SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/19

Kategória A

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH

chemická olympiáda

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

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

Úloha 1 (72 pb)

1.

1 pb Všeobecne platí, že elektronegativita stúpa v rámci periódy zľava doprava a v rámci skupiny zdola nahor.

1 pb Kyslík je v periodickej sústave prvkov naľavo od fluóru v rámci druhej periódy a chlór je pod fluórom v rámci 17. skupiny. Atómy kyslíka a chlóru majú teda nižšiu elektronegativitu ako atóm fluóru.

2.

2 pb Z predchádzajúcej úlohy vieme, že atóm fluóru má väčšiu Mullikenovu elektronegativitu ako atóm chlóru. Keďže Mullikenova elektronegativita predstavuje priemer ionizačnej energie a elektrónovej afinity a elektrónová afinita oboch prvkov je rovnaká, musí platiť, že atóm fluóru má väčšiu prvú ionizačnú energiu ako atóm chlóru.

3.

4 pb

lineárny lineárny

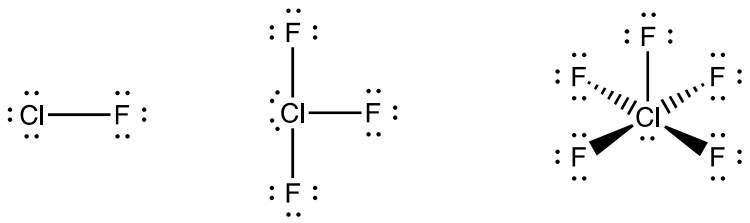
(1 pb za každý správny vzorec a 1 pb za každý správny tvar;
tu aj nižšie sa uznávajú aj riešenia, kde sú voľné elektrónové páry
znázornené pomocou čiarok)

4.

2 pb Vzhľadom na svoju elektronegativitu sa fluór v zlúčeninách vyskytuje výlučne v oxidačnom stupni –I a zvyčajne sa viaže pomocou jednej jednoduchej väzby. V zlúčeninách XY_3 a XY_5 preto fluór vystupuje ako Y a chlór ako X. Poznámka: F^- sa môže viazať aj pomocou datívnej π-väzby, pozri napríklad fluoridové komplexy a BF_3.

5.

9 pb

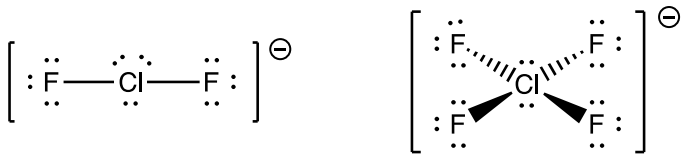


lineárny tvar T štvorcovo pyramidálny

(2 pb za každý správny vzorec a 1 pb za každý správny tvar)

6.

6 pb



lineárny štvorcový

(2 pb za každý správny vzorec a 1 pb za každý správny tvar)

7. Na výpočet potrebujeme rovnice tvorby ClF, ClF_3 a ClF_5

1 pb $1/2\ Cl_2(g) + 1/2\ F_2(g) \rightarrow ClF(g)$

1 pb $1/2\ Cl_2(g) + 3/2\ F_2(g) \rightarrow ClF_3(g)$

1 pb $1/2\ Cl_2(g) + 5/2\ F_2(g) \rightarrow ClF_5(g)$

(uvedenie stavov nie je potrebné pre získanie bodov)

1 pb Reakčné entalpie ($\Delta_r H^\circ$) týchto reakcií sú rovné entalpiám tvorby ClF, ClF_3 a ClF_5, keďže Cl_2(g) a F_2(g) sú v základných stavoch, t. j. ich entalpie tvorby sú nulové.

Keďže reakčnú entalpiu možno vypočítať aj pomocou entalpií väzieb, ktoré zanikajú a vznikajú počas reakcie, platia nasledovné rovnice:

1 pb $1/2 \,.\, H(\text{Cl–Cl}) + 1/2 \,.\, H(\text{F–F}) - H(\text{Cl–F, ClF}) = \Delta_r H^\circ(\text{ClF})$

1 pb $1/2 \,.\, H(\text{Cl–Cl}) + 3/2 \,.\, H(\text{F–F}) - 3.\, H(\text{Cl–F, ClF}_3) = \Delta_r H^\circ(\text{ClF}_3)$

1 pb $1/2 \,.\, H(\text{Cl–Cl}) + 5/2 \,.\, H(\text{F–F}) - 5.\, H(\text{Cl–F, ClF}_5) = \Delta_r H^\circ(\text{ClF}_5)$

Doplnením zadaných hodnôt a jednoduchým výpočtom dostaneme:

1 pb $H(\text{Cl–F, ClF}) = 1/2 \,.\, 242\ \text{kJ mol}^{-1} + 1/2 \,.\, 158\ \text{kJ mol}^{-1} - (-50{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}) =$
$= 250\ \text{kJ mol}^{-1}$

1 pb $H(\text{Cl–F, ClF}_3) = [1/2 \,.\, 242\ \text{kJ mol}^{-1} + 3/2 \,.\, 158\ \text{kJ mol}^{-1} - (-163\ \text{kJ mol}^{-1})] /$
$3 = 174\ \text{kJ mol}^{-1}$

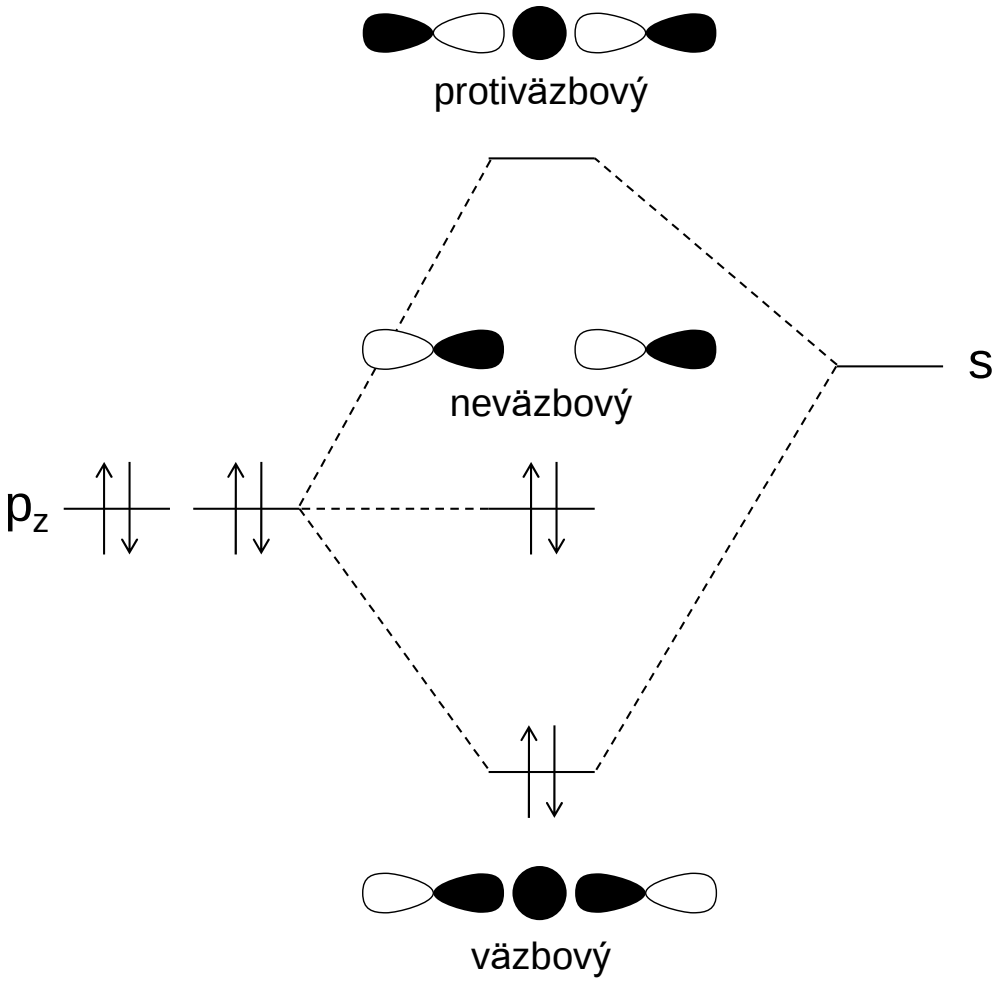
1 pb $H(\text{Cl–F, ClF}_5) = [1/2 \,.\, 242\ \text{kJ mol}^{-1} + 5/2 \,.\, 158\ \text{kJ mol}^{-1} - (-255\ \text{kJ mol}^{-1})] /$
$5 = 154\ \text{kJ mol}^{-1}$

1 pb Keďže dĺžka väzby v príbuzných molekulách stúpa so znižujúcou sa entalpiou väzby, priemerné dĺžky väzieb Cl–F stúpajú v tomto poradí:
ClF < ClF_3 < ClF_5

Poznámka: skutočné priemerné dĺžky väzieb Cl–F sú nasledovné:
163 pm pre ClF
167 pm pre ClF_3
170 pm pre ClF_5

8.

8 pb



(1 pb za správny MO diagram, 1 pb za každý správny tvar orbitálu, 1 pb za každé správne označenie orbitálu a 1 pb za celkové správne obsadenie elektrónmi)

9.

2 pb $CaF_2(s) + H_2SO_4(aq, konc.) \rightarrow 2\ HF(g) + CaSO_4(s)$

10.

2 pb tavenina: $2\ NaCl(l) \xrightarrow{elektrolýza} 2\ Na(l) + Cl_2(g)$

3 pb vodný roztok: $2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l) \xrightarrow{elektrolýza} 2\ NaOH(aq) + H_2(g) +$
$+ Cl_2(g)$

11.

3 pb $K_2[MnF_6](s) + 2\ SbF_5(l/g) \xrightarrow{\Delta} 2\ K[SbF_6](s) + MnF_2(s) + F_2(g)$

(ide o špeciálny typ redoxnej reakcie, kde zároveň dochádza k rozpadu manganičitanového komplexu, a zároveň sa oxiduje F^- na F)

3 pb $2\ KMnO_4(s) + 16\ HCl(aq) \rightarrow 5\ Cl_2(g) + 2\ MnCl_2(aq) + 2\ KCl(aq) + 8\ H_2O(l)$

12.

Pri elektrolýze vodného roztoku chloridu sodného prebieha reakcia:

$2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l) \xrightarrow{elektrolýza} 2\ NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$

Rozsah reakcie vypočítame z hmotnosti hydroxidu sodného:

1 pb $\xi = \frac{n(NaOH)}{\nu(NaOH)} = \frac{m(NaOH)}{\nu(NaOH).M(NaOH)} = \frac{1{,}50.10^6\ g}{2.39{,}9971 g.mol^{-1}} = 18{,}75\ kmol$

Hmotnosť chlóru bude:

1 pb $m(Cl_2) = \xi\ .\ M(Cl_2)\ .\ \nu(Cl_2) = 18{,}75\ .10^3\ mol\ .\ 70{,}906\ g.mol^{-1}\ .\ 1 = 1{,}33\ t$

Na elektrolýzu budeme potrebovať:

1 pb $m(NaCl) = \xi\ .\ M(NaCl)\ .\ \nu(NaCl) =$

$= 18{,}75.10^3\ mol\ .\ 58{,}443\ g.mol^{-1}\ .\ 2 = 2{,}19\ t$

2 pb $m(H_2O) = m(NaCl)\ .\ w(H_2O) / w(NaCl) = 2{,}19\ t\ .\ 0{,}740 / 0{,}260 = 6{,}23\ t$

13.

Chlorid železitý pripravíme reakciou (I) a chlór reakciou (II):

2 pb $2Fe(s) + 3Cl_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2FeCl_3(g)$ (I)

$2\ KMnO_4(s) + 16\ HCl(aq) \rightarrow 5\ Cl_2(g) + 2\ MnCl_2(aq) + 2\ KCl(aq) + 8\ H_2O(l)$ (II)

Potrebujeme pripraviť 1,00 g $FeCl_3$, ale vieme, že z reakcie získame len 30 % teoretického množstva, čiže teoretické množstvo získaného $FeCl_3$ bude:

1 pb $0{,}30 = m_{skut}(FeCl_3) / m_{teor}(FeCl_3) \Rightarrow m_{teor}(FeCl_3) = 1{,}00g / 0{,}30 = 3{,}333\ g.$

Rozsah reakcie (I) je teda:

1 pb $\xi_I = \frac{n(FeCl_3)}{\nu(FeCl_3)} = \frac{m(FeCl_3)}{\nu(FeCl_3).M(FeCl_3)} = \frac{3{,}333\ g}{2.162{,}206\ g.mol^{-1}} = 0{,}01027\ mol$

1 pb Potrebujeme 5-násobné množstvo chlóru, teda pre reakciu (II) platí:

$n_{II}(Cl_2) = 5.n_I(Cl_2)$

2 pb $\xi_{II} = 5\frac{\xi_I \nu_I(Cl_2)}{|\nu_{II}(Cl_2)|} = 5\frac{0{,}01027\ mol.3}{5} = 0{,}03081 mol$

1 pb $m(KMnO_4) = \xi_{II}\ .\ M(KMnO_4)\ .\ \nu(KMnO_4) =$

$= 0{,}03081\ mol\ .\ 158{,}034\ g.mol^{-1}\ .\ 2 = 9{,}74\ g$

2 pb $V`(HCl) = \frac{m`(HCl)}{\rho`(HCl)} = \frac{m(HCl)}{w(HCl).\rho`(HCl)} = \frac{\xi_{II}.M(HCl).\nu(HCl)}{w(HCl).\rho`(HCl)} =$

$= \frac{0{,}03081\ mol.36{,}461\ g.mol^{-1}.16}{1{,}1791\ g.cm^{-3}.0{,}3600} = 42{,}34\ cm^3$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (2 body)

Použijeme Clausiovu-Clapeyronovu rovnicu

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

a dostaneme

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R\ln\frac{p_2}{p_1}}{M\,\Delta_{\text{vap}}h} = \frac{1}{373{,}15} - \frac{8{,}3145\,.\ln\frac{59460}{101325}}{18{,}02\,.\,2256} = 2{,}7889.\,10^{-3}\,\text{K}^{-1}$$

2 b $\quad T_2 = 358{,}56\ \text{K} = 85{,}41\ °\text{C}$

Úloha 2 (3 body)

Rovnováhu medzi tuhou látkou a kvapalinou opisuje Clapeyronova rovnica

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}}V\,(p_2-p_1)}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

1 b $$\ln T_2 = \ln T_2 + \frac{\left(V_l - M\frac{1}{\rho_s}\right)\,(p_2-p_1)}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

$$\ln T_2 = \ln 273{,}15 + \frac{\left(18{,}019.\,10^{-6} - \frac{0{,}018016}{917}\right).\,(10132{,}5 - 101{,}325).\,10^3}{6008}$$

$$\ln T_2 = \ln 273{,}15 - 0{,}0027176235 = 5{,}6073035$$

2 b $\quad T_2 = 272{,}40869\ \text{K} = -0{,}7413\ °\text{C}$

Úloha 3 (2 body)

Použijeme Clausiovu-Clapeyronovu rovnicu

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

a dostaneme

2 b $$\Delta_{\mathrm{sub}}H = -\frac{R\ln\frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = -\frac{8{,}3145.\ln\frac{11.10^{-4}}{5{,}78.10^{-4}}}{\left(\frac{1}{1415}-\frac{1}{1387}\right)} = 375{,}02\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Úloha 4 (2 body)

Zníženie teploty tuhnutia vody v roztoku sacharózy $\Delta T_{\mathrm{k}} = T_{\mathrm{k}} - T$ je

2 b $$\Delta T_{\mathrm{k}} = K_{\mathrm{k}}\, b_{\mathrm{B}} = K_{\mathrm{k}}\frac{n_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{A}}} = K_{\mathrm{k}}\frac{m_{\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{B}}\, m_{\mathrm{A}}} = 1{,}862\,.\frac{7{,}5}{342{,}3\,.\,0{,}250} = 0{,}163\ \mathrm{K}$$

Teplota tuhnutia teda bude $T = T_{\mathrm{k}} - \Delta T_{\mathrm{k}} = 0 - 0{,}16\ °\mathrm{C} = -\,0{,}16\ °\mathrm{C}$

Úloha 5 (2 body)

$$\Pi = i\, c_{\mathrm{B}}\, R\, T$$

2 b $$c_{\mathrm{B}} = \frac{\Pi}{i\ R\,T} = \frac{7\,.\,101325}{1{,}9\,.\,8{,}3145\,.\,303{,}15} = 148{,}1\mathrm{mol\ m^{-3}} = 0{,}1481\mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

Úloha 6 (3 body)

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

$C_2H_5COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) = C_2H_5COO^-(aq) + C_2H_5OH(aq)$

ktorú si zjednodušene zapíšeme ako $PE + OH^- = P^- + E$

Priebeh chemickej reakcie opisuje všeobecná rýchlostná rovnica

$$r = k_{\mathrm{exp}}\, c_{\mathrm{PE}}^{a} c_{\mathrm{OH}}^{b}$$

Parciálne poriadky reakcie a a b vypočítame z výsledkov merania počiatočných rýchlostí pri rozličných počiatočných koncentráciách reaktantov

$1{,}09.10^{-3} = k\,.0{,}045^{a}\,.\,0{,}30^{b}$ (1)

$2{,}15.10^{-3} = k\,.0{,}090^{a}\,.\,0{,}30^{b}$ (2)

$1{,}11.10^{-3} = k\,.0{,}090^{a}\,.\,0{,}15^{b}$ (3)

Vydelením druhej rovnice prvou dostaneme $1{,}9725 = 2^{a}$ teda $a \doteq 1$

Vydelením druhej rovnice treťou dostaneme $1{,}937 = 2^{b}$ teda $b \doteq 1$

Rýchlostná rovnica teda má tvar

2 b $$r = k_{\mathrm{exp}}\, c_{\mathrm{PE}}\, c_{\mathrm{OH}}$$

Po dosadení koncentrácií, parciálnych poriadkov a počiatočných rýchlosti do rýchlostnej rovnice dostaneme hodnotu experimentálnej rýchlostnej konštanty:

1 b k_{exp} = 80,86 mmol dm^{-3} s^{-1} (ako priemer z troch vypočítaných hodnôt)

Úloha 7 (3 body)

7.1 Celková rovnica reakcie dostaneme sčítaním oboch rovníc predloženého

0,5 b mechanizmu B + D → P

Rýchlostná rovnica pre medziprodukt X má tvar

1 b $$\frac{\Delta c_X}{\Delta t} = k_1 c_B c_X^2 - k_2 c_X c_D$$

7.2 Aproximáciu stacionárneho stavu použijeme na medziprodukt X:

$$\frac{\Delta c_X}{\Delta t} = k_1 c_B c_X^2 - k_2 c_X c_D = 0$$

Rýchlostná rovnica pre produkt P má tvar (v ktorom využijeme stacionárny stav)

$$\frac{\Delta c_P}{\Delta t} = k_2 c_X c_D = k_1 c_B c_X^2$$

Koncentrácia medziproduktu X sa dá vyjadriť v tvare

$$c_X = \frac{k_2\ c_D}{k_1\ c_B}$$

Čím sa dostaneme k výslednej rýchlostnej rovnici (neobsahujúcej medziprodukt)

1 b $$\frac{\Delta c_P}{\Delta t} = \frac{k_2^2 c_D^2}{k_1 c_B}$$

0,5 b Parciálne poriadky reakcie teda majú hodnoty 2 voči D a – 1 voči B. Celkový poriadok reakcie je teda 1.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (36 pb, 9 bodov)

a) 13x2 pb za správne činidlo

A-13

B-15

C-9

D-3

E-10

F-8

G-4

H-12

I-3

J-14

K,L-2,6

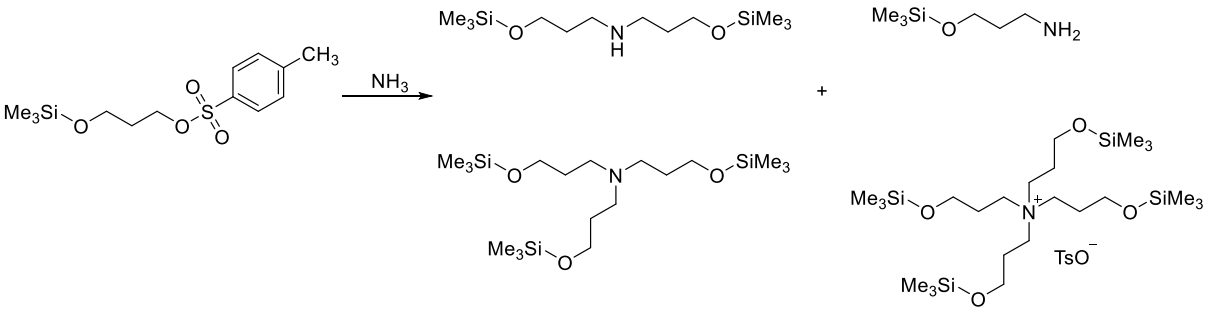
M-5

N,O-1,7

(pozn: možno uznať aj iné správne kombinácie)

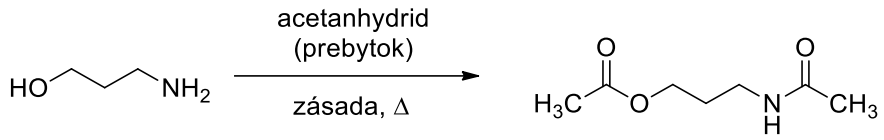
b) 2 pb za aspoň 1 z uvedených štruktúr.

Amoniak je podobne dobrý nukleofil ako primárny amín – takže dochádza k neselektívnej alkylácii dusíka do rôznych stupňov, vzniká tak primárny, sekundárny aj terciárny amín, ako aj kvartérna amóniová soľ. (Za správne riešenie sa považuje ktorákoľvek zo štruktúr vyšších amínov, v prípade amóniovej soli možno riešenie uznať, aj keď nie je uvedený protiión TsO^-)



c) 2 pb za správny vzorec; 2 pb za správny systematický názov.

V prípade prebytku acetanhydridu a zvýšenej reakčnej teplote dochádza k acylácii okrem amínu aj na menej reaktívnej hydroxylovej skupine:



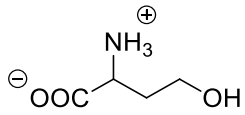
Systematický názov: 3-acetamidopropyl-acetát alebo 3-acetamidopropylester kyseliny octovej

d) 2x1pb za správne odpovede.

HS: IV (homoserín má jedno chirálne centrum, ktoré pri jeho príprave vzniklo pri Streckerovej syntéze. Atak kyanidu na intermediátny imín prebieha s rovnakou pravdepodobnosťou z oboch strán molekuly, takže vzniká racemát)

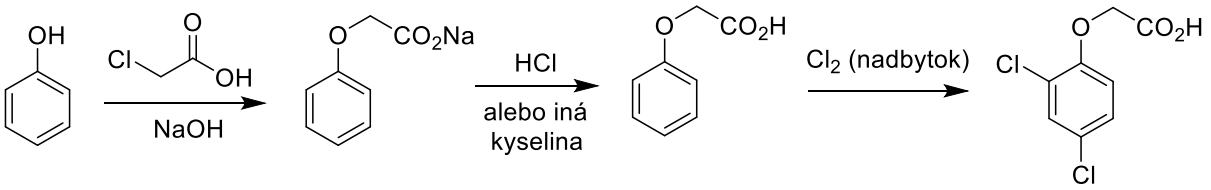
β-A.Na: I (látka nemá žiadne chirálne centrum, fakt že je vo forme sodnej soli na tom nič nemení)

e) 2 pb za správny vzorec.

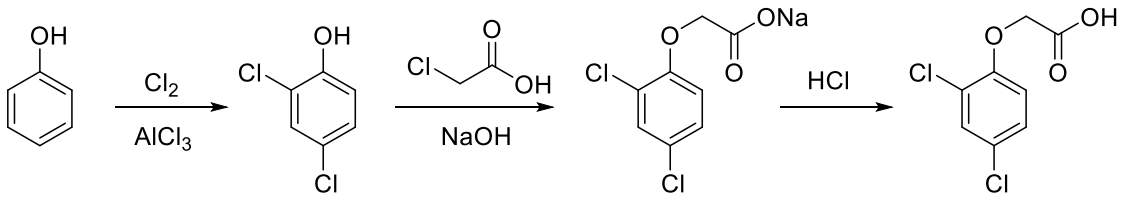


Úloha 2 (16 pb, 4 body)

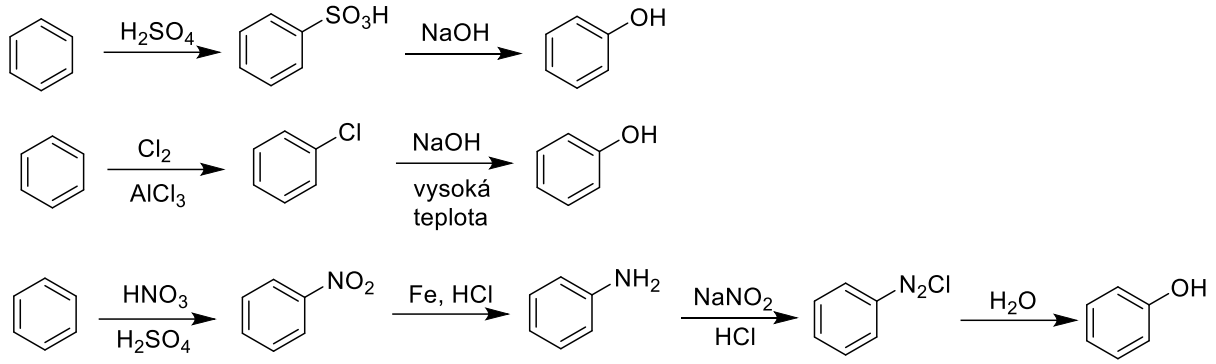
a) 3x2 pb za správne reakcie



Je možné uznať aj opačné poradie krokov ako aj iné chloračné činidlá ako napr. $Cl_2/FeCl_3$.

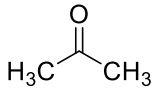


b) 3x2 pb za reakcie



Možno uznať iné správne syntézy.

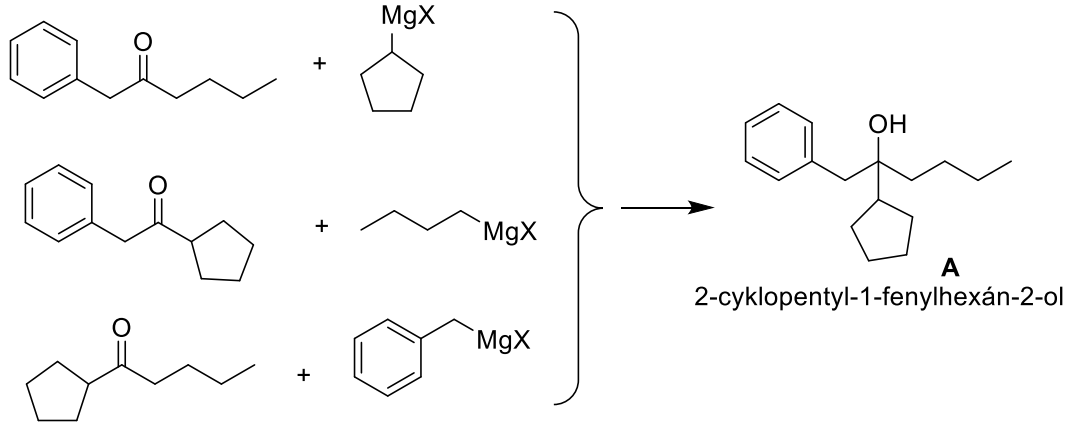
c) 2 pb za vzorec, 1 pb za triviálny a 1 pb za systematický názov



acetón (propanón)

Úloha 3 (8 pb, 2 body)

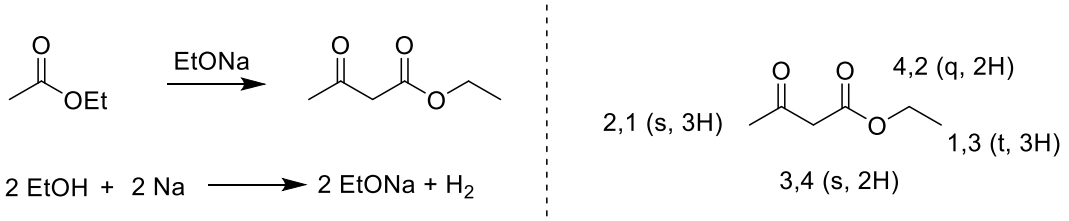
3x2 pb za každú správnu reakciu; 2 pb za správny systematický názov.



2-cyklopentyl-1-fenylhexán-2-ol

Úloha 4 (8 pb, 2 body)

2 pb za správny vzorec zlúčeniny, 4x1 pb za priradenie NMR signálov, 1 pb za syntézu etanolátu, 1 pb za správnu mennú reakciu.



Možno uznať aj reakciu s NaH alebo inou silnou bázou, ale nie reakciu s NaOH! Reakciu možno uznať za správnu aj bez vyznačenia stechiometrie.

Claisenova kondenzácia, možno uznať aj Claisenova reakcia.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – šk. rok 2018/19
Školské kolo

Boris Lakatoš

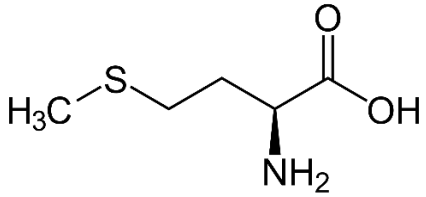
Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 30 min

Úloha 1 (2 b, 6 pb)

a) Tyrozín, glycín, fenylalanín, leucín **1 pb**

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu **2 pb**

b) Metionín



2 pb

M **1 pb**

Úloha 2 (1 b, 3 pb)

a) Prítomnosť pyrolyzínu naznačuje, že biologický materiál pochádza z prokaryotického organizmu. **1,5 pb**

b)

„Leu-Pyl-Val-Glu-Cys-His-Glu-Met-Ile-Ser-Thr-Arg-Tyr“

„L – O – V – E – C – H – E – M – I – S – T – R – Y“ **1,5 pb**

Úloha 3 (5 b, 15 pb)

a) 4 **2 pb**

b) +2 **2 pb**

c)

pI = $\frac{pK_1 + pK_2}{2}$, pokiaľ má aminokyselina len dve disociovateľné skupiny

Ak je prítomná ďalšia disociovateľná skupina do výpočtu použijeme hodnoty pK_a rovnako nabitých skupín'.

Aminokyselina	pI
Met	5,72
Glu	3,10
Arg	10,75
Thr	5,60
Gly	6,07

5 pb

d) Uvedený peptid má 4 disociovateľné skupiny, ktoré jeho určujú pI.

$$pI = \frac{pK_2Met + pK_3Glu + pK_3Arg + pK_1Gly}{4} = \frac{9{,}28 + 4{,}1 + 12{,}5 + 2{,}35}{4} = \underline{\underline{7{,}06}}$$ **4 pb**

e) Pri pH = 7 sa peptid bude v elektrickom poli pohybovať nebude – vyplýva z predchádzajúcej úlohy. **1 pb**

f) 2 fragmenty – štiepenie pri Arg **1 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., Martin Lukačišin, MBiochem,
Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2018