

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Celoštátne kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov (b), resp. 45 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah
b = pb × 0,40

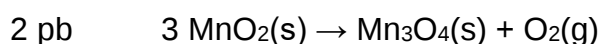
Úloha 1 (45 pb)

1. Zo zadania vyplýva, že hausmannit musí byť binárnou zlúčeninou mangánu a kyslíka. Relatívny pomer prvkov vypočítame nasledovne:

1 pb $((100 - 28,0) / 54,9380) : (28,0 / 15,9994) = 1,31 : 1,75 = 3 : 4$

1 pb t. j. empirický vzorec je Mn_3O_4 .

2.



3.

- 1 pb V Mn_3O_4 musia tri atómy Mn kompenzovať negatívny náboj –8 štyroch O. Ak podelíme 8 tromi, dostaneme 2,67, t. j. jednotlivé atómy mangánu musia mať rôzne oxidačné čísla.

- 1 pb Najbežnejšie oxidačné čísla mangánu sú II, III, IV, VI a VII. Keďže všetky atómy mangánu sa redukujú a v pyroluzite má mangán oxidačné číslo IV, prichádzajú do úvahy oxidačné čísla II a III. S týmito oxidačnými číslami vychádza jediná možná kombinácia:



4. Mn_3O_4 obsahuje 28,0 hm. % kyslíka, presnejšie 27,970 hm. %.

1 pb Fe_3O_4 obsahuje 27,640 hm. % kyslíka.

- 1 pb Rozdiel je $27,970 - 27,640 = 0,330$. Presnosť merania teda musí byť aspoň 0,330. Inými slovami, odchýlka od nameranej hodnoty nesmie byť väčšia ako $\pm (0,330 / 2)$, t. j. $\pm 0,165$.

Poznámka: Štandardne akceptovaná presnosť elementárnej analýzy je $\pm 0,5$ hm. %. S takouto presnosťou sa nedá definitívne povedať, či ide o Mn_3O_4 alebo Fe_3O_4 .

5.

1 pb Keďže empirický vzorec hausmannitu je Mn_3O_4 , empirický vzorec magnetitu je Fe_3O_4 , t. j.

1 pb empirický vzorec neznámeho ferrimagnetického materiálu môžeme zapísať takto: $\text{Mn}_a\text{Zn}_{(1-a)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, kde pre číslo a platí $0 < a < 1$.

Pre molárnu hmotnosť tohto materiálu teda platí:

1 pb $M(\text{Mn}_a\text{Zn}_{(1-a)}\text{Fe}_2\text{O}_4) = a \cdot A(\text{Mn}) + (1 - a) \cdot A(\text{Zn}) + 2 \cdot A(\text{Fe}) + 4 \cdot A(\text{O})$
a hm. obsah kyslíka môžeme vyjadriť nasledovne:

1 pb $w(\text{O}) = 4 \cdot A(\text{O}) / M(\text{Mn}_a\text{Zn}_{(1-a)}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 27,13\%$

1 pb Dosadením $M(\text{Mn}_a\text{Zn}_{(1-a)}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ z prvej rovnice do druhej dostaneme:
 $a = 0,50$

1 pb t. j. empirický vzorec je $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alebo $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$

6.

1 pb Keďže Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) obsahuje jeden atóm železa v oxidačnom stupni II, ktorý sme nahradili atómom mangánu alebo atómom zinku, a dva atómy železa v oxidačnom stupni III,

1 pb železo v $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ má nutne oxidačné číslo III.

7.

3 pb $2 \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 12 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{ZnO}(\text{s}) \rightarrow 6 \text{MnZnFe}_4\text{O}_8(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

8.

1 pb $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

9.

1 pb $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

2 pb $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HgCl}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

2 pb $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

10.

1 pb Prvou titráciou stanovíme množstvo Fe^{2+} vo vzorke.

Zo stechiometrie reakcie vyplýva:

1 pb
$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Fe}^{2+})} = \frac{1}{5} = \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})} \Rightarrow c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{Fe}^{2+})}$$

Na stanovenie sa pipetovalo 20 cm^3 roztoku Fe^{2+} , priemerná spotreba roztoku KMnO_4 bola $8,37 \text{ cm}^3$, po dosadení získame

1 pb
$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 \cdot 0,02018 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,00837 \text{ dm}^3}{0,020 \text{ dm}^3} = 0,04223 \text{ mol dm}^{-3}$$

Druhou titráciou sa stanovuje celkové množstvo železa, takže množstvo Fe^{3+} získame potom z rozdielu týchto množstiev.

1 pb
$$c_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 \cdot 0,02018 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,01718 \text{ dm}^3}{0,025 \text{ dm}^3} = 0,06934 \text{ mol dm}^{-3}$$

2 pb Množstvo Fe^{3+} bude: $c(\text{Fe}^{3+}) = c_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) - c(\text{Fe}^{2+}) = 0,06934 \text{ mol dm}^{-3} - 0,04223 \text{ mol dm}^{-3} = 0,02711 \text{ mol dm}^{-3}$.

Keďže sme roztok riedili z $20,00 \text{ cm}^3$ na $500,0 \text{ cm}^3$, koncentráciu treba ešte prepočítať:

1 pb
$$c_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{zás}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{zás}}(\text{Fe}^{2+}) / V_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{2+}) = 0,04223 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,5 \text{ dm}^3 / 0,020 \text{ dm}^3 = 1,056 \text{ mol dm}^{-3}$$

1 pb
$$c_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{3+}) = c_{\text{zás}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{zás}}(\text{Fe}^{3+}) / V_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{3+}) = 0,02711 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,5 \text{ dm}^3 / 0,020 \text{ dm}^3 = 0,6778 \text{ mol dm}^{-3}$$

Hmotnosť FeO vo vzorke teda bude:

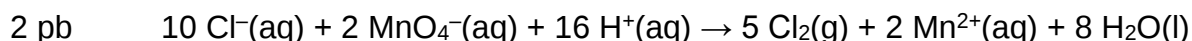
1 pb
$$m(\text{FeO}) = M(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}^{2+}) = M(\text{FeO}) \cdot c_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{2+}) = 71,8464 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,056 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,020 \text{ dm}^3 = 1,517 \text{ g}$$

Hmotnosť Fe_2O_3 vo vzorke teda bude:

1 pb
$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 0,5 n(\text{Fe}^{3+}) = M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 0,5 c_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{vzorka}}(\text{Fe}^{3+}) = 159,692 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,5 \cdot 0,6778 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,020 \text{ dm}^3 = 1,082 \text{ g}$$

11.

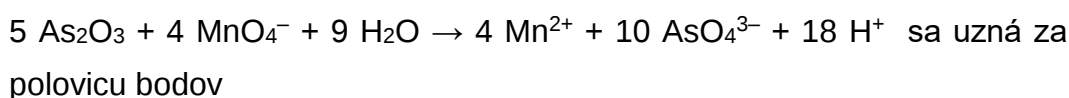
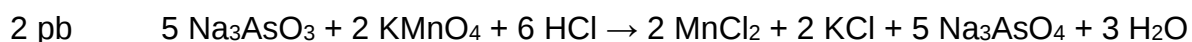
1 pb Síran mangánatý zabraňuje oxidácii chloridových aniónov na chlór a pôsobí katalyticky na redukciu manganistanových aniónov.



1 pb Kyselina sírová upravuje pH roztoku na hodnotu vhodnú na oxidáciu Fe^{2+} .

1 pb Kyselina trihydrogenfosforečná viaže vznikajúce železité kationy do bezfarebného komplexu $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ – maskuje ich.

12.



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (5 bodov)

1.1 Na riešenie fázovej rovnováhy medzi tuhou a kvapalnou fázou použijeme Clapeyronovu rovnicu

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

Molárna entalpia topenia má hodnotu

$$\Delta_{\text{fus}} H = \frac{M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \Delta p =$$

$$2 \text{ b} \quad = \frac{18,016 \cdot \left(\frac{1}{0,9998} - \frac{1}{0,917} \right) \cdot 10^{-6}}{\ln \frac{272,406}{273,15}} \cdot 10^7 = 5965,44 \text{ J mol}^{-1}$$

1.2 Na riešenie fázovej rovnováhy medzi kvapalnou a parnou fázou použijeme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

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

Pre obidve látky majú tlaky p_1 aj p_2 rovnaké hodnoty, takže sa rovnajú aj pravé strany Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice

$$1 \text{ b} \quad \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]_{\text{voda}} = \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]_{\text{HAc}}$$

Po dosadení z tejto rovnice vypočítame teplotu T_2

$$42000 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373,15} \right) = 25000 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{391,15} \right)$$

$$\frac{42}{T_2} - \frac{42}{373,15} = \frac{25}{T_2} - \frac{25}{391,15}$$

$$\frac{42}{T_2} - \frac{25}{T_2} = \frac{42}{373,15} - \frac{25}{391,15} = \frac{17}{T_2}$$

$$2 \text{ b} \quad T_2 = \frac{17}{\frac{42}{373,15} - \frac{25}{391,15}} = 349,498 \text{ K} \cong 76,35 \text{ °C}$$

Úloha 2 (6 bodov)

2.1 Máme galvanický článok, vytvorený z argentochloridovej a vodíkovej elektródy so spoločným roztokom HCl. Jeho elektromotorické napätie je

$E = E_{\text{AgCl/Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, pričom, pretože na elektródach prebiehajú reakcie $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- = \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$, resp. $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$, ich potenciály sú

$$E_{\text{AgCl/Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

pretože $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ a $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\circ}} = 1$

Elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná rozdielu elektródových potenciálov

$$E = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$1 \text{ b} \quad E = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln c_{\pm}^2 = 0,222 - \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln c_{\text{HCl}} = 0,493 \text{ V}$$

Vypočítame odtiaľ koncentráciu HCl, ktorá určuje pH roztoku

$$\ln c_{\text{HCl}} = \frac{96485,3}{2 \cdot 8,3145 \cdot 298,15} (0,222 - 0,493) = -5,27387$$

$$c_{\text{HCl}} = e^{-5,27387} = 5,1237386 \cdot 10^{-3} = c_{\text{H}^+}$$

$$1 \text{ b} \quad \text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = -\log 5,1237386 \cdot 10^{-3} = 2,290$$

2.2 Máme galvanický článok, vytvorený z chinhydrónovej a nasýtenej kalomelovej elektródy. Chinhydrónovou elektródou zmeriame pH roztoku kyseliny benzoovej.

$$E_{\text{ChH}} = E_{\text{ChH}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{ChH}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln 10 \log a_{\text{H}^+} = E_{\text{ChH}}^{\circ} - \frac{R T \ln 10}{F} \text{pH}$$

$$1 \text{ b} \quad E = E_{\text{ChH}} - E_{\text{SKE}} = E_{\text{ChH}}^{\circ} - \frac{R T \ln 10}{F} \text{pH} - E_{\text{SKE}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{E_{\text{ChH}}^{\circ} - E_{\text{SKE}} - E}{\ln 10} \cdot \frac{F}{R T} = \\ &= \frac{0,6992 - 0,242 - 0,3346}{\ln 10} \cdot \frac{96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} = 2,07236 \end{aligned}$$

Koncentrácia c_{H^+} teda je

$$c_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-2,07236} = 8,4653 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

a disociačná konštanta kyseliny benzoovej má hodnotu

$$1 \text{ b} \quad K_{HA} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{(c_{H^+})^2}{c_0 - c_{A^-}} = \frac{(8,4653 \cdot 10^{-3})^2}{0,0992 - 8,4653 \cdot 10^{-3}} = 7,898 \cdot 10^{-4}$$

2.3 Máme galvanický článok zložený z argentschloridovej elektródy a vodíkovej elektródy so spoločným roztokom HCl. Jeho elektromotorické napätie je

$E = E_{AgCl/Cl^-} - E_{H^+/H_2}$, pričom, pretože na elektródach prebiehajú reakcie $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-(aq)$, resp. $H^+(aq) + e^- = \frac{1}{2} H_2(g)$, ich potenciály sú

$$E_{AgCl/Cl^-} = E_{AgCl/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \text{kde} \quad E_{AgCl/Cl^-}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s$$

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \text{pretože} \quad E_{H^+/H_2}^0 = 0 \quad \text{a} \quad a_{H_2} = 1$$

$$E = E_{AgCl/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{AgCl/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-}$$

$$E = E_{AgCl/Cl^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} c_{Cl^-} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln c_{HCl}^2$$

$$2 \text{ b} \quad E = 0,799 + \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 1,56 \cdot 10^{-10} - \frac{2 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 0,1 = \\ = 0,33715 \text{ V}$$

Úloha 3 (6 bodov)

3.1 a) Rýchlostná rovnica reakcie 2. poriadku pre rovnaké počiatočné koncentrácie oboch reaktantov má tvar

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0A}} + k_c t$$

Podľa zadania je $c_A = c_{0A} (1 - \alpha_A) = 0,6 c_{0A}$

$$1 \text{ b} \quad k_c = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} \right) = \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{1}{0,006} - \frac{1}{0,01} \right) = 3,333 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Polčas reakcie 2. poriadku dostaneme z rýchlostnej rovnice

$$\frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{0A}} + k_c t_{1/2} \quad \text{odkiaľ}$$

$$1 \text{ b} \quad t_{1/2} = \frac{1}{c_{0A} k_c} = \frac{1}{0,01 \cdot 3,333} = 30,003 \text{ min}$$

b) Zmenili sa počiatkové koncentrácie, 40 % reaktantov teraz zreaguje za

$$1 \text{ b} \quad t = \frac{1}{k_c} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} \right) = \frac{1}{3,333} \cdot \left(\frac{1}{0,06} - \frac{1}{0,1} \right) = 2,000 \text{ min}$$

Polčas reakcie teraz bude

$$1 \text{ b} \quad t_{1/2} = \frac{1}{c_{0A} k_c} = \frac{1}{0,1 \cdot 3,333} = 3,000 \text{ min}$$

3.2 Pre rozdielne počiatkové koncentrácie reaktantov vychádzame z rýchlostnej rovnice 2. poriadku v integrovanej forme

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A} c_B}{c_{0B} c_A} = k_c t$$

Z ktorej máme vypočítať c_A . Ak vieme, že obidva reaktanty ubúdajú rovnako rýchlo (x je úbytok koncentrácie reaktantov $x = c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B$), je

$$c_B = c_{0B} - x = c_{0B} - c_{0A} + c_A = 0,05 - 0,10 + c_A = c_A - 0,05$$

Z rýchlostnej rovnice máme vypočítať c_A

$$\ln \frac{c_{0A} c_B}{c_{0B} c_A} = k_c t (c_{0B} - c_{0A})$$

$$1 \text{ b} \quad \ln \frac{0,10 \cdot (c_A - 0,05)}{0,05 \cdot c_A} = 0,11 \cdot 10 \cdot 60 \cdot (0,05 - 0,10)$$

$$\ln \frac{2 c_A - 0,10}{c_A} = -3,3$$

$$\ln(2 - 0,1/c_A) = -3,3$$

$$2 - \frac{0,1}{c_A} = e^{-3,3}$$

$$\frac{0,1}{c_A} = 2 - e^{-3,3}$$

$$1 \text{ b} \quad c_A = \frac{0,1}{2 - e^{-3,3}} = 0,05094 \text{ mol dm}^{-3}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

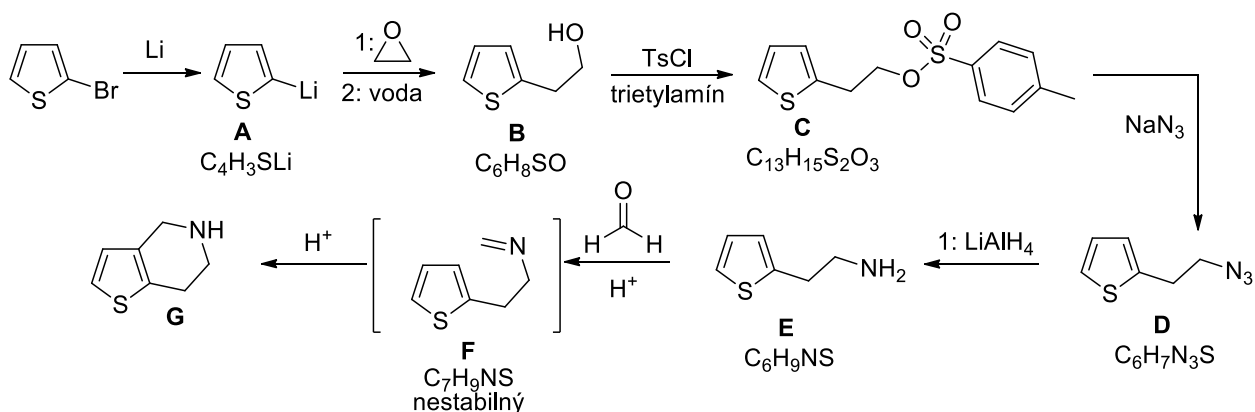
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/212
Celoštátne kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov (85 pb)

Úloha 1 (40 pb)

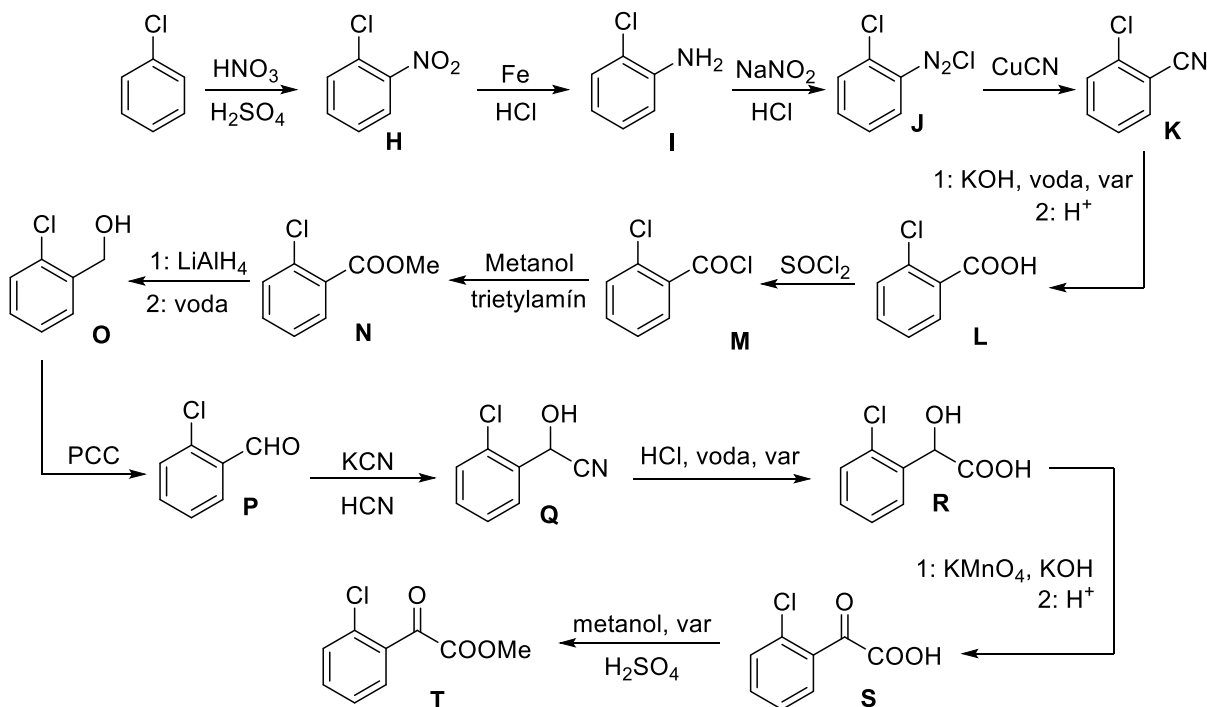
a) 6x2 = 12 pb za **A-F**



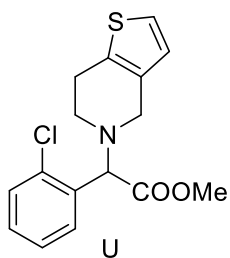
b) Tiofén, podobne ako analogické 5-článkové heterocykly má väčšiu elektrónovú hustotu na uhlíkových atómoch; 6 elektrónov/5 atómov:

I – tiofén je reaktívnejší než benzén; 2 pb.

c) 12x2 = 24 pb za **H-S**.



d) 2 pb



Úloha 2 (20 pb)

a) $8 \times 2 = 16$ pb

A, B – etylénglykol, kyselina sírová (alebo iná minerálna kyselina)

C – borán

D, E – peroxid vodíka, NaOH (alebo iný hydroxid)

F – PBr_3 (alebo iné, nie kyslé, bromačné činidlo; HBr sa nedá uznať – viedlo by k deprotekcii ketónu)

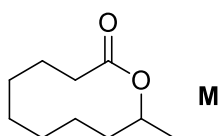
G – Mg

H, I – CuBr (alebo iná meďná soľ), metyl akrylát

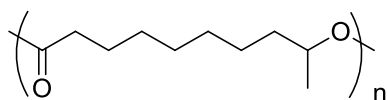
J, K – voda, HCl (alebo iná minerálna kyselina)

L – NaBH_4

b) 2 pb



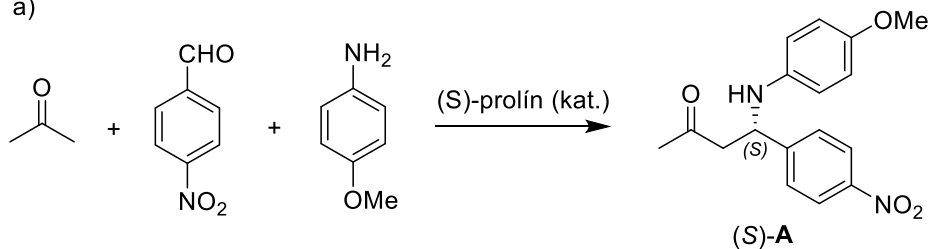
c) 2 pb



Úloha 3 (10 pb)

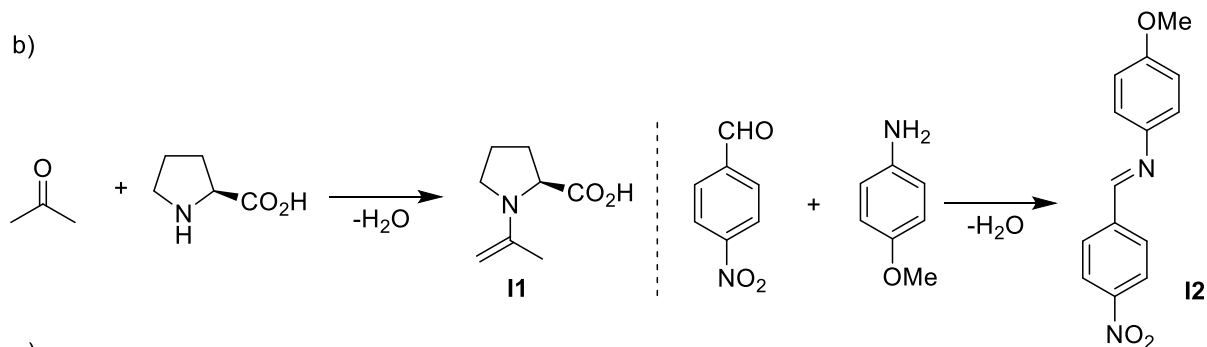
2 pb za štruktúru **A**, 2 pb za názov **A**, 2 pb za štruktúry **I1**, **I2**, a **K1**; spolu 11 pb.

a)

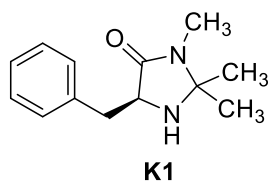


A: (S)-4-((4-metoxifyfenyl)amino)-4-(4-nitrofenyl)butan-2-ón

b)

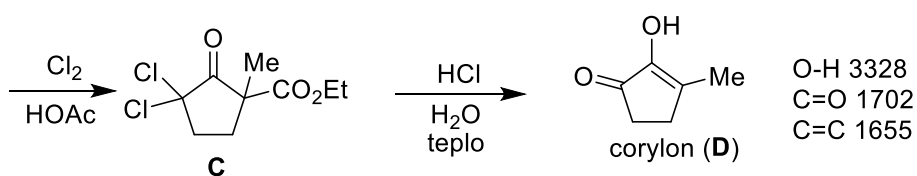
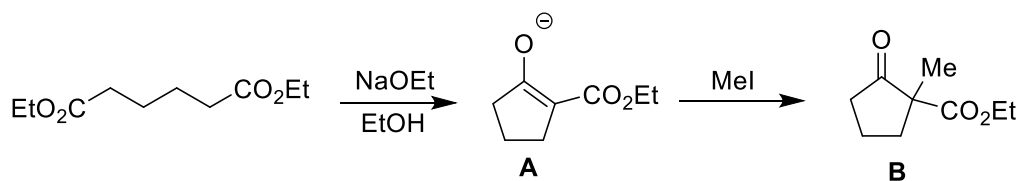


c)

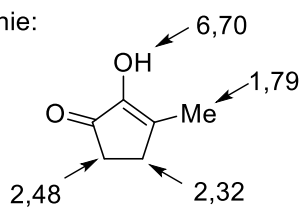


Úloha 4 (15 pb)

4x2 pb za štruktúry A-D; 3 pb za IČ, 4 pb za NMR



¹H NMR priradenie:



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

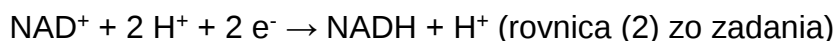
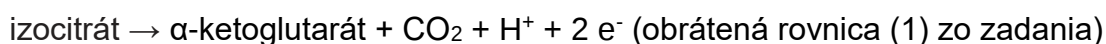
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – šk. rok 2021/22
Celoštátne kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)

ÚLOHA 1 (5 b, 15 pb)

1. Najskôr určíme rovnicu reakcie katalyzovanej IDH. Tá vznikne súčtom nasledujúcich rovníc:



Výsledná rovnica reakcie katalyzovanej IDH:



Poznámka k riešeniu: Uznať rovnicu reakcie aj s neceločíselnými stechiometrickými koeficientmi za predpokladu splnenia bilancie atómov (zložiek), nábojovej bilancie a bilancie počtu prenášaných elektrónov.

Zmenu voľnej energie uvedenej reakcie určíme pomocou štandardných redoxných potenciálov uvedených zadání úlohy.

Zmena voľnej energie prvej polreakcie: $\Delta G_1^{\circ'} = -z_1 \cdot F \cdot E_1^{\circ'}$

Zmena voľnej energie druhej polreakcie: $\Delta G_2^{\circ'} = -z_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ'}$

kde z predstavuje počet elektrónov prenášaných v polreakcii, F je Faradayova konštanta a $E^{\circ'}$ je štandardný redoxný potenciál.

Za základ výpočtu použijeme horeuvedenú rovnicu. Zmena štandardnej Gibbsovej energie pre reakciu katalyzovanú IDH bude:

$$\Delta G^{\circ'} = -\Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -(-z_1 \cdot F \cdot E_1^{\circ'}) + (-z_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ'})$$

$$\Delta G^{\circ'} = -(-2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,38 \text{ V})) + (-2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,32 \text{ V}))$$

$$\Delta G^{\circ'} = -11,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \mathbf{2 \text{ pb}}$$

Poznámka k riešeniu: Keďže hodnota zmeny štandardnej Gibbsovej energie závisí od voľby stechiometrických koeficientov reakcie, pre ktorú sa počíta, je potrebné uznať aj iné hodnoty zmeny štandardnej Gibbsovej energie, ak je výpočet správny.

Rovnovážnu konštantu vypočítame zo známeho vzťahu medzi zmenou štandardnej Gibbsovej energie a rovnovážnou konštantou:

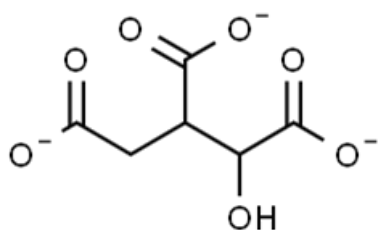
$$\Delta G^{\circ'} = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ'}}{R \cdot T}} = e^{-\frac{-11\,600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 108$$

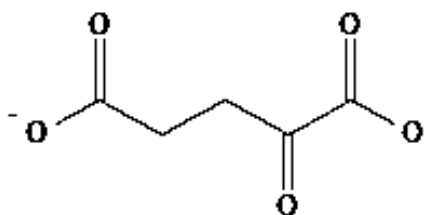
2 pb

Poznámka k riešeniu: Keďže hodnota zmeny štandardnej Gibbsovej energie, a teda aj rovnovážnej konštanty závisí od voľby stechiometrických koeficientov reakcie, pre ktorú sa počíta, je potrebné uznať aj iné jej hodnoty, ak je výpočet správny.

2.



Kyselina izocitrónová
v plne ionizovanom stave



Kyselina α -ketoglutarátová
v plne ionizovanom stave

Za každý správny štruktúrny vzorec udeliť **1,5 pb**.

Poznámka k riešeniu: Pokiaľ sú štruktúry správne, ale nie sú uvedené v plne ionizovanom stave, udeliť za každý vzorec **0,5 pb**.

3. *IDH* je enzým, ktorý je súčasťou Krebsovho cyklu. V rámci Krebsovho cyklu vznikajú redukované formy koenzýmov NADH a FADH₂, v ktorých je uložená prevažná časť energie získanej oxidáciou acetyl-koenzýmu A. Táto energia sa následne uvoľňuje v dýchacom reťazci a slúži na syntézu ATP pri oxidačnej fosforylácii. Pokiaľ má bunka dostatok energie, tzn. že koncentrácia ATP a NADH je v bunke dostatočne vysoká, tieto dve látky alostericky inhibujú *IDH*, čím sa spomalí Krebsov cyklus, a tým aj rýchlosť získavania energie bunkou. V prípade, že má bunka nedostatok energie, rastie v bunke koncentrácia ADP a NAD⁺. Tieto dve látky alostericky aktivujú *IDH*, Krebsov cyklus sa následne urýchli, a tým aj rýchlosť získavania energie bunkou. Keďže reakcia katalyzovaná *IDH* je výrazne exergonická, je jednou z reakcií, ktorá na základe termodynamického spriahnutia „poháňa“ Krebsov cyklus. Zníženie aktivity *IDH* spätnoväzbovou (metabolickou) reguláciou pomocou ADP/ATP a NAD⁺/NADH preto výrazne ovplyvňuje chod celého Krebsovho cyklu.

Za (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **3 pb**.

4. **X** – acetyl-koenzým A

0,5 pb

Y – kyselina oxáloctová, oxálacetát

0,5 pb

5. Červenou šípkou sú označené atómy uhlíka, ktoré môžu byť po jednej obrátke Krebsovho cyklu značené ^{14}C .

a)



Za každý správne označený atóm uhlíka udeliť **0,5 pb**.

V prípade, že do mitochondrie vstúpi pyruvát značený ^{14}C na α -uhlíku, po jeho premene na acetyl-koenzým A a reakcii s oxálacetátom sa ^{14}C objaví na terminálnom atóme uhlíka citrátu, na ktorej zostane až do konca obrátky Krebsovho cyklu. Hydratáciou symetrickej molekuly fumarátu vzniká nesymetrická molekula malátu, ktorý sa oxiduje na oxálacetát. Preto môžu vzniknúť molekuly oxálacetátu značené dvoma spôsobmi.

0,5 pb

b)



Za každý správne označený atóm uhlíka udeliť **0,5 pb**.

V prípade, že do mitochondrie vstúpi pyruvát značený ^{14}C na β -uhlíku, po jeho premene na acetyl-koenzým A a reakcii s oxálacetátom sa ^{14}C objaví na CH_2 skupine citrátu, na ktorej zostane až do konca obrátky Krebsovho cyklu. Rovnako ako v predchádzajúcom prípade, hydratáciou symetrickej molekuly fumarátu vzniká nesymetrická molekula malátu, ktorý sa oxiduje na oxálacetát. Preto môžu vzniknúť molekuly oxálacetátu značené dvoma spôsobmi.

0,5 pb

Poznámka k riešeniu: Na udelenie plného počtu bodov nie je potrebné, aby bola kyselina oxáloctová uvedená v štruktúrnom vzorci v plne ionizovanom tvare.

ÚLOHA 2 (3 b, 9 pb)

1. **A** – oxálacetát, kyselina oxáloctová **0,5 pb**

B – fosfoenolpyruvát **0,5 pb**

E1 – pyruvátkarboxyláza **1 pb**

E2 – fosfoenolpyruvátkarboxykináza **1 pb**

2. Biotín **1 pb**

3. V prvej reakcii sa využije energia ATP na väzbu molekuly CO₂ (karboxyláciu) do molekuly pyruvátu za vzniku oxálacetátu. V druhej reakcii sa oxálacetát spätne dekarboxyluje a vznikajúci CO₂ sa uvoľňuje z bunky do okolia, čo posúva rovnováhu smerom k vzniku fosfoenolpyruvátu. **2 pb**

4. Pri „obrátenej glykolýze“ by sa teoreticky spotrebovali na vznik 1 mólu glukózy 2 móly ATP. V prípade glukoneogenézy sa spotrebujú na vznik 1 mólu glukózy 4 móly ATP a 2 móly GTP. To znamená, že v porovnaní s „obrátenou glykolýzou“, pri glukoneogenéze sa spotrebuje energia hydrolýzy štyroch fosfoanhydridových väzieb navyše. Vieme, že energia hydrolýzy 1 mólu γ -fosfátu z nukleotidov poskytne 30,5 kJ energie. Tieto poznatky pretavíme do výpočtu zmeny štandardnej Gibbsovej energie glukoneogenézy:

$$\Delta G'_{glukoneogenéza} = \Delta G'_{glykolýza} + 4 \cdot \Delta G'_{hydrolýza \text{ NTP}}$$

$$\Delta G'_{glukoneogenéza} = +84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot (-30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \mathbf{3 \text{ pb}}$$

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., Ing. Pavol Štefík

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2022