RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Krajské 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 (72 pb)

1.

1 pb Prvok D je dvojatómový plyn, t. j. má sumárny vzorec X_2. Podľa zadania musia mať obe zlúčeniny A a C sumárny vzorec X_2Y_4. Pomocou údaju o hmotnostnom zastúpení vodíka v zlúčenine A môžeme teda vypočítať molárnu hmotnosť jej druhého prvku pre prípady X = H alebo Y = H:

Pre X = H:

1 pb hm. obsah vodíka = 12,58 hm. % = (2 *M*(H)) / (2 *M*(H) + 4 *M*(Y))

odkiaľ úpravou dostaneme:

1 pb *M*(Y) = (2 *M*(H) . (1 – 0,1258)) / (4 . 0,1258) =

= (2 . 1,00794 g mol^{-1} . (1 – 0,1258)) / (4 . 0,1258) = 3,502 g mol^{-1}

Pre Y = H:

1 pb hm. obsah vodíka = 12,58 hm. % = (4 *M*(H)) / (2 *M*(X) + 4 *M*(H))

odkiaľ úpravou dostaneme:

1 pb *M*(X) = (4 *M*(H) . (1 – 0,1258)) / (2 . 0,1258) =

= (2 . 1,00794 g mol^{-1} . (1 – 0,1258)) / (4 . 0,1258) = 14,01 g mol^{-1}

1 pb Do úvahy teda prichádzajú H_2He_4 (ak budeme uvažovať určitú chybu merania) alebo N_2H_4. Keďže H_2He_4 neexistuje,

1 pb zlúčenina A je N_2H_4, hydrazín

1 pb a prvok D je N_2, didusík alebo zjednodušene dusík.

1 pb Keďže zlúčenina C je okysličovadlo, musí obsahovať kyslík, a ide teda o N_2O_4, oxid dusičitý.

1 pb Keďže na ľavej strane reakcie (1) vystupujú tri prvky, vodík, dusík a kyslík, a D obsahuje len dusík, binárna trojatómová zlúčenina E musí obsahovať vodík a kyslík. Produktom E tejto oxidačno-redukčnej reakcie môže byť iba voda, H_2O, čo je v súlade s faktom, že E je za normálnych podmienok kvapalina. Pre kontrolu môžeme vypočítať zastúpenie vodíka a kyslíka:

hm. obsah vodíka = (2 *M*(H)) / (2 *M*(H) + *M*(O)) = 0,1119, t. j. 11,19 hm. %
hm. obsah kyslíka = *M*(O) / (2 *M*(H) + *M*(O)) = 0,8881, t. j. 88,81 hm. %

Obsah kyslíka (88,81 hm. %) je v súlade s údajom poskytnutým v úlohe.

1 pb Na základe tohto výpočtu vieme, že spoločným prvkom E a F je kyslík. Môžeme teda vypočítať molárnu hmotnosť druhého prvku (Z) binárnej trojatómovej zlúčeniny F pre dva možné prípady ZO_2 alebo Z_2O:

Pre ZO_2:

1 pb hm. obsah kyslíka = 72,71 hm. % = (2 *M*(O)) / (*M*(Z) + 2 *M*(O))
odkiaľ úpravou dostaneme:

1 pb *M*(Z) = (2 *M*(O) . (1 – 0,7271)) / 0,7271 =
= (2 . 15,9994 g mol^{-1} . (1 – 0,7271)) / 0,7271 = 12,01 g mol^{-1}

Pre Z_2O:

1 pb hm. obsah kyslíka = 72,71 hm. % = *M*(O) / (2 *M*(Z) + *M*(O))
odkiaľ úpravou dostaneme:

1 pb *M*(Z) = (*M*(O) . (1 – 0,7271)) / (2 . 0,7271) =
= (15,9994 g mol^{-1} . (1 – 0,7271)) / (2 . 0,7271) = 3,003 g mol^{-1}

1 pb Do úvahy teda prichádzajú He_2O (už s výraznejšou chybu merania) alebo CO_2. Opäť máme jednoznačné riešenie:

1 pb Zlúčenina F je CO_2, oxid uhličitý.

Identifikovali sme už všetky komponenty oboch reakcií okrem B. Keďže poznáme všetky komponenty reakcie (1), vieme určiť stechiometrické koeficienty n_1–n_4 tejto reakcie (pozri riešenie podúlohy 2). Keďže poznáme všetky komponenty reakcie (2) okrem B a na základe zadania aj všetky stechiometrické koeficienty n_1–n_4 tejto reakcie, môžeme určiť sumárny vzorec B:

$B(l) + 2\ N_2O_4(g) \rightarrow 3\ N_2(g) + 4\ H_2O(l) + 2\ CO_2(g)$

2 pb Bilancia prvkov:

Počet C v zlúčenine B: 2 . 1 = 2

Počet H v zlúčenine B: 4 . 2 = 8

Počet O v zlúčenine B: 4 . 1 + 2 . 2 – 2 . 4 = 0

Počet N v zlúčenine B: 3 . 2 – 2 . 2 = 2

2 pb Sumárny vzorec zlúčeniny B je $C_2N_2H_8$ a keďže sa jedná o disubstituovaný derivát zlúčeniny A (N_2H_4), ide o dimetylhydrazín.

Poznámka: Plný počet pomocných bodov sa udeľuje aj za iné zmysluplné riešenie, ktoré vedie k správnemu výsledku.

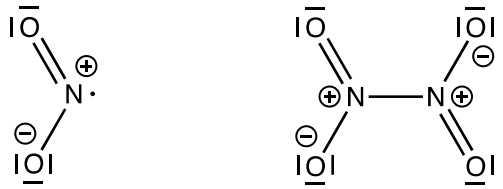
2.

2 pb Reakcia (1) $2\ N_2H_4(l) + N_2O_4(g) \rightarrow 3\ N_2(g) + 4\ H_2O(l)$

2 pb Reakcia (2) $C_2N_2H_8(l) + 2\ N_2O_4(g) \rightarrow 3\ N_2(g) + 4\ H_2O(l) + 2\ CO_2(g)$

3.

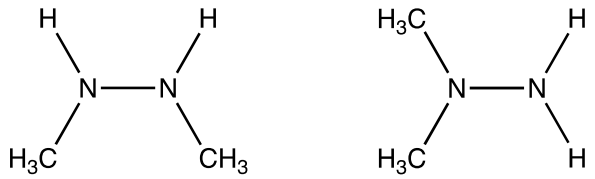
4 pb (2 pb za každý správny elektrónový štruktúrny vzorec)



monomér dimér

4.

4 pb (2 pb za každú správnu štruktúru)



Poznámka: V aerozíne 50 sa používa tzv. nesymetrický 1,1-dimetylhydrazín (vpravo)

5. Štandardnú reakčnú entalpiu ($\Delta_r H°$) vypočítame na základe štandardných tvorných entalpií ($\Delta_f H°$) reaktantov a produktov reakcií (1) a (2) [$\Delta_f H°$ pre D (N_2) je nulová, keďže ide o prvok v základnom (referenčnom) stave]:

2 pb $\Delta_r H°$(reakcia 1) = 4 $\Delta_f H°$(E(l)) – 2 $\Delta_f H°$(A(l)) – $\Delta_f H°$(C(g)) =

= 4 . (–285,8 kJ mol^{-1}) – 2 . 50,63 kJ mol^{-1} – 9,16 kJ mol^{-1} =

= –1 254 kJ mol^{-1}

2 pb $\Delta_r H°$(reakcia 2) = 4 $\Delta_f H°$(E(l)) + 2 $\Delta_f H°$(F(g)) – $\Delta_f H°$(B(l)) – 2 $\Delta_f H°$(C(g)) =

= 4 . (–285,8 kJ mol^{-1}) + 2 . (–393,5 kJ mol^{-1}) – 48,3 kJ mol^{-1}

– – 2 . 9,16 kJ mol^{-1} = –1 997 kJ mol^{-1}

6.

1 pb 1 kg aerozínu 50 obsahuje 0,5 kg / $M(N_2H_4)$ = 0,5 kg / 0,032045 kg mol^{-1} = 15,60 mol hydrazínu (A) a 0,5 kg / $M(C_2N_2H_8)$ = 0,5 kg / 0,060098 kg mol^{-1} = 8,320 mol dimetylhydrazínu (B).

Podľa rovníc reakcií (1) a (2) môžeme vyrátať teplo, ktoré sa uvoľní pri spálení 1 kg aerozínu 50:

1 pb 0,5 . 15,60 mol . (–1 254 kJ mol^{-1}) + 8,320 mol . (–1 997 kJ mol^{-1}) =

= –26,4 MJ

Poznámka: Koeficient 0,5 v prípade hydrazínu je vo výpočte z dôvodu, že štandardná reakčná entalpia sa udáva na jednotkový rozsah chemickej reakcie.

1 pb V prípade vodíka musíme najskôr vypočítať štandardnú reakčnú entalpiu ($\Delta_r H°$) reakcie vodíka s kyslíkom:

$H_2(g) + 0{,}5\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_r H° = \Delta_f H°(E(l)) = -285{,}8$ kJ mol^{-1}

1 pb Pri spálení 1 kg vodíka sa teda uvoľní

(1 kg / $M(H_2)$) . $\Delta_r H^{\ominus}$ = (1 kg / 0,00201588 kg mol^{-1}) . (–285,8 kJ mol^{-1}) =

= –142 MJ

1 pb T. j. viac tepla sa uvoľní pri spálení 1 kg vodíka.

7.

2 pb $NaClO(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_2Cl(aq) + NaOH(aq)$ (1)

2 pb $NH_2Cl(aq) + NaOH(aq) + NH_3(aq) \rightarrow N_2H_4(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$ (2)

8.

2 pb $Cl_2(g) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NaClO(aq) + H_2O(l)$ (3)

9.

Vypočítame rozsah reakcie (2), ktorý sa rovná aj rozsahu reakcie (1):

2 pb $$\xi = \frac{n(N_2H_4)}{\nu(N_2H_4).0{,}90} = \frac{m(N_2H_4)}{\nu(N_2H_4).M(N_2H_4).0{,}90} = \frac{1\,000\,000\,000\ \text{g}}{1.32{,}04516\ \text{g mol}^{-1}.0{,}90} =$$

$$= 34\,673\,289\ \text{mol} = 34{,}67\ \text{Mmol}$$

V reakcii (2) sa používa 30-násobok a v (1) 3-násobok NH_3.

$$V(NH_3) = \frac{n(NH_3)\ .\ R\ .\ T}{p(NH_3)} = \frac{33\ .\ \xi\ .\ \nu(NH_3)\ .\ R\ .\ T}{p(NH_3)} =$$

3 pb $$= \frac{33\ .\ 34{,}67.10^6\ \text{mol}\ .\ 8{,}314\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\ .\ 298{,}15\ \text{K}}{101500\ \text{Pa}} =$$

$$= 27\ 938\ 800\ \text{m}^3 = 27{,}9.10^6\ \text{m}^3$$

1 pb Rozsah reakcie (3) bude: $\xi_3 = \xi_2 / 0{,}95 = 36\ 498\ 198$ mol

2 pb $m(\text{NaOH}) = \xi\ .\ M(\text{NaOH})\ .\ |\nu(\text{NaOH})| = 36\ 498\ 198\ \text{mol}\ .\ 39{,}9971\ \text{g mol}^{-1}\ .$
$.\ 2 = 2\ 919\ 644\ \text{kg} \approx 2\ 920\ \text{t}$

2 pb $m(H_2O) = m(\text{NaOH})\ .\ w(H_2O) / w(\text{NaOH}) = 2\ 920\ \text{t}\ .\ 0{,}600 / 0{,}400 = 4\ 380\ \text{t}$

2 pb $m(Cl_2) = \xi\ .\ M(Cl_2)\ .\ |\nu(Cl_2)| = 36\ 498\ 198\ \text{mol}\ .\ 70{,}9060\ \text{g mol}^{-1}\ .\ 1 =$
$= 2\ 587\ 941\ \text{kg} \approx 2\ 587\ \text{t}$

10.

2 pb $NH_3(aq) + NaClO(aq) \rightarrow NaOH(aq) + NH_2Cl(aq)$

2 pb $NH_2Cl(aq) + NaClO(aq) \rightarrow NaOH(aq) + NHCl_2(aq)$

2 pb $NHCl_2(aq) + NaClO(aq) \rightarrow NaOH(aq) + NCl_3(aq)$

alebo $NH_3(aq) + 3\ NaClO(aq) \rightarrow 3\ NaOH(aq) + NCl_3(aq)$

11.

3 pb $3\ N_2H_4(aq) + 4\ KMnO_4(aq) \rightarrow 4\ MnO_2(s) + 3N_2(g) + 4\ KOH(aq) + 4\ H_2O(l)$

12.

3 pb $N_2H_4(aq) + KIO_3(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow KCl(aq) + ICl(aq) + N_2(g) + 3\ H_2O(l)$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (5 bodov)

Zo stavovej rovnice máme vypočítať hmotnosť vzduchu v tlakovej fľaši. Najprv vypočítame látkové množstvo

0,5 b $$n = \frac{m}{\langle M \rangle} = \frac{p\,V}{R\,T} = \frac{1000000\,.\,0{,}025}{8{,}3145\,.\,300} = 10{,}02265\ \text{mol}$$

Na stanovenie hmotnosti potrebujeme vypočítať strednú molárnu hmotnosť vzduchu

0,5 b $$\langle M \rangle = x_{\mathrm{N_2}} M_{\mathrm{N_2}} + x_{\mathrm{O_2}} M_{\mathrm{O_2}} + x_{\mathrm{Ar}} M_{\mathrm{Ar}} =$$
$$= 0{,}78\,.\,28{,}01 + 0{,}21\,.\,32{,}00 + 0{,}01\,.\,39{,}95 = 28{,}9673\ \text{g mol}^{-1}$$

0,5 b $$m = n\,\langle M \rangle = 10{,}02265\,.\,0{,}0289673 = 0{,}290329\ \text{kg}$$

V nafúkanom balóne bolo

0,5 b $$n = \frac{p\,V}{R\,T} = \frac{200000\,.\,0{,}005}{8{,}3145\,.\,300} = 0{,}400906\ \text{mol}$$

0,5 b z toho bolo 0,1 mol hélia a 0,300906 mol vzduchu z tlakovej fľaše.

Tlak v oceľovej fľaši poklesol na hodnotu

0,5 b $$p = \frac{n\,R\,T}{V} = \frac{(10{,}02265 - 0{,}300906)\,.\,8{,}3145\,.\,300}{0{,}025} = 969\,977{,}286\ \text{Pa}$$

Na stanovenie hustoty plynnej zmesi v balóne potrebujeme poznať jej strednú molárnu hmotnosť. Na jej výpočet potrebujeme poznať mólové zlomky, pričom plyn v balóne berieme ako zmes vzduchu a hélia.

0,5 b $$x_{\mathrm{He}} = \frac{n_{\mathrm{He}}}{n_{\mathrm{He}} + n_{\mathrm{vz}}} = \frac{0{,}10}{0{,}400906} = 0{,}249435; \qquad x_{\mathrm{vz}} = 1 - x_{\mathrm{He}} = 0{,}750565$$

0,5 b $$\langle M \rangle = x_{\mathrm{He}} M_{\mathrm{He}} + x_{\mathrm{vz}} M_{\mathrm{vz}} = 0{,}249435\,.\,4{,}00 + 0{,}750565\,.\,28{,}9673 =$$
$$= 22{,}73958\ \text{g mol}^{-1}$$

1 b $$\rho = \frac{p\,M}{R\,T} = \frac{200000\,.\,0{,}02273958}{8{,}3145\,.\,300} = 1{,}8233\ \text{kg m}^{-3}$$

Úloha 2 (2 body)

2.1 Z termodynamického hľadiska sú pre syntézu amoniaku optimálne:

0,5 b d) vysoký tlak, nízka teplota,

pretože pre exotermickú reakciu pre $T_2 < T_1$ je $K_2 > K_1$ a pretože $\Sigma\nu_i < 0$

2.2 Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie

$C(grafit) + ½\ O_2(g) = CO(g)$ je

0,5 b b) druhá odmocnina z číselnej hodnoty rovnovážnej konštanty reakcie

$2\ C(grafit) + O_2(g) = 2\ CO(g)$

2.3 Reakcia $3\ A(s) + BC(g) = A_3B(s) + C(g)$ má $K_p = 2{,}5$. Ak izotermicky zvýšime tlak na dvojnásobok, výťažok reakcie

0,5 b c) sa nezmení

pretože v rovnici pre plynné zložky $\Sigma\ \nu_i = 0$.

2.4 Ekonomicky prijateľný výťažok amoniaku sa dosahuje:

0,5 b b) vychladením plynnej zmesi za reaktorom pod teplotu varu amoniaku (ktorý tak skondenzuje)

Úloha 3 (5 bodov)

Pre reakciu $N_2(g) + 3\ H_2(g) = 2\ NH_3(g)$ má rovnovážna konštanta tvar

1 b $$K_p = \frac{a_{NH_3^2}}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{(p^o)^2 p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{(p^o)^2 x_{NH_3}^2}{(p)^2 x_{N_2} x_{H_2}^3}$$

Ide o exotermickú reakciu s rovnovážnym zložením posunutým pri 25 °C v prospech produktu – amoniaku.

Keďže ide o exotermickú reakciu ($\Delta_r H^o < 0$), zvýšenie teploty bude posúvať rovnováhu v smere sprava doľava, t. j. v smere rozkladu amoniaku.

0,5 b Rovnovážna konštanta preto bude mať pri vyššej teplote menšiu hodnotu.

Smer priebehu reakcie určuje hodnota reakčného kvocientu Q. Pre túto reakciu je

1 b $$Q_p = \frac{(p^o)^2 p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{(p^o)^2 x_{NH_3}^2}{(p)^2 x_{N_2} x_{H_2}^3} = \left(\frac{101325}{1000000}\right)^2 \frac{0{,}92^2}{0{,}02\ .\ 0{,}06^3} = 2011{,}5236 < K_p$$

0,5 b Reakcia pri tomto zložení reakčnej zmesi prebieha doprava – v smere tvorby amoniaku.

Uvedená východisková sústava (obsahujúca 2 mol. % N_2, 6 mol. % H_2 a 92 mol. % NH_3) by už ďalej nereagovala, keby bola práve v rovnováhe, teda keby vypočítaný reakčný kvocient bol vlastne rovnovážnou konštantou. Máme teda vypočítať, pri akej teplote je $K_p = 2011{,}5236$.

Teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty chemickej reakcie opisuje van´t Hoffova rovnica reakčnej izobary

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

1 b $$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ}\ln\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{1}{298{,}15} + \frac{8{,}3145}{92200}\ln\frac{2011{,}5236}{5{,}805.10^5} = 2{,}843.10^{-3}\mathrm{K}^{-1}$$

$T_2 = 351{,}722\ \mathrm{K} = 78{,}572\ °\mathrm{C}$

0,5 b Keďže v reakcii je menšie látkové množstvo produktov než reaktantov ($\Sigma\nu < 0$), zvýšenie tlaku (na hodnotu 2 MPa) posúva rovnovážne zloženie doprava – v prospech tvorby amoniaku.

Úloha 4 (5 bodov)

Do vyjadrenia rovnovážnej konštanty reakcie $N_2(g) + 3\ H_2(g) = 2\ NH_3(g)$ musíme vložiť zadaný stupeň premeny dusíka.

0,5 b $$K_p = \frac{(p^\circ)^2 p_{\mathrm{NH_3}}^2}{p_{\mathrm{N_2}} p_{\mathrm{H_2}}^3}$$

$$\alpha_{\mathrm{N_2}} = -\frac{\Delta p_{\mathrm{N_2}}}{p_{0,\mathrm{N_2}}} = \frac{p_{0,\mathrm{N_2}} - p_{\mathrm{N_2}}}{p_{0,\mathrm{N_2}}}$$

$$\xi = \frac{\Delta p_{\mathrm{N_2}}}{-1} = \frac{\Delta p_{\mathrm{H_2}}}{-3} = \frac{\Delta p_{\mathrm{NH_3}}}{2} = \frac{p_{\mathrm{NH_3}} - p_{0,\mathrm{NH_3}}}{2}$$

$$\alpha_{\mathrm{H_2}} = -\frac{\Delta p_{\mathrm{H_2}}}{p_{0,\mathrm{H_2}}} = \frac{p_{0,\mathrm{H_2}} - p_{\mathrm{H_2}}}{p_{0,\mathrm{H_2}}} = 3\alpha_{\mathrm{N_2}}\frac{p_{0,\mathrm{N_2}}}{p_{0,\mathrm{H_2}}}$$

$$p_{\mathrm{N_2}} = p_{0,\mathrm{N_2}}\left(1 - \alpha_{\mathrm{N_2}}\right)$$

$$p_{\mathrm{H_2}} = p_{0,\mathrm{H_2}}\left(1 - \alpha_{\mathrm{H_2}}\right) = p_{0,\mathrm{H_2}}\left(1 - 3\alpha_{\mathrm{N_2}}\frac{p_{0,\mathrm{N_2}}}{p_{0,\mathrm{H_2}}}\right)$$

0,5 b $$p_{\mathrm{NH_3}} = p_{0,\mathrm{NH_3}} + 2\alpha_{\mathrm{N_2}} p_{0,\mathrm{N_2}} = 2\alpha_{\mathrm{N_2}} p_{0,\mathrm{N_2}}$$

Tieto parciálne tlaky dosadíme do vzťahu pre rovnovážnu konštantu

1 b $$K_p = \frac{(p^\circ)^2 p_{\mathrm{NH_3}}^2}{p_{\mathrm{N_2}} p_{\mathrm{H_2}}^3} = \frac{(p^\circ)^2\left(2\alpha_{\mathrm{N_2}} p_{0,\mathrm{N_2}}\right)^2}{p_{0,\mathrm{N_2}}\left(1 - \alpha_{\mathrm{N_2}}\right)\left(p_{0,\mathrm{H_2}}\left(1 - 3\alpha_{\mathrm{N_2}}\frac{p_{0,\mathrm{N_2}}}{p_{0,\mathrm{H_2}}}\right)\right)^3}$$

Uvedený vzťah pre rovnovážnu konštantu sa ešte zjednoduší, pretože zo zadania vieme, že $p_{0,\mathrm{H_2}} = 3p_{0,\mathrm{N_2}}$, a teda $\alpha_{\mathrm{H_2}} = \alpha_{\mathrm{N_2}} = \alpha$

0,5 b $p_{\mathrm{H_2}} = p_{0,\mathrm{H_2}}\left(1 - \alpha_{\mathrm{H_2}}\right) = p_{0,\mathrm{H_2}}\left(1 - \alpha_{\mathrm{N_2}}\right) = 3p_{0,\mathrm{N_2}}\left(1 - \alpha_{\mathrm{N_2}}\right) = 3p_{\mathrm{N_2}}$

Počiatočný tlak dusíka si môžeme do rovnovážnej konštanty dosadiť zo známeho počiatočného tlaku:

0,5 b $p_{0,\mathrm{H_2}} + p_{0,\mathrm{N_2}} = 4\,p_{0,\mathrm{N_2}} = p_0 = 10\,p^{\mathrm{o}}$

1 b $$K_p = \frac{(p^{\mathrm{o}})^2 p_{\mathrm{NH_3}}^2}{p_{\mathrm{N_2}} p_{\mathrm{H_2}}^3} = \frac{(p^{\mathrm{o}})^2 p_{\mathrm{NH_3}}^2}{3^3 p_{\mathrm{N_2}}^4} = \frac{(p^{\mathrm{o}})^2\left(2\,\alpha\,p_{0,\mathrm{N_2}}\right)^2}{27\left(p_{0,\mathrm{N_2}}\right)^4(1-\alpha)^4} = \frac{(p^{\mathrm{o}})^2 . 4\,\alpha^2}{27\left(\frac{p_0}{4}\right)^2(1-\alpha)^4}$$

$$K_p = \frac{64\,(p^{\mathrm{o}})^2\,\alpha^2}{27(10p^{\mathrm{o}})^2(1-\alpha)^4} = \frac{64\;\alpha^2}{27.100(1-\alpha)^4} = \frac{64\,.\,0{,}5566^2}{27.100(1-0{,}5566)^4}$$

1 b $K_p = 0{,}18998 \cong 0{,}19$

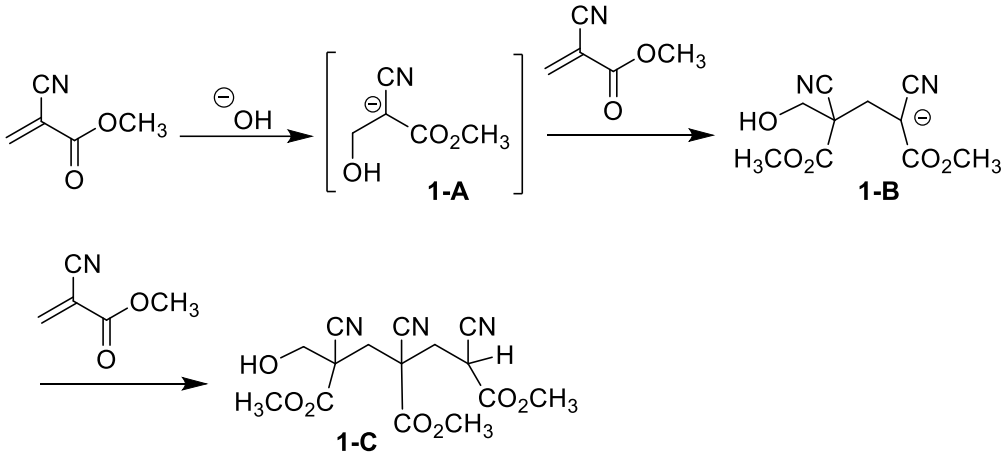
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Radovan Šebesta, Michal Májek

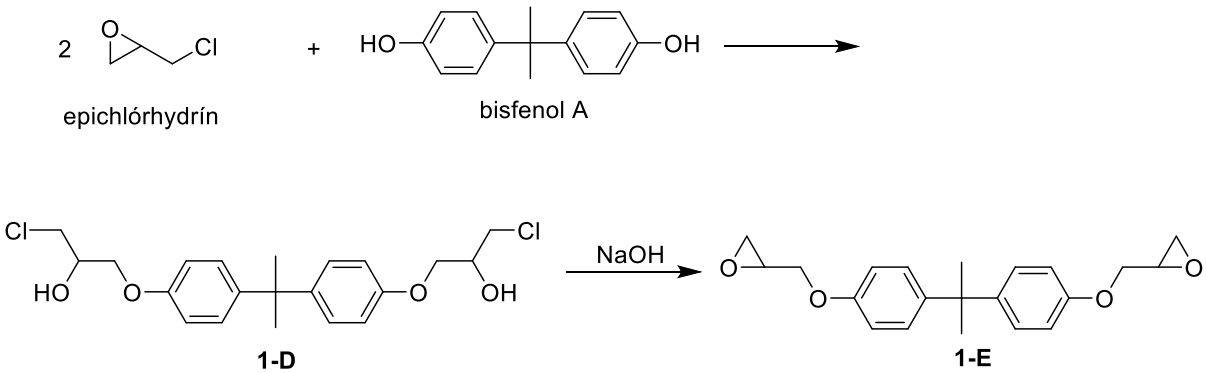
Úloha 1 (4,0 body, 16 pb)

a) 3x2 pb

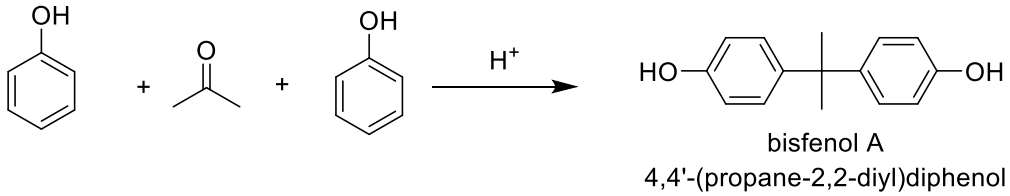


Ako správne riešenie sa akceptuje aj anión od uvedeného triméru.

b) 4 pb za **1-D**, 2 pb za **1-E**



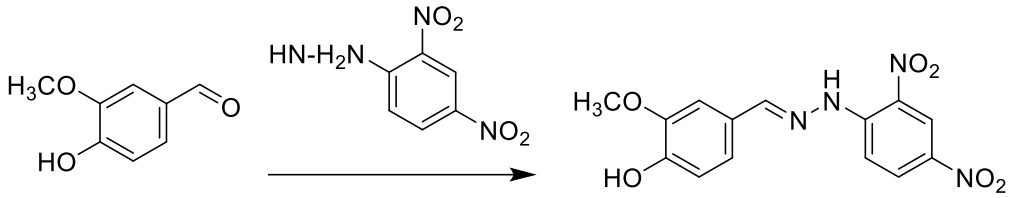
c) 2 pb za reakciu, 2 pb za názov



Úloha 2 (5,5 bodov; 22 pb)

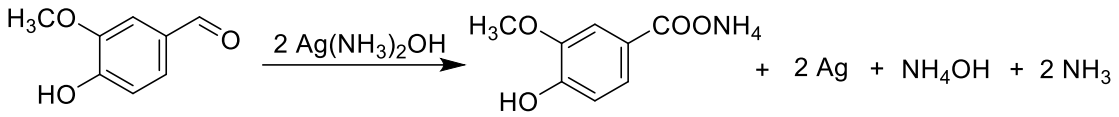
a) Za správne činidlo, reakciu a opis prejavu 2+2+2 pb

Reakcia s Bradyho činidlom



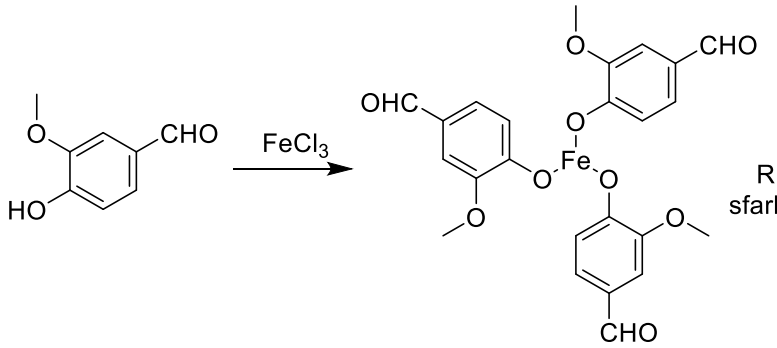
oranžovo sfarbený hydrazón (zrazenina)

alebo reakcia s Tollensovým činidlom



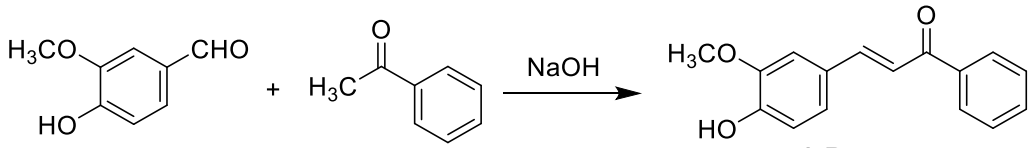
vylúčenie kovového striebra

b) Fenoly poskytujú s $FeCl_3$ ružovo-fialové komplexy; 2+2+2 pb.



Ružovo-fialové sfarbenie komplexu

c) 2 pb za **2-B**, 2 pb za názov.



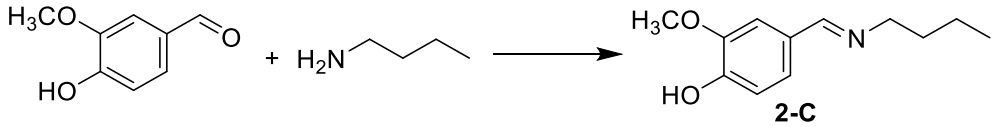
2-B ($C_{16}H_{14}O_3$)

1-fenyl-3-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl)prop-2-en-1-ón
alebo: 1-fenyl-3-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl)propenón

d) Aldolová kondenzácia; alebo aldolová reakcia; 2 pb.

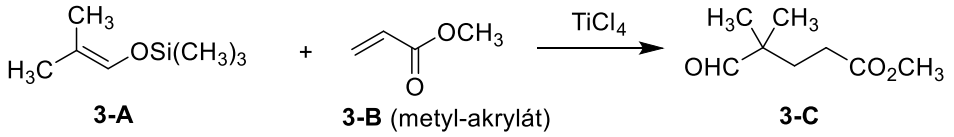
e) 4-Hydroxy-3-metoxybenzaldehyd; 2 pb

f) 2 pb.

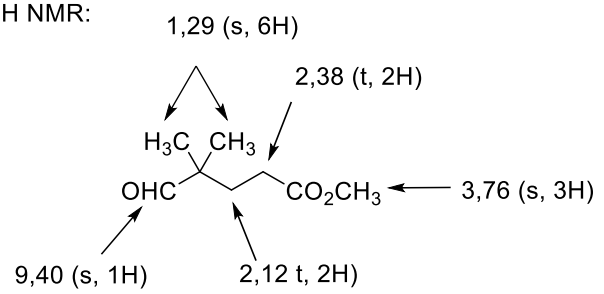


2-C

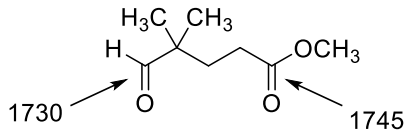
Úloha 3 (4,0 body, 16 pb)



^{1}H NMR:



IČ:

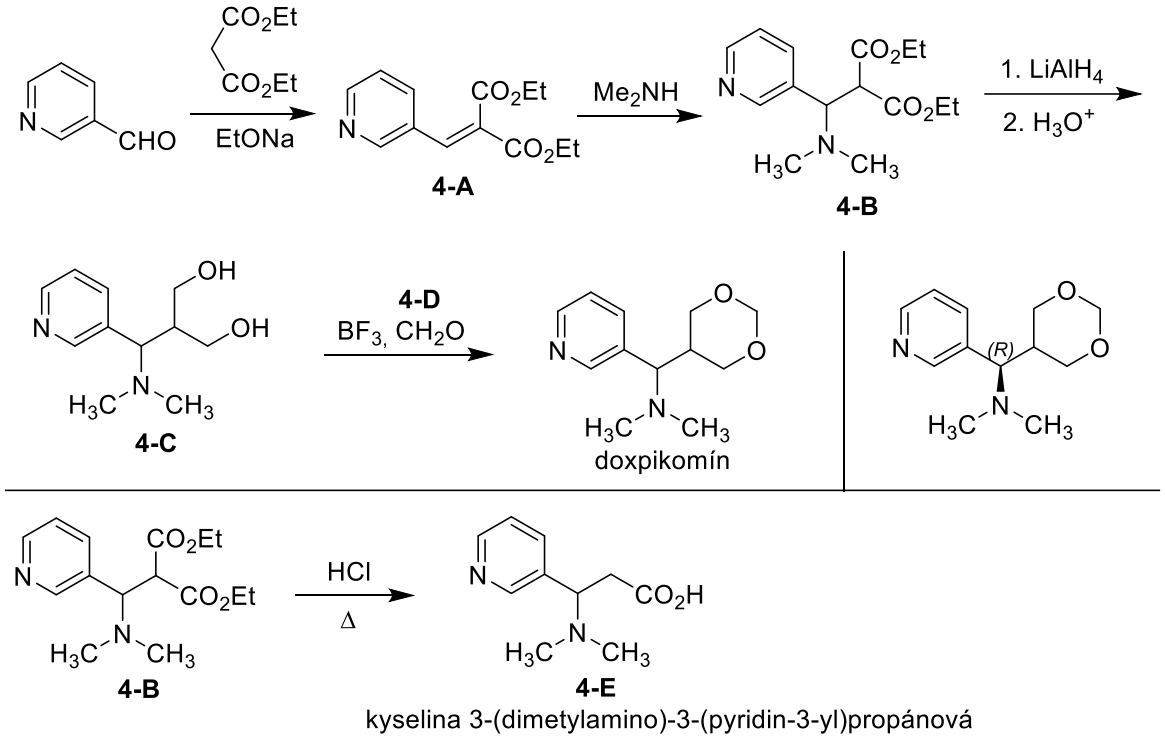


Systematický názov **3-C**: metyl 4,4-dimetyl-5-oxopentanoát (2 pb).

Reakcia: Michaelova adícia (2 pb).

Úloha 4 (3,5 bodov,14 pb)

Po 2 pb za A-E, 2 pb za správnu štruktúru (**R**)-enantioméru a 2 pb za názov **4-E**.



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 30 min

ÚLOHA 1 (6,5 b, 19,5 pb)

a) Amóniová soľ = $(NH_4)_2SO_4$ **1 pb**

X = Na_2SO_4 **1 pb**

Y = NH_4Cl **1 pb**

Z = H_2O **1 pb**

b) m_{vz} = 0,2515 g

V(HCl) = 50,00 cm^3

c(HCl) = 0,1010 $mol.dm^{-3}$

c(NaOH) = 0,1050 $mol.dm^{-3}$

V(NaOH) = 19,30 cm^3

w(N) = ?

$n_{zreag}(HCl) = n_{celkové}(HCl) - n_{nezreag}(HCl)$

$n_{zreag}(HCl) = c(HCl)*V(HCl) - c(NaOH)*V(NaOH) = n(NH_3)$

$n(NH_3) = n(N)$

$m(N) = M(N) * n(N)$

$m(N) = 14{,}0067 g.mol^{-1}*(0{,}1010\ mol.dm^{-3} * 50{,}00.10^{-3}\ dm^3 - 0{,}1050\ mol.dm^{-3} * 19{,}30.10^{-3}\ dm^3) = \underline{0{,}04235\ g}$ **0,5 pb**

$w(N) = \frac{m(N)}{m_{vz}} * 100\% = \frac{0{,}04235\ g}{0{,}2515\ g} * 100\% = \underline{16{,}84\%}$ **2 pb**

c) Na úvod riešenia si treba uvedomiť, že HCl a NaOH sú silné elektrolyty (silná kyselina, silná zásada) a teda vo vodnom prostredí budú úplne disociované. Naopak amoniak je slabý elektrolyt a bude disociovaný čiastočne (napovedá o tom aj hodnota K_a). Odhad miery hydrolýzy slúži na určenie toho, čo je možné pri výpočte zanedbať.

Koncentráciu $[H^+]$ z hydrolýzy amónneho katiónu vyjadríme z definície K_a nasledovne:

$K_a = \frac{[NH_3]*[H^+]}{[NH_4^+]}$; $NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$ => $[NH_3] = [H^+]$; $c(NH_4^+) = [NH_4^+] + [NH_3]$, resp.

$c(NH_4^+) = [NH_4^+] + [H^+]$

$K_a = [H^+]^2 / (c(NH_4^+) - [H^+])$

Príspevok jednotlivých zložiek k celkovej koncentrácii H^+ v roztoku:

$c(H^+) = [H^+]_{\text{nezreagovaná HCl}} + [H^+]_{\text{hydrolýza } NH_4^+} + [H^+]_{\text{autoprotolýza vody}}$

autoprotolýzu vody môžeme ignorovať

$$c(NH_4^+) = \frac{n(NH_3)}{V(HCl)} = \frac{c(HCl)*V(HCl) - c(NaOH)*V(NaOH)}{V(HCl)}$$

$$c(NH_4^+) = \frac{0{,}1010\ \text{mol.dm}^{-3} * 50{,}00\ \text{cm}^3 - 0{,}1050\ \text{mol.dm}^{-3} * 19{,}30\ \text{cm}^3}{50{,}00\ \text{cm}^3}$$

$c(NH_4^+) = \underline{\underline{0{,}06047}}\ \text{mol.dm}^{-3}$

$[H^+]^2 = K_a c(NH_4^+) - K_a [H^+]$ => $[H^+]^2 - K_a c(NH_4^+) + K_a [H^+] = 0$

$D = K_a^2 + 4*1*K_a * c(NH_4^+) = (5{,}7.10^{-10})^2 + 4*1*5{,}7.10^{-10} * 0{,}06047 = \underline{\underline{1{,}37872.10^{-10}}}$

$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{D}}{2*1} = 5{,}8707.10^{-6}\ \text{mol.dm}^{-3}$ => $[H^+]_{\text{hydrolýza } NH_4^+}$ - ***tento člen možno pri výpočtoch s ohľadom na veľkosť ignorovať pre prídavok 0 a 9,65 cm³, pretože v týchto prípadoch je určujúca koncentrácia HCl***

Pre prídavok 0 cm³:

$$[H^+]_{\text{nezreagovaná HCl}} = \frac{c(NaOH)*V(NaOH)}{V(HCl)} = \frac{0{,}1050\ \text{mol.dm}^{-3} * 19{,}30\ \text{cm}^3}{50{,}00\ \text{cm}^3} =$$

$= \underline{\underline{0{,}04053\ \text{mol.dm}^{-3}}}$; pH = $\underline{\underline{1{,}39}}$

Pre porovnanie uvádzam aj výpočet bez zanedbania hydrolýzy amónneho katiónu

$c(H^+) = 0{,}04053\ \text{mol.dm}^{-3} + 5{,}8707.10^{-6}\ \text{mol.dm}^{-3} = \underline{\underline{0{,}04054\ \text{mol.dm}^{-3}}}$

pH = – log $c(H^+)$ = $\underline{\underline{1{,}39}}$ **3 pb**

Poznámka: Plný počet pb udeliť za ktorýkoľvek spôsob výpočtu

Pre prídavok 9,65 cm³:

$$[H^+]_{\text{nezreagovaná HCl po titrácii NaOH}} = \frac{c(NaOH) * [V(NaOH) - V_{\text{príd}}(NaOH)]}{V(HCl) + V_{\text{príd}}(NaOH)} =$$

$$= \frac{0{,}1050\ \text{mol.dm}^{-3} * (19{,}30\ \text{cm}^3 - 9{,}65\ \text{cm}^3)}{50\ \text{cm}^3 + 9{,}65\ \text{cm}^3} = 0{,}01698\ \text{mol.dm}^{-3}$$

$pH = -\log[H^+] = \underline{\underline{1{,}77}}$ **3 pb**

Pre prídavok 19,30 cm³: - bod ekvivalencie – tu má hlavnú úlohu hydrolýza NH_4^+

$[H^+]_{\text{nezreagovaná HCl po titrácii NaOH}} = 0$

$$c(NH_4^+) = \frac{c(HCl) * V(HCl) - c(NaOH) * V(NaOH)}{V(HCl) + V_{\text{príd}}(NaOH)} = 0{,}04363\ \text{mol.dm}^{-3}$$

$D = K_a^2 + 4*1* K_{a*}\, c(NH_4^+) = (5{,}7.10^{-10})^2 + 4 * 1 * 5{,}7.10^{-10} * 0{,}04363 = 9{,}9474.10^{-11}$

$$[H^+]_{\text{hydrolýza } NH_4^+} = \frac{-K_a + \sqrt{D}}{2*1} = \frac{-5{,}7.10^{-10} + \sqrt{9{,}9474.10^{-11}}}{2} = 4{,}9866.10^{-6}\ \text{mol.dm}^{-3} = c(H^+)$$

$pH = -\log c(H^+) = \underline{\underline{5{,}30}}$ **3 pb**

Pre prídavok 28,95 cm³:

$n_0(NH_4^+) = 3{,}0235.10^{-3}$ mol (pred neutralizáciou)

$n(NH_4^+) = 2{,}01025.10^{-3}$ mol (zostatok NH_4^+)

$n(NH_3) = 1{,}01325.10^{-3}$ mol (po neutralizácii)

$$pH = -\log K_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = -\log 5{,}7.10^{-10} + \log\frac{1{,}01325.10^{-3}}{2{,}01025.10^{-3}} = \underline{\underline{8{,}95}}$$ **2 pb**

d)

$n(N) = 0{,}1010\ \text{mol.dm}^{-3} * 50{,}00.10^{-3}\ \text{dm}^3 - 0{,}1050\ \text{mol.dm}^{-3} * 17{,}50.10^{-3}\ \text{dm}^3 =$

$= 3{,}2125.10^{-3}$ mol **1 pb**

platí, že: $n(N) = n(AMK)$, takže:

$$M(AMK) = \frac{m(AMK)}{n(AMK)} = \frac{0{,}2345\ \text{g}}{3{,}2125.10^{-3}\text{mol}} = \underline{\underline{73\ \text{g.mol}^{-1}}}$$ **1 pb**

Alternatívne riešenie:

$m(N) = M(N) * n(N)$

$m(N) = 14{,}0067\ \text{g.mol}^{-1} * (0{,}1010\ \text{mol.dm}^{-3} * 50{,}00.10^{-3}\ \text{dm}^3 - 0{,}1050\ \text{mol.dm}^{-3} *$

$* 17{,}50.10^{-3}\ \text{dm}^3)$

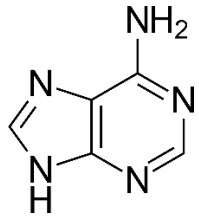
$m(N) = 0{,}044997\ \text{g} = \underline{\underline{0{,}045\ \text{g}}}$ **1 pb**

$$n(\mathrm{N}) = n(\mathrm{AMK}) \Rightarrow \frac{m(\mathrm{N})}{M(\mathrm{N})} = \frac{m(\mathrm{AMK})}{M(\mathrm{AMK})};$$

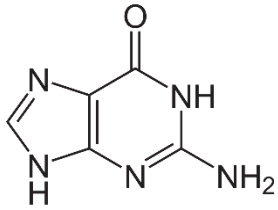
$$\mathrm{M(AMK)} = \frac{m(\mathrm{AMK})}{m(\mathrm{N})} * M(\mathrm{N}) = \frac{0{,}2345\ \mathrm{g}}{0{,}044997\ \mathrm{g}} * 14{,}0067\ \mathrm{g.mol^{-1}} = \underline{\underline{73\ \mathrm{g.mol^{-1}}}}$$ **1 pb**

ÚLOHA 2 (1,5 b, 4,5 pb)

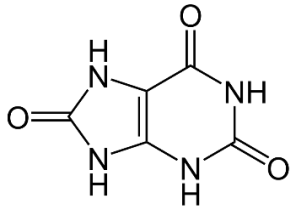
a) Za každú správnu štruktúru po **1 pb**



Adenín



Guanín



Kyselina močová

Poznámka k hodnoteniu: Akceptujú sa aj prípadné tautomérne formy.

b) U vtákov a plazov je kyselina močová obsiahnutá v ich exkrementoch v kryštalickej forme, čo týmto zvieratám šetrí vodu. **1,5 pb**

Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Rastislav Šípoš, PhD.

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Martin Lukačišin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2020.