



**59. ročník**

**2022/2023**

**NÁRODNÍ KOLO**

**Kategorie E**

---

**Teoretická část – Řešení**

**ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****12 BODŮ**

Vážení kolegové, vzhledem k letošnímu charakteru anorganické části kategorie E, kdy na sebe úlohy poměrně silně navazují jsme se rozhodli umožnit studentům **získat od dozoru správnou odpověď v klíčových místech** olympiády. Žádáme vás o poučení řešitelů před započítáním práce:

„Úlohy národního kola anorganické chemie vykazují opět silnou návaznost, a tedy vysokou šanci na propagační chybu. Z toho důvodu se v zadání **nachází 6 „záchytných bodů“**, označené červeným pětiúhelníkem s bílým číslem. Odpovědi či výpočty jsou nezbytné k dalšímu pokračování, a ačkoliv by měly být poměrně lehce určitelné, je možnost na ně získat od dozoru správnou odpověď **za penalizaci 1 bodu** v rámci dané úlohy (nikoliv podúlohy). Zdůrazňujeme, že **u posledního „záchytného bodu“** získáváte krom výsledku **i výpočetní vztah**. I přes penalizační body platí, že **není možné z úloh 1, 2, 3 v anorganické části získat méně než 0 bodů!** V případě zájmu o sdělení správného řešení se **přihlaste doзору zvednutím ruky a sdělte číslo záchytného bodu.**“

Před vlastním zahájením teoretického testu žádáme zadávající/dozor o **přípravu alespoň tří preventivních papírků pro každý „záchytný bod“** s následujícím textem:

<b>1</b> látka A <b>kyselina sírová, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>2</b> látka C <b>fluorovodík, HF</b>	<b>3</b> látka D <b>voda, H<sub>2</sub>O</b>
<b>4</b> látka E <b>hexafluorokřemičitá kyselina, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>	<b>5</b> látka G <b>oxid sírový, SO<sub>3</sub></b>	<b>6</b> $w(G) = w(A) \cdot \frac{M(G)}{M(A)} = 0,792$

**Instrukce pro sdělování záchytného bodu:**

Po zjištění žádosti studenta o prozrazení „záchytného bodu“ **dozor zakroužkuje řešiteli v pracovním listu náležitě červený pětiúhelník a přinese mu číselně odpovídající papírek.**

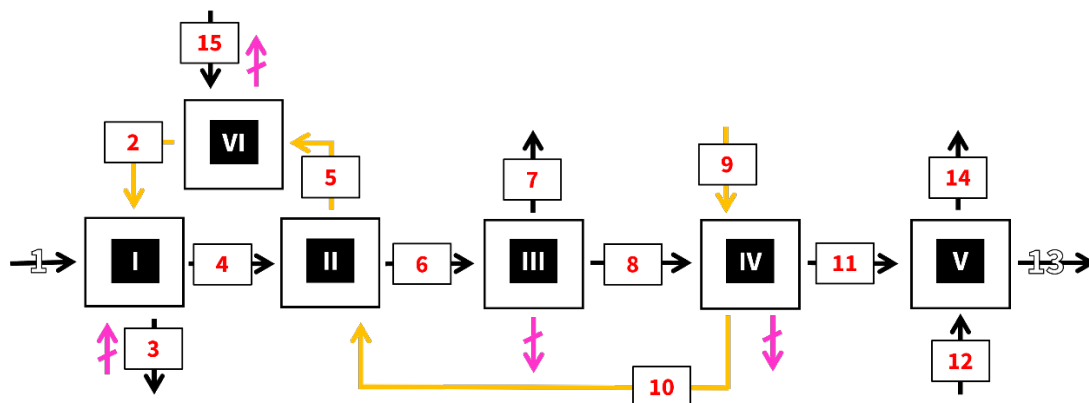
**Opravování s využitím záchytného bodu:**

Pokud student využil záchytného bodu, **zda danou odpověď se mu nepřidávají žádné body** (ačkoliv došlo k přepisu do řešení) a za danou úlohu se mu ze získaného množství **bodů odečítá 1 bod až do minima 0 bodů.**

**Úloha 1 Ta méně známá halogenovodíková**

**5 bodů**

**1) Schéma:**



*Za zcela správné schéma 1,25 bodu.  
Za každou chybu/nepřesnost/chybějící údaj odečíst 0,10 bodu.*

**Celkem maximálně 1,25 bodu.**

**2) Mineralogický název:** fluorit nebo kazivec

**Za správný název 0,20 bodu.**

**3) Identifikace sloučenin:**

- Kyselina **A** – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kyselina sírová
- Látka **B** – CaSO<sub>4</sub>, síran vápenatý
- Látka **C** – HF, fluorovodík
- Látka **D** – H<sub>2</sub>O, voda
- Látka **E** – H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, hexafluorokřemičitá kyselina
- Látka **F** – SiO<sub>2</sub>, oxid křemičitý
- Látka **G** – SO<sub>3</sub>, oxid sírový

*Za správnou identifikaci každé sloučeniny včetně vzorce a názvu 0,10 bodu.*

**Celkem 0,70 bodu.**

**4) Rovnice:** CaF<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → CaSO<sub>4</sub> + 2 HF

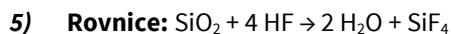
**Důvod oddělení:** vzniklý fluorovodík je důvodu přísně bezvodých podmínek v plynném skupenství

**Obdobná separační metoda:** sedimentace (usazování)

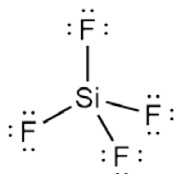
**Stupeň hydratace látky B:** anhydrát

*Za zcela správnou rovnici 0,20 bodu.  
Za každou správnou odpověď 0,20 bodu.*

**Celkem 0,80 bodu.**



**Elektronový vzorec:**



**Odůvodnění cesty:** Fluorid křemičitý je za podmínek v reaktoru plynná látka.

*Za správně napsanou a vyčíslenou rovnicí 0,20 bodu.*

*Za správný elektronový vzorec 0,20 bodu.*

*Za správné odůvodnění 0,20 bodu.*

**Celkem 0,60 bodu.**

6) **Abnormalita:** vyšší bod varu

**Důvod:** vodíkové vazby

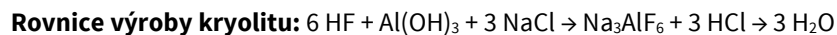
**Obdobná sloučenina:** voda, sulfan, amoniak

*Za správně určení abnormality 0,15 bodu.*

*Za správné odůvodnění 0,15 bodu.*

*Za uvedení aspoň jednoho příkladu 0,15 bodu.*

**Celkem 0,45 bodu.**



*Za každou správně sestavenou rovnicí 0,20 bodu.*

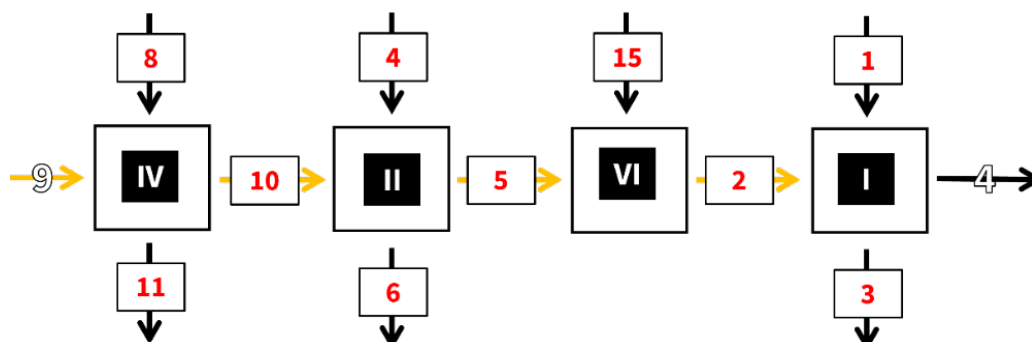
*Za každou správně vyčíslenou rovnicí 0,30 bodu.*

**Celkem 1,00 bodu.**

## Úloha 2 Šetříme kyselinou!

5 bodů

### 1) Schéma větve kyseliny:



Za správné dokončení schématu 0,50 bodu.

Za každou jednotkovou chybu/chybějící údaj odečíst 0,10 bodu.

**Celkem 0,50 bodu.**

### 2) Jednotková operace: absorpce

**Za určení procesu 0,30 bodu.**

### 3) Odůvodnění: Je třeba znát potřebné množství oxidu sírového přidávaném v uzlu VI.

**Za smysluplné odůvodnění 0,20 bodu.**

V navazujících úlohách se užívají:  $M(\mathbf{A} = \text{H}_2\text{SO}_4) = 97,1 \text{ g mol}^{-1}$  a  $M(\mathbf{G} = \text{SO}_3) = 80,075 \text{ g mol}^{-1}$

### 4) Hmotnostní zlomek $\text{SO}_3$ v $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$w(\mathbf{G}) = w(\mathbf{A}) \cdot \frac{M(\mathbf{G})}{M(\mathbf{A})} = 0,96 \cdot \frac{80,075 \text{ g mol}^{-1}}{97,1 \text{ g mol}^{-1}} = 0,792 = 79,2 \%$$

Za správný postup výpočtu 0,80 bodu.

Za numerický správný výsledek 0,20 bodu.

**Celkem 1,00 bodu.**

### 5) Výpočty:

Složení u proudu kyseliny 10 určíme opět na základě zákona zachování hmoty, kdy do něj přejde vše krom inertních forem.

$$\dot{m}_{10}(\mathbf{C}) = \dot{m}_8 \cdot w_8(\mathbf{C}) = 23 \cdot 0,143 = 3,29 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}_{10}(\mathbf{G}) = \dot{m}_9 \cdot w_9(\mathbf{G}) = 80 \cdot 0,792 = 63,36 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}_{10}(\mathbf{D}) = \dot{m}_9 \cdot (1 - w_9(\mathbf{G})) = 80 \cdot (1 - 0,792) = 16,64 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}_{10} = \dot{m}_6(\mathbf{C}) + \dot{m}_{10}(\mathbf{G}) + \dot{m}_{10}(\mathbf{D}) = 83,29 \text{ kg h}^{-1}$$

$$w_{10}(\mathbf{G}) = \frac{\dot{m}_{10}(\mathbf{G})}{\dot{m}_{10}} = \frac{63,36 \text{ kg h}^{-1}}{83,29 \text{ kg h}^{-1}} = 76,07 \%$$

$$w_{10}(\mathbf{C}) = \frac{\dot{m}_{10}(\mathbf{C})}{\dot{m}_{10}} = \frac{3,29 \text{ kg h}^{-1}}{83,29 \text{ kg h}^{-1}} = 3,95 \%$$

Za správný postup výpočtu 0,70 bodu.

Za numericky každý numericky správný výsledek 0,10 bodu.

**Celkem 1,00 bodu.**

### 6) Výpočty proudu 5:

Řešení opět přes bilancování jednotlivých složek s využitím znalostí z **proudu 10**.

$$\dot{m}_5(\mathbf{B}) = \dot{m}_4 \cdot w_4(\mathbf{G}) = 1,180 \text{ kg min}^{-1} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{hod}} \cdot 0,037 = 2,62 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}_5(\mathbf{D}) = \dot{m}_4 \cdot w_4(\mathbf{D}) + \dot{m}_{10}(\mathbf{D}) = 1,180 \text{ kg min}^{-1} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{hod}} + 16,64 \text{ kg h}^{-1} = 24,5 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_5(\mathbf{B}) + \dot{m}_5(\mathbf{D}) + \dot{m}_{10}(\mathbf{G}) = 2,62 + 24,5 + 63,36 = 90,2 \text{ kg h}^{-1}$$

$$w_5(\mathbf{G}) = \frac{\dot{m}_{10}(\mathbf{G})}{\dot{m}_5} = \frac{63,36 \text{ kg h}^{-1}}{90,2 \text{ kg h}^{-1}} = 70,2 \%$$

$$w_5(\mathbf{A}) = w_5(\mathbf{G}) \cdot \frac{M(\mathbf{A})}{M(\mathbf{G})} = 70,2 \% \cdot \frac{97,1 \text{ g mol}^{-1}}{80,057 \text{ g mol}^{-1}} = 85,14 \%$$

Za správný postup výpočtu 0,80 bodu.

Za každý numericky správný výsledek 0,10 bodu.

**Celkem 1,00 bodu.**

### 7) Výpočty:

Na základě předchozích dat počítáme z definice hmotnostního zlomku.

$$w_{15}(\mathbf{G}) = w_{15}(\mathbf{A}) \cdot \frac{M(\mathbf{G})}{M(\mathbf{A})} = 0,99 \cdot \frac{80,057 \text{ g mol}^{-1}}{97,1 \text{ g mol}^{-1}} = 0,816$$

$$\dot{m}_{15}(\mathbf{G}) = \frac{w_{15}(\mathbf{G}) \cdot \dot{m}_5 - \dot{m}_5(\mathbf{G})}{1 - w_{15}(\mathbf{G})} = \frac{0,816 \cdot 90 \text{ kg h}^{-1} - 60 \text{ kg h}^{-1}}{1 - 0,816} = 73,04 \text{ kg h}^{-1}$$

Za správný postup výpočtu 0,90 bodu.

Za numericky správný výsledek 0,10 bodu.

**Celkem 1,00 bodu.**

**Úloha 3 Fluor**

**2 body**

1) **Poloreakce na anodě:**  $2 \text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{e}^-$

**Poloreakce na katodě:**  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (redukce draslíku je energeticky nemožná).

*Za každou správnou rovnici pro každou elektrodu 0,20 bodu.  
Při prohození elektrod udělit celkem pouze 0,10 bodu.*

**Celkem 0,40 bodu.**

2) **Rozklad fluoridu kobaltitého:**  $2 \text{CoF}_3 \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{CoF}_2$

**Rozklad fluoridu manganitého:**  $2 \text{MnF}_3 \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{MnF}_2$

**Rozklad fluoridu ceričitého:**  $2 \text{CeF}_4 \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{CeF}_3$

*Za každou správně zapsanou a vyčíslenou rovnici 0,10 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

3) **Rovnice:**  $10 \text{HF} + 2 \text{KF} + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{KMnF}_6 + 3 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

$2 \text{KMnF}_6 + 4 \text{SbF}_5 \rightarrow \text{F}_2 + 4 \text{KSbF}_6 + 2 \text{MnF}_3$

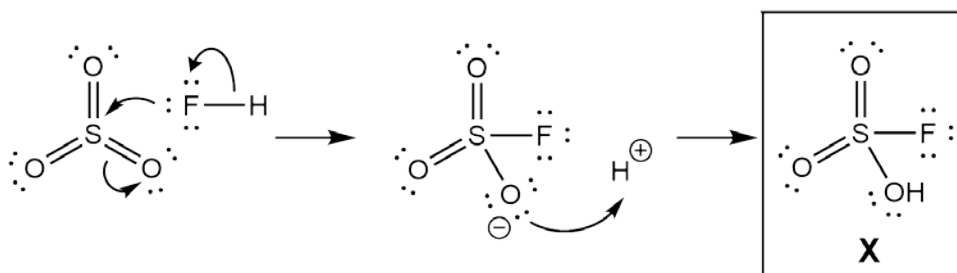
*Za každou správně zapsanou a vyčíslenou rovnici 0,20 bodu.*

**Celkem 0,40 bodu.**

4) **Rovnice:**  $2 \text{F}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HF} + \text{O}_2$

*Za správně zapsanou a vyčíslenou rovnici 0,20 bodu.*

5) **Mechanismus:**



*Za zcela správný mechanismus 0,40 bodu.  
Za každou chybu odečíst 0,10 bodu.*

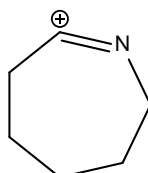
**Celkem 0,40 bodu.**

6) **Rovnice:**  $\text{NaClO}_4 + 2 \text{HSO}_3\text{F} \rightarrow \text{ClO}_3\text{F} + \text{NaF} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

**Počet vyměněných elektronů: 0**

*Za správně zapsanou a vyčíslenou rovnici 0,20 bodu.  
Za správný počet elektronů 0,10 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

**ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****12 BODŮ****Úloha 1 Vaříme ve stopách Wichterleho****4 body****1) Struktura B:**

Podle reakčního schématu a dalších indicií odhadneme výše znázorněnou strukturu sedmičlenného heterocyklu s kladným nábojem lokalizovaným na dvojné vazbě  $-C=N-$ . Podobné struktury jsou velmi reaktivní, čehož využíváme pro další kroky syntézy.

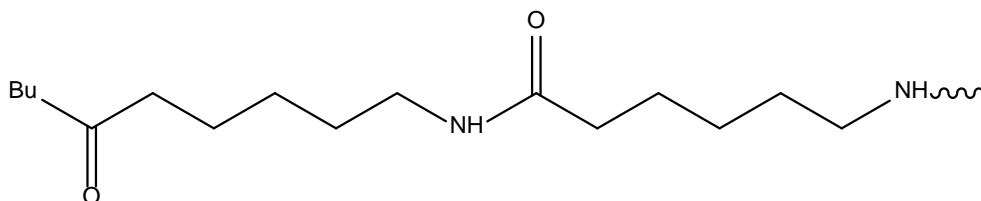
**Celkem 0,75 bodu** ( $-0,25$  bodu za chybějící nebo nesprávné umístění kladného náboje).

**2) e), b)**

Obecně je možné zvolit dvě z nabízených možností. Amidové ionty i karbanionty jsou schopny přímé adice na karbonylový uhlík, čímž se cyklus aktivuje pro otevření a pro růst polymeru.

*Za jednu z vybraných správných možností maximálně 0,25 bodu.*

**Celkem 0,25 bodu.**

**3) Struktura:**

Polymer roste analogicky k řetězcové polymeraci. Vhodný iniciátor (například karbanion) otevře první kaprolaktamový kruh, a uvolní tak  $-NH-$  skupinu na konci vzniklého řetězce. Ta pak slouží jako nový iniciátor, jak naznačujeme výše.

**Za vhodné znázornění celkem 0,50 bodu.**

**4) Návrh syntézy:** Nejvýhodnější cestou je malonesterová syntéza vycházející z působení **dialkylmalonátu** na **5-brompentan-1-ol** v **bazickém prostředí alkoxidového iontu**. Kondenzační reakce je následována **dekarboxylací za tepla v kyselém prostředí**.

*Za každý vhodný prekursor 0,50 bodu.*

*Za přiřazení reakčních podmínek po 0,25 bodu.*

**Celkem 1,50 bodu.**



- 5) **Vliv na rychlost a zdůvodnění:** Zvolená isotopová značka rychlost degradace výsledného polymeru *prakticky nijak neovlivňuje*. Podstatou rozkladu je hydrolýza, které se účastní karboxylový uhlík a reziduum hydroxylové skupiny. Naznačené atomy deuteria do ní nijak nevstupují, a slouží tak pouze jako marker.

**Za správně zdůvodněnou odpověď celkem 1,00 bodu.**

## Úloha 2 Dovařili jsme?

3,5 bodu

### 1) Neznámá molekula: $\text{NH}_2\text{OH}$ , případně $\text{NH}_3\text{OH}^+$

Hledaným reaktantem je hydroxylamin, jak lze usoudit ze stechiometrie, respektive známého průběhu adice na karbonylovou skupinu.

*Za vyhovující vzorec nebo název 1,00 bodu.*

### 2) A ( $\gg 3000 \text{ cm}^{-1}$ ): oximová skupina (lze uznat N–H, C=N–H, případně C=N)

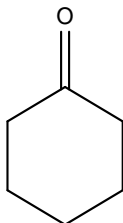
**X** ( $1700\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ ): C=O skupina

Porovnáním obou absorpčních IR spekter můžeme usoudit, že absorpční pás při  $\gg 3000 \text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně odpovídá vibraci(ím) **oximové skupiny**. Ve spektrech neznámé látky **X** chybí, přibyl však výrazný pás při zmíněných  $1700\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ , pravděpodobně provázený svrchním přechodem u přibližně dvojnásobného vlnočtu. Protože ve spektru nepozorujeme další strukturní motivy, můžeme pohodlně usoudit na **C=O skupinu**, nejspíše na keton.

*Za identifikaci každé funkční skupiny 0,50 bodu.*

**Celkem 1,00 bodu.**

### 3) Struktura X:



Popsaným vlastnostem odpovídá cyklohexanon, tedy výchozí látka pro zkoumanou adici na karbonyl. Jeho oxim se skutečně stáním ve vodném roztoku rozkládá zpět na výchozí látku, což společně s rovnovážným charakterem reakce syntézu komplikuje.

*Za správnou strukturu 0,50 bodu.*

### 4) Podmínky zamezující rozkladu: Podmínky je nutné volit tak, aby produkt syntézy přicházel do co nejmenšího kontaktu s vodou. Nabízí se tak například vybavit **nevodné polární rozpouštědlo sušidly nebo molekulárními sítí**, případně **oddestilovávat vyvíjenou vodu v Deanově-Starkově aparatuře**. Úplnou odpověď je *jakákoliv* z výše uvedených možností nebo opodstatnitelná alternativa.

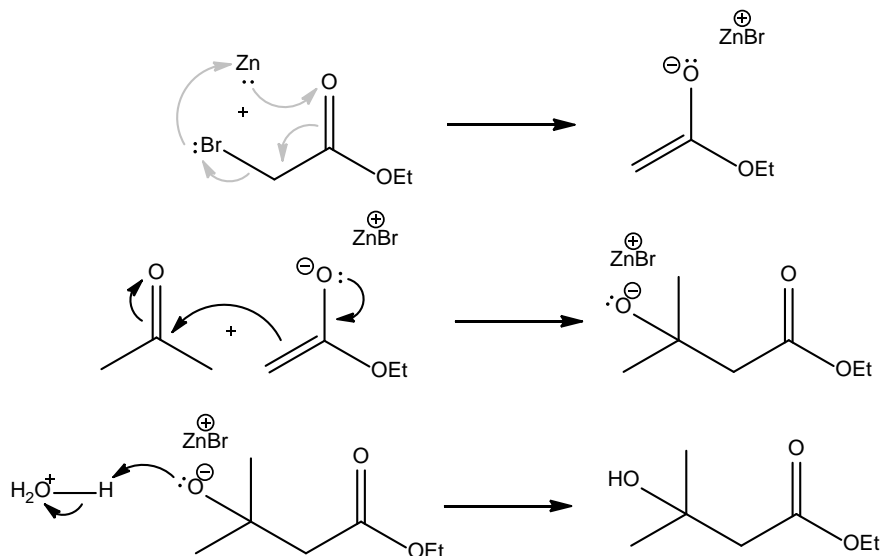
*Za každý opodstatnitelný návrh nejvýše 0,50 bodu.*

**Celkem 1,00 bodu.**

## Úloha 3 Reformatského syntéza

4,5 bodu

## 1) Doplnění mechanismu:



Popsaný mechanismus Reformatského syntézy zahrnuje přímou adici připraveného enolátu na karbonyl (podobnou klíčovému kroku aldolové kondenzace) a následnou neutralizaci vzniklé alkoxydové skupiny.

Za každou šipku 0,25 bodu.

**Celkem 1,25 bodu.**

## 2) Návrh syntézy:

Sloučenina je aduktem na **cyklohexanon**, který byl po reakci s Reformatského intermediátem zpracován v **kyselém prostředí**. Zmíněný intermediát předpřipravíme působením **zinku** na **ethyl-2-bromacetát** ve vhodném rozpouštědle (například  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nebo  $\text{Et}_2\text{O}$ , *není* předmětem hodnocení). Alternativně lze přímo uvést správnou strukturu meziprojektu.

Za vyhovující prekursorů 2× 0,50 bodu, za popis reakčních podmínek 0,50 bodu.

**Celkem 1,50 bodu.**

## 3) Činidla a reakční podmínky:

A	B	C	D
$\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4\dots$	DIBAH	Cr(VI) – PCC, PDC, $\text{CrO}_3$	$\text{EtO}^-/\text{EtOH}$
NEBO	NEBO		
$\text{EtO}^-/\text{EtOH}$	1. $\text{LiAlH}_4$ 2. Cr(VI) – PCC, PDC, $\text{CrO}_3/\text{Py}$ , $\text{H}_3\text{O}^+$		

Podstatou prvního kroku je formální dehydratace, kterou lze dobře provést v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , případně reakcí typu  $\text{E1}_{\text{cb}}$ . Dvě následující reakce zahrnují převody oxidačních stupňů derivátů a

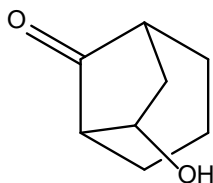
prekursorů karbonylu, se kterými jsme se už seznámili. Konečně posledním krokem je běžná enolizace v bazickém prostředí, která přechází aldolové reakci.

Body je nutné udělit za *libovolný zvýrazněný* správný postup nebo postížení alternativ naznačených v textu výše.

*Za každé správné podmínky 0,25 bodu.*

**Celkem 1,00 bod.**

**4) Struktura P:**



Bicyklická struktura je produktem složitější intramolekulární aldolové reakce, jakou jsme naznačili v krajském kole. Za správnou odpověď lze uznat i produkt formální aldolové kondenzace, přestože sterická sloučenina nemusí být pro dvojnou vazbu plně příznivá.

**Za vyhovující strukturu (-0,25 bodu za nesprávně umístěnou OH skupinu nebo dvojnou vazbu) 0,75 bodu.**

## FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

## Úloha 1 Rozklad oxidu dusičného podruhé

5 bodů

## 1) Výpočet:

Střední doba života je čas, za který klesne počáteční tlak  $\text{N}_2\text{O}_5$  na  $1/e$ -násobek:

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2\text{O}_5) &= p_0 e^{-kt} \\ \frac{1}{e} p_0 &= p_0 e^{-k\tau} \\ -1 &= -k\tau \\ \tau &= \frac{1}{k} \end{aligned}$$

Dosaďme:

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 2083,3 \text{ s} = 34,7 \text{ min}$$

**Střední doba života:** 34,7 min

*Za správný postup 0,75 bodu.*

*Za číselný výsledek 0,25 bodu.*

**Celkem 1,00 bodu.**

## 2) Vysvětlení:

Reakční rychlost závisí na parciálním tlaku oxidu dusičného lineárně (grafem je přímka procházející počátkem), na parciálním tlaku kyslíku nezávisí (grafem je přímka rovnoběžná s vodorovnou osou). Parciální tlak oxidu dusičného s časem exponenciálně klesá, parciální tlak oxidu dusičitého s časem roste a limitně se blíží dvojnásobku počátečního tlaku. Logaritmus parciálního tlaku oxidu dusičného s časem lineárně klesá.

**Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku oxidu dusičného:** Obrázek E

**Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku:** Obrázek B

**Závislost parciálního tlaku oxidu dusičného na čas:** Obrázek F

**Závislost parciálního tlaku oxidu dusičitého na čas:** Obrázek A

**Závislost logaritmu parciálního tlaku oxidu dusičného na čas:** Obrázek D

**Za zcela správné přiřazení 2,00 body** (při jedné chybě udělit 0,75 bodu, při dvou chybách udělit 0,25 bodu).

## 3) Odvození:

Uplatněním aproximace stacionárního stavu postupně pro částice  $\text{NO}_3$  a  $\text{NO}$  dostáváme rovnice:

$$\begin{aligned} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] &= k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \\ k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] &= k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

Stacionární koncentrace obou částic jsou tedy

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]},$$

$$[\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]}.$$

Definujme reakční rychlost jako rychlost úbytku  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Platí pak

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5].$$

Dosazením stacionárních koncentrací částic  $\text{NO}_3$  a  $\text{NO}$  získáváme

$$v = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - \frac{k_{-1}[\text{NO}_2]k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5](k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]} +$$

$$+ \frac{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2}[\text{N}_2\text{O}_5] + \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]k_2[\text{NO}_2]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]} =$$

$$= \left( k_1 - \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} \right) [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5].$$

Získáváme tedy shodu s experimentálním pozorováním (reakce je prvního řádu vůči  $\text{N}_2\text{O}_5$ ). Experimentální rychlostní konstanta má tvar

$$k_{\text{exp}} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

**Mechanismus je/není v souladu s experimentální rychlostní rovnicí.**

**Za správnou odpověď a zdůvodnění 2,00 bodu.**

**Úloha 2 Výroba polyvinylchloridu radikálovou polymerizací****6 bodů****1) Výpočet:**Vypočtěme parametr  $p$  odpovídající danému početně střednímu polymerizačnímu stupni:

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{1-p}$$

$$p = 1 - \frac{1}{\langle X \rangle_n} = 1 - \frac{1}{880} \approx 0,99887$$

Index polydisperzity je tedy:

$$I_n = 1 + p = 1,99887.$$

**Index polydisperzity:** 1,99887.

*Za správný postup 1,00 bodu.  
Za správný číselný výsledek 0,50 bodu.*

**Celkem 1,50 bodu.****2) Výpočet:**

Pro Schulzovu–Zimmovu distribuční funkci platí

$$\langle X \rangle_n = \frac{2}{1-p}, \langle X \rangle_w = \frac{3}{1-p}.$$

Index polydisperzity je proto nezávisle na hodnotě parametru  $p$  roven

$$I_n = \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n} = \frac{\frac{3}{1-p}}{\frac{2}{1-p}} = \frac{3}{2}.$$

**Index polydisperzity:** 1,5.

*Za správný postup 1,00 bodu.  
Za správný číselný výsledek 0,50 bodu.*

**Celkem 1,50 bodu.****3) Funkci  $f_n(X)$  pro případ čistě rekombinační terminace popisuje modrá křivka.****Funkci  $f_n(X)$  pro případ čistě disproporcionační terminace popisuje červená křivka.*****Za obě správné odpovědi (dílčí body se neudělují) 0,50 bodu.*****4) Výpočet:**Početně střední molární hmotnost je součinem početně středního polymerizačního stupně a molární hmotnosti monomerní jednotky polyvinylchloridu ( $62,498 \text{ g mol}^{-1}$ )

$$\langle M \rangle_n = \langle X \rangle_n M_U = 880 \cdot 62,498 \text{ g mol}^{-1} = 54\,998,24 \text{ g mol}^{-1}$$

Hmotnostně střední molární hmotnost získáme vynásobením této hodnoty indexem polydisperzity:

$$\langle M \rangle_w = I_n \langle M \rangle_n = 1,3 \cdot 54\,998,24 \text{ g mol}^{-1} = 71\,497,7 \text{ g mol}^{-1}.$$

**Počtetně střední molární hmotnost:** 54 998,24 g mol<sup>-1</sup>

**Hmotnostně střední molární hmotnost:** 71 497,7 g mol<sup>-1</sup>

*Za správný postup 0,75 bodu.  
Za správné číselné výsledky 0,50 bodu.*

**Celkem 1,25 bodu.**

**5) Výpočet:**

Do rovnice kalibrační závislosti dosadíme průměrnou hodnotu  $\langle M \rangle_n$  a  $\langle M \rangle_w$

$$M = \frac{1}{2}(\langle M \rangle_n + \langle M \rangle_w) = \frac{1}{2} \cdot (54\,998,24 + 71\,497,7) \text{ g mol}^{-1} = 63\,247,976 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dosaďme do rovnice:

$$\begin{aligned} \log_{10} 63\,247,976 &= -0,4488 \cdot t_R + 11,6093 \\ t_R &= \frac{11,6093 - \log_{10} 63\,247,976}{0,4488} \text{ min} = 15,2 \text{ min.} \end{aligned}$$

**Retenční čas:** 15,2 min

*Za správnou hodnotu molární hmotnosti 0,50 bodu.  
Za správnou hodnotu retenčního času 0,75 bodu.*

**Celkem 1,25 bodu.**



### Úloha 3 Neřetězová polymerizace

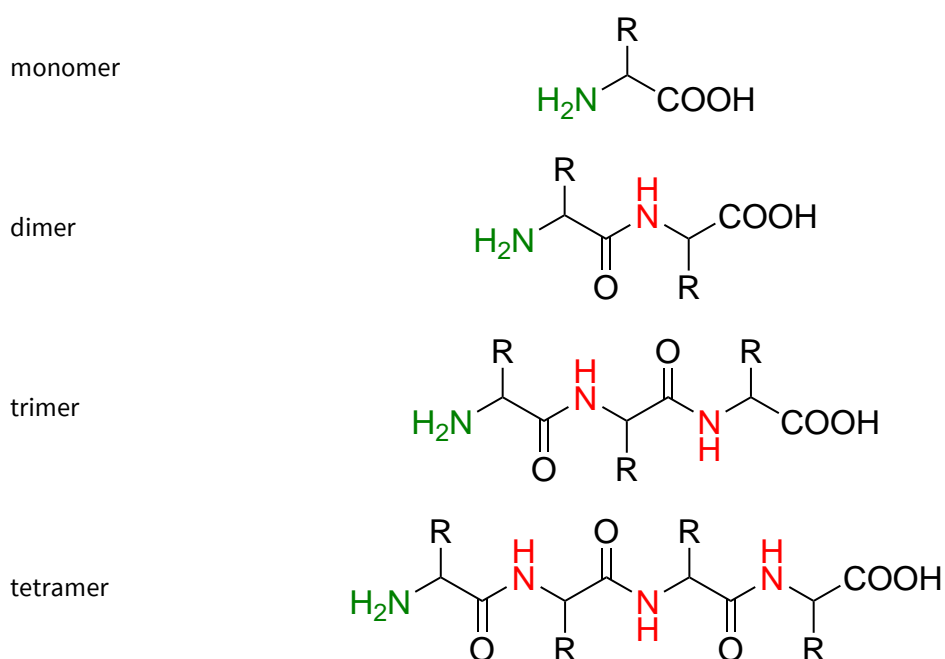
5 bodů

1) Vysvětlení:

Při řetězových polymerizacích dochází k postupnému připojování monomerů na reaktivní centrum, v každém kroku tedy řetězec vzroste pouze o jednu monomerní jednotku. Při neřetězových polymerizacích vzájemně reagují reaktivní centra na libovolně dlouhých řetězcích, řetězce tedy mohou v jediném kroku vzrůst o libovolný počet monomerních jednotek.

**Za správné vysvětlení 1,00 bodu.**

2) Počty zreagovaných a nezreagovaných aminoskupin odečteme přímo ze strukturálních vzorců:



	počet zreagovaných aminoskupin	počet nezreagovaných aminoskupin
monomer	0	1
dimer	1	1
trimer	2	1
tetramer	3	1
X-mer	X - 1	1

**Za zcela správné doplnění 1,00 bodu** (při chybě pouze v posledním řádku udělit 0,50 bodu).

### 3) Výpočet:

Označme počáteční koncentraci aminokyseliny  $c_0$ . Počáteční koncentrace nezreagovaných aminoskupin je také  $c_0$ , při konverzi  $p$  tato hodnota klesne na  $c_0(1-p)$ . Početně střední polymerizační stupeň pak nalezneme snadno jako

$$\langle X \rangle_n = \frac{c_0}{c_0(1-p)} = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0,75} = 4$$

Podle výsledků úlohy 2) a podle výrazu pro  $\langle X \rangle_n$  je evidentní, že polymerizační stupně se řídí Schulzovou–Floryho distribuční funkcí, jejíž parametr  $p$  je roven dosažené konverzi aminoskupin  $p$ . Při konverzi  $p = 0,75$  tedy platí

$$I_n = 1 + p = 1 + 0,75 = 1,75.$$

**Početně střední polymerizační stupeň: 4**

**Index polydisperzity: 1,75**

*Za správný postup (úvahu) 1,25 bodu.  
Za správný číselný výsledek 0,25 bodu.*

**Celkem 1,50 bodu.**

### 4) Výpočet:

Protože počáteční koncentrace obou funkčních skupin jsou stejné, stejně jako jejich stechiometrické koeficienty, řídí se jejich koncentrace  $c$  rovnicí

$$v = kc^2.$$

Integrovaná rychlostní rovnice má tvar

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt.$$

Dosadíme do vztahu pro střední polymerizační stupeň

$$\langle X \rangle_n = \frac{c_0}{c} = \frac{c_0}{c_0} + c_0 kt = 1 + c_0 kt = 1 + 10 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 100 \cdot 60 \text{ s} = 301.$$

Odpovídající konverze:

$$p = 1 - \frac{1}{\langle X \rangle_n} = 1 - \frac{1}{301} = 0,9967.$$

Index polydisperzity:

$$I_n = 1 + p = 1 + 0,9967 = 1,9967.$$

**Početně střední polymerizační stupeň: 301**

**Index polydisperzity: 1,9967**

*Za správný postup výpočtu stupně konverze 1,00 bodu.  
Za správné číselné výsledky polymerizačního stupně a indexu polydisperzity po 0,25 bodu.*

**Celkem za celou úlohu 1,50 bodu.**