



59. ročník

2022/2023

KRAJSKÉ 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. V zadání nachází 3 „záchytné body“, označené červeným pětiúhelníkem s bílým číslem. Odpovědi na tyto úlohy 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). I přes penalizační body zdůrazňujeme, 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:

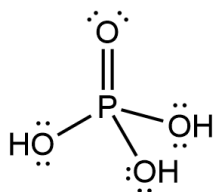
1 látka B kyselina sírová, H ₂ SO ₄	2 látka C síran vápenatý, CaSO ₄	3 oxid uhličitý, CO ₂
---	---	-------------------------------------

Instrukce pro sdělování záchytného bodu:

Po zjištění žádosti studenta o prozrazení „záchytného bodu“ **dozor zakroužkuje řešitelovi v pracovním listu náležící 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 Fiat lux in acidum!**5 bodů****1) Elektronový vzorec:**

Za správný zápis včetně elektronových párů 0,20 bodu (dílčí body se neodělují).

2) Rozpis podvojných sloučenin:

hydroxyapatit – Ca(OH)₂ · 3Ca₃(PO₄)₂

fluorapatit – CaF₂ · 3Ca₃(PO₄)₂

Za každý správný rozpis sloučeniny 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

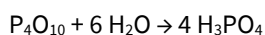
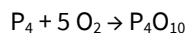
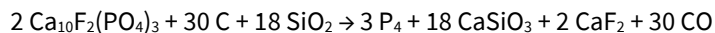
3) Využití: V potravinářství

Zdůvodnění: Vzniká ve velmi vysoké čistotě.

*Za správné využití 0,05 bodu.
Za správné zdůvodnění 0,05 bodu.*

Celkem 0,10 bodu.

4) Chemické rovnice:



*Za správné sestavení první rovnice 0,40 bodu.
Za správné vyčíslení první rovnice 0,80 bodu.
Za správné sestavení každé další rovnice 0,10 bodu.
Za správné vyčíslení každé další rovnice 0,40 bodu.*

Celkem maximálně 2,20 bodu.

5) Kyselina B: kyselina sírová, H_2SO_4

Sloučenina C: síran vápenatý, CaSO_4

Separační metoda: filtrace

Za každou správnou odpověď 0,20 bodu.

Celkem 0,60 bodu (případně až 2× -1 bod v případě využití nápovědy)

6) Vznikající plyn: oxid uhličitý, CO_2

Anion A: uhličitanový anion, CO_3^{2-}

Za každou správnou odpověď 0,20 bodu.

Celkem 0,40 bodu (případně -1 bod v případě využití nápovědy).

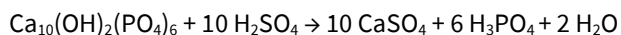
7) Stupeň hydratace: dihydrát

Triviální název: sádrovec

Za každou správnou odpověď 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

8) Rovnice:



*Za správné sestavení rovnice 0,10 bodu.
Za správné vyčíslení rovnice 0,40 bodu.*

Celkem 0,50 bodu.

Úloha 2 Inženýrské hrátky s břechkou

5 bodů

- 1) **Důvody:** Obtížná homogenizace směsi (s reaktantem), špatné přivádění/odvádění tepla, vznik pěny, obtížný transport suspenze.

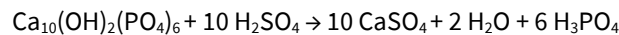
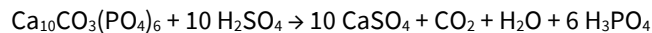
Řešení: Velmi intenzivní míchání, případně postranní lopatky v reaktoru.

Za každý správný důvod 0,10 bodu.

Za správný návrh řešení 0,20 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

- 2) **Výpočty:**



Kyselina sírová je potřebná pro rozklad $\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$. Ze znalosti rovnic a hmotnostního složení horniny vypočteme nejprve hmotnost 100% kyseliny potřebné pro jednotlivé rozklady za 1 hod:

$$\dot{m}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{I}) = 10 \cdot \frac{\dot{m}_2(\text{hornina}) \cdot w_2(\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6)}{M(\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6)} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\dot{m}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{I}) = 10 \cdot \frac{500 \cdot 10^3 \text{ g h}^{-1} \cdot 0,50}{719,7 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 98,1 \text{ g mol}^{-1} = 340,767 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{II}) = 10 \cdot \frac{\dot{m}_2(\text{hornina}) \cdot w_2(\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6)}{M(\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6)} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\dot{m}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{II}) = 10 \cdot \frac{500 \cdot 10^3 \text{ g h}^{-1} \cdot 0,11}{745,7 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 98,1 \text{ g mol}^{-1} = 72,355 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}_1(\text{H}_2\text{SO}_4, 90\%) = \frac{(\dot{m}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{I}) + \dot{m}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{II}))}{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$\dot{m}_1(\text{H}_2\text{SO}_4, 90\%) = \frac{340,767 \text{ kg h}^{-1} + 72,355 \text{ kg h}^{-1}}{0,90} = 459,02 \text{ kg h}^{-1}$$

Za správný myšlenkový postup výpočtu množství kyseliny přes rozklad jednotlivých hornin 0,50 bodu.

Za správné dopočty molárních hmotností 0,25 bodu.

Za matematicky správné sestavení přepočtů množství horniny → množství kyseliny 0,25 bodu.

Za správné určení stechiometrických koeficientů pro výpočet 0,25 bodu.

Za uvážení 90% kyseliny 0,25 bodu.

Za numericky správný výsledek 0,50 bodu.

Celkem 2,00 bodu.

- 3) **Rozhodnutí:** nižší

Odůvodnění: Nezreagovaná kyselina sírová by se obtížně odstraňovala z kyseliny fosforečné.

Za správné rozhodnutí 0,25 bodu.

Za správné odůvodnění 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

4) Výpočet:

Na základě chemických rovnic z podúkolů 2 lze napsat:

$$\dot{n}_3(\text{CO}_2) = \frac{\dot{m}_2(\text{hornina}) \cdot w_2(\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6)}{M(\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6)} = \frac{500 \cdot 10^3 \text{ g h}^{-1} \cdot 0,11}{745,7 \text{ g mol}^{-1}} = 73,76 \text{ mol h}^{-1}$$

S využitím stavové rovnice lze dopočítat objem oxidu uhličitého:

$$\dot{V}_3(\text{CO}_2) = \frac{\dot{n}_3(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{73,76 \text{ mol h}^{-1} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 353 \text{ K}}{90\,000 \text{ Pa}} = 2,40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 40,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\dot{V}_{\text{plyn}} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}_2}}{\varphi_{\text{CO}_2}} = \frac{40,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}}{1 - 0,1} = 44,6 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

Za matematicky správný výpočet počtu molů oxidu uhličitého 0,50 bodu.

Za správné určení látkových poměrů hornina-CO₂ 0,25 bodu.

Za matematicky správné vyjádření objemového toku ze stavové rovnice 0,50 bodu.

Za správné operace s jednotkami veličin ve stavové rovnici 0,25 bodu.

Za správné zahrnutí objemového zlomku vlhkosti do finálního objemového toku 0,25 bodu.

Za numericky správné řešení 0,25 bodu.

Celkem 1,50 bodu.

5) Význam šipky: Fiktivní tok tepla – dle směru je třeba do reaktoru dodávat teplo.

Charakter reakce: endotermická

Za určení významu 0,25 bodu.

Za určení charakteru reakce 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

Úloha 3 Made from fosfor**2 body****1) Systematický název:** dihydrogenfosforečnan vápenatý

Využití: hnojivo

Triviální název: superfosfát

Důvod nepoužitelnosti apatitu: Je nerozpustný ve vodě, a tak nemůže uvolňovat do půdy fosforečnany.

Za každou správnou odpověď 0,10 bodu.

Celkem 0,40 bodu.

2) Rovnice: $\text{P}_4 + 3 \text{ KOH} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3 \text{ KH}_2\text{PO}_2$

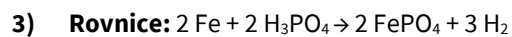
Název děje: disproportionace

Za správně zapsanou rovnici 0,20 bodu.

Za správné vyčíslení rovnice 0,20 bodu.

Za správné pojmenování děje 0,10 bodu.

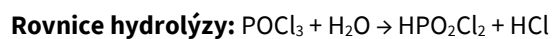
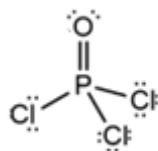
Celkem 0,50 bodu.



*Za správně zapsanou rovnicí 0,20 bodu.
Za správné vyčíslení rovnice 0,20 bodu.*

Celkem 0,40 bodu.

4) **Strukturální elektronový vzorec:**



*Za správný strukturální elektronový vzorec 0,30 bodu.
Za správně sestavenou a vyčíslenou rovnicí 0,20 bodu (dílčí body se neudělují).*

Celkem 0,50 bodu.

5) **Využití oxidu fosforečného:** Dehydratační médium do exsikátoru (desikátoru).

Za uvedení využití 0,20 bodu.

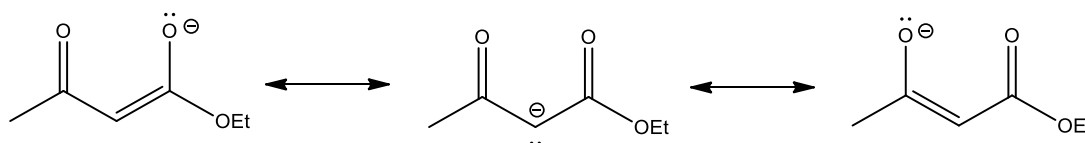
ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

12 BODŮ

Úloha 1 Prodlužujeme bez diethyl-malonátu

4 body

1) Resonanční struktury:



Zdůvodnění: Uvedený anion vzniká preferenčně díky vysoké **stabilizaci resonancí**. V uvedené podobě má, podobně jako enolát diethyl-malonátu, tři resonanční struktury. Kyselé atomy vodíku sice nese i uhlík C4, hypotetická enolizace na tomto centru ale k podobné stabilizaci nevede.

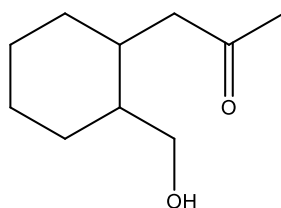
Správnou odpovědí je jakákoliv z výše uvedených resonančních struktur, které lze odhadnout i z reakčního schématu.

Za každou správnou strukturu 0,50 bodu.

Za správné zdůvodnění 0,25 bodu.

Celkem 1,25 bodu.

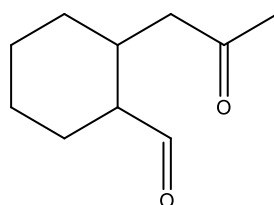
2) Struktura:



Působení kyselého prostředí nejprve hydrolyzuje esterovou skupinu za vzniku karboxylové kyseliny. Ta pak za pomoci karbonylové skupiny v β -poloze dekarboxyluje na výše uvedený ketol.

Za správnou strukturu 0,50 bodu.

3) Struktura:



Oxidační činidlo: PCC (chlorchroman pyridinia) NEBO PDC (dichroman pyridinia), případně CrO_3 v kyselém prostředí nebo pyridinovém roztoku.

Oxidace alkoholové skupiny na karbonylovou nejlépe provedeme oxidačním činidlem na bázi Cr(VI). PCC nebo PDC jsou ideálními příklady. Samotný oxid chromový ve vhodném roztoku je možné použít také, ale opatrně, aby nedocházelo k přeoxidaci na karboxylovou kyselinu. Tato úvaha *není* předmětem hodnocení.

Za správnou strukturu 0,50 bodu.

Za libovolné správné oxidační činidlo 0,25 bodu.

Celkem 0,75 bodu.

- 4) **Reakční podmínky:** silně bazické (EtO^-/EtOH , OH^-) NEBO kyselé prostředí (H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_3O^+ ...)

Název reakce: aldolová kondenzace

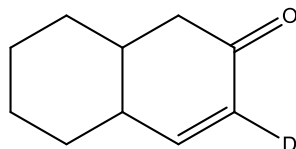
Uvedeným podmínkám i konečnému produktu nejlépe odpovídá aldolová kondenzace. Výrazné snížení reakční rychlosti při použití deuterovaného derivátu je způsobeno obtížnějším vznikem enolátu (případně enolu), které vyžaduje vytržení těžšího atomu deuteria z vazby C–D.

Za libovolné správné reakční podmínky 0,50 bodu.

Za správný název reakce 0,25 bodu.

Celkem 0,75 bodu.

- 5) **Struktura:**



Struktura je analogická zadanému bicyklu **D1**, navíc však obsahuje atom deuteria zbývající z původní CD_3 skupiny, která podlehla enolizaci.

Za správnou strukturu 0,75 bodu.

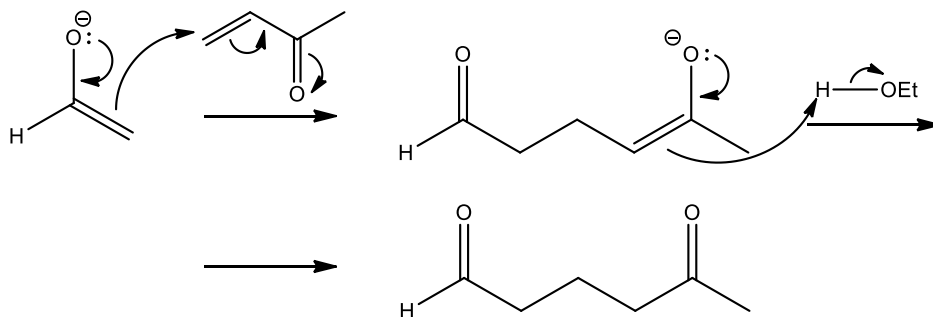
Odečíst 0,25 bodu za chybějící nebo nesprávné umístění atomu deuteria.

Celkem 0,75 bodu.

Úloha 2 Robinsonova anelace

4 body

- 1) **Mechanismus:**



Znázorněný mechanismus popisuje konjugovanou adici enolátu a obnovení karbonylové skupiny výměnou vodíkového protonu, s jakými jsme se seznámili ve školním kole.

Celkem za mechanismus 1,50 bodu.

Odečíst 0,25 bodu za chybějící nebo nesprávně zakreslenou šipku (nelze získat záporný počet bodů).

Celkem 1,50 bodu.

2) Struktury:



Molekuly **A** i **B** jsou běžnými (mezi)produkty aldolové kondenzace probíhající na výchozí molekule za vzniku šestičlenného cyklu. Za správnou odpověď lze uzнат strukturu **A**, v níž je hydroxylová skupina deprotonována.

Za každou správnou strukturu 0,50 bodu.

Celkem 1,00 bodu.

3) Konjugovaná adice: CN⁻

Zpracování: H₃O⁺/H₂O

Konjugovaná adice je výsledkem prostého působení kyanidového iontu, jímž vzniká substituovaný enolát. Obnovení karbonylu vedoucí na daný produkt pohodlně uskutečnime (například) vodnou kyselinou – za správné lze uzнат ne zcela vyhovující činidlo „H⁺“.

Za každé správné činidlo 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

4) Reakční podmínky:

D	E
H ₂ /katalyzátor (Raneyův Ni, Pd/C, Pt/C, PtO ₂)	H ₃ O ⁺ /H ₂ O
NEBO	NEBO
1. LiAlH ₄ /BH ₃ 2. Cr(VI) – PCC, PDC, CrO ₃ /Py, CrO ₃ /H ₃ O ⁺	1. OH ⁻ /H ₂ O 2. H ₃ O ⁺ /H ₂ O

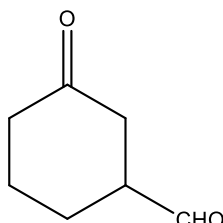
Převod nitrilu organické kyseliny na primární amin vyžaduje silné redukční prostředí, tedy buď katalytickou redukci vodíkem, nebo silné hydridové činidlo LiAlH₄, případně boran. To však reaguje i s přítomnou karbonylovou funkcí, a výsledný meziprodukt je tak nutné na zadaný derivát mírně zoxidovat vhodným činidlem na bázi Cr(VI).

Převod nitrilu na příslušnou kyselinu je naopak neredoxní a probíhá hydrolyticky. Hydrolyza může být moderovaná kyselé i bazicky, v takovém případě je vhodné následně upravit pH (*není předmětem hodnocení*).

Za postižení každého z libovolných řešení 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

5) **Struktura F:**



DIBAH (diisobutylalan) je slabé redukční činidlo, které je schopné převést oxidační stupeň kyseliny na karbonylovou sloučeninu, ale do nižších stupňů už ne. Karbonylová skupina původně přítomná v molekule s ním tedy nereaguje a vzniká uvedený šestičlenný kruh derivatizovaný dvěma oxoskupinami.

Celkem 0,50 bodu.

Úloha 3 Retropinakolový přesmyk

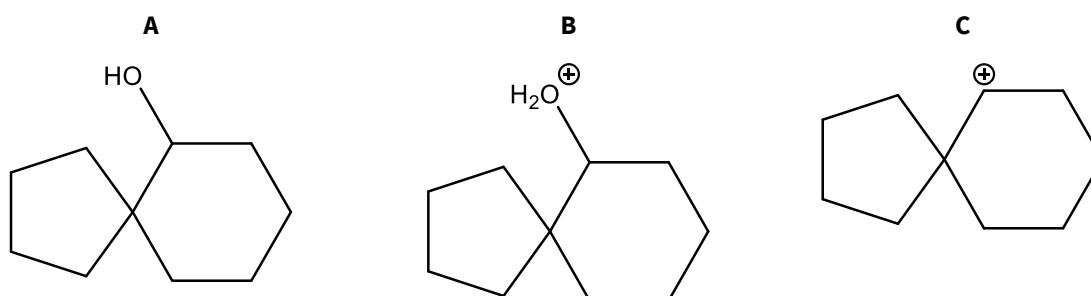
4 body

1) **Vysvětlení:**

Spiroatom **nenese atomy vodíku**, které by bylo možné substituovat nebo eliminovat (*dostatečná odpověď*). Sterické uspořádání molekuly navíc znesnadňuje přístup jiným reaktivním činidlům – kolem spiroatomu jsou do vrcholů tetraedru rozmístěny objemné části cyklu.

Za správné vysvětlení 0,50 bodu.

2) **Struktury:**



NaBH_4 je redukční činidlo, které převádí karbonylovou skupinu na alkohol. Ten je také jediným místem otevřeným pro atak kyseliny. Ze zadaného schématu odhadneme, že navazujícími reakčními kroky jsou protonace hydroxylové skupiny, respektive její odstoupení v podobě molekuly vody.

Za každou správnou strukturu 0,50 bodu.

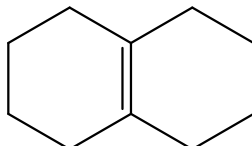
Celkem 1,50 bodu.

3) **Správná odpověď:** c)

Výměna vodíkového protonu umožňuje vznik velmi substituované dvojné vazby, která strukturu výrazně stabilizuje. Probíhá tak prostým působením protického rozpouštědla.

Celkem 0,50 bodu.

4) **Struktura D:**



Konečným produktem je bicyklický dien s můstkovou dvojnou vazbou, jak lze odhadnout z reakčního schématu a správného řešení otázky 3. Absorpční pás v okolí 1620 cm^{-1} je další z indicií vedoucí k určení substituované dvojné vazby jako nového strukturního motivu.

Za správnou strukturu 0,50 bodu.

5) **Ovlivnění reakce:**

Celková reakční rychlost se významně **sníží** (*dostatečná odpověď*). Rychlost určující krok by v uvedeném případě zahrnoval štěpení (přesmyk) vazby C– ^{13}C , která je pevnější než C–C. To vede k vyšší aktivační energii a nižší reakční rychlosti.

Za správnou odpověď 0,50 bodu.

6) **Ovlivnění reakce:**

Celková reakční rychlost může **zůstat stejná** nebo se **drobně snížit**. Štěpení vazby C–D provázející výměnu značeného atomu je sice obecně pomalejší než v případě vazby C–H, nejde však o rychlost určující krok a stabilizace bicyklické struktury je navíc sama o sobě velmi rychlá.

Za správnou odpověď 0,50 bodu.

Za prosté „snížení rychlosti“ se udělí pouze 0,25 bodu.

Celkem 0,50 bodu.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Katalytický rozklad ozonu

6 bodů

1) Výpočet:

Objem vrstvy ozonu o tloušťce 220 DU:

$$d = 220 \cdot 10 \text{ } \mu\text{m} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m.}$$

$$V = S \cdot d = 1 \text{ m}^2 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Látkové množství ozonu (ze stavové rovnice ideálního plynu):

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (0 + 273,15) \text{ K}} = 9,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Přepočet na počet molekul:

$$N = n \cdot N_A = 9,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5,911 \cdot 10^{21} \text{ molekul.}$$

Počet molekul: $5,911 \cdot 10^{21}$.

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

Celkem 1,50 bodu.

2) Odvození:

V oblasti nadbytku kyslíku lze vztah pro reakční rychlost zjednodušit na tvar

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]},$$

tj. reakční rychlost zde roste kvadraticky s koncentrací ozonu (při konstantní koncentraci kyslíku) a klesá hyperbolicky s koncentrací kyslíku (při konstantní koncentraci ozonu).

V oblasti nadbytku ozonu lze vztah pro reakční rychlost zjednodušit na tvar

$$v = k_1 [\text{O}_3],$$

tj. reakční rychlost zde roste lineárně s koncentrací ozonu (při konstantní koncentraci kyslíku) a na koncentraci kyslíku nezávisí (při konstantní koncentraci ozonu).

Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku ozonu při nadbytku kyslíku: Obrázek C**Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku ozonu při nadbytku ozonu:** Obrázek A**Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku při nadbytku kyslíku:** Obrázek B**Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku při nadbytku ozonu:** Obrázek D

Za zcela správné přiřazení 1,50 bodu (při pouze jedné záměně udělit 0,50 bodu).

Celkem maximálně 1,50 bodu.

3) a) Výpočet:

$$k_{\text{nekat}} = k_1 = 10^{-7} \text{ s}^{-1}.$$

Časová závislost parciálního tlaku ozonu je dána vztahem

$$p(\text{O}_3) = p_0 e^{-k_{\text{nekat}} t}$$

Dosadíme podmínku $p(\text{O}_3) = \frac{1}{3} p_0$

$$\frac{1}{3} p_0 = p_0 e^{-k_{\text{nekat}} \tau_{1/3}}$$

Řešením rovnice získáme:

$$-\ln 3 = -k_{\text{nekat}} \tau_{1/3}$$

$$\tau_{1/3} = \frac{\ln 3}{k_{\text{nekat}}} = \frac{\ln 3}{10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 1,099 \cdot 10^7 \text{ s}.$$

b) Výpočet: Látková koncentrace NO_2 je

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{10 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 4,034 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}.$$

Rychlostní konstantu katalyzovaného rozkladu vypočítáme vynásobením elementární rychlostní konstanty k_{kat} a látkové koncentrace NO_2 :

$$k'_{\text{kat}} = k_{\text{kat}}[\text{NO}_2] = 21,4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 4,034 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} = 0,0863 \text{ s}^{-1}.$$

Třetinový čas reakce nyní dopočítáme dosazením do stejného vzorce jako v úloze 3a):

$$\tau_{1/3} = \frac{\ln 3}{k'_{\text{kat}}} = \frac{\ln 3}{0,0863 \text{ s}^{-1}} = 12,73 \text{ s}.$$

Doba reakce bez katalýzy: $1,099 \cdot 10^7 \text{ s}$

Doba reakce za katalýzy NO_2 : $12,73 \text{ s}$

Za správný postup výpočtu třetinového času nekatalyzované reakce 0,50 bodu.

Za správný postup výpočtu třetinového času katalyzované reakce 0,75 bodu.

Za správný číselný výsledek třetinového času nekatalyzované reakce 0,25 bodu.

Za správný číselný výsledek třetinového času katalyzované reakce 0,25 bodu.

Celkem 1,75 bodu.

4) Odvození či vysvětlení:

Ve všech třech mechanismech je první krok rychlost určujícím stupněm reakce, stačí tedy zapsat rychlostní rovnice pro první stupeň každého z mechanismů.

A: $v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2$

B: $v_1 = k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]$

C: $v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2[\text{O}_3]$

S experimentální rychlostní rovnicí se shoduje mechanismus B) (reakce 1. řádu vůči NO_2 a 1. řádu vůči O_3), pro nějž platí $k_{\text{kat}} = k_1$.

Zvolený mechanismus: B

Za správnou identifikaci mechanismu a zároveň zdůvodnění 1,25 bodu.

Alternativní postup:

Mechanismy lze analyzovat použitím aproximace stacionárního stavu, kterou uplatníme na částici N_2O_2 v mechanismu A, na částici NO_3 v mechanismu B a na částici N_2O_4 v mechanismu C. Reakční rychlost definujeme například jako časovou změnu koncentrace N_2O_5 , která vždy odpovídá rychlosti druhého kroku.

V mechanismu A dostáváme:

$$k_1[\text{NO}_2]^2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_3]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_2[\text{O}_3]}$$

Reakční rychlost je tedy rovna

$$v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_3] = k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_2[\text{O}_3]} = k_1[\text{NO}_2]^2.$$

Podobně v mechanismu B:

$$k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3] = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_2}$$

$$v = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = k_2[\text{NO}_2] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_2} = k_1[\text{NO}_2][\text{O}_3]$$

Podobně v mechanismu C:

$$k_1[\text{NO}_2]^2[\text{O}_3] = k_2[\text{N}_2\text{O}_4][\text{O}_3]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_2}$$

$$v = k_2[\text{N}_2\text{O}_4][\text{O}_3] = k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_2} = k_1[\text{NO}_2]^2[\text{O}_3]$$

Pro celkové reakční rychlosti jsme dostali stejné vztahy, jako s využitím rychlost určujícího kroku v mechanismu.

Úloha 2 Spontánní radikálová polymerizace

6 bodů

- 1) Spontánní iniciace je vůči monomeru druhého řádu, zatímco iniciace iniciátorem je vůči monomeru řádu nultého.

Rychlost spontánní iniciace bude při dvojnásobné koncentraci monomeru vyšší (4krát).

Rychlost spontánní iniciace bude při čtvrtinové koncentraci monomeru nižší (16krát).

Rychlost iniciace iniciátorem bude při dvojnásobné koncentraci monomeru stejná.

Rychlost iniciace iniciátorem bude při čtvrtinové koncentraci monomeru stejná.

*Za zcela správné odpovědi 1,00 bodu
Při pouze jedné chybné odpovědi udělit 0,25 bodu.*

Celkem maximálně 1,00 bodu.

2) Odvození:

Podmínka stacionárního stavu pro koncentraci radikálů R·:

$$2k_{1,sp}[M]^2 = 2k_4[R\cdot]^2$$

Stacionární koncentrace radikálů:

$$[R\cdot] = \sqrt{\frac{k_{1,sp}}{k_4}} [M]$$

Celková rychlost polymerizace:

$$v = k_3[R\cdot][M] = k_3 \sqrt{\frac{k_{1,sp}}{k_4}} [M]^2$$

Výsledný vztah pro celkovou rychlost polymerizace:

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_{1,sp}}{k_4}} [M]^2$$

*Za správné odvození stacionární koncentrace radikálů 0,75 bodu.
Za správné dosazení a úpravu celkové rychlostní rovnice 1,00 bodu.*

Celkem 1,75 bodu (případně 0,00 bodu pokud byla účastníkovi/ici rovnice sdělena).

3) Výpočet:

Vyjádření podmínky rovnosti celkových reakčních rychlostí:

$$k_3 \sqrt{\frac{k_{1,sp}}{k_4}} [M]^2 = k_3 \sqrt{\frac{k_{1,in}}{k_4}} [M] \sqrt{[I]}$$

Řešme tuto rovnici vzhledem k neznámé [M]:

$$[M] = \frac{\sqrt{k_{1,in}[I]}}{\sqrt{\frac{k_{1,sp}}{k_4}}} = \frac{\sqrt{k_{1,in}[I]}}{\sqrt{k_{1,sp}}} = \frac{\sqrt{4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot 0,05 \text{ mol dm}^{-3}}}{\sqrt{3,0 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}} = 0,265 \text{ mol dm}^{-3}$$

Potřebná koncentrace monomeru: 0,265 mol dm⁻³

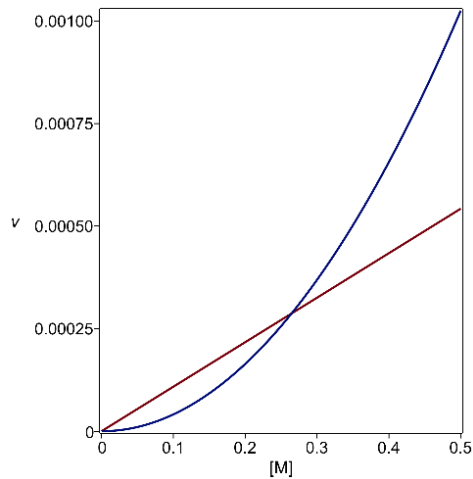
*Za správný postup 1,00 bodu.
Za správný číselný výsledek 0,50 bodu.*

Celkem 1,50 bodu.

4) Vysvětlení:

Rychlost polymerizace je při spontánní iniciaci kvadratickou funkcí [M] (grafem je tedy parabola), při iniciaci iniciátorem je funkcí lineární (grafem je tedy přímka). Průsečíkem přímky a paraboly je bod odpovídající koncentraci 0,265 mol dm⁻³ (viz úlohu 4, nicméně, správně vyznačená hodnota průsečíku není překážkou pro získání plného počtu bodů za tuto úlohu). Při nižších koncentracích nabývá vyšší rychlosti polymerizace iniciovaná iniciátorem, při vyšších koncentracích polymerizace iniciovaná spontánně.

Graf (červeně – iniciace iniciátorem, modře – spontánní iniciace):



*Za správný tvar závislosti pro spontánní iniciaci 0,75 bodu.
Za správný tvar závislosti pro iniciaci iniciátorem 0,75 bodu.
Za správný popis obou os 0,25 bodu.*

Celkem 1,75 bodu.

Úloha 3 Analýza vzorku polymeru

4 body

1) Výpočet:

Střední hodnoty v jednotlivých intervalech:

M	\bar{M}
6000–15000	10500
15000–24000	19500
24000–33000	28500
33000–42000	37500
42000–51000	46500

$$\langle M \rangle_n = (10\,500 \cdot 0,35 + 19\,500 \cdot 0,37 + 28\,500 \cdot 0,08 + 37\,500 \cdot 0,11 + 46\,500 \cdot 0,09) \text{ g mol}^{-1} \\ = 21\,480 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\langle M \rangle_w = (10\,500 \cdot 0,01 + 19\,500 \cdot 0,74 + 28\,500 \cdot 0,15 + 37\,500 \cdot 0,06 + 46\,500 \cdot 0,04) \text{ g mol}^{-1} \\ = 22\,920 \text{ g mol}^{-1}$$

Početně střední molární hmotnost: 21 480

Hmotnostně střední molární hmotnost: 22 920

*Za výpočet středních hodnot v jednotlivých intervalech 0,50 bodu.
Za správný postup výpočtů mol. hm. 0,50 bodu.
Za správné číselné výsledky 0,50 bodu.*

Celkem 1,50 bodu.

2) Výpočet:

$$I_n = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n} = \frac{22\,920}{21\,480} = 1,067$$

Index polydisperzity: 1,067 (1,12 v případě použití alternativních hodnot)

Za správný postup 0,75 bodu.

Za správný číselný výsledek 0,50 bodu.

Celkem 1,25 bodu.

3) Výpočet:

Molární hmotnost monomerní jednotky:

$$M_U = \frac{\langle M \rangle_n}{\langle X \rangle_n} = \frac{21\,480 \text{ g mol}^{-1}}{510} = 42,12 \text{ g mol}^{-1}$$

Molární hmotnost monomerní jednotky odpovídá propylenu (v případě alternativních hodnot 42,39 g mol⁻¹, tedy taky propylen).

Polymer: polypropylen

Za správný postup výpočtu hmotnosti monomerní jednotky 0,75 bodu.

Za správné určení polymeru 0,50 bodu.

Celkem 1,25 bodu.