

49. ročník
2012/2013

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

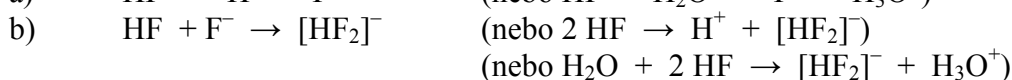
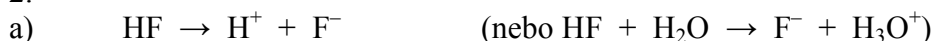
ŘEŠENÍ KONTROLNÍHO TESTU ŠKOLNÍHO KOLA

KONTROLNÍ TEST ŠKOLNÍHO KOLA (60 BODŮ)**ANORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Kyselina fluorovodíková versus fluorovodík****10 bodů**

1. Fluorovodík je za laboratorní teploty plyn, tvořený pouze molekulami HF. Fluorovodík se velmi dobře rozpouští ve vodě. Vzniklý roztok má kyselé vlastnosti a označujeme jej jako kyselinu fluorovodíkovou.

za jakékoliv správné vysvětlení 1 bod

2.

*za rovnici (a) 0,5 bodu, za rovnici (b) 2 body; celkem 2,5 bodu*

3. V roztoku kyseliny fluorovodíkové se ustanoví rovnováha $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, pro niž platí:

$$K_A = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$$

$$[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{HF}] = 0,1 - x \approx 0,1$$

$$K_A = \frac{x^2}{0,1}$$

$$x = 5,94 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

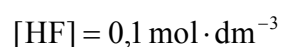
$$\text{pH} = 2,23$$

za jakýkoliv správný výpočet celkem 2,5 bodu

4. Zvýšená koncentrace fluoridových aniontů zvýší hodnotu pH roztoku, neboť dochází k jejich hydrolýze za vzniku hydroxidových aniontů.

za vysvětlení zvýšení pH roztoku 1 bod

Po přidavku fluoridu sodného do kyseliny fluorovodíkové se zvýší koncentrace fluoridových aniontů. Vzhledem k tomu, že v samotném roztoku kyseliny fluorovodíkové je jejich koncentrace velmi nízká, tak vliv fluoridových iontů pocházejících z HF zanedbáme a budeme uvažovat, že ve směsi je nyní koncentrace fluoridových aniontů rovna přidavku soli.



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_A \cdot [\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$$

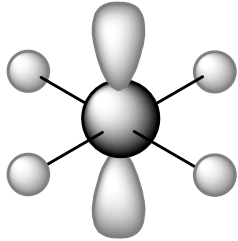
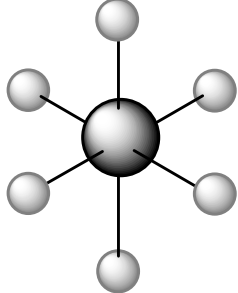
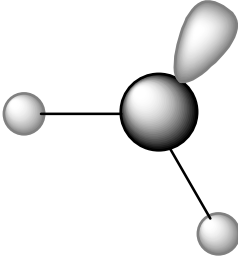
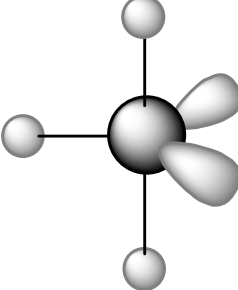
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{3,53 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 3,75$$

za výpočet molární koncentrace oxonia 2 body, za výpočet pH roztoku 1 bod; celkem 3 body
(uznat lze rovněž i jiné smysluplné řešení)

Úloha 2 Teorie VSEPR
6 bodů

	název	oxidační čísla	tvar částice	
XeF_4	fluorid xenoničitý	$\text{F}^{-1}, \text{Xe}^{\text{IV}}$		čtverec
$[\text{SiF}_6]^{2-}$	anion hexafluorokřemičitanový (lze uznat i novější název anion hexafluoridokřemičitanový)	$\text{F}^{-1}, \text{Si}^{\text{IV}}$		oktaedr
SnF_2	fluorid cínatý	$\text{F}^{-1}, \text{Sn}^{\text{II}}$		lomený
ClF_3	fluorid chloritý	$\text{F}^{-1}, \text{Cl}^{\text{III}}$		tvar písmene T

za každou správně vypracovanou částici 1,5 bodu (0,5 bodu za název + oxidační čísla
1 bod za tvar molekuly – nákres + pojmenování tvaru); celkem 6 bodů

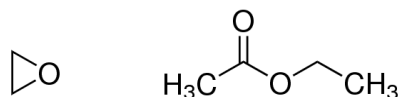
ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

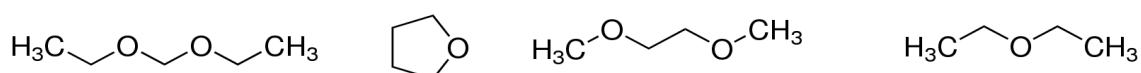
Úloha 1

3 body

Mezi látky nevhodné, které mohou s Grignardovým činidlem reagovat, patří následující sloučeniny:



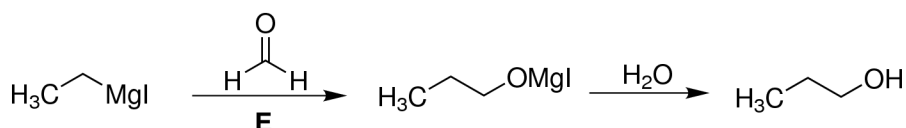
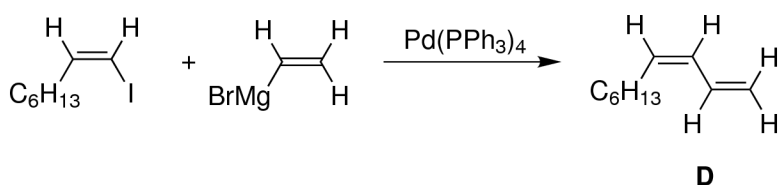
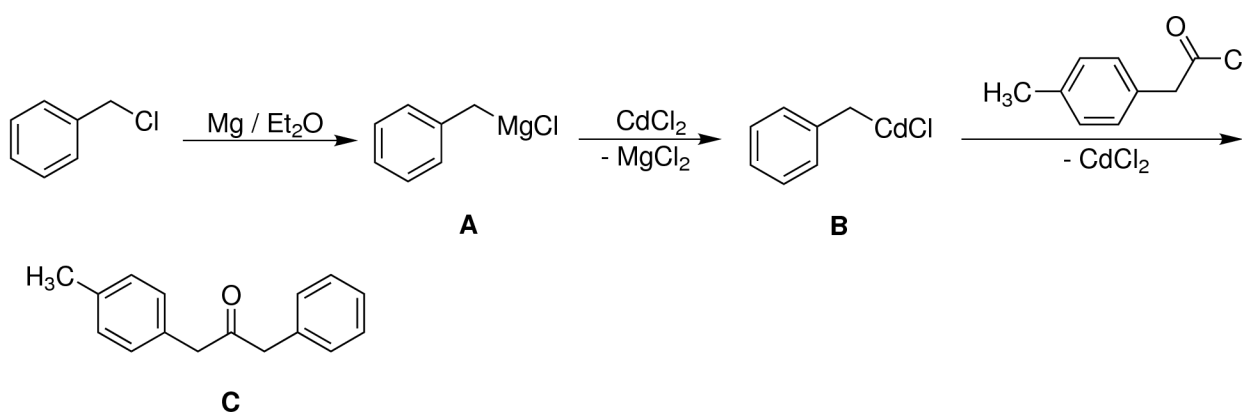
Naopak následující látky se užívají jako rozpouštědla pro přípravu Grignardových činidel:



za správné zařazení každé sloučeniny 0,5 bodu

Úloha 2

10 bodů

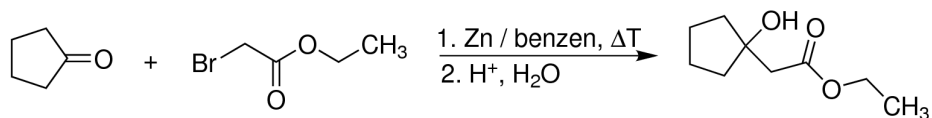


za každou správnou strukturu 2 body
Jako sloučeninu **B** můžeme také uznat dibenzylkadmium.

Úloha 3 Reaktivita sacharidů

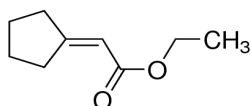
3 body

Produkt reakce:



za správnou strukturu produktu reakce 2 body

Produkt eliminace H₂O:



za správnou strukturu produktu eliminace H₂O 1 bod

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Chemické hodiny

12 bodů

1. Z údajů z tabulky je zřejmé, že při čtyřnásobném zředění peroxodisíranu dojde ke čtyřnásobnému nárůstu reakčního času. Při dvojnásobném zředění peroxodisíranu dojde ke vzrůstu reakčního času na dvojnásobek. Totéž platí pro roztok jodidu draselného. Z této úvahy lze implikovat, že uvedená reakce je prvního řádu vzhledem k oběma reaktantům a rychlostní rovnice proto zní:

$$v = k_{\text{exp}} \cdot c_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} \cdot c_{\text{KI}}$$

*za určení parciálního řádu reakce vzhledem ke každému z reaktantů 1 bod
za zapsání rychlostní rovnice 1 bod
celkem 2 body*

2. Počáteční rychlost je (pro malé změny koncentrace reaktantů v rychlostní rovnici) dána jako:

$$v_0 = -\frac{dc_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}}{dt} = -\frac{dc_{\text{KI}}}{3dt} = +\frac{dc_{\text{I}_3^-}}{dt} = -\frac{dc_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}{dt}$$

Právě úbytku koncentrace kyseliny askorbové při reakci využijeme, neboť její úbytek je mírou přírůstu koncentrace trijodidu. Pro dostatečně krátké časy a změny koncentrací lze pak tedy psát (pro koncentraci kyseliny askorbové 0,1/0,1 = 1 mM):

$$v_0 = \frac{\Delta c_{\text{I}_3^-}}{\Delta t} = -\frac{\Delta c_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}{\Delta t} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{5,1} = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

*za využití koncentrace kyseliny askorbové 0,5 bodu
za odvození vztahu pro počáteční rychlost 1 bod
za správný výsledek 0,5 bodu
celkem 2 body*

3. Ze znalosti počáteční rychlosti reakce lze experimentální rychlostní konstantu určit z experimentálně zjištěné rychlostní rovnice a za využití koncentrací v Tabulce 1:

$$v_0 = k_{\text{exp}} \cdot c_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} \cdot c_{\text{KI}} \rightarrow k_{\text{exp}} = \frac{v_0}{c_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} \cdot c_{\text{KI}}} = \frac{1,96 \cdot 10^{-4}}{0,400 \cdot 0,400} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

*za použití experimentální rychlostní rovnice a vyjádření rychlostní konstanty 1 bod
za správný výsledek včetně jednotek 0,5 bodu
celkem 1,5 bodu*

4. Změna koncentrace trijodidového aniontu je dle navrženého mechanismu:

$$\frac{dc_{\text{I}_3^-}}{dt} = k_4 \cdot c_{\text{I}_2} \cdot c_{\text{I}^-}$$

S využitím aproximace stacionárního stavu pro reaktivní intermediáty (I^+ , I_2 a $IS_2O_8^{3-}$) obdržíme:

$$\frac{dc_{I_2}}{dt} = k_3 \cdot c_{I^+} \cdot c_{I^-} - k_4 \cdot c_{I_2} \cdot c_{I^-} = 0 \Rightarrow c_{I_2} = \frac{k_3 \cdot c_{I^+} \cdot c_{I^-}}{k_4 \cdot c_{I^-}} = \frac{k_3}{k_4} \cdot c_{I^+}$$

Dosazením stacionárních koncentrací I^+ , I_2 a $IS_2O_8^{3-}$ do vztahu pro rychlost vzniku trijodidu:

$$\frac{dc_{I_3^-}}{dt} = k_1 \cdot c_{I^-} \cdot c_{S_2O_8^{2-}}$$

Tato rovnice je formálně shodná s experimentálně zjištěnou rychlostní rovnicí.

*za rovnici časového přírůstku koncentrace trijodidu 0,5 bodu
za rovnice časových vývoju koncentrací reaktivních intermediátů po 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu
za vyjádření stacionární koncentrace intermediátů po 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu
za vyjádření rychlosti přírůstku koncentrace trijodidu pomocí koncentrace reaktantů 2 body
za konstatování shody s experimentem 0,5 bodu
celkem 6 bodů*

5. Experimentální rychlostní konstanta je rovna navržené konstantě prvního kroku mechanismu. Tedy $k_{exp} = k_1$.

za vztah mezi experimentální a navrženými rychlostními konstantami 0,5 bodu

Úloha 2 Středoškolské pravidlo a aktivační energie

4 body

1. Vzrůst rychlosti reakce je dán vzrůstem rychlostní konstanty reakce. Pro rychlostní konstantu platí Arrheniův vztah. Pro dvojnásobné zrychlení reakce lze psát:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$k(T + \Delta T) = 2k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R(T+\Delta T)}}$$

Podělením těchto dvou rovnic a vyjádřením aktivační energie obdržíme příslušný vztah pro výpočet, do kterého dosadíme $T = 298 \text{ K}$ a $\Delta T = 10 \text{ K}$.

$$\frac{k(T)}{2k(T)} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{R(T+\Delta T)}\right)} \rightarrow E_a = \frac{\ln 2}{\frac{1}{RT} - \frac{1}{R(T+\Delta T)}}$$

$$E_a = \frac{\ln 2}{\frac{1}{8,314 \cdot 298} - \frac{1}{8,314 \cdot (298 + 10)}} = 52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Středoškolské pravidlo tedy platí pro reakce s aktivační energií $52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

za správný postup výpočtu aktivační energie 1,5 bodu

za správný výsledek 0,5 bodu

celkem 2 body

2. Využijeme opět Arrheniův vztah, tentokrát se zavedenou změnou aktivační energie ΔE_a :

$$\frac{k(E_a)}{k(E_a - \Delta E_a)} = \frac{k(E_a)}{2k(E_a)} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a - \Delta E_a}{RT}\right)} \rightarrow \Delta E_a = RT \ln 2$$

Dosazením obdržíme:

$$\Delta E_a = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 2 = 1,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pro dvojnásobné zrychlení reakce je třeba snížit aktivační energii o $1,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

za správný postup výpočtu změny aktivační energie 1,5 bodu

za správný výsledek 0,5 bodu

celkem 2 body

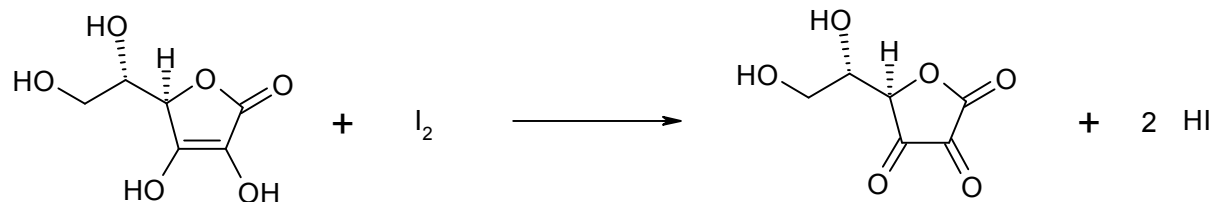
BIOCHEMIE

12 BODŮ

Úloha 1

8 bodů

1.



2 body

2. 14,2 mL 0,001 M I₂ odpovídá 14,2 μmol jódu, tj. při stechiometrii 1:1 14,2 μmol k. askorbové na 50 g jablek, na 100 g 100/50 · 14,2 μmol = 28,4 μmol = 0,0284 mmol.
0,0284 mmol · 176,12 mg/mmol = **5,0 mg/100 g**

4 body

3. 60 / 5,0 · 100 g = **1200 g (1,2 kg)**

2 body

Úloha 2 Elektronový transportní řetězec a spotřeba kyslíku

4 body

- Kataláza rozkládá (disproporcionuje) peroxid vodíku na kyslík a vodu, peroxidáza katalyzuje oxidaci jiného substrátu peroxidem vodíku.
1 bod
- Žádný, oxidáza oxiduje jeden substrát a redukuje druhý, takže vůči druhému substrátu je reduk-tázou, a pro zpětnou reakci naopak.
1 bod
- Žádný, je to jen jiné pojmenování – podle mechanismu (peroxididismutáza) nebo podle vnějšího projevu (kataláza).
1 bod
- V peroxidáze se během funkce mění oxidační stupeň hemově vázaného železa, kdežto hemo-globin během přenosu kyslíku koordinací nemění oxidační stupeň hemově vázaného železa (stále Fe²⁺).

1 bod