

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória A

Celoštátne kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17
Celoštátne kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah
b = pb × 0,250

Úloha 1 (36 pb)

1.1 V hmotnostnom spektre s nízkym rozlíšením by boli detegované nasledujúce signály:

1 pb Pre $^{56}\text{FeBr}_2^+$

$$m/z = 214 (^{56}\text{Fe}^{79}\text{Br}_2^+)$$

$$m/z = 216 (^{56}\text{Fe}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+)$$

$$m/z = 218 (^{56}\text{Fe}^{81}\text{Br}_2^+)$$

1 pb Pre $^{56}\text{FeCl}_2^+$

$$m/z = 126 (^{56}\text{Fe}^{35}\text{Cl}_2^+)$$

$$m/z = 128 (^{56}\text{Fe}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+)$$

$$m/z = 130 (^{56}\text{Fe}^{37}\text{Cl}_2^+)$$

2 pb Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu (I_r) signálu iónov všeobecného vzorca $^{56}\text{FeA}_a\text{B}_b^+$, kde A a B sú dva rôzne izotopy jedného prvku a $a + b = 2$, možno vyjadriť vzťahom:

$I_r(^{56}\text{FeA}_a\text{B}_b^+) = [2!/(a!b!)] \cdot x(\text{A})^a \cdot x(\text{B})^b$, kde x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov. Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

1 pb Pre $^{56}\text{FeBr}_2^+$

$$I_r(m/z = 214) = [2!/(2!0!)] \cdot (0,50690)^2 = 0,25695$$

$$I_r(m/z = 216) = [2!/(1!1!)] \cdot (0,50690) \cdot (0,49310) = 0,49990$$

$$I_r(m/z = 218) = [2!/(0!2!)] \cdot (0,49310)^2 = 0,24315$$

1 pb Po normovaní najintenzívnejšieho signálu pri $m/z = 216$ na 100 % dostaneme relatívne intenzity signálov:

$$I_r(m/z = 214) = 51,4 \%$$

$$I_r(m/z = 216) = 100 \%$$

$$I_r(m/z = 218) = 48,6 \%$$

1 pb Pre $^{56}\text{FeCl}_2^+$

$$I_r(m/z = 126) = [2!/(2!0!)] \cdot (0,75770)^2 = 0,57411$$

$$I_r(m/z = 128) = [2!/(1!1!)] \cdot (0,75770) \cdot (0,24230) = 0,36718$$

$$I_r(m/z = 130) = [2!/(0!2!)] \cdot (0,24230)^2 = 0,058709$$

1 pb Po normovaní najintenzívnejšieho signálu pri $m/z = 126$ na 100 % dostaneme relatívne intenzity signálov:

$$I_r(m/z = 126) = 100 \%$$

$$I_r(m/z = 128) = 64,0 \%$$

$$I_r(m/z = 130) = 10,2 \%$$

2 pb Po porovnaní relatívnych intenzít signálov so spektrami A a B je jednoznačné, že spektrum A patrí chloridu železitému a spektrum B bromidu železitému.

1.2 V hmotnostnom spektre s nízkym rozlíšením by boli detegované nasledujúce signály patriace FeBr^{2+} :

1 pb Pre prvú vzorku

$$m/z = 66,5 (^{54}\text{Fe}^{79}\text{Br}^{2+})$$

$$m/z = 67,5 (^{56}\text{Fe}^{79}\text{Br}^{2+} \text{ a } ^{54}\text{Fe}^{81}\text{Br}^{2+})$$

$$m/z = 68,5 (^{56}\text{Fe}^{81}\text{Br}^{2+})$$

1 pb Pre druhú vzorku

$$m/z = 67,5 (^{56}\text{Fe}^{79}\text{Br}^{2+})$$

$$m/z = 68 (^{57}\text{Fe}^{79}\text{Br}^{2+})$$

$$m/z = 68,5 (^{56}\text{Fe}^{81}\text{Br}^{2+})$$

$$m/z = 69 (^{57}\text{Fe}^{81}\text{Br}^{2+})$$

2 pb Na základe týchto výsledkov je jednoznačné, že spektrum C patrí prvej a spektrum D druhej vzorke bromidu železitého.

1.3

2 pb Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu (I_r) signálu iónov všeobecného vzorca $^{56}\text{Fe}_a^{57}\text{Fe}_b^{79}\text{Br}_c^{81}\text{Br}_d^{2+}$, kde $a + b = c + d = 1$, možno vyjadriť vzťahom:

$$I_r(^{56}\text{Fe}_a^{57}\text{Fe}_b^{79}\text{Br}_c^{81}\text{Br}_d^{2+}) = [1!/(a!b!)] \cdot y(^{56}\text{Fe})^a \cdot y(^{57}\text{Fe})^b \cdot [1!/(c!d!)] \cdot x(^{79}\text{Br})^c \cdot x(^{81}\text{Br})^d$$
, kde y sú mólové zastúpenia jednotlivých izotopov Fe v pripravenej vzorke a x sú prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov Br. Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

1 pb
$$I_r(m/z = 66,5) = [1!/(1!0!)] \cdot (0,50000) \cdot [1!/(1!0!)] \cdot (0,50690) = 0,25345$$

$$I_r(m/z = 67,5) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,50000) \cdot [1!/(1!0!)] \cdot (0,50690) + [1!/(1!0!)] \cdot (0,50000) \cdot [1!/(0!1!)] \cdot (0,49310) = 0,50000$$

$$I_r(m/z = 68,5) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,50000) \cdot [1!/(0!1!)] \cdot (0,49310) = 0,24655$$

2 pb Po normovaní najintenzívnejšieho signálu pri $m/z = 67,5$ na 100 % dostaneme relatívne intenzity signálov:

$$I_r(m/z = 66,5) = 50,7 \%$$

$$I_r(m/z = 67,5) = 100 \%$$

$$I_r(m/z = 68,5) = 49,3 \%$$

1.4

3 pb Mólová hmotnosť (M) druhej vzorky bromidu železitého je

$$M(\text{FeBr}_3) = y(^{56}\text{Fe}) \cdot M(^{56}\text{Fe}) + y(^{57}\text{Fe}) \cdot M(^{57}\text{Fe}) + 3 \cdot [x(^{79}\text{Br}) \cdot M(^{79}\text{Br}) + x(^{81}\text{Br}) \cdot M(^{81}\text{Br})] = [0,50000 \cdot 55,934938 + 0,50000 \cdot 56,935394 + 3 \cdot (0,50690 \cdot 78,918336 + 0,49310 \cdot 80,916290)] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 296,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.5

1 pb Keďže sa meranie uskutočnilo v negatívnom móde, do úvahy prichádzajú anióny $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (hexakynožeľeznatán) a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (hexakynožeľezitan) ako aj všetky anióny, ktoré vzniknú disociáciou jedného alebo viacerých ligandov CN^- .

2 pb V prípade hexakynožeľeznatánu by boli detegované tieto anióny:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}: m/z &= 52,5 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_6]^{4-}) \text{ a } 53 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_6]^{4-}) \\ [\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}: m/z &= 61,3 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_5]^{3-}) \text{ a } 62 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_5]^{3-}) \\ [\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-}: m/z &= 79 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]^{2-}) \text{ a } 80 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]^{2-}) \\ [\text{Fe}(\text{CN})_3]^{-}: m/z &= 132 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_3]^{-}) \text{ a } 134 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_3]^{-}) \end{aligned}$$

2 pb V prípade hexakynožeľezitanu by boli detegované tieto anióny:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}: m/z &= 70 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_6]^{3-}) \text{ a } 70,7 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_6]^{3-}) \\ [\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}: m/z &= 92 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_5]^{2-}) \text{ a } 93 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_5]^{2-}) \\ [\text{Fe}(\text{CN})_4]^{-}: m/z &= 158 ([^{54}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]^{-}) \text{ a } 160 ([^{56}\text{Fe}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]^{-}) \end{aligned}$$

2 pb Na základe tejto úvahy je jednoznačné, že spektrum E patrí hexakynožeľeznatánu draselnému a spektrum F hexakynožeľezitanu draselnému.

1.6

1 pb Keď sa chlorid železnatý rozpustí vo vode, vznikne kation $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ktorého hydrolyzu podľa zadania zanedbáme.

1 pb V prípade $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$, vznikne kation $[\text{Fe}(^2\text{H}_2^{16}\text{O})_6]^{2+}$ a v prípade $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, kation $[\text{Fe}(^1\text{H}_2^{18}\text{O})_6]^{2+}$.

1 pb Najintenzívnejší signál patrí iónom obsahujúcim izotop ^{56}Fe , ktorý je v prírode zastúpený najviac.

Keďže pri nízkom rozlíšení by sa v prípade oboch kationov detegoval najintenzívnejší signál pri $m/z = (56 + 6 \cdot 20) / 2 = 88$, muselo sa zmerať spektrum s vysokým rozlíšením.

Hodnoty m/z s presnosťou na sedem platných číslíc vyrátame nasledovne:

1 pb $m/z([\text{Fe}(^2\text{H}_2^{16}\text{O})_6]^{2+}) = [55,934938 + 6 \cdot (2 \cdot 2,014102 + 15,994915) - 2 \cdot 0,00054857991] / 2 = 88,03628$

1 pb $m/z([\text{Fe}(^1\text{H}_2^{18}\text{O})_6]^{2+}) = [55,934938 + 6 \cdot (2 \cdot 1,007825 + 17,999161) - 2 \cdot 0,00054857991] / 2 = 88,01135$

2 pb Na základe týchto výpočtov je jednoznačné, že spektrum G patrí roztoku chloridu železnatého v $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ a spektrum H roztoku v $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$.

Úloha 2 (36 pb)

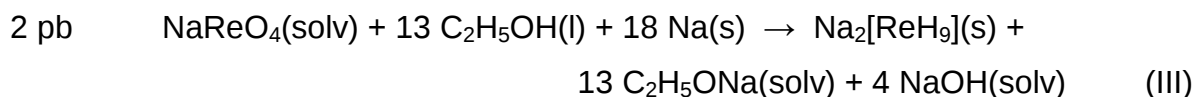
2.1

3 pb $4 \text{ CuSO}_4(\text{aq}) + 3 \text{ H}_3\text{PO}_2(\text{aq}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{ CuH}(\text{s}) + 4 \text{ H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 3 \text{ H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$

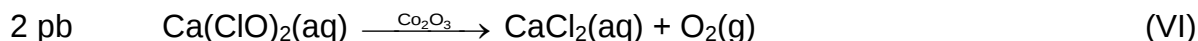
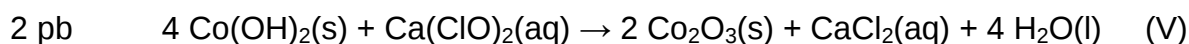
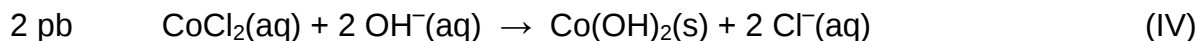
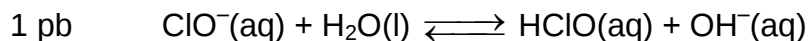
2.2

2 pb $4\text{Re}(\text{s}) + 7\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} 2\text{Re}_2\text{O}_7(\text{s})$ (I)

2 pb $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{s}) + 2 \text{ NaOH}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ NaReO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (II)



2.3



2.4

2 pb Hmotnosť $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a objem vody vypočítame z materiállovej bilancie:

$$M(\text{CoCl}_2) / M(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,5457$$

$$0,5457 \cdot m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,001 \cdot 100,0 \text{ g} \Rightarrow m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,1833 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{CoCl}_2) - m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 100,0 \text{ g} - 0,1833 \text{ g} = 99,82 \text{ g}$$

Hmotnosť $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ vypočítame ako súčet hmotností potrebných na prípravu kyslíka a katalyzátora. Z reakcií I, IV, V a VI vyplývajú rovnice:

1 pb $\xi_I = \frac{n_I(\text{Re})}{|\nu_I(\text{Re})|} = \frac{m_I(\text{Re})}{|\nu_I(\text{Re})| M(\text{Re})} = \frac{1,632 \text{ g}}{4 \cdot 186,207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0021911 \text{ mol}$

1 pb $0,1830 \cdot n_{\text{VI}}(\text{O}_2) = n_I(\text{O}_2)$, z čoho

$$\xi_{\text{VI}} = \frac{\xi_I |\nu_I(\text{O}_2)|}{0,1830 \cdot |\nu_{\text{VI}}(\text{O}_2)|} = \frac{0,002191 \text{ mol} \cdot 7}{0,1830 \cdot 1} = 0,083809 \text{ mol}$$

1 pb $m_{\text{VI}}(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = \xi_{\text{VI}} \cdot M(\text{Ca}(\text{ClO})_2) \cdot |\nu_{\text{VI}}(\text{Ca}(\text{ClO})_2)| =$
 $= 0,083809 \text{ mol} \cdot 142,983 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 = 11,98 \text{ g}$

Z roztoku CoCl_2 sme odobrali 1/10 a celé množstvo CoCl_2 v odobratej časti sa premenilo na Co_2O_3 :

1 pb $\xi_V = \frac{0,1 \cdot m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{|\nu_V(\text{Co}(\text{OH})_2)| M(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} =$
 $= \frac{0,1 \cdot 0,1833 \text{ g}}{4 \cdot 237,931 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,926 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

1 pb $m_V(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = \xi_V \cdot M(\text{Ca}(\text{ClO})_2) \cdot |\nu_V(\text{Ca}(\text{ClO})_2)| =$
 $= 1,926 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 142,983 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 = 0,002754 \text{ g}$

1 pb $m(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = m_{\text{VI}}(\text{Ca}(\text{ClO})_2) + m_V(\text{Ca}(\text{ClO})_2) =$
 $= 11,98 \text{ g} + 0,002754 \text{ g} = 11,98 \text{ g}$

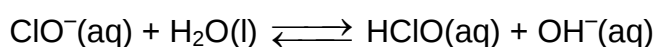
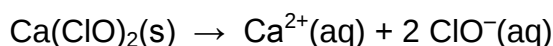
Poznámka: Môže sa uznať aj riešenie, kde sa $m_V(\text{Ca}(\text{ClO})_2)$ zanedbá, pokiaľ sa zanedbanie zdôvodní tým, že sa podľa zadania jedná o katalytické množstvo.

$$1 \text{ pb} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{Ca}(\text{ClO})_2) - m(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = 11,98 \text{ g} / 0,1800 - 11,98 \text{ g} = 54,58 \text{ g}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}) = 54,58 \text{ g} / 0,997 \text{ g.cm}^{-3} = 54,74 \text{ cm}^3$$

2.5

Z rovníc v 2.3 vyplýva:



Koncentrácia ClO^{-} bude:

$$1 \text{ pb} \quad c(\text{ClO}^{-}) = \frac{2 \cdot m(\text{Ca}(\text{ClO})_2)}{M(\text{Ca}(\text{ClO})_2) \cdot V'} = \frac{11,98 \text{ g}}{142,983 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 0,05474 \text{ dm}^3} = 3,061 \text{ mol.dm}^{-3}$$

bezrozmernú relatívnu koncentráciu $c_r(\text{ClO}^{-})$ získame delením $c(\text{ClO}^{-})$

$$\text{štandardnou koncentráciou } c^{\circ} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, \quad c_r(\text{ClO}^{-}) = \frac{c(\text{ClO}^{-})}{c^{\circ}} = 3,061$$

1 pb Pre uvedenú hydrolýzu platia vzťahy

$$K_h = \frac{[\text{OH}^{-}] [\text{HClO}]}{[\text{ClO}^{-}]},$$

$$K_h \cdot K_a(\text{HClO}) = 1 \cdot 10^{-14} \Rightarrow K_h = 2,51 \cdot 10^{-7}.$$

Stechiometria reakcie hydrolýzy: $[\text{OH}^{-}] = [\text{HClO}]$

Bilancia celkového množstva ClO^{-} : $c_r(\text{ClO}^{-}) = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^{-}]$, po úprave:

$$1 \text{ pb} \quad [\text{OH}^{-}]^2 + K_h \cdot [\text{OH}^{-}] - K_a \cdot c_r(\text{ClO}^{-}) = 0,$$

$$2 \text{ pb} \quad \text{Riešením tejto kvadratickej rovnice, pre } K_h(\text{ClO}^{-}) = 2,51 \cdot 10^{-7} \text{ a } c_r(\text{ClO}^{-}) = 3,061 \text{ dostaneme}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 8,764 \cdot 10^{-4} \text{ a } \text{pOH} = -\log(8,764 \cdot 10^{-4}) = 3,06, \text{ pH} = 14 - \text{pOH} = 10,94$$

2.6

$$2 \text{ pb} \quad n_I(\text{Re}_2\text{O}_7) = n_{II}(\text{Re}_2\text{O}_7) \text{ a súčasne } 0,82 \cdot n_{III}(\text{NaReO}_4) = n_{III}(\text{NaReO}_4)$$

$$\xi_{II} = \frac{\xi_I |\nu_I(\text{Re}_2\text{O}_7)|}{|\nu_{II}(\text{Re}_2\text{O}_7)|} = \frac{0,0021911 \text{ mol} \cdot 2}{1} = 0,0043822 \text{ mol}$$

$$\xi_{III} = 0,82 \cdot \frac{\xi_{II} |\nu_{II}(\text{NaReO}_4)|}{|\nu_{III}(\text{NaReO}_4)|} = 0,82 \cdot \frac{0,0043822 \text{ mol} \cdot 2}{1} = 0,0071868 \text{ mol}$$

1 pb $m_{II}(\text{NaOH}) = 1,2 \cdot \xi_{II} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot |\nu_{II}(\text{NaOH})| =$

$$= 1,2 \cdot 0,0043822 \text{ mol} \cdot 39,9971 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2 = 0,4207 \text{ g}$$

1 pb $m(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{NaOH}) - m(\text{NaOH}) = 0,4207 \text{ g} / 0,1000 - 0,4207 \text{ g} = 3,786 \text{ g}$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}) = 3,786 \text{ g} / 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 3,786 \text{ cm}^3$$

1 pb $m_{III}(\text{Na}) = 2,6 \cdot \xi_{III} \cdot M(\text{Na}) \cdot |\nu(\text{Na})| =$

$$= 2,6 \cdot 0,0071868 \text{ mol} \cdot 22,98977 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 18 = 7,732 \text{ g}$$

2.7

1 pb $m(\text{Na}_2[\text{ReH}_9]) = 0,350 \cdot \xi_{III} \cdot M(\text{Na}_2[\text{ReH}_9]) \cdot \nu_{III}(\text{Na}_2[\text{ReH}_9]) =$

$$= 0,350 \cdot 0,0071868 \text{ mol} \cdot 241,258 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 = 0,607 \text{ g}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17
Celoštátne kolo

Ján Reguli

Úloha 1 (3 body)

Na výpočet hmotnosti pridaného oxidu uhličitého využijeme informácie o stave plynnej sústavy pred a po pridaní CO_2 . Látkové množstvo dusíka a zmesi dusíka a oxidu uhličitého vypočítame zo stavovej rovnice

$$0,5 \text{ b} \quad n_{\text{N}_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,408739 \text{ mol}$$

$$0,5 \text{ b} \quad n = \frac{p V}{R T} = \frac{125000 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,504242 \text{ mol}$$

Látkové množstvo pridaného CO_2 teda je

$$n_{\text{CO}_2} = n - n_{\text{N}_2} = 0,504242 - 0,408739 = 0,09550 \text{ mol}$$

a hmotnosť kocky suchého ľadu bola

$$0,5 \text{ b} \quad m_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = 0,09550 \cdot 44,01 = 4,2031 \text{ g}$$

Na výpočet hustoty potrebujeme poznať molárnu hmotnosť plynnej zmesi a na jej výpočet potrebujeme poznať jej zloženie – t. j. mólové zlomky dusíka a CO_2 .

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n} = \frac{0,408739}{0,504242} = 0,8106 \quad x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 0,1894$$

$$0,5 \text{ b} \quad \langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = 0,8106 \cdot 28,01 + 0,1894 \cdot 44,01 = 31,0404 \text{ g mol}^{-1}$$

Hustota plynnej zmesi je

$$0,5 \text{ b} \quad \rho = \frac{p \langle M \rangle}{R T} = \frac{125000 \cdot 0,0310404}{8,3145 \cdot 298,15} = 1,5652 \text{ kg m}^{-3}$$

Úloha 2 (3 body)

V zadanej plynnej zmesi poznáme parciálny tlak neónu a hmotnosti jednotlivých zložiek. Pre výpočet tlaku plynnej zmesi potrebujeme poznať mólový zlomok neónu:

$$0,5 \text{ b} \quad n = \sum n_i = \sum \frac{m_i}{M_i} = \frac{0,300}{16,04} + \frac{0,175}{39,95} + \frac{0,225}{20,18} = 0,03423337 \text{ mol}$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{Ne}} = \frac{n_{\text{Ne}}}{n} = \frac{0,225/20,18}{0,03423337} = 0,3257$$

Tlak plynnej zmesi teda je

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{p_{\text{Ne}}}{x_{\text{Ne}}} = \frac{33000}{0,3257} = 101320 \text{ Pa}$$

jej objem je

$$0,5 \text{ b} \quad V = \frac{n R T}{p} = \frac{0,03423337 \cdot 8,3145 \cdot 300}{101320} = 8,427735 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

hustota je

$$0,5 \text{ b} \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{(0,3 + 0,175 + 0,225) \cdot 10^{-3}}{8,427735 \cdot 10^{-4}} = 0,830591 \text{ kg m}^{-3}$$

Úloha 3 (1 bod)

- 1 b Pri teplote 100 °C je v kadičke toluén. Tlak nasýtenej pary benzénu je pri teplote 100 °C vyšší ako atmosférický tlak, teplota varu benzénu je teda nižšia ako 100 °C. Tlak nasýtenej pary toluénu má pri tejto teplote nižšiu hodnotu ako je okolitý tlak, teda ešte je pri teplote nižšej, než je jeho teplota varu.

Úloha 4 (6 bodov)

Najprv si potrebujeme vypočítať mólový zlomok benzénu v celej sústave zo známeho hmotnostného zlomku:

$$0,5 \text{ b} \quad X_B = \frac{n_B}{n_B + n_T} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_T}{M_T}} = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_B}{M_B} + \frac{w_T}{M_T}} = \frac{\frac{0,46}{78,11}}{\frac{0,46}{78,11} + \frac{0,54}{92,14}} = 0,5012$$

Máme vypočítať podiel

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{n_B(g)}{n_B} = \frac{n(g)}{n} \frac{y_B}{X_B}$$

pomocou pákového pravidla, do ktorého dosadíme mólové zlomky X_B , x_B a y_B . y_B vypočítame z podielu parciálneho tlaku benzénu a celkového tlaku v sústave

$$0,5 \text{ b} \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{60,428}{101,325} = 0,5964$$

Podiel látkového množstva benzénu v parnej fáze je

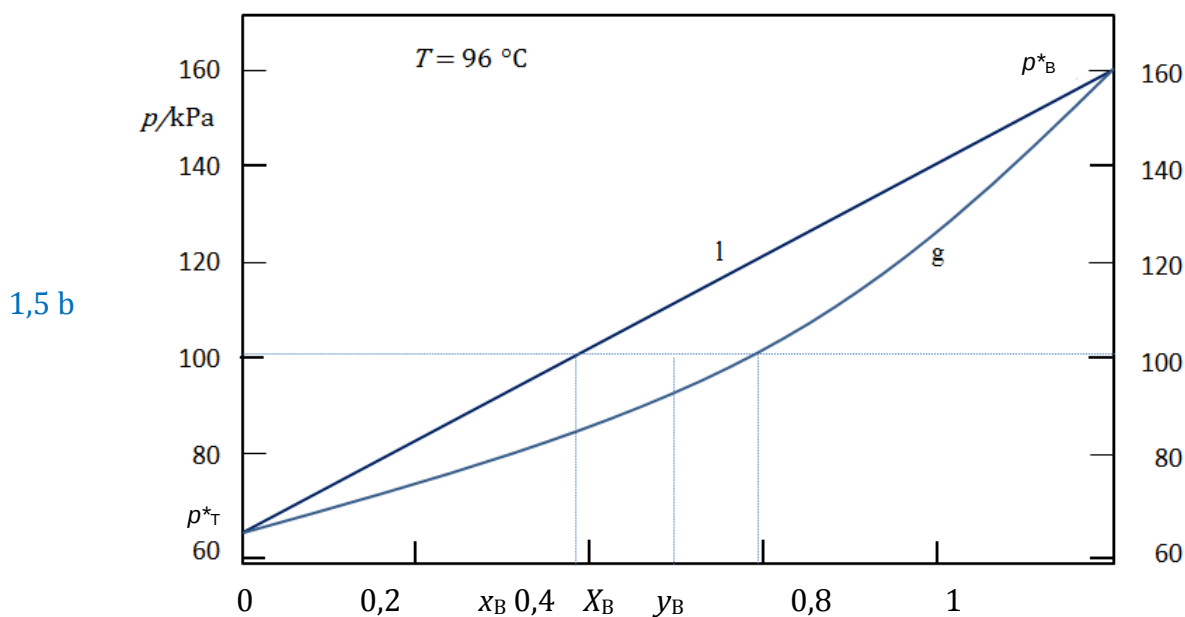
$$1,5 \text{ b} \quad \frac{n_B(g)}{n_B} = \frac{n(g)}{n} \frac{y_B}{X_B} = \frac{X_B - x_B}{y_B - x_B} \frac{y_B}{X_B} = \frac{0,5012 - 0,3765}{0,5964 - 0,3765} \cdot \frac{0,5964}{0,5012} = 0,6748$$

Tlaky nasýtených pár čistých zložiek vypočítame pomocou Raoultovho zákona

0,5 b
$$p_A^* = \frac{p_A}{x_A} = \frac{60,428}{0,3765} = 160,499 \text{ kPa}$$

1 b
$$p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{p - p_A}{1 - x_A} = \frac{101,325 - 60,428}{1 - 0,3765} = 65,593 \text{ kPa}$$

Izotermický fázový diagram sústavy benzén – toluén pri 96 °C sa dá z poskytnutých údajov znázorniť takto



Úloha 5 (4 body)

Máme nájsť teplotu T_x , pri ktorej budú rýchlostné konštanty oboch reakcií (a) a (b) rovnaké

0,5 b
$$k_a = A_a e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{R T_x}}$$

Poznáme hodnoty rýchlostných konštánt a aktivačných energií oboch reakcií pri teplote 500 K. Predpokladáme, že pre obe reakcie ich aktivačné energie a predexponenciálne faktory nezávisia od teploty. Za predexponenciálne faktory oboch reakcií si preto môžeme dosadiť ($i = a, b$)

0,5 b
$$A_i = k_i e^{\frac{E_i}{R T}}$$

s hodnotami k_i pre $T = 500 \text{ K}$

0,5 b
$$k_a e^{\frac{E_a}{R T}} e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_b e^{\frac{E_b}{R T}} e^{-\frac{E_b}{R T_x}}$$

Túto rovnicu si zlogaritmujeme a upravíme na výpočet T_x

$$\ln k_a + \frac{E_a}{R T} - \frac{E_a}{R T_x} = \ln k_b + \frac{E_b}{R T} - \frac{E_b}{R T_x}$$

$$\ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{E_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) = \frac{E_b - E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right)$$

$$1 \text{ b} \quad \frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} - \frac{R}{E_b - E_a} \ln \frac{k_a}{k_b} = \frac{1}{500} - \frac{8,3145}{100000 - 50000} \ln \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-4}}$$

$$\frac{1}{T_x} = 1,6171 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$0,5 \text{ b} \quad T_x = 618,39 \text{ K} = 345,24 \text{ }^\circ\text{C}$$

Pre výpočet hodnôt rýchlostných konštánt pri tejto teplote dosadíme jej hodnotu do pravej alebo ľavej strany prvej rovnice:

$$0,5 \text{ b} \quad k_a = A_a e^{-\frac{E_a}{R T_x}} = k_{a500} e^{\frac{E_a}{500,0 R}} e^{-\frac{E_a}{618,39 R}}$$

$$k_b = A_b e^{-\frac{E_b}{R T_x}} = k_{b500} e^{\frac{E_b}{500,0 R}} e^{-\frac{E_b}{618,39 R}}$$

$$k_a = 2 \cdot 10^{-3} e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{618,39} \right)} = 2 \cdot 10^{-3} e^{\frac{50000}{8,3145} (500^{-1} - 618,39^{-1})} = 0,020000 \text{ min}^{-1}$$

$$0,5 \text{ b} \quad k_b = 2 \cdot 10^{-4} e^{\frac{E_b}{R} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{618,39} \right)} = 2 \cdot 10^{-4} e^{\frac{100000}{8,3145} (500^{-1} - 618,39^{-1})} = 0,020000 \text{ min}^{-1}$$

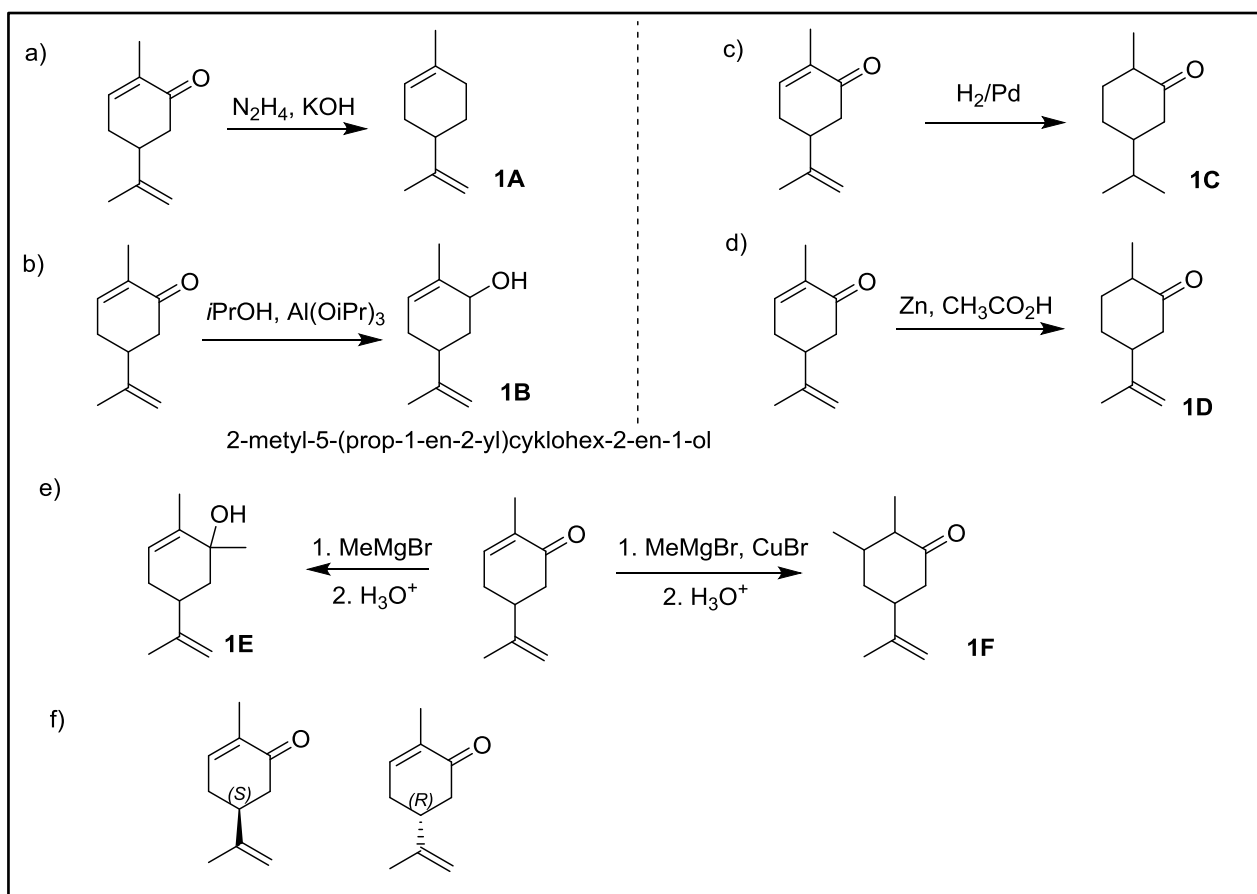
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17
Celoštátne kolo

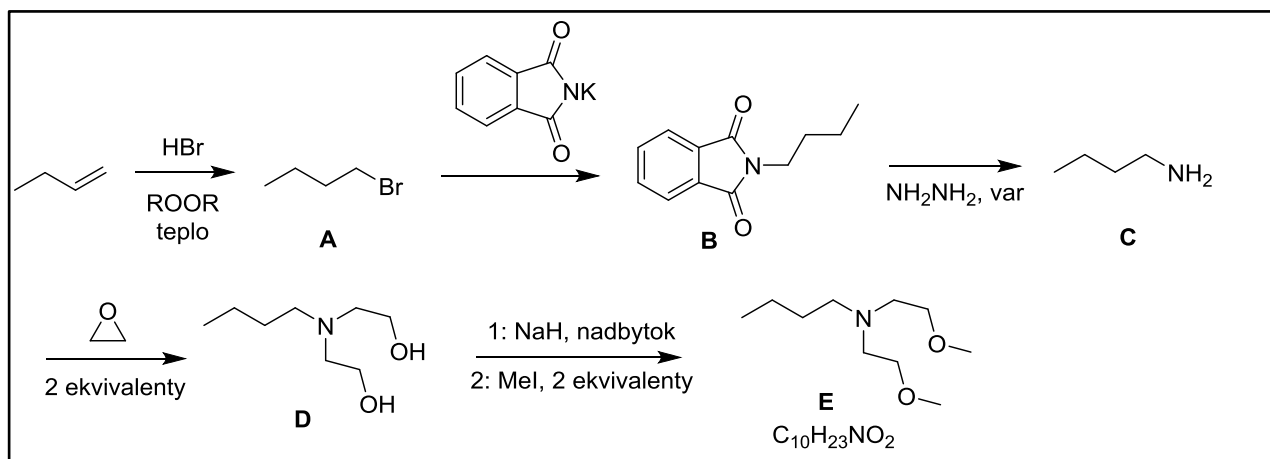
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (5,0 bodov, 20 pb)

4x2 pb za štruktúry **1A-D**; 2 pb za činidlo v reakcii a); 2 pb za názov **1B**; 2+2 pb za štruktúry **1E-F**; 2+2 pb za konfigurácie v e). V bode d) možno za 1 pb uznať aj **1B**.



Úloha 2 (2,5 bodu, 10 pb)



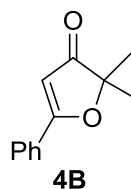
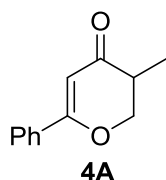
Úloha 3 (6,5 bodov, 26 pb)

- a) A,B – HNO_3 , H_2SO_4 2 pb
C – KMnO_4 2 pb
D, E – Fe, HCl (alebo Pd/C, vodík) 2 pb
F, G – NaNO_2 , HCl 2 pb
H – CuCl 2 pb
I, J – MeOH, H^+ 2 pb
K – LiAlH_4 2 pb
L – H_2O (eventuálne v kyslom / zásaditom prostredí) 2 pb
M – PCl_3 (alebo iný chlorid anorganickej kyseliny, alebo HCl) 2 pb
N – Mg 2 pb
O – PCl_3 (alebo iný chlorid anorganickej kyseliny, alebo HCl) 2 pb
P – AlCl_3 2 pb
- b) THF (alebo dietyléter, dioxán...) 2 pb

Úloha 4 (3 body, 12 pb)

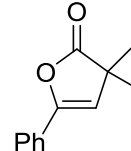
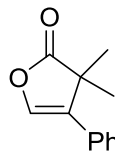
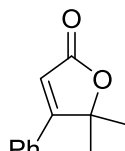
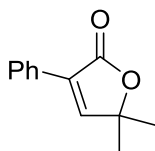
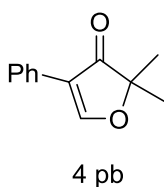
3 pb za štruktúru; 7 pb za priradené NMR signály; 2 pb za správny názov

Za štruktúru za správnu štruktúru **4A** 2 pb, za štruktúru **4B** 8 pb, za názov 2 pb.



2,2-dimetyl-5-fenylfuran-3(2H)-ón

Nesprávne, ale čiastočne akceptovateľné štruktúry za čiastočný počet bodov:



Možno uznať maximálne jednu za 2 pb.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – šk. rok 2016/17

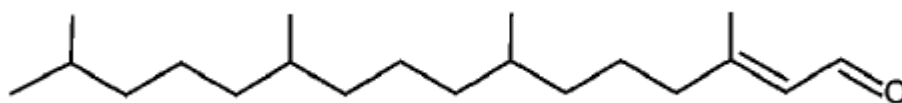
Celoštátne kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)

Úloha 1 (8 b, 24 pb)

a)



2 pb

Medziprodukt X = Fytenal

2 pb

Akceptuje sa aj správny systémový názov: 3,7,11,15-tetrametyl-2-hexadecenal

b) Kyselina fyténová

2 pb

Akceptuje sa aj správny systémový názov: kyselina 3,7,11,15-tetrametyl-2-hexadecénová

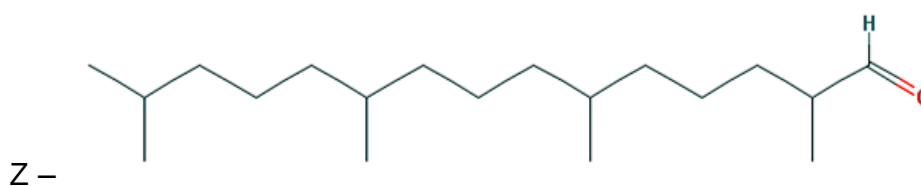
c) Enzým: Acyl-CoA syntáza (akceptuje sa aj Acyl-CoA syntetáza)

2 pb

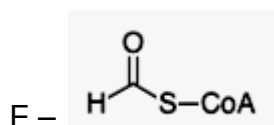
d) Nikotínamidadenínindinukleotidfosfát

1 pb

e)



2 pb



1 pb

f) Kyselina 2,6,10,14-tetrametylpentadekánová

1 pb

g) Acetyl-CoA

1 pb

Propionyl-CoA

1 pb

Izobutyryl-CoA

1 pb

h) 2 x NADH – vzniknutý pri premene fytolu	= 6 ATP	1 pb
3 x acetyl-CoA – vzniknutý v β -oxidácii	= 3 x 12 ATP	1 pb
3 x NADH – vzniknutý v β -oxidácii	= 9 ATP	1 pb
3 x FADH ₂ – vzniknutý v β -oxidácii	= 6 ATP	1 pb
-2 ATP na aktiváciu kyseliny fytánovej		1 pb
-2 ATP na aktiváciu kyseliny pristánovej		1 pb
Celkový výťažok degradácie jednej molekuly fytolu je 53 molekúl ATP.		2 pb

Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Michal Májek, doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. RNDr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Rastislav Šípoš, PhD.

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Martin Lukačičin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017