

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

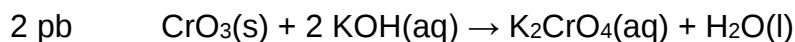
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Školské kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

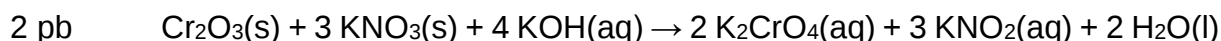
Maximálne 18 bodov (b), resp. 36 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah
b = pb × 0,50

Úloha 1 (72 pb)

1.



2.



3. Izolovaný chróman obsahuje prvky sodík, draslík, chróm a kyslík a má sumárny vzorec $\text{K}_x\text{Na}_{(2-x)}\text{CrO}_4$. Zo zadania poznáme zastúpenie chrómu, takže vieme vypočítvať molárnu hmotnosť chrómanu:

2 pb
$$M(\text{K}_x\text{Na}_{(2-x)}\text{CrO}_4) = A(\text{Cr}) / 0,2957 = 51,996 \text{ g mol}^{-1} / 0,2957 =$$
$$= 175,84 \text{ g mol}^{-1}$$

Ďalej platí:

1 pb
$$x \cdot A(\text{K}) + (2 - x) \cdot A(\text{Na}) + A(\text{Cr}) + 4 \cdot A(\text{O}) = x \cdot 39,0983 \text{ g mol}^{-1} + (2 - x) \cdot$$
$$22,98977 \text{ g mol}^{-1} + 51,996 \text{ g mol}^{-1} + 4 \cdot 15,9994 \text{ g mol}^{-1} = 175,84 \text{ g mol}^{-1}$$

1 pb Odtiaľ $x = 0,86$, t. j.
pomer draslíka a sodíka je

1 pb $0,86 : (2 - 0,86) = 0,86 : 1,14 = 1 : 1,33 (= 3 : 4)$

4.

2 pb Zo zadania poznáme zastúpenie chrómu, takže vieme vypočítvať molárnu hmotnosť dichrómanu:

2 pb $M(\text{dichr\'oman}) = 2 \cdot A(\text{Cr}) / 0,4126 = 2 \cdot 51,996 \text{ g mol}^{-1} / 0,4126 =$
 $= 252,04 \text{ g mol}^{-1}$

Máme dve možnosti. V prípade, že by išlo o $\text{X}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

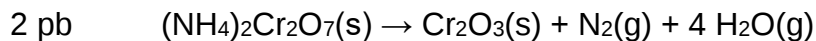
2 pb $M(\text{X}) = (252,04 \text{ g mol}^{-1} - 2 \cdot 51,996 \text{ g mol}^{-1} - 7 \cdot 15,9994 \text{ g mol}^{-1}) / 2 =$
 $= 18,03 \text{ g mol}^{-1}$

V prípade, že by išlo o XCr_2O_7 :

$M(\text{X}) = (252,04 \text{ g mol}^{-1} - 2 \cdot 51,996 \text{ g mol}^{-1} - 7 \cdot 15,9994 \text{ g mol}^{-1}) / 2 =$
 $= 36,05 \text{ g mol}^{-1}$

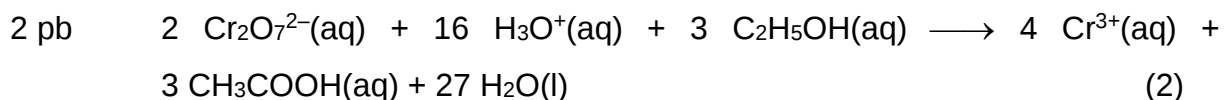
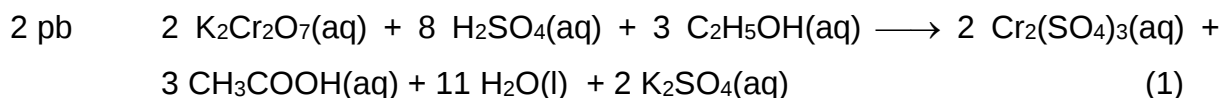
2 pb Porovnaním s atómovými hmotnosťami prvkov zistíme, že pre prípad dvojmocného katiónu nevychádza žiadna rozumná možnosť. Vypočítaná atómová hmotnosť jednomocného katiónu však súhlasí s hmotnosťou amóniového katiónu, $M(\text{NH}_4) = 18,04 \text{ g mol}^{-1}$.

5.

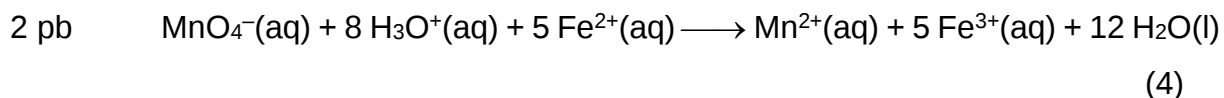
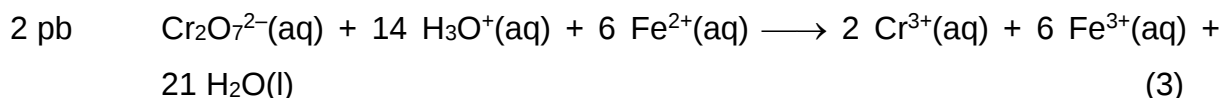


1 pb Pri reakcii sa uvoľňuje množstvo plynu (N_2 a H_2O) a veľa energie (vznikajú veľmi stabilné produkty N_2 a H_2O). Z iného pohľadu, hustota východiskovej látky je omnoho väčšia ako hustota produktov.

6.



7.



8.

Stanovenie etanolu je založené na spätnej titracii. Titruje sa nadbytočné množstvo železnatých katiónov, ktorými sa zredukoval nadbytok dichrómanových aniónov použitých na oxidáciu etanolu na kyselinu octovú. Označenie veličín 2, 3 a 4 bude zodpovedať číslovaniu reakcií a 0 znamená počiatočné/celkové množstvo látky. Najprv si potrebujeme vypočítať koncentráciu etanolu v zásobnom roztoku – $c_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

Zo stechiometrie rovnice (2) vyplýva:

1 pb
$$n_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2/3 \cdot c_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Nadbytok $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ktorý zreaguje v reakcii (3) sa vyjadrí ako:

1 pb
$$n_3(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 2/3 \cdot c_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Zo stechiometrie rovnice (3) vyplýva:

1 pb
$$n_3(\text{Fe}^{2+}) = 6 \cdot n_3(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \text{ a po dosadení dostaneme:}$$

$$n_3(\text{Fe}^{2+}) = 6 \cdot c_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 4 \cdot c_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Zo stechiometrie rovnice (4) vyplýva, že nadbytok Fe^{2+} zreaguje:

1 pb
$$5 \cdot c_4(\text{MnO}_4^-) \cdot V_4(\text{MnO}_4^-) = c_0(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+}) - n_3(\text{Fe}^{2+})$$

Po dosadení do predchádzajúcej rovnice a vyjadrení koncentrácie etanolu získame vzťah:

1 pb
$$c_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (3/2 \cdot c_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - c_0(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_0(\text{Fe}^{2+}) / 4 + 5/4 \cdot c_4(\text{MnO}_4^-) \cdot V_4(\text{MnO}_4^-)) / V_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

a dosadením dostaneme:

1 pb
$$c_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (3/2 \cdot 0,2887 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,025 \text{ dm}^3 - 0,3063 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,025 \text{ dm}^3 / 4 + 5/4 \cdot 0,05575 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,00585 \text{ dm}^3) / 0,01 \text{ dm}^3 = 0,93195 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Keďže do zásobného roztoku sme destilovali etanol z objemu 100,0 cm³, koncentrácia etanolu vo víne vo fľaši bude:

1 pb
$$c_{\text{fľaša}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = c_{\text{zás}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V_{\text{zás}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / V_{\text{fľaša}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,93195 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,5 \text{ dm}^3 / 0,1 \text{ dm}^3 = 4,6598 \text{ mol dm}^{-3}$$

Hmotnosť etanolu vo fľaši teda bude:

1 pb
$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot c_{\text{fľaša}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot V_{\text{fľaša}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,07 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4,6598 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,75 \text{ dm}^3 = 161,0 \text{ g}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (5 bodov)

1.1 Na výpočet použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln T_2 - \ln T_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} \Delta p$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} \Delta p = \ln 728 + \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{12874,4} \cdot 10^5 = 6,59032$$

2,5 b $T_2 = 728,01357 \text{ K} \quad \Delta T = 0,01357 \text{ K}$

1.2 Máme použiť Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

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

Molárna sublimačná entalpia má hodnotu

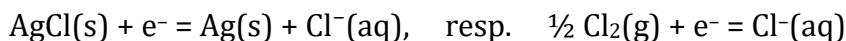
2,5 b
$$\Delta_{\text{sub}} H = \frac{-R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = -\frac{8,3145 \cdot \ln \frac{517,3}{260}}{\left(\frac{1}{271,16} - \frac{1}{263,15} \right)} = 50,954 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 2 (6 bodov)

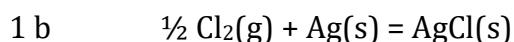
2.1 Máme galvanický článok, vytvorený z chlórovej a argentochloridovej elektródy so spoločným roztokom HCl. Jeho elektromotorické napätie je

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}$$

Na elektródach prebiehajú polreakcie



Rovnicu reakcie prebiehajúcej v danom článku dostaneme odčítaním polreakcie prebiehajúcej na argentochloridovej anóde od polreakcie prebiehajúcej na chlórovej katóde. Dostaneme



Štandardné elektromotorické napätie súvisí s rovnovážnou konštantou v ňom prebiehajúcej reakcie

1 b
$$E^\circ = \frac{R T}{F} \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{E^\circ F}{R T} = \frac{1,136 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} = 44,2149$$

$$1 \text{ b} \quad K_p = 1,593 \cdot 10^{19}$$

2.2 Máme dve vodíkové elektródy spojené do koncentračného galvanického článku. Jeho elektromotorické napätie je

$$1 \text{ b} \quad E = \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{P})} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{L})} = \frac{R T}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{P})} - \frac{R T}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{L})}$$

$$\ln c_{\text{H}^+(\text{L})} = \ln c_{\text{H}^+(\text{P})} - \frac{F E}{R T} = \ln 0,001 - \frac{96485,3 \cdot 0,118}{8,3145 \cdot 298,15} = -11,5005$$

$$2 \text{ b} \quad \text{pH}(\text{L}) = -\log c_{\text{H}^+(\text{L})} = -\log e^{-11,5005} = -\log 1,0250 \cdot 10^{-5} = 4,995 \cong 5$$

Úloha 3 (6 bodov)

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

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

$$1 \text{ b} \quad \text{Pričom } c_A = c_{0A} - x = 0,05 - 0,0272 = 0,0228 \text{ mol dm}^{-3}$$

Vypočítame z nej hodnotu rýchlostnej konštanty

$$2 \text{ b} \quad k_{cA} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} \right) = \frac{1}{2220} \cdot \left(\frac{1}{0,0228} - \frac{1}{0,05} \right) = 0,0107 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3.2 Reakciu $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{produkty}$ si zapíšeme $A + B \rightarrow \text{produkty}$

Pre rozdielne počiatočné koncentrácie reaktantov vychádzame z rýchlostnej rovnice 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: $x = c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B$

Zo zadania vyplýva, že $c_B = 0,742 c_{0B} = c_{0B} - x$ a teda

$$1 \text{ b} \quad x = (1 - 0,742) c_{0B} = 0,258 c_{0B} = 0,258 \cdot 0,0247 = 0,0063726 \text{ mol dm}^{-3}$$

Dosadením vypočítame rýchlostnú konštantu

$$\begin{aligned} k_c &= \frac{1}{t} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = \\ &= \frac{1}{4 \cdot (0,0247 - 0,05)} \cdot \ln \frac{0,05 \cdot (0,0247 - 0,0063726)}{0,0247 \cdot (0,05 - 0,0063726)} \end{aligned}$$

$$2 \text{ b} \quad k_c = 1,601467 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ hod}^{-1} = 0,02669 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (32 pb; 6,4 bodov)

a) 4x2 pb za A-D

A: NBS

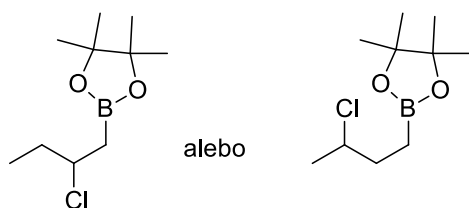
B: Mg

C: BCl₃

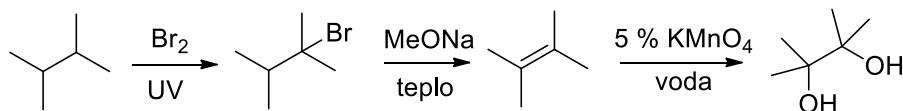
D: pinakol (2,3-dimetylbután-2,3-diol)

b) Dibenzoylperoxid (prípadne iný radikálový iniciátor ako AIBN...); 2 pb

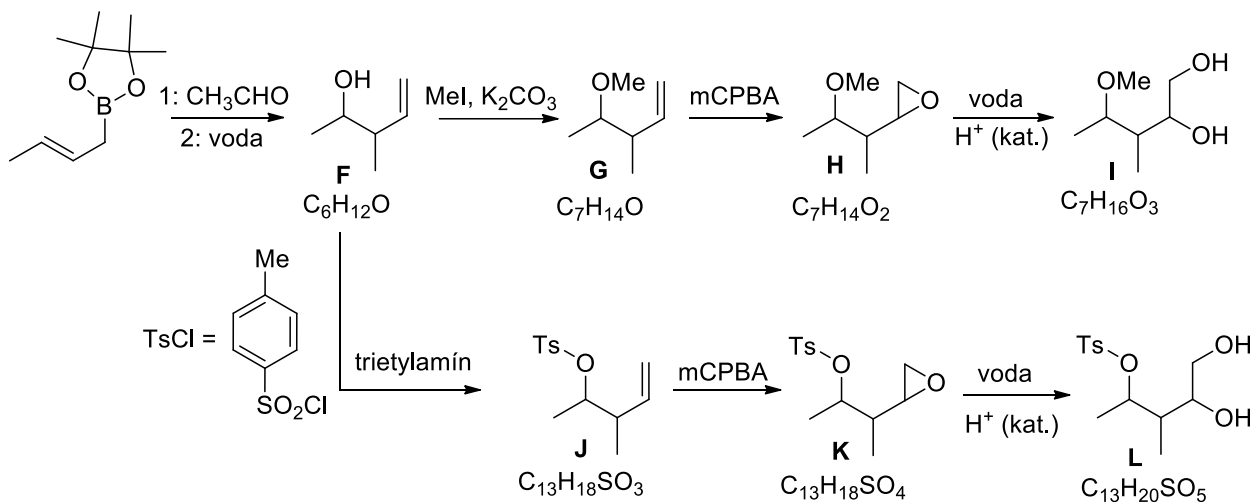
c) 2 pb



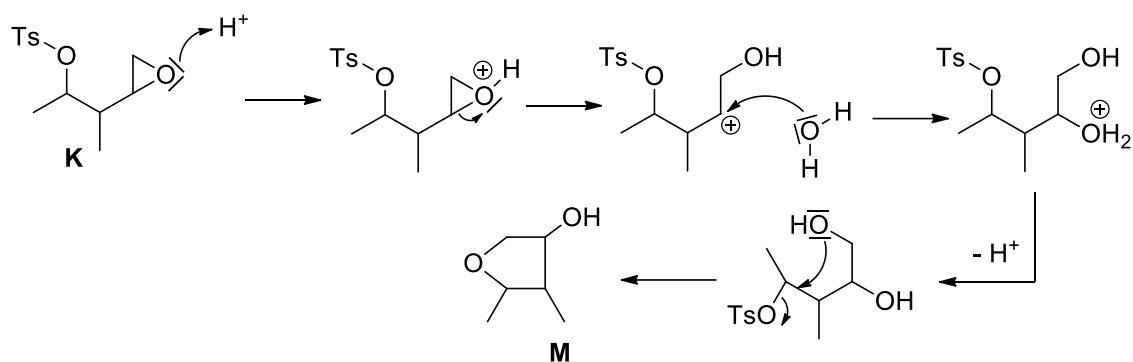
d) 3 pb



e) 7x2 pb za F-L

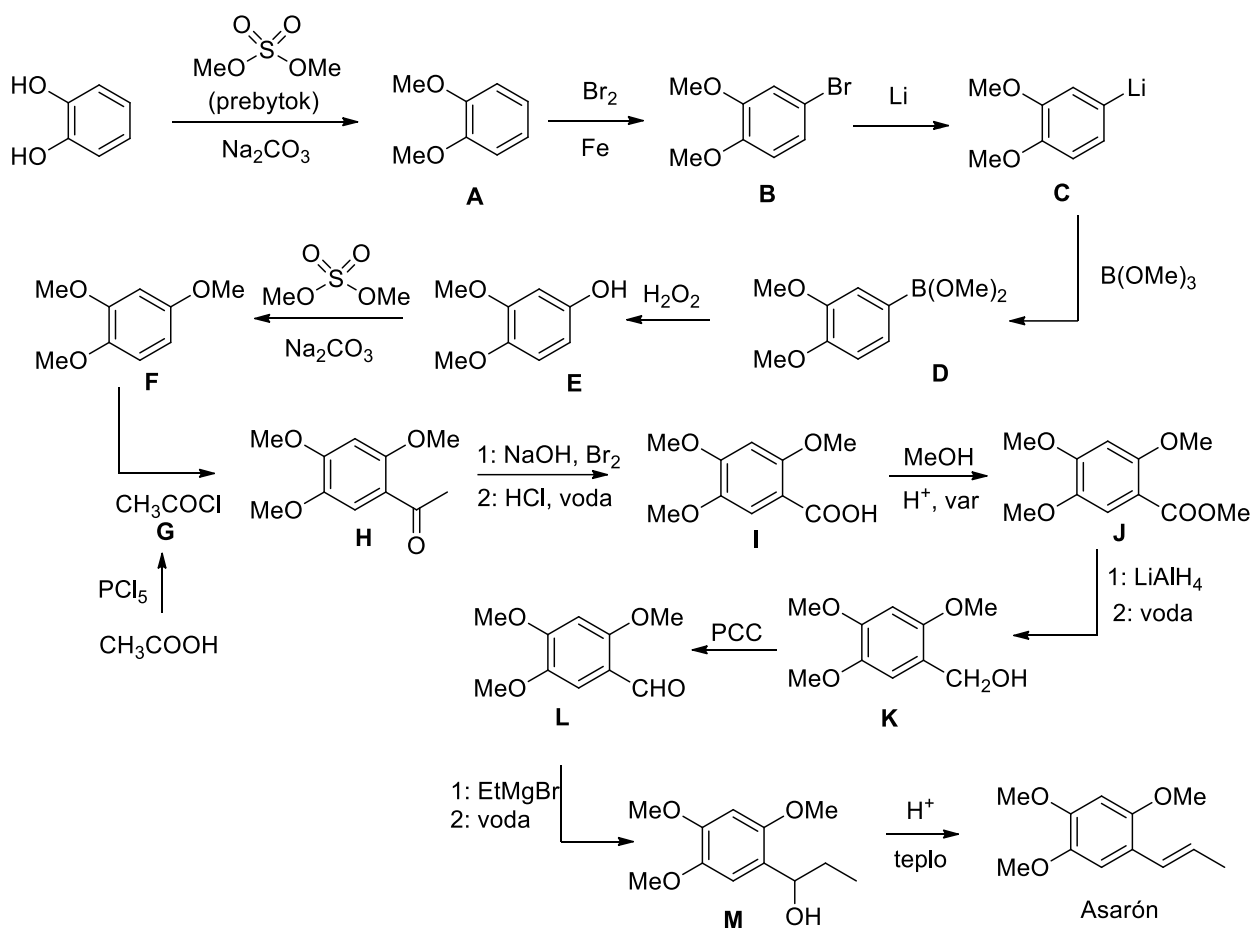


f) 3 pb

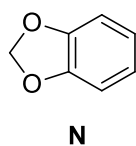


Úloha 2 (28 pb; 5,6 bodov)

a) 13x2 pb za **A-M**



b) 2 pb



Úloha 3 (14 pb, 2,8 bodov)

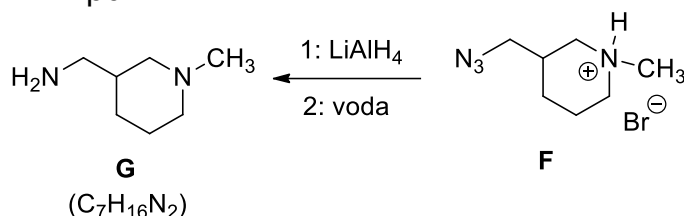
a) 3x2 pb za A-D

A: akroleín

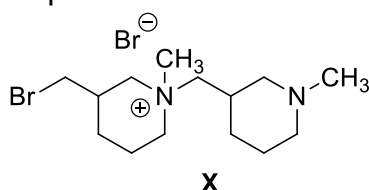
B, C: metylamín, NaBH_3CN

D: LiAlH_4

b) 2+2 pb



c) 2 pb



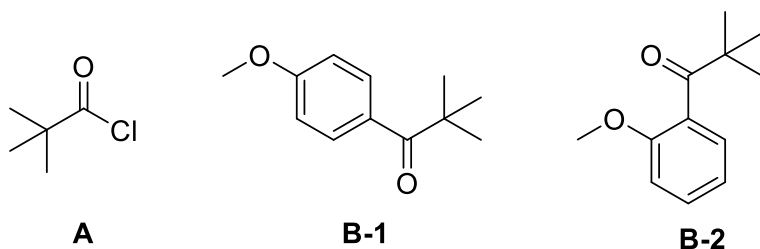
d) pK_a kyseliny azidovodíkovej (HN_3) je nižšie v porovnaní s pK_a látky E.

pK_a metanolu je vyššie v porovnaní s pK_a látky E; 1+1 pb

Úloha 4 (11 pb; 2,2 body)

3x3 pb za A, B-1, B-2

1+1 pb za názvy



A: chlorid kyseliny 2,2-dimetylpropánovej

B: 1-(4-metoxifynyl)-2,2-dimetylpropan-1-ón

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 2021/22

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)
Doba riešenia: 40 minút

ÚLOHA 1 (3 b, 9 pb)

1. Nukleozid: guanozín 0,5 pb

Aminokyselina: histidín 0,5 pb

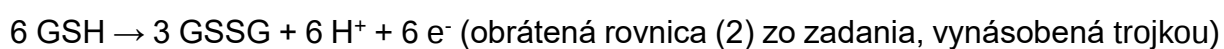
2. Pri replikácii aj transkripcii DNA sa musia prerušiť vodíkové mostíky medzi dusíkatými bázami, aby sa od seba vlákna DNA oddelili. Pokiaľ vznikne komplex Cr^{III} s dusíkatými bázami z dvoch rôznych vlákien DNA, tieto vlákna sa nemôžu od seba oddeliť, a preto sa replikácia, resp. transkripcia DNA zastavia. 2 pb

3. Sumárna rovnica redukcie chrómanu glutatiónom:



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

4. Najskôr určíme zmenu štandardnej Gibbsovej energie reakcie z predchádzajúcej podúlohy 3 na základe jej rovnice. Tá vznikla súčtom nasledujúcich rovníc:



Zmenu štandardnej Gibbsovej energie týchto polreakcií určíme pomocou štandardných redoxných potenciálov uvedených v úvode úlohy.

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

Zmena štandardnej Gibbsovej 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.

Zmena štandardnej Gibbsovej energie na základe uvedenej rovnice:

$$\Delta G^{\circ'} = 2 \cdot \Delta G_1^{\circ'} - 3 \cdot \Delta G_2^{\circ'}$$

$$\Delta G^{\circ'} = 2 \cdot (-z_1 \cdot F \cdot E_1^{\circ'}) - 3 \cdot (-z_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ'})$$

$$\Delta G^{\circ'} = 2 \cdot (-3 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,40 \text{ V}) - 3 \cdot (-2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,23 \text{ V}))$$

$$\Delta G^{\circ'} = -364\,713 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 pb

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

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

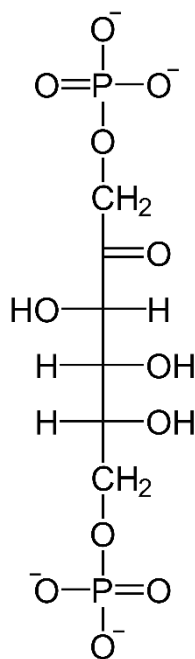
$$K = e^{\frac{\Delta G^{\circ'}}{R \cdot T}} = e^{\frac{-364\,713 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 8 \cdot 10^{63}$$

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.

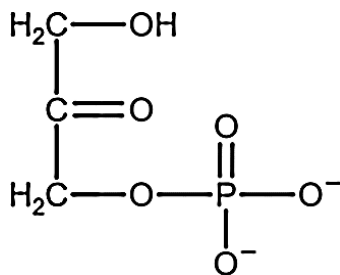
ÚLOHA 2 (5 b, 15 pb)

1. Za každý správny vzorec udeliť **1 pb**. Za každý správny názov udeliť **1 pb**.



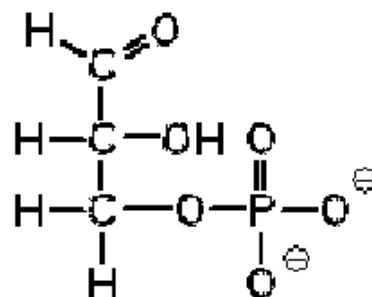
Látka A

fruktóza-1,6-bisfosfát



Látka B

dihydroxyacetónfosfát



Látka C

glyceraldehyd-3-fosfát

2. Použité skratky: GA3P – glyceraldehyd-3-fosfát; DHAP – dihydroxyacetónfosfát; FBP – fruktóza-1,6-bisfosfát.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[GA3P] \cdot [DHAP]}{[FBP]} \right)$$

$$\Delta G = 23\,750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0,13 \cdot 10^{-3} \cdot 17 \cdot 10^{-6}}{33 \cdot 10^{-6}} \right)$$

$$\Delta G = -76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \textbf{3 pb}$$

Zmena Gibbsovej energie reakcie katalyzovanej aldolázou v erythrocytoch je záporná, teda reakcia prebieha v smere rozkladu FBP na GA3P a DHAP. **0,5 pb**

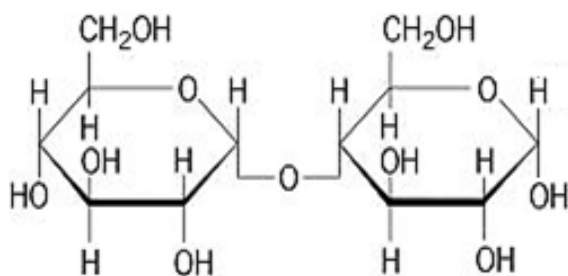
Poznámka k riešeniu: Pokiaľ by riešiteľ vzhľadom na hodnotu zmeny Gibbsovej energie, ktorá je blízka nule, uviedol, že reakcia sa uskutočňuje blízko rovnováhy, je možné udeliť taktiež plný počet bodov.

3. Enzým E patrí do triedy izomeráz. **1 pb**

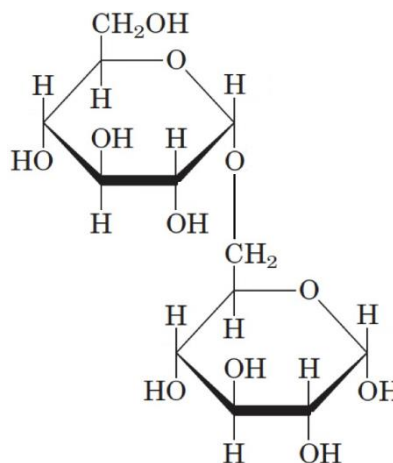
Názov enzýmu E je triózafosfátizomeráza. **0,5 pb**

4. Uridíntrifosfát. **1 pb**

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



Dve molekuly α -D-glukózy spojené
 α -1,4-glykozidovou väzbou.



Dve molekuly α -D-glukózy spojené
 α -1,6-glykozidovou väzbou.

α -1,4-glykozidové väzby sú prítomné v lineárnych úsekoch glykogénu. **0,5 pb**

α -1,6-glykozidové väzby sú prítomné v miestach vetvenia glykogénu. **0,5 pb**