

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória A

Domáce 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
Domáce 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 (12 pb)

1.1

2 pb Môže ísť o látky $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (1 pb) alebo $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ (1 pb).

1.2

2 pb Relatívna molekulová hmotnosť (M_r) molekuly $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ je
 $12,00000 + 2 \cdot 15,99491 = 43,98982$ (0,5 pb).

Relatívna molekulová hmotnosť (M_r) molekuly $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ je
 $2 \cdot 14,00307 + 15,99491 = 44,00105$ (0,5 pb).

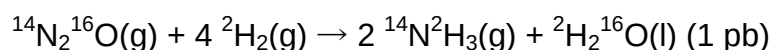
Sumárny vzorec plynu A je teda $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ (1 pb).

1.3

2 pb Môže ísť o látky ^4He (1 pb) alebo $^2\text{H}_2$ (1 pb).

1.4

4 pb Keďže plyn B reaguje s plynom A a hélium je inertný plyn, plyn B môže byť jedine $^2\text{H}_2$ (1 pb). Pritom $^2\text{H}_2$ môže reagovať s $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ podobne ako $^1\text{H}_2$.
Rovnica vzniku C a D v stavovom tvare teda je:



Keďže zlúčenina C je plyn a D je kvapalina, C je $^{14}\text{N}_2\text{H}_3$ (1 pb) a D je $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (1 pb). M_r oboch zlúčenín je 20 a preto je v MS spektre zmesi oboch produktov len jeden signál.

1.5

$$2 \text{ pb} \quad M_r(^{14}\text{N}_2\text{H}_3) = 14,00307 + 3 \cdot 2,01410 = 20,04537 \text{ (1 pb)}$$

$$M_r(^2\text{H}_2^{16}\text{O}) = 2 \cdot 2,01410 + 15,99491 = 20,02311 \text{ (1 pb)}$$

Úloha 2 (16 pb)

2.1

$$2 \text{ pb} \quad M(\text{S}) = (0,9493 \cdot 31,97207 + 0,0076 \cdot 32,97146 + 0,0429 \cdot 33,96787 + 0,0002 \cdot 35,96708) \text{ g.mol}^{-1} = 32,06608 \text{ g.mol}^{-1} \text{ (1 pb)}$$

Chemické tabuľky uvádzajú pre síru molárnu hmotnosť $32,066 \text{ g.mol}^{-1}$, čo je v súlade s vypočítanou hodnotou (1 pb).

2.2

2 pb Pomer relatívnych intenzít signálov pri $m/z = 32, 33, 34$ a 36 je podľa prírodného zastúpenia izotopov $0,9493 : 0,0076 : 0,0429 : 0,0002$ (1 pb). Ak normujeme hodnotu $0,9493$ (^{32}S) na 100 %, dostaneme relatívne intenzity signálov troch ďalších izotopov (1 pb):

$$(100 \% / 0,9493) \cdot 0,0076 = 0,81 \% \text{ (pre } ^{33}\text{S)}$$

$$(100 \% / 0,9493) \cdot 0,0429 = 4,52 \% \text{ (pre } ^{34}\text{S)}$$

$$(100 \% / 0,9493) \cdot 0,0002 = 0,02 \% \text{ (pre } ^{36}\text{S)}$$

2.3

2 pb V MS spektre s nízkym rozlíšením by boli pre prírodnú cyklo-oktasíru S_8 detegované nasledovné signály (uvažujeme len izotopy ^{32}S a ^{34}S):

$$m/z = 256 \text{ (} ^{32}\text{S}_8 \text{)}$$

$$m/z = 258 \text{ (} ^{32}\text{S}_7 ^{34}\text{S} \text{)}$$

$$m/z = 260 \text{ (} ^{32}\text{S}_6 ^{34}\text{S}_2 \text{)}$$

$$m/z = 262 \text{ (} ^{32}\text{S}_5 ^{34}\text{S}_3 \text{)}$$

$$m/z = 264 (^{32}\text{S}_4 ^{34}\text{S}_4)$$

$$m/z = 266 (^{32}\text{S}_3 ^{34}\text{S}_5)$$

$$m/z = 268 (^{32}\text{S}_2 ^{34}\text{S}_6)$$

$$m/z = 270 (^{32}\text{S} ^{34}\text{S}_7)$$

$$m/z = 272 (^{34}\text{S}_8)$$

2 pb Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu signálu molekúl všeobecného vzorca $^{32}\text{S}_a ^{34}\text{S}_b$ (pričom $a + b = 8$) možno vyjadriť vzťahom:

$$I_r(^{32}\text{S}_a ^{34}\text{S}_b) = \frac{8!}{a!b!} x(^{32}\text{S})^a x(^{34}\text{S})^b$$

kde x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov.

Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

$$I_r(m/z = 256) = \frac{8!}{8!0!} \cdot (0,9493)^8 = 0,6595$$

$$I_r(m/z = 258) = \frac{8!}{7!1!} \cdot (0,9493)^7 \cdot (0,0429) = 0,2384$$

$$I_r(m/z = 260) = \frac{8!}{6!2!} \cdot (0,9493)^6 \cdot (0,0429)^2 = 3,771 \cdot 10^{-2}$$

$$I_r(m/z = 262) = \frac{8!}{5!3!} \cdot (0,9493)^5 \cdot (0,0429)^3 = 3,409 \cdot 10^{-3}$$

$$I_r(m/z = 264) = \frac{8!}{4!4!} \cdot (0,9493)^4 \cdot (0,0429)^4 = 1,925 \cdot 10^{-4}$$

$$I_r(m/z = 266) = \frac{8!}{3!5!} \cdot (0,9493)^3 \cdot (0,0429)^5 = 6,961 \cdot 10^{-6}$$

$$I_r(m/z = 268) = \frac{8!}{2!6!} \cdot (0,9493)^2 \cdot (0,0429)^6 = 1,573 \cdot 10^{-7}$$

$$I_r(m/z = 270) = \frac{8!}{1!7!} \cdot (0,9493) \cdot (0,0429)^7 = 2,031 \cdot 10^{-9}$$

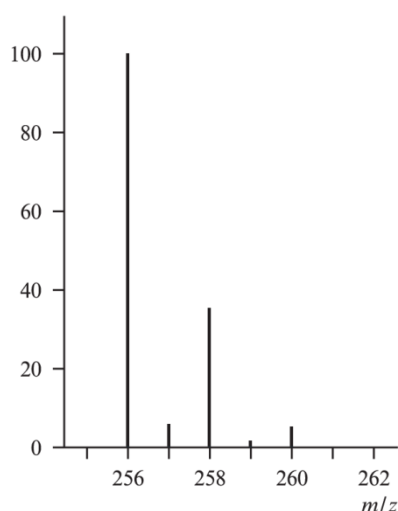
$$I_r(m/z = 272) = \frac{8!}{0!8!} \cdot (0,0429)^8 = 9,178 \cdot 10^{-11}$$

2 pb Po normovaní signálu pri $m/z = 256$ na 100% dostaneme pre signály pri $m/z = 256, 258, 260, 262, 264, 266, 268, 270$ a 272 nasledovný pomer:

$$100 : 23,84 \cdot (1 / 0,6595) : 3,771 \cdot (1 / 0,6595) : 3,409 \cdot 10^{-3} \cdot (1 / 0,6595) : 1,925 \cdot 10^{-4} \cdot (1 / 0,6595) : 6,961 \cdot 10^{-6} \cdot (1 / 0,6595) : 1,573 \cdot 10^{-7} \cdot (1 / 0,6595) : 2,031 \cdot 10^{-9} \cdot (1 / 0,6595) : 9,178 \cdot 10^{-11} \cdot (1 / 0,6595) : =$$

$$100 : 36,2 : 5,72 : 5,17 \cdot 10^{-3} : 2,92 \cdot 10^{-4} : 1,06 \cdot 10^{-5} : 2,39 \cdot 10^{-7} : 3,08 \cdot 10^{-9} : 1,39 \cdot 10^{-10}$$

Pre informáciu, MS spektrum s nízkym rozlíšením zmerané pre prírodnú molekulu S_8 vyzerá nasledovne (toto spektrum zahŕňa aj zastúpenie ^{33}S a ^{36}S a kvôli nízkej intenzite signálov nie sú viditeľné signály pri $m/z = 261$ a vyššie):



2.4

4 pb V prípade, keď S_8 obsahuje len dva izotopy ^{32}S a ^{34}S v celkovom pomere presne 1:1 môže byť relatívna intenzita (I_r) signálov určená pomocou rovnice:

$$I_r(^{32}S_{8-n}^{34}S_n) = 0,5^8 \frac{8!}{n!(8-n)!} \quad \text{kde } n = 0 \text{ až } 8 \text{ (2 pb)}$$

Použitím tejto rovnice dostaneme pomer relatívnych intenzít signálov pri $m/z = 256, 258, 260, 262, 264, 266, 268, 270$ a 272 , ktorý je rovný

1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1 (1 pb),

z čoho vyplýva, že najintenzívnejší signál bude pri $m/z = 264$ (1 pb).

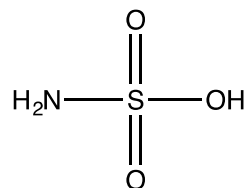
2.5

- 2 pb V prípade, keď sa zmeria MS spektrum molekuly S_8 ionizovanej na S_8^{2+} ($z = 2$), budú detegované signály pri $m/z = 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135$ a 136 , t.j., rozostup na m/z osi medzi jednotlivými signálmi v MS spektre bude 1.

Úloha 3 (8 pb)

- 2 pb Na základe presnej hodnoty m/z fragmentu pri $m/z = 64$ jednoduchým výpočtom zistíme, že ide o fragment SO_2^+ .
- 2 pb Molekulový ión pri $m/z = 97$ sa fragmentuje na ióny pri $m/z = 80$ a pri $m/z = 64$ (SO_2^+), t.j., postupne stráca fragmenty s relatívnou hmotnosťou 17 a 16, ktoré sú takisto prítomné v MS spektre. Ióny pri $m/z = 17$ môžu zodpovedať fragmentom OH^+ alebo NH_3^+ , zatiaľ čo ióny pri $m/z = 16$ môžu zodpovedať fragmentom NH_2^+ alebo O^+ . Všetky tieto alternatívy naznačujú, že môže ísť o kyselinu amidosírovú (NH_2SO_3H).

2 pb

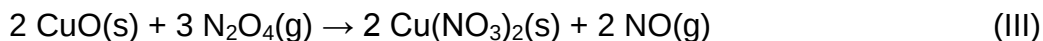
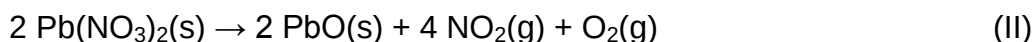
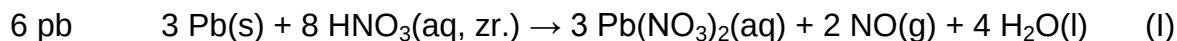


- 2 pb Sumárne vzorce fragmentov sú $NH_2SO_2^+$ ($m/z = 80$), SO_2^+ ($m/z = 64$), SO^+ ($m/z = 48$), OH^+ alebo NH_3^+ ($m/z = 17$) a NH_2^+ alebo O^+ ($m/z = 16$).

Poznámka: Uznať sa môže aj akékoľvek iné správne riešenie, ktoré je v súlade so zadáním.

Úloha 4 (36 pb)

4.1



4.2

Do reakcie III sme použili $6,56 \text{ cm}^3 \text{ N}_2\text{O}_4$, ktorý sme získali z reakcie 2. To zodpovedá látkovému množstvu:

1 pb
$$n_{\text{II}}(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{V_{\text{II}}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \rho(\text{N}_2\text{O}_4)}{M(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{6,56 \text{ cm}^3 \cdot 1,474 \text{ g.cm}^{-3}}{92,011 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,1051 \text{ mol}$$

Keďže z rozkladu $\text{Pb(NO}_3)_2$ sa využilo len 86 % N_2O_4 a zároveň $n(\text{NO}_2) = 2n(\text{N}_2\text{O}_4)$, látkové množstvo $n_{\text{II}}(\text{NO}_2)$ bude: $n_{\text{II}}(\text{NO}_2) = 2n_{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4) / 0,86 = 0,2444 \text{ mol}$. Rozsah reakcie II bude:

2 pb
$$\xi_{\text{II}} = \frac{n_{\text{II}}(\text{NO}_2)}{|\nu_{\text{II}}(\text{NO}_2)|} = \frac{0,2444 \text{ mol}}{4} = 0,06110 \text{ mol}$$

1 pb Je nutné si uvedomiť, že $\text{Pb(NO}_3)_2$, ktorý sme použili v reakcii II sme získali rekryštalizáciou $\text{Pb(NO}_3)_2$ pripraveného reakciou I. Najprv si musíme vypočítať hmotnosť $\text{Pb(NO}_3)_2$ použitého v reakcii II a následne vypočítať cez bilanciu kryštalizácie hmotnosť pripraveného $\text{Pb(NO}_3)_2$, z ktorej vypočítame rozsah reakcie I.

$$m_{\text{II}}(\text{Pb(NO}_3)_2) = m_{\text{I, rekr}}(\text{Pb(NO}_3)_2) = \xi_{\text{II}} \cdot M(\text{Pb(NO}_3)_2) \cdot |\nu_{\text{I}}(\text{Pb(NO}_3)_2)| = 0,06110 \text{ mol} \cdot 331,2 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 2 = 40,47 \text{ g}$$

1 pb Bilancia kryštalizácie $\text{Pb(NO}_3)_2$, indexy 1, 2 a 3 označujú vstupujúci nasýtený roztok $\text{Pb(NO}_3)_2$ pri 90°C , vystupujúci tuhý $\text{Pb(NO}_3)_2$ a nasýtený roztok $\text{Pb(NO}_3)_2$ pri 10°C :

$m'_1 = m_2 + m'_3$, a súčasne $0,545m'_1 = m_2 + 0,320m'_3$, riešením tejto sústavy získame:

$m'_1 = 122,3 \text{ g}$ a hmotnosť $\text{Pb(NO}_3)_2$ pripraveného reakciou I je:

$$m_{\text{I}}(\text{Pb(NO}_3)_2) = 0,545m'_1 = 0,545 \cdot 122,3 \text{ g} = 66,65 \text{ g}.$$

1 pb Rozsah reakcie I je:

$$\xi_{\text{I}} = \frac{m_{\text{I}}(\text{Pb(NO}_3)_2)}{M(\text{Pb(NO}_3)_2) \cdot |\nu_{\text{I}}(\text{Pb(NO}_3)_2)|} = \frac{66,65 \text{ g}}{331,2 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 3} = 0,06708 \text{ mol}$$

1 pb Hmotnosť olova: $m_1(\text{Pb}) = \xi_1 \cdot M(\text{Pb}) \cdot |\nu_1(\text{Pb})| = 0,06708 \text{ mol} \cdot 207,2 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 3 = 41,70 \text{ g}$

1 pb Objem 63,0% kyseliny dusičnej:

$$V'(63\% \text{ HNO}_3) = 1,6 \frac{\xi_1 \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot |\nu_1(\text{HNO}_3)|}{\rho(63\% \text{ HNO}_3) \cdot w(\text{HNO}_3)} =$$

$$= 1,6 \frac{0,06708 \text{ mol} \cdot 63,013 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 8}{1,3818 \text{ g.cm}^{-3} \cdot 0,630} = 62,1 \text{ cm}^3$$

1 pb Objem vody na zriedenie kyseliny dusičnej získame hmotnostnou bilanciou: $m'(63\% \text{ HNO}_3) = V'(63\% \text{ HNO}_3) \cdot \rho(63\% \text{ HNO}_3) = 62,1 \text{ cm}^3 \cdot 1,3818 \text{ g.cm}^{-3} = 85,81 \text{ g}$.

$w_1(\text{HNO}_3) = 0,63$, $w_2(\text{HNO}_3) = 0$ a $w_3(\text{HNO}_3) = 0,30$. Bilančné rovnice sú potom:

$m'_1 + m'_2 = m'_3$ a súčasne $m'_1 \cdot w_1 + m'_2 \cdot w_2 = m'_3 \cdot w_3$, dosadením za $m'_1 = 85,81 \text{ g}$ a vyriešením tejto sústavy rovníc dostaneme $m'_2 = 93,39 \text{ g}$.

Hustotu vody pokladáme za rovnú 1 g.cm^{-3} , čiže objem vody bude $V(\text{H}_2\text{O}) = 94,39 \text{ cm}^3$.

1 pb Objem vody potrebný na prípravu nasýteného roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pri 20°C vypočítame opäť hmotnostnou bilanciou:

$m_1 + m'_2 = m'_3$ a súčasne $m_1 \cdot w_1 + m'_2 \cdot w_2 = m'_3 \cdot w_3$, dosadením za $m_1 = 66,65 \text{ g}$, $w_1(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1$, $w_2(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0$ a $w_3(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,365$ a vyriešením tejto sústavy rovníc dostaneme $m'_2 = 116 \text{ g}$.

Hustotu vody pokladáme za rovnú 1 g.cm^{-3} , čiže objem vody bude $V(\text{H}_2\text{O}) = 116 \text{ cm}^3$.

1 pb Z bilancie kryštalizácie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ poznáme $m'_3 = 81,83 \text{ g}$ a hmotnosť $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ obsiahnutého v tomto roztoku je $m_3 = 0,320m'_3 = 26,19 \text{ g}$. Po rekryštalizácii nám ostane v matečnom lúhu:

$$w(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m_3(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)}{m_1(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{26,19 \text{ g}}{66,65 \text{ g}} \cdot 100 \% = 39,3 \%$$

4.3

1 pb Reakciou III sme pripravili 3,751 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, rozsah tejto reakcie bude:

$$\xi_{\text{III}} = \frac{m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) \cdot |\nu_{\text{III}}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)|} = \frac{3,751 \text{ g}}{187,5558 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2} \approx 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

1 pb Hmotnosť oxidu meďnatého: $m_{\text{III}}(\text{CuO}) = \xi_{\text{III}} \cdot M(\text{CuO}) \cdot |\nu_{\text{III}}(\text{CuO})| = 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 79,545 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2 = 1,591 \text{ g}$

1 pb Látkové množstvo zreagovaného diméru oxidu dusičitého:

$$n_{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4) = \xi_{\text{III}} \cdot |\nu_{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)| = 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 3 = 3,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

1 pb Nadbytok N_2O_4 vypočítame takto: $Y(\text{N}_2\text{O}_4) = (n_{\text{II}}(\text{N}_2\text{O}_4) - n_{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)) / n_{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4) = (0,1051 \text{ mol} - 0,03000 \text{ mol}) / 0,03000 \text{ mol} = 2,5$.

4.4

8 pb Látkové množstvo nezreagovaného diméru oxidu dusičitého:

$n_{\text{nezr}}(\text{N}_2\text{O}_4) = n_{\text{II}}(\text{N}_2\text{O}_4) - n_{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,1051 \text{ mol} - 0,03000 \text{ mol} = 0,0751 \text{ mol}$. Pri recyklácii sú straty 10 %, čiže získame len 90 % a $n_{\text{rec}}(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,90 \cdot 0,0751 \text{ mol} = 0,06759 \text{ mol}$. Na prípravu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bolo pôvodne potrebných 0,1051 mol N_2O_4 , čiže potrebujeme dodať $n_{\text{dod}}(\text{N}_2\text{O}_4) = n(\text{N}_2\text{O}_4) - n_{\text{rec}}(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,1051 \text{ mol} - 0,06759 \text{ mol} = 0,03751 \text{ mol}$. Pretože z rozkladu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sme schopní získať len 86 %, teda potrebujeme vyrobiť 0,04362 mol N_2O_4 .

Postup výpočtu je už teraz analogický ako v úlohe 4.2 (tento výpočet sa dá spraviť ako pomer pôvodných a nových rozsahov reakcií a prenásobiť pôvodné čísla). Nové hodnoty budú:

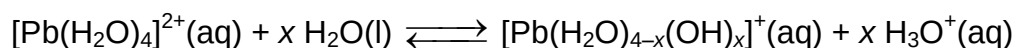
$n_{\text{II}}(\text{NO}_2) = 0,08724 \text{ mol}$, $\xi_{\text{II}}^* = 0,02181 \text{ mol}$, $m_{\text{I, rekr}}^*(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 14,45 \text{ g}$,
 $m_{\text{I}}^*(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 23,80 \text{ g}$, $\xi_{\text{I}}^* = 0,02395 \text{ mol}$, $m^*(\text{Pb}) = 14,90 \text{ g}$, $V^*(63\% \text{ HNO}_3) = 13,9 \text{ cm}^3$. Ušetrí sa teda:

$$\Delta m(\text{Pb}) = 41,70 \text{ g} - 14,90 \text{ g} = 26,80 \text{ g},$$

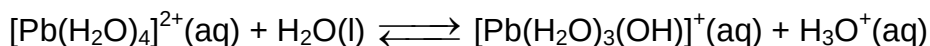
$$\Delta V(63\% \text{ HNO}_3) = 62,1 \text{ cm}^3 - 22,2 \text{ cm}^3 = 39,9 \text{ cm}^3.$$

4.5

1 pb Reakčnú zmes musíme okysliť kvôli potlačeniu hydrolyzy, ktorú všeobecne vyjadruje rovnica



Hydrolyzu do prvého stupňa vyjadruje rovnica



Z bilancie v úlohe 4.2 pre výpočet objemu vody na prípravu nasýteného roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pri 20 °C vieme, že hmotnosť tohto roztoku je 182,6 g. Pomocou hustoty vypočítame objem tohto roztoku:

$$1 \text{ pb} \quad V'(\text{36,5\% Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m'(\text{36,5\% Pb}(\text{NO}_3)_2)}{\rho'(\text{36,5\% Pb}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{182,6 \text{ g}}{1,3947 \text{ g.cm}^{-3}} = 130,9 \text{ cm}^3$$

Koncentrácia $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a zároveň $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ bude:

$$1 \text{ pb} \quad c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot V'} = \frac{66,65 \text{ g}}{331,2 \text{ g.mol}^{-1} \cdot 0,1309 \text{ dm}^3} = 1,537 \text{ mol.dm}^{-3}$$

bezrozmernú relatívnu koncentráciu $c_r([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+})$ získame podelením $c([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+})$ štandardnou koncentráciou $c^\circ = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$,

$$c_r([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = \frac{c([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+})}{c^\circ} = 1,537$$

1 pb Pre uvedenú hydrolyzu do prvého stupňa platia vzťahy

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+}{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}}$$

Stechiometria reakcie: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$

Bilancia celkového množstva Pb^{2+} : $c_r([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$

po úprave:

$$1 \text{ pb} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot c_r([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = 0,$$

2 pb Riešením tejto kvadratickej rovnice, pre $K_a([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = 1,7 \cdot 10^{-8}$ a $c_r([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = 1,537$ dostaneme

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,616 \cdot 10^{-4} \text{ a } \text{pH} = -\log 1,616 \cdot 10^{-4} = 3,79$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Úloha 1 (2,5 bodu)

Molárne hmotnosti zložiek vzduchu sú: $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$,

$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$.

Strednú molárnu hmotnosť vypočítame zo vzťahu

$$\langle M \rangle = \frac{m}{n} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum (n_i M_i)}{\sum n_i} = \sum (x_i M_i)$$

0,5 b $M_{\text{vzd}} = 28,01 \cdot 0,78 + 32,00 \cdot 0,21 + 39,95 \cdot 0,01 = 28,9673 \text{ g mol}^{-1}$

Hustotu vzduchu vypočítame zo stavovej rovnice

0,5 b $\rho = \frac{m}{V} = \frac{p M_{\text{vzd}}}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,0289673}{8,3145 \cdot 298,15} = 1,1840 \text{ kg m}^{-3}$

Pre výpočet látkového množstva pridaného argónu vypočítame najprv jeho mólový zlomok v zmesi so vzduchom, ku ktorému sme ho pridali

$$\langle M \rangle = M_{\text{vzd}} x_{\text{vzd}} + M_{\text{Ar}} x_{\text{Ar}} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\langle M \rangle = 28,9673 \cdot (1 - x_{\text{Ar}}) + 39,95 \cdot x_{\text{Ar}} = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Mólový zlomok argónu vo výslednej zmesi je

0,5 b $x_{\text{Ar}} = \frac{32,00 - 28,9673}{39,95 - 28,9673} = 0,2761343$

V desaťlitrovej nádobe bolo vzduchu

$$n_{\text{vzd}} = \frac{p V}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,40874 \text{ mol}$$

Toto množstvo predstavuje $x_{\text{vz}} = 1 - x_{\text{Ar}} = 0,723866$ z výslednej zmesi.

Látkové množstvo pridaného argónu teda je

1 b $n_{\text{Ar}} = n x_{\text{Ar}} = \frac{n_{\text{vzd}}}{x_{\text{vz}}} x_{\text{Ar}} = \frac{0,40874}{0,723866} \cdot 0,2761 = 0,1559 \text{ mol}$

Úloha 2 (2,5 bodu)

V bankách je tlak

$$0,5 \text{ b} \quad p = \frac{n R T}{V} = \frac{1 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,025} = 107473,227 \text{ Pa}$$

Ak zohrejeme prvú banku, zostane v nej

$$0,5 \text{ b} \quad n_1 = \frac{p V_1}{R T_1} = \frac{107473,227 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,3464 \text{ mol}$$

a druhú banku musíme ochladiť na

$$0,5 \text{ b} \quad T_2 = \frac{p V_2}{n_2 R} = \frac{107473,227 \cdot 0,015}{(1 - 0,3464) \cdot 8,3145} = 296,65 \text{ K}$$

Ak zohrejeme druhú (väčšiu) banku, zostane v nej

$$0,5 \text{ b} \quad n_2 = \frac{p V_2}{R T_2} = \frac{107473,227 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,5196 \text{ mol}$$

a prvú banku musíme ochladiť až na

$$0,5 \text{ b} \quad T_1 = \frac{p V_1}{n_1 R} = \frac{107473,227 \cdot 0,010}{(1 - 0,5196) \cdot 8,3145} = 269,067 \text{ K}$$

Úloha 3 (4 body)

Tlak nasýtených pár (t. j. tlak parnej fázy pri fázovej rovnováhe) nad roztokom toluénu a benzénu sa rovná súčtu rovnovážnych parciálnych tlakov, pričom každý parciálny tlak si vyjadríme cez Raoultov zákon

$$0,5 \text{ b} \quad p = p_T + p_B = p_T^* x_T + p_B^* x_B = p_T^* x_T + p_B^* (1 - x_T) = (p_T^* - p_B^*) x_T + p_B^*$$

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok toluénu v kvapaline

$$1 \text{ b} \quad x_T = \frac{p - p_B^*}{p_T^* - p_B^*} = \frac{5000,00 - 9865,86}{2933,09 - 9865,86} = 0,7019$$

Mólový zlomok toluénu v parnej fáze je

$$1 \text{ b} \quad y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{2933,09 \cdot 0,7019}{5000} = 0,4117$$

Pri tlaku 5000 Pa (ktorý sme v sústave nastavili) sa mólový zlomok toluénu v kvapaline rovná $x_T = 0,7019$ a v pare $y_T = 0,4117$. $X_T = 0,6$ je hodnota mólového zlomku toluénu v banke. V kvapalnej fáze je toluénu viac a v parnej fáze menej, keďže toluén je v zmesi s benzénom menej prchavou zložkou.

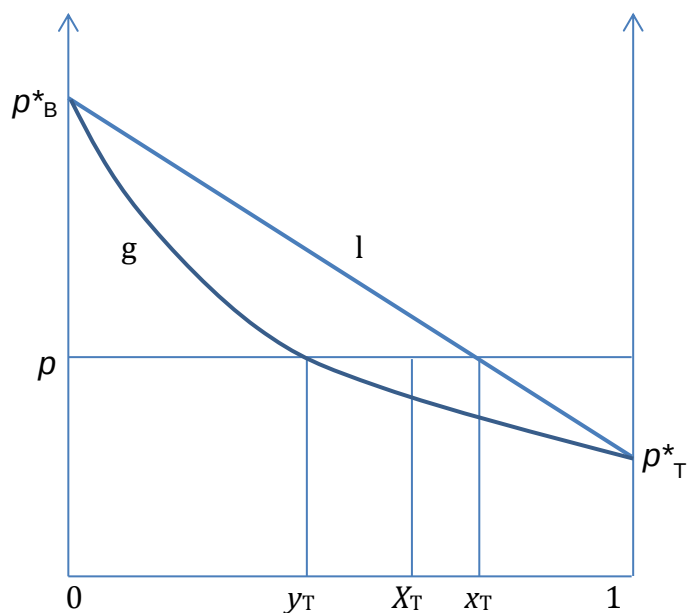
Otázka, koľko percent z celkového látkového množstva toluénu je v kvapalnej fáze, sa dá vyjadriť podielom

$$\frac{n_T(l)}{n_T} = \frac{n(l)}{n} \frac{x_T}{X_T}$$

Prvý zlomok $\frac{n(l)}{n}$ predstavuje podiel látkového množstva kvapaliny z celkového látkového množstva sústavy. Vyjadríme si ho pomocou tzv. pákového pravidla

$$\frac{n(l)}{n} = \frac{X_T - y_T}{x_T - y_T}$$

Spojením dostaneme



$$1,5 \text{ b} \quad \frac{n_T(l)}{n_T} = \frac{X_T - y_T}{x_T - y_T} \frac{x_T}{X_T} = \frac{0,6000 - 0,4117}{0,7019 - 0,4117} \cdot \frac{0,7019}{0,6000} = 0,7591$$

V kvapalnej fáze je 75,91 % zo všetkého toluénu.

Úloha 4 (5 bodov)

Zloženie roztoku, v ktorom je 100 g benzénu a 60 g toluénu potrebujeme poznať v mólových zlomkoch:

$$0,5 \text{ b} \quad x_B = \frac{n_B}{n_B + n_T} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_T}{M_T}} = \frac{\frac{100}{78,11}}{\frac{100}{78,11} + \frac{60}{92,14}} = 0,66285$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_T = 1 - x_B = 1 - 0,66285 = 0,33715$$

V okamihu, keď začína destilácia je zloženie celej sústavy a zloženie kvapaliny rovnaké (t. j. $X_B = x_B$). V priebehu destilácie sa mólový zlomok benzénu v kvapaline znižuje (keďže benzén je v zmesi s toluénom prchavejšou zložkou).

Tlak nasýtených pár nad roztokom je daný súčtom parciálnych tlakov oboch zložiek, za ktoré si dosadíme ich hodnoty dané Raoultovým zákonom

$$1 \text{ b} \quad p = p_B + p_T = p_B^* x_B + p_T^* x_T = 9865,86 \cdot 0,66285 + 2933,03 \cdot 0,33715 = 7528,456 \text{ Pa}$$

Mólový zlomok benzénu na začiatku destilácie má hodnotu

$$1 \text{ b} \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{9865,86 \cdot 0,66285}{7528,456} = 0,8686$$

$$0,5 \text{ b} \quad y_T = 1 - y_B = 0,1314$$

Keďže v rovnováhe je vždy parná fáza bohatšia na prchavejšiu zložku, v priebehu destilácie sa mení zloženie kvapalnej i parnej fázy. Pri destilácii pri konštantnom tlaku sa preto postupne zvyšuje teplota varu. V tejto úlohe robíme destiláciu pri konštantnej teplote, preto musíme postupne znižovať tlak. V okamihu odparenia posledných kvapiek má parná fáza rovnaké zloženie, ako mal

roztok na začiatku destilácie. Vtedy je $n(l) = 0$ a z pákového pravidla $\frac{n(l)}{n} = \frac{y_B - x_B}{y_B - x_B}$

vyplynie, že $y_B = x_B$.

Krivka g, nazývaná aj *kondenzačná krivka* predstavuje závislosť tlaku nasýtených pár od zloženia parnej fázy.

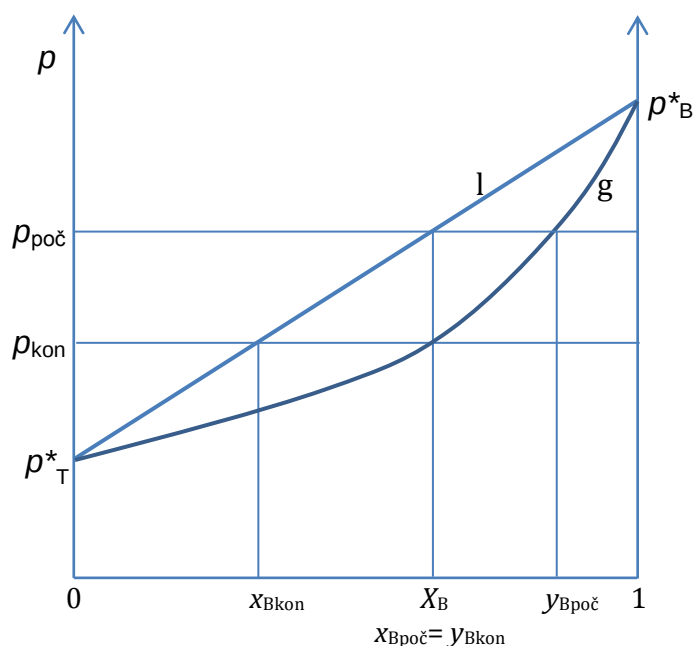
Na rozdiel od *varnej*

krivky (l), ktorá je pre ideálne roztoky priamkou, je kondenzačná krivka vždy krivkou aj jej tvar je daný rovnicou

$$0,5 \text{ b} \quad p = \frac{p_B^* p_T^*}{p_B^* y_T + p_B^* y_B}$$

Po dosadení vidíme, že konečný tlak bude mať hodnotu len

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{9865,86 \cdot 2933,03}{9865,86 \cdot 0,6685 + 2933,03 \cdot 0,3315} = 3823,77 \text{ Pa}$$



Úloha 5 (3 body)

Arrheniovu rovnicu si napíšeme pre dve teploty T_1 a T_2 :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{R T_1} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R T_2}$$

Po vzájomnom odčítaní týchto dvoch rovníc dostaneme:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$0,5 \text{ b} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{50000}{8,3145} \left(\frac{1}{308,15} - \frac{1}{298,15} \right) = 0,654541$$

$$1 \text{ b} \quad \frac{k_2}{k_1} = e^{0,654541} = 1,924$$

Výpočet teploty, pri ktorej sa rovnako zvýši rýchlostná konštanta pri dvojnásobnej hodnote aktivačnej energie

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{298,15} - \frac{8,3145}{100000} 0,654541 = 3,299594623 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ b} \quad T_2 = 303,0675 \text{ K} = 29,92 \text{ °C}$$

Vidíme, že rýchlostná konštanta je pri vyššej hodnote aktivačnej energie citlivejšia na zmenu teploty.

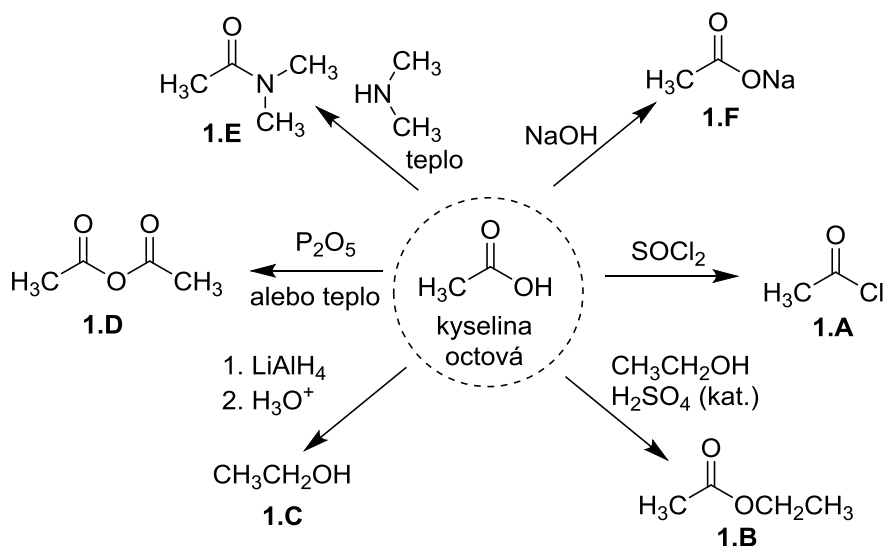
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

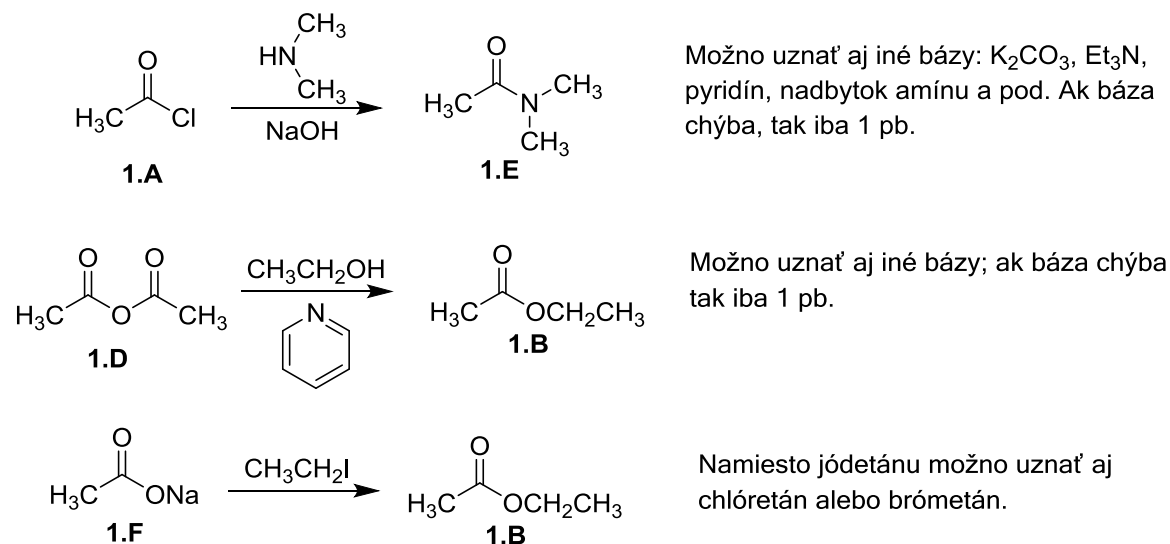
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (2,992 bodu, 22 pb)

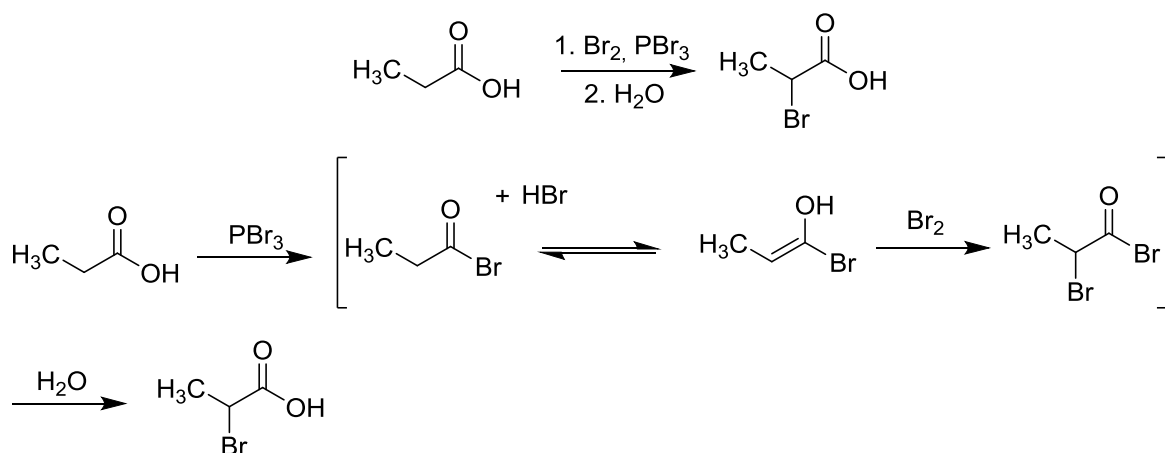
(a) 6 pb (6x1 pb za každý správny vzorec)



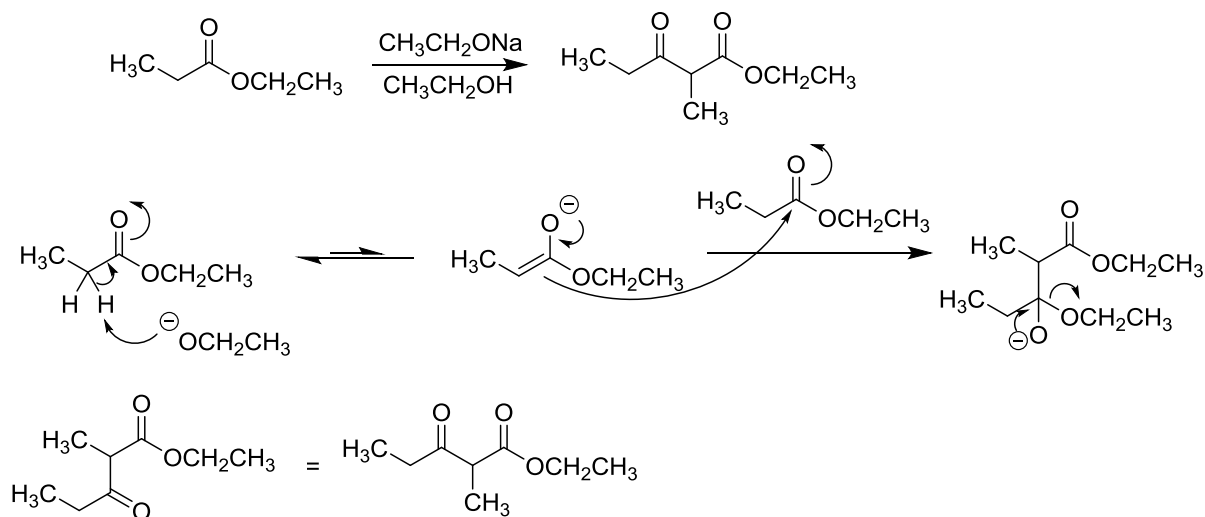
(b) 6 pb (3x2 pb za každú správnu reakciu)



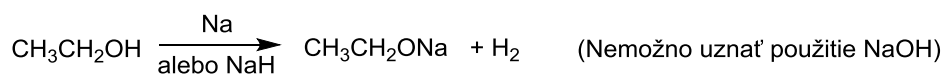
(c) 4 pb za správny mechanizmus reakciu (stačí napísať zjednodušený mechanizmus uvedený ďalej, za rovnaké množstvo bodov možno uznať detailnejšie rozpísanie tvorby acyl bromidu, prípadne finálnu hydrolýzu na kyselinu).



(d) 6 pb (4 pb za Claisenovu kondenzáciu; 2 pb za prípravu etanolátu sodného, 2 pb za reakciu 1 pb za komentár k molárnym pomerom)



Treba použiť nadbytok etanolu voči Na alebo NaH. Tým po reakcii vznikne roztok etanolátu v etanole.



Úloha 2 (2,584 bodov, 19 pb)

a) 9x1 pb za každé správne činidlo.

A - DCl (alebo iná silná deuterovaná kyselina)

B – ťažká voda (D₂O)

C,D – D₂, Pd/C.

E, F – NaOD, Br₂ (alebo iný halogén)

G – akákoľvek silná deuterovaná báza/kyselina

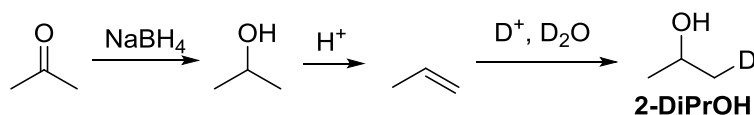
H – LiAlD₄

I – H⁺

b) 2x2 pb za aspoň jeden správny príklad

Substituenty reagujúce už pri nízkej teplote: -OH, -NMe₂... (aktivujúce substituenty); substituenty vyžadujúce vysokú teplotu: -NO₂, -CN... (dezaktivujúce substituenty)

c) 3x2 pb za každú správnu reakciu



Úloha 3 (1,632 bodov, 12 pb)

a) A – akrylonitril

B – LiAlH₄ (alebo paládium na uhlí/vodík)

C – C₁₁H₂₃COCl

D – chlóróctová kyselina (alebo iná halogénóctová kyselina).

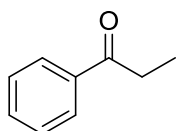
b) Reakciou s SOCl₂ (alebo iným anorganickým chloridom kyseliny)

c) Zwitterióny

Úloha 4 (1,904 bodov, 14 pb)

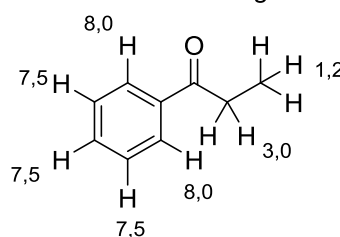
3 pb za štruktúrny vzorec, 1 pb za sumárny vzorec, 5x2 pb za každý správne priradený signál.

Štruktúrny vzorec



Sumárny vzorec: C₉H₁₀O

Priradenie NMR signálov



IC: 1690 (C=O)

Úloha 5 (1,632 bodov, 12 pb)

6x2 pb za každé správne činidlo

A - CuBr

B, C – NaNO₂, HCl

D, E – Fe, HCl (alebo Pd/C, vodík)

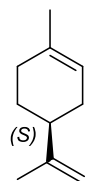
F, G – hydrazín, KOH

I, J – HNO₃, H₂SO₄

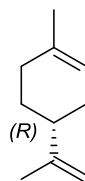
K, L – acetylchlorid, AlCl₃

Úloha 6 (2,176 bodov, 16 pb)

8x2 pb za každý správny vzorec.

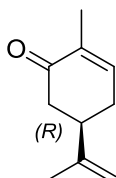


limonén

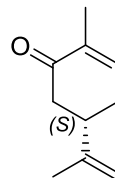


(S)-1-metyl-4-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-1-én

(R)-1-metyl-4-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-1-én

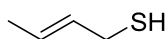


karvón

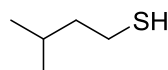


(R)-2-metyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyklohex-2-én-1-ón

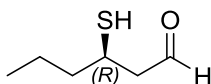
(S)-2-metyl-5-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-2-én-1-ón



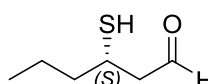
(E)-but-2-én-1-tiol



3-metylbután-1-tiol

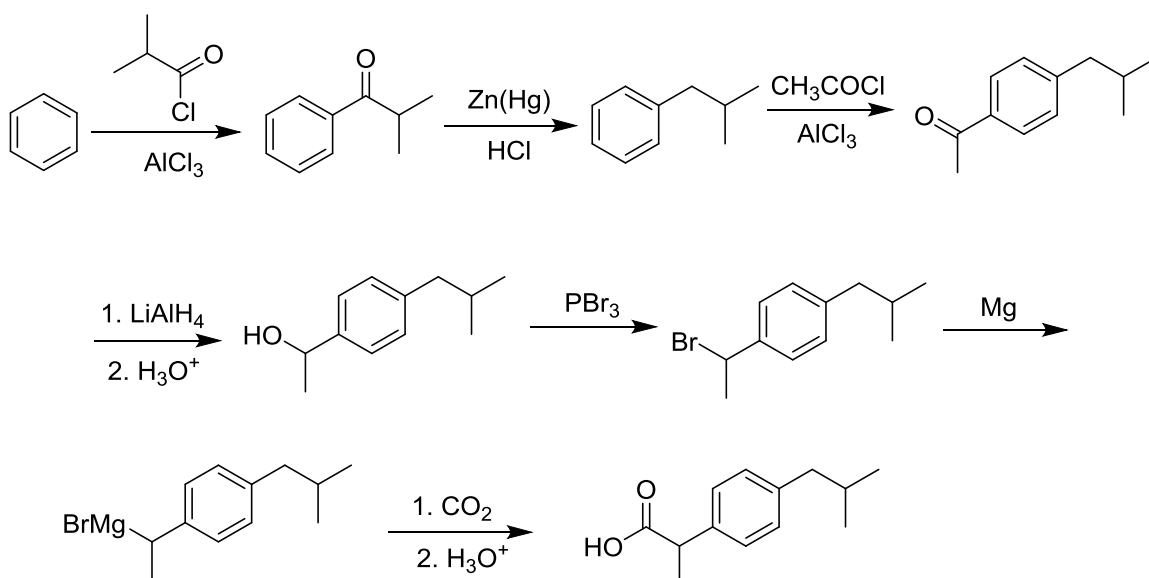


(R)-3-sulfanylhexanal



(S)-3-sulfanylhexanal

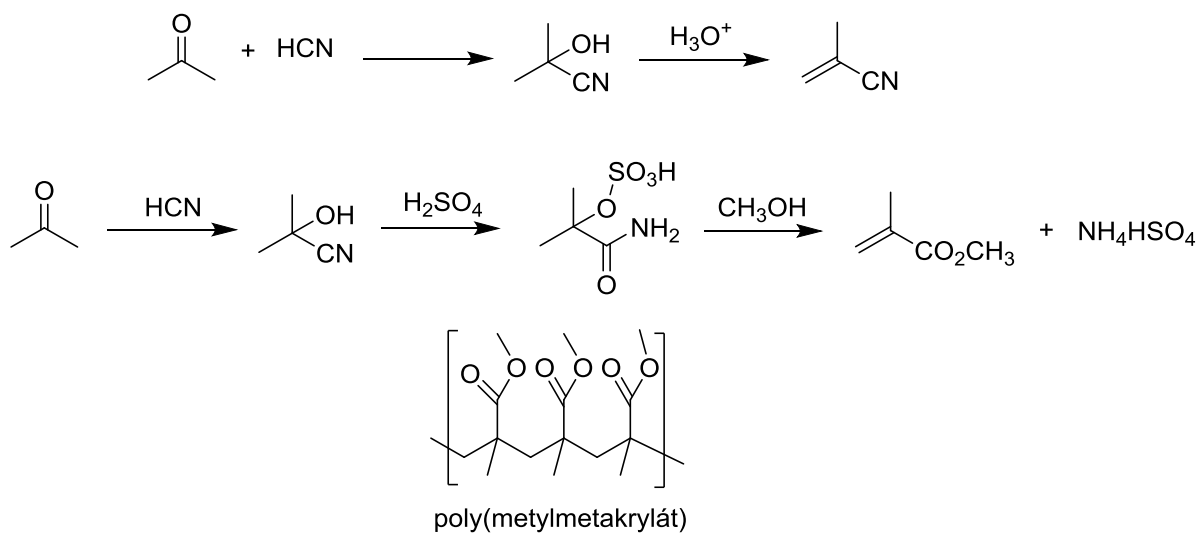
Úloha 7 (1,904 bodov, 14 pb)



Úloha 8 (2,176 bodov, 16 pb)

5x2 pb za každú správnu reakciu, 2 pb za štruktúru poly(metylmetakrylátu).

Poznámka: V riešení sú uvedené priemyselné syntézy, možno uznať aj iné logické postupy.



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Študijné kolo

Boris Lakatoš

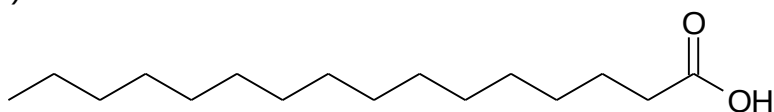
Maximálne 8 bodov (24 pb)

Úloha 1 (4 b, 12 pb)

a) Esterová väzba

1 pb

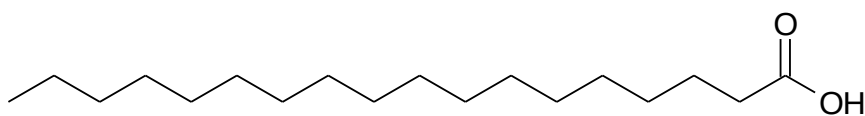
b)



2 pb

16C – kyselina palmitová, kyselina hexadekánová

1 pb



2 pb

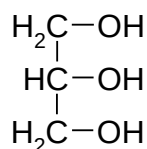
18C – kyselina steárová, kyselina oktadekánová

1 pb

c) Hydrolýza

1 pb

d) A



1 pb

C palmitát sodný, sodná soľ kyseliny palmitovej

1 pb

e) Lipáza

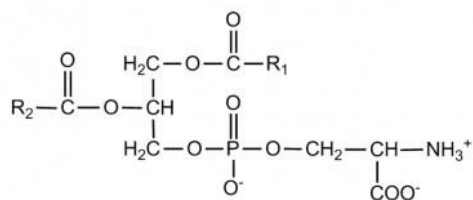
1 pb

f) Zmydlenie

1 pb

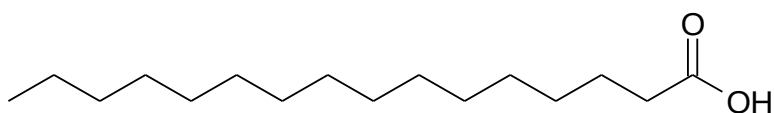
Úloha 2 (3 b, 9 pb)

a)

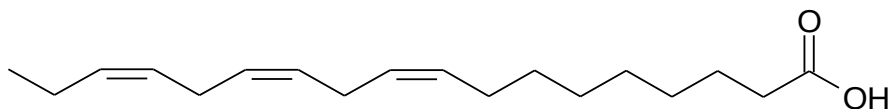


R1 – kyselina palmitová, kyselina
 α -linolénová, kyselina γ -linolénová

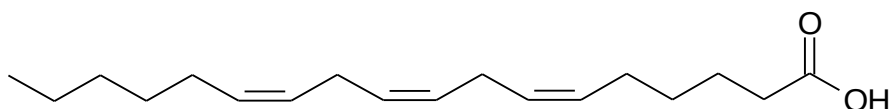
R2 – kyselina palmitová, kyselina
 α -linolénová, kyselina γ -linolénová



kyselina palmitová



kyselina γ -linolénová

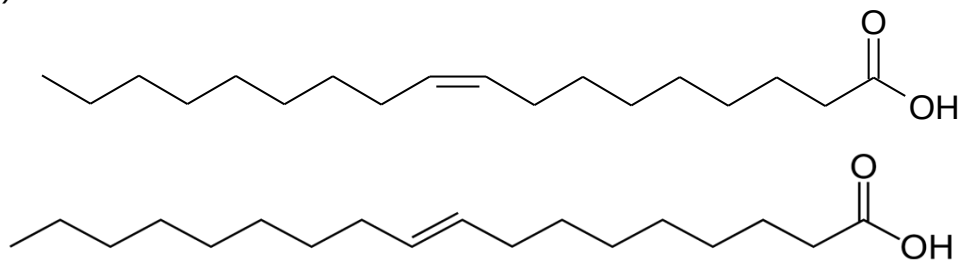


kyselina α -linolénová

Kvôli kyseline linolénovej, ktorá môže byť aj α (alfa) aj γ (gama) sú možné 4 izoméry. Za každý izomér udeliť **1 pb**

b) Nesaturované mastné kyseliny majú nižšiu teplotu topenia. Ich prítomnosť v membránach zabezpečuje ich fluiditu (kvapalnosť) pri nižších teplotách. **1 pb**

c)



1 pb

d) *cis* konformácia: Kyselina olejová, kyselina cis-9-oktadecénová

trans konformácia: Kyselina elaidová, kyselina trans-9-oktadecénová

1 pb

e) Fosfolipidy

1 pb

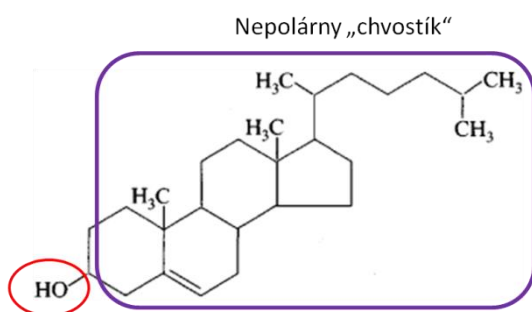
f) Fosfatidylcholín, lecitín, oleyl-stearyl-fosfatidylcholín

1 pb

Poznámka pre hodnotiteľa: Z uvedených názvov akceptujeme každý.

Úloha 3 (1 b, 3 pb)

a)



1 pb

b) Cholesterol pôsobí ako regulátor fluidity membrány pretože pri vyšších teplotách (teplotách nad T_m) stabilizuje membránu tým, že obmedzuje pohyb acylových reťazcov fosfolipidov a naopak pri nižších teplotách (pod T_m) bráni zhlukovaniu acylových reťazcov a ich stuhnutiu.

1 pb

c) Regulácia fluidity cholesterolom (resp. inými sterolmi) slúži na udržiavanie membrány v stave fluidnej mozaiky a tým zabezpečuje jej funkciu ako semipermeabilnej membrány pri rozličných teplotách, pri ktorých existuje život na Zemi. Jednoduchšie povedané, vďaka cholesterolu má membrána fluiditu vhodnú pre život pri väčšom rozsahu teplôt.

1 pb

Poznámka pre hodnotiteľa: Odpovede študentov na túto podotázku sa môžu mierne líšiť a nechávam na posúdenie učiteľa/hodnotiteľa ako bude odpoveď hodnotiť.

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 Lukačišin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., doc. RNDr. Marta Sališová, CSc., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2016