

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/20

Kategória A

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
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
 $b = pb \times 0,250$

Úloha 1 (72 pb)

1.

- 4 pb Keďže jediným poskytnutým údajom je hmotnostný obsah kyslíka, musíme vypočítať hmotnostný obsah kyslíka pre všetky bežné oxidy prvkov tretej periódy:

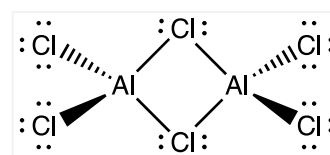
Na₂O (25,8 hm. %), MgO (39,7 hm. %), Al₂O₃ (47,1 hm. %), SiO₂ (53,3 hm. %), P₂O₃ (43,7 hm. %), P₂O₅ (56,4 hm. %), SO₂ (50,0 hm. %), SO₃ (60,0 hm. %), Cl₂O (18,4 hm. %), ClO₂ (47,4 hm. %), ClO₃ (57,5 hm. %), Cl₂O₇ (61,2 hm. %).

- 2 pb Na základe týchto výpočtov vidíme, že zlúčenina C je s veľkou pravdepodobnosťou oxid hlinitý (1 pb), Al₂O₃ (1 pb). Ak by sme zobrali do úvahy malú odchýlku, mohli by sme zvažovať aj ClO₂. Keďže je však zlúčenina C za normálnych podmienok tuhá látka a ClO₂ je plyn, ClO₂ môžeme vylúčiť.

2.

- 2 pb Binárna zlúčenina D je chlorid, ktorý obsahuje prvok B. Keďže prvok B obsahuje aj zlúčenina C, prvok B je hliník a zlúčenina D je chlorid hlinitý (1 pb), AlCl₃ (1 pb). Tento výsledok je v súlade so zadáním v podúlohe 2, keďže AlCl₃ je tuhá látka, ktorá v plynnom skupenstve existuje vo forme diméru Al₂Cl₆.

- 3 pb Mostíkové atómy chlóru a atómy hliníka v Al₂Cl₆ ležia v jednej rovine, ktorá je kolmá na rovinu, v ktorej ležia koncové atómy chlóru. Každý atóm hliníka je v strede tetraédra, ktorého vrcholy tvoria štyri atómy chlóru.



3.

- 4 pb Prvky druhej periódy, ktoré tvoria s kyslíkom dvojatómový plyn, sú iba uhlík, dusík a kyslík. Rozhodujeme sa preto medzi CO, NO a O₂ (1 pb). V CO sú všetky elektróny spárené, NO má jeden a O₂ dva nespárené elektróny (1 pb). Zlúčenina E je teda jednoznačne oxid dusnatý (1 pb), NO (1 pb).

4.

- 2 pb Keďže ľavá strana rovnice (1) obsahuje len zlúčeninu A a prvok B, ktorým je hliník, musí zlúčenina A bezpodmienečne obsahovať dusík, kyslík a chlór. Zlúčenina A neobsahuje prvok B, ale obsahuje prvok prvej periódy, čo môže byť iba vodík. Máme teda štyri prvky, z ktorých je tvorená zlúčenina A: H, O, N a Cl.
- 2 pb Z tejto kombinácie prvkov prichádza do úvahy iba jeden anión, ktorý má tetraédrický tvar: ClO₄⁻.
- 2 pb Tetraédrickým kationom musí teda byť NH₄⁺.
- 2 pb Zlúčenina A je chloristan amónny (1 pb), NH₄ClO₄ (1 pb).

5.

- 3 pb Ak spravíme bilanciu prvkov v reakcii (1), vidíme, že zlúčenina F musí obsahovať vodík, keďže vodík sa nevyskytuje v žiadnej zo zlúčenín C, D a E (1 pb). Ide teda o oxid vodíka, t. j. vodu (1 pb), H₂O (1 pb).

6.

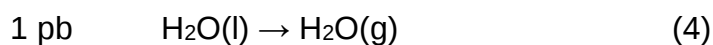
- 4 pb $3 \text{ NH}_4\text{ClO}_4(\text{s}) + 3 \text{ Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{AlCl}_3(\text{s}) + 3 \text{ NO}(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$

7.

- 4 pb Štandardnú molárnu reakčnú entalpiu ($\Delta_r H^\ominus$) vypočítame na základe štandardných molárnych tvorných entalpií ($\Delta_f H^\ominus$) reaktantov a produktov reakcie (1):

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(\text{reakcia 1}) &= \Delta_f H^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) + \Delta_f H^\ominus(\text{AlCl}_3(\text{s})) + 3 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{NO}(\text{g})) + 6 \cdot \\ &\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 3 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{NH}_4\text{ClO}_4(\text{s})) - 3 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{Al}(\text{s})) = \\ &= -1\,675,7 \text{ kJ mol}^{-1} + (-704,2 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \cdot 91,3 \text{ kJ mol}^{-1} + 6 \cdot (-285,8 \text{ kJ} \\ &\text{mol}^{-1}) - 3 \cdot (-295,3 \text{ kJ mol}^{-1}) - 3 \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1}) = -2\,934,9 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

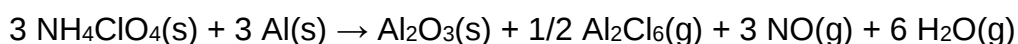
8. Najskôr vypočítame štandardnú molárnu sublimačnú ($\Delta_s H^\ominus$), resp. výparnú ($\Delta_v H^\ominus$) entalpiu stavových prechodov:



1 pb $\Delta_s H^\ominus(3) = \Delta_f H^\ominus(\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})) - 2 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{AlCl}_3(\text{s})) = -1\,290,8 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \cdot (-704,2 \text{ kJ mol}^{-1}) = 117,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

1 pb $\Delta_v H^\ominus(4) = \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1} - (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

2 pb Chemickú rovnicu (2):



1 pb získame z chemickej rovnice (1) a dejov (3) a (4):

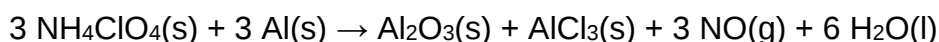
$$(2) = (1) + 1/2 \cdot (3) + 6 \cdot (4)$$

Pre štandardnú molárnu reakčnú entalpiu reakcie (2) teda môžeme použiť vzťah:

2 pb $\Delta_r H^\ominus(\text{reakcia 2}) = \Delta_r H^\ominus(\text{reakcia 1}) + 1/2 \cdot \Delta_s H^\ominus(3) + 6 \cdot \Delta_v H^\ominus(4) = -2\,934,9 \text{ kJ mol}^{-1} + 1/2 \cdot 117,6 \text{ kJ mol}^{-1} + 6 \cdot 44,0 \text{ kJ mol}^{-1} = -2\,612,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

2 pb Reakcia (2), pri ktorej vznikajú D a F v plynnom stave je exotermická. Inými slovami, pri reakcii (1) sa uvoľní dostatok tepla na to, aby D(s) a F(l) prešli do plynného stavu.

9. Vychádzame z reakcie:



$$\Delta_r H^\ominus = -2\,934,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2 pb Potenciálna energia rakety, nákladu a 30,0 % paliva bude:

$$E_p = m \cdot g \cdot h = (3\,000 + 2\,000 + 3\,000) \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 160\,000 \text{ m} = 12,557 \cdot 10^9 \text{ J} = -\Delta H^\ominus$$

2 pb Platí: $\Delta H^\ominus = \xi \cdot \Delta_r H^\ominus \Rightarrow \xi = \Delta H^\ominus / \Delta_r H^\ominus = 12,557 \cdot 10^9 \text{ J} / 2,9349 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} = 4\,278,4 \text{ mol}$

2 pb $m(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = \xi \cdot M(\text{NH}_4\text{ClO}_4) \cdot |\nu(\text{NH}_4\text{ClO}_4)| = 4\,278,4 \text{ mol} \cdot 117,490 \text{ g mol}^{-1} \cdot 3 = 1\,508 \text{ kg}$

2 pb $m(\text{Al}) = \xi \cdot M(\text{Al}) \cdot |\nu(\text{Al})| = 4\,278,4 \text{ mol} \cdot 26,981538 \text{ g mol}^{-1} \cdot 3 = 346,3 \text{ kg}$

2 pb celková hmotnosť paliva a okysličovadla potrebná na vynesenie nákladu je teda:

$m(\text{Al}) + m(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 346,3 \text{ kg} + 1\,508 \text{ kg} = 1\,854,3 \text{ kg}$ čo znamená, že množstvo paliva je postačujúce na vynesenie nákladu.

10.

2 pb $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HClO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4(\text{s})$

11.

Treba pripraviť 1 508 kg NH_4ClO_4 , ktorý získame kryštalizáciou.

3 pb Indexy 1, 2 a 3 označujú v bilancii kryštalizácie NH_4ClO_4 vstupujúci nasýtený roztok NH_4ClO_4 pri 65 °C, vystupujúci tuhý NH_4ClO_4 a nasýtený roztok NH_4ClO_4 pri 0 °C:

$m'_1 = m_2 + m'_3$, a súčasne $0,3546 m'_1 = m_2 + 0,1074 m'_3$, riešením tejto sústavy získame:

$m'_1 = 5\,440,7 \text{ kg}$ a hmotnosť NH_4ClO_4 pripraveného reakciou musí byť:

$m(\text{NH}_4\text{ClO}_4) = 0,3546 m'_1 = 0,3546 \cdot 5\,440,7 \text{ g} = 1\,929,3 \text{ kg}$.

2 pb
$$\xi = \frac{n(\text{NH}_4\text{ClO}_4)}{\nu(\text{NH}_4\text{ClO}_4)} = \frac{m(\text{NH}_4\text{ClO}_4)}{\nu(\text{NH}_4\text{ClO}_4) \cdot M(\text{NH}_4\text{ClO}_4)} = \frac{1\,929\,300 \text{ g}}{1 \cdot 117,490 \text{ g mol}^{-1}} = 16\,421 \text{ mol}$$

3 pb Objem 26,0 % amoniaku vypočítame nasledovne:

$$\begin{aligned} V'(26\% \text{ NH}_3) &= \frac{\xi \cdot M(\text{NH}_3) \cdot |\nu_1(\text{NH}_3)|}{\rho(26\% \text{ NH}_3) \cdot w(\text{NH}_3)} = \\ &= \frac{16\,421 \text{ mol} \cdot 17,031 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1}{0,904 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,260} = 1189\,865 \text{ cm}^3 \approx 1,190 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

3 pb Objem 70,0 % kyseliny chloristej:

$$\begin{aligned} V'(70\% \text{ HClO}_4) &= \frac{\xi \cdot M(\text{HClO}_4) \cdot |\nu_1(\text{HClO}_4)|}{\rho(70\% \text{ HClO}_4) \cdot w(\text{HClO}_4)} = \\ &= \frac{16\,421 \text{ mol} \cdot 100,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1}{1,664 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,70} = 1\,416\,254 \text{ cm}^3 \approx 1,416 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

12.

4 pb $4 \text{ NH}_4\text{ClO}_4(\text{s}) \rightarrow 4 \text{ HCl}(\text{g}) + 2 \text{ N}_2(\text{g}) + 5 \text{ O}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (4 body)

V prvej banke je 0,1 mólu dusíka. V druhej banke je

$$0,5 \text{ b} \quad n_{\text{H}_2} = \frac{p V_2}{R T} = \frac{200000 \cdot 0,005}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,40339 \text{ mol vodíka}$$

Po zmiešaní oboch plynov bude v sústave dvoch baniek tlak

$$0,5 \text{ b} \quad p = \frac{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}) R T}{V_1 + V_2} = \frac{0,50339 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,001 + 0,005} = 207\,981,3 \text{ Pa}$$

Mólové a hmotnostné zlomky dusíka a vodíka majú hodnoty

$$0,5 \text{ b} \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}} = \frac{0,10}{0,50339} = 0,198653; \quad x_{\text{H}_2} = 1 - x_{\text{N}_2} = 0,801347$$

$$w_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}$$

$$0,5 \text{ b} \quad w_{\text{N}_2} = \frac{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}}{x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}} = \frac{0,198653 \cdot 28,01}{0,198653 \cdot 28,01 + 0,801347 \cdot 2,016} = 0,77499$$

$$w_{\text{H}_2} = 1 - w_{\text{N}_2} = 0,22501$$

Stredná molárna hmotnosť a hustota majú hodnoty

$$0,5 \text{ b} \quad \langle M \rangle = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 0,198653 \cdot 28,01 + 0,801347 \cdot 2,016 = \\ = 7,1798 \text{ g mol}^{-1}$$

$$0,5 \text{ b} \quad \rho = \frac{p M}{R T} = \frac{207981,3 \cdot 0,0071798}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,60237 \text{ kg m}^{-3}$$

Látkové množstvo oboch plynov si môžeme vyjadriť aj takto – cez materiálovú bilanciu v oboch bankách, ktoré sa ale teraz líšia teplotou

$$0,5 \text{ b} \quad n = n_1 + n_2 = \frac{p V_1}{R T_1} + \frac{p V_2}{R T_2} = \frac{p}{R} \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)$$

$$\frac{n R}{p} = \frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2}$$

čo nám umožní vypočítať teplotu, na ktorú potrebujeme ochladiť druhú banku

$$0,5 \text{ b} \quad T_2 = \frac{V_2}{\left(\frac{n R}{p} - \frac{V_1}{T_1} \right)} = \frac{0,005}{\frac{0,50339 \cdot 8,3145}{150000} - \frac{0,001}{298,15}} = 203,675 \text{ K} = -69,745 \text{ °C}$$

Úloha 2 (10 bodov)

- a) Pri štúdiu rovnováhy v sústavách, v ktorých prebieha chemická reakcia, vždy vychádzame z rovnice, opisujúcej danú reakciu $| \nu_A | A + | \nu_B | B = \nu_P P + \nu_R R$. Všeobecný tvar vzťahu pre rovnovážnu konštantu je

$$K = \prod a_i^{\nu_i}$$

Ak máme všetky reaktanty plynné (a predpokladáme, že sa správajú ideálne), aktivita každej plynnej zložky je daná podielom jej tlaku a zvoleného štandardného tlaku p° (ktorý si pre všetky plynné zložky volíme rovnaký). Rovnovážnu konštantu potom dostaneme ako stechiometrický súčin parciálnych tlakov

$$K_p = (p^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod p_i^{\nu_i}$$

Disociáciu N_2O_4 opíšeme rovnicou $A(g) = 2 B(g)$

Pre túto rovnicu je $\sum \nu_i = 1$ a jej rovnovážna konštantá má preto tvar

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ}$$

Tlak v sústave je súčtom tlakov oboch reakčných zložiek a môžeme si ho vyjadriť ako funkciu stupňa premeny zložky A α_A alebo rozsahu reakcie ξ (vyjadreného cez parciálne tlaky)

$$\alpha_A = -\frac{\Delta p_A}{p_{0,A}} = \frac{p_{0,A} - p_A}{p_{0,A}}$$

$$\xi = \frac{\Delta p_i}{\nu_i} = \frac{p_i - p_{0,i}}{\nu_i}$$

Z definície stupňa premeny dostaneme (na začiatku je v sústave len zložka A, takže $p_{0A} = p_0$ a $p_{0B} = 0$):

0,5 b
$$p_A = p_0(1 - \alpha_A) \quad \frac{\Delta p_B}{2} = \frac{p_B}{2} = \frac{\Delta p_A}{-1} = p_0 \alpha_A \quad \text{a teda} \quad p_B = 2p_0 \alpha_A$$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

0,5 b
$$p = p_A + p_B = p_0(1 + \alpha_A)$$

Po dosadení parciálnych tlakov (a zo zadania $p_0 = p^\circ = 101325 \text{ Pa}$) dostaneme K_p ako funkciu stupňa premeny zložky A, ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí len riešenie pre $0 < \alpha_A < 1$).

0,5 b
$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{(2\alpha_A p_0)^2}{p_0(1 - \alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2 p_0}{(1 - \alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2}{(1 - \alpha_A)} = 0,113$$

$$4\alpha_A^2 + K_p \alpha_A - K_p = 0$$

$$4\alpha_A^2 + 0,113 \alpha_A - 0,113 = 0$$

1 b $\alpha_A = 0,154545$

Tlak v rovnovážnej sústave teda bude

0,5 b $p = p_0 (1 + \alpha_A) = 101325 \cdot (1 + 0,154545) = 116\,984 \text{ Pa} \doteq \underline{116,98 \text{ kPa}}$

Ak na výpočet rovnovážneho tlaku použijeme „tlakový“ rozsah reakcie:

$$\xi = \frac{p_A - p_0}{-1} = \frac{p_B}{2}$$

0,5 b dostaneme pre parciálne tlaky $p_A = p_0 - \xi$ a $p_B = 2 \xi$

Tlak sa v rovnovážnej sústave ustáli na

0,5 b $p = p_A + p_B = p_0 + \xi$

Po dosadení parciálnych tlakov (a zo zadania $p_0 = p^\circ = 101325 \text{ Pa}$) dostaneme K_p ako funkciu rozsahu reakcie, ktorý odtiaľ vypočítame z riešenia kvadratickej rovnice (platí len riešenie pre $\xi > 0$).

0,5 b $K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{(2\xi)^2}{(p_0 - \xi)p^\circ} = \frac{4\xi^2}{(p_0 - \xi)p^\circ} = 0,113$

$$4\xi^2 - K_p (p_0 - \xi) p^\circ = 0$$

$$4\xi^2 + K_p \xi p^\circ - K_p p_0 p^\circ = 0$$

$$4\xi^2 + 0,113 \cdot 101325 \xi - 0,113 \cdot 101325^2 = 0$$

$$\xi^2 + 2862,43125 \xi - 290035846,4 = 0$$

1 b $\xi = 15\,659,2561 \text{ Pa}$

Tlak v rovnovážnej sústave teda bude

0,5 b $p = p_0 + \xi = 101325 + 15659,26 = 116\,984,26 \text{ Pa} \doteq \underline{116,984 \text{ kPa}}$

b) Stupeň premeny N_2O_4 α_A vypočítame riešením vzťahu pre rovnovážnu konštantu (aj teraz podľa zadania platí, že $p_0 = p^\circ$)

$$K_p = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{(2\alpha_A p_0)^2}{p_0(1 - \alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2 p_0}{(1 - \alpha_A)p^\circ} = \frac{4(\alpha_A)^2}{(1 - \alpha_A)}$$

$$K_p = \frac{4(\alpha_A)^2}{(1 - \alpha_A)} = 11,02$$

$$4\alpha_A^2 + K_p \alpha_A - K_p = 0$$

$$4\alpha_A^2 + 11,02 \alpha_A - 11,02 = 0$$

1 b $\alpha_A = 0,779467 \doteq 0,7795$

- c) Teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty chemickej reakcie opisuje van't Hoffova rovnica reakčnej izobary

$$0,5 \text{ b} \quad \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Poznáme hodnoty rovnovážnej konštanty disociácie N_2O_4 pri dvoch teplotách, čo nám umožní vypočítať hodnotu štandardnej reakčnej entalpie:

$$1 \text{ b} \quad \Delta_r H^\circ = -\frac{R \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = -\frac{8,3145 \ln \frac{11,02}{0,113}}{\frac{1}{373,15} - \frac{1}{298,15}} = 56489,29 \text{ J mol}^{-1} \cong 56,49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d) Zmenšiť stupeň premeny (disociácie) N_2O_4 sa dá zvýšením tlaku v rovnovážnej sústave. Pre výpočet rovnovážneho tlaku do vzťahu pre rovnovážnu konštantu, ktorý sme si odvodili, dosadíme vzťah pre počiatočný tlak $p_0 = p / (1 + \alpha_A)$. Dostaneme tak vzťah, z ktorého môžeme vypočítať celkový tlak v rovnovážnej sústave, ktorý umožní udržať stupeň premeny N_2O_4 aj pri teplote 100°C na hodnote 0,154545

$$0,5 \text{ b} \quad K_p = \frac{4(\alpha_A)^2 p}{(1 - \alpha_A)(1 + \alpha_A)p^0} = \frac{4\alpha_A^2 p}{(1 - \alpha_A^2)p^0}$$

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{K_p(1 - \alpha_A^2)p^0}{4\alpha_A^2} = \frac{11,02 \cdot (1 - 0,154545^2)}{4 \cdot 0,154545^2} \cdot 101325 = 11\,408\,529 \text{ Pa} \doteq 11,41 \text{ MPa}$$

Úloha 3 (3 body)

- 3.1 Molárnu hmotnosť vypočítame úpravou stavovej rovnice ideálneho plynu

$$0,5 \text{ b} \quad M = \frac{\rho R T}{p} = \frac{4,215 \cdot 8,3145 \cdot 345,15}{101325} = 0,11938 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$0,5 \text{ b} \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,4527 \cdot 10^{-3}}{4,215} = 107,402 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 107,402 \text{ cm}^3$$

- 3.2 V endotermickej reakcii, v ktorej je $\Sigma u > 0$, znížime tlak a zvýšime teplotu. Rovnováha sa tým posunie

$$0,5 \text{ b} \quad \text{b) doprava}$$

$$0,5 \text{ b} \quad \text{pretože obe zmeny posúvajú rovnovážne zloženie v smere k produktom.}$$

3.3 Rovnovážna konštanta pri použití štandardnej koncentrácie je daná ako stechiometrický súčin rovnovážnych koncentrácií

$$K_c = (c^0)^{-\sum \nu_i} \prod c_i^{\nu_i}$$

Pre reakciu disociácie N_2O_4 , opísanú rovnicou $N_2O_4(g) = 2 NO_2(g)$ dostaneme

0,5 b
$$K_c = \frac{c_B^2}{c_A c^0}$$

Stechiometrický súčin koncentrácií v ľubovoľnom okamihu priebehu reakcie sa označuje ako reakčný kvocient Q_c .

$$Q_c = \frac{c_B^2}{c_A c^0}$$

Jeho hodnota v porovnaní s hodnotou rovnovážnej konštanty nám napovedá o smere priebehu reakcie v danom okamihu (s daným zložením):

0,5 b
$$Q_c = \frac{c_B^2}{c_A c^0} = \frac{\frac{n_B^2}{V^2}}{\frac{n_A}{V} c^0} = \frac{\left(\frac{0,25}{4}\right)^2}{\frac{0,25}{4} \cdot 1} = \frac{0,25}{4} = 0,0625 < K_c = 0,36$$

Keďže má reakčný kvocient menšiu hodnotu ako rovnovážna konštanta, reakcia beží v sústave s daným zložením v smere zľava doprava.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

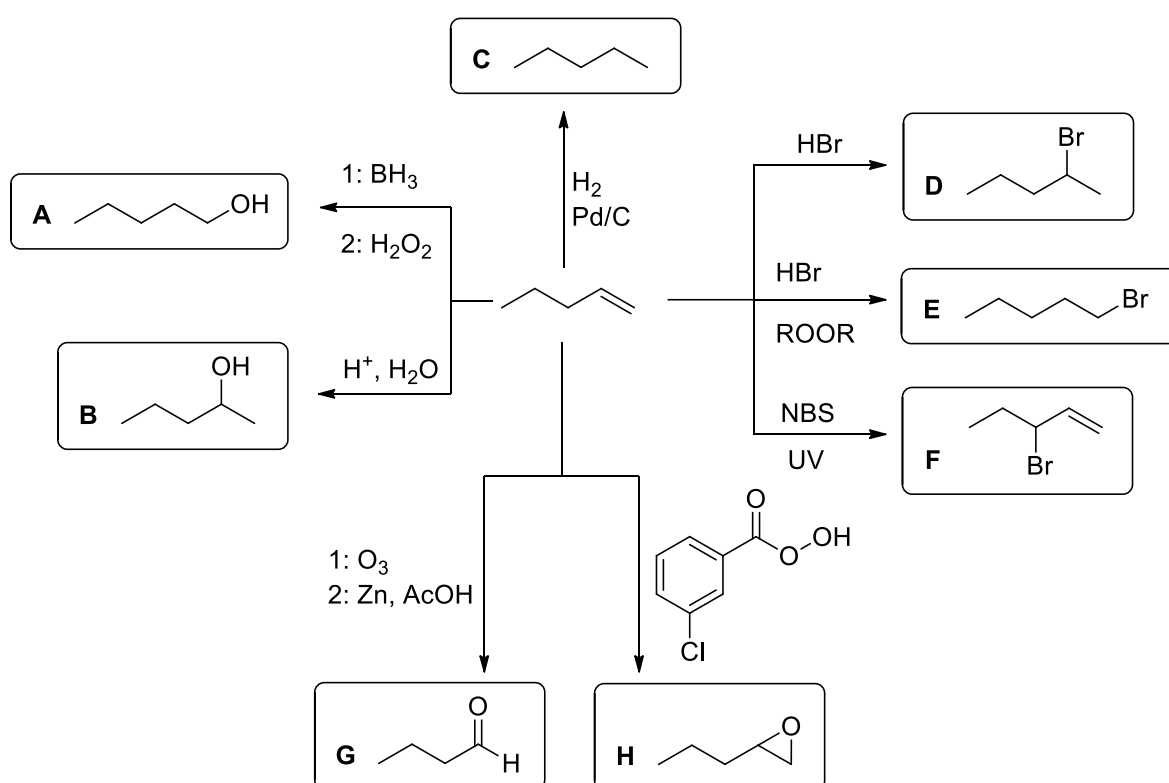
Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

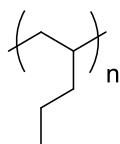
Maximálne 17 bodov (136 pb x 0,125)

Úloha 1 (39 pb)

a) 16x2 pb za **A-H**, (V prípade látky **F** možno uznať aj izomérny 1-brómpen-2-én)

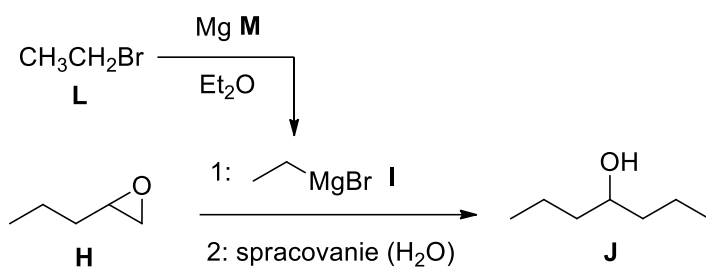


b) 2 pb



c) 4x1 pb za **I, J, L, M**; ako látku **L** je možné uznať aj etylchlorid, resp. etyljodid.

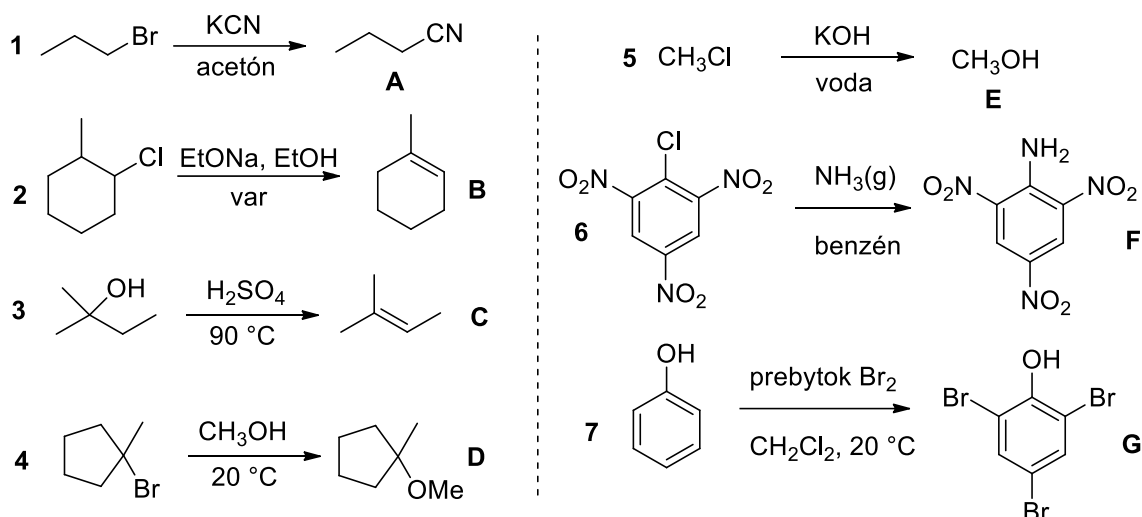
V tom prípade bude aj kontraión v Grignardovom činidle **I** odlišný. Ako rozpúšťadlo možno použiť aj iné koordinujúce aprotické étery – napr. THF alebo dioxán.



d) 1 pb; D – látka **J** je symetrická, takže terciárny uhlík, ktorý molekula obsahuje nie je stereogénne centrum a látka **J** netvorí stereoizoméry.

Úloha 2 (24 pb)

a) 7x2 pb



b) 7x1 pb

- 1 – $\text{S}_{\text{N}}2$ (reakcia na primárnom uhlíku, dobrá odstupujúca skupina, polárne aprotické rozpúšťadlo)
- 2 – Eliminácia (silná báza pri vysokej teplote, stéricky bránený substrát)
- 3 – Eliminácia (zle odstupujúca skupina, vysoká teplota)
- 4 – $\text{S}_{\text{N}}1$ (reakcia na terciárnom uhlíku pri nízkej teplote, málo bázičný nukleofil)
- 5 – $\text{S}_{\text{N}}2$ (reakcia na metylovom uhlíku nemá ako prebiehať inak než týmto mechanizmom)
- 6 – $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (elektrón-chudobný aromát s odstupujúcou skupinou, dobrý nukleofil)-
 $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ (elektrón-bohatý aromát s elektrofilom)

c) 1 pb; **N** = dimetyléter (metanolát sodný, ktorý je prítomný vďaka rovnováhe s hydroxidovými aniónmi, je podobne dobrý nukleofil ako hydroxid).

- d) 1+1 pb; **S** = chlorid amónny. Pri reakcii vzniká HCl, ktorá je okamžite neutralizovaná prítomnými bázami – amoniakom a trinitroanilínom. Anilíny sú však (vďaka konjugácii voľného elektrónového páru s aromatickým jadrom) vo všeobecnosti slabšie bázy než amoniak. Elektrón-akceptorné nitro- skupiny navyše ešte znižujú bazicitu trinitroanilínu ($pK_{aH} = -10$), takže v daných podmienkach dochádza len k protonizácii amoniaku.

Úloha 3 (28 pb)

- a) 2 + 2 pb za A, B, 3x1 pb za C,D,E; 2 + 2 pb za F, G

A – amid sodný (alebo iná silná báza, napr. LDA)

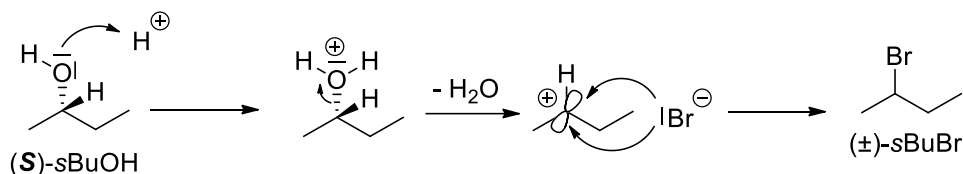
B – etylbromid (alebo EtI, EtCl)

C, D, E – voda, kyselina sírová, síran ortuťnatý (alebo iná soľ dvojmocenej ortuti)

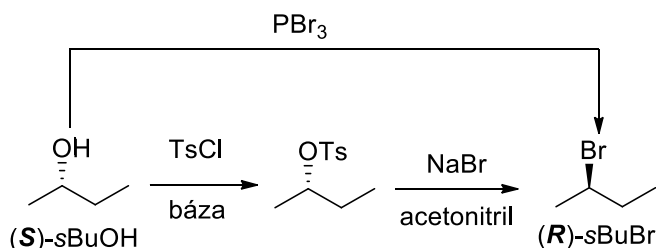
F – borohydrid sodný (alebo iné redukčné činidlo, napr. LAH)

G – acetanhydrid

- b) 2 pb; Hydroxidový anión je vo vode veľmi zle odstupujúca skupina. V silne kyslých podmienkach reakcie tak dochádza najprv k protonácii –OH skupiny a reakcia prebieha mechanizmom S_N1 – cez karbokatiónový intermediát. Keďže ten je planárny, stereochemická informácia sa stráca a produkt vzniká ako racemát.



- c) 2 pb; Jednou z možností je priama reakcia sekundárneho butanolu s dehydračnými bromočnými činidlami ako PBr_3 (resp. in situ s červeným fosforom a brómom). Inou možnosťou je najprv aktivovať hydroxidovú skupinu tak, aby sa premenila na dobre odstupujúcu, a následná substitúcia:



- d) 2 pb; $M((S)\text{-sBuI}) = 4 \cdot Ar(C) + 9 \cdot Ar(H) + Ar(I) = 184 \text{ g/mol}$

$$[m] = M \cdot [\alpha]_D^{20} = +2926^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- e) 2 pb; Keďže reakcia prebiehala čisto S_N2 mechanizmom, optická čistota východiskovej látky bude rovnaká ako optická čistota produktu (len dôjde k inverzii konfigurácie). Z optickej otáčavosti roztoku môžeme vypočítať nadbytok (**S**)-sBuI voči racemátu:

$$c_1 = \alpha/[m] = 18,5/2926 \text{ mol/ml} = 0,006323 \text{ mol/ml}$$

$$M(\text{sBuBr}) = 4 \cdot Ar(\text{C}) + 9 \cdot Ar(\text{H}) + Ar(\text{Br}) = 135 \text{ g/mol}$$

Vieme, že celková koncentrácia východiskovej látky bola

$$c_2 = m/(M \cdot V) = 0,008667 \text{ mol/ml}$$

Množstvo racemátu v roztoku tak vypočítame ako rozdiel týchto koncentrácií:

$$c_3 = c_2 - c_1 = 0,002344 \text{ mol/ml}$$

optická čistota východiskovej látky je tak e.e. = $c_1/c_2 = 73 \%$.

- f) 2 pb; Keďže racemát neotáča rovinu polarizovaného svetla, môžeme vypočítať molárnu optickú otáčavosť $[m]((\text{R})\text{-sBuBr})$ zo známej koncentrácie c_1 – prebytku (**R**)-sBuBr vo východiskovej zmesi:

$$[m]((\text{R})\text{-sBuBr}) = \alpha/c_1 = -5993^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Vydelením molárnou hmotnosťou sBuBr dostaneme špecifickú optickú otáčavosť:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}((\text{R})\text{-sBuBr}) = [m]((\text{R})\text{-sBuBr})/M = -44,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

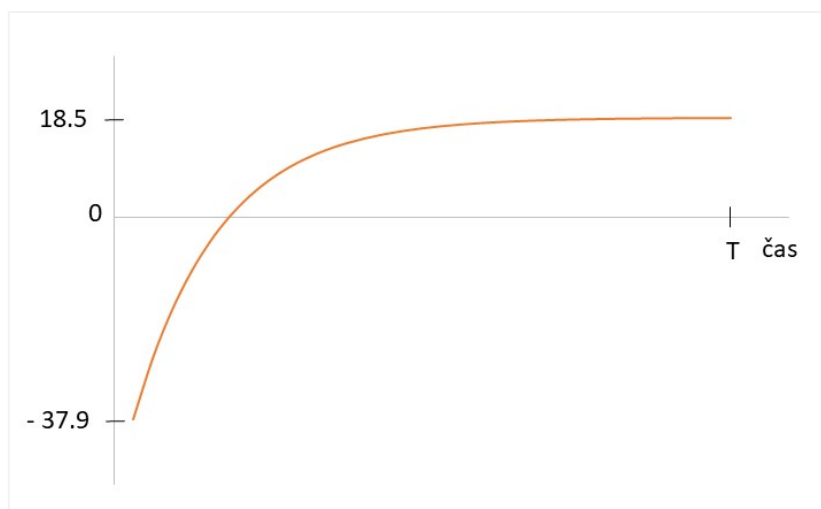
Optická otáčavosť opačného stereoizoméru bude mať opačné znamienko:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}((\text{S})\text{-sBuBr}) = +44,4^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

2 pb; $M((\text{S})\text{-sBuI}) = 4 \cdot Ar(\text{C}) + 9 \cdot Ar(\text{H}) + Ar(\text{I}) = 184 \text{ g/mol}^{-1}$

$$[m] = M \cdot [\alpha]_{\text{D}}^{20} = 2926^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- g) 3 pb

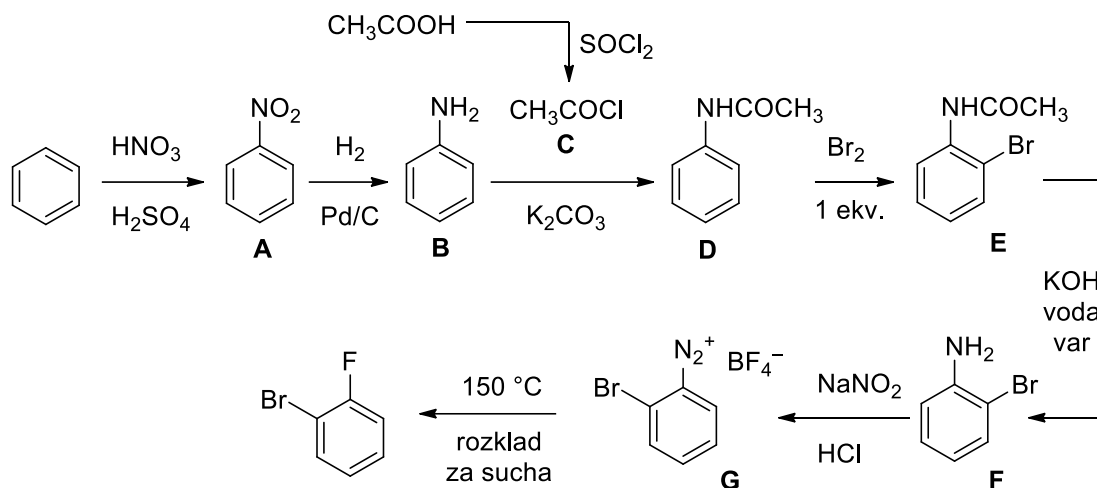


h) 2 pb; polovičná konverzia znamená, že polovica materiálu už bola premenená na produkt, teda

$$\alpha(x) = (\alpha(0) + \alpha(T))/2 = -9,7$$

Úloha 4 (18 pb)

a) 7 x 2 pb

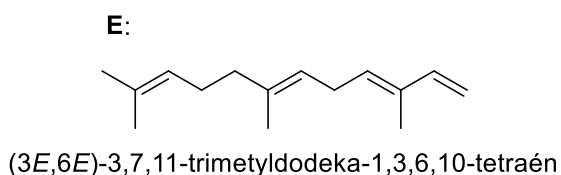
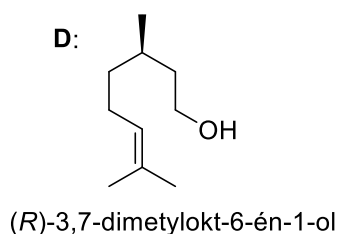
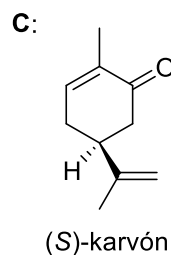
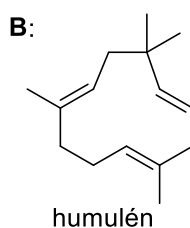
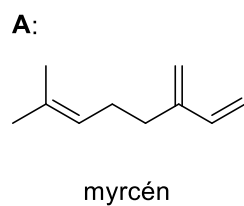


b) 2 pb; Schiemannova reakcia

c) 2 pb; Fluorid boritý – BF_3 .

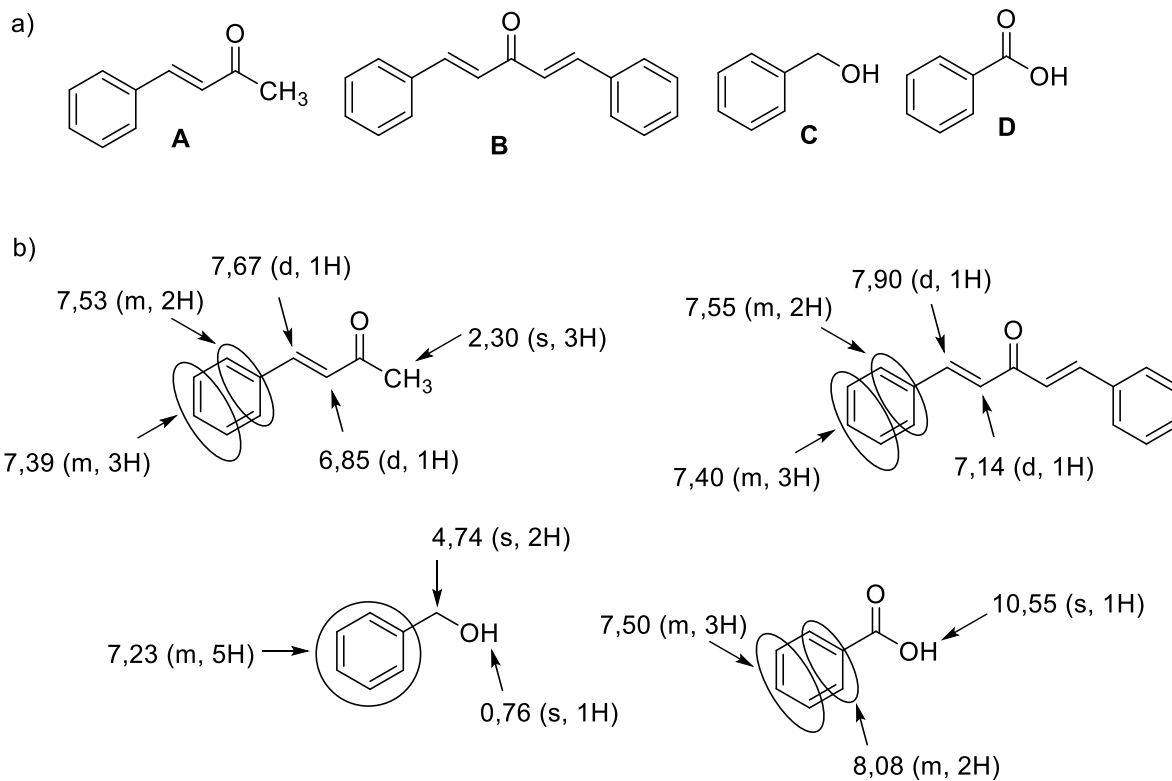
Úloha 5 (12 pb)

5x2 pb za **A-E**; 2x1 pb za absolútne konfigurácie.



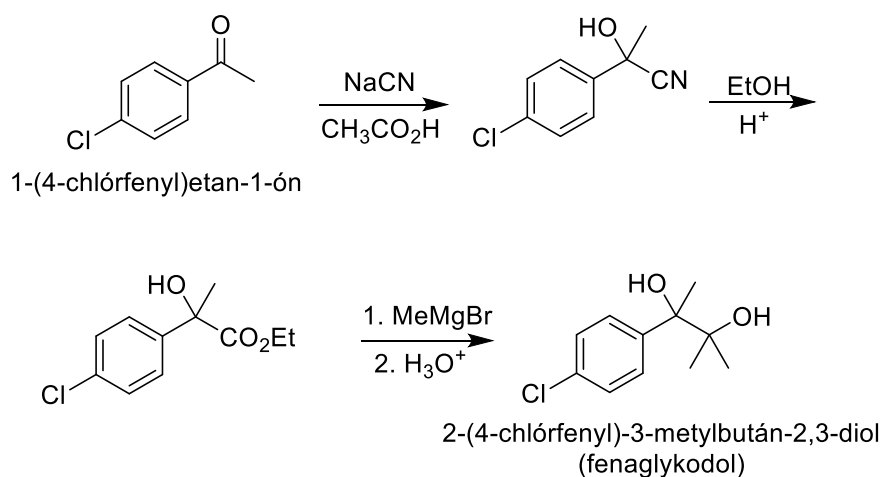
Úloha 6 (25 pb)

4 x 2 pb za štruktúry **A-D**, 15x1 pb za priradenie signálov, 2 pb za správny názov reakcie. Poznámka: pre protóny na C=C násobnej väzbe možno za rovnaký počet uznať aj opačné priradenie.



c) Cannizarova reakcia

Úloha 7 (6 pb)



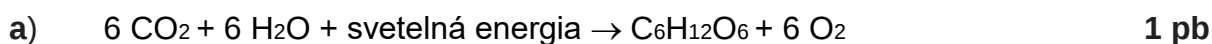
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – šk. rok 2019/20
Študijné kolo

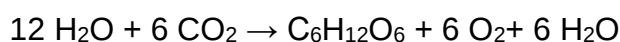
Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb/3)

ÚLOHA 1 (3 b, 9 pb)



alebo



Poznámka k hodnoteniu: „Svetelná energia“ môže byť vyjadrená akýmkoľvek spôsobom : svetlo, fotóny, slnko.... Nie je potrebné uvádzať „chlorofyl“, resp. rastlinné farbivá.

b) V priebehu 5 rokov skonzumuje veľryba sacharidy pochádzajúce z krilu v celkovej hmotnosti:

$$m_{(\text{sacharidy z krilu})} = 5 * 365 * 75 * 10 = \underline{1\,368\,750 \text{ kg}} = \underline{1,4 \cdot 10^6 \text{ kg}} \quad 1 \text{ pb}$$

Keďže na 1 kg krilu je potrebných 10 kg rozsievok, celková hmotnosť sacharidov spotrebovaná veľrybou vo forme rozsievok je:

$$m_{(\text{sacharidy z rozsievok})} = m_{(\text{sacharidy z krilu})} * 10 = \underline{1,4 \cdot 10^7 \text{ kg}} \quad 1 \text{ pb}$$

Na 1 mól glukózy je potrebných 6 mólov CO_2 ,

teda na 180 g glukózy je potrebných $6 * 44 \text{ g CO}_2$

$$m_{(\text{spotrebovaného CO}_2)} = m_{(\text{sacharidy z rozsievok})} * \frac{264}{180} = \underline{2,05 \cdot 10^7 \text{ kg CO}_2} \quad 1 \text{ pb}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{2,05 \cdot 10^{10} \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \underline{4,66 \cdot 10^8 \text{ mol}} \quad 1 \text{ pb}$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{4,66 \cdot 10^8 \text{ mol} * 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} * 273,15 \text{ K}}{101\,000 \text{ Pa}} = \underline{1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^3} \quad 3 \text{ pb}$$

c) Hmotnosť dusíka z veľryby je:

$$m(\text{N}) = 0,03 * 9,1 \cdot 10^4 \text{ kg} = 2730 \text{ kg} = \underline{\underline{2,73 \cdot 10^6 \text{ g}}} \quad 1 \text{ pb}$$

$$n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) = \frac{m(\text{N})}{M(\text{N})} = \frac{2,73 \cdot 10^6 \text{ g}}{14 \text{ g.mol}^{-1}} = \underline{\underline{1,95 \cdot 10^5 \text{ mol}}} \quad 1 \text{ pb}$$

$$m(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_4^+) * M(\text{NH}_4^+) = 1,95 \cdot 10^5 \text{ mol} * 18 \text{ g.mol}^{-1} = \underline{\underline{3,5 \cdot 10^6 \text{ g}}} \quad 3 \text{ pb}$$

Poznámka pre hodnotenie: Pri hodnotení sa sčítavajú hrubo písané **pb** ak je výsledok správny. Pb písané tenkou kurzívou sú pre hodnotenie medzivýsledkov.

ÚLOHA 2 (4 b, 12 pb)

a1) $\text{X} = \text{NO}_2^-$ 1 pb

a2) Názov: nikotínamidadenínindinukleotid – redukovaná/oxidovaná forma 1 pb
Funkcia: Koenzým

b) $\text{Y} = \text{NO}_3^-$ 1 pb

c) NH_3 : -III (-3) 1 pb

NO_2^- : III (3) 1 pb

NO_3^- : V (5) 1 pb

d)

☐ Nedochádza k interfencii s nečistotami.

☐ Nie je ovplyvnené rozptýleným svetlom.

☒ Presnosť merania je optimálna. 1 pb

☐ Žiadne z uvedených.

e) $c(\text{Št.}) = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

$V(\text{Vz}) = 0,5 \text{ cm}^3$

$A_{\text{Vz}} = 0,315; 0,325; 0,320 \Rightarrow \bar{A}_{\text{Vz}} = 0,320$

$n_{\text{št}} = c(\text{Št.}) * V_{\text{št}}$

$V_{\text{št.}} (\mu\text{l})$	$n_{\text{št.}} (\text{mol})$	$A_{\text{št.}}$
0	0	0
20	$2 \cdot 10^{-6}$	0,1
40	$4 \cdot 10^{-6}$	0,2
60	$6 \cdot 10^{-6}$	0,3
80	$8 \cdot 10^{-6}$	0,4
100	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5

Z údajov v tabuľke vypočítame rovnicu priamky: $A = a + b \cdot n$

$$a = 0; b = 50000$$

1 pb

Z rovnice priamky potom vypočítame látkové množstvo a koncentráciu NO_2^- vo vzorke vody

$$n(\text{NO}_2^-)_{\text{vo vzorke}} = \frac{A_{\text{vz}}}{b} = \frac{0,320}{50000}$$

$$n(\text{NO}_2^-)_{\text{vo vzorke}} = \underline{\underline{6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}}$$

$$c(\text{NO}_2^-) = \frac{n(\text{NO}_2^-)_{\text{vo vzorke}}}{V(\text{vz})} = \frac{6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = \underline{\underline{12,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}}$$

3 pb

f) Limit je $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$\text{Zodpovedá koncentrácii } c(\text{NO}_2^-)_{\text{limit}} = 10,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Z výsledku v úlohe e) vyplýva, že testovaná vzorka nespĺňa normu pre obsah dusitanu v pitnej vode.

1 pb

Poznámka pre hodnotenie: Body možno prideliť aj v prípade, že študent prepočíta koncentráciu z časti e) na hmotnostnú koncentráciu a porovná s limitom.

