

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória A

Školské 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
Školské 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
 $b = pb \times 0,250$

Úloha 1 (24 pb)

1.1

6 pb Keďže každá z látok obsahuje len dva atómy nejakého halogénu, môže ísť len o tieto látky:

A: I_2 (2 pb)

B: Br_2 (2 pb)

C: IBr (2 pb)

1 pb Jód má len jeden stabilný izotop ^{127}I (zastúpenie 100 %), preto je v MS spektre I_2 len jeden signál pri $m/z = 254$.

3 pb Bróm má dva stabilné izotopy ^{79}Br a ^{81}Br (každý je zastúpený približne rovnako) a v MS spektre Br_2 preto pozorujeme nasledovné signály: $m/z = 158$ ($^{79}Br^{79}Br$), 160 ($^{79}Br^{81}Br$) a 162 ($^{81}Br^{81}Br$). Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu signálu molekúl všeobecného vzorca $^{79}Br_a^{81}Br_b$ (pričom $a + b = 2$) možno vyjadriť vzťahom:

$I_r(^{79}Br_a^{81}Br_b) = [2!/(a!b!)] \cdot x(^{79}Br)^a \cdot x(^{81}Br)^b$, kde x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov. Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

$$I_r(m/z = 158) = [2!/(2!0!)] \cdot (0,50690)^2 = 0,2569$$

$$I_r(m/z = 160) = [2!/(1!1!)] \cdot (0,50690) \cdot (0,49310) = 0,4999$$

$$I_r(m/z = 162) = [2!/(0!2!)] \cdot (0,49310)^2 = 0,2431$$

t. j. pre signály pri $m/z = 158, 160$ a 162 dostaneme približný pomer 1:2:1, ktorý bol pozorovaný v MS spektre zlúčeniny B

- 2 pb IBr obsahuje len jeden atóm brómu. V MS spektre IBr preto pozorujeme dva signály pri $m/z = 206$ ($^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$) a 208 ($^{127}\text{I}^{81}\text{Br}$). Keďže dva izotopy brómu sú zastúpené približne rovnako, pomer týchto dvoch signálov je približne 1:1

1.2

- 2 pb Molárna hmotnosť (M) zlúčeniny A je

$$M(\text{I}_2) = (2 \cdot 126,904477) \text{ g.mol}^{-1} = 253,81 \text{ g.mol}^{-1}$$

- 2 pb Molárna hmotnosť (M) zlúčeniny B je

$$\begin{aligned} M(\text{Br}_2) &= [2 \cdot (0,50690 \cdot 78,918336 + 0,49310 \cdot 80,916290)] \text{ g.mol}^{-1} \\ &= 159,81 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

- 2 pb Molárna hmotnosť (M) zlúčeniny C je

$$\begin{aligned} M(\text{IBr}) &= (126,904477 + 0,50690 \cdot 78,918336 + 0,49310 \cdot 80,916290) \\ &\text{ g.mol}^{-1} = 206,81 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.3

- 3 pb $\text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{IBr}$

1.4

- 3 pb V úlohe 1.1 sme už vyrátali presnú relatívnu intenzitu signálov pri $m/z = 158, 160$ a 162 v MS spektre Br_2 :

$$I_r(m/z = 158) = 0,2569$$

$$I_r(m/z = 160) = 0,4999$$

$$I_r(m/z = 162) = 0,2431$$

Ak normujeme hodnotu 0,4999 ($^{79}\text{Br}^{80}\text{Br}$) na 100 %, dostaneme relatívne intenzity dvoch ďalších signálov:

$$(100 \% / 0,4999) \cdot 0,2569 = 51,39 \% \text{ (pre } ^{79}\text{Br}^{79}\text{Br)}$$

$$(100 \% / 0,4999) \cdot 0,2431 = 48,63 \% \text{ (pre } ^{80}\text{Br}^{80}\text{Br)}$$

Úloha 2 (16 pb)

2.1

2 pb V MS spektre s nízkym rozlíšením by boli pre CO detegované nasledovné signály:

$$m/z = 28 \text{ (} ^{12}\text{C}^{16}\text{O)}$$

$$m/z = 29 \text{ (} ^{13}\text{C}^{16}\text{O a } ^{12}\text{C}^{17}\text{O)}$$

$$m/z = 30 \text{ (} ^{13}\text{C}^{17}\text{O a } ^{12}\text{C}^{18}\text{O)}$$

Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu signálu molekúl všeobecného vzorca $^{12}\text{C}_a^{13}\text{C}_b^{16}\text{O}_c^{17}\text{O}_d^{18}\text{O}_e$ (pričom $a + b = c + d + e = 1$) možno vyjadriť vzťahom:

2 pb $I_r(^{12}\text{C}_a^{13}\text{C}_b^{16}\text{O}_c^{17}\text{O}_d^{18}\text{O}_e) = [1/(a!b!)] x(^{12}\text{C})^a x(^{13}\text{C})^b [1/(c!d!e!)] x(^{16}\text{O})^c x(^{17}\text{O})^d x(^{18}\text{O})^e$, kde x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov. Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

2 pb $I_r(m/z = 28) = [1/(1!0!)] \cdot (0,98930) \cdot [1/(1!0!0!)] \cdot (0,99757) = 0,9869$
 $I_r(m/z = 29) = [1/(0!1!)] \cdot (0,010700) \cdot [1/(1!0!0!)] \cdot (0,99757) + [1/(1!0!)] \cdot (0,98930) \cdot [1/(0!1!0!)] \cdot (0,00038000) = 0,01105$
 $I_r(m/z = 30) = [1/(0!1!)] \cdot (0,010700) \cdot [1/(0!1!0!)] \cdot (0,00038000) + [1/(1!0!)] \cdot (0,98930) \cdot [1/(0!0!1!)] \cdot (0,0020500) = 0,002032$

Ak normujeme hodnotu 0,9869 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) na 100 %, dostaneme relatívne intenzity dvoch ďalších signálov:

1 pb $(100 \% / 0,9869) \cdot 0,01105 = 1,120 \% \text{ (pre } ^{13}\text{C}^{16}\text{O a } ^{12}\text{C}^{17}\text{O)}$

$$(100 \% / 0,9869) \cdot 0,002032 = 0,2059 \% \text{ (pre } ^{13}\text{C}^{17}\text{O a } ^{12}\text{C}^{18}\text{O)}$$

- 2 pb V MS spektre s nízkym rozlíšením by boli pre N_2 detegované nasledovné signály:

$$m/z = 28 (^{14}N^{14}N)$$

$$m/z = 29 (^{14}N^{15}N)$$

$$m/z = 30 (^{15}N^{15}N)$$

Relatívne mólové zastúpenie a teda aj relatívnu intenzitu signálu molekúl všeobecného vzorca $^{14}N_a^{15}N_b$ (pričom $a + b = 2$) možno vyjadriť vzťahom:

- 2 pb $I_r(^{14}N_a^{15}N_b) = [2!/(a!b!)] x(^{14}N)^a x(^{15}N)^b$, kde x sú príslušné prírodné mólové zastúpenia jednotlivých izotopov. Použitím tohto vzorca následne dostaneme:

- 2 pb $I_r(m/z = 28) = [2!/(2!0!)] \cdot (0,9964)^2 = 0,9928$
 $I_r(m/z = 29) = [2!/(1!1!)] \cdot (0,9964) \cdot (0,0036) = 0,007174$
 $I_r(m/z = 30) = [2!/(0!2!)] \cdot (0,0036)^2 = 0,00001296$

Ak normujeme hodnotu 0,9928 ($^{14}N^{14}N$) na 100 %, dostaneme relatívne intenzity dvoch ďalších signálov:

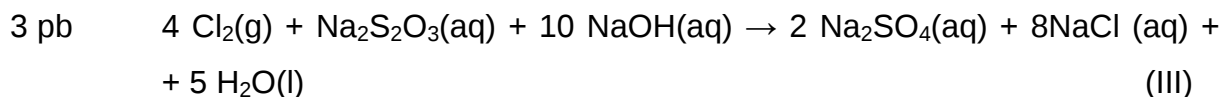
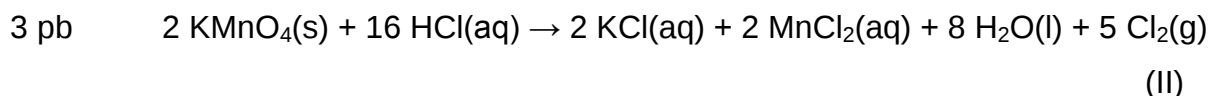
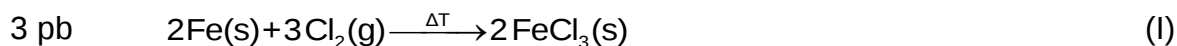
- 1 pb $(100 \% / 0,9928) \cdot 0,007174 = 0,7226 \% \text{ (pre } ^{14}N^{15}N)$
 $(100 \% / 0,9928) \cdot 0,00001296 = 0,001305 \% \text{ (pre } ^{15}N^{15}N)$

- 2 pb Porovnaním týchto intenzít s intenzitami v zadaní môžeme jednoznačne určiť, že látka A je N_2 a látka B je CO.

Výpočet relatívnych intenzít signálov v prípade N_2 postačuje pre identifikáciu N_2 a vylučovacou metódou aj pre identifikáciu CO. Keďže výpočet relatívnych intenzít signálov v prípade CO je zložitejší, môže sa uznať aj takéto riešenie a udeliť plný počet bodov.

Úloha 3 (32 pb)

3.1



3.2

1 pb $\xi_I = \frac{n(\text{Fe})}{\nu(\text{Fe})} = \frac{m(\text{Fe})}{\nu(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe})} = \frac{1,328 \text{ g}}{2,55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,011890 \text{ mol}$

2 pb $5 \cdot n_I(\text{Cl}_2) = n_{II}(\text{Cl}_2) = n_{III}(\text{Cl}_2),$

$$\xi_{II} = 5 \frac{\xi_I \nu_I(\text{Cl}_2)}{|\nu_{II}(\text{Cl}_2)|} = 5 \frac{0,01189 \text{ mol} \cdot 3}{5} = 0,035670 \text{ mol}$$

$$\xi_{III} = 5 \frac{\xi_I \nu_I(\text{Cl}_2)}{|\nu_{III}(\text{Cl}_2)|} = 5 \frac{0,01189 \text{ mol} \cdot 3}{4} = 0,044590 \text{ mol}$$

1 pb $m(\text{KMnO}_4) = \xi_{II} \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot \nu(\text{KMnO}_4) =$
 $= 0,03567 \text{ mol} \cdot 158,034 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2 = 11,27 \text{ g}$

2 pb $V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{\rho(\text{HCl})} = \frac{m(\text{HCl})}{w(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl})} = \frac{\xi_{II} \cdot M(\text{HCl}) \cdot \nu(\text{HCl})}{w(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl})} =$
 $= \frac{0,03567 \text{ mol} \cdot 36,461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 16}{1,1791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,3600} = 49,02 \text{ cm}^3$

1 pb $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \xi_{III} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot \nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$
 $= 0,04459 \text{ mol} \cdot 248,184 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 = 11,07 \text{ g}$

1 pb $m(\text{NaOH}) = \xi_{III} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot \nu(\text{NaOH}) =$
 $= 0,04459 \text{ mol} \cdot 39,9971 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 = 17,83 \text{ g}$

2 pb $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{NaOH}) \cdot w(\text{H}_2\text{O}) / w(\text{NaOH}) = 17,83 \text{ g} \cdot 0,8500 / 0,1500 =$
 $17,83 \text{ g} = 101,0 \text{ g}$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}) = 101,0 \text{ g} / 0,997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 101,3 \text{ cm}^3$$

Pozn. Aj hustota $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ je správna odpoveď.

3.3

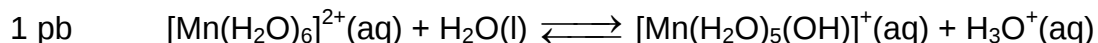
Hmotnosť MnCl_2 v roztoku vypočítame z rozsahu reakcie II:

2 pb $m(\text{MnCl}_2) = \xi_{II} \cdot M(\text{MnCl}_2) \cdot |\nu(\text{MnCl}_2)| =$

$$= 0,03567 \text{ mol} \cdot 125,844 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2 = 8,978 \text{ g}$$

2 pb Hmotnosť roztoku je: $m'(\text{MnCl}_2) = m(\text{KMnO}_4) + m'(\text{HCl}) - m(\text{Cl}_2) =$
 $= m(\text{KMnO}_4) + V'(\text{HCl}) \cdot \rho'(\text{HCl}) - \xi_{\text{II}} \cdot M(\text{Cl}_2) \cdot |\nu(\text{Cl}_2)| =$
 $= 11,27 \text{ g} + 49,02 \text{ cm}^3 \cdot 1,1791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} - 0,035670 \text{ mol} \cdot 70,906 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5$
 $= 56,42 \text{ g}$

Hmotnostný zlomok MnCl_2 v roztoku je: $w(\text{MnCl}_2) = m(\text{MnCl}_2) / m'(\text{MnCl}_2)$
 $= 0,15913$



1 pb Z roztoku sme odobrali 1,000 g, v ktorom sa nachádza $m(\text{MnCl}_2) =$
 $= 0,15913 \cdot 1,000 \text{ g} = 0,15913 \text{ g}$

Koncentrácia MnCl_2 a zároveň $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bude:

1 pb $c([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$ =

$$c(\text{MnCl}_2) = \frac{m(\text{MnCl}_2)}{M(\text{MnCl}_2) \cdot V'} = \frac{0,15913 \text{ g}}{125,844 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1000 \text{ dm}^3} =$$

 $= 1,265 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

bezrozmernú relatívnu koncentráciu $c_r([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$ získame podelením
 $c([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$ štandardnou koncentráciou $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

$$c_r([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = \frac{c([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})}{c^\circ} = 1,265 \cdot 10^{-2}$$

2 pb Pre uvedenú hydrolýzu platia vzťahy

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+}{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}$$

Stechiometria reakcie: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$

Bilancia celkového množstva Mn^{2+} : $c_r([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} +$
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$

po úprave:

2 pb $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot c_r([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 0,$

2 pb Riešením tejto kvadratickej rovnice, pre $K_a([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-11}$ a
 $c_r([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 1,265 \cdot 10^{-2}$ dostaneme

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,030 \cdot 10^{-7} \text{ a } \text{pH} = -\log(5,030 \cdot 10^{-7}) = 6,30$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Úloha 1 (2 body)

V desaťlitrovej banke bolo

$$0,5 \text{ b} \quad n = \frac{p V}{R T} = \frac{155125 \cdot 0,010}{8,3145 \cdot 373,15} = 0,500 \text{ mol vzduchu}$$

Máme vypočítať teplotu, pri ktorej bude v sústave dvoch baniek s objemom 15 litrov, obsahujúcich 0,5 mólu vzduchu, tlak 101325 Pa:

$$0,5 \text{ b} \quad T = \frac{p V}{n R} = \frac{101325 \cdot 0,015}{0,5 \cdot 8,3145} = 365,596 \text{ K} = 92,446 \text{ °C}$$

Ak banky ochladíme na 0 °C, zmestí sa do nich

$$0,5 \text{ b} \quad n = \frac{p V}{R T} = \frac{101325 \cdot 0,015}{8,3145 \cdot 273,15} = 0,669 \text{ mol}$$

V bankách bolo 0,5 mol vzduchu, do baniek by sa teda mohlo zvonka nasat'

$$0,5 \text{ b} \quad 0,669 - 0,500 = 0,169 \text{ mol vzduchu.}$$

Úloha 2 (4 body)

Zadané údaje (hustota, tlak a teplota) umožňujú vypočítať molárnu hmotnosť vzduchu, ktorú budeme ďalej potrebovať

$$0,5 \text{ b} \quad M_{\text{vzd}} = \frac{\rho R T}{p} = \frac{1,147 \cdot 8,3145 \cdot 300,15}{98700} = 0,02900 \text{ kg mol}^{-1} = 29,00 \text{ g mol}^{-1}$$

a) Zloženie dvojzložkového vzduchu vypočítame zo vzťahu pre jeho strednú molárnu hmotnosť

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

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{\langle M \rangle - M_{\text{O}_2}}{M_{\text{N}_2} - M_{\text{O}_2}} = \frac{29,00 - 32,00}{28,01 - 32,00} = 0,75188$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{O}_2} = 1 - 0,75188 = 0,24812$$

Parciálne tlaky dusíka a kyslíka majú hodnotu

$$p_{\text{N}_2} = p x_{\text{N}_2} = 98658 \cdot 0,75188 = 74\,179 \text{ Pa}$$

$$0,5 \text{ b} \quad p_{\text{O}_2} = p x_{\text{O}_2} = 98658 \cdot 0,24812 = 24\,479 \text{ Pa}$$

b) Pre trojzložkový vzduch má vzťah pre strednú molárnu hmotnosť tvar

$$\langle M \rangle = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} x_{\text{O}_2} + M_{\text{Ar}} x_{\text{Ar}} = M_{\text{N}_2} x_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} (0,99 - x_{\text{N}_2}) + 0,01 M_{\text{Ar}}$$

Vypočítame z neho mólový zlomok dusíka

$$0,5 \text{ b} \quad x_{N_2} = \frac{\langle M \rangle - 0,99M_{O_2} - 0,01M_{Ar}}{M_{N_2} - M_{O_2}} = \frac{29,00 - 0,99 \cdot 32,00 - 0,01 \cdot 39,95}{28,01 - 32,00} = 0,7718$$

mólový zlomok kyslíka je

$$0,5 \text{ b} \quad x_{O_2} = 0,99 - 0,7718 = 0,2182$$

Parciálne tlaky dusíka, kyslíka a argónu majú hodnotu

$$p_{N_2} = p \cdot x_{N_2} = 98658 \cdot 0,7718 = 76\,144,24 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ b} \quad p_{O_2} = p \cdot x_{O_2} = 98658 \cdot 0,2182 = 21\,527,18 \text{ Pa}$$

$$p_{O_2} = p \cdot x_{O_2} = 98658 \cdot 0,01 = 986,58 \text{ Pa}$$

Úloha 3 (4 body)

a) Mólový zlomok dibrómpropénu v parnej fáze je

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

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

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = (p_B^* - p_A^*) x_B + p_A^*$$

$$0,5 \text{ b} \quad p = (22931,45 - 17065,26) \cdot 0,25 + 17065,26 = 18531,8075 \text{ Pa}$$

Mólový zlomok dibrómeténu v parnej fáze teda je

$$1 \text{ b} \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{22931,45 \cdot 0,25}{18531,808} = 0,309$$

b) Teraz poznáme zloženie pary – t.j. jeden bod kondenzačnej krivky.

Rovnovážny tlak v sústave má hodnotu

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* y_B + p_B^* y_A}$$

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{17065,26 \cdot 22931,45}{17065,26 \cdot 0,31 + 22931,45 \cdot 0,69} = 18535,14 \text{ Pa}$$

Zloženie roztoku vypočítame z rovnice varnej priamky

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = (p_B^* - p_A^*) x_B + p_A^*$$

Mólový zlomok dibrómeténu v kvapaline teda je

$$1 \text{ b} \quad x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{18535,14 - 17065,26}{22931,45 - 17065,26} = 0,2506$$

Študentovi, ktorý napíše v časti b) odpoveď 25 % bez výpočtu, treba tiež prideliť dva body.

Úloha 4 (4 body)

Tlak nasýtených pár (t.j. tlak parnej fázy pri fázovej rovnováhe) nad roztokom toluénu a 1,2-dimetylbenzénu (o-xylénu) sa rovná súčtu rovnovážnych parciálnych tlakov, pričom každý parciálny tlak si vyjadríme cez Raoultov zákon

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

Z tohto vzťahu vypočítame mólový zlomok toluénu v kvapaline

$$1 \text{ b} \quad x_T = \frac{p - p_X^*}{p_T^* - p_X^*} = \frac{50662,50 - 19998,36}{53328,95 - 19998,36} = 0,920$$

Mólový zlomok toluénu v parnej fáze je

$$1 \text{ b} \quad y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{53328,95 \cdot 0,920}{50662,50} = 0,968$$

Na výpočet hmotností toluénu a o-xylénu, potrebných na prípravu 500 g roztoku potrebujeme vypočítať hmotnostné zlomky zložiek roztoku:

$$0,5 \text{ b} \quad w_T = \frac{m_T}{m_T + m_X} = \frac{n_T M_T}{n_T M_T + n_X M_X} = \frac{x_T M_T}{x_T M_T + x_X M_X} = \\ = \frac{0,920 \cdot 92,14}{0,920 \cdot 92,14 + 0,080 \cdot 106,17} = 0,90893$$

$$0,5 \text{ b} \quad w_X = 1 - w_T = 0,09107$$

Ak je celková hmotnosť roztoku 500 g, skladá sa z

$$0,5 \text{ b} \quad m_T = w_T m = 0,90893 \cdot 500 = 454,015 \text{ g toluénu a } 45,985 \text{ g o-xylénu.}$$

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:

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

Po dosadení známych údajov dostaneme

$$0,5 \text{ b} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{8,3145} \left(\frac{1}{483,15} - \frac{1}{473,15} \right) = \ln 2$$

Aktivačná energia tejto reakcie teda je

$$2 \text{ b} \quad E_A = -\frac{8,3145 \cdot \ln 2}{\left(\frac{1}{483,15} - \frac{1}{473,15} \right)} = 131747,51 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_A = 131,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

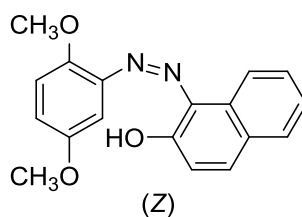
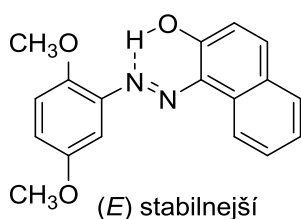
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Radovan Šebesta, Michal Májek

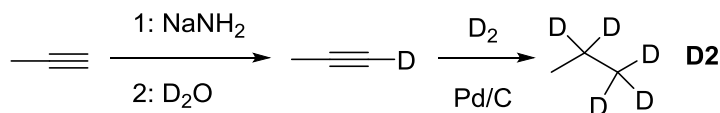
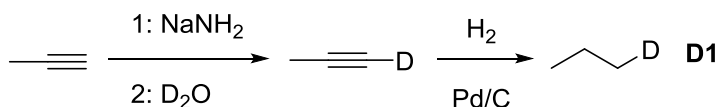
Úloha 1 (24 pb, 6 bodov)

- a) A – H_2SO_4 (alebo óleum) 2 pb
B – NaOH (alebo KOH) 2 pb
C, D – MeI , K_2CO_3 (alebo iné metylačné činidlo a báza) 3 pb
E – HNO_3 (uznať možno aj iné nitračné zmesi $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{Ac}_2\text{O}$ a pod.) 2 pb
F, G – Fe , HCl (alebo vodík, Pd/C) 3 pb
H, I – NaNO_2 , HCl 3 pb
- b) R4 (sulfónová kyselina sa taví v hydroxide) (2 pb)
c) R3 (diazóniová soľ sa pri vyššej teplote rozkladá) (2 pb)
d) 2 + 2 pb za každú štruktúru +1 pb za určenie stabilnejšieho

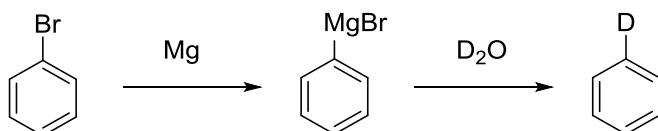


Úloha 2 (18 pb, 4,5 bodov)

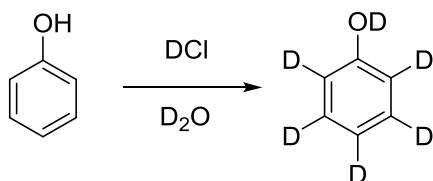
- a) 4x3 pb za každú reakciu



- b) 2+2 pb za správne reakcie

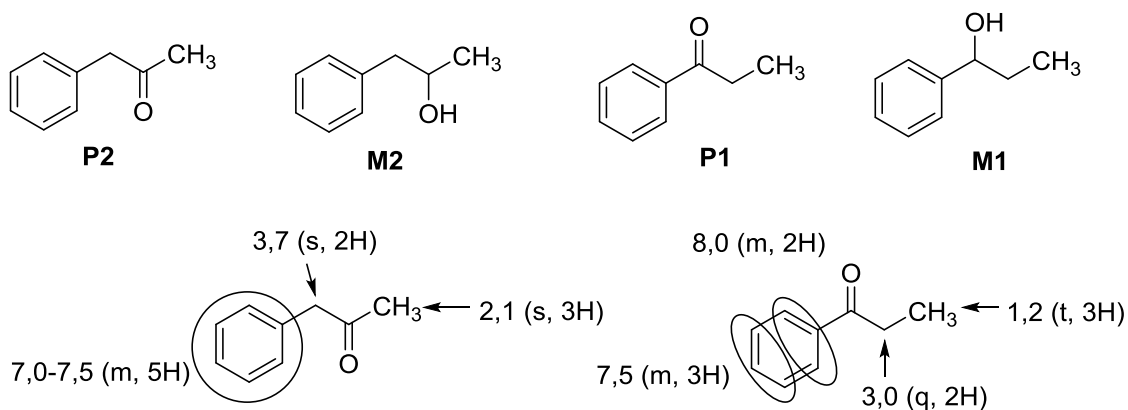


c) 2 pb



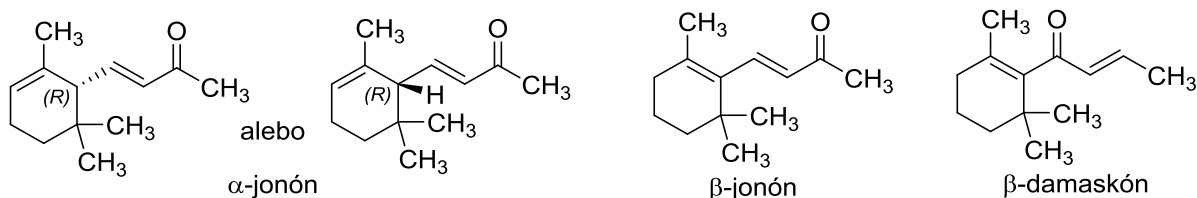
Úloha 3 (14 pb, 3,5 bodov)

4x2 pb za každú správnu štruktúru; 6x1 pb za každý správne priradený signál v NMR
(Poznámka: aromatické vodíky stačí rátať spolu a netreba detailne priradovať).



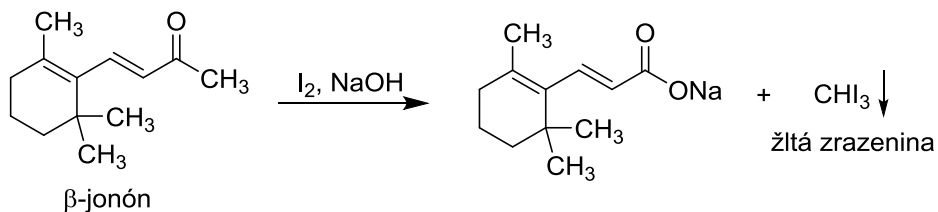
Úloha 4 (12 pb, 3 body)

3x2 pb za každý správny vzorec; 2 pb za správne nakreslené stereogénne centrum

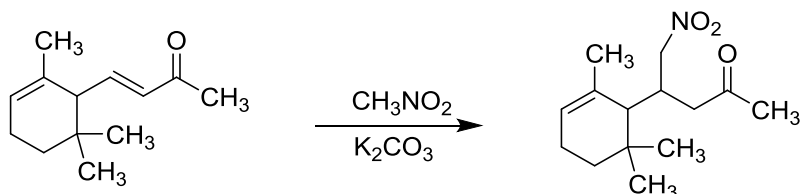


β-jonón, ako metylketón poskytuje jodoformovú reakciu, β-damaskón nie.

Poznámka: prípadné vedľajšie reakcie jódu s C=C sa môžu zanedbať (2 pb).



Poskytuje produkt Michaelovej adície s nitrometánom (2 pb).



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš, PhD.

Maximálne 8 bodov (24 pb)

Riešenie úlohy č.1: (3 b, 9 pb)

a1) Acetyl-CoA, acetyl-koenzým A 2 pb

a2) Citrátový cyklus (Krebsov cyklus), syntéza mastných kyselín, syntéza cholesterolu, glyoxylátový cyklus...

Za ktorúkoľvek z uvedených (alebo neuvedených ale správnych) odpovedí 1 pb
(Maximálne 1 pb)

b) Do β -oxidácie môže vstúpiť priamo len **B**.

Zdôvodnenie: Kyselina A má obsadený uhlík v polohe 3(β) metylovou skupinou čím dochádza k sterickej zábrane a tým sa väzba medzi C2 a C3 stáva „nedostupnou“ pre enzýmy β -oxidácie. 3 pb

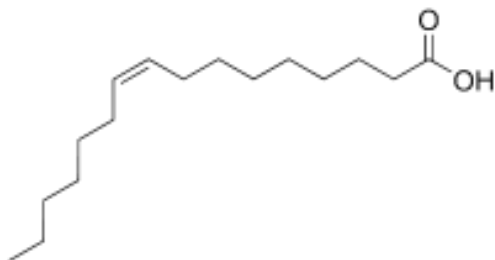
Odpoveď bez zdôvodnenia 0 pb

c) α -oxidácia v peroxizómech, ω -oxidácia v endoplazmatickom retikule 3 pb

Poznámka: Ak nebude uvedená organela udeliť za správny typ oxidácie 1 pb

Riešenie úlohy č.2: (3 b, 9 pb)

a) 3 pb



Ak nebude na molekule vyznačený ohyb v dôsledku cis konformácie, udeliť 1 pb

b) Triviálny názov:

Kyselina palmitoolejová

1 pb

Systémový názov:

Kyselina 9-cis-hexadecénová alebo kyselina cis hexadec-9-énová

2 pb

c) Dva správne názvy a viac

3 pb

Akceptované sú aj konjugované polynenasýtené mastné kyseliny.

Príklady C18 PUFA: Kyselina linolová, α -linolénová, γ -linolénová, konjugovaná linolová (C18:2, 9c,11t)

Riešenie úlohy č.3: (2 b, 6 pb)

a) $1\text{\AA} = 0,1\text{ nm}$

$1\text{\AA}^2 = 0,01\text{ nm}^2$

$70\text{\AA}^2 = 0,7\text{ nm}^2$

V jednej vrstve membrány bude:

$1\text{ }\mu\text{m}^2 : 0,7\text{ nm}^2 = \underline{1\,428\,571}$ molekúl fosfolipidu

1 pb

Membrána je dvojvrstva, preto počet molekúl v jednej vrstve $\times 2 = \underline{2\,857\,142}$.

Akceptuje sa aj zaokrúhlený výsledok $2,86 \times 10^6$ molekúl.

3 pb

b) Fosfatidylserín

1 pb

c) Fosfatidylinozitol, fosfatidyletanolamín

1 pb

Poznámka pre hodnotiteľa: Môžu byť uvedené aj iné dvojice (napr. PI + PCh). Ak je uvedený jeden správny a druhý nesprávny možno udeliť 0,5 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 Lukačič, 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