

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Domáce 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
Domáce 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.

2 pb Oxidačné číslo mangánu je III.

2.

2 pb $4 \text{ MnO(OH)(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

3. Bixbyit obsahuje prvky železo, mangán a kyslík. Zo zadania poznáme zastúpenie železa a mangánu, takže vieme vypočítať zastúpenie kyslíka:

2 pb hm. obsah kyslíka = $100\% - 0,707\% - 68,9\% = 30,4\%$

Relatívny pomer prvkov vypočítame nasledovne:

2 pb $(0,707 / 55,845) : (68,9 / 54,9380) : (30,4 / 15,9994) =$
 $0,0127 : 1,25 : 1,90$

1 pb Keďže zastúpenie železa je veľmi malé, pre identifikáciu tohto oxidu ho „nachvíľu“ zanedbajme:

$1,25 : 1,90 = 1 : 1,52 \approx 2 : 3$

1 pb Ide teda o oxid Mn_2O_3 s malým obsahom železa.

Presný obsah vypočítame tak, že $0,0127 : 1,25 : 1,90$ podelíme 1,90 a vynásobíme 3:

- 1 pb $0,0127 : 1,25 : 1,90 = 0,02 : 1,98 : 3$, t.j.
- 1 pb empirický vzorec bixbyitu je $\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_3$
- 2 pb Za predpokladu, že oxidačné číslo železa je rovnaké ako oxidačné číslo mangánu, tak pre oba prvky bude rovné III. Existujú však aj možnosti, kde oba prvky môžu vystupovať vo viacerých oxidačných stavoch, napr.: $\text{Fe}^{\text{II}}_{0,02}\text{Mn}^{\text{III}}_{1,96}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0,02}\text{O}_3$.

- 2 pb Táto vzorka bola pravdepodobne prírodného pôvodu, lebo obsahuje železo.

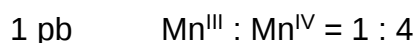
4.

- 2 pb $4 \text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

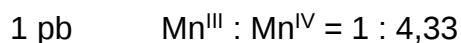
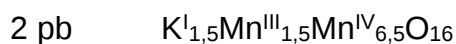
5. Postupovať môžeme nasledovne:

- 1 pb hm. obsah Ba v hollandite = $[x \cdot A(\text{Ba})] / M(\text{hollandit}) =$
 $= [x \cdot A(\text{Ba})] / [x \cdot A(\text{Ba}) + 8 \cdot A(\text{Mn}) + 16 \cdot A(\text{O})] = 0,136$, odkiaľ
 $x = [0,136 \cdot (8 \cdot A(\text{Mn}) + 16 \cdot A(\text{O}))] / [(1 - 0,136) \cdot A(\text{Ba})] = 0,800$, t. j.
- 1 pb sumárny vzorec hollanditu je $\text{Ba}_{0,8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ a
- 1 pb $M(\text{hollandit}) = 805,4 \text{ g mol}^{-1}$
- 1 pb celkový hm. obsah Mn = $[z \cdot 8 \cdot A(\text{Mn}) + (1 - z) \cdot 8 \cdot A(\text{Mn})] / M(\text{zmes}) =$
 $= [8 \cdot A(\text{Mn})] / M(\text{zmes}) = 56,4\%$, odkiaľ
- 1 pb $M(\text{zmes}) = [8 \cdot A(\text{Mn})] / 56,4\% = 779,3 \text{ g mol}^{-1}$
- 1 pb celkový hm. obsah Ba = $[z \cdot x \cdot A(\text{Ba})] / M(\text{zmes}) = 0,0704$, t.j.
 $z = [0,0704 \cdot M(\text{zmes})] / [x \cdot A(\text{Ba})] = 0,499 \approx 0,5$
- 1 pb celkový hm. obsah K = $[(1 - z) \cdot y \cdot A(\text{K})] / M(\text{zmes}) = 0,0376$, odkiaľ
 $y = [0,0376 \cdot M(\text{zmes})] / [(1 - z) \cdot A(\text{K})] = 1,50$, t. j.
- 1 pb sumárny vzorec kryptomelánu je $\text{K}_{1,5}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ a
- 1 pb $M(\text{kryptomelán}) = 754,1 \text{ g mol}^{-1}$
- 1 pb Zastúpenie hollanditu v zmesi je $(0,5 \cdot 805,4 \text{ g mol}^{-1}) / 779,3 \text{ g mol}^{-1} =$
 $= 51,7 \text{ hm. \%}$
- 1 pb Zastúpenie kryptomelánu v zmesi je $(0,5 \cdot 754,1 \text{ g mol}^{-1}) / 779,3 \text{ g mol}^{-1} =$
 $= 48,3 \text{ hm. \%}$

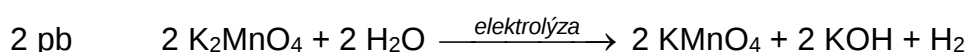
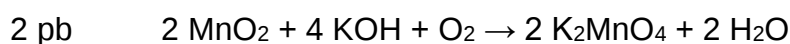
6. Bilancia oxidačných čísiel:



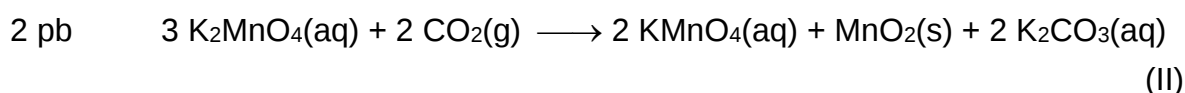
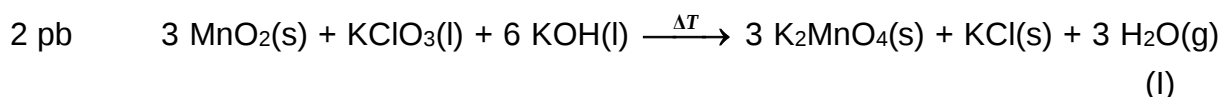
7. Bilancia oxidačných čísiel:



8.



9.



10.

1 pb Pre kryštalizáciu KMnO_4 platia nasledujúce bilančné vzťahy ($\prime$ označuje roztok):

$$m_1' w_1 = m_2' w_2 + m_3 w_3 \text{ a súčasne } m_1' = m_2' + m_3 \Leftrightarrow m_2' = m_1' - m_3$$

1 pb z čoho $m_1' = m_3 \frac{w_3 - w_2}{w_1 - w_2} = 15,00 \text{ g} \cdot \frac{1 - 0,0413}{0,2660 - 0,0413} \approx 64,00 \text{ g}$

A teda hmotnosť manganistanu draselného pripravená reakciou bude:

1 pb $m_1(\text{KMnO}_4) = m_1' w_1(\text{KMnO}_4) = 64,00 \text{ g} \cdot 0,2660 \approx 17,02 \text{ g}$

Tento výpočet je približný, lebo v roztoku sa nachádza ešte rozpustený KCl a K_2CO_3 , ktoré ovplyvňujú rozpustnosť manganistanu draselného.

1 pb Rozsah reakcie II bude:

$$\xi_{\text{II}} = \frac{m_1(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4) \cdot |\nu_{\text{II}}(\text{KMnO}_4)|} = \frac{17,02 \text{ g}}{158,0339 \text{ g mol}^{-1} \cdot |2|} = 0,05385 \text{ mol}$$

1 pb Rozsah reakcie I je rovnaký ako rozsah reakcie II, lebo

$$n_{\text{I}}(\text{K}_2\text{MnO}_4) = n_{\text{II}}(\text{K}_2\text{MnO}_4) \wedge |\nu_{\text{I}}(\text{K}_2\text{MnO}_4)| = |\nu_{\text{II}}(\text{K}_2\text{MnO}_4)| \Rightarrow \xi_{\text{I}} = \xi_{\text{II}}$$

- 1 pb Hmotnosť oxidu manganičitého bude
 $m_1(\text{MnO}_2) = \xi_I M(\text{MnO}_2) |v_I(\text{MnO}_2)| = 0,05385 \text{ mol} \cdot 86,9368 \text{ g mol}^{-1} \cdot |-3| \doteq 14,04 \text{ g}$
- 1 pb Hmotnosť chlorečnanu draselného s 50% nadbytkom bude
 $m_1(\text{KClO}_3) = 1,50 \xi_I M(\text{KClO}_3) |v_I(\text{KClO}_3)| = 1,50 \cdot 0,05385 \text{ mol} \cdot 122,550 \text{ g mol}^{-1} \cdot |-1| \doteq 9,90 \text{ g}$
- 1 pb Hmotnosť hydroxidu draselného so 40% nadbytkom bude
 $m_1(\text{KOH}) = 1,40 \xi_I M(\text{KOH}) |v_I(\text{KOH})| = 1,40 \cdot 0,05385 \text{ mol} \cdot 56,1056 \text{ g mol}^{-1} \cdot |-6| \doteq 25,38 \text{ g}$
- 1 pb Roztok manganistanu draselného nasýtený pri teplote 20 °C bude mať
 hmotnosť $m'(\text{KMnO}_4) = \frac{m_1(\text{KMnO}_4)}{w(\text{KMnO}_4)} = \frac{17,02 \text{ g}}{0,0596} = 285,57 \text{ g}$
- 1 pb a hmotnosť vody v tomto roztoku bude
 $m(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{KMnO}_4) - m_1(\text{KMnO}_4) = 285,57 \text{ g} - 17,02 \text{ g} = 268,55 \text{ g}$
 $V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{268,55 \text{ g}}{0,997 \text{ g cm}^{-3}} \square 269,4 \text{ cm}^3$
- Pozn. Pri tomto výpočte si treba uvedomiť, že v reakcii I síce vzniká voda, ktorej hmotnosť ale netreba odpočítavať, pretože sa pri tavení odparuje, čoho znakom je aj symbol (g).
- 1 pb Množstvo CO₂, ktoré je potrebné pripraviť reakciou III, bude pozostávať z dvoch príspevkov: časť sa využije na neutralizáciu KOH podľa reakcie IV a časť na reakciu II.
- 2 pb $2 \text{ KOH(aq)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ (IV)
- 1 pb Zároveň je využitie CO₂ pri oboch reakciách 70,0%:
 $0,7 n_{\text{III}}(\text{CO}_2) = n_{\text{IV}}(\text{CO}_2) + n_{\text{II}}(\text{CO}_2) =$
 $= 0,40 \cdot \xi_I \cdot |v_I(\text{KOH})| \cdot |v_{\text{IV}}(\text{CO}_2)| / |v_{\text{IV}}(\text{KOH})| + \xi_{\text{II}} \cdot |v_{\text{II}}(\text{KOH})|$
- 1 pb A teda po dosadení a úprave dostaneme
 $n_{\text{III}}(\text{CO}_2) = (0,40 \cdot 0,05385 \text{ mol} \cdot |-6| \cdot |-1| / |-2| + 0,05385 \text{ mol} \cdot |-2|) / 0,7$
 $= 0,2462 \text{ mol}$
- 1 pb Rozsah reakcie III bude:
 $\xi_{\text{III}} = \frac{n_{\text{III}}(\text{CO}_2)}{|v_{\text{III}}(\text{CO}_2)|} = \frac{0,2462 \text{ mol}}{1} = 0,2462 \text{ mol}$

1 pb Hmotnosť uhličitanu vápenatého bude
 $m(\text{CaCO}_3) = \xi_{\text{III}} M(\text{CaCO}_3) |v_{\text{III}}(\text{CaCO}_3)| =$
 $= 0,2462 \text{ mol} \cdot 100,087 \text{ g mol}^{-1} \cdot |-1| \doteq 24,64 \text{ g}$

1 pb Objem roztoku kyseliny chlorovodíkovej bude

$$V'(36\% \text{ HCl}) = \frac{\xi_{\text{III}} \cdot v_{\text{III}}(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{\rho(36\% \text{ HCl}) \cdot w(\text{HCl})} =$$

$$= \frac{0,2462 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 36,461 \text{ g mol}^{-1}}{1,1791 \text{ g cm}^{-3} \cdot 0,36} = 42,30 \text{ cm}^3$$

11.

2 pb $5 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{ MnO}_4^- + 16 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 10 \text{ CO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$

12.

1 pb Koncentrácia zásobného roztoku kyseliny šťaveľovej bude:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{zás}}} = \frac{1,0896 \text{ g}}{126,0654 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,250 \text{ dm}^3} =$$

$$= 0,034572 \text{ mol dm}^{-3}$$

1 pb Zo stechiometrie reakcie vyplýva:

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{2}{5} = \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} \Rightarrow c(\text{MnO}_4^-) = \frac{2 c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{5V(\text{MnO}_4^-)}$$

1 pb Na stanovenie sa pipetovalo 10 cm^3 roztoku $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, priemerná spotreba roztoku KMnO_4 bola $7,96 \text{ cm}^3$, po dosadení získame

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{2 \cdot 0,034572 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,010 \text{ dm}^3}{5 \cdot 0,00796 \text{ dm}^3} \square 0,01737 \text{ mol dm}^{-3}$$

1 pb Hmotnosť manganistanu draselného v zásobnom roztoku je:

$$m(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{zás}} = 0,01737 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 158,0339 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,250 \text{ dm}^3 = 0,6863 \text{ g}$$

1 pb Čistota nami pripraveného manganistanu draselného teda bola:

$$w(\text{KMnO}_4) = \frac{0,6863 \text{ g}}{0,7325 \text{ g}} = 0,9369 \square 93,7\%$$

13.

2 pb Pretože v kyslom prostredí sa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ varom rozkladá podľa rovnice:



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (4 body)

1.1 Na riešenie fázovej rovnováhy medzi dvoma modifikáciami tuhej fázy použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{trs}} V}{\Delta_{\text{trs}} H} (p_2 - p_1) = \frac{M \Delta_{\text{trs}} v}{\Delta_{\text{trs}} H} \Delta p$$

$$\Delta p = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{M \Delta_{\text{trs}} v} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{6144,6}{234,8 \cdot (-0,00945) \cdot 10^{-6}} \cdot \ln \frac{417,95}{419,75} = 11900860,63 \text{ Pa}$$

2 b $\Delta p = 11,90 \text{ MPa}$

1.2 Máme použiť Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

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

Molárna výparná entalpia vody má hodnotu

1 b
$$\Delta_{\text{vap}} H = \frac{-R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = -\frac{8,3145 \cdot \ln \frac{3166,8}{610,70}}{\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{273,15} \right)} = 44578,76 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pre výpočet teploty si rovnicu upravíme

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{298,15} - \frac{8,3145}{44578,76} \cdot \ln \frac{611,14}{3166,8} = 3,660858 \cdot 10^{-3}$$

alebo
$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{273,15} - \frac{8,3145}{44578,76} \cdot \ln \frac{611,14}{610,70} = 3,660858 \cdot 10^{-3}$$

1 b Teplota trojitého bodu vody teda je $T_2 = 273,16 \text{ K}$

Úloha 2 (8 bodov)

2.1 Medzi štandardnými potenciálmi elektródy 2. a 1. druhu je vzťah

$$E_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R T}{2 F} \ln K_s$$

odtiaľ dostaneme

$$\ln K_s = \frac{2 F}{R T} (E_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ})$$

$$\ln K_s = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot (0,653 - 0,7991) = -11,37288$$

2 b $K_s = 1,15 \cdot 10^{-5}$

2.2 Máme galvanický článok, vytvorený z kalomelovej a vodíkovej elektródy so spoločným roztokom KCl s koncentráciou 1 mol dm⁻³. Jeho elektromotorické napätie je $E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ pričom

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

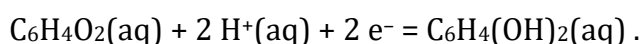
pretože $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$ a $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\circ}} = 1$

2 b $E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+} = 0,2802 - \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 10 \log a_{\text{H}^+} = 0,6050$

1 b $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = \frac{96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot \frac{(0,6050 - 0,2802)}{\ln 10} = 5,49$

2.3 Máme galvanický článok, vytvorený z chinhydrónovej a nasýtenej kalomelovej elektródy.

Chinhydrónová elektróda vznikne, ak do vody, v ktorej je vložená platínová elektróda pridáme máličko tmavého práškoveho chinhydrónu. Chinhydrón je dimérom chinónu a hydrochinónu. Vo vode je len málo rozpustný, čo ale úplne postačuje, keďže rozpustený chinhydrón sa hneď rozpadne na chinón a hydrochinón, čiže na obe formy jednej redoxnej sústavy:



Jej potenciál závisí len od aktivity H⁺ iónov – čiže vlastne od pH, keďže aktivity chinónu a hydrochinónu môžeme považovať za približne rovnaké (sú tam v pomere 1:1).

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

Chinhydrónová elektróda sa teda dá použiť na meranie pH. Treba si dávať pozor len na to, že hydrochinón sa v zásaditom prostredí začne správať ako slabá kyselina a disociuje. Preto sa chinhydrónová elektróda môže používať len v roztokoch s pH < 9.

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

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

$$1 \text{ b} \quad \text{pH} = \frac{0,6992 - 0,242 - 0,282}{\ln 10} \cdot \frac{96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} = 2,961$$

Úloha 3 (5 bodov)

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

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

Vypočítame z nej hodnotu rýchlostnej konštanty

$$1 \text{ b} \quad k_c = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} \right) = \frac{1}{600} \cdot \left(\frac{1}{0,048} - \frac{1}{0,084} \right) = 0,01488 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3.2 Z uvedenej rýchlostnej rovnice reakcie 2. poriadku pre rovnaké počiatočné koncentrácie máme teraz vypočítať polčas reakcie, t. j. čas, keď $c_A = 0,5 c_{0A}$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_c} \left(\frac{2}{c_{0A}} - \frac{1}{c_{0A}} \right) = \frac{1}{c_{0A} k_c}$$

$$1 \text{ b} \quad t_{1/2} = \frac{1}{c_{0A} k_c} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,3 \cdot 10^{11}} = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

3.3 Pre rozdielne počiatočné koncentrácie reaktantov vychádzame z rýchlostnej rovnice 2. poriadku v integrovanej forme

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = k_c t$$

v ktorej x je úbytok koncentrácie reaktantov:

$$x = c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B = 0,05 - 0,02 = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$$

Rýchlostná konštanta má hodnotu

$$k_c = \frac{1}{t} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = \frac{1}{60} \frac{1}{0,08 - 0,05} \ln \frac{0,05(0,08 - 0,03)}{0,08(0,05 - 0,03)}$$

$$1 \text{ b} \quad k_c = 0,2479 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Keďže zo zadania vyplýva, že zložka B je v reakčnej zmesi v nadbytku, každý reaktant bude mať svoj polčas reakcie.

$$t_{1/2,A} = \frac{1}{k_c} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - c_{0A}/2)}{c_{0B}(c_{0A} - c_{0A}/2)} =$$

$$1 \text{ b} \quad = \frac{1}{0,2479} \frac{1}{0,08 - 0,05} \ln \frac{0,05(0,08 - 0,025)}{0,08(0,05 - 0,025)} = 42,82 \text{ min}$$

$$t_{1/2,B} = \frac{1}{k_c} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - c_{0B}/2)}{c_{0B}(c_{0A} - c_{0B}/2)} =$$

$$1 \text{ b} \quad = \frac{1}{0,2479} \frac{1}{0,08 - 0,05} \ln \frac{0,05(0,08 - 0,04)}{0,08(0,05 - 0,04)} = 123,21 \text{ min}$$

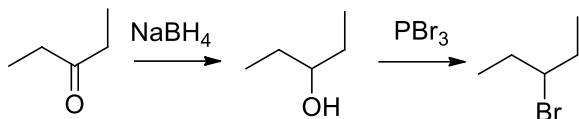
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Radovan Šebesta, Michal Májek

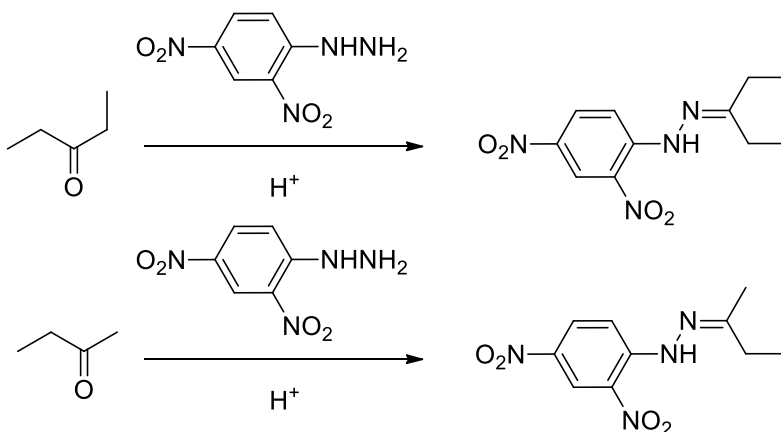
Úloha 1 (40 pb)

a) 2x2 pb

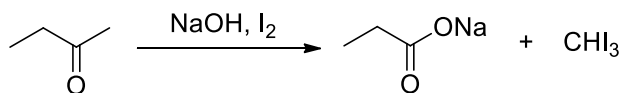


b) Všetky látky podrobíme Bradyho a jodoformovému testu. S Bradyho činidlom reagujú len karbonylové zlúčeniny (tvoria červenú zrazeninu hydrazónu), takto vylúčime dietyléter. Jodoformový test bude pozitívny len pre metyletylketón (oxidatívnej degradácii na jodoform podlieha len voľná CH_3 skupina vedľa karbonylu), takto identifikujeme metyletylketón. Dietylketón je látka, ktorá reagovala v Bradyho teste, ale nie v jodoformovej reakcii. 6 pb

Brady:



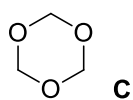
Jodoform:



c) **A** = Mg; **R** = THF (alebo iné vhodné éterické rozpúšťadlo). 2 pb

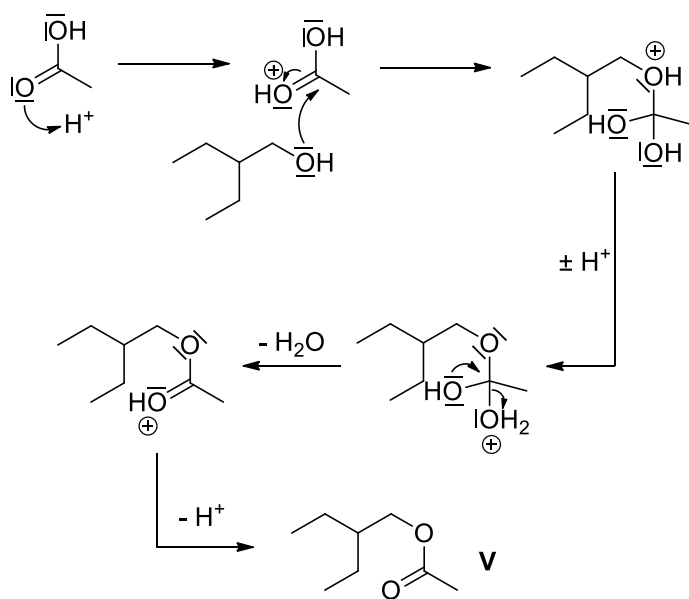
d) Prítomná voda by protonizovala Grignardovo činidlo, izolovali by sme pentán. 2 pb

e) 2 pb

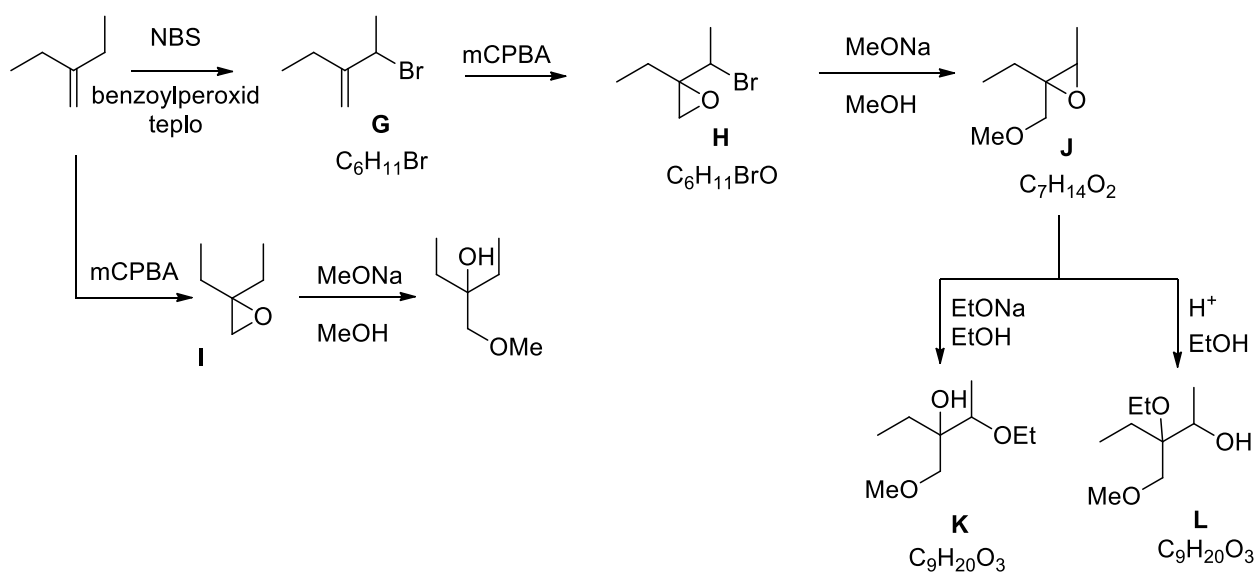


f) H_3PO_4 ; 2 pb

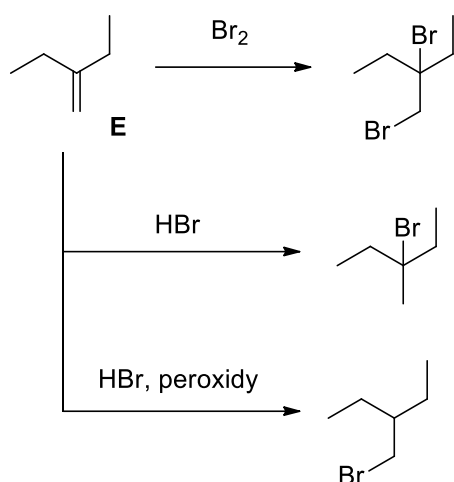
g) 4 pb



h) 6 x2 pb

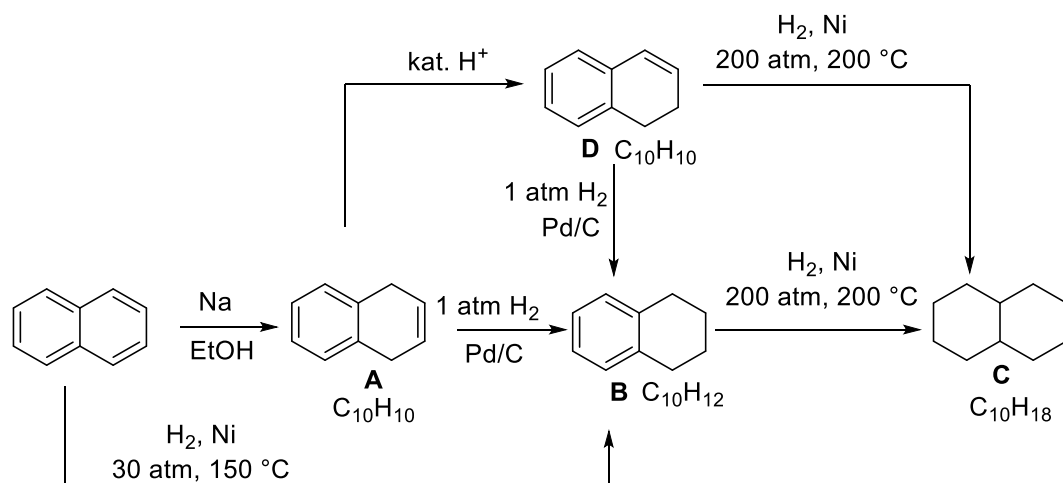


i) 3x2 pb

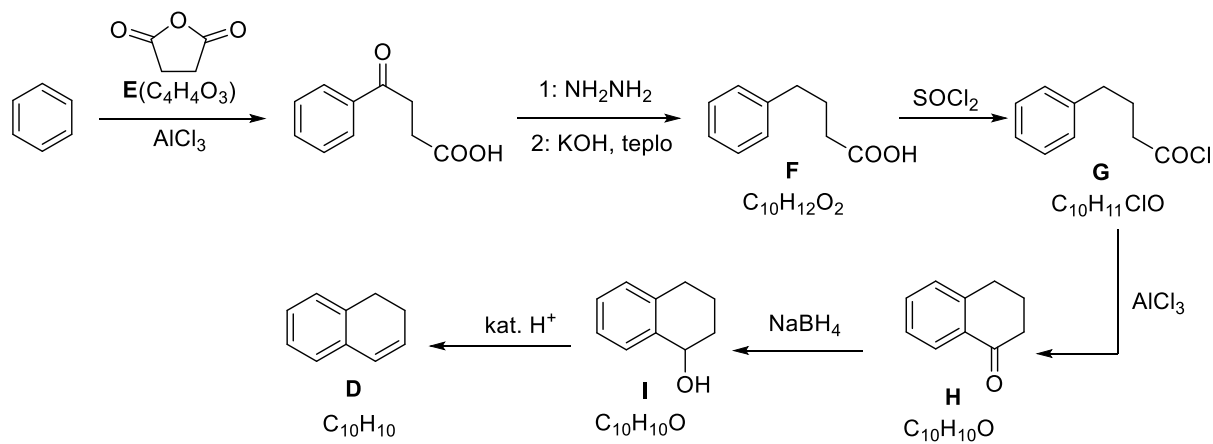


Úloha 2 (42 pb)

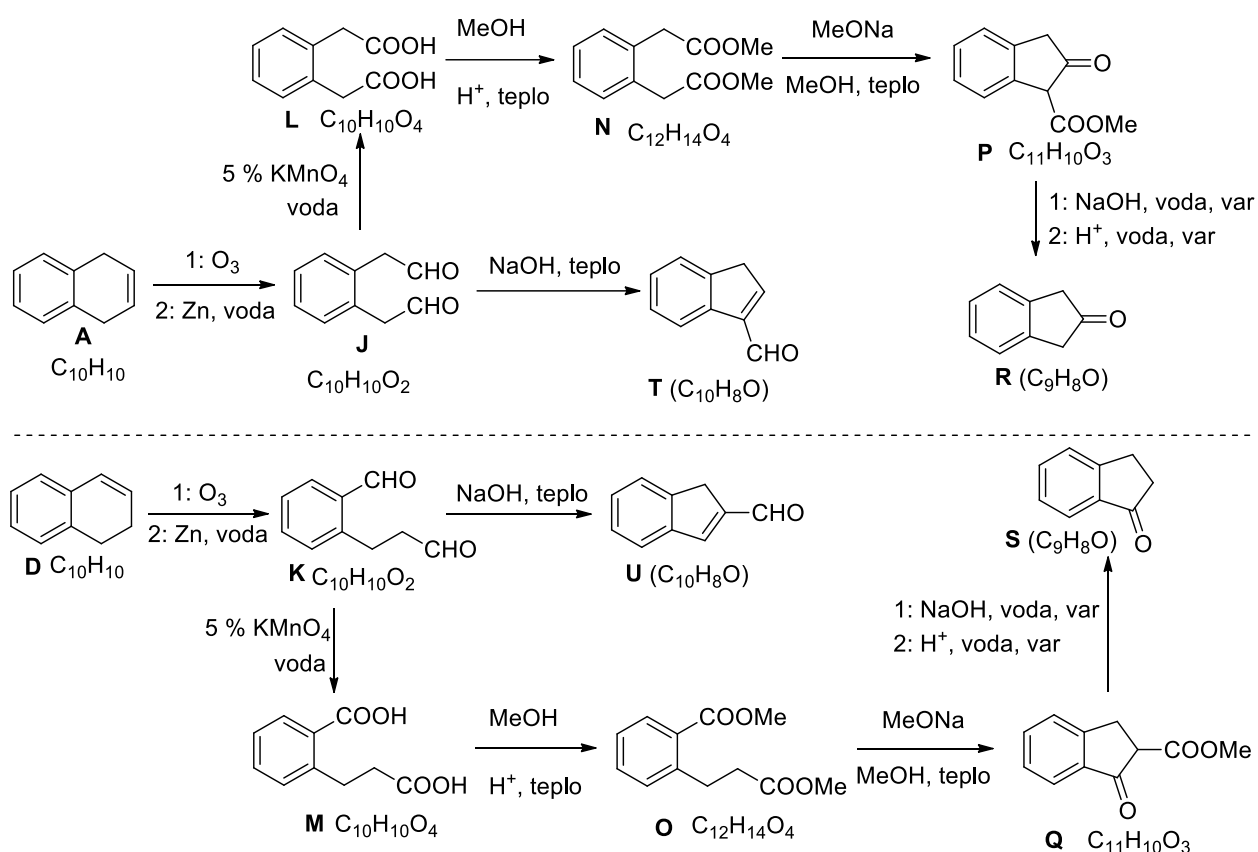
a) 4 x 2 pb



b) 5 x 2 pb



c) 12 x 2 pb



Úloha 3 (28 pb)

14 x 2 pb

- A, B:** bróm, Fe (alebo iný katalyzátor)
- C:** nBuLi (alebo iné alkyllítium, Li)
- D:** $B(OMe)_3$
- E:** peroxid vodíka
- F, G:** Etl, K_2CO_3 (alebo iné etylačné činidlo, báza)
- H, I:** $CH_2=CH-(CH_2)_6-COCl$, $AlCl_3$
- J, K:** hydrazín, KOH (alebo Zn/HCl)
- L:** borán
- M:** peroxid vodíka
- N:** TsCl (toluensulfonyl chlorid)
- O:** azid sodný (alebo iný anorganický azid)
- P, Q:** Pd/C, vodík (alebo LAH)
- R, S:** formaldehyd, $NaBH_3CN$
- T:** chlór-octová kyselina (alebo bróm-/jód- octová k.)

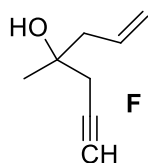
Úloha 4 (12 pb)

a) **A:** Mg

B: BCl₃

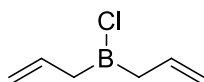
C: metanol 3 x 2 pb

b) 2 pb



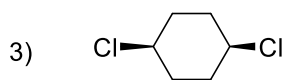
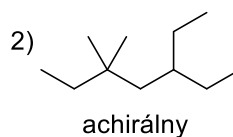
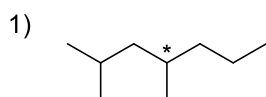
c) Grignardovo činidlo je silná báza – bude rýchlejšie deprotonovať kyslý acetylenický vodík namiesto toho, aby reagovalo ako nukleofil s ketónom; 2 pb

d) 2 pb

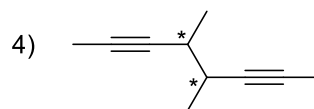


Úloha 5 (15 pb)

a) 4x1 pb



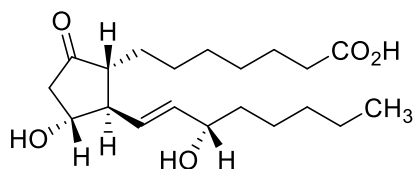
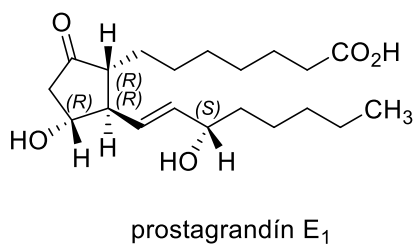
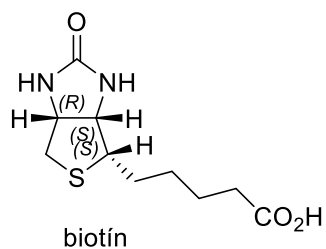
achirálny (má rovinu symetrie)



(*R,R*) a (*S,S*) sú chirálne, (*R,S*) je tzv. mezo zlúčenina, ktorá je achirálna.

b) 3x1 + 4x1 pb za každé správne určené stereogénne centrum.

c) 2 pb za názov



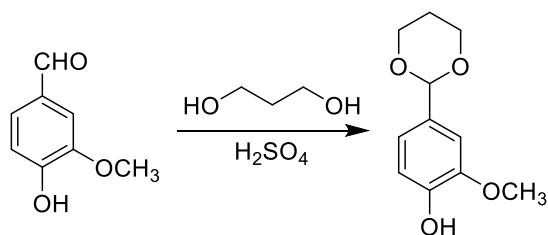
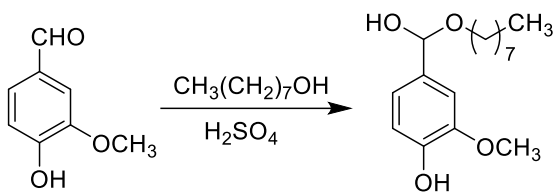
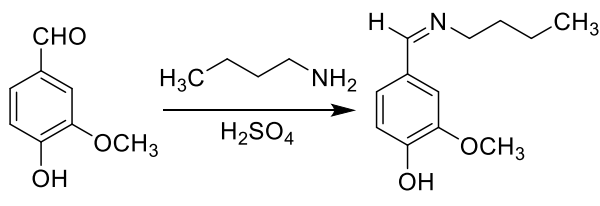
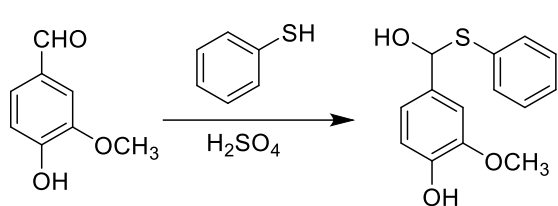
kyselina 7-((1*R*,2*R*,3*R*)-3-hydroxy-2-((*S*,*E*)-3-hydroxyokt-1-én-1-yl)-5-oxocyklopentyl)heptanová

d) 2 pb za každú odpoveď.

Úloha 6 (14 pb)

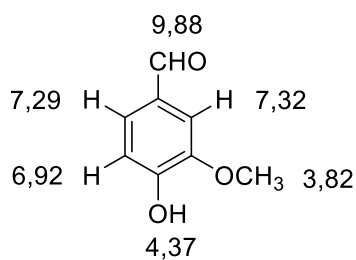
a)

4x2 pb za každú správnu reakciu



b)

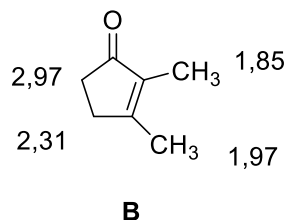
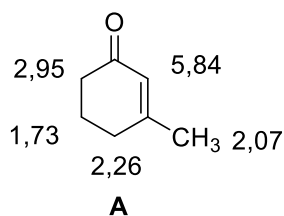
6x1 pb za každý správne priradený signál



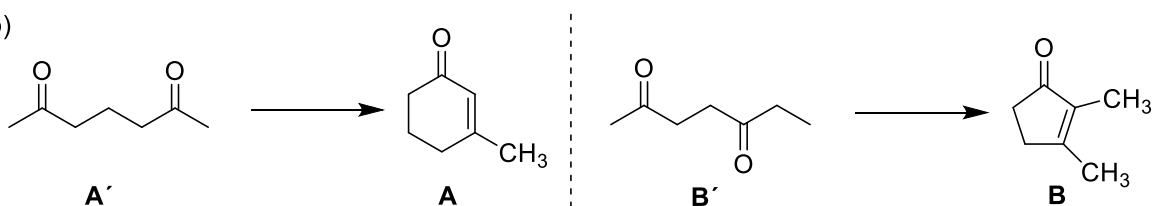
Úloha 7 (19 pb)

3+3 pb za štruktúry **A** a **B**; 9x1 pb za priradenie signálov (poradie metylových skupín možno uznať aj opačne). 2+2 pb za štruktúry **A'** a **B'**.

a)



b)



Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Regulí, 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 2021

RIEŠENIA ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

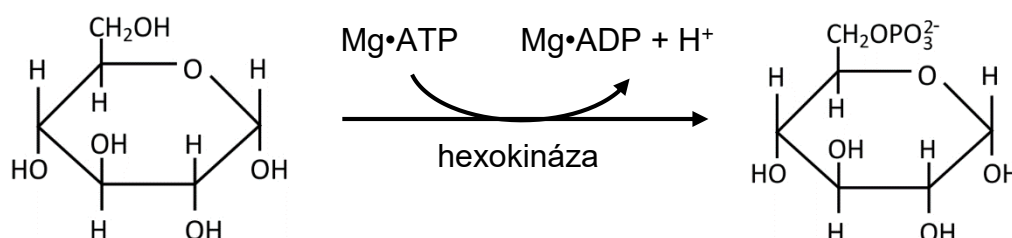
Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov 32 pb
Doba riešenia: bez časového obmedzenia

ÚLOHA 1 (6 b, 24 pb)

1. Reakcia katalyzovaná *hexokinázou*:

2 pb



Poznámka k riešeniu: Pokiaľ nie je uvedený α -anomér D-glukózy, je potrebné strhnúť 0,5 pb z maximálneho počtu pb za túto podúlohu. Ak v rovnici reakcie nie je uvedený horčík vo forme komplexu s ATP, prípadne ako samostatný Mg^{2+} ión, taktiež je potrebné odčítať 0,5 pb z maximálneho počtu. Na udelenie plného počtu pb za túto podúlohu nie je potrebné uviesť v reakcii vznikajúci H^+ ión.

2. Zmena štandardnej Gibbsovej energie reakcie (2) je kladná, to znamená, že priama fosforylácia glukózy anorganickým fosfátom je endergonickou reakciou, ktorá neprebíha samovoľne. Preto je táto reakcia spriahnutá s hydrolýzou ATP, pri ktorej sa uvoľňuje dostatok voľnej energie. Výsledná reakcia prenosu γ -fosfátu z ATP na hydroxylovú skupinu na C6 uhlíku glukózy je teda exergonická, pričom táto reakcia prebieha samovoľne v smere vzniku glukóza-6-fosfátu.

2 pb

3. Na určenie rovnovážnej konštanty reakcie katalyzovanej *hexokinázou* musíme najskôr určiť hodnotu zmeny štandardnej Gibbsovej energie tejto reakcie. Budeme pri tom vychádzať z hodnôt pre reakcie (1) a (2) zo zadania, pričom výsledná rovnica reakcie katalyzovanej *hexokinázou* je súčtom rovníc pre reakcie (1) a (2).

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

$$\Delta G^{\circ'} = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 13,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -16,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 pb

Rovnovážnu konštantu určíme zo známeho vzťahu pre zmenu štandardnej Gibbsovej energie:

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

$$K = e^{\frac{\Delta G^{\circ'}}{R \cdot T}} = e^{\frac{-16\,700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 843$$

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.

4. Fosforylácia pomáha udržať molekuly glukózy v bunke. Po fosforylácii sa molekula glukózy stane záporne nabitou a elektrostaticky sa odpudzuje so záporne nabitou cytoplazmatickou membránou, ktorá sa stane nepriepustná pre glukóza-6-fosfát.

Ďalej pomáha fosforylácia glukózy udržiavať nízku koncentráciu glukózy v bunke, čo zvyšuje efektívnosť transportu glukózy do bunky sprostredkovanou difúziou cez glukózové transportéry.

Fosforylácia glukózy predstavuje aj jej metabolickú aktiváciu, tzn. že glukóza sa následne môže zapojiť do rôznych metabolických dráh, napr. glykolýzy, syntézy glykogénu alebo pentózového cyklu.

Za každú (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **1 pb**, celkom max. **3 pb** za podúlohu.

5. Ide o akompetitívnu inhibíciu.

1 pb

6. Priesečník modrej priamky (pre neinhibovaný enzým) s horizontálnou osou grafu má hodnotu $-0,37 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}$. Hodnotu K_M vypočítame nasledovne:

$$-\frac{1}{K_M} = -0,37 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1} \Rightarrow K_M = -\frac{1}{-0,37 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}} = 2,7 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

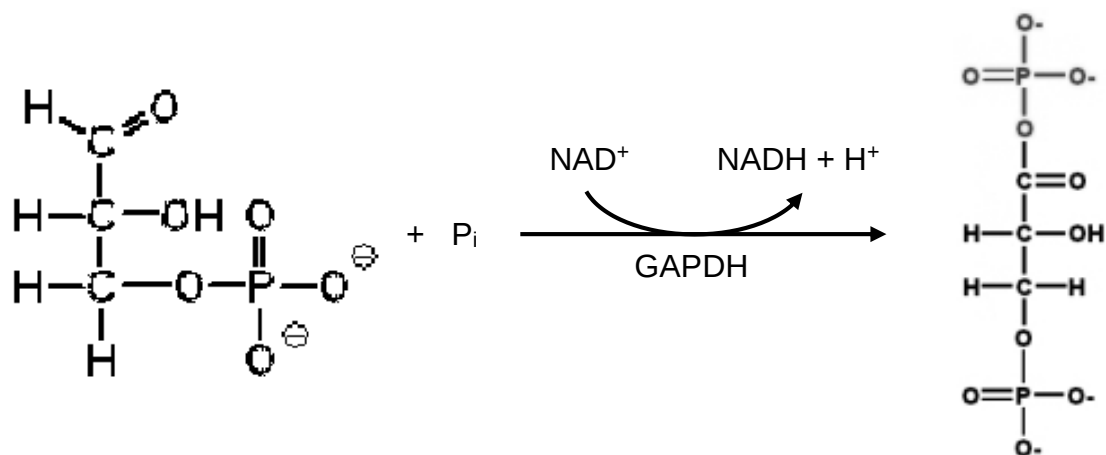
1,5 pb

Priesečník modrej priamky s vertikálnou osou grafu má hodnotu $2,2 \text{ l} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$. Hodnotu $V_{\max}$ vypočítame nasledovne:

$$\frac{1}{V_{\max}} = 2,2 \text{ l} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \Rightarrow V_{\max} = \frac{1}{2,2 \text{ l} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{mol}^{-1}} = 0,45 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1,5 pb

7.



2 pb

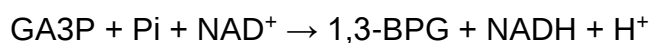
8. Zmenu štandardnej Gibbsovej energie reakcie katalyzovanej *GAPDH* určíme pomocou štandardných redoxných potenciálov uvedených v zadaní.

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

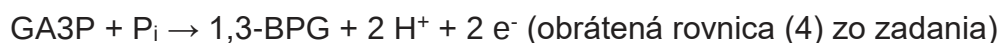
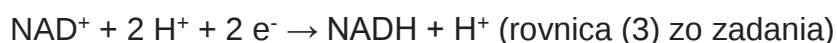
Zmena voľnej energie druhej polreakcie: $\Delta G_2^{\circ'} = -z_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ'}$

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

Za základ výpočtu použijeme rovnicu z predchádzajúcej podúlohy 7:



Tá vznikla súčtom nasledujúcich rovníc:



Zmena štandardnej Gibbsovej energie vypočítaná na základe horeuvedenej rovnice:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G_3^{\circ'} - \Delta G_4^{\circ'}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -z_3 \cdot F \cdot E_3^{\circ'} - (-z_4 \cdot F \cdot E_4^{\circ'})$$

$$\Delta G^{\circ'} = -2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,320 \text{ V}) - (-2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,286 \text{ V}))$$

$$\Delta G^{\circ'} = 6,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 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.

9. Na určenie pomeru koncentrácií NAD^+ a $NADH$ využijeme hodnotu zmeny štandardnej Gibbsovej energie z predchádzajúcej podúlohy a známy vzťah medzi rovnovážnou konštantou a zmenou štandardnej Gibbsovej energie:

$$\Delta G^{\circ'} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[1,3-BPG] \cdot [NADH]}{[GA3P] \cdot [P_i] \cdot [NAD^+]}\right) \quad 1 \text{ pb}$$

Úpravou tohto vzťahu dostaneme:

$$\frac{[1,3-BPG] \cdot [NADH]}{[GA3P] \cdot [P_i] \cdot [NAD^+]} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ'}}{R \cdot T}}$$

$$\frac{[NAD^+]}{[NADH]} = e^{\frac{\Delta G^{\circ'}}{R \cdot T}} \cdot \frac{[1,3-BPG]}{[GA3P] \cdot [P_i]} = e^{\frac{6\,560 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-6}}{19 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}$$

$$\frac{[NAD^+]}{[NADH]} = 742 \quad 3 \text{ pb}$$

ÚLOHA 2 (2 b, 8 pb)

1. Glykogénfosforyláza. 1 pb

2. Pri fosforolýze (štiepení glykozidových väzieb pomocou fosfátu) vzniká ihneď aktivovaný metabolit glukóza-1-fosfát, ktorý sa môže premieňať v reakcii katalyzovanej fosfoglukomutázou na glukóza-6-fosfát a vstupovať do glykolýzy alebo pentózového cyklu. Pokiaľ by sa glykozidové väzby štiepili hydrolýzou, musela by sa na metabolickú aktiváciu molekúl glukózy fosforyláciou využiť energia z hydrolýzy ATP, teda v porovnaní s fosforolýzou je tento spôsob degradácie glykogénu a následného zapojenia glukózy v metabolizme energeticky nevýhodnejší. 2 pb

3. Keďže je hodnota zmeny štandardnej Gibbsovej energie kladná, za štandardných podmienok reakcia neprebíha samovoľne. Pri fyziologických podmienkach je zmena Gibbsovej energie záporná, teda reakcia prebieha samovoľne. Posun rovnováhy smerom k vzniku glukóza-1-fosfátu súvisí s jeho okamžitou premenou na glukóza-6-fosfát, ktorý sa môže zapojiť do metabolizmu, alebo môže účinkom glukóza-6-fosfatázy vznikáť glukóza, ktorá sa uvoľňuje do krvi. 2 pb

4. Energetický zisk zo 120 g svalového glykogénu:

$$W = 30 \cdot \frac{120 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 610 \text{ kJ} \quad 2 \text{ pb}$$

Výdaj energie za 1 minútu:

$$P = \frac{W}{t} = \frac{610 \text{ kJ}}{60 \text{ min}} = 10,2 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1} \quad 1 \text{ pb}$$