

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/2020

Kategória B

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE

TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

AUTORSKÉ RIEŠENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 56. ročník – školský rok 2019/2020

Domáce kolo

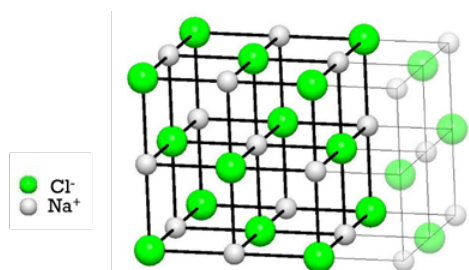
Martin Vavra

Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach

Maximálne 30 bodov

Riešenie úlohy 1 (13 b)

- a) Mineralogický názov NaCl je Halit. Je možné uznať aj názov kamenná soľ (1 b).
- b) Vzďialenosť chloridového aniónu a sodného katiónu predstavuje polovicu dĺžky hrany základnej bunky (ZB).



Kubicky plošne centrovaná základná bunka NaCl s celou aniónovou submriežkou. Polopriehľadná časť vľavo znázorňuje zvyšok kubicky plošne centrovanej kationovej submriežky.

$$d(\text{Cl}^- - \text{Na}^+) = \frac{0,564 \text{ nm}}{2} = 0,282 \text{ nm} \quad (1 \text{ b})$$

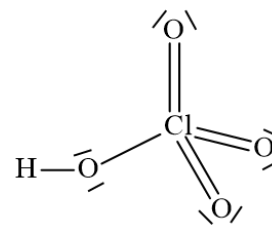
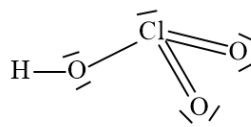
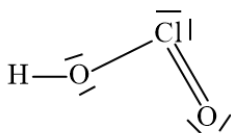
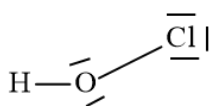
Na presne jednu ZB (na obrázku znázornenej čiernymi čiarami) pripadá celkovo 8 chloridových aniónov (umiestnené v jej vrcholoch), ktoré danej ZB patria iba jednou osminou. Ďalej sa tam nachádza ešte šesť aniónov (v stredoch stien), ktoré tejto ZB patria iba na 50%.

$$N(\text{Cl}^-) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 1 + 3 = 4 \quad (1 \text{ b})$$

Úplne analogicky môžeme vypočítať $N(\text{Na}^+)$ pre kationovú submriežku, alebo vychádzať z pôvodnej ZB. V nej sa presne v strede nachádza jeden Na^+ , ktorý tejto ZB patrí na 100% a ďalších 12 katiónov (v stredoch strán ZB), ktoré jej patria iba jednou štvrtinou.

$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 1 + 3 = 4 \quad (1 \text{ b})$$

- c) Za každú kyslíkatú kyselinu jeden bod (4 x 1 b = 4 b)



kyselina chlórna

kyselina chloritá

kyselina chlorečná

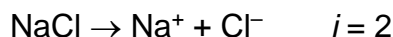
kyselina chloristá

- d) Ako prvé si musíme vypočítať koncentráciu látkového množstva NaCl vo fyziologickom roztoku: (2 b)

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{m(\text{NaCl})}{M \cdot V} = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot \rho}{M \cdot m_{\text{celk}}}$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{9,00 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{58,443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,154 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 154 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Zo známej koncentrácie NaCl vypočítame osmotický tlak:



$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T = 2 \cdot 154 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 294,15 \text{ K}$$

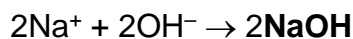
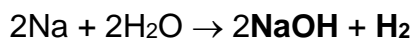
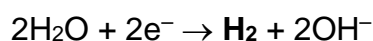
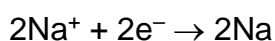
$$\pi = 753\,215 \text{ Pa} = 753 \text{ kPa} \quad (3 \text{ b})$$

Riešenie úlohy 2 (6 b)

- a) Bežný názov nasýteného vodného roztoku NaCl je soľanka. (0,5 b)

- b) Elektrolýzou soľanky získavame NaOH, Cl₂ a H₂. (3 x 0,5 b = 1,5 b)

V priestore anódy dochádza k uvoľňovaniu plynného chlóru a v katódovom priestore vzniká krátkodobo kovový sodík, ktorý následne reaguje s vodou:

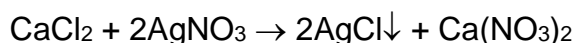


Oba súbory reakcií sú správne, závisí od typu elektrolyzéra. (2 b)

- c) Na začiatku rozpúšťania tuhého chloridu sodného je potrebné dodať kohézne teplo, ktoré sa spotrebuje na uvoľnenie jednotlivých iónov do roztoku. Tento proces je endotermický. **(2 b)**

Riešenie úlohy 3 **(11 b)**

- a) Reakciou chloridu vápenatého a dusičnanu strieborného vzniká dusičnan strieborný:



Pretože máme nepriamo uvedené látkové množstvá oboch reaktantov, musíme si určiť limitujúcu zložku, ktorá sa stane určujúcou. Napr. porovnaním rozsahov reakcii:

$$\zeta(\text{podľa CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{\nu(\text{CaCl}_2)} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{\nu(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2)} = \frac{m_{\text{celk}} \cdot w(\text{CaCl}_2)}{\nu(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2)}$$

$$\zeta(\text{podľa CaCl}_2) = \frac{50,0 \text{ g} \cdot 0,0250}{1 \cdot 110,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01126 \text{ mol} \quad \textbf{(1 b)}$$

$$\zeta(\text{podľa AgNO}_3) = \frac{n(\text{AgNO}_3)}{\nu(\text{AgNO}_3)} = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{\nu(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)} = \frac{m_{\text{celk}} \cdot w(\text{AgNO}_3)}{\nu(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)}$$

$$\zeta(\text{podľa AgNO}_3) = \frac{90,0 \text{ g} \cdot 0,0100}{2 \cdot 169,873 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,649 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \textbf{(1 b)}$$

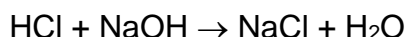
Menšia hodnota rozsahu reakcie je podľa dusičnanu strieborného, tzn. určujúcou zložkou je práve dusičnan strieborný. **(2 b)**

$$m(\text{AgCl}) = n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl}) = \nu \cdot (\text{AgCl}) \cdot \zeta \cdot M(\text{AgCl})$$

$$m(\text{AgCl}) = 2 \cdot 2,649 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 143,321 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,759 \text{ g} \quad \textbf{(1 b)}$$

Iný správny postup riešenia príkladu, napr. pomocou trojčleniek, je takisto za plný počet bodov.

b) Priebeh neutralizácie vystihuje nasledovný zápis chemickej reakcie:



Na začiatku si potrebujeme vypočítať koncentráciu vodného roztoku NaOH, ktorý sa pripravil v 500,0 cm³ odmernej banke:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1,75 \text{ g}}{39,9971 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,500 \text{ dm}^3} = 0,0875 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ b})$$

Určujúcou zložkou reakcie je NaOH, pomocou ktorého budeme ďalej počítat', napr. pomocou rozsahu reakcie. Máme na pamäti, že na neutralizáciu sa odobralo iba 100 cm³ roztoku NaOH:

$$\zeta = \frac{n(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH})} = \frac{0,0875 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,100 \text{ dm}^3}{1} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = \nu(\text{HCl}) \cdot \zeta = 1 \cdot 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1 \text{ b})$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} = \frac{8,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,150 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0,0583 \text{ dm}^3 = 58,3 \text{ cm}^3 \quad (1 \text{ b})$$

$$\text{pH}(\text{HCl}) = -\log[\text{H}^+] = -\log c(\text{HCl}) = -\log 0,150 = 0,82 \quad (1 \text{ b})$$

Pri výpočte pH vodného roztoku NaOH počítame primárne pOH a tak následne pH:

$$\text{pOH}(\text{NaOH}) = -\log[\text{OH}^-] = -\log c(\text{NaOH}) = -\log 0,0875 = 1,06$$

$$\text{pH}(\text{NaOH}) = 14 - 1,06 = 12,94 \quad (1 \text{ b})$$

Po ukončení reakcie v roztoku ostane iba chlorid sodný, ktorý je zložený z iónov silnej kyseliny (HCl) a silnej zásady (NaOH), ktoré nepodliehajú hydrolyze. Preto očakávané pH vodného roztoku chloridu sodného bude neutrálne, t. j. 7. (1 b)

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 56. ročník – školský rok 2019/2020

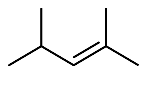
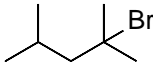
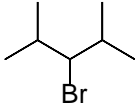
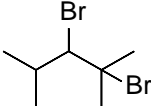
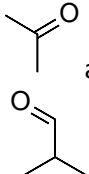
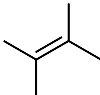
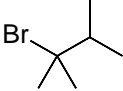
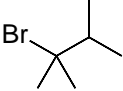
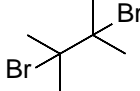

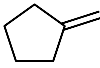
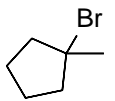
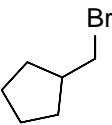
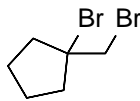
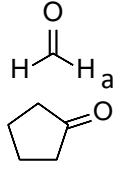
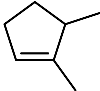
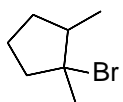
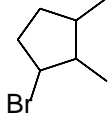
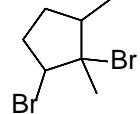
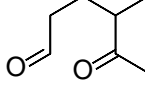
Domáce kolo

Dušan Bortňák

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

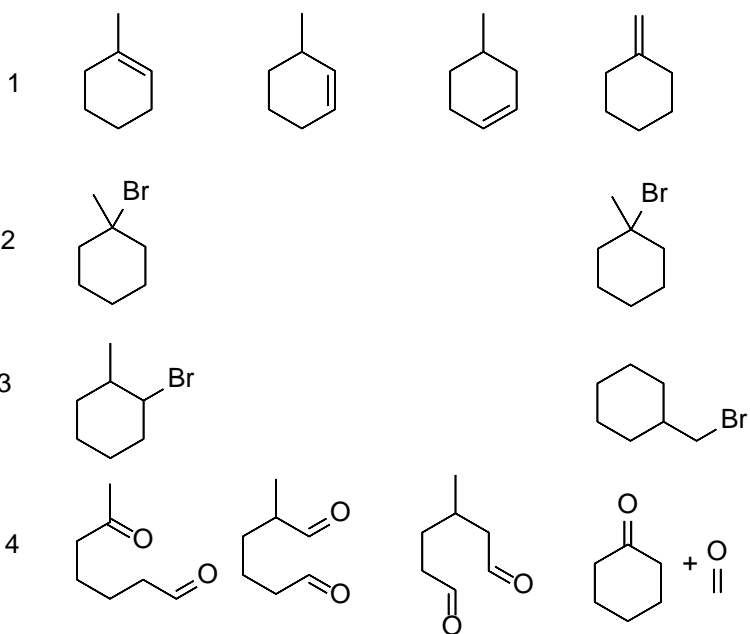
Maximálne 30 bodov

Riešenie úlohy 1 (18 bodov)

Štruktúrny vzorec alkénu	Názov alkénu	Štruktúrny vzorec produktu elektrofilnej adície HBr	Štruktúrny vzorec produktu radikálovej adície HBr (v prít. H ₂ O ₂)	Štruktúrny vzorec produktu adície brómu	Štruktúrne vzorce produktov ozonolýzy
	2,4-dimetylpent-2-én				 a
	2,3-dimetylbut-2-én				
	metylidéncyklopentán				 a
	1,5-dimetylcyklopent-1-én, resp. 1,5-dimetylcyklopentén				

1 bod za každú správne vyplnenú bunku tabuľky so vzorcami, 0,5 bodu za správny názov.

Riešenie úlohy 2 (12 b)



1 bod za každý správny štruktúrny vzorec (resp. dvojicu produktov).

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 56. ročník – školský rok 2019/20

Domáce kolo

Pavel Májek

Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave

Maximálne 40 bodov

Experimentálna úloha (28 b)

Príprava 250 cm³ 0,20 mol dm⁻³ odmerného roztoku NaOH (L):

zo zásobného 30 %-ného NaOH ($M = 39,99711 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,3277 \text{ g cm}^{-3}$) odmeriame:

$$m(L) = c(L) \cdot V(L) \cdot M(L) = 0,20 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,250 \text{ dm}^3 \cdot 39,99711 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaOH}, w = 1,00) = 2,0 \text{ g } 100 \text{ \% -ného NaOH}$$

$$m(\text{NaOH}, w = 0,30) = m(L) / w(L) = 2,0 / 0,30 = 6,7 \text{ g } 30 \text{ \% -ného NaOH}$$

$$V(L) = m(L) / \rho(L) = 6,7 / 1,3277 = 5,0 \text{ cm}^3 \text{ } 30 \text{ \% -ného NaOH}$$

Iný postup: $c(\text{NaOH}, w = 0,30) = w(L) \cdot \rho(L) / M(L) = 0,30 \cdot 1,3277 \cdot 10^3 \text{ g dm}^{-3} / 39,99711 \text{ g mol}^{-1}$

$$c(\text{NaOH}, w = 0,30) = 9,958 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{NaOH}, w = 0,30) = c_1(L) \cdot V_1(L) / V_2(L) = 0,20 \cdot 0,25 / 9,958 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 5,0 \text{ cm}^3$$

Na prípravu 250 cm³ 0,2 mol dm⁻³ roztoku NaOH sa odmeralo cca 5,0 cm³ 30 %-ného NaOH, ktorého hmotnosť bola: $m(\text{roztok}, w = 0,30) = 6,8040 \text{ g NaOH}$.

Príprava 250 cm³ 0,08 mol dm⁻³ štandardného roztoku kyseliny etándiovej (Ox):

kyselina etándiová ($M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,0654 \text{ g mol}^{-1}$)

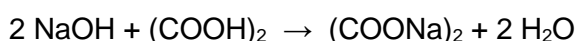
$$m(\text{Ox}) = c(\text{Ox}) \cdot V(\text{Ox}) \cdot M(\text{Ox}) = 0,0800 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,25 \text{ dm}^3 \cdot 126,0654 \text{ g mol}^{-1} = 2,5213 \text{ g Ox}$$

návažok: 2,5651 g dihydrátu Ox sa rozpustil a doplnil na 250 cm³,

$$\text{koncentrácia štandardu: } c(\text{Ox}) = \frac{m(\text{Ox})}{M(\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{roztoku}}}$$

$$c(\text{Ox}) = 2,5651 \text{ g} / (126,0654 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ dm}^3) = 8,139 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Štandardizácia odmerného roztoku NaOH:



$$n(L) / n(\text{Ox}) = 2 / 1$$

$$c(L) = 2 \cdot c(\text{Ox}) \cdot V(\text{Ox}) / V(L)$$

na štandardizáciu sa pipetovalo 25,0 cm³ štandardného roztoku Ox

priemerná spotreba NaOH: 19,85 cm³

$$c(\text{NaOH}) = 2,8,139 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 / 19,85 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,050 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$m(\text{NaOH}) = c(L) \cdot V(L) \cdot M(L) = 2,050 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,25 \text{ dm}^3 \cdot 39,99711 \text{ g mol}^{-1} = 2,0500 \text{ g NaOH}$$

$$\rho(\text{NaOH}) = m(L) / V(L) = 2,05 \text{ g} / 0,25 \text{ dm}^3 = 8,20 \text{ g dm}^{-3}$$

$$w(\text{NaOH}) = m(L) / m_{\text{roztok}} = 2,0500 \text{ g} / 6,8040 \text{ g} = 0,3013$$

Bodovanie experimentálnej úlohy:

1 b: pre NaOH: • výpočet návažku; • výpočet objemu; • váženie; • príprava roztoku NaOH; • výpočet koncentrácie: látkovej a hmotnostnej; • výpočet hmotnostného zlomku štandardného roztoku;
pre Ox: • výpočet návažku; • váženie základnej látky; Σ max. 8 b.

2 b: ♦ príprava roztoku Ox; ♦ výpočet koncentrácie roztoku Ox; ♦ + každá titrácia; Σ max. 10 b.

max 10 b: absolútna chyba (%) v správnosti stanovenia hmotnostného zlomku w_{NaOH} :
<0; 1> %: 10 bodov, (n; n + 1> % (10 – n) bodov, n = 1, ..., 9, > 10 0 b.

Riešenie úlohy 1 (2 b)

Titračná krivka acidobázických titrácií je závislosť zmeny pH od zmeny titračného stupňa, alebo objemu titračného činidla známej koncentrácie. Z titračnej krivky možno: posúdiť realnosť uskutočnenia titrácie, nájsť optimálny výber podmienok titrácie a koncentráciu titrantu, zvoliť vhodný indikátor a určiť chybu stanovenia.

Bod ekvivalencie (stechiometrický bod) je stav, keď pridané látkové množstvo činidla je práve chemicky ekvivalentné látkovému množstvu stanovovanej látky. Dosiahnutie bodu ekvivalencie predstavuje teoretický *koncový bod* titrácie.

Koncový bod titrácie je bod, v ktorom sa ukončila titrácia. Na indikáciu koncového bodu titrácie sa používajú rôzne indikátory a techniky ako: zmena farby vizuálneho indikátora, zmena vodivosti, absorpcie alebo potenciálu.

Acidobázický vizuálny indikátor je slabá kyselina alebo zásada, prípadne jej soľ, kde v roztoku disociovaná a nedisociovaná forma (konjugovaný pár) majú iné sfarbenie, ktoré závisí od pH roztoku.

Riešenie úlohy 2 (2 b)

Funkčná oblasť vizuálneho indikátora je rozmedzie pH, ktoré umožňuje pozorovať farebnú zmenu indikátora. Pri titrácii volíme indikátor tak, aby pH v okolí bodu ekvivalencie na titračnej krivke (pH_T) bolo vo funkčnej oblasti indikátora. Na titráciu je vhodný taký acidobázický indikátor, ktorého farebná zmena je v rozmedzí dvoch jednotiek pH.

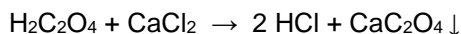
Funkčná oblasť indikátora: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} \pm 1$

Riešenie úlohy 3 (2 b)

NaOH nie je štandardnou látkou. Tuhý NaOH ale i jeho roztok sú na vzduchu nestále – absorbujú zo vzduchu vodu a CO₂, preto nemožno z tuhého NaOH pripraviť roztok presnej koncentrácie a jeho koncentrácia sa mení ak nie je roztok NaOH chránený inertnou atmosférou.

Riešenie úlohy 4 (2 b)

Napriek tomu, že kyselina etándiová je silnou kyselinou do prvého stupňa ($pK_{a1} = 1,46$ a $pK_{a2} = 4,40$), ión $HC_2O_4^-$ v roztoku nie prítomný cez dve jednotky pH, ktoré sú potrebné na vizuálnu indikáciu metylovou oranžovou (3,1 – 4,5). V uvedenom rozmedzí pH sú už prítomné oba ióny $HC_2O_4^-$ a $C_2O_4^{2-}$, preto sa reakciou s $CaCl_2$ slabá kyselina etándiová (do druhého stupňa) pred bodom ekvivalencie „vymení“ za silnú kyselinu HCl:



Ak je roztok $CaCl_2$ *neutrálny* na použitý vizuálny indikátor (metylová oranžová, príp. červená) – pH tohto roztoku je *nastavené v zásaditej oblasti* farebnej zmeny indikátora a vtedy je celková spotreba NaOH pri štandardizácii chemicky ekvivalentná látkovému množstvu kyseliny etándiovej.

Riešenie úlohy 5 (4 b)

Reakcie stanovenia:



$V_{mo}(L) = V_{FA1}(L) + V_{SA}(L) = 10,25 \text{ cm}^3$ celková spotreba NaOH



$V_{ff}(L) = V_{FA2}(L) + V_{SA}(L) = 14,75 \text{ cm}^3$ celková spotreba NaOH

$V_{FA1} = V_{ff}(L) - V_{mo}(L) = 14,75 - 10,25 = 4,50 \text{ cm}^3$

$V_{SA}(L) = V_{mo}(L) - V_{FA1}(L) = 10,25 - 4,50 = 5,75 \text{ cm}^3$

Vzorka: návažok vzorky, $m_s = 10,52 \text{ g}$ objem vzorky, $V_s = 100 \text{ cm}^3$

aliquotný objem, $V_a = 20 \text{ cm}^3$

Titrant: NaOH, $c = 0,2015 \text{ mol dm}^{-3}$

$m(H_3PO_4) = c(L) \cdot V_{FA1}(L) \cdot M(FA) \cdot V_s / V_a = 0,2015 \cdot 4,50 \cdot 10^{-3} \cdot 97,9952 \cdot 100 / 20 = 0,4443 \text{ g}$

$w(H_3PO_4) = 100 \cdot m(FA) / m_s = 100 \cdot 0,4443 / 10,52 = 4,22 \%$

$c(H_3PO_4) = m(FA) / (M(FA) \cdot V_s) = 0,4443 / (97,9952 \cdot 100 \cdot 10^{-3}) = 4,534 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

$m(H_2SeO_4) = 0,5 \cdot c(L) \cdot V_{SA}(L) \cdot M(SA) \cdot V_s / V_a = 0,5 \cdot 0,2015 \cdot 5,75 \cdot 10^{-3} \cdot 144,9735 \cdot 100 / 20 = 0,4199 \text{ g}$

$w(H_2SeO_4) = 100 \cdot m(SA) / m_s = 100 \cdot 0,4199 / 10,52 = 3,99 \%$

$c(H_2SeO_4) = m(SA) / (M(SA) \cdot V_s) = 0,4199 / (144,9735 \cdot 100 \cdot 10^{-3}) = 2,897 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Autori: Ing. Dušan Bortňák, RNDr. Martin Vavra, PhD., 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 2019.