SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória A

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Domáce kolo

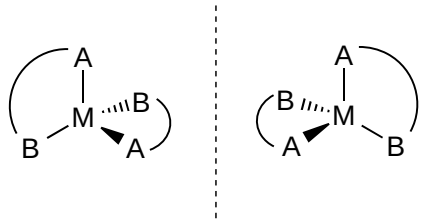
Michal Juríček, Rastislav Šípoš

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

Úloha 1 (16 pb)

1.1

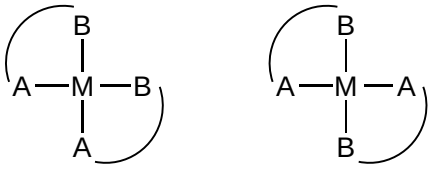
3 pb Tetraedrický komplex $M(AB)_2$ existuje vo forme dvoch stereoizomérov, konkrétne, enantiomérov (1 pb)



(1 pb za každú správnu štruktúru)

1.2

3 pb Štvorcový komplex $M(AB)_2$ existuje vo forme dvoch stereoizomérov, konkrétne, diasteromérov alebo *cis* a *trans* izomérov (1 pb)

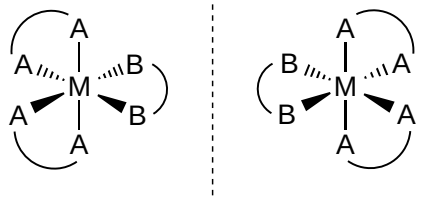


cis *trans*

(1 pb za každú správnu štruktúru)

1.3

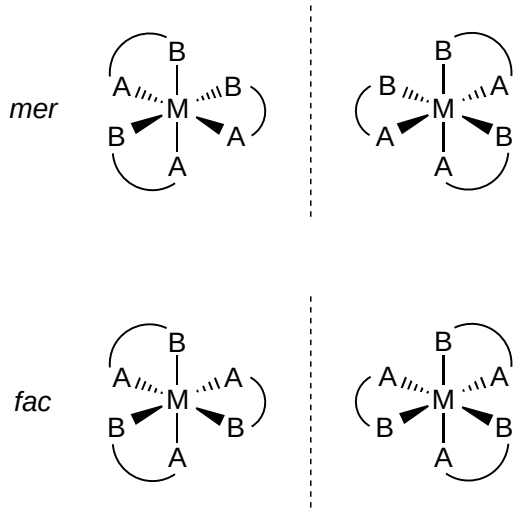
3 pb Oktaedrický komplex $M(AA)_2(BB)$ existuje vo forme dvoch stereoizomérov, konkrétne, enantiomérov (1 pb)



(1 pb za každú správnu štruktúru)

1.4

7 pb Oktaedrický komplex $M(AB)_3$ existuje vo forme štyroch stereoizomérov, konkrétne, *fac* (1 pb) a *mer* (1 pb) izomérov, z ktorých obidva existujú vo forme dvoch enantiomérov (1 pb)



(1 pb za každú správnu štruktúru)

Úloha 2 (8 pb)

2.1

1 pb Oxidačné číslo každého atómu rénia je (8 – 2) / 2 = 3

2.2

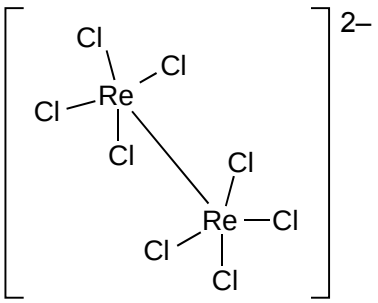
2 pb [Xe] $4f^{14}$ $5d^{4}$

2.3

2 pb Obidva ióny rénia majú štyri nespárené elektróny (2 × $5d^4$), takže maximálna možná násobnosť ich vzájomnej väzby je 4.

2.4

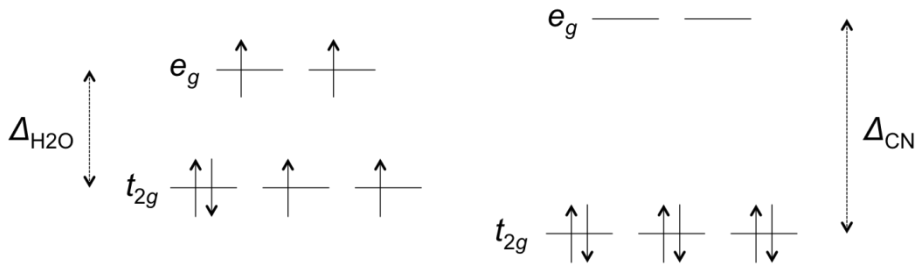
3 pb



Úloha 3 (6 pb)

3.1

4 pb V oboch oktaedrických komplexoch má železo náboj +2 a konfiguráciu d^6. H_2O štiepi kryštálové pole menej ako CN^- ($\Delta_{H2O} < \Delta_{CN-}$) (2 pb). V prípade $[Fe(CN)_6]^{4-}$ je energia spárovania elektrónov nižšia ako Δ_{CN-} a preto je výhodnejšie umiestniť všetky elektróny do orbitálov t_{2g} (2 pb). V prípade $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ je naopak energeticky výhodnejšie umiestniť dva elektróny do orbitálov e_g a štyri elektróny do orbitálov t_{2g}, pretože energia spárovania elektrónov je vyššia ako Δ_{H2O} (2 pb). Výsledkom je, že v komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sú všetky elektróny spárené a komplex je diamagnetický. V komplexe $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ sú štyri elektróny nespárené a komplex je paramagnetický.



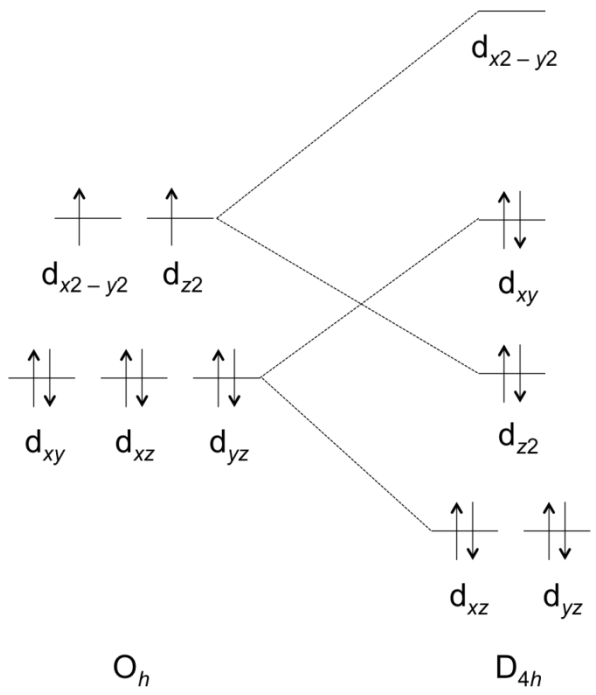
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$

3.2

2 pb V komplexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ má kation železa štyri nespárené elektróny.

Úloha 4 (4 pb)

4 pb V oktaedrickom komplexe kovu M s konfiguráciou d^8 je šesť elektrónov umiestnených v energeticky nižších orbitáloch d_{xy}, d_{xz} a d_{yz} a dva elektróny v energeticky vyšších orbitáloch d_{x2-y2} a d_{z2}. Dva elektróny sú nespárené. Štvorcový komplex kovu M môžeme vytvoriť z jeho oktaedrického komplexu odobraním dvoch ligandov koordinovaných pozdĺž osi z. Energia orbitálov d_{xz}, d_{yz} a d_{z2} sa následne zníži, zatiaľ čo energia orbitálov d_{xy} a d_{x2-y2} sa zvýši (pozrite obrázok). Keďže energia spárovania elektrónov je nižšia ako rozdiel energií orbitálov d_{xy} a d_{x2-y2}, všetky elektróny sú v štvorcovom komplexe spárené.



Úloha 5 (6 pb)

V komplexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ má titán náboj +3 a konfiguráciu [Ar] d^1.

$\mu = [n(n + 2)]^{1/2}\ \mu_B$

3 pb Pre $n = 1$, $\mu = 1.73\ \mu_B$

$\Delta = hcN_A/\lambda$

3 pb Po dosadení konštánt a vlnovej dĺžky ($\lambda = 520 \cdot 10^{-9}$ m) dostaneme

$\Delta = 230$ kJ mol^{-1}

Úloha 6 (32 pb)

6.1

3 pb $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow Cu(s) + ZnSO_4(aq)$ (1)

$Cu(s) + CuSO_4(aq) + 8\ NaCl(aq) \rightarrow 2\ Na_3[CuCl_4](aq) + Na_2SO_4(aq)$ (2)

$Na_3[CuCl_4](aq) \xrightarrow{\text{zriedenie}} CuCl(s) + 3\ NaCl(aq)$ (3)

6.2

4 pb $Cu^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons CuCl(s)$, $K_s = [Cu^+][Cl^-]$ (4)

$Cu^+(aq) + 2\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_2]^-(aq)$, $\beta_2 = \dfrac{[[CuCl_2]^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2}$ (5)

$$Cu^+(aq) + 3\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_3]^{2-}(aq), \qquad \beta_3 = \frac{[[CuCl_3]^{2-}]}{[Cu^+][Cl^-]^3} \qquad (6)$$

$$Cu^+(aq) + 4\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CuCl_4]^{3-}(aq), \qquad \beta_4 = \frac{[[CuCl_4]^{3-}]}{[Cu^+][Cl^-]^4} \qquad (7)$$

6.3

2 pb na vzduchu CuCl reaguje podľa reakcie:

$$4\ CuCl(s) + 2\ H_2O(g) + O_2(g) \rightarrow 4\ CuCl(OH)(s) \qquad (8)$$

na svetle sa CuCl rozkladá podľa reakcie:

$$2\ CuCl(s) \rightarrow CuCl_2(s) + Cu(s) \qquad (9)$$

6.4

1 pb Je to z dôvodu, aby nám zreagovalo celé množstvo $CuSO_4$, lebo jednoduchšie oddelíme nezreagovanú meď filtráciou, akoby sme mali dekantovať CuCl od $CuSO_4$.

6.5

7 pb Reakciou 3 potrebujeme pripraviť 3,250 g CuCl; rozsah tejto reakcie bude:

$$\xi_3 = \frac{m(CuCl)}{M(CuCl)\ .\ |\nu_3(CuCl)|} = \frac{3{,}250\ g}{98{,}999\ g\ mol^{-1}\ .\ 1} = 0{,}03283\ mol$$

1 pb pre reakciu 2 platí $n_2(Na_3[CuCl_4]) = n_3(Na_3[CuCl_4]) = n_3(CuCl) =$

$= \xi_3\ .\ |\nu_3(CuCl)| = 0{,}03283\ mol\ .\ 1 = 0{,}03283\ mol,$

z čoho rozsah reakcie 2 bude:

$$\xi_2 = \frac{n_2(Na_3[CuCl_4])}{|\nu_2(Na_3[CuCl_4])|} = \frac{0{,}03283\ mol}{2} = 0{,}01642\ mol$$

1 pb V reakcii 2 je 90% využitie medi, teda $0{,}9.n_1(Cu) = n_2(Cu)$, pričom

$n_2(Cu) = \xi_2\ .\ |\nu_2(Cu)|$, z čoho

$n_1(Cu) = \xi_2\ .\ |\nu_2(Cu)|\ /\ 0{,}9 = 0{,}01642\ mol\ .\ 1\ /\ 0{,}9 = 0{,}01824\ mol.$

Rozsah reakcie 1 bude:

$$\xi_1 = \frac{n_1(Cu)}{|\nu_1(Cu)|} = \frac{0{,}01824\ mol}{1} = 0{,}01824\ mol$$

1 pb Hmotnosť zinku:

$m(Zn) = \xi_1\ M(Zn).|\nu(Zn)| = 0{,}01824\ mol\ .\ 65{,}39\ g\ mol^{-1}\ .\ 1 = 1{,}193\ g$

1 pb Hmotnosť modrej skalice:

$m(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O) = \xi_1.M(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O).|\nu(CuSO_4)| =$

$= 0{,}01824\ mol\ .\ 249{,}685\ g\ mol^{-1}\ .\ 1 = 4{,}554\ g$

1 pb Objem vody na prípravu 15% roztoku $CuSO_4$:

hmotnostný zlomok síranu meďnatého v jeho pentahydráte je

$$w^* = \frac{M(CuSO_4)}{M(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O)} = \frac{159{,}609\ g\ mol^{-1}}{249{,}685\ g\ mol^{-1}} = 0{,}6392$$

Hmotnosť roztoku $CuSO_4$ vypočítame:

$$m'(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{w(CuSO_4)} = \frac{m(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O)\ w^*}{w(CuSO_4)} = \frac{4{,}554\ g\ .\ 0{,}6392}{0{,}15} =$$

$= 19{,}41\ g$

Hmotnosť vody potrebnej na prípravu roztoku bude:

$m(H_2O) = m'(CuSO_4) - m(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O) = 19{,}41\ g - 4{,}554\ g = 14{,}86\ g$

Hustotu vody pokladáme za rovnú 1 g cm^{-3}, čiže objem vody bude

$V(H_2O) = 14{,}86\ cm^3$.

2 pb Objem 96% kyseliny sírovej na prípravu 3% roztoku:

Bilancujeme kyselinu sírovú, čiže v 15% roztoku $CuSO_4$ je $w_1(H_2SO_4) = 0$, $w_2(H_2SO_4) = 0{,}96$ a $w_3(H_2SO_4) = 0{,}03$. Bilančné rovnice sú potom:

$m'_1 + m'_2 = m'_3$ a $m'_1.w_1 + m'_2.w_2 = m'_3.w_3$, dosadením za $m'_1 = 19{,}41$ g

a vyriešením tejto sústavy rovníc dostaneme $m'_2 = 0{,}6261$ g, z čoho objem

kyseliny bude: $V'_2 = \dfrac{m'_2}{\rho'_2} = \dfrac{0{,}6261\ g}{1{,}8355\ g\ cm^{-3}} = 0{,}341\ cm^3$

6.6

3 pb Vo výpočte vychádzame z rozsahu reakcie 2, $\xi_2 = 0{,}01642$ mol

Hmotnosť chloridu sodného:

$m(NaCl) = \xi_1.M(NaCl).|\nu(NaCl)| = 0{,}01642\ mol\ .\ 58{,}443\ g\ mol^{-1}\ .\ 8 = 7{,}677\ g$

Hmotnosť modrej skalice:

$m(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O) = \xi_1.M(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O).|\nu(CuSO_4)| = 0{,}01642\ mol\ .$

$.\ 249{,}685\ g\ mol^{-1}\ .\ 1 = 4{,}100\ g$

Objem vody na prípravu 15% roztoku $CuSO_4$:

Hmotnosť roztoku $CuSO_4$ vypočítame:

$$m'(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{w(CuSO_4)} = \frac{m(CuSO_4 \cdot 5\ H_2O)\ w^*}{w(CuSO_4)} = \frac{4{,}100\ g\ .\ 0{,}6392}{0{,}10} =$$

$= 26{,}21$ g

Hmotnosť vody potrebnej na prípravu roztoku bude

$m(H_2O) = m'(CuSO_4) - m\ (CuSO_4 \cdot 5\ H_2O) = 26{,}21\ g - 4{,}100\ g = 22{,}11\ g$

Hustotu vody pokladáme za rovnú 1 g cm^{-3}, čiže objem vody bude

$V(H_2O) = 22{,}11\ cm^3$

6.7

9 pb V roztoku pred zriedením sa nachádza Cu^+ vo forme rôznych chloridomeďnanových aniónov, ale zároveň musíme vziať do úvahy aj vznik zrazeniny CuCl. Potrebujeme si vyjadriť celkovú relatívnu (bezrozmernú) koncentráciu $c_r(Cu^+)$ ako závislosť od koncentrácie $c_r(Cl^-)$, súčinu rozpustnosti CuCl a jednotlivých konštánt stability chloromeďnanových aniónov.

Platí nasledujúca materiálová bilancia celkového látkového množstva Cu^+:

1 pb $$c_r(Cu^+) = [Cu^+] + [[CuCl_2]^-] + [[CuCl_3]^{2-}] + [[CuCl_4]^{3-}] \qquad (10)$$

Dosadením konštánt stability z rovníc 5, 6 a 7 do rovnice 10 dostaneme:

2 pb $$c_r(Cu^+) = [Cu^+] + \beta_2[Cu^+][Cl^-]^2 + \beta_3[Cu^+][Cl^-]^3 + \beta_4[Cu^+][Cl^-]^4\ , \qquad (11)$$

úpravou dostaneme:

1 pb $$c_r(Cu^+) = [Cu^+]\left(1 + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4\right) \qquad (12)$$

a po dosadení zo vzťahu 4 do 12 získame rovnicu:

1 pb $$c_r(Cu^+) = \frac{K_s(CuCl)}{[Cl^-]}\left(1 + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4\right) \qquad (13)$$

Použijeme zjednodušenie, že koncentrácia Cl^- iónov je oveľa väčšia v porovnaní s „rozpustnosťou“ CuCl a teda platí $[Cl^-] = c_r(Cl^-)$. Z toho potom vyplýva konečný vzťah:

1 pb $$c_r(Cu^+) = \frac{K_s(CuCl)}{c_r(Cl^-)}(1 + \beta_2 c_r(Cl^-)^2 + \beta_3 c_r(Cl^-)^3 + \beta_4 c_r(Cl^-)^4) \qquad (14)$$

Musíme ešte vypočítať koncentráciu Cl^- iónov v roztoku. Z predchádzajúcich výpočtov vieme, že objem roztoku je 22,11 cm^3 plus 10 cm^3 vody, čo ostalo po dekantácii medi. Hmotnosť NaCl je 7,677g, čiže:

1 pb $c(\mathrm{Cl^-}) = c(\mathrm{NaCl}) = \dfrac{m(\mathrm{NaCl})}{M(\mathrm{NaCl})\,V'} = \dfrac{7{,}677\ \mathrm{g}}{58{,}443\ \mathrm{g\,mol^{-1}}\,.\,0{,}03211\,\mathrm{dm^3}} =$

$= 4{,}091\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$

bezrozmernú koncentráciu $c_r(\mathrm{Cl^-})$ získame podelením $c(\mathrm{Cl^-})$ štandardnou koncentráciou $c° = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$, $c_r(\mathrm{Cl^-}) = \dfrac{c(\mathrm{Cl^-})}{c°}$, $c_r(\mathrm{Cl^-}) = 4{,}091$.

2 pb Po dosadení konštánt stability, súčinu rozpustnosti CuCl a relatívnej koncentrácie $\mathrm{Cl^-}$ iónov do (14) dostaneme výsledok $c_r(\mathrm{Cu^+}) = 2{,}598$, z čoho po vynásobení $c°$ získame, $c(\mathrm{Cu^+}) = 2{,}598\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$.

6.8

3 pb Použijeme rovnaký postup výpočtu ako v predchádzajúcej úlohe, len si budeme musieť vypočítať novú koncentráciu $c_r(\mathrm{Cl^-})$. Zrieďujeme roztok z objemu 32,11 $\mathrm{cm^3}$ na objem 1032,11 $\mathrm{cm^3}$. Nová koncentrácia $c_{r2}(\mathrm{Cl^-})$ bude: 4,091 $\mathrm{mol\ dm^{-3}}$. 0,03211 $\mathrm{dm^3}$ = $c_{r2}(\mathrm{Cl^-})$. 1,03211 $\mathrm{dm^3}$, z toho vyplýva, že $c_{r2}(\mathrm{Cl^-}) = 0{,}1273\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$. Dosadením tejto hodnoty do (14) dostaneme $c_r(\mathrm{Cu^+}) = 0{,}04525$, z čoho po vynásobení $c°$ získame $c_2(\mathrm{Cu^+}) =$ $= 0{,}04525\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$.

Poznámka: Oba výpočty v 6.7 a 6.8 sú približné. V prvom prípade sme stotožnili celkovú koncentráciu chloridových iónov a rovnovážnu koncentráciu. V druhom prípade s tým, ako sa znižuje rozpustnosť $\mathrm{Cu^+}$ po zriedení, vylučuje sa CuCl a zároveň klesá koncentrácia $\mathrm{Cl^-}$ a tým pádom sa ešte ďalej znižuje rozpustnosť $\mathrm{Cu^+}$. Ďalej sa vo výpočtoch neuvažuje vplyv iónovej sily v roztokoch a pod. Ale potom by sa tieto výpočty neúmerne skomplikovali a presiahli by látku chemickej olympiády.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Domáce kolo

Ján Reguli

Úloha 1 (3 body)

Síran železnato-amónny (M = 284,07 g mol^{-1}) vo vode disociuje

$\mathrm{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2} = \mathrm{Fe^{2+}} + 2\,\mathrm{NH_4^+} + 2\,\mathrm{SO_4^{2-}}$

Stredná molalita jeho iónov v roztoku teda je

1 b $\quad b_\pm = b\left(\prod \nu_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{i}}\right)^{\frac{1}{\bar{\nu}}}$, resp. $\quad b_\pm = b(1^1 2^2 2^2)^{1/5} = b(16)^{1/5}$

Molalitu vypočítame z návažku a z nájdenej molárnej hmotnosti síranu a z hmotnosti vody

1 b $\quad b_\mathrm{B} = \dfrac{n_\mathrm{B}}{m_\mathrm{A}} = \dfrac{m_\mathrm{B}}{M_\mathrm{B}\,V_\mathrm{A}\,\rho_\mathrm{A}^*} = \dfrac{0{,}284}{284{,}07.1.998{,}23} = 1{,}00.10^{-6}\mathrm{mol\,g^{-1}} =$

$= 1{,}00.10^{-3}\mathrm{mol\,kg^{-1}}$

1 b $\quad b_\pm = b(1^1 2^2 2^2)^{1/5} = b(16)^{1/5} = 0{,}001.(16)^{1/5} = 1{,}74.10^{-3}\mathrm{mol\,kg^{-1}}$

Úloha 2 (3 body)

Konštanta rozpustnosti $\quad K_\mathrm{s} = \Pi\, c_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{i}} = c_{\mathrm{Ag^+}} c_{\mathrm{Cl^-}}$

a) Koncentrácia iónov Ag^+ a Cl^- v čistej vode je rovnaká a rovná sa rozpustnosti AgCl.

$K_\mathrm{s} = c_{\mathrm{Ag^+}}\, c_{\mathrm{Cl^-}} = c_\mathrm{AgCl}^2$

1 b $\quad c_\mathrm{AgCl} = \sqrt{K_\mathrm{s}} = \sqrt{1{,}877.10^{-10}} = 1{,}37.10^{-5}\mathrm{mol\,dm^{-3}}$

b) V roztoku KCl je rozpustnosť AgCl daná koncentráciou strieborných iónov (pričom časť iónov Cl^- pochádza z roztoku KCl a časť z AgCl).

$K_\mathrm{s} = c_{\mathrm{Ag^+}}\, c_{\mathrm{Cl^-}} = c_{\mathrm{Ag^+}}\left(c_{\mathrm{Ag^+}} + c_\mathrm{KCl}\right)$

V druhom člene súčinu môžeme v súčte koncentráciu strieborných iónov zanedbať, pretože bude určite aspoň tisícnásobne menšia, než je koncentrácia KCl. Zo vzťahu

$K_\mathrm{s} = c_{\mathrm{Ag^+}}\, c_\mathrm{KCl}$ potom vypočítame koncentráciu strieborných iónov

2 b $\quad c_{\mathrm{Ag^+}} = \dfrac{K_\mathrm{s}}{c_\mathrm{KCl}} = \dfrac{1{,}877.10^{-10}}{0{,}001} = 1{,}877.10^{-7}\mathrm{mol\,dm^{-3}}$

Ak by sme nezanedbali c_{Ag^+} oproti c_{KCl}, počítali by sme z kvadratickej rovnice

$$c_{Ag^+}\left(c_{Ag^+} + 1.10^{-3}\right) = 1{,}877.10^{-10}$$

$$c_{Ag^+}^2 + 1.10^{-3} c_{Ag^+} - 1{,}877.10^{-10} = 0$$

Jej riešením vyjde $c_{Ag^+} = 1{,}8766.10^{-7}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ (t. j. aj zjednodušený výpočet viedol k uspokojivému výsledku).

Úloha 3 (3 body)

Pôvodný roztok kyseliny sírovej mal $\mathrm{pH} = 6$, čo znamená, že

$$c_{H^+} = 10^{-\mathrm{pH}} = 1.10^{-6}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

Koncentráciu síranových iónov vypočítame presne s využitím princípu elektroneutrality roztoku $\Sigma\, c_i z_i = 0$.

V tomto roztoku sú prítomné 3 typy iónov: H_3O^+ (ktoré si ďalej budeme písať len ako H^+), SO_4^{2-} a OH^-. Dostaneme tak vzťah

$$c_{H^+} - 2\, c_{SO_4^{2-}} - c_{OH^-} = 0$$

Aby sme vo výslednom vzťahu mali len jednu neznámu, koncentráciu iónov OH^- dosadíme z iónového súčinu vody. Dostaneme rovnicu, ktorá nám umožní vypočítať koncentráciu iónov SO_4^{2-}

1 b $$c_{SO_4^{2-}} = \frac{c_{H^+} - c_{OH^-}}{2} = \frac{c_{H^+} - K_v/c_{H^+}}{2} = \frac{1.10^{-6} - 1.10^{-14}/1.10^{-6}}{2} =$$

$$= 4{,}95.10^{-7}\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

Koncentrácia kyseliny sírovej po zriedení z 10 cm^3 na 100 cm^3 vody

0,5 b $$c_2 = \frac{c_1\, V_1}{V_2} = \frac{4{,}95.10^{-7}.10}{100} = 4{,}95.10^{-8}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

Pre výpočet výsledného pH musíme teraz vypočítať koncentráciu iónov H^+ zo vzťahu pre princíp elektroneutrality

$$c_{H^+} - 2\, c_{SO_4^{2-}} - c_{OH^-} = c_{H^+} - 2c_{SO_4^{2-}} - \frac{K_v}{c_{H^+}} = 0$$

$$(c_{H^+})^2 - 2\, c_{SO_4^{2-}}\, c_{H^+} - K_v = 0$$

$$(c_{H^+})^2 - 2\,.4{,}95.10^{-8}\, c_{H^+} - 1.10^{-14} = 0$$

$$c_{H^+} = 1{,}61.10^{-7}\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

1,5 b $$\mathrm{pH} = -\log c_{H^+} = 6{,}793$$

(Ak by sme v pôvodnom roztoku zanedbali c_{OH^-}, vyšlo by $\mathrm{pH} = 6{,}791$)

Úloha 4 (3 body)

Ide o reakciu 1. poriadku prebiehajúcu v ideálnej plynnej fáze, t. j.

rýchlosť reakcie $r = k\, p_{\mathrm{A}}$

Rýchlostnou rovnicou v integrovanom tvare je klesajúca exponenciála

$p_{\mathrm{A}} = p_{0\mathrm{A}} e^{-k\,t}$

Častejšie sa pracuje s rovnicou v logaritmickom tvare

$\ln p_{\mathrm{A}} = \ln p_{0\mathrm{A}} - k\,t$

V rovniciach predstavuje p_{A} parciálny tlak reaktanta A – t. j. nemerateľnú veličinu, ktorá súvisí s tlakom sústavy vzťahom

$$\frac{\Delta p_{\mathrm{A}}}{\nu_{\mathrm{A}}} = \frac{\Delta p}{\sum \nu_{\mathrm{i}}}$$

ktorý pre reakciu opísanú rovnicou $\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$ má tvar

$$\frac{p_{\mathrm{A}} - p_{0\mathrm{A}}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$$

Pretože $p_{0\mathrm{A}} = p_0$, dostaneme $p_{\mathrm{A}} = 2p_0 - p$ a teda rýchlostná rovnica má tvar

1 b $\ln(2p_0 - p) = \ln p_0 - k\,t$

Riešenie musíme začať od konca zadania – od výpočtu rýchlostnej konštanty z polčasu reakcie. Pre polčas reakcie platí $p_{\mathrm{A}} = p_{0\mathrm{A}}/2$ a teda

$\ln(p_{0\mathrm{A}}/2) = \ln p_{0\mathrm{A}} - k\,t_{1/2}$ odkiaľ dostaneme vzťah medzi rýchlostnou konštantou a polčasom reakcie $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

Rýchlostná konštanta teda je

1 b $$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1\ \mathrm{h}} = 0{,}69315\ \mathrm{h}^{-1} = 0{,}01155\ \mathrm{min}^{-1} = 1{,}9254.10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$$

Tlak v reakčnej sústave stúpne o tri štvrtiny, t. j. na $p = 1{,}75\, p_0$ v čase

1 b $$t = -\frac{1}{k}\ln\frac{(2p_0 - p)}{p_0} = -\frac{1}{0{,}69315}\ln\frac{2p_0 - 1{,}75p_0}{p_0} = -\frac{1}{0{,}69315}\ln 0{,}25 = 2\ \mathrm{h}$$

Tlak v reakčnej sústave stúpne o tri štvrtiny za dva polčasy reakcie.

(Tento výsledok sa dá získať aj bez výpočtu. Keď z jednej molekuly vznikajú dve, tak v polčase bude tlak o polovicu väčší ako na začiatku a po dvoch polčasoch teda bude ešte o štvrtinu väčší...).

Úloha 5 (5 bodov)

Ide o dve paralelné reakcie. Pre rýchlosti zániku reaktanta A, resp. tvorby produktov B, C a D platí $r_A = (k_1 + k_2)\, c_A$ $r_B = r_C = k_1\, c_A$ $r_D = k_2\, c_A$

Produkty B a D v sústave pribúdajú v pomere $\frac{r_B}{r_D} = \frac{k_1}{k_2}$, a keďže na začiatku tam produkty neboli, v celom priebehu reakcie bude platiť aj $\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$.

Hľadáme okamih, kedy bude $c_A = c_B$. Keďže na začiatku bol v sústave len reaktant A a z jednej jeho molekuly vzniká prvou reakciou po jednej molekule B a C a druhou reakciou jedna molekula D, súčet koncentrácií látok A, B a D je stále rovnaký $c_{0A} = c_A + c_B + c_D$. Koncentrácia reaktanta teda je

$$c_A = c_{0A} - c_B - c_D = c_{0A} - c_B - \frac{k_2}{k_1} c_B = c_{0A} - c_A - \frac{k_2}{k_1} c_A$$

Dostaneme tak rovnicu

1 b $$c_A \left(2 + \frac{k_2}{k_1}\right) = c_A \frac{2\, k_1 + k_2}{k_1} = c_{0A}$$

Koncentrácia reaktanta A s časom exponenciálne klesá

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1 + k_2)\, t}$$

Spojením posledných dvoch vzťahov dostaneme

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1 + k_2)\, t} = c_{0A} \frac{k_1}{2\, k_1 + k_2}$$

Z tejto rovnice potrebujeme vypočítať čas

$$e^{-(k_1 + k_2)\, t} = \frac{k_1}{2\, k_1 + k_2}$$

preto ju musíme zlogaritmovať

$$\ln\left(e^{-(k_1 + k_2)\, t}\right) = -(k_1 + k_2)\, t = \ln\left(\frac{k_1}{2\, k_1 + k_2}\right)$$

a dostaneme tak čas, v ktorom $c_A = c_B$

1 b $$t = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln\left(\frac{k_1}{2\, k_1 + k_2}\right) = -\frac{1}{0{,}15} \ln \frac{0{,}10}{0{,}25} = 6{,}1086 \text{ min}$$

Rovnaký výpočet si zopakujeme ešte raz; hľadáme teraz, kedy bude $c_A = c_D$

Vychádzame opäť zo vzťahu $c_{0A} = c_A + c_B + c_D$. Do koncentrácie reaktanta si dosadíme pomer koncentrácií produktov a vzťah $c_A = c_D$

$$c_A = c_{0A} - c_B - c_D = c_{0A} - \frac{k_1}{k_2} c_D - c_D = c_{0A} - \frac{k_1}{k_2} c_A - c_A$$

Dostaneme tak rovnicu

1 b $$c_{\mathrm{A}}\left(2+\frac{k_1}{k_2}\right)=c_{\mathrm{A}}\frac{k_1+2\,k_2}{k_2}=c_{0\mathrm{A}}$$

Spojíme dva vzťahy c_{A} pre koncentráciu reaktanta A

$$c_{\mathrm{A}}=c_{0\mathrm{A}}e^{-\,(k_1+k_2)\,t}=c_{0\mathrm{A}}\frac{k_2}{k_1+2\,k_2}$$

a po zlogaritmovaní rovnice

$$e^{-\,(k_1+k_2)\,t}=\frac{k_2}{k_1+2\,k_2}$$

vypočítame čas, v ktorom $c_{\mathrm{A}}=c_{\mathrm{D}}$

1 b $$t=-\frac{1}{k_1+k_2}\ln\left(\frac{k_2}{k_1+2\,k_2}\right)=-\frac{1}{0{,}15}\ln\frac{0{,}05}{0{,}20}=9{,}242\ \mathrm{min}$$

Nakoniec ešte vypočítame, po akom čase bude $c_{\mathrm{A}}=c_{\mathrm{B}}+\,c_{\mathrm{C}}+c_{\mathrm{D}}$. Vopred vieme, že nám musí vyjsť kratší čas ako oba doteraz vypočítané, lebo pôjde o väčšiu koncentráciu.

Stále platí $c_{\mathrm{B}}=c_{\mathrm{C}}$ a tiež $\frac{c_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{D}}}=\frac{k_1}{k_2}$

$$c_{\mathrm{A}}=c_{\mathrm{B}}+\,c_{\mathrm{B}}+\frac{k_2}{k_1}c_{\mathrm{B}}=\left(2+\frac{k_2}{k_1}\right)c_{\mathrm{B}}=\frac{2\,k_1+k_2}{k_1}c_{\mathrm{B}}=2{,}5\,c_{\mathrm{B}}$$

Dosadíme časovú závislosť c_{A} a c_{B} a následne aj hodnoty rýchlostných konštánt

$$c_{\mathrm{A}}=c_{0\mathrm{A}}e^{-\,(k_1+k_2)\,t}=2{,}5\,c_{\mathrm{B}}=2{,}5\,c_{0\mathrm{A}}\frac{k_1}{k_1+k_2}\left(1-e^{-(k_1+k_2)t}\right)$$

$$e^{-\,(k_1+k_2)\,t}=\frac{2{,}5\,k_1}{k_1+k_2}\left(1-e^{-(k_1+k_2)t}\right)$$

$$e^{-\,0{,}15\,t}=\frac{2{,}5}{1{,}5}(1-e^{-0{,}15t})$$

$$e^{-\,0{,}15\,t}=\frac{5}{3}-\frac{5}{3}e^{-0{,}15t}$$

$$\frac{8}{3}e^{-\,0{,}15\,t}=\frac{5}{3}$$

$$e^{-0{,}15t}=\frac{5}{8}$$

$$-0{,}15\,t=\ln(5/8)$$

1 b $$t=-\frac{\ln(5/8)}{0{,}15}=3{,}133\ \mathrm{min}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

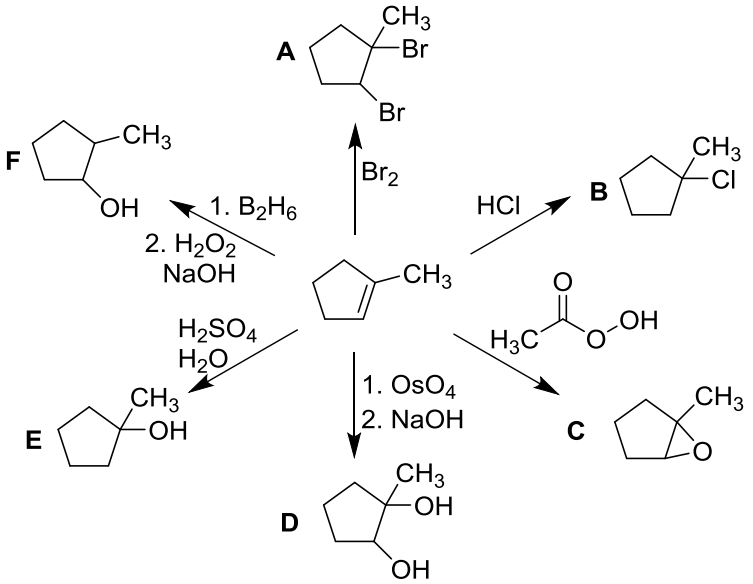
Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Domáce kolo

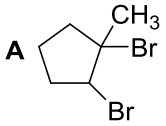
Radovan Šebesta a Michal Májek

Maximálne 17 bodov (b), resp. 148 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah: **b = pb × 0,115**

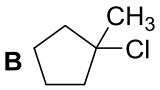
Úloha 1 (18 pb)

Za každý správny produkt 2 pb, za každý správny názov 1 pb.

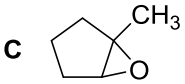




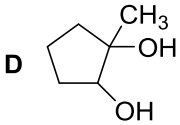
1,2-dibróm-1-metylcyklopentán



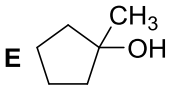
1-chlór-1-metylcyklopentán



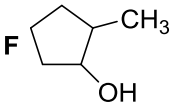
1-metyl-6-oxabicyklo[3.1.0]hexán



1-metylcyklopentán-1,2-diol



1-metylcyklopentán-1-ol

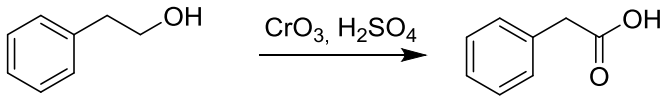


2-metylcyklopentán-1-ol

Úloha 2 (20 pb)

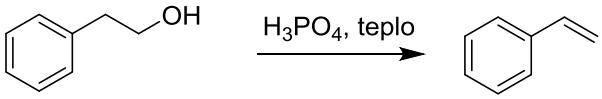
Za správnu reakciu 2 pb, za správne priradenie spektrálneho údaju 2 pb.

a)



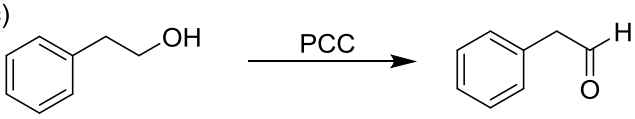
IČ-4) široký pás 2500 - 3000 cm^{-1} a pás 1700 cm^{-1}

b)



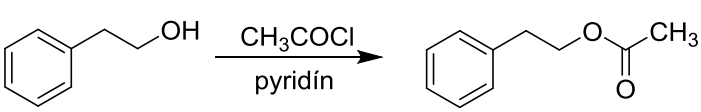
IČ-1) 1650 cm^{-1}

c)



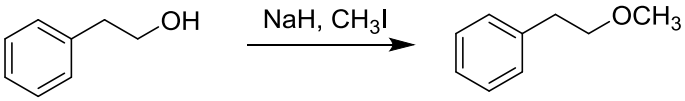
IČ-2) 1700 cm^{-1}

d)



IČ-5)1740, 1240, 1030 cm^{-1}

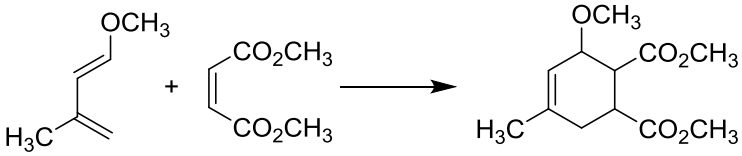
e)



IČ-3) dva signály v oblasti 1100 cm^{-1}

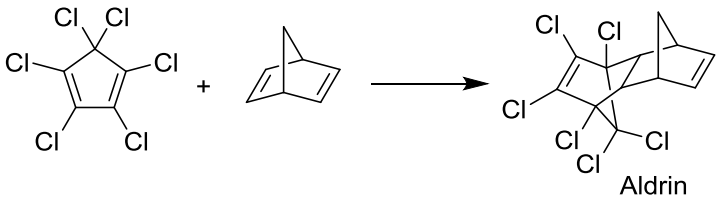
Úloha 3 (8 pb)

3.1 2 pb za správnu štruktúru, 2 pb za správny názov



dimetyl 3-metoxy-5-metylcyklohex-4-én-1,2-dikarboxylát alebo
dimetyl ester kyseliny 3-metoxy-5-metylcyklohex-4-én-1,2-dikarboxylovej

3.2 4 pb za správnu štruktúru Aldrinu

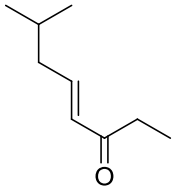


Aldrin

Úloha 4 (8 pb)

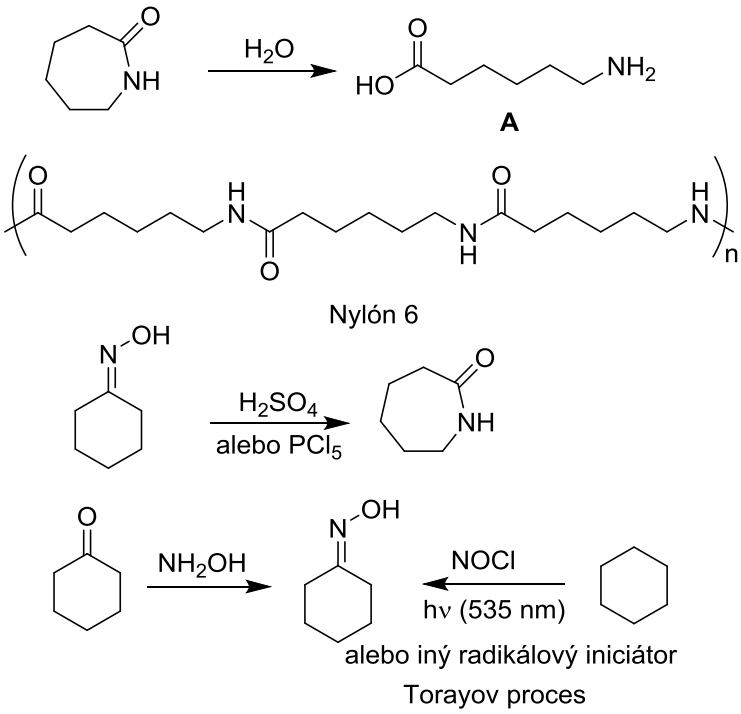
8 pb za celkovo správnu štruktúru

[po 2 pb za fragment $COCH_2CH_3$, CH=CHCO, CH_2CH=CH, $(CH_3)_2CH$]



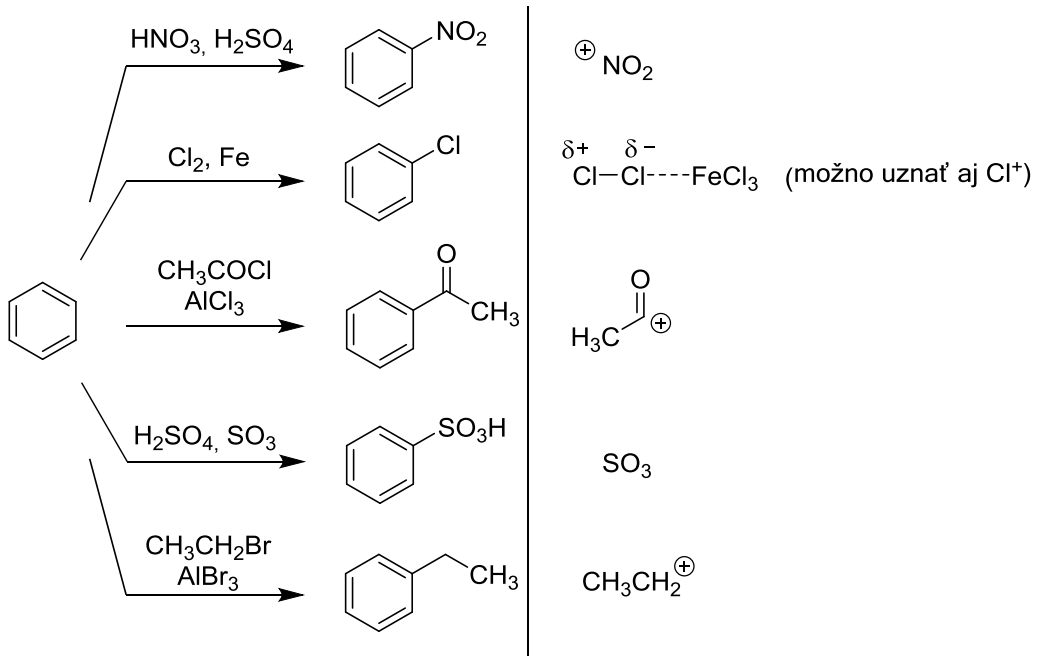
Úloha 5 (10 pb)

5x2 pb (za každú správnu reakciu 2 pb, za správnu štruktúru Nylonu 6 2pb)

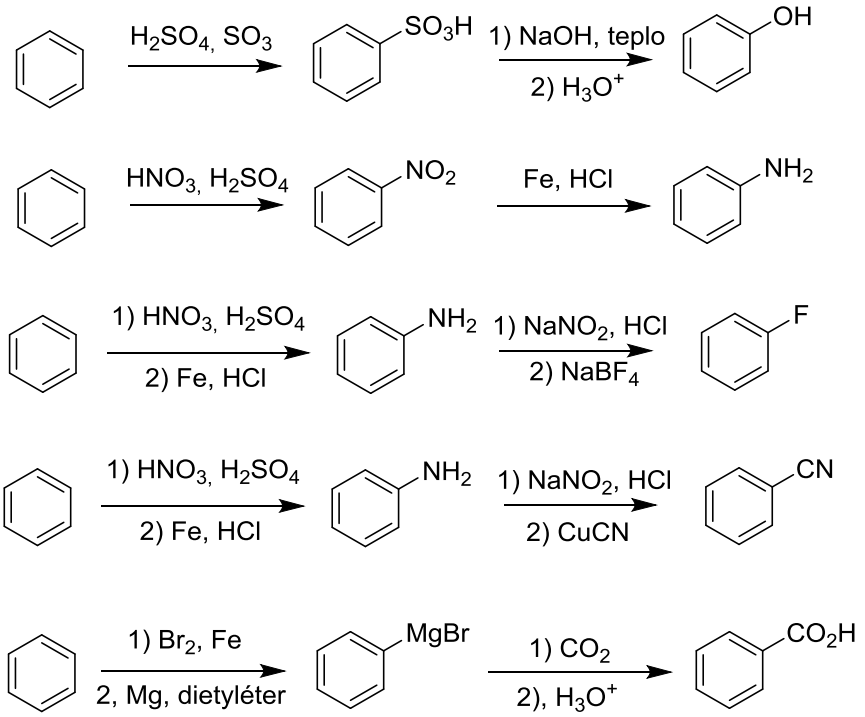


Úloha 6 (20 pb)

6.1 5x1 pb za správny produkt, 5x1 pb za správnu reagujúcu časticu



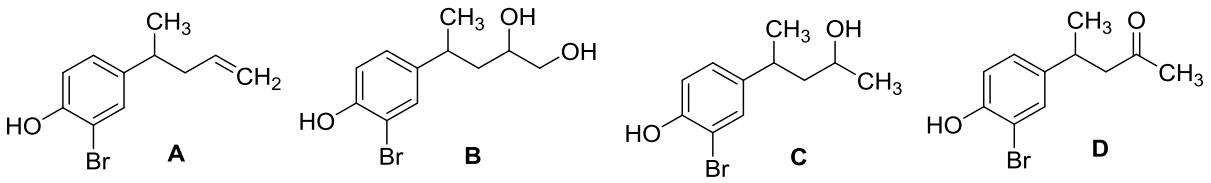
6.2 5x2 pb za každú syntézu



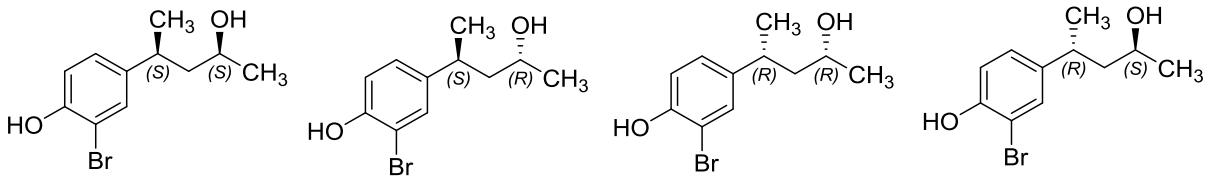
Môžu sa uznať aj iné logické spôsoby príprav.

Úloha 7 (16 pb)

7.1 4x2 pb za každú správnu štruktúru

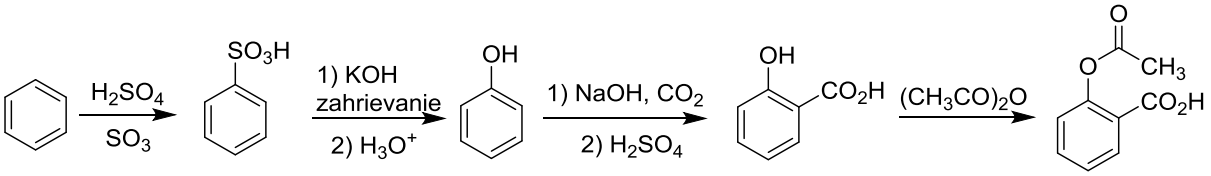


7.2 4x1pb za každý správny vzorec a 4 pb za správne určenie konfigurácií

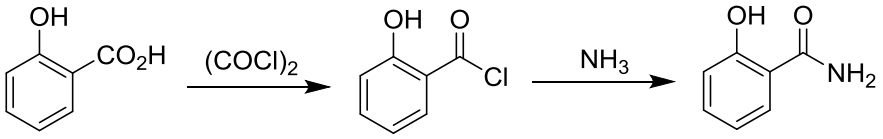


Úloha 8 (16 pb)

8.1 4x2 pb

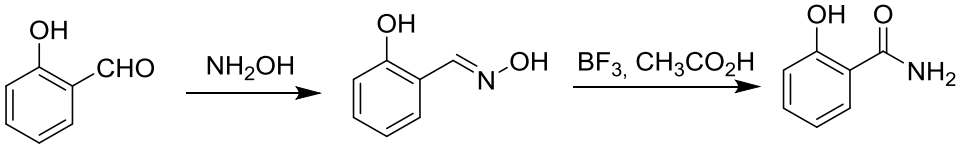


8.2 2x2 pb



(alternatívy: $SOCl_2$, PCl_3 a pod.

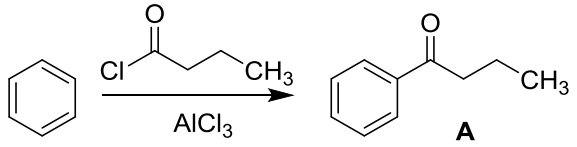
8.3 2x2 pb



Beckmannov prešmyk (alternatívne činidlá: PCl_5, H_2SO_4)

Úloha 9 (8 pb)

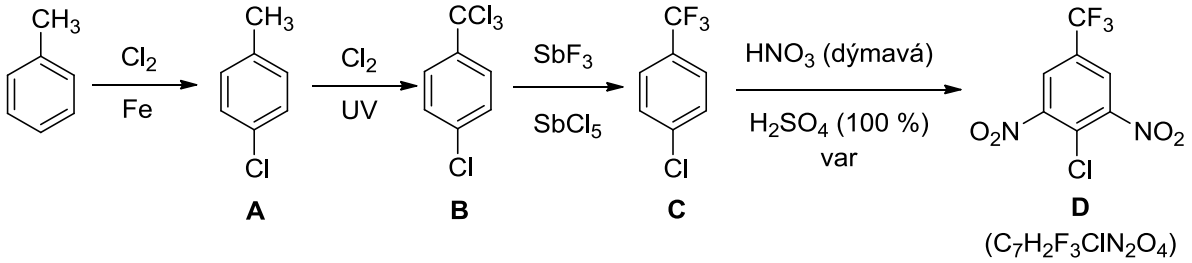
2 pb za štruktúru A, 1 pb za reakciu vzniku, 5x1 pb za každý správne priradený signál



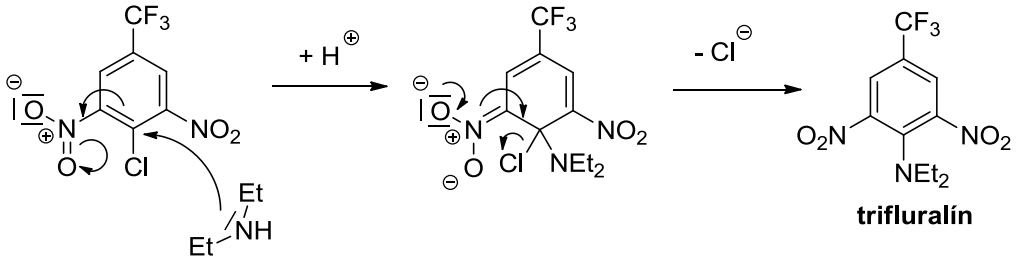
1,0 (t, 3H, CH_3); 1,8 (m, 2H, $\underline{CH_2}CH_3$); 3,0 (t, 2H, CH_2CO); 7,5 (m, 3H, o-, p-CH^{Ph}), 8,0 (m, 2H, m-CH^{Ph}).

Úloha 10 (12 pb)

4x2 pb za každý správny vzorec

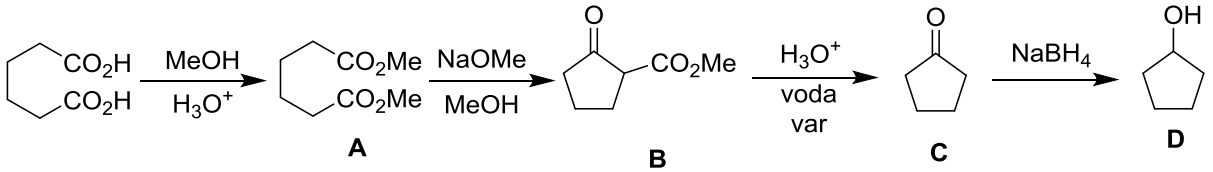


4 pb za správny mechanizmus

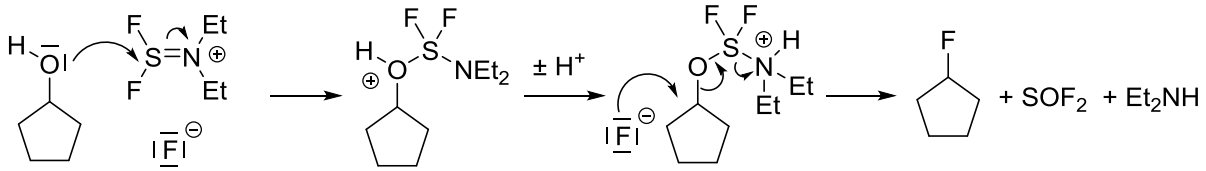


Úloha 11 (12 pb)

4x2 pb za každú správnu štruktúru



4 pb za mechanizmus



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – šk. rok 2015/16
Domáce kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)
b = pb/3

Úloha 1 (4 b, 12 pb)

a) metionyl **(1 pb)**

b) 4 (Pri pH = 7 budú niesť náboj všetky voľné funkčné skupiny v peptide – t.j. amino skupina na N-konci, karboxylová skupina na C-konci a bočnom reťazci kyseliny glutámovej a guanidíová skupina na argíníne.) **(1 pb)**

c) +2 (Pri pH = 1 je potlačená disociácia karboxylu na C - konci peptidu aj na bočnom reťazci kyseliny glutámovej. Guanidíová skupina arginínu má kladný náboj v kyslom, neutrálnom a aj mierne zásaditom pH, kvôli pK_a = 12,5. Amino skupina, ktorá je voľná na N-konci peptidu bude pri pH = 1 mať taktiež kladný náboj. Ostatné funkčné skupiny sú súčasťou peptidových väzieb preto nemajú žiadny náboj.) **(1 pb)**

d) Pre výpočet izoelektrického bodu platí vzťah:

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$, pokiaľ má aminokyselina len dve disociovateľné skupiny

Ak je prítomná ďalšia disociovateľná skupina do výpočtu použijeme hodnoty pK_a príslušných skupín.

Aminokyselina	pI
Met	5,72
Glu	3,10
Arg	10,75
Thr	5,60
Gly	6,07

(za každý pI 1 pb celkovo 5 pb)

e) Uvedený peptid má 4 disociovateľné skupiny, ktoré určujú jeho pI.

$$pI = \frac{pK_2Met + pK_3Glu + pK_3Arg + pK_1Gly}{4} = \frac{9{,}28 + 4{,}1 + 12{,}5 + 2{,}35}{4} = \underline{\underline{7{,}06}}$$ **(4 pb)**

Úloha 2 (4 b, 12 pb)

a) UV svetlo s vlnovou dĺžkou 280 nm sú schopné absorbovať len aromatické aminokyseliny (Trp, Tyr, Phe). Keďže v proteíne nebol Trp ani Phe absorbancia roztoku proteínu je len vďaka prítomnosti Tyr.

(za odpoveď ÁNO prideliť **2 pb**, za vysvetlenie pridať **2 pb**)

b) Pri stanovení počtu molekúl Tyr v proteíne vychádzame z L-B zákona a uvedomenia si faktu, že čím vyšší počet molekúl absorbujúcej aminokyseliny je prítomný v molekule proteínu, tým bude priamoúmerne väčšia absorbancia proteínu v roztoku:

$$A = c\, l\, x\, \varepsilon$$

kde:

c – koncentrácia roztoku proteínu v mol/l

l – hrúbka vrstvy, ktorou prechádza svetlo (1 cm)

x – počet molekúl absorbujúcej molekuly

ε – molárny absorpčný koeficient

$$x = A / (c\, l\, \varepsilon)$$

$x = 0{,}345 / (50.10^{-6} \;.\; 1 \;.\; 1150) = \underline{\underline{6}}$ **(5 pb)**

c)

M(proteínu) = $n\, M$(AMK) – (n – 1) $M(H_2O)$

M(proteínu) = 172 . 137 g/mol – 171 . 18 g/mol

M(proteínu) = <u>20 486 g/mol</u> **(1 pb)**

$c_m = c\, M$(proteínu) = 50 . 10^{-6} mol/l . 20486 g/mol = <u>1,0 g/l</u> **(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., doc. RNDr. Marta Sališová, CSc., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2015