

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

60. ročník, školský rok 2023/2024

Kategória B

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE

TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 60. ročník – školský rok 2023/2024

Domáce kolo

Martin Vavra

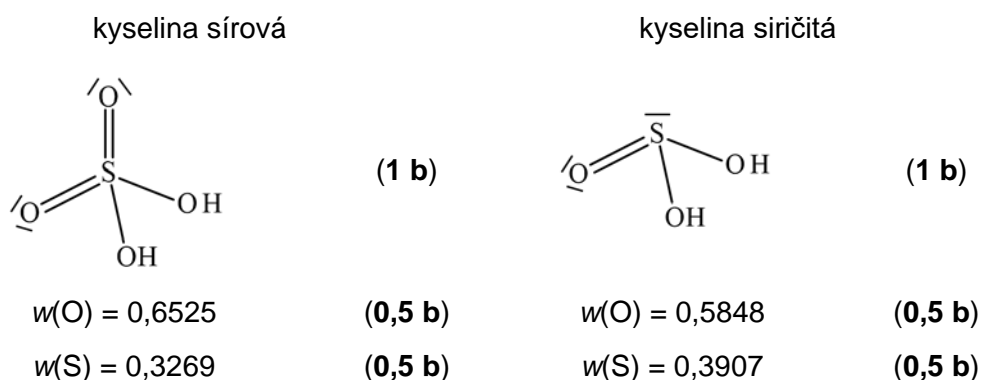
Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: bez limitu

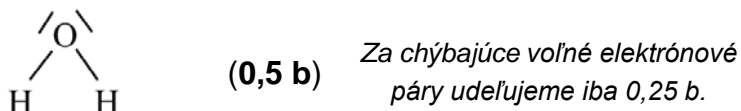
Riešenie úlohy 1 (10 b)

a)



Za predpokladu, že tvar molekuly je správny: Za chýbajúci voľný elektrónový pár na atóme síry pre molekulu kyseliny siričitej udeľujeme iba 0,75 b. Ak chýbajú voľné elektrónové páry na atómoch kyslíka, neodpočítavame žiadne body.

b)



Anomália vody: voda v tuhej fáze vytvára pravidelnú štruktúru, v ktorej vznikajú prázdne dutiny (1 b). Tým dôjde k nárastu objemu vody, pretože v kvapalnej vode takéto dutiny prítomné nie sú. Pretože hmotnosť vody sa zmenou skupenstva nezmení, dôjde pri zmene objemu aj k zmene hustoty. Väčší objem – menšia hustota (1,5 b).

c)

FeSO ₄ ·7H ₂ O	heptahydrát síranu železnatého	(0,25 b)	zelená skalica	(0,25 b)
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	dekahydrát síranu sodného	(0,25 b)	glauberova soľ	(0,25 b)
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	heptahydrát síranu zinočnatého	(0,25 b)	biela skalica	(0,25 b)
BaSO ₄	síran bárnatý	(0,25 b)	barit	(0,25 b)
CaSO ₄ ·2H ₂ O	dihydrát síranu vápenatého	(0,25 b)	sadrovec	(0,25 b)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	pentahydrát síranu meďnatého	(0,25 b)	modrá skalica	(0,25 b)

Riešenie úlohy 2 (9 b)

$$\text{a) } n(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2) = \frac{m(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2)}{M(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2)} = \frac{100,0 \text{ g}}{231,222 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,4325 \text{ mol} \quad (2 \text{ b})$$

$$n(\text{Cu}) = 1 \cdot n(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2) = 0,4325 \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,4325 \text{ mol} \cdot 63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 27,483 \text{ g} \quad (1 \text{ b})$$

$$n(\text{In}) = 0,75 \cdot n(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2) = 0,75 \cdot 0,4325 \text{ mol} = 0,3244 \text{ mol}$$

$$m(\text{In}) = n(\text{In}) \cdot M(\text{In}) = 0,3244 \text{ mol} \cdot 114,818 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 37,243 \text{ g} \quad (1 \text{ b})$$

$$n(\text{Ga}) = 0,25 \cdot n(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2) = 0,25 \cdot 0,4325 \text{ mol} = 0,1081 \text{ mol}$$

$$m(\text{Ga}) = n(\text{Ga}) \cdot M(\text{Ga}) = 0,1081 \text{ mol} \cdot 69,723 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7,539 \text{ g} \quad (1 \text{ b})$$

$$n(\text{S}) = 2 \cdot n(\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_2) = 0,8650 \text{ mol}$$

$$m(\text{S}) = n(\text{S}) \cdot M(\text{S}) = 0,8650 \text{ mol} \cdot 32,066 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 27,736 \text{ g} \quad (1 \text{ b})$$

Za správny výsledok dosiahnutý odlišným postupom takisto udelíme plný počet bodov.

b)

kyslík (0,25 b) O₂ (0,25 b)

ozón (0,25 b) O₃ (0,25 b)

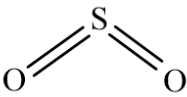
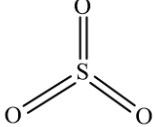
Alotropické modifikácie síry: ortorombická síra (0,25 b) a monoklinická síra. (0,25 b)

Alotropické modifikácie sú rôzne kryštalické štruktúry tuhej fázy čistého prvku, ktoré vznikli za odlišných vonkajších podmienok. (1 b)

Cyklooktasíra: S₈ (0,5 b)

Riešenie úlohy 3 (11 b)

a)

SO ₂	oxid siričitý		kyselinotvorné vlastnosti
(0,25 b)	(0,25 b)	(1 b)	(0,5 b)
SO ₃	oxid sírový		kyselinotvorné vlastnosti
(0,25 b)	(0,25 b)	(1 b)	(0,5 b)

b) $m(\text{CuSO}_4) = m_{\text{celk}} \cdot w(\text{CuSO}_4) = 250 \text{ g} \cdot 0,0300 = 7,50 \text{ g}$ **(1 b)**

Potrebuje vypočítať hmotnosť modrej skalice, preto musíme vypočítať hmotnostný zlomok síranu meďnatého v modrej skalici:

$$w(\text{CuSO}_4) = \frac{M_r(\text{CuSO}_4)}{M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{159,608}{249,682} = 0,6392$$

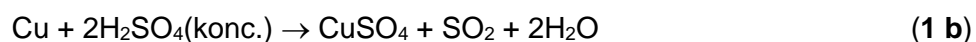
$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{w(\text{CuSO}_4)} = \frac{7,50 \text{ g}}{0,6392} = 11,733 \text{ g}$$
 (1 b)

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ g} - 11,733 \text{ g} = 238,3 \text{ g}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{238,3 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 238,3 \text{ cm}^3$$
 (1 b)

Za správny výsledok dosiahnutý odlišným postupom takisto udelíme plný počet bodov.

c)



$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{251 \text{ mg}}{63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,95 \text{ mmol}$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Cu}) = 3,95 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{teor}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$m_{\text{teor}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 3,95 \text{ mmol} \cdot 249,682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 968,2 \text{ mg}$$
 (1 b)

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{Cu}) = 3,95 \text{ mmol}$$

$$V(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_2) \cdot V_{\text{nm}} = 3,95 \text{ mmol} \cdot 22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 88,52 \text{ cm}^3$$
 (1 b)

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot n(\text{Cu}) = 2 \cdot 3,95 \text{ mmol} = 7,90 \text{ mmol}$$

$$V(96\% \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{n}{c} = \frac{7,90 \text{ mmol}}{17,966 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0,440 \text{ cm}^3$$
 (1 b)

Za správny výsledok dosiahnutý odlišným postupom takisto udelíme plný počet bodov.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 60. ročník – školský rok 2023/2024

Domáce kolo

Mgr. Peter Šramel, PhD.,¹ Ing. Juraj Malinčík, PhD.²

¹Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

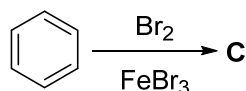
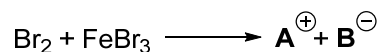
²Van't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam

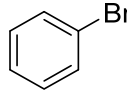
Maximálne 30 bodov

Úloha 1 (8,5 b)

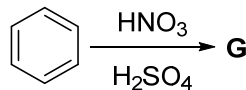
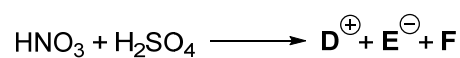
0,5 b za každý správne uvedený člen rovnice vytvorenia elektrofilnej častice; **0,25 b** za správne uvedenú štruktúru produktu; **0,25 b** za správne uvedený názov produktu

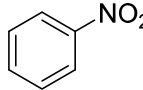
a) (1,5 b)



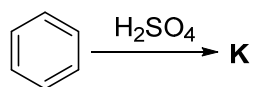
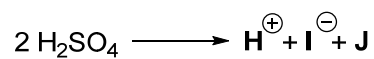
A^{\oplus}	B^{\ominus}	C (štruktúra + názov)
Br^{\oplus}	FeBr_4^{\ominus}	 brómbenzén

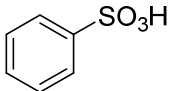
b) (2 b)



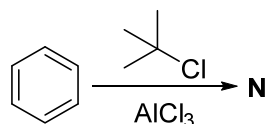
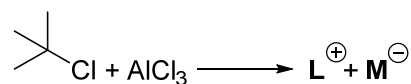
D^{\oplus}	E^{\ominus}	F	G (štruktúra + názov)
NO_2^{\oplus}	HSO_4^{\ominus}	H_2O	 nitrobenzén


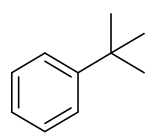
c) (2 b)



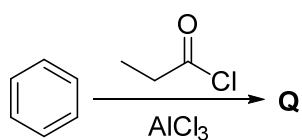
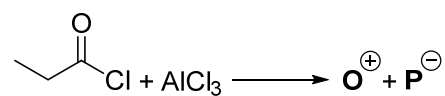
H^{\oplus}	I^{\ominus}	J	K (štruktúra + názov)
$\text{SO}_3\text{H}^{\oplus}$	HSO_4^{\ominus}	H_2O	 kys. benzénsulfónová

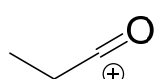
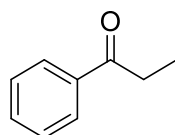
d) (1,5 b)



L^{\oplus}	M^{\ominus}	N (štruktúra + názov)
	AlCl_4^{\ominus}	 <i>tert</i> -butylbenzén

e) (1,5 b)

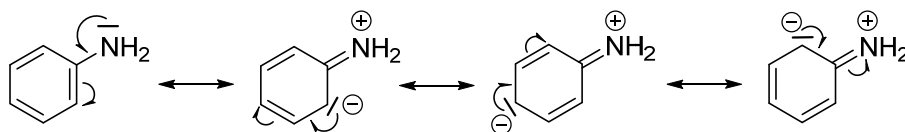


O^{\oplus}	P^{\ominus}	Q (štruktúra + názov)
	AlCl_4^{\ominus}	 1-fenylpropán-1-ón (propiofenón)

Úloha 2 (10 b)

a) (1 b)

0,25 b za vzorec anilínu (benzénamínu) a **0,25 b** za každú správne uvedenú mezomérnu štruktúru



b) (1 b)

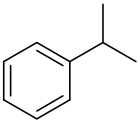
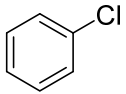
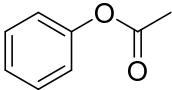
0,5 b za správne vysvetlenie elektrónových vlastností aminoskupiny a **0,5 b** za správne určenie regioselektivity aromatickej elektrofilnej substitúcie

Aminoskupina patrí medzi substituenty 1. triedy a vyznačujúce sa -I a zároveň prevládajúcim +M efektom. Na základe vyššie uvedených mezomérnych štruktúr je viditeľné, že elektrónodorným vplyvom aminoskupiny dochádza k zvýšeniu elektrónovej hustoty v polohách *orto* a *para*. To znamená, že vstup elektrofilnej častice pri ďalšej substitúcii bude orientovaný práve do týchto polôh.

c), d), e) (8 b)

0,25 b za každý správne uvedený názov / štruktúru zlúčeniny; **0,25 b** za každý správne uvedený aktivujúci / deaktivujúci účinok substituenta; **0,5 b** za každý správne uvedený typ orientácie aromatickej elektrofilnej substitúcie do polôh *orto*, *para*, resp. *meta*

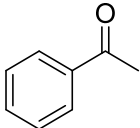
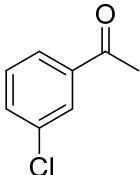
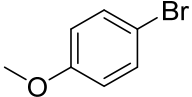
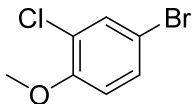
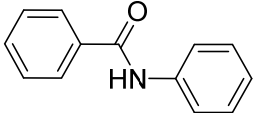
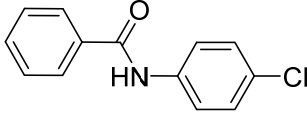
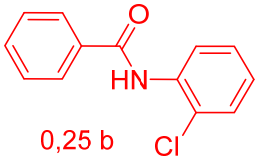
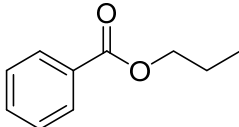
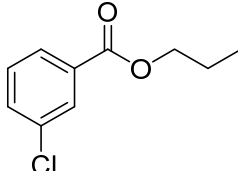
Názov	Štruktúra	Aktivujúci, resp. deaktivujúci účinok substituentu	Orientácia príslušným substituentom do polôh <i>o</i> , <i>p</i> , resp. <i>m</i>
kyselina benzoová		deaktivuje	<i>meta</i>
nitrobenzén		deaktivuje	<i>meta</i>
(trichlórmetyl)benzén		deaktivuje	<i>meta</i>
<i>N,N,N</i> -trimetylbenzénamóniový kation		deaktivuje	<i>meta</i>
tiofenol		aktivuje	<i>orto</i> , <i>para</i>

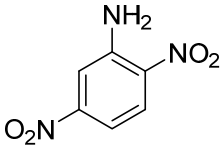
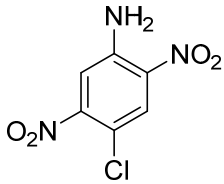
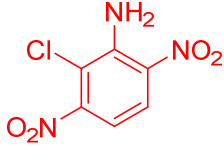
izopropylbenzén (kumén)		aktivuje	<i>orto, para</i>
chlórbenzén		deaktivuje	<i>orto, para</i>
fenylester kys. octovej (fenyl-acetát)		aktivuje	<i>orto, para</i>

Úloha 3 (7 b)

a), b), c)

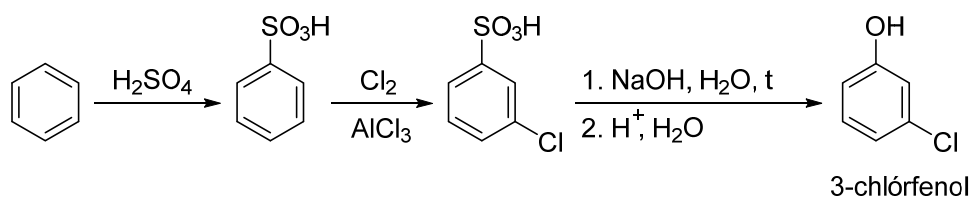
0,5 b za každý správne uvedený názov / štruktúru zlučiny; **0,5 b** za každý správne uvedený hlavný produkt reakcie s $\text{Cl}_2 / \text{AlCl}_3$ (v prípade, že by študent uviedol produkt, ktorý by bol z hľadiska elektrónového vplyvu substituentov správny, ale nezohľadňoval by správne ich stérický vplyv, možno udeliť **0,25 b**); **0,5 b** za každý správne uvedený názov produktu

Názov	Štruktúra	Štruktúra hlavného produktu/produktov reakcie s $\text{Cl}_2 / \text{AlCl}_3$	Názov hlavného produktu/produktov
1-fenyletán-1-ón (acetofenón)			1-(3-chlórfenyl)etán-1-ón
1-bróm-4-metoxybenzén			4-bróm-2-chlór-1-metoxybenzén
fenylamid kys. benzoovej		  0,25 b	4-chlórfenylamid kys. benzoovej 2-chlórfenylamid kys. benzoovej
propylester kys. benzoovej			propylester kys. 3-chlórbenzoovej

2,5-dinitroanilín		  0,25 b	4-chlór-2,5-dinitroanilín 2-chlór-3,6-dinitroanilín
-------------------	---	--	--

Úloha 4 (4,5 b)

1,5 b za správne uvedení reakčný medzistupeň (za posledný **1 b** pretože štruktúra finálneho produktu je uvedená v zadaní); (**0,5 b** za reakčné podmienky / **0,5 b** za poradie / **0,5 b** za štruktúru medziproduktu); **0,5 b** za správne uvedení názov finálneho produktu



RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 60. ročník – školský rok 2023/2024

Domáce kolo

Pavel Májek

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Maximálne 40 bodov

Experimentálna úloha (28 b)

a) Príprava 250 cm³ 0,02 mol dm⁻³ roztoku Na₂EDTA:

$$M(\text{Na}_2\text{EDTA}, \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,2369 \text{ g mol}^{-1}$$

hmotnosť štandardu Na₂EDTA (K3): $m(\text{K3}) = c \cdot V \cdot M(\text{K3})$

$$m(\text{K3}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,25 \text{ dm}^3 \cdot 372,2369 \text{ g mol}^{-1} = 1,8612 \text{ g Na}_2\text{EDTA}$$

návažok: 1,8623 g Na₂EDTA sa rozpustil a doplnil na 250 cm³,

$$\text{koncentrácia štandardu: } c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{EDTA})}{M(\text{Na}_2\text{EDTA}) \cdot V_{\text{roztoku}}}$$

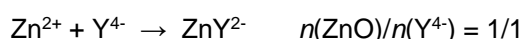
$$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 1,8623 \text{ g} / (372,2369 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ dm}^3) = 2,0012 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

b) Príprava 250 dm³ roztoku zinočnatej soli:

$$M(\text{ZnO}) = 81,3794 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{hmotnosť vzorky ZnO (b): } m(\text{b}) = 0,3504 \text{ g}$$

c) Stanovenie čistoty oxidu zinočnatého:



na stanovenie sa pipetovalo 25 cm³ roztoku vzorky Zn²⁺ soli

priemerná spotreba odmerného roztoku Na₂EDTA: 20,35 cm³

$$m(\text{ZnO}) = M(\text{ZnO}) \cdot n(\text{Y}^{4-}) = M(\text{ZnO}) \cdot c(\text{K3}) \cdot V(\text{K3}) \cdot 250/25$$

$$m(\text{ZnO}) = 81,3794 \cdot 2,0012 \cdot 10^{-2} \cdot 20,35 \cdot 10^{-3} \cdot 250/25 = 0,3314 \text{ g}$$

$$w(\text{ZnO}) = 0,3314/0,3504 = 0,9458 = 94,58 \%$$

bodovanie:

- 1 b:** Na₂EDTA: • výpočet návažku; • váženie štandardu; • príprava odmerného roztoku;
ZnO: • váženie vzorky; • príprava roztoku vzorky; • + každá titrácia; Σ max. 8 b,
2 b: ♦ výpočet koncentrácie v Na₂EDTA;
1 b: ○ výpočet ZnO: $n(\text{Zn}^{2+})$; $m(\text{ZnO})$; $w(\text{ZnO})$; Σ max. 3 b.

max 15 b. relatívna chyba stanovenia čistoty oxidu zinočnatého – chyba v %:

$$[(i; i+1 > = 15 - i \text{ bodov}], i = 0 - 15.$$

Riešenie úlohy 1 (2 b)

Komplexometrické titrácie sú odmerné metódy, kde pri stanovení látok vznikajú rozpustné, málo disociované komplexné ióny alebo zlúčeniny.

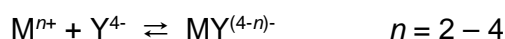
Hlavné druhy komplexometrických titrácií sú: (a) *merkurimetria* – tvorba ortuťnatých halogenidových a pseudohalogenidových komplexov, (b) *argentometria* – tvorba kyanostrieborného komplexu $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, (c) *chelátometria* – tvorba komplexov polyaminopolykarboxylových kyselín.

Riešenie úlohy 2 (2 b)

EDTA (H_4Y) obsahuje štyri karboxylové a dve amino skupiny. Úplne deprotonovaný Y^{4-} je šesť funkčný ligand. Pri tvorbe koordinačných väzieb s kationom kovu môže poskytovať šesť elektrónových párov, a to z každej deprotonovanej COOH skupiny jeden a z každého atómu dusíka tiež jeden elektrónový pár.

Y^{4-} s kationmi M^{2+} vytvára štyri koordinačné väzby, s kationmi M^{3+} vytvára päť koordinačných väzieb a s kationmi M^{4+} až 6 koordinačných väzieb. Preto sú komplexy s kationmi M^{4+} a M^{3+} všeobecne stabilnejšie ako s kationmi M^{2+} .

Tvorbu komplexov možno vyjadriť všeobecnými chemickými rovnicami:



$$n(\text{M}^{n+})/n(\text{Y}^{4-}) = 1/1$$

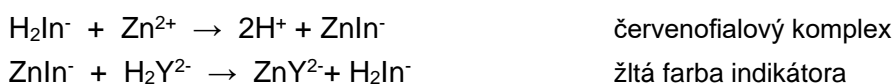
Riešenie úlohy 3 (2 b)

Ak je potrebné stanoviť presnú koncentráciu disodnej soli kyseliny etyléndiaminotetraoctovej (Na_2EDTA) p.a., môže byť štandardizovaná voči mnohým základným látkam ako sú kovy: Cu, Mg, Bi, Zn; čisté látky: ZnO, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 ; 1 % roztok $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ v 2 % HNO_3 a i.

Na dosiahnutie najlepších výsledkov je dobré štandardizovať roztok Na_2EDTA na rovnaký kation a použiť rovnakú metódu, ktorá sa neskôr použije pri analýze vzorky.

Riešenie úlohy 4 (2 b)

a) chemické rovnice:

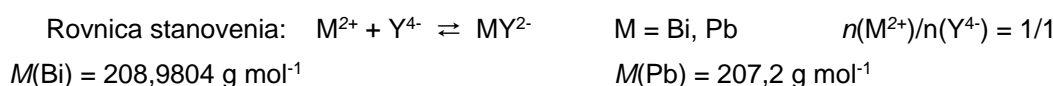


b) reakčná schéma:



Akékolvek z riešení a) alebo b) je správne.

Riešenie úlohy 5 (4 b)



$m(\text{vzorka})$: 1,500 g

zásobný roztok: $V_{\text{vzorka}} = 500 \text{ cm}^3$

aliquotná časť: $V_{\text{titrácia}} = 25 \text{ cm}^3$

$c(\text{Y}^{4-}) = 0,0250 \text{ mol dm}^{-3}$

spotreba Na₂EDTA na Bi³⁺: $V(Y^4) = 7,25 \text{ cm}^3$

spotreba Na₂EDTA na Pb²⁺: $V(Y^4) = 10,80 - 7,25 = 3,55 \text{ cm}^3$

$$m(\text{Bi}) = c(Y^4) \cdot V(\text{Bi}) \cdot M(\text{Bi}) \cdot 500/25$$

$$m(\text{Bi}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 7,25 \cdot 10^{-3} \cdot 208,9804 \text{ g mol}^{-1} \cdot 500/25 = 0,7576 \text{ g}$$

$$w(\text{Bi}) = 0,7576/1,5 = 0,5050 = 50,50 \%$$

$$m(\text{Pb}) = c(Y^4) \cdot V(Y^4) \cdot M(\text{Pb}) \cdot 500/25$$

$$m(\text{Pb}) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 3,55 \cdot 10^{-3} \cdot 207,2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 500/25 = 0,3678 \text{ g}$$

$$w(\text{Pb}) = 0,3678/1,5 = 0,2452 = 24,52 \%$$

Autori: RNDr. Martin Vavra, PhD., Mgr. Peter Šramel PhD., Ing. Juraj Malinčík, PhD., Ing. Pavel Májek, PhD.

Recenzenti: Ing. Simona Herdová, doc. RNDr. Martin Putala, PhD., Ing. Mária Kopáčová

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023