

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória A

Krajské 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
Krajské 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

2 pb Keďže relatívna intenzita signálov (I_r) patriacich iónom $^{69}\text{Ga}^{3+}$ a $^{71}\text{Ga}^{3+}$ je úmerná prírodnému mólovému zastúpeniu (x) príslušných izotopov, tak platí:

$$I_r(^{69}\text{Ga}^{3+}) = x(^{69}\text{Ga}) = 0,60108$$

$$I_r(^{71}\text{Ga}^{3+}) = x(^{71}\text{Ga}) = 0,39892$$

Ak normujeme hodnotu 0,60108 pre $^{69}\text{Ga}^{3+}$ na 100 %, dostaneme relatívnu intenzitu signálu pre $^{71}\text{Ga}^{3+}$:

$$(100 \% / 0,60108) \cdot 0,39892 = 66,37 \%$$

1.2

2 pb Molárna hmotnosť (M) gália je

$$\begin{aligned} M(\text{Ga}) &= (0,60108 \cdot 68,925574 + 0,39892 \cdot 70,924701) \text{ g mol}^{-1} = \\ &= 69,723 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.3

1 pb Na základe rovnice $m/z(\text{Ga}^{3+}) = [A_r(\text{Ga}) - 3 \cdot m_r(e)] / z$ dostaneme:

1 pb $m/z(^{69}\text{Ga}^{3+}) = [68,925574 - 3 \cdot 0,00054857991] / 3 = 22,974643$

1 pb $m/z(^{71}\text{Ga}^{3+}) = [70,924701 - 3 \cdot 0,00054857991] / 3 = 23,641018$

1.4 V hmotnostnom spektre s nízkym rozlíšením by boli pre GaCl_2^+ detegované nasledovné signály:

- 1 pb $m/z = 139$ ($^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_2^+$)
- 1 pb $m/z = 141$ ($^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_2^+$ a $^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$)
- 1 pb $m/z = 143$ ($^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ a $^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2^+$)
- 1 pb $m/z = 145$ ($^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2^+$)

V hmotnostnom spektre s nízkym rozlíšením by boli pre GaCl^{2+} detegované nasledovné signály:

- 1 pb $m/z = 52$ ($^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^{2+}$)
- 1 pb $m/z = 53$ ($^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^{2+}$ a $^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{2+}$)
- 1 pb $m/z = 54$ ($^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{2+}$)

1.5

1 pb Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu (I_r) signálu iónov všeobecného vzorca $^{69}\text{Ga}_a^{71}\text{Ga}_b^{35}\text{Cl}_c^{37}\text{Cl}_d^+$ (pričom $a + b = 1$ a $c + d = 2$) možno vyjadriť vzťahom:

1 pb $I_r(^{69}\text{Ga}_a^{71}\text{Ga}_b^{35}\text{Cl}_c^{37}\text{Cl}_d^+) = [1!/(a!b!)] \cdot x(^{69}\text{Ga})^a \cdot x(^{71}\text{Ga})^b \cdot [2!/(c!d!)] \cdot x(^{35}\text{Cl})^c \cdot x(^{37}\text{Cl})^d$, kde x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov. Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

1 pb $I_r(m/z = 139) = [1!/(1!0!)] \cdot (0,60108) \cdot [2!/(2!0!)] \cdot (0,75770)^2 = 0,34509$

1 pb $I_r(m/z = 141) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,39892) \cdot [2!/(2!0!)] \cdot (0,75770)^2 + [1!/(1!0!)] \cdot (0,60108) \cdot [2!/(1!1!)] \cdot (0,75770) \cdot (0,24230) = 0,44973$

1 pb $I_r(m/z = 143) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,39892) \cdot [2!/(1!1!)] \cdot (0,75770) \cdot (0,24230) + [1!/(1!0!)] \cdot (0,60108) \cdot [2!/(0!2!)] \cdot (0,24230)^2 = 0,18176$

1 pb $I_r(m/z = 145) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,39892) \cdot [2!/(0!2!)] \cdot (0,24230)^2 = 0,023420$

1 pb Ak normujeme hodnotu 0,44973 ($^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_2^+$ a $^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$) na 100 %, dostaneme relatívne intenzity troch ďalších signálov:

- 1 pb $(100 \% / 0,44973) \cdot 0,34509 = 76,733 \%$ (pre $^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_2^+$)
- 1 pb $(100 \% / 0,44973) \cdot 0,18176 = 40,415 \%$ (pre $^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ a $^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2^+$)
- 1 pb $(100 \% / 0,44973) \cdot 0,023420 = 5,2076 \%$ (pre $^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2^+$)

1.6

- 1 pb Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu (I_r) signálu iónov všeobecného vzorca $^{69}\text{Ga}_a^{71}\text{Ga}_b^{35}\text{Cl}_c^{37}\text{Cl}_d^{2+}$ (pričom $a + b = c + d = 1$) možno vyjadriť vzťahom:

- 1 pb $I_r(^{69}\text{Ga}_a^{71}\text{Ga}_b^{35}\text{Cl}_c^{37}\text{Cl}_d^{2+}) = [1!/(a!b!)] \cdot y(^{69}\text{Ga})^a \cdot y(^{71}\text{Ga})^b \cdot [1!/(c!d!)] \cdot x(^{35}\text{Cl})^c \cdot x(^{37}\text{Cl})^d$, kde y sú príslušné mólové zastúpenia izotopov Ga (t.j., mólové zastúpenia $^{69}\text{GaCl}_3$ a $^{71}\text{GaCl}_3$ v zmiešanej vzorke) a x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia izotopov Cl. Keďže $I_r(m/z = 52) = I_r(m/z = 54)$, dostaneme:

- 1 pb $[1!/(1!0!)] \cdot y(^{69}\text{Ga}) \cdot [1!/(1!0!)] \cdot (0,75770) = [1!/(0!1!)] \cdot y(^{71}\text{Ga}) \cdot [1!/(0!1!)] \cdot (0,24230)$, t.j.,

- 2 pb $y(^{71}\text{Ga}) / y(^{69}\text{Ga}) = 0,75770 / 0,24230 = 3,1271$, t.j.,

- 1 pb $^{69}\text{GaCl}_3$ a $^{71}\text{GaCl}_3$ boli zmiešané v mólovom pomere 1:3,1271.

1.7

- 2 pb Keďže $y(^{71}\text{Ga}) + y(^{69}\text{Ga}) = 1$, dostaneme:

$$y(^{69}\text{Ga}) = (1 / 4,1271) = 0,24230$$

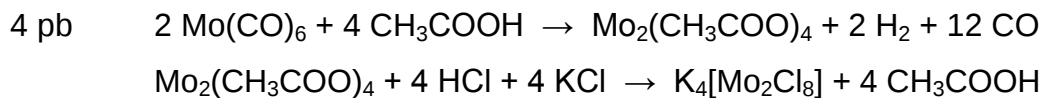
$$y(^{71}\text{Ga}) = 1 - 0,24230 = 0,75770$$

Pomocou týchto hodnôt môžeme vypočítať príslušné relatívne intenzity:

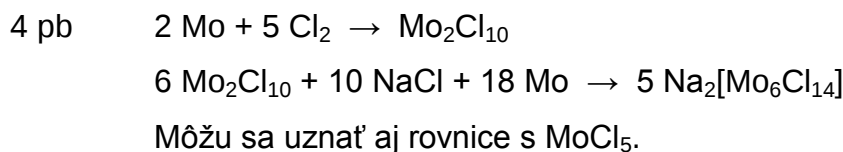
- 1 pb $I_r(m/z = 52) = [1!/(1!0!)] \cdot (0,24230) \cdot [1!/(1!0!)] \cdot (0,75770) = 0,18359$
- 1 pb $I_r(m/z = 53) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,75770) \cdot [1!/(1!0!)] \cdot (0,75770) + [1!/(1!0!)] \cdot (0,24230) \cdot [1!/(0!1!)] \cdot (0,24230) = 0,63282$
- 1 pb $I_r(m/z = 54) = [1!/(0!1!)] \cdot (0,75770) \cdot [1!/(0!1!)] \cdot (0,24230) = 0,18359$
- 1 pb t.j., signály pri $m/z = 52, 53$ a 54 boli v pomere 1:3,45:1

Úloha 2 (36 pb)

2.1

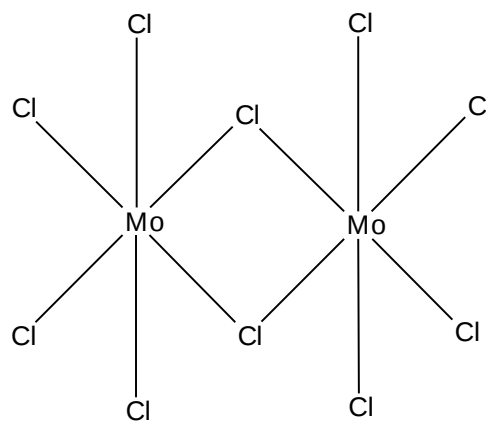
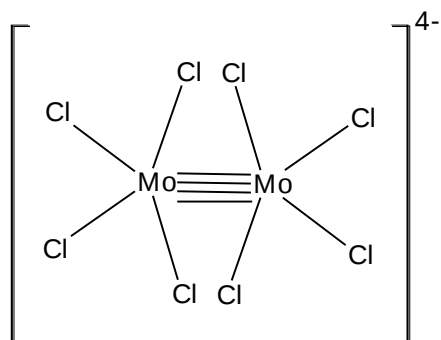


2.2



2.3

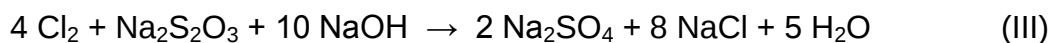
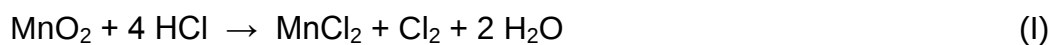
4 pb



Bez náboja sa prvý vzorec neuzná!

2.4

5 pb Pri príprave $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ prebiehajú nasledujúce reakcie:



1 pb $\xi_{\text{II}} = \frac{n_{\text{II}}(\text{Mo})}{|\nu_{\text{II}}(\text{Mo})|} = \frac{m_{\text{II}}(\text{Mo})}{|\nu_{\text{II}}(\text{Mo})| M(\text{Mo})} = \frac{6,435 \text{ g}}{2 \cdot 95,94 \text{ g mol}^{-1}} = 0,033537 \text{ mol}$

3 pb $0,550 \cdot n_{\text{I}}(\text{Cl}_2) = n_{\text{II}}(\text{Cl}_2)$ a súčasne $0,450 \cdot n_{\text{I}}(\text{Cl}_2) = n_{\text{III}}(\text{Cl}_2)$, z čoho

$$\xi_{\text{I}} = \frac{\xi_{\text{II}} |\nu_{\text{II}}(\text{Cl}_2)|}{0,550 \cdot |\nu_{\text{I}}(\text{Cl}_2)|} = \frac{0,033537 \text{ mol} \cdot 5}{0,550 \cdot 1} = 0,30488 \text{ mol}$$

$$\xi_{\text{III}} = 0,450 \cdot \frac{\xi_{\text{I}} |\nu_{\text{I}}(\text{Cl}_2)|}{|\nu_{\text{III}}(\text{Cl}_2)|} = 0,450 \cdot \frac{0,30488 \text{ mol} \cdot 1}{4} = 0,034299 \text{ mol}$$

1 pb $m(\text{MnO}_2) = \xi_I \cdot M(\text{MnO}_2) \cdot |\nu(\text{MnO}_2)| =$
 $= 0,30488 \text{ mol} \cdot 86,9368 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 = 26,51 \text{ g}$

2 pb $V'(\text{HCl}) = \frac{m'(\text{HCl})}{\rho'(\text{HCl})} = \frac{m(\text{HCl})}{w(\text{HCl}) \rho'(\text{HCl})} = \frac{\xi_I M(\text{HCl}) |\nu(\text{HCl})|}{w(\text{HCl}) \rho'(\text{HCl})} =$
 $= \frac{0,30488 \text{ mol} \cdot 36,461 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4}{1,1791 \text{ g cm}^{-3} \cdot 0,3600} = 104,8 \text{ cm}^3$

1 pb $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \xi_{III} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot |\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)| =$
 $= 0,034299 \text{ mol} \cdot 248,184 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 = 8,512 \text{ g}$

1 pb $m(\text{NaOH}) = \xi_{III} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot |\nu(\text{NaOH})| =$
 $= 0,034299 \text{ mol} \cdot 39,9971 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10 = 13,72 \text{ g}$

2.5

1 pb $m(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}) = \xi_{II} \cdot M(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}) \cdot |\nu(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})| =$
 $= 0,033537 \text{ mol} \cdot 273,21 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 = 9,162 \text{ g}$

Reakcia prípravy $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$:

$6 \text{ Mo}_2\text{Cl}_{10} + 10 \text{ NaCl} + 18 \text{ Mo} \rightarrow 5 \text{ Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (IV)

1 pb $\xi_{IV} = \frac{n(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})}{|\nu(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})|} = \frac{m(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})}{|\nu(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})| M(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10})} =$
 $= \frac{9,162 \text{ g}}{6 \cdot 273,21 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0055891 \text{ mol}$

1 pb $m_{IV}(\text{Mo}) = 3 \cdot \xi_{IV} M(\text{Mo}) \cdot |\nu_{IV}(\text{Mo})| =$
 $= 3 \cdot 0,0055891 \text{ mol} \cdot 95,94 \text{ g mol}^{-1} \cdot 18 = 28,96 \text{ g}$

1 pb $m(\text{NaCl}) = \xi_{IV} \cdot M(\text{NaCl}) \cdot |\nu(\text{NaCl})| =$
 $= 0,0055891 \text{ mol} \cdot 58,443 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10 = 3,266 \text{ g}$

Celé množstvo pripraveného $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ sa previedlo na $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa následne celý vysušil:



2 pb Z uvedených chemických rovníc vyplýva, že

$n(\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}) = n(\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]) = 0,75 \cdot \xi_{IV} \cdot |\nu(\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}])| =$
 $= 0,75 \cdot 0,0055891 \text{ mol} \cdot 5 = 0,020959 \text{ mol}$

$m(\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}) = n(\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}) \cdot M(\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}) =$
 $= 0,020959 \text{ mol} \cdot 1001,076 \text{ g mol}^{-1} = 20,98 \text{ g}$

2.6

Hmotnosť MnCl_2 v roztoku vypočítame z rozsahu reakcie I:

1 pb

$$m(\text{MnCl}_2) = \xi_1 \cdot M(\text{MnCl}_2) \cdot |\nu(\text{MnCl}_2)| = \\ = 0,30488 \text{ mol} \cdot 125,844 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 = 38,37 \text{ g}$$

3 pb

Bilancia kryštalizácie MnCl_2 , indexy 1, 2 a 3 označujú vstupujúci roztok MnCl_2 nasýtený pri teplote 58°C , vykryštalizovaný $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a roztok MnCl_2 nasýtený pri teplote 5°C .

$$m'_1 = m(\text{MnCl}_2) / 0,51408 = 38,37 \text{ g} / 0,51408 = 74,64 \text{ g}$$

$$w_2 = M(\text{MnCl}_2) / M(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,63588$$

$$74,64 \text{ g} = m_2 + m'_3 \text{ a súčasne } 0,51408 \cdot 74,64 = 0,63588 m_2 + 0,39627$$

m'_3 , riešením tejto sústavy získame teoretickú hmotnosť $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

$$m_2 = 36,68 \text{ g}.$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Úloha 1 (3 body)

V prvej nádobe je 1 mól dusíka, v druhej nádobe je

$$0,5 \text{ b} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{100000 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 323,15} = 0,1861 \text{ mol kyslíka}$$

Po spojení oboch nádob v nich bude 1,1861 mol plynu. Mólové zlomky dusíka a kyslíka teda majú hodnoty

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{1}{1 + 0,1861} = 0,8431$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{0,1861}{1 + 0,1861} = 0,1569$$

Molárna hmotnosť plynnej zmesi je

$$\langle M \rangle = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} x_{\text{O}_2} = 28,01 \cdot 0,8431 + 32,00 \cdot 0,1569$$

$$0,5 \text{ b} \quad \langle M \rangle = 28,636 \text{ g mol}^{-1}$$

Tlak v sústave sa ustálil na

$$0,5 \text{ b} \quad p = \frac{n R T}{V} = \frac{1,1861 \cdot 8,3145 \cdot 303,15}{0,015} = 199\,290,75 \text{ Pa}$$

Hustota plynnej zmesi je

$$0,5 \text{ b} \quad \rho = \frac{p \langle M \rangle}{R T} = \frac{199290,75 \cdot 0,028636}{8,3145 \cdot 303,15} = 2,26415 \text{ kg m}^{-3}$$

Úloha 2 (3 body)

Zloženie zmesi plynov vypočítame zo vzťahu pre strednú molárnu hmotnosť

$$\langle M \rangle = \sum (x_i M_i)$$

Najprv vypočítame zloženie dvojzložkovej zmesi dusíka a hélia. Pomer ich látkových množstiev (a teda aj mólových zlomkov) zostane zachovaný aj vo výslednej zmesi.

$$\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} M_{\text{He}} = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + (1 - x_{\text{N}_2}) M_{\text{He}}$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{He}}}{M_{\text{N}_2} - M_{\text{He}}} = \frac{20,0 - 4,0}{28,0 - 4,0} = 2/3$$

0,5 b $x_{\text{He}} = 1 - x_{\text{N}_2} = 1 - 2/3 = 1/3$
teda $x_{\text{He}} = 0,5 x_{\text{N}_2}$; tento pomer ostane zachovaný aj po pridaní argónu
 $\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} M_{\text{He}} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}}$
 $\langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + 0,5 x_{\text{N}_2} M_{\text{He}} + (1 - x_{\text{N}_2} - 0,5 x_{\text{N}_2}) M_{\text{Ar}}$ Odtiaľ

1 b $x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{Ar}}}{M_{\text{N}_2} + 0,5 M_{\text{He}} - 1,5 M_{\text{Ar}}} = \frac{30,0 - 39,95}{28,0 + 0,5 \cdot 4,0 - 1,5 \cdot 39,95} = 0,3325$

0,5 b $x_{\text{He}} = 0,5 x_{\text{N}_2} = 0,3325/2 = 0,16625$

0,5 b $x_{\text{Ar}} = 1 - x_{\text{N}_2} - x_{\text{He}} = 1 - 0,3325 - 0,16625 = 0,50125$

Úloha 3 (3 body)

- a) Pri konštantnom tlaku je $V/T = \text{const.}$ Preto $V_2/T_2 = V_1/T_1$ resp.
 $V_2/V_1 = T_2/T_1 = 546,30/273,15 = 2$
- 0,5 b Objem teda stúpne na dvojnásobok
2. $V_B = V_A$; $T_B = T_A$; $M_B = (1/2) M_A$; $\rho_B = 2 \rho_A$
- 0,5 b c) $p_B > p_A$
- 1 b d) $p_B = 4 p_A$ pretože $p_B = n_B R T_B / V_B = m_B R T_B / (V_B M_B) = \rho_B R T_B / M_B =$
 $= 2 \rho_A R T_A / ((1/2) M_A) = 4 \rho_A R T_A / M_A = 4 p_A$
3. $T_1 = 273,15^\circ\text{C} = 546,30\text{ K}$, $V = \text{const.}$ Aby sa tlak zmenšil na polovicu, plyn sa musí ochladiť
a) na polovičnú absolútnu teplotu
b) na 0°C c) o $273,15^\circ\text{C}$ d) na $273,15\text{ K}$ e) o $273,15\text{ K}$
 $p_2/p_1 = T_2/T_1 = 1/2$; preto $T_2 = (1/2) T_1 = 273,15\text{ K} = 0^\circ\text{C}$.
Zmena teploty $273,15\text{ K} = 273,15^\circ\text{C}$.
- 1 b všetky možnosti sú správne, takže za každú zvolenú treba prideliť 0,2 bodu

Úloha 4 (5 bodov)

Máme vypočítať podiel

0,5 b $\frac{n_B(l)}{n_B} = \frac{x_B}{X_B} \frac{n(l)}{n}$

Podiel $n(l)/n$ si dosadíme využitím pákového pravidla

0,5 b
$$\frac{n(l)}{n} = \frac{y_B - X_B}{y_B - x_B}$$

Zo zadanie poznáme len mólový zlomok benzénu v celej sústave $X_B = 0,56$, potrebujeme teda ešte vypočítať hodnoty mólových zlomkov x_B a y_B .

Mólový zlomok benzénu v kvapaline vypočítame zo vzťahu pre tlak nasýtených pár nad roztokom

0,5 b
$$p = p_B + p_T = p_B^* x_B + p_T^* x_T = p_B^* x_B + p_T^* (1 - x_B) = (p_B^* - p_T^*) x_B + p_T^*$$

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok benzénu v kvapaline

1 b
$$x_B = \frac{p - p_T^*}{p_B^* - p_T^*} = \frac{101,325 - 65,59}{160,50 - 65,59} = 0,3765$$

Mólový zlomok benzénu v parnej fáze je

1 b
$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{160,50 \cdot 0,3765}{101,325} = 0,596$$

Z celkového látkového množstva benzénu je v kvapalnej fáze

1,5 b
$$\frac{n_B(l)}{n_B} = \frac{n(l) x_B}{n X_B} = \frac{y_B - X_B x_B}{y_B - x_B X_B} = \frac{0,596 - 0,560 \cdot 0,3765}{0,596 - 0,3765 \cdot 0,560} = 0,110$$

Úloha 5 (3 body)

Arrheniovu rovnicu si napíšeme pre dve reakcie

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_1}{R T} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_2}{R T}$$

Po vzájomnom odčítaní týchto dvoch rovníc dostaneme:

1 b
$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_2 - E_1}{R T} = -\frac{\Delta E}{R T}$$

Po dosadení známych údajov dostaneme (predpokladáme, že $E_2 > E_1$)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{20000}{8,3145 \cdot 323,15} = -7,4437$$

2 b
$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-7,4437} = 5,851 \cdot 10^{-4}, \quad \text{resp.} \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{7,4437} = 1709,1$$

Väčšiu hodnotu má rýchlostná konštanta reakcie, ktorá má menšiu hodnotu aktivačnej energie.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

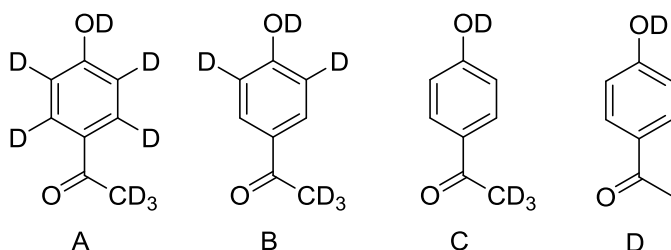
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (5,0 bodov, 20 pb) Produkty deuterácie.

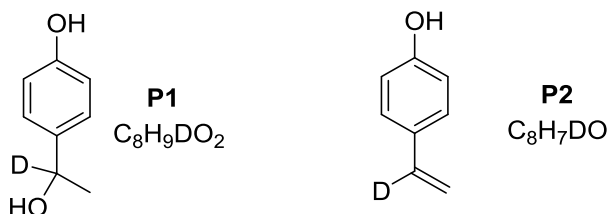
a) A – 8; B – 6; C – 4; D – 1. 4x2 pb

Ťažká voda v neutrálnom prostredí dokáže vymeniť iba kyslé protóny –OH skupiny, takže D – 1. V zásaditom prostredí dochádza aj k enolizácii metylovej skupiny, takže C – 4. V kyslom prostredí dochádza aj k elektrofilnej aromatickej substitúcii, pričom v miernejších podmienkach sa vymenia iba protóny v aktivovanej polohe, takže B – 6 a A – 8.

4x2 pb

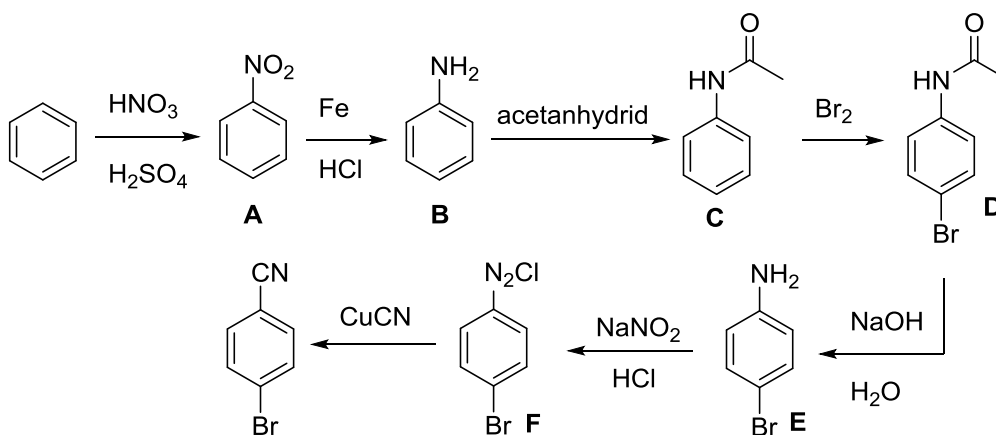


b) 2+2 pb

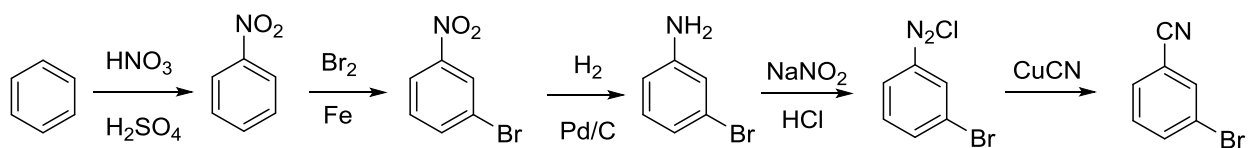


Úloha 2 (5,5 bodov, 22 pb) Syntézy nitrilov.

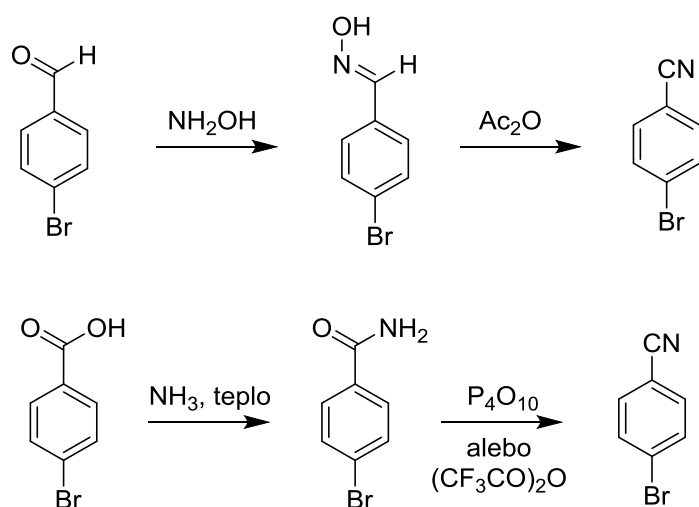
a) 2 pb za každú správnu štruktúru. Pozn. Akceptovať možno aj iné správne riešenia.



b) 2 pb



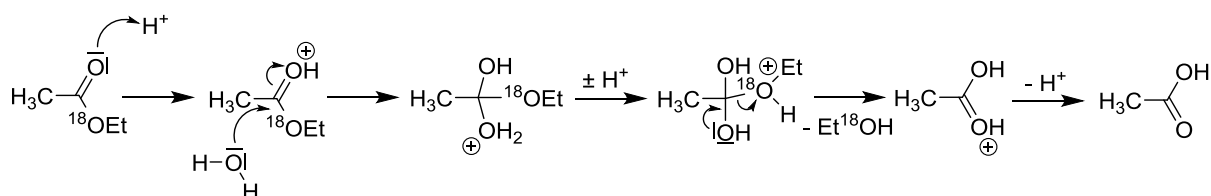
c) 4x2 pb za správne reakcie. Pozn. 1: Pre tvorbu amidu možno uznať aj spôsob cez chlorid kyseliny. 2: Pre dehydratáciu oxímu aj amidu možno uznať aj ďalšie dehydratačné činidlá ($\text{PPh}_3 + \text{CCl}_4$; SOCl_2 + benzotriazol; SO_2Cl_2 ; Burgessovo činidlo $\text{Et}_3\text{N-SO}_2\text{NCO}_2\text{Me}$; POCl_3 , $\text{DBU} + \text{PO}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ a pod.



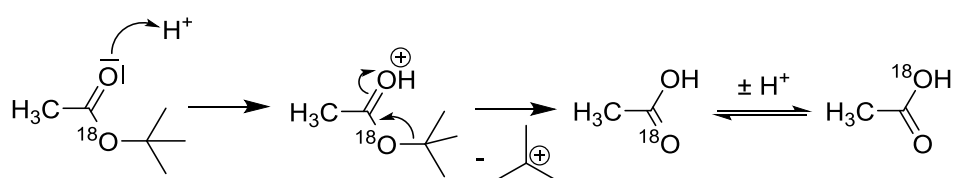
Úloha 3 (4,0 body, 14 pb) Hydrolýzy esterov.

Kyslá hydrolýza EtOAc je založená na ataku vody na protonizovaný ester. V prípade *t*-butyl-esteru, však nedochádza zo sterických dôvodov k priamemu ataku vody na ester, ale vďaka stabilite *t*-butylového kationu dochádza k jeho odštiepeniu.

Hydrolýza etyl-esteru (8 pb)

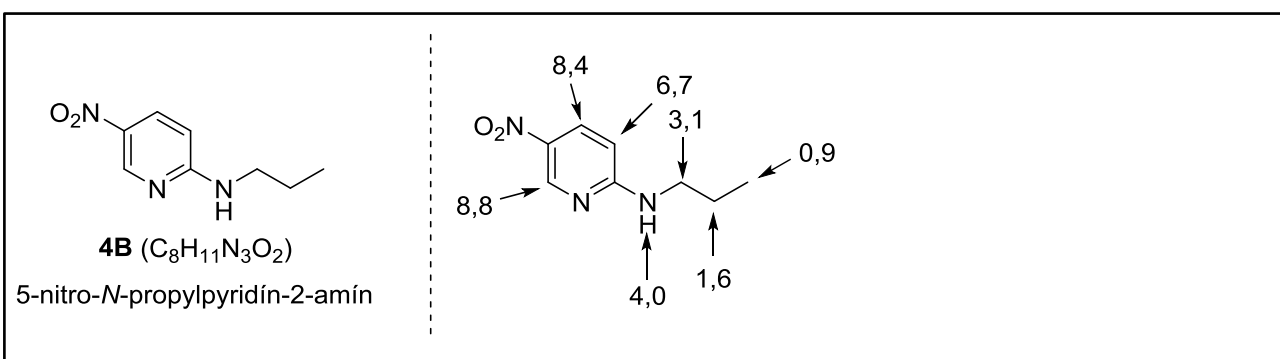


Hydrolýza *t*-butyl-esteru (6 pb)



Úloha 4 (3,0 body, 12 pb) Hydrolýzy esterov.

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



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)

Riešenie úlohy č.1: (8 b, 24 pb)

a) ATP, adenosíntrifosfát 2 pb

(Na udelenie plného počtu stačí skratka)

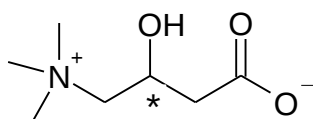
b) palmityladenylát alebo palmityl-AMP alebo palmitoyl-AMP 2 pb

c) esterová, fosfoesterová 1 pb

d) medziprodukt: pyrofosfát 1 pb

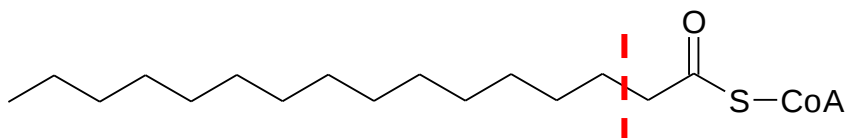
enzým: pyrofosfatáza 1 pb

e) 2 pb



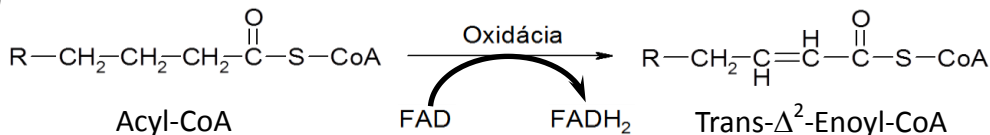
Bez vyznačeného stereogénneho centra udeliť len 1 pb.

f) 1 pb

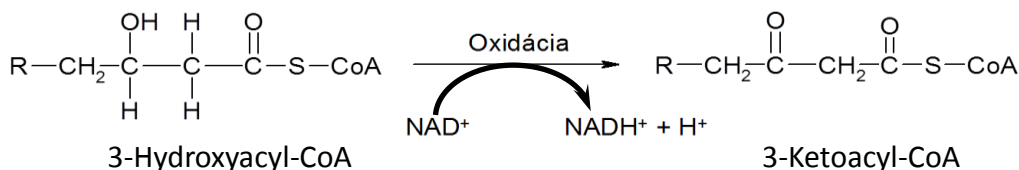


Úplnou degradáciou kyseliny palmitovej vznikne 8 molekúl acetyl-CoA. 1 pb

g) 4 pb



4 pb



Poznámka: Pomenovania zlúčenín sa pre plný počet bodov nevyžadujú.

h)

Energetická bilancia:

1 molekula kyseliny palmitovej prebehne v Lynenovej špirále 7x. Získame teda:

7 x NADH (x 3 ATP)	= 21 ATP	1 pb
7 x FADH ₂ (x 2 ATP)	= 14 ATP	1 pb
8 x acetyl-CoA (x (3x NADH, 1xFADH, 1xGTP))	= <u>96 ATP</u>	1 pb
Celkový výťažok	131 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 Lukačišin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017