RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Celoštátne kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov (b), resp. 36 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použite vzťah **b = pb × 0,50**

Bioanorganická úloha 1, prvá časť (36 pb)

1.

2 pb $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) + 2n\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Fe_2O_3.nH_2O(s)$

2. Porfyrínový ligand má náboj 2–, t. j. v neutrálnom komplexe PFe

1 pb je oxidačné číslo centrálneho atómu železa II.

1 pb Magnetický moment (μ) vypočítame podľa vzorca $\mu = [n(n + 2)]^{1/2}\ \mu_B$, kde n je počet nespárených elektrónov a jednotka μ_B je Bohrov magnetón. Keďže $n = 2$, dostaneme $\mu = 2{,}83\ \mu_B$.

3.

1 pb Dĺžka väzby O–O v $LPFeO_2$ je približne rovnaká ako v molekule O_2. Ide teda o dvojitú väzbu O=O a neutrálny ligand O_2, v ktorom je oxidačné číslo atómov kyslíka 0. L je neutrálny ligand a porfyrínový ligand má náboj 2–,

1 pb t. j. oxidačné číslo centrálneho atómu železa je II.

1 pb V komplexe LPFeO je oxidačné číslo atómu kyslíka –II, L je neutrálny ligand a porfyrínový ligand má náboj 2–, t. j. oxidačné číslo centrálneho atómu železa je IV.

1 pb Nízkospinový komplex $LPFeO_2$ obsahuje Fe(II) (d^6), takže má elektrónovú konfiguráciu $d_{xy}^2\ d_{xz}^2\ d_{yz}^2\ d_{z2}^0\ d_{x2-y2}^0$, t. j. nemá žiadne nespárené elektróny a jeho magnetický moment je nulový.

1 pb Nízkospinový komplex LPFeO obsahuje Fe(IV) (d^4), takže má elektrónovú konfiguráciu $d_{xy}^2\ d_{xz}^1\ d_{yz}^1\ d_{z2}^0\ d_{x2-y2}^0$, t. j. $n = 2$ a $\mu = 2{,}83\ \mu_B$.

Vysvetlenie štiepenia *d* orbitálov: Vychádzame zo štiepenia ligandového poľa v ideálnom oktaédrickom komplexe, v ktorom sú degenerované orbitály d_{xy}, d_{xz} a d_{yz} stabilizované a degenerované orbitály d_{x2-y2} a d_{z2} destabilizované.

1 pb Keďže atóm dusíka je silnejší donor ako elektronegatívnejší atóm kyslíka, orbitál d_{x2-y2} je destabilizovaný viac ako d_{z2}, ktorý je energeticky nižšie.

1 pb Atómy dusíka a atóm kyslíka sú π-donory, takže orbitály d_{xz} a d_{yz} sú destabilizované a energeticky vyššie ako d_{xy}.

4.

1 pb Dĺžka väzby O–O v PFeOOFeP je približne rovnaká ako v molekule peroxidu vodíka. Ide teda o jednoduchú väzbu O–O a mostíkový ligand O_2^{2-}, v ktorom je oxidačné číslo atómov kyslíka –I. L je neutrálny ligand a porfyrínový ligand má náboj 2–,

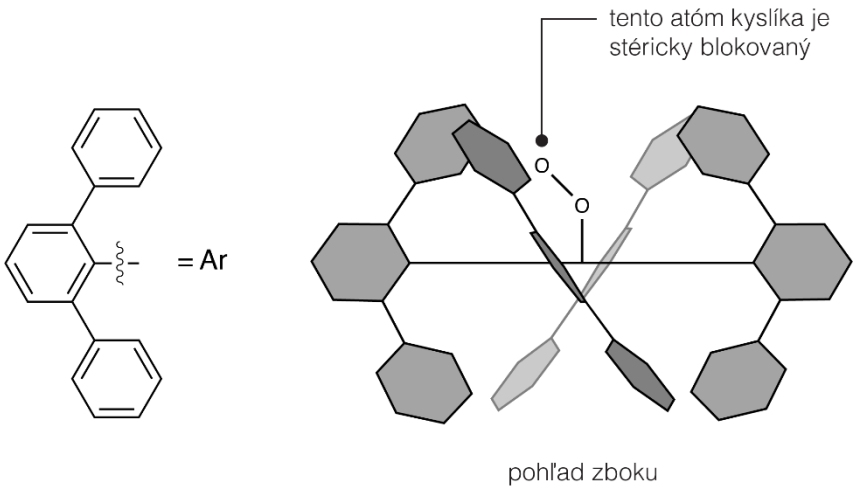
1 pb t. j. oxidačné číslo centrálnych atómov železa je III.

1 pb V komplexe PFeOFeP je oxidačné číslo atómu kyslíka –II a porfyrínový ligand má náboj 2–, t. j. oxidačné číslo centrálnych atómov železa je III.

2 pb Oba komplexy obsahujú dve vysokospinové podjednotky PFe(III)L (d^5), takže každý *d* orbitál je obsadený len jedným elektrónom (na to, aby sme došli k tomuto záveru, nepotrebujeme poznatok o štiepení ligandového poľa). Pre každú podjednotku PFeL, $n = 5$, t. j. $\mu = 5{,}92\ \mu_B$.

5.

2 pb Keď Ar = Ph, fenylová skupina je orientovaná kolmo na rovinu porfyrínu, aby sa minimalizovalo stérické odpudzovanie. Ak do oboch *orto* polôh každej fenylovej skupiny zavedieme ďalšie fenylové skupiny, tieto skupiny budú orientované buď nahor alebo nadol smerom k osi kolmej na rovinu porfyrínu a prechádzajúcej centrálnym atómom železa. Zo stérických dôvodov nebude teda možné vytvoriť dimérne komplexy typu PFeOOFeP a PFeOFeP (viď obrázok).



(obrázok nie je nutný pre získanie plného počtu 2 pb)

6.

2 pb Ide o oxid typu $Fe^{II}_xFe^{III}_yO_z$. Rozpúšťanie v kyselinách s následnou komplexáciou vyjadríme nasledujúcou schémou:

$$Fe^{II}_xFe^{III}_yO_z + 3x\ phen + ny\ cit^- \xrightarrow{H_2SO_4,HF} x\ [Fe(phen)_3]^{2+} + y\ [Fe(cit)_n]^{3-n} + z\ H_3O^+$$

2 pb Z Lambertovho-Beerovho zákona zistíme koncentráciu $[Fe(phen)_3]^{2+}$: $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \,.\, c \,.\, d \rightarrow c([Fe(phen)_3]^{2+}) = A_{510} / (\varepsilon_{510} \,.\, d) = 1{,}1077 / (11200\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1} \,.\, 0{,}2000\ cm) = 4{,}9451.10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$.

2 pb Pomocou kyseliny L-askorbovej sme zredukovali celé množstvo Fe^{III} na Fe^{II}. V druhej kyvete teda stanovujeme celkový obsah železa vo forme $[Fe(phen)_3]^{2+}$: $c_{tot}([Fe(phen)_3]^{2+}) = A_{510} / (\varepsilon_{510} \,.\, d) = 1{,}6615 / (11200\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1} \,.\, 1{,}000\ cm) = 1{,}4835.10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$.

1 pb Tento roztok bol ale riedený v pomere 1 : 10 a teda celková koncentrácia železa v pôvodnom roztoku je:

$c_{tot}(Fe) = c_{tot}([Fe(phen)_3]^{2+}) \,.0{,}01\ cm^3 / 0{,}001\ cm^3 = 1{,}4835.10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$

1 pb Látkové množstvo Fe^{II} bude: $n(Fe^{II}) = c([Fe(phen)_3]^{2+}) \,.\, V' =$

$= 4{,}9451.10^{-4}\ mol\ dm^{-3}.\ 0{,}1\ dm^3 = 4{,}9451.10^{-5}\ mol$

1 pb Látkové množstvo Fe^{III} vypočítame ako rozdiel celkového množstva Fe a množstva Fe^{II}: $n(Fe) = c_{tot}(Fe) \,.\, V' = 1{,}4835.10^{-3}\ mol\ dm^{-3}.\ 0{,}1\ dm^3 = 1{,}4835.10^{-4}\ mol$, $n(Fe^{III}) = n_{tot}(Fe) - n(Fe^{II}) =$

$= 1{,}4835.10^{-4}\ mol - 4{,}9451.10^{-5}\ mol = 9{,}890.10^{-5}\ mol$

1 pb Hmotnosť Fe^{II} a Fe^{III} bude: $m(Fe^{II}) = n(Fe^{II}) \cdot M(Fe) = 4{,}9451.10^{-5}$ mol . 55,845 g $mol^{-1} = 2{,}762.10^{-3}$ g, $m(Fe^{III}) = 5{,}523.10^{-3}$ g

Hmotnostné zlomky Fe^{II}, Fe^{III} a kyslíka budú:

1 pb $w(Fe^{II}) = m(Fe^{II}) / m_{vzorka} = 2{,}762.10^{-3}$ g / 1,145 .10^{-2} g = 0,2412

1 pb $w(Fe^{III}) = m(Fe^{II}) / m_{vzorka} = 5{,}523.10^{-3}$ g / 1,145 .10^{-2} g = 0,4824

1 pb $w(O) = 1 - w(Fe^{II}) - w(Fe^{III}) = 1 - 0{,}2412 - 0{,}4824 = 0{,}2764$

Stechiometrický vzorec $Fe^{II}_xFe^{III}_yO_z$ určíme nasledovne:

2 pb $x : y : z = w(Fe^{II}) / M_r(Fe) : w(Fe^{III}) / M_r(Fe) : w(O) / M_r(O) =$
$= 0{,}2412 / 55{,}845 : 0{,}4824 / 55{,}845 : 0{,}2736 / 15{,}9994 = 4{,}319.10^{-3} : 8{,}638.10^{-3} : 0{,}0171$. Po úprave dostaneme pomer: 1 : 2 : 4.

1 pb Stechiometrický vzorec zlúčeniny je $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$ ($FeO \cdot Fe_2O_3$) teda Fe_3O_4 – magnetit.

7.

1 pb Ochranu kovu proti korózii (v prípade železa proti hrdzaveniu) môžeme zabezpečiť tzv. galvanickým pokovovaním. Keďže máme k dispozícii chróm a síran chromitý, môžeme uskutočniť pochrómovanie.

1 pb Ide o elektrochemickú metódu, pri ktorej sa katóda (Ironmanov železný oblek) pokrýva tenkou ochrannou vrstvou chrómu. Chróm sa generuje redukciou chromitých iónov v roztoku (elektrolyte), ktoré prijmú elektróny z katódy. Anódou je chróm, ktorý sa pri tomto procese oxiduje na chromité ióny, ktoré prechádzajú do elektrolytu. Počas galvanizácie sa anóda postupne rozpúšťa a generuje chromité ióny, ktoré prechádzajú ku katóde, kde sa redukujú.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – šk. rok 2020/21
Celoštátne kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)
Prepočet **b = pb/3**

Bioanorganická úloha 1, druhá časť

1. Pre výpočet tvorby oxyhemoglobínu berieme do úvahy, že ide o reakciu 2. poriadku, teda, že:

$v = k.[Hb].[O_2]$

$k = 2{,}1.10^6\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

Keďže poznáme hodnoty koncentrácie reaktantov a pretože na vytvorenie 1 molu oxyhemoglobínu je potrebný 1 mol kyslíka (O_2), rýchlosť spotreby kyslíka je rovnaká ako rýchlosť tvorby oxyhemoglobínu.

$[Hb] = 8.10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$

$[O_2] = 1{,}6.10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$

Dosadením do vzťahu vypočítame:

$v = 2{,}688.10^{-5}\ mol.dm^{-3}.s^{-1} = \underline{2{,}7.10^{-5}\ mol.dm^{-3}.s^{-1}}$ **3 pb**

2. Ak vychádzame z riešenia úlohy 1., za uvedených podmienok a poznáme rýchlosť tvorby HbO_2, rýchlostnú konštantu k a koncentráciu hemoglobínu [Hb],

$v = 1{,}1.10^{-4}\ mol.dm^{-3}.s^{-1}$

$k = 2{,}1.10^6\ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$

$[Hb] = 8.10^{-6}\ mol.dm^{-3}$

tak výpočet koncentrácie kyslíka je:

$[O_2] = v/(k.\ [Hb])$

$[O_2] = \underline{6{,}5.10^{-6}\ mol.dm^{-3}}$ **3 pb**

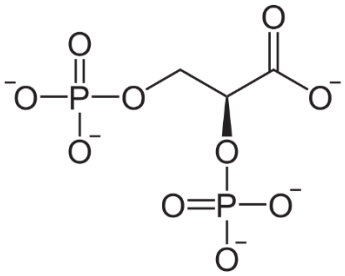
Koncentrácia kyslíka musí narásť na hodnotu $6{,}5.10^{-6}\ mol.dm^{-3}$.

3. Koncentrácia kyslíka môže byť ovplyvnená zvýšením tlaku vzduchu iba čiastočne. Štvornásobné zvýšenie koncentrácie kyslíka by vyžadovalo štvornásobné zvýšenie

tlaku vzduchu v porovnaní s normálnou hodnotou. Tento tlak by bol škodlivý pre živé organizmy, a preto sa dýcha vzduch obohatený kyslíkom.

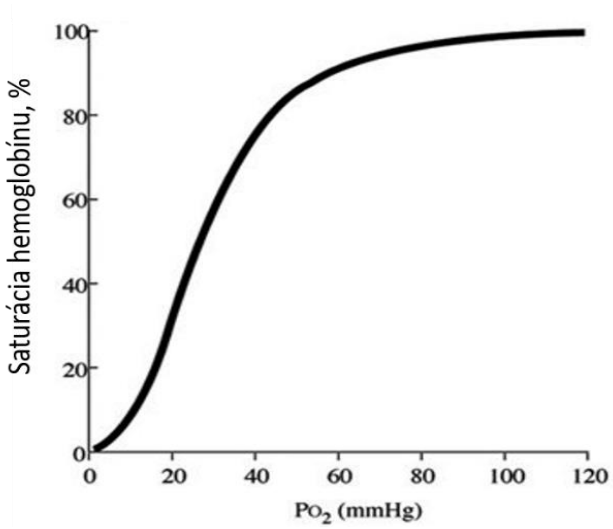
2 pb

4. Štruktúru kyseliny 2,3-bisfosfoglycerovej v plne ionizovanom stave. **2 pb**



5. Majú pozitívny náboj **2 pb**

6. Nakreslite voľnou rukou priebeh závislosti saturácie Hb kyslíkom na p_{O_2}.



2 pb

7.

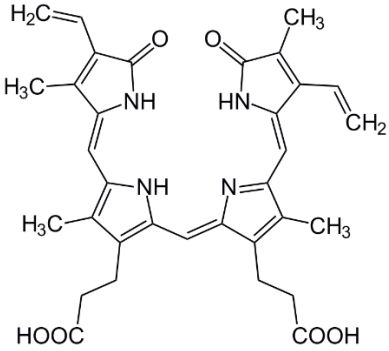
(a) „Nárast afinity“ **1 pb**

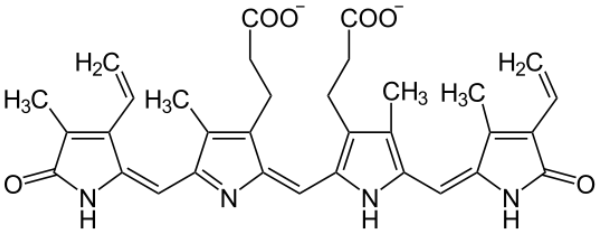
(b) „Pokles afinity“ **1 pb**

(c) „Pokles afinity“ **1 pb**

(d) „Nárast afinity“ **1 pb**

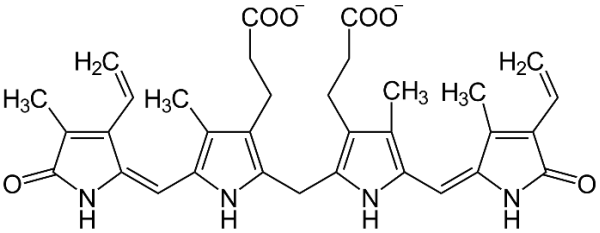
8. Štruktúra biliverdínu.





3 pb

9. Štruktúra bilirubínu.



3 pb

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Celoštátne kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (3,5 bodu)

Tepelná kapacita $C_{V,\mathrm{m}} = C_{p,\mathrm{m}} - R = 29 - 8{,}3145 = 20{,}6855$ J K^{-1} mol^{-1}.

Budeme potrebovať aj Poissonovu konštantu

$\kappa = C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}} = C_{p,\mathrm{m}}/(C_{p,\mathrm{m}} - R) = 29/20{,}6855 = 1{,}4019$

a) izochorické zohriatie so zvýšením tlaku na $p_2 = 200$ kPa je spojené so zvýšením

0,25 b teploty na $T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1} = 300.\frac{200}{100} = 600$ K pri ktorom sa nekoná práca $w = 0$

0,25 b $\Delta H = n\, C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,29\,.\,(600 - 300) = 8700$ J

0,25 b $\Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,20{,}6855\,.\,(600 - 300) = 6205{,}65\ \mathrm{J} = q$

b) $p_2 = p_1 = 100$ kPa, $T_2 = 800$ K,

0,25 b $\Delta H = n\, C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,29\,.\,(800 - 300) = 14500$ J

0,25 b $\Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,20{,}6855\,.\,(800 - 300) = 10342{,}75$ J

0,25 b $w = -p\,(V_2 - V_1) = -n\,R\,(T_2 - T_1) = -1\,.\,8{,}3145\,.\,(800 - 300) = -4157{,}25$ J

0,25 b $q = \Delta U - w = 10342{,}75 + 4157{,}25 = 14500 = \Delta H$

c) izotermické zvýšenie tlaku na $p_2 = 200$ kPa,

0,25 b $\Delta H = \Delta U = 0$

0,25 b $w = -n\,R\,T \ln\frac{V_2}{V_1} = n\,R\,T \ln\frac{p_2}{p_1} = 1\,.\,8{,}3145\,.\,300\,.\ln\frac{200}{100} = 1728{,}95\ \mathrm{J} = -q$

d) $V_2 = 14$ dm^3 (adiabatické zmenšenie objemu, $\kappa = 1{,}4019$),

potrebujeme poznať počiatočný objem

0,25 b $V_1 = \frac{n\,R\,T_1}{p_1} = \frac{1\,.\,8{,}3145\,.\,300}{100000} = 0{,}0249435\ \mathrm{m}^3$

Aby sme pomocou rovnice vratnej adiabaty vypočítali konečný tlak

0,25 b $p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa} = 100\,.\left(\frac{0{,}0249435}{0{,}014}\right)^{1{,}4019} = 224{,}7179$ kPa

0,25 b $T_2 = \frac{p_2 V_2}{n\,R} = \frac{224717{,}9\,.\,0{,}014}{1\,.\,8{,}3145} = 378{,}38$ K

0,25 b $\Delta H = n\, C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,29\,.\,(378{,}38 - 300) = 2273{,}02\ \mathrm{J}$

0,25 b $\Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,20{,}6855\,.\,(378{,}38 - 300) = 1621{,}354\ \mathrm{J} = w$

Úloha 2 (2,5 bodu)

0,25 b $V_1 = \dfrac{n\,R\,T_1}{p_1} = \dfrac{1\,.\,8{,}3145\,.\,300}{100000} = 0{,}0249435\ \mathrm{m}^3$

0,25 b $V_2 = \dfrac{n\,R\,T_2}{p_2} = \dfrac{1\,.\,8{,}3145\,.\,350}{200000} = 0{,}0145504\ \mathrm{m}^3$

$$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2^{\kappa}}{V_1^{\kappa}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa}$$

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa} = \kappa \ln\frac{V_2}{V_1}$$

1 b $\kappa = \dfrac{\ln\dfrac{p_1}{p_2}}{\ln\dfrac{V_2}{V_1}} = \dfrac{\ln\dfrac{100000}{200000}}{\ln\dfrac{0{,}0145504}{0{,}0249435}} = 1{,}286$

1 b $\Delta U = w = \dfrac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1} = \dfrac{200000\,.\,0{,}0145504 - 100000\,.\,0{,}0249435}{0{,}286} = 1453{,}60\ \mathrm{J}$

Ak by sme chceli vypočítať zmenu vnútornej energie zo vzťahu

$\Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$, museli by sme vypočítať $C_{V\mathrm{m}}$

$$\kappa = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} = \frac{C_{V,\mathrm{m}} + R}{C_{V,\mathrm{m}}}$$

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{R}{\kappa - 1} = \frac{8{,}3145}{0{,}286} = 29{,}0717\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$$

$$\Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\,29{,}0717\,.\,(350 - 300) = 1453{,}58\ \mathrm{J}$$

Úloha 3 (2,5 bodu)

a) $p = p_\mathrm{A}^* x_\mathrm{A} + p_\mathrm{B}^* x_\mathrm{B} = p_\mathrm{A}^* x_\mathrm{A} + p_\mathrm{B}^*(1 - x_\mathrm{A}) = p_\mathrm{B}^* + (p_\mathrm{A}^* - p_\mathrm{B}^*) x_\mathrm{A} =$

0,25 b $= 78{,}83 + (378{,}7 - 78{,}83).\,0{,}2 = 138{,}804\ \mathrm{kPa}$

0,5 b $y_\mathrm{A} = \dfrac{p_\mathrm{A}^* x_\mathrm{A}}{p} = \dfrac{378{,}7\,.\,0{,}2}{138{,}804} = 0{,}5457$

0,5 b b) $p = \dfrac{p_\mathrm{A}^* p_\mathrm{B}^*}{p_\mathrm{A}^* y_\mathrm{B} + p_\mathrm{B}^* y_\mathrm{A}} = \dfrac{378{,}7\,.\,78{,}83}{378{,}7\,.\,0{,}8 + 78{,}83\,.\,0{,}2} = 93{,}663\ \mathrm{kPa}$

0,25 b $x_\mathrm{A} = \dfrac{p - p_\mathrm{B}^*}{p_\mathrm{A}^* - p_\mathrm{B}^*} = \dfrac{93{,}663 - 78{,}83}{378{,}7 - 78{,}83} = 0{,}0495$

0,25 b c) $x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{100 - 78{,}83}{378{,}7 - 78{,}83} = 0{,}0706$

0,25 b $y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{378{,}7 \,.\, 0{,}0706}{100} = 0{,}2674$

$$\frac{n(\mathrm{g})}{n} = \frac{X_A - x_A}{y_A - x_A} = \frac{0{,}2 - 0{,}0706}{0{,}2674 - 0{,}0706} = 0{,}6575$$

0,5 b $n(\mathrm{g}) = 0{,}6575$ mol

Úloha 4 (3 body)

Máme vypočítať podiel $n_A(\mathrm{g})/n_A$ pomocou pákového pravidla, do ktorého dosadíme mólové zlomky X_A, x_A a y_A.

y_A vypočítame z podielu parciálneho tlaku benzénu a celkového tlaku

0,5 b $y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{60{,}428}{101{,}325} = 0{,}5964$

0,5 b $\frac{n_A(\mathrm{g})}{n_A} = \frac{n(\mathrm{g})}{n}\frac{y_A}{X_A} = \frac{X_A - x_A}{y_A - x_A}\frac{y_A}{X_A} = \frac{0{,}45 - 0{,}3765}{0{,}5964 - 0{,}3765} \,.\, \frac{0{,}5964}{0{,}45} = 0{,}443$

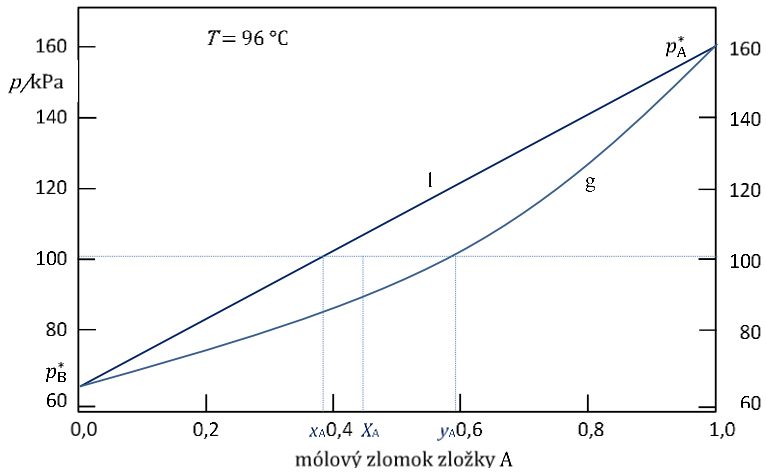
Tlaky nasýtených pár čistých zložiek vypočítame pomocou Raoultovho zákona

0,5 b $p_A^* = \frac{p_A}{x_A} = \frac{60{,}428}{0{,}3765} = 160{,}499$ kPa

0,5 b $p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{p - p_A}{1 - x_A} = \frac{101{,}325 - 60{,}428}{1 - 0{,}3765} = 65{,}593$ kPa

Izotermický fázový diagram sústavy benzén – toluén pri 96 °C sa dá z poskytnutých údajov znázorniť takto

1 b



Úloha 5 (5,5 b)

1. Vnútorná energia plynu sa zmení o

0,25 b d) + 200 J

pretože $\Delta U = q + w = q - p\,\Delta V = 300 - 2.10^5 . 500.10^{-6} = 300 - 100 = 200$ J

2. Vnútorná energia plynu

0,25 b b) sa nezmenila (pretože dej prebehol pri konštantnej teplote).

3.

0,25 b c) plyn má väčší objem po adiabatickej kompresii, pretože

pre izotermický dej je $V_2 = V_1\, p_1/p_2 = 0{,}2\, V_1$

0,25 b pre adiabatický dej $V_2 = V_1\, (p_1/p_2)^{1/\kappa} = V_1\, (0{,}2)^{1/\kappa}$ a $\kappa > 1$

4. Pri izochorickom adiabatickom deji v homogénnej sústave sa vnútorná energia

0,25 b c) nemení

5. Prchavejšou je tá zložka dvojzložkovej sústavy, ktorá pri danej teplote

0,25 b b) má väčší tlak nasýtenej pary

6. Ak pri zohrievaní roztoku dvoch kvapalín v otvorenej nádobe súčet parciálnych tlakov nasýtených pár zložiek zmesi dosiahne hodnotu okolitého tlaku, kvapalina

0,25 b a) sa začne odparovať z celého objemu

0,25 b b) začne vrieť

7. Keď pri atmosférickom tlaku varíme (a destilujeme) roztok dvoch kvapalín, v parách odchádza viac prchavejšej zložky. Teplota varu roztoku sa v priebehu destilácie

0,25 b a) zvyšuje

8. Rýchlostná konštanta chemickej reakcie

0,25 b a) je konštanta úmernosti v rýchlostnej rovnici.

0,25 b b) nezávisí od koncentrácie reagujúcich látok.

9. Rozmer rýchlostnej konštanty

0,25 b b) závisí od poriadku reakcie.

0,25 b c) závisí od definície reakčnej rýchlosti.

10. Pre danú chemickú reakciu závisí číselná hodnota rýchlostnej konštanty

0,25 b a) od jednotiek koncentračného vyjadrenia v rýchlostnej rovnici.

0,25 b b) od teploty.

0,25 b c) od jednotky času použitej pri vyjadrení reakčnej rýchlosti.

11. Reakčná rýchlosť pre reakciu prvého poriadku

0,25 b b) rastie lineárne s koncentráciou východiskovej zložky ($r = k\, c_A$).

12. Koncentrácia N_2O_5 klesne z 2 mol dm^{-3} na hodnotu 0,25 mol dm^{-3} behom

0,25 b b) 45 min

0,25 b Zdôvodnenie: Za polčas reakcie poklesne koncentrácia reaktanta na polovicu, za dva polčasy na polovicu z polovice, t. j. na jednu štvrtinu. Na jednu osminu teda poklesne za tri polčasy: 3 . 15 = 45 min .

Výpočtom z rýchlostnej rovnice 1. poriadku

$k\, t = \ln(c_0/c)$ s využitím vzťahu $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

$t = \ln(c_0/c)/\, k = t_{1/2} \ln(c_0/\, c) \,/\, (\ln 2) = 15 \,.\, \ln(2 \,/\, 0{,}25) \,/\, (\ln 2) = 45$ min

13. Počet atómov nerozpadnutých v čase t je $N = N_0\, e^{-k\, t}$

Rozpadové konštanty vypočítame z uvedených polčasov rozpadu

$k = (\ln 2) \,/\, t_{1/2}$

$k_{14} = (\ln 2) \,/\, 71 = 9{,}76.10^{-3}\ s^{-1}$

$k_{15} = (\ln 2) \,/\, 124 = 5{,}59.10^{-3}\ s^{-1}$

Podiel nuklidov ^{14}O a ^{15}O bude

0,5 b $N(^{14}O)/N(^{15}O) = e^{-k(14)\, t} / e^{-k(15)\, t} = e^{-0{,}00976\,.\,3600} / e^{-0{,}00559\,.\,3600} = 3{,}02\,.10^{-7}$

14. Ak je rýchlosť reakcie konštantná, ide o reakciu

0,25 b a) nultého poriadku ($r = k\, c^0 = k$)

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Celoštátne kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov (85 pb)
prepočet **b = pb / 5**

Úloha 1 (28 pb)

a) 7x2 pb

A – óleum (udeliť polovicu bodov za kyselinu sírovú)

B – KOH (alebo NaOH)

C, D – metyljodid (alebo iné metylačné činidlo), potaš (alebo iná vhodná báza)

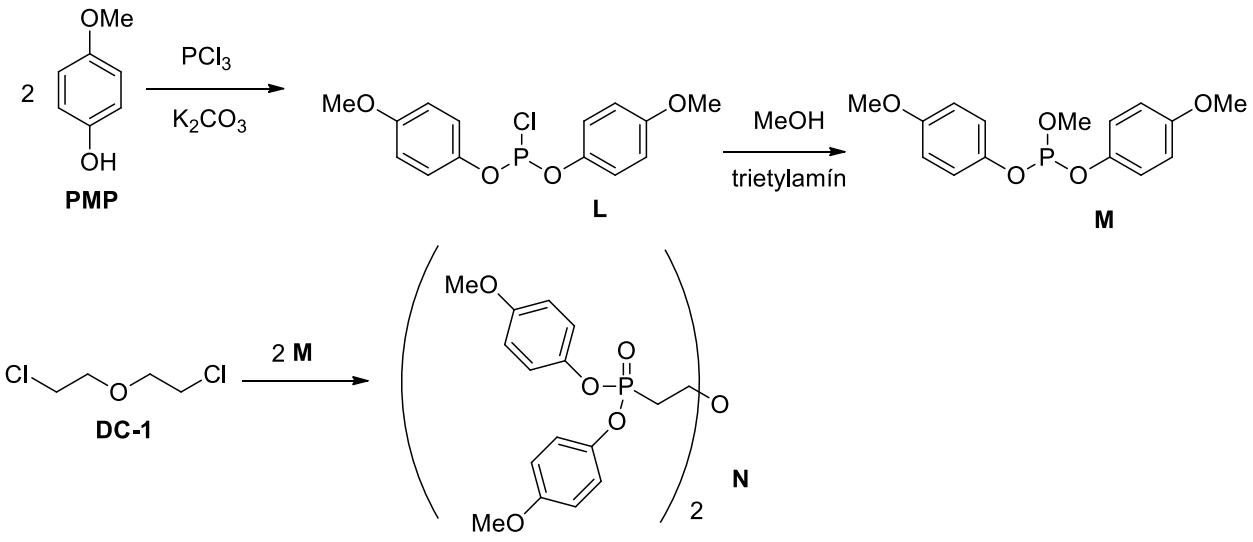
E, F – kyselina dusičná, kyselina sírová

G, H – Fe, HCl (alebo Pd/C, vodík)

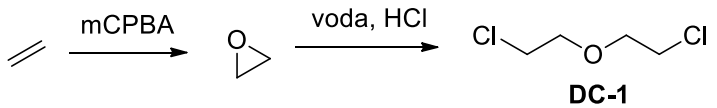
I, J – dusitan sodný (alebo iný dusitan), HCl

K – kyselina sírová

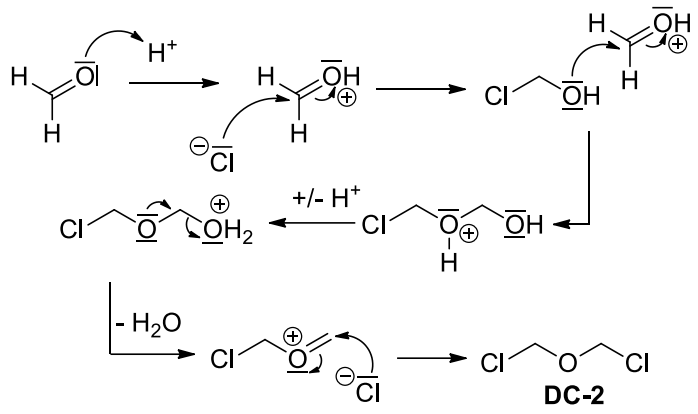
b) 3x2 pb



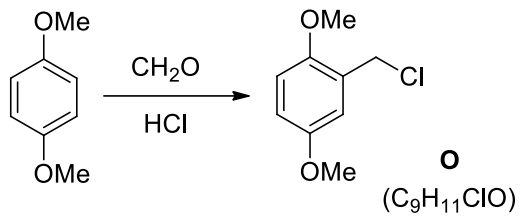
c) Napríklad (ale uznať aj iné uskutočniteľné syntézy) (2 pb):



d) 4 pb

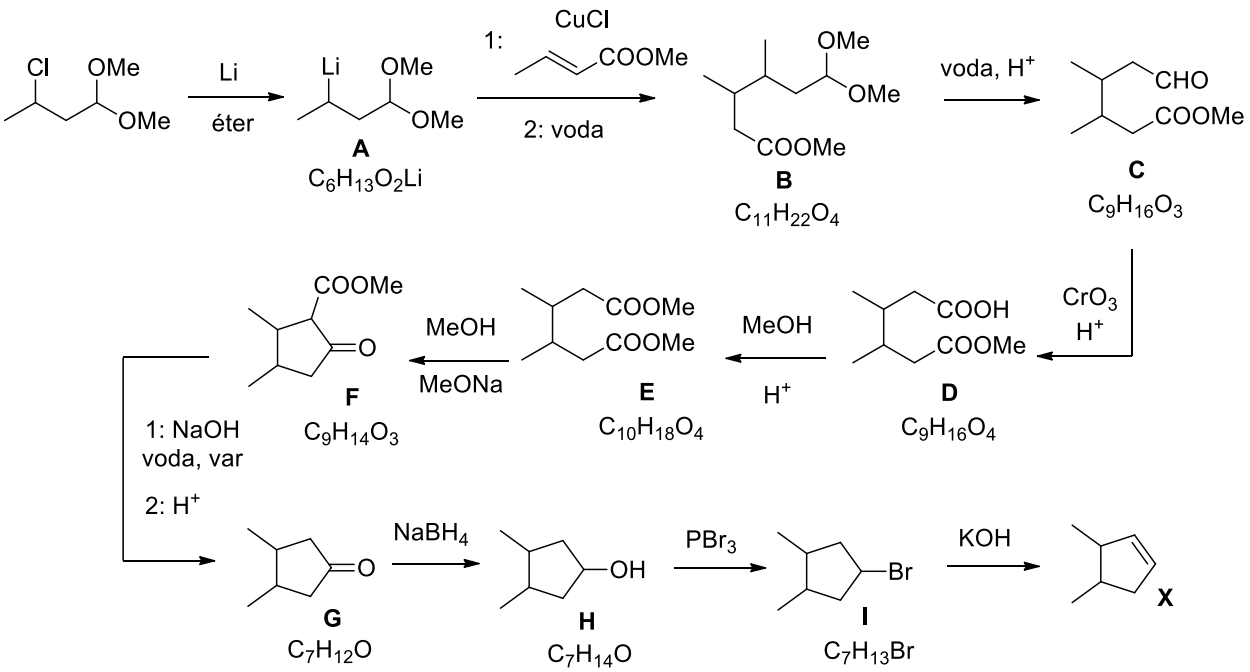


e) 2 pb



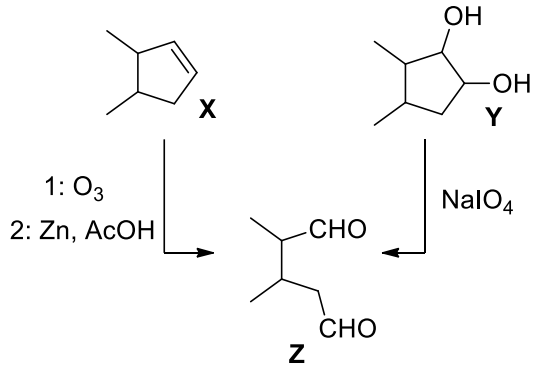
Úloha 2 (32 pb)

a) 9x2 pb

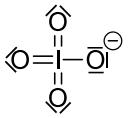


b) Manganistan draselný, NaOH (alebo KOH) 2+2 pb

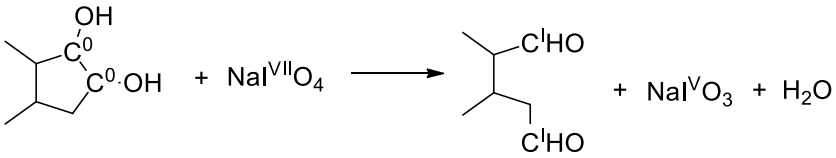
c) 2 pb



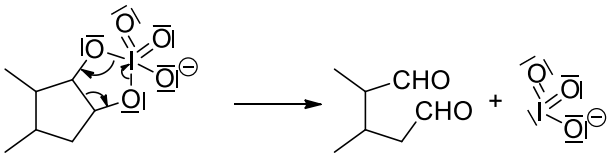
d) 2 pb



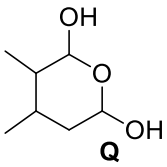
e) 2 pb



f) 2 pb



g) 2 pb

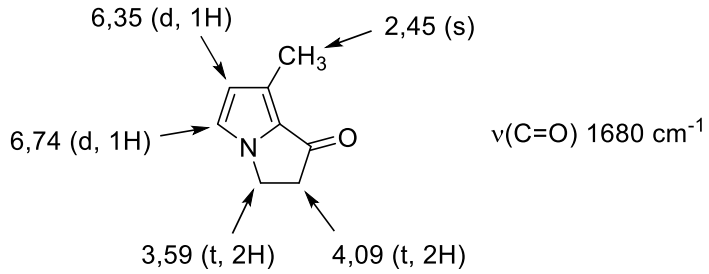


Úloha 3 (9 pb)

3 pb za štruktúru **3A**, menší počet pb za nejaké správne fragmenty, 5x1 pb za NMR signály a 1 pb za IČ.

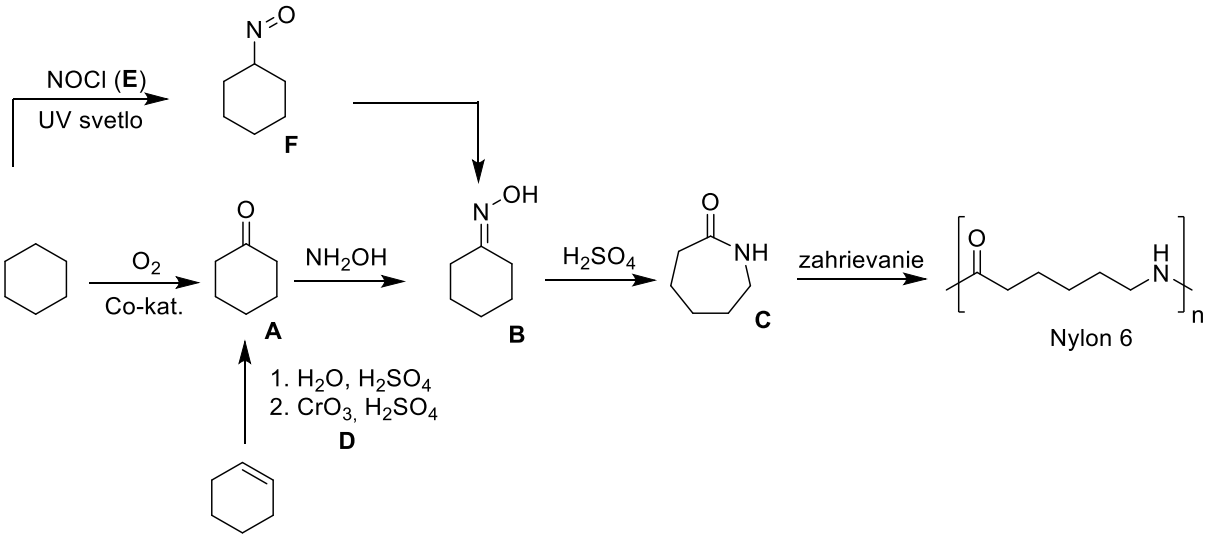
Prítomnosť ketónovej CO skupiny naznačuje pík v IČ, zároveň v NMR nie je charakteristický pík pre aldehydický CHO. Veľkosť alifatického kruhu vyplynie z 2 tripletov a singletu pre 3 H, pravdepodobne metylovú skupinu. V NMR sú ešte 2 vodíky v aromatickej oblasti. Vzhľadom na *m*/*z* vychádza sumárny vzorec C_8H_9NO a teda prikondenzované pyrolové jadro k cyklopentanónu. Možno postupovať podľa

spotrebovaných určených fragmentov: $CO+CH_2+CH_2+CH_3 = C_4H_7O$ a teda ostáva ešte C_4H_2N. Podľa chemického posunu je metylová skupina na C a nie na N. Z porovnania interakčných konštánt z pyrolu so zlúčeninou **3A** vychádza metylová skupina v polohe 3.

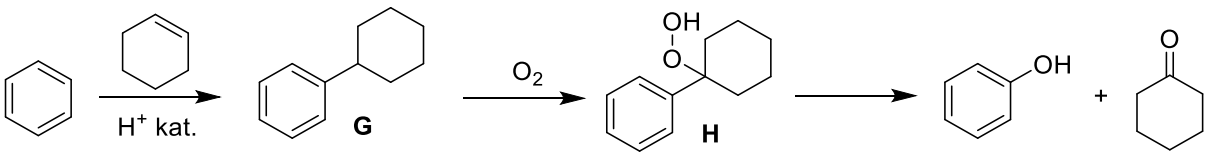


Úloha 4 (16 pb)

a) 6x2 pb za **A**-**F**



b) 2+2 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, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2021