

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/19

Kategória A

Celoštátne kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

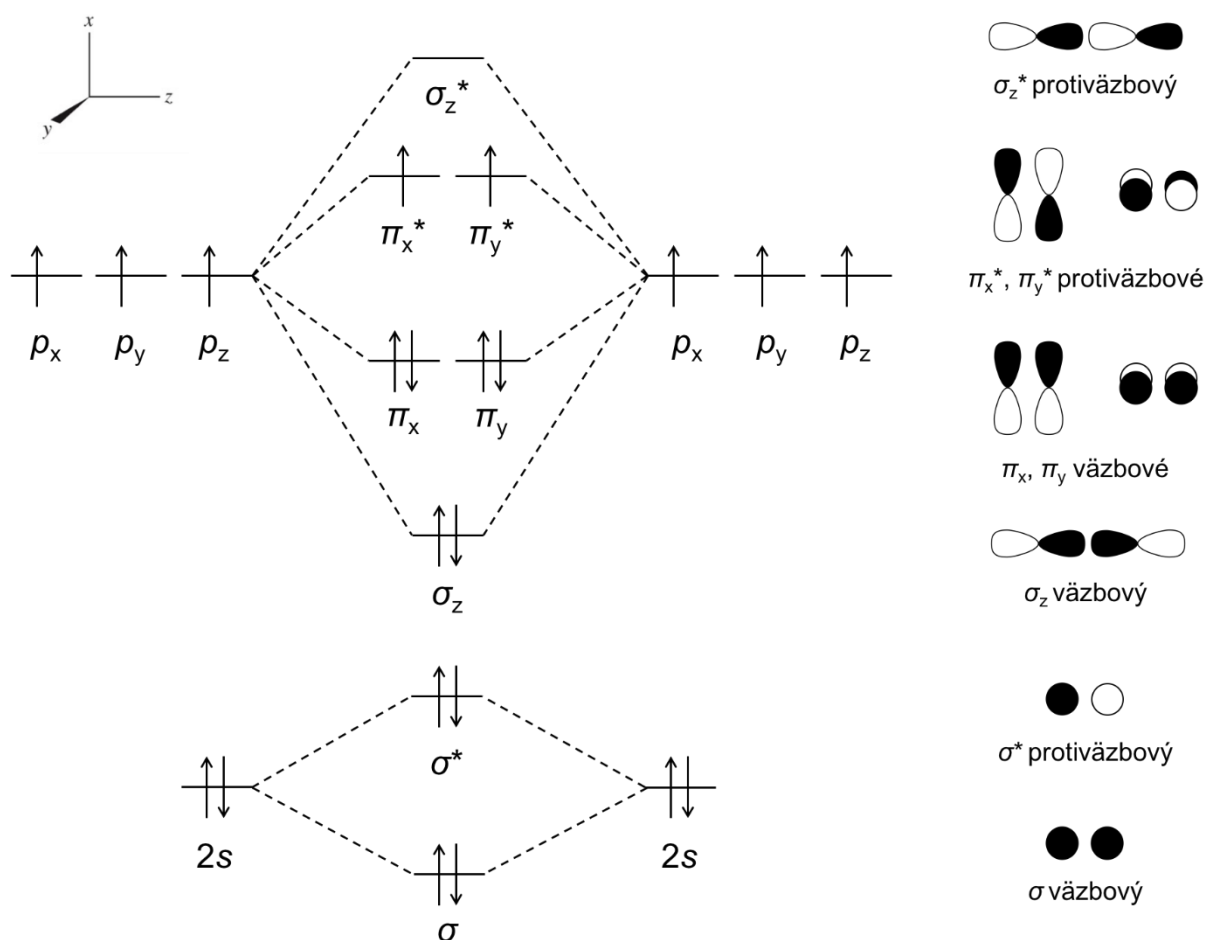
Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body použijeme vzťah $b = pb \times 0,250$

Úloha 1 (72 pb)

1.

11 pb



(3 pb za správny MO diagram vrátane správneho obsadenia elektrónmi,
1 pb za správny tvar a správne označenie každého orbitálu)

2.

2 pb Vázbový poriadok = (počet elektrónov vo väzbových orbitáloch – počet elektrónov v protivázbových orbitáloch) / 2 = $(8 - 4) / 2 = 2$

1 pb Počet nespárených elektrónov je dva (jeden v každom π^* orbitáli).

2 pb Hundovo pravidlo hovorí, že systém má najnižšiu energiu, ak nespárené elektróny majú maximálne celkové spinové kvantové číslo (inak povedané, sú nespárené), t. j. celkové spinové kvantové číslo je $S = 1$ a spinová multiplicita je $2S + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ (triplet)

3. V molekule O_2 je väzbový poriadok 2.

1 pb V porovnaní s O_2 je v molekule O_2^+ o jeden elektrón v protivázbovom orbitáli menej, t. j. väzbový poriadok = $(8 - 3) / 2 = 2,5$

1 pb V porovnaní s O_2 je v molekule O_2^- o jeden elektrón v protivázbovom orbitáli viac, t. j. väzbový poriadok = $(8 - 5) / 2 = 1,5$

1 pb Výsledné poradie: $O_2^- < O_2 < O_2^+$, najvyšší väzbový poriadok má O_2^+

4.

1 pb V molekule N_2 je väzbový poriadok = $(8 - 2) / 2 = 3$

1 pb V porovnaní s N_2 je v molekule N_2^+ o jeden elektrón vo väzbovom orbitáli menej, t. j. väzbový poriadok = $(7 - 2) / 2 = 2,5$

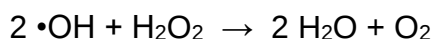
1 pb V porovnaní s N_2 je v molekule N_2^- o jeden elektrón v protivázbovom orbitáli viac, t. j. väzbový poriadok = $(8 - 3) / 2 = 2,5$

1 pb Výsledné poradie: $N_2^+ \cong N_2^- < N_2$, najvyšší väzbový poriadok má N_2

- 1 pb V molekule O_2 sa odobratím jedného elektrónu väzbový poriadok zvýši, zatiaľ čo v prípade N_2 sa odobratím aj pridaním jedného elektrónu väzbový poriadok zníži.

5.

- 2 pb Sčítaním prvej a druhej rovnice dostaneme rovnicu



v ktorej vznikajú a zanikajú dve O–H väzby a vzniká jedna π väzba v O_2 .

- 2 pb Keďže predpokladáme, že entalpia vzniknutých a zaniknutých O–H väzieb je rovnaká, štandardná reakčná entalpia tejto rovnice ($-132,2 \text{ kJ mol}^{-1} + -288,7 \text{ kJ mol}^{-1} = -420,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) zodpovedá energii, ktorá sa uvoľní vo forme tepla pri vzniku jednej π väzby v dikyslíku.

- 1 pb Na jej rozštiepenie (zníženie poriadku väzby z 2 na 1) teda potrebujeme dodať $420,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6.

- 2 pb V tejto reakcii zanikajú štyri π väzby v molekulách O_2 a vznikajú štyri σ väzby v O_8 , t. j. platí, že

$$4 \cdot 420,9 \text{ kJ mol}^{-1} - 4 \cdot (\text{entalpia } \sigma \text{ väzby v } O_2) = 395,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Odtiaľ úpravou dostaneme

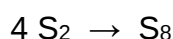
- 1 pb entalpia σ väzby v $O_2 = 420,9 \text{ kJ mol}^{-1} - (395,8 \text{ kJ mol}^{-1}) / 4 = 322,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

7.

- 2 pb Líšia sa tým, že v O₂ sa pri vzniku druhej π väzby medzi atómami kyslíka uvoľní viac energie ako pri vzniku σ väzby. Vo väčšine iných molekúl, ako napríklad etén, je to presne naopak. Táto vlastnosť robí dikyslík veľmi zaujímavou a veľmi dôležitou molekulou pre život. Vďaka slabej σ väzbe sa pri reakciách s tripletovým dikyslíkom uvoľňuje veľa energie a vďaka silnej π väzbe majú tieto reakcie vysokú aktivačnú energiu.

8.

- 2 pb Pre výpočet použijeme podobnú reakciu ako pre O₈



- 1 pb Na základe daných údajov môžeme vypočítať štandardnú reakčnú entalpiu tejto reakcie:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot 213,0 \text{ kJ mol}^{-1} - 4 \cdot 320,7 \text{ kJ mol}^{-1} = -430,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 1 pb Na základe tohto výpočtu vidíme, že vznik S₈ z S₂ je exotermická reakcia, zatiaľ čo v prípade kyslíka je to presne naopak.

9.

Najskôr si vypočítame hustoty základných buniek pre obe fázy

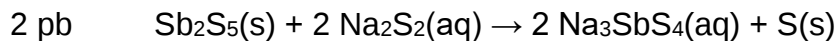
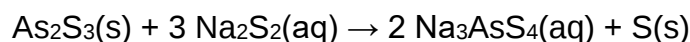
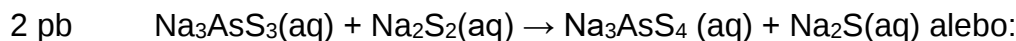
- 2 pb $\rho(\text{fáza } \alpha) = (4 \cdot 15,9994 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) / (0,06944 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3) = 1530 \text{ kg m}^{-3}$

- 2 pb $\rho(\text{fáza } \epsilon) = (16 \cdot 15,9994 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) / (0,15719 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3) = 2704 \text{ kg m}^{-3}$

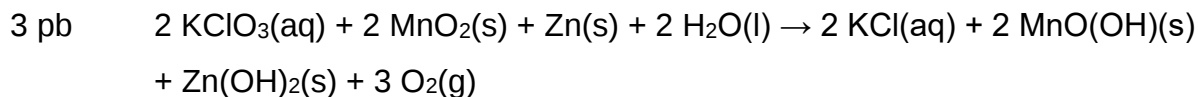
- 1 pb Keďže $2704 / 1530 = 1,77$, hustota sa zvýši o 77 %.

10.

- 2 pb Reagovať budú As₂S₃ a Sb₂S₅.

11.

Pozn. Uzná sa aj reakcia, kde vzniká NaAsS_2 , alebo aj iné logicky správne reakcie.

12.**13.**

2 pb Keďže námorníci budú vystavení zvýšenej záťaži, priemerná spotreba sa zdvojnásobí, t. j. jeden námorník spotrebuje 1 dm^3 kyslíka za minútu. Štyria námorníci za 8 hodín teda spotrebujú $4 \cdot 8 \cdot 60 \text{ min} \cdot 1 \text{ dm}^3/\text{min} = 1920 \text{ dm}^3$ kyslíka.

2 pb Zo stavovej rovnice ideálneho plynu zistíme látkové množstvo

$$n(\text{O}_2) = \frac{p \cdot V(\text{O}_2)}{R \cdot T} = \frac{102100 \text{ Pa} \cdot 1,920 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 303,15 \text{ K}} = 77,78 \text{ mol}$$

Vieme, že z reakcie sa využije len 70 % pripraveného O_2 a teda rozsah reakcie bude

1 pb $\xi = \frac{n(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2) \cdot 0,70} = \frac{77,78 \text{ mol}}{3 \cdot 0,70} = 37,04 \text{ mol}$

Následne si vypočítame objem, ktorý zaberajú jednotlivé zložky paliva

2 pb
$$V(\text{KClO}_3) = \frac{\xi \cdot \nu(\text{KClO}_3) \cdot M(\text{KClO}_3)}{\rho(\text{KClO}_3)} = \frac{2 \cdot 37,04 \text{ mol} \cdot 122,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 3879,7 \text{ cm}^3 = 3,88 \text{ dm}^3$$

2 pb
$$V(\text{MnO}_2) = \frac{\xi \cdot \nu(\text{MnO}_2) \cdot M(\text{MnO}_2)}{\rho(\text{MnO}_2)} = \frac{2 \cdot 37,04 \text{ mol} \cdot 86,3368 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{5,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} =$$

$$= 1259,0 \text{ cm}^3 = 1,26 \text{ dm}^3$$

2 pb
$$V(\text{Zn}) = \frac{\xi \cdot \nu(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn})}{\rho(\text{Zn})} = \frac{1 \cdot 37,04 \text{ mol} \cdot 65,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{7,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} =$$

$$= 339,22 \text{ cm}^3 = 0,339 \text{ dm}^3$$

2 pb Celkový objem paliva je teda: $V = V(\text{KClO}_3) + V(\text{MnO}_2) + V(\text{Zn}) = 3,88 \text{ dm}^3$
 $+ 1,26 \text{ dm}^3 + 0,339 \text{ dm}^3 = 5,479 \text{ dm}^3 \doteq 5,48 \text{ m}^3$

2 pb Objem ponorky je $V_P = \pi \cdot r^2 \cdot l = 3,14 \cdot (2\text{m})^2 \cdot 10\text{m} = 125,6 \text{ m}^3$ z čoho
objem využiteľný pre palivo je 7 %, teda $V_{Pp} = 8,792 \text{ m}^3 \doteq 8,79 \text{ m}^3$

1 pb Porovnaním objemov zistíme, že z paliva sa získa dostatočné množstvo
kyslíka na danú plavbu.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (2 body)

Teplotu topenia ortuti pri tlaku 20 MPa vypočítame pomocou Clapeyronovej rovnice, do ktorej dosadzujeme jednotlivé hodnoty v základných jednotkách.

$$\frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{(p_2 - p_1)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M(v_l - v_s)}{M \Delta_{\text{fus}} h}$$

1 b $\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{(v_l - v_s)(p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} h}$

$$\ln T_2 = \ln 234,28 + \frac{(73,24 - 70,14) \cdot 10^{-6} \cdot (20000000 - 101325)}{11630}$$

$$\ln T_2 = 5,461821$$

1 b $T_2 = 235,526 \text{ K} = -37,624 \text{ }^\circ\text{C}$

Úloha 2 (2 body)

Použijeme Clausiovu-Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

a dostaneme

1 b
$$\Delta_{\text{vap}} H = -\frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{8,3145 \ln \frac{40,743}{26,305}}{\frac{1}{583,15} - \frac{1}{563,15}} = 59732,87 \text{ J mol}^{-1}$$

Tlak nasýtenej pary ortuti dostaneme napr. z rovnice

$$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = \ln 26305 - \frac{59732,87}{8,3145} \left(\frac{1}{573,15} - \frac{1}{563,15} \right)$$

1 b $p_2 = 32862,7 \text{ Pa}$

Úloha 3 (3 body)

Použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T M (v_l - v_s)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)}$$

$$1,5 \text{ b} \quad \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} = \frac{6008}{268,15 \cdot 0,01802 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{917} \right)} = -13736895 \text{ Pa K}^{-1}$$

z ktorej vidno, že smernica závislosti tlaku od teploty má zápornú hodnotu, t. j. ide o klesajúcu závislosť. Zvýšenie tlaku má teda za následok zníženie teploty topenia/tuhnutia.

Pri výpočte tlaku na spodnej strane ľadovca vychádzame z integrovaného tvaru Clapeyronovej rovnice

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M \Delta_{\text{fus}} v (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H} = \frac{M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) (p_2 - p_1)}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

Aby sa teplota topenia znížila na -5°C , musí byť na spodku ľadu tlak aspoň

$$1 \text{ b} \quad p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} H \ln \frac{T_2}{T_1}}{M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} = 101325 + \frac{6008 \cdot \ln \frac{268,15}{273,15}}{0,01802 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{917} \right)} = 68153295,6 \text{ Pa}$$

Tento tlak vytvorí vrstva ľadu s hrúbkou, ktorú vypočítame zo vzťahu

$$p = h \rho g$$

$$0,5 \text{ b} \quad h = \frac{p}{\rho g} = \frac{68153295,6}{917 \cdot 9,81} = 7576,15 \text{ m}$$

Úloha 4 (3 body)

$$0,5 \text{ b} \quad \text{a) } c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M V} = \frac{20}{342,3 \cdot 1} = 0,05843 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1 \text{ b} \quad \Pi = c_B R T = 58,43 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 = 144841 \text{ Pa}$$

$$0,5 \text{ b} \quad \text{b) } b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} = \frac{w_B}{M_B w_A} = \frac{0,66}{0,3423 \cdot 0,34} = 5,671 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$1 \text{ b} \quad \Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = \frac{R T_k^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_A^*} \cdot \frac{w_B}{M_B w_A} = \\ = \frac{8,3145 \cdot 273,15^2 \cdot 18,02}{6012} \cdot \frac{0,66}{342,3 \cdot 0,34} = 10,55 \text{ K}$$

Teplota tuhnutia zahusteného sirupu je $-10,55^\circ\text{C}$.

Úloha 5 (2 body)

Vypočítame molárnu hmotnosť fenolu z kryoskopického merania:

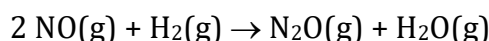
$$\Delta T_k = K_k b_B = K_k \frac{n_B}{m_A} = K_k \frac{m_B}{M_B m_A}$$

1,5 b
$$M_B = K_k \frac{m_B}{\Delta T_k m_A} = 14,1 \cdot \frac{2,58}{2,37 \cdot 100} = 0,1535 \text{ kg mol}^{-1}$$

0,5 b Keďže molárna hmotnosť vyšla takmer dvojnásobná, znamená to, že fenol v bromoforme čiastočne dimerizuje.

Úloha 6 (5 bodov)

- a. Máme stanoviť experimentálnu rýchlostnú rovnicu (s vyčíslenými poriadkami) a vypočítať hodnotu rýchlostnej konštanty pre reakciu



Priebeh chemickej reakcie opisuje všeobecná rýchlostná rovnica

$$r = k_{\text{exp}} p_{\text{NO}}^a p_{\text{H}_2}^b$$

Parciálne poriadky reakcie a a b vypočítame z výsledkov merania počiatočných rýchlostí tvorby N_2O s použitím rozličných počiatočných parciálnych tlakov NO a H_2 .

$$8,66 \cdot 10^{-2} = k \cdot 120,0^a \cdot 60,0^b \quad (1)$$

$$2,17 \cdot 10^{-2} = k \cdot 60,0^a \cdot 60,0^b \quad (2)$$

$$6,62 \cdot 10^{-2} = k \cdot 60,0^a \cdot 180,0^b \quad (3)$$

Vydelením prvej rovnice druhou dostaneme $3,991 = 2^a$ teda $a = 2$

Vydelením tretej rovnice druhou dostaneme $3,050 = 3^b$ teda $b = 1$

Rýchlostná rovnica teda má tvar

1 b
$$r = k_{\text{exp}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

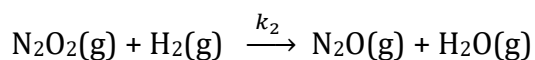
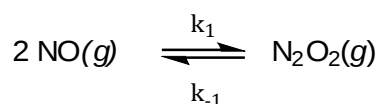
Po dosadení parciálnych tlakov, parciálnych poriadkov a rýchlosti dostaneme hodnotu experimentálnej rýchlostnej konštanty:

$$k_{\text{exp}} = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (ako približný priemer z troch vypočítaných hodnôt)}$$

- b. Rýchlosť zániku NO je dvojnásobná (oproti rýchlosti tvorby N_2O).

1 b
$$r_{\text{NO}} = \frac{\Delta p_{\text{NO}}}{\Delta t} = -2 k_{\text{exp}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} = -2 \cdot 1,01 \cdot 10^{-7} \cdot 200^2 \cdot 100 = -0,808 \text{ torr s}^{-1}$$

c. Pre reakciu NO s H₂ sa navrhol tento mechanizmus:



i. N₂O sa tvorí druhou reakciou

$$\frac{\Delta p_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}$$

do ktorej dosadíme koncentráciu medziproduktu N₂O₂ použitím aproximácie stacionárneho stavu

$$\frac{\Delta p_{\text{N}_2\text{O}_2}}{\Delta t} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = 0$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{(p_{\text{H}_2} k_2 + k_{-1})}$$

Dostaneme tak

$$1 \text{ b} \quad \frac{\Delta p_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{k_1 k_2}{(p_{\text{H}_2} k_2 + k_{-1})} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

ii. Táto rýchlostná rovnica sa zjednoduší na experimentálne stanovenú rýchlostnú rovnicu v prípade ak

$$1 \text{ b} \quad \boxed{x} \text{ ak } k_{-1} \gg k_2 p(\text{H}_2)$$

iii. vtedy bude mať experimentálne stanovená rýchlostná konštanta vyjadrená pomocou rýchlostných konštánt k_1 , k_{-1} a k_2 tvar

$$1 \text{ b} \quad k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

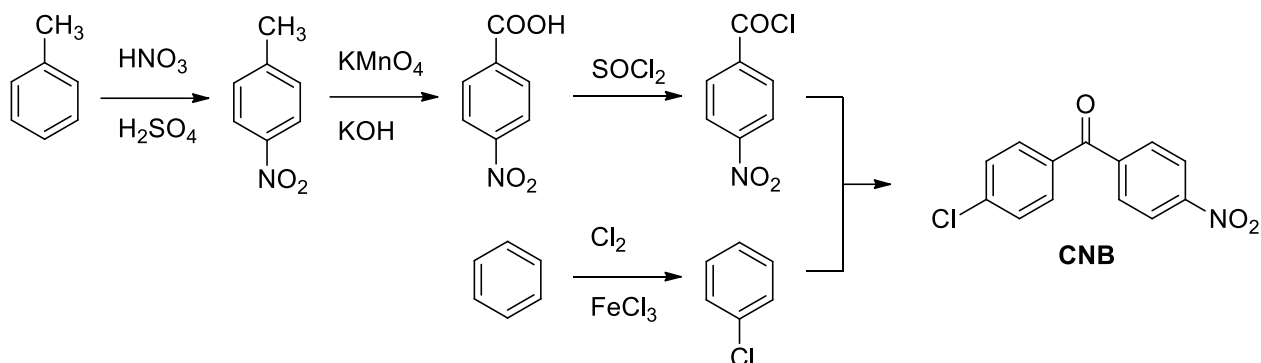
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

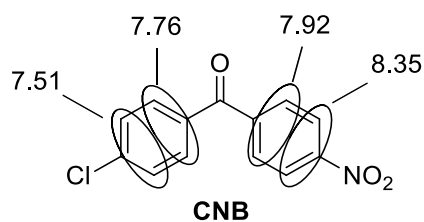
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (18 pb)

a) 5×2 pb, max. 10 pb. Možno akceptovať aj inú, korektnú syntézu.



b) 4×1 pb



c) Látka **CNB** bude mať v ^{13}C NMR spektre 9 signálov. Látka **DCB** bude mať
mať v ^{13}C NMR spektre 5 signálov (kvôli symetrii). 4 pb

Úloha 2 (24 pb)

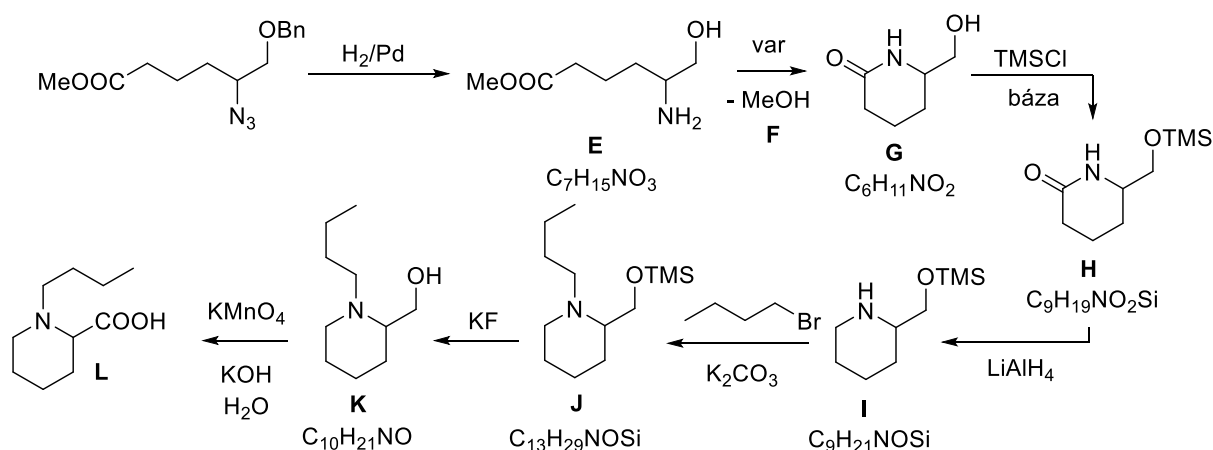
a) 11×2 pb za každé správne činidlo alebo medziprodukt

A: mCPBA (alebo iná peroxokyselina).

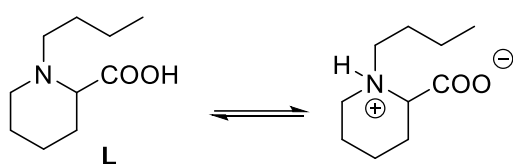
B: BnONa , prípadne BnOH .

C: TsCl

D: NaN_3

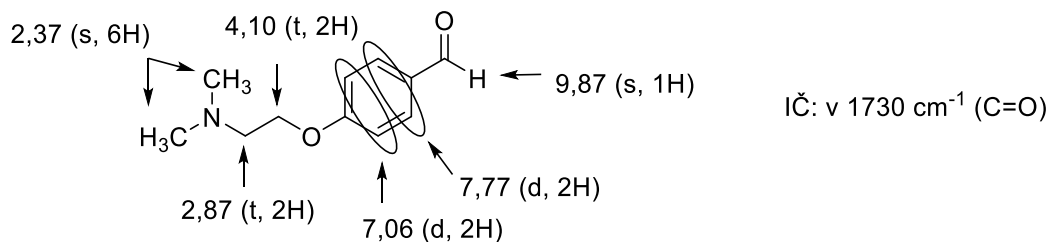


b) 2 pb



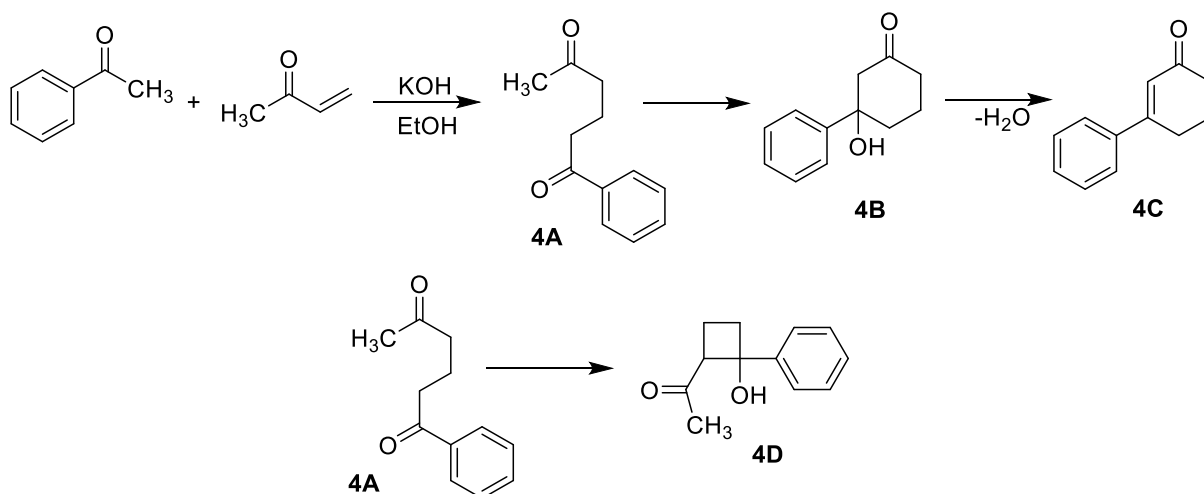
Úloha 3 (10 pb)

6×1 pb za priradenie NMR signálov; 1 pb bod za priradenie IČ; 3 pb za správnu štruktúru.

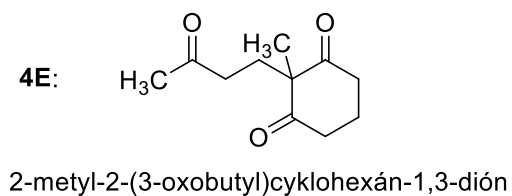
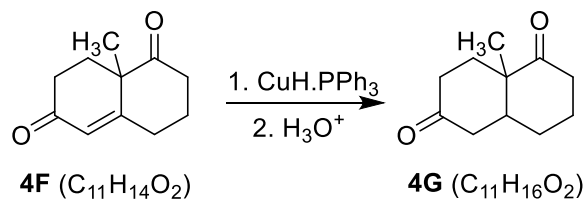
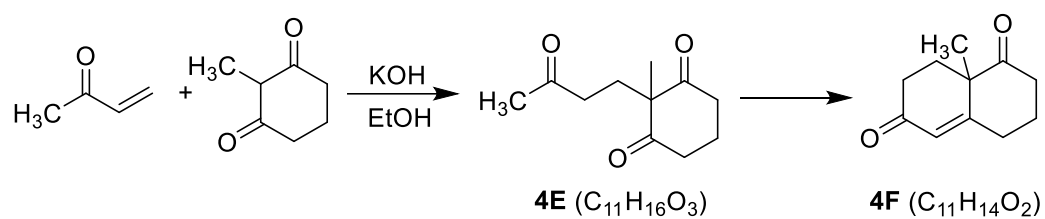


Úloha 4 (16 pb)

a) 4×2 pb za správne štruktúry 4A-4D.



b) 3×2 pb za správne štruktúry **4E-G**; 2 pb za správny názov **4E**.



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 40 min

Úloha 1 (7 b, 21 pb)



kyselina glutámová alebo kyselina (2S)-2-aminopentándiová **2 pb**

kyselina 2-aminopentándiová 1 pb

b) **A - transferáza.** **1 pb**

Koenzým : pyridoxalfosfát **2 pb**

pyridoxín alebo vitamín B6 1 pb

c) **P:** všeobecný názov: α -ketokyselina alebo oxokyselina **1 pb**

Ak degradujeme leucín, tak P má nasledovnú štruktúru:



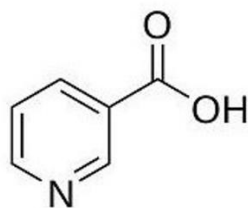
d) Redukcia **1 pb**

e) **B** – komplex s viacerými enzýmovými aktivitami, preto bude akceptované zaradenie aj ku oxidoreduktázam aj ku transferázam. **1 pb**

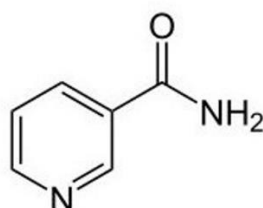
Koenzým **Y**: Nikotínamidadenín dinukleotid **1 pb**

Vitamín: Niacín **1 pb**

akceptujú sa aj názvy: vitamín B3, kyselina nikotínová, nikotínamid, vitamín PP



Niacín,
kyselina nikotínová

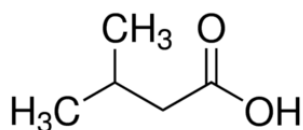


Niacín,
nikotínamid

Akceptuje sa každá z uvedených štruktúr

3 pb

f) Z:



2 pb

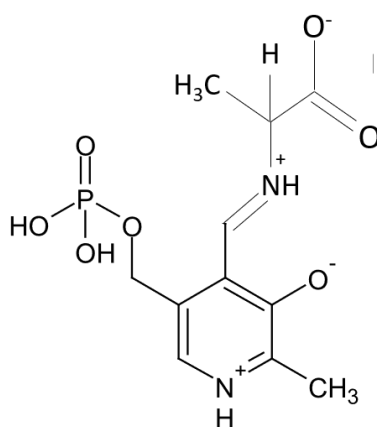
kyselina izovalérová,

2 pb

kyselina 3-metyl-butánová alebo 3-metyl-maslová

1 pb

Úloha 2 (1 b, 3 pb)



3 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 Lukačičin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2019