je potrebné dodať značnú energiu a to buď vo forme tepla (300 °C a viac) alebo pomocou ultrafialového žiarenia (UV).

Najznámejšou reakciou nasýtených uhľovodíkov je **radikálová substitúcia**. Pri tejto reakcii dochádza k nahradeniu atómu vodíka iným atómom alebo skupinou atómov. Radikálová substitúcia prebieha vo viacerých stupňoch, ktoré si vysvetlíme na reakcii etánu s brómom (radikálovej halogenácii).

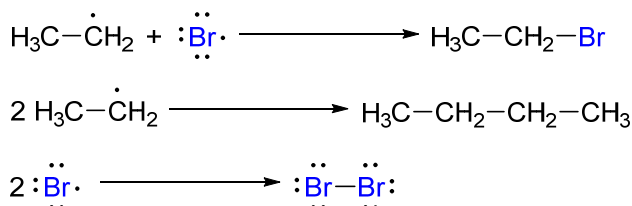
Prvým stupeň reakcie sa nazýva *iniciácia*. V rámci nej dochádza po dodaní energie (teplo alebo svetlo) k homolytickému štiepeniu molekuly halogénu na dva radikály.



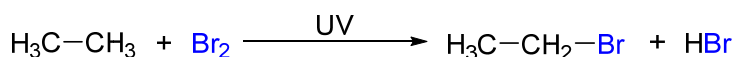
V druhom stupni reakcie, ktorú nazývame *propagácia*, radikál brómu odtrhne z molekuly etánu vodík pričom sa homolyticky štiepi väzba C–H a vzniká HBr a radikál na uhlíku. Uhlíkový radikál potom reaguje s ďalšou molekulou brómu, pričom vznikne brómetán a radikál brómu.



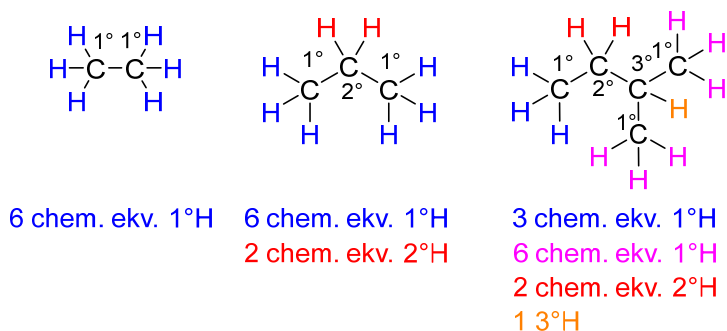
Po vyčerpaní jednej z reagujúcich zložiek (etánu alebo brómu) alebo ochladení reakčnej zmesi dôjde k ukončeniu reakcie rekombináciou radikálov. Tento reakčný stupeň sa nazýva *terminácia*.



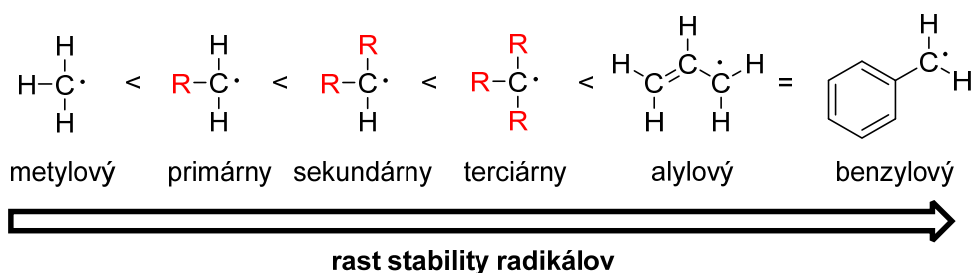
Súhrnne možno radikálovú bromáciu zapísať nasledovne:



Vyššie uvedený príklad radikálovej halogenácie vychádza zo štruktúrne jednoduchého symetrického alkánu – etánu, obsahujúceho 6 chemicky ekvivalentných vodíkov naviazaných na 2 primárne uhlíky (označených 1°H). (Chemicky ekvivalentné vodíky sú vodíky s rovnakým chemickým okolím. Nahradením ktoréhokoľvek z nich iným atómom alebo skupinou atómov, prostredníctvom chemickej reakcie, dostaneme tú istú zlúčeninu. Napríklad v prípade etánu náhradou ktoréhokoľvek vodíka za bróm dostaneme tú istú zlúčeninu – brómetán.) V prípade zložitejších východiskových alkánov obsahujúcich vodíky naviazané nie len na primárne, ale aj sekundárne a terciárne uhlíky reakcia prebieha **regioselektívne**. Platí, že **abstrakcia vodíka prebieha prednostne z terciárnych, resp. sekundárnych uhlíkov**.



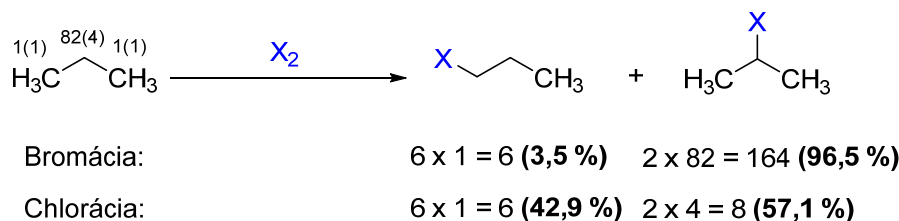
Vysvetlenie tohto javu naznačujú hodnoty disociačných energií väzieb, z ktorých je zrejmé, že C–H väzby na terciárnom uhlíku (390 kJ.mol⁻¹) sú slabšie ako C–H väzby na sekundárnom (401 kJ.mol⁻¹), ktoré sú zase slabšie ako C–H väzby na primárnom uhlíku (420 kJ.mol⁻¹). Z toho vyplýva, že stabilita vzniknutých uhlíkových radikálov stúpa v poradí: metylový < primárny < sekundárny < terciárny. Stabilitu radikálov a tým aj selektivitu halogenácie ovplyvňujú aj mezomérne efekty, preto ešte stabilnejšie ako terciárne alkylové radikály sú radikály alylového alebo benzylového typu.



Radikálová substitúcia alkánov má praktické využitie len v prípade bromácie a chlorácie. **Radikálová bromácia je oproti chlorácii podstatne pomalšou reakciou, preto prebieha s výrazne vyššou regioselektivitou.** Dôvodom je väčšia stabilita brómového radikálu oproti chlóróvému.

Selektivita sa dá vyjadriť pomocou **relatívnej reaktivity** jednotlivých väzieb. Napr. pre bromáciu uhlíkovodíkov za určitých podmienok je poradie relatívnej reaktivity C–H väzieb podľa typu uhlíka nasledovné: 1 (primárny), 82 (sekundárny) a 1600 (terciárny). Pre chloráciu sú rozdiely v relatívnych reaktivitách omnoho menšie: 1 (primárny), 4 (sekundárny), 5 (terciárny).

Ďalším dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje pomer vzniknutých produktov pri radikálovej halogenácii je počet C–H väzieb, resp. atómov vodíka určitého typu (**štatistický faktor**). Napr. v molekule propánu sa vyskytujú dva typy vodíkov – 6 chemicky ekvivalentných vodíkov naviazaných na primárnych uhlíkoch a 2 vodíky naviazané na sekundárnom uhlíku. Znamená to, že pravdepodobnosť abstrakcie vodíka z primárneho, resp. zo sekundárneho uhlíka je v pomere 6 : 2. Ak štatistický faktor vynásobíme príslušnou relatívnou reaktivitou, môžeme odhadnúť pomer vznikajúcich monohalogenovaných produktov.



Radikálovou bromáciou metylcyklohexánu vzniká ako hlavný produkt 1-bróm-1-metylcyklohexán.

a) pre uvedenú reakciu napíšte reakčnú schému s reakčnými podmienkami,

b) nakreslite všetky radikálové intermediáty, ktoré pri tejto reakcii môžu vzniknúť a určite ich charakter (t.j. primárny, sekundárny alebo terciárny); na základe porovnania stability týchto intermediátov zdôvodnite vysokú selektivitu reakcie.

Vypočítajte percentuálne zastúpenie všetkých možných produktov radikálovej monohalogenácie 2-metylbutánu:

c) za prítomnosti Cl₂ pri 300 °C, ak relatívne reaktivity C–H väzieb podľa typu uhlíkov sú: 1 (primárny), 4 (sekundárny), 5 (terciárny),

d) za prítomnosti Br₂ a UV žiarenia, ak relatívne reaktivity C–H väzieb podľa typu uhlíkov sú: 1 (primárny), 16 (sekundárny), 3200 (terciárny).

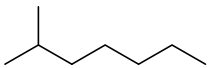
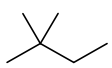
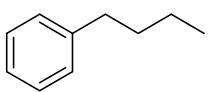
Napíšte reakčné schémy pre príslušné reakcie a jednotlivé produkty pomenujte.

Pozn.: Nezabudnite vziať do úvahy, že 2-metylbután obsahuje dva typy chemicky neekvivalentných atómov vodíka viazaných na primárnych uhlíkoch.

Doplňte nasledujúcu tabuľku:

e) uveďte chýbajúci názov, resp. štruktúrny vzorec jednotlivých východiskových látok,

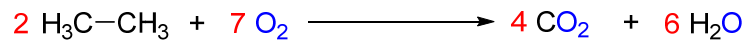
f) napíšte štruktúry a názvy dominantných monohalogenovaných produktov vznikajúcich za daných reakčných podmienok.

Názov východiskovej látky	Štruktúra východiskovej látky	Reakčné podmienky	Názov a štruktúra dominantného produktu
1,2-dimetylcyklohexán		Br ₂ / UV	
		Br ₂ / UV	
3-ethylpentán		Br ₂ / UV	
		Br ₂ / UV	
1,1,4,4-tetrametyl cyklohexán		Br ₂ / UV	
		Br ₂ / UV	
terc-butylcyklopentán		Br ₂ / UV	

Úloha 2 (8,25 b)

Ďalšou radikálovou reakciou alkánov je reakcia s kyslíkom – **oxidácia**. Ide o exotermickú reakciu, pri ktorej sa časť energie spotrebuje na štiepenie väzieb

uhľovodíkového reťazca a jej zvyšok sa uvoľní v podobe tepla. Produktami sú oxid uhličitý a voda. Reakcia je princípom horenia uhľovodíkov. Ako príklad uvádzame horenie etánu:



Napište chemické rovnice dokonalého horenia nasledujúcich alkánov (včítane stechiometrických koeficientov):

a) propán **b)** cyklopentán **c)** heptán **d)** 2,2,4-trimetylpentán **e)** etylcyklohexán

f) Aký objem CO₂ vznikne spálením 1,3 kg butánu? $M(\text{bután}) = 58,12 \text{ g mol}^{-1}$, V_m (objem 1 mólu ideálneho plynu za štandardných podmienok) = $22,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 59. ročník – školský rok 2022/2023

Domáce kolo

Pavel Májek

Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave

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. Metóda 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. Na štandardizáciu sa používajú najmä primárne, ale aj sekundárne štandardy. 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, výbere indikátora a stanovenie rozpustných a málo rozpustných analytov acidimetricky.

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/Titration>
7. <https://sciencing.com/calculate-milliequivalent-5009675.html>

Poznámka: Informácie na webových stránkach, ktoré sú uvedené v literatúre, boli dostupné ku dňu 29.9. 2022.

Experimentálna úloha: (28 b)

Stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku HCl

- a) Príprava 250 cm³ 0,05 mol dm⁻³ roztoku Na₂CO₃: Na prípravu 250 cm³ štandardného roztoku Na₂CO₃ s koncentráciou $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ sa diferencne odváži na analytických váhach vypočítané množstvo bezvodého Na₂CO₃, rozpustí v kadičke a kvantitatívne prenesie do 250 cm³ odmernej banky. Po doplnení po značku deionizovanou vodou a premiešaní vypočítame presnú koncentráciu štandardného roztoku. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,9884 \text{ g mol}^{-1}$.
- b) Príprava 250 cm³ 0,1 mol dm⁻³ roztoku HCl: Zo zásobného roztoku HCl s koncentráciou cca $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ sa odpipetuje vypočítané množstvo HCl do 250 cm³ odmernej banky a po doplnení deionizovanou vodou a premiešaní sa pripravil roztok HCl s koncentráciou približne $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Príprava byrety na titráciu: 25 cm³ byreta sa po premytí deionizovanou vodou a odmerným roztokom HCl, doplní odmerným roztokom po značku, čím je pripravená na odmerné stanovenie.

Pracovný postup

- c) Do troch titračných baniek sa odpipetuje po 20 cm³ 0,05 mol dm⁻³ štandardného roztoku Na₂CO₃, pridá sa odmerným valcom 15 cm³ deionizovanej H₂O a 1 až 2 kvapky zmesného indikátora Tashiro (metylčerveň + metylénová modrá) a titruje s HCl až do zmeny farby. Po prvej farebnej zmene indikátora (zelená – ružovofialová) roztok sa opatrne zahreje do varu a po ochladení sa znova titruje do farebnej zmeny (zelená – ružovofialová). Z priemernej hodnoty spotreby odmerného roztoku HCl, \bar{V}_{nr} sa vypočíta presná látková koncentrácia odmerného roztoku HCl.
- d) Do troch titračných baniek sa odpipetuje po 20 cm³ 0,05 mol dm⁻³ štandardného roztoku Na₂CO₃, pridá sa odmerným valcom 15 cm³ deionizovanej H₂O a 2 až 3 kvapky indikátora fenolftaleín. Fialový roztok sa titruje s HCl, až do odfarbenia roztoku (zmena farby: fialový – bezfarebný). Z priemernej hodnoty spotreby odmerného roztoku HCl, \bar{V}_{f} sa vypočíta presná látková koncentrácia odmerného roztoku HCl.
- e) Na základe výsledkov c) a d) vypočítajte alebo rozhodnite, ktorá reprezentatívna hodnota koncentrácie je správnou hodnotou koncentrácie roztoku HCl.

Úloha 1 (3 b)

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

Úloha 2 (2 b)

Napíšte jednotlivé rovnice pri štandardizácii HCl na Na₂CO₃ v experimente **a)** a v experimente **b)**. Vysvetlite, ktorý z použitých indikátorov je najvhodnejší a urobte poradie indikátorov.

Úloha 3 (1,5 b)

Definujte stupeň ionizácie α a 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 (1 b)

Borax, dekahydrát, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je biela kryštalická látka, ktorá sa používa ako štandardná látka v acidimetrii. Rozpuštením vo vode vzniká: **a)** $\text{B}(\text{OH})_3$; **b)** $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$; **c)** $\text{B}(\text{OH})_3$ a $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$; **d)** $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$.

Úloha 6 (2,5 b)

Na analýzu sa navážilo 1,4565 g vzorky kryštalického tetraboritanu sodného, ktorá sa po rozpustení vo vode preniesla do 100 cm^3 odmernej banky. Na stanovenie sa pipetovalo 20 cm^3 vzorky zo zásobného roztoku a priemerná spotreba $0,102 \text{ mol dm}^{-3}$ roztoku HCl bola $19,46 \text{ cm}^3$.

Vypočítajte počet molekúl vody v 99,25 %-nom kryštalohydráte $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a pomenujte analyzovaný minerál.

Pomôcky

Byreta 25 cm^3 , pipeta 20 cm^3 , 3 titračné banky 250 cm^3 , odmerná banka 100 cm^3 a 250 cm^3 , 2 kadičky 50 cm^3 , kadička $75 - 100 \text{ cm}^3$, kadička 250 cm^3 , odmerný valec $5 - 10$ a 25 cm^3 , strička, sklenená tyčinka, byretový lievik, laboratórny stojan, svorky, lapák.

Chemikálie a roztoky

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

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

indikátory: Tashiro [H225-H319], fenolftaleín [H341, H350, H361, S45, S53],

deionizovaná voda.

Autori: RNDr. Martin Vavra, PhD., Mgr. Peter Šramel PhD., Ing. Pavel Májek, PhD., (vedúci autorského kolektívu).

Recenzenti: Ing. Simona Herdová, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., Ing. Agneša Szarka, PhD.

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2022.