

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/23

Kategória A

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Domáce kolo

Martin Brokeš, Michal Juríček

Maximálne 18 bodov (b), resp. 36 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov na body použijeme vzťah: $b = 0,5 \text{ pb}$

Úloha 1 (10 pb)

1.

(2 pb) Oxoplatina, satraplatina a iproplatina obsahujú platínu v oxidačnom stave 4. Carboplatina obsahuje platínu v oxidačnom stave 2.

2.

(2 pb) Oxoplatina, satraplatina a iproplatina má oktaédrický chromofór, carboplatina má štvorcovo planárny chromofór.

3.

(3 pb) Tento komplex môže existovať len vo forme carboplatiny (1 stereoizomér), pretože bidentátne dikarboxylový ligand nie je tak flexibilný, aby sa dokázal koordinovať v polohe trans (čo nemusí byť pravidlom, väčšie bidentátne a aj polydentátne ligandy sú schopné dokonca obaliť komplexovaný ión).

4.

(3 pb) Sú to dva atómy chlóru koordinované na platínu v polohe cis.

Úloha 2 (12 pb)

1.

(2 pb) Valenčné orbitály: $4f$, $5d$, $6s$, $6p$

2.

(2 pb) Skrátaná elektrónová konfigurácia gadolína v súlade s výstavbovým princípom je $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$

3.

(2 pb) počet protónov aj počet neutrónov musí byť nepárny (vtedy má jadro celkový spin 1), alebo počet nukleónov dohromady musí byť nepárny (spin

jadra je vtedy polovičný). Oba typy jadier sú aktívne v NMR.

4.

(1 pb) Uhlík ^{13}C a vodík ^1H .

(2 pb) V praxi sa meria výhradne spektrum ^1H , pretože je zastúpený prakticky v každej biomolekule a zároveň preto, že jeho meranie je podstatne rýchlejšie ako meranie ^{13}C .

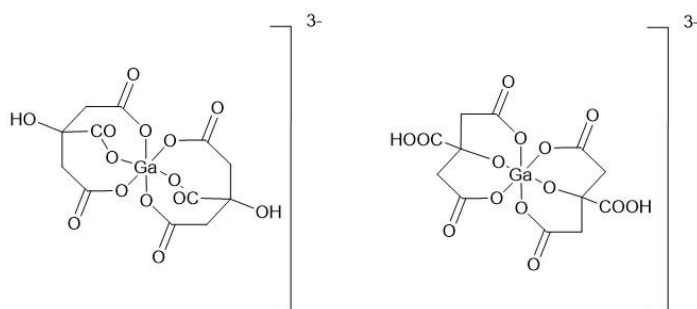
5.

(3 pb) Chemické okolie v blízkosti kontrastnej látky sa zmení. Na túto zmenu je práve citlivá NMR technika (porovnaj s ^1H NMR spektrami z organiky). Táto zmena vyvolá rozdielne relaxačné časy jadier ^1H oproti jadram ^1H v iných tkanivách v ľudskom tele a miesto sa javí svetlejšie.

Úloha 3 (14 pb)

1.

(2 pb) (body priradiť za každý komplex s atómom gália s koordinačným číslom 6 a za správne vyznačený náboj komplexného iónu).



2.

(2 pb) Pri tomto mechanizme zachytený elektrón pochádza z orbitálov, ktoré sú najbližšie k jadru. Jadro si pritiahne elektrón z vnútornej vrstvy a ten spolu s protónom vytvorí neutrón a elektrónové neutríno.

3.

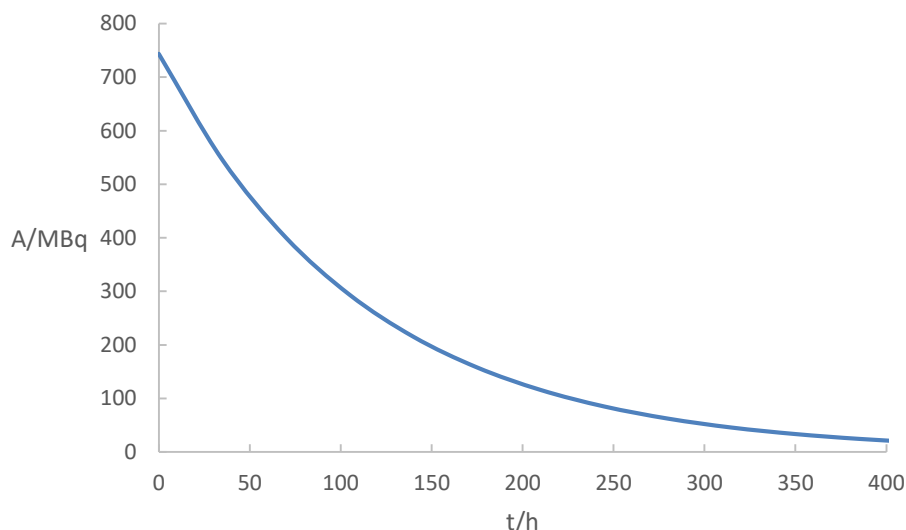
(2 pb) Rýchlostná rovnica tohto rozpadu má tvar (uzná sa aj zápis s koncentráciami namiesto aktivít, uvedenie rovnice v diferenciálnom tvare nie je podmienkou správneho riešenia úlohy):

$$v = -\frac{dA(\text{Ga})}{dt} = k \cdot A(\text{Ga})$$

- (1 pb) Rádioaktívny rozpad je reakciou prvého poriadku, pretože mechanizmus tohto deja nevyžaduje súčinnosť viacerých častíc (nemusí dochádzať napríklad ku zrážkam).

4.

- (4 pb) (Pozn.: na osi nie je potrebné vynášať čísla).



Obrázok 1. Graf závislosti aktivity na čase.

- (1 pb) Jediný priesečník grafu s osou je priesečník s osou y. Tento bod má význam počiatočnej aktivity (resp. počiatočnej koncentrácie).

5.

- (1 pb) Aktivita na nulu nikdy neklesne, pretože grafom je exponenciála, ktorá sa v nekonečne blíži nule, no nikdy ju nedosiahne. Toto platí pre každý rádioaktívny rozpad, ktorý sa opisuje exponenciálnou krivkou.

6.

- (1 pb) Z tabuľky vieme odhadnúť, že polčas rozpadu bude niekde medzi 70 a 105 hodín. V tomto intervale totiž aktivita klesne z počiatočnej hodnoty na hodnotu polovičnú (371,8 MBq) (Pozn.: presnejšie odhady nebudú hodnotené väčším množstvom bodov).

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (6 bodov)

1.1 Hodnotu ebullioskopickéj konštanty vody počítame zo vzťahu

$$0,5 \text{ b} \quad K_e = \frac{R T_e^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} = \frac{8,3145 \cdot 373,15^2 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3}}{40746} = 0,512 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Hodnotu kryoskopickéj konštanty vody počítame zo vzťahu

$$0,5 \text{ b} \quad K_k = \frac{R T_k^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_A^*} = \frac{8,3145 \cdot 273,15^2 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3}}{6008} = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Za mimoriadne vlastnosti vody zodpovedajú vodíkové väzby medzi atómami vodíka a kyslíka.

1.2 Na výpočet použijeme vzťahy $\Delta T_k = K_k b_B$, resp. $\Delta T_e = K_e b_B$

Potrebuje teda najprv vypočítať molalitu danej látky vo vode

$$0,5 \text{ b} \quad b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} = \frac{0,002}{12500 \cdot 0,01} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$$

Potom dostaneme

$$0,5 \text{ b} \quad \Delta T_k = K_k b_B = 1,86 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ K}$$

$$0,5 \text{ b} \quad \Delta T_e = K_e b_B = 0,512 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 8,19 \cdot 10^{-6} \text{ K}$$

Zníženie tlaku nasýtenej pary dostaneme z Raoultovho zákona

$$0,5 \text{ b} \quad \Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_A) = p_A^* x_B$$

Potrebuje teda vypočítať aj mólový zlomok rozpustenej látky

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A + m_B/M_B}$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_B = \frac{0,002/12500}{10/18,02 + 0,002/12500} = 2,88 \cdot 10^{-7}$$

$$0,5 \text{ b} \quad \Delta p = p_A^* x_B = 2340 \cdot 2,88 \cdot 10^{-7} = 6,747 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$$

Osmotický tlak roztoku tejto látky by bol

$$\Pi = \frac{R T}{V_A^*} x_B = \frac{R T \rho_A^*}{M_A} x_B = \frac{8,3145 \cdot 293,15 \cdot 998,23}{0,01802} \cdot 2,88 \cdot 10^{-7}$$

0,5 b $\Pi = 38,9 \text{ Pa}$

Ak by sa tento tlak meral v mm vodného stĺpca, predstavoval by približne

$$h = \frac{\Pi}{\rho g} = \frac{38,9}{998,23 \cdot 9,81} = 3,97 \text{ mm}$$

0,5 b Osmometria je jediná z metód, využívajúcich koligatívne vlastnosti, ktorá by poskytla použiteľný výsledok. Ostatné metódy poskytovali len príliš malé hodnoty zmeny teploty alebo tlaku.

1.3 Zvýšenie teploty varu vody v roztoku kyseliny mliečnej (slabej kyseliny) je

$$\Delta T_e = i K_e b_B = i K_e \frac{m_B}{M_B m_A}$$

Z tohto vzťahu vypočítame van't Hoffov izotonický koeficient.

Molárna hmotnosť kyseliny mliečnej (zo sumárneho vzorca kyseliny $C_3H_6O_3$)

$$M = 90,08 \text{ g mol}^{-1} = 0,09008 \text{ kg mol}^{-1}$$

0,5 b
$$i = \Delta T_e \frac{m_A M_B}{K_e m_B} = 0,0291 \cdot \frac{53,50 \cdot 0,09008}{0,512 \cdot 0,241} = 1,13655$$

Koeficient i predstavuje vlastne pomer počtu častíc v roztoku a počtu častíc za predpokladu, že k ionizácii nedochádza. Kyselina mliečna je slabá kyselina, jej disociáciu zjednodušene opisuje rovnica $HA = H^+ + A^-$. Disociačný stupeň α udáva podiel molality iónov a formálnej molality danej látky b_B .

$$\alpha = \frac{b_{A^-}}{b_B}$$

V roztoku budú tri typy častíc: nedisociované molekuly kyseliny mliečnej a ióny H^+ a A^- . Ich molality sú

$$b_{H^+} = b_{A^-} = \alpha b_B \quad b_{HA} = b_B(1 - \alpha)$$

Molalita všetkých častíc, prítomných v roztoku teda je

$$b_{\text{celk}} = b_{H^+} + b_{A^-} + b_{HA} = \alpha b_B + \alpha b_B + b_B(1 - \alpha)$$

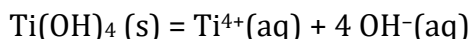
$$b_{\text{celk}} = b_B(1 + \alpha) = i b_B$$

0,5 b $i = (1 + \alpha)$ a teda $\alpha = i - 1 = 1,13655 - 1 = 0,13655$

Stupeň disociácie kyseliny mliečnej je 13,66 %.

Úloha 2 (6 bodov)

2.1 Disociáciu málorozpustného hydroxidu titaničitého vo vode opisuje rovnica



Jeho konštanta rozpustnosti je

$$K_s = c_{+}^{v_{+}} c_{-}^{v_{-}} = c^{v_{+}+v_{-}} = c^5 \cdot 1^1 \cdot 4^4 = 256 c^5$$

Koncentrácia Ti(OH)_4 v jeho nasýtenom roztoku je

$$c = 2,2 \cdot 10^{-12} / 0,266 = 8,2707 \cdot 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

a jeho konštanta rozpustnosti má pre 25 °C hodnotu

0,5 b $K_s = 256 c^5 = 256 \cdot (8,27 \cdot 10^{-12})^5 = 9,907 \cdot 10^{-54}$

2.2 Vzťahy pre konštanty rozpustnosti chloridu strieborného a fluoridu vápenatého sú

$$K_s = c_{+}^{v_{+}} c_{-}^{v_{-}} = c^{v_{+}+v_{-}} = c^2 \cdot 1^1 \cdot 1^1 = c^2 \quad \text{pre AgCl}$$

$$K_s = c_{+}^{v_{+}} c_{-}^{v_{-}} = c^{v_{+}+v_{-}} = c^3 \cdot 1^1 \cdot 4^4 = 4 c^3 \quad \text{pre CaF}_2$$

$$K_s = c^2 = 1,26 \cdot 10^{-10} \quad \text{pre AgCl}$$

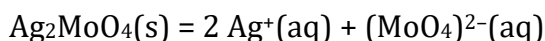
$$K_s = 4 c^3 = 3,4 \cdot 10^{-11} \quad \text{pre CaF}_2$$

0,5 b $c(\text{AgCl}) = (K_s)^{1/2} = (1,26 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,1225 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

0,5 b $c(\text{CaF}_2) = (K_s/4)^{1/3} = (3,4 \cdot 10^{-11}/4)^{1/3} = 2,041 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

0,5 b Rozpustnosť fluoridu vápenatého je väčšia než rozpustnosť chloridu strieborného.

2.3 Našou úlohou je vypočítať rozpustnosť molybdénanu strieborného v troch rôznych roztokoch. Jeho disociáciu vo vode opisuje rovnica



Jeho konštanta rozpustnosti je

0,5 b $K_s = c_{+}^{v_{+}} c_{-}^{v_{-}} = c^{v_{+}+v_{-}} = c^3 \cdot 2^2 \cdot 1^1 = 4 c^3$

Ak sa 4,7 g molybdénanu strieborného zmiešalo s 500 cm³ vody, bude ho v zmesi

0,5 b $c_B = \frac{n_B}{M_B V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{4,7}{376 \cdot 0,5} = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$

(predpokladáme, že objem roztoku bude rovnaký ako objem vody).

a) Rozpustnosť Ag_2MoO_4 vo vode dostaneme zo vzťahu pre súčin rozpustnosti

$$0,5 \text{ b} \quad c = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{3,1 \cdot 10^{-11}}{4}\right)^{1/3} = 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Do roztoku teda prejde

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{1,98 \cdot 10^{-4}}{0,025} = 7,92 \cdot 10^{-3} = 0,792 \%$$

z Ag_2MoO_4 nasypaného do banky.

V roztoku dusičnanu strieborného aj v roztoku molybdénanu sodného rozpustnosť molybdénanu strieborného poklesne, pretože obe tieto soli majú s molybdénanom strieborným spoločný jeden ión. Pre súčin rozpustnosti použijeme vzťah

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = (c \nu_+)^{v_+} (c \nu_-)^{v_-}$$

b) V roztoku dusičnanu strieborného bude rozpustnosť Ag_2MoO_4 daná rozpustnosťou molybdénanových iónov v roztoku s nadbytkom strieborných iónov

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = (0,02)^2 c$$

$$0,5 \text{ b} \quad c = \frac{K_s}{(0,02)^2} = \frac{3,1 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 10^{-4}} = 7,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Do roztoku teda prejde

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{7,75 \cdot 10^{-8}}{0,025} = 3,1 \cdot 10^{-6} = 3,1 \cdot 10^{-4} \%$$

z Ag_2MoO_4 nasypaného do banky.

c) V roztoku molybdénanu sodného bude rozpustnosť Ag_2MoO_4 daná rozpustnosťou strieborných iónov v roztoku s nadbytkom molybdénanových iónov

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = (c \nu_+)^{v_+} (c \nu_-)^{v_-} = (2c)^2 \cdot 0,02 = 0,08 c^2$$

$$0,5 \text{ b} \quad c = \left(\frac{K_s}{0,08}\right)^{1/2} = \left(\frac{3,1 \cdot 10^{-11}}{0,08}\right)^{1/2} = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Do roztoku teda prejde

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{1,97 \cdot 10^{-5}}{0,025} = 7,87 \cdot 10^{-4} = 7,87 \cdot 10^{-2} \%$$

z Ag_2MoO_4 nasypaného do banky.

Úloha 3 (5 bodov)

3.1 a) Polčas reakcie je 30 minút. Najrýchlejší výpočet môže byť takýto: Dve hodiny priebehu reakcie = 120 min = 4×30 min = 4 polčasy. V roztoku zostalo $1/2^4$ reaktanta, t. j. zreagovalo ho $1 - 1/2^4 = 0,9375 = 93,75 \%$

Celý výpočet môže vyzerat' aj takto: Do kinetickej rovnice reakcie 1. poriadku vložíme hodnotu polčasu reakcie $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t = -k 4 t_{1/2} = -4 k \frac{\ln 2}{k} = -4 \ln 2 = -2,7725887$$

1 b $\frac{c_A}{c_{0A}} = e^{-2,7725887} = 0,0625$. Zreagovalo teda $1 - 0,0625 = 0,9375 = 93,75 \%$

b) Vyjdeme z kinetickej rovnice, v ktorej si rýchlostnú konštantu vyjadríme cez polčas reakcie (aby sme nemuseli počítať hodnotu rýchlostnej konštanty).

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t$$

Hľadáme čas, za ktorý zreagovala predposledná stotina východiskového množstva reaktantu, teda čas odkedy bol pomer $c_A / c_{0,A} = 0,02$ po čas, keď bol $c_A / c_{0,A} = 0,01$.

$$\ln 0,02 = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t_1$$

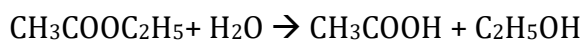
$$\ln 0,01 = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t_2$$

Odčítaním týchto dvoch rovníc zistíme, že predposledná stotina reaktantu zreaguje za

$$t_2 - t_1 = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} (\ln 0,02 - \ln 0,01) = t_{1/2} \frac{\ln \frac{0,02}{0,01}}{\ln 2} = t_{1/2} = 30 \text{ min}$$

1 b polčas reakcie, t. j. za čas, za ktorý zreagovala celá prvá polovica pôvodného množstva reaktantu.

3.2 a) Hydrolýzu octanu etylového opisuje rovnica



0,5 b Ide o reakciu prvého poriadku, pretože jej rýchlosť závisí len od koncentrácie esteru (t. j. jednej reakčnej zložky). Koncentrácia vody sa jej spotrebovaním v tejto reakcii prakticky nemení. Reakcia by mohla prebiehať ako reakcia

druhého poriadku vtedy, ak by koncentrácia vody bola na úrovni koncentrácie esteru.

0,5 b **b)** Vzorka sa zriedí a ochladí, aby sa spomalil priebeh reakcie.

c) 500 ml roztoku NaOH s koncentráciou $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ sa pripraví rozpustením

0,5 b $m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} M_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} V M_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 40 = 4,00 \text{ g NaOH}$

d) Na začiatku sa NaOH spotrebuje len na neutralizáciu kyseliny chlorovodíkovej. Spotrebu V_{NaOH} vypočítame zo vzťahu (koncentráciu HCl dosadíme v mol cm^{-3})

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = V_{\text{titr}} c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl, titr.}}$$

$$n_{\text{HCl, titr.}} = c_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}}/V) V_{\text{titr.}} = 0,001 \cdot (200/210) \cdot 5 = 0,00476 \text{ mol} = 4,76 \text{ mmol}$$

Počiatková spotreba roztoku NaOH by teda mala byť

0,5 b $V_{0, \text{NaOH}} = n_{\text{HCl, titr.}} / c_{\text{NaOH}} = 4,76 \text{ mmol} / (0,2 \text{ mmol cm}^{-3}) = 23,8 \text{ cm}^3$

e) Po prebehnutí reakcie sa NaOH spotrebuje na neutralizáciu HCl a kyseliny octovej (HAc) vytvorenej z celého množstva octanu etylového (AcEt) – teda ich množstva v titračnej banke. Do vzťahu

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl, titr.}} + n_{\infty, \text{HAc, titr.}}$$

treba ešte dopočítať látkové množstvo kyseliny octovej v titračnej banke

$$n_{\infty, \text{HAc, titr.}} = n_{0, \text{AcEt}} (V_{\text{titr.}}/V)$$

Predpokladáme, že v reakčnej zmesi sa všetok etylester premenil na kyselinu octovú. Poznáme jeho objem a z údajov na fľaši vieme vypočítať jeho hustotu:

$$\rho_{\text{AcEt}} = m/V = 901/1000 = 0,901 \text{ g cm}^{-3}.$$

$$n_{0, \text{AcEt}} = \frac{m_{0, \text{AcEt}}}{M_{\text{AcEt}}} = \frac{V_{\text{AcEt}} \rho_{\text{AcEt}}}{M_{\text{AcEt}}} = \frac{10 \cdot 0,901}{88,11} = 0,10225854 \text{ mol}, \text{ takže}$$

$$n_{\infty, \text{HAc, titr.}} = n_{0, \text{AcEt}} (V_{\text{titr.}}/V) = 0,10225854 \cdot 5 / 210 = 0,002434727 \text{ mol} = 2,4347 \text{ mmol}$$

Spotreba roztoku NaOH po prebehnutí reakcie V_{∞} by teda mala byť

0,5 b $V_{\infty, \text{NaOH}} = (n_{\text{HCl, titr.}} + n_{\infty, \text{HAc, titr.}}) / c_{\text{NaOH}} = (4,76 + 2,4347) / 0,2 = 35,97 \text{ cm}^3$

f) Rýchlostná konštanta hydrolýzy etylesteru kyseliny octovej pri teplote 27°C by potom mala hodnotu:

0,5 b $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty} - V_o}{V_{\infty} - V_t} = \frac{1}{45} \ln \frac{35,97 - 23,8}{35,97 - 28,5} = 0,0108462 \text{ min}^{-1}$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

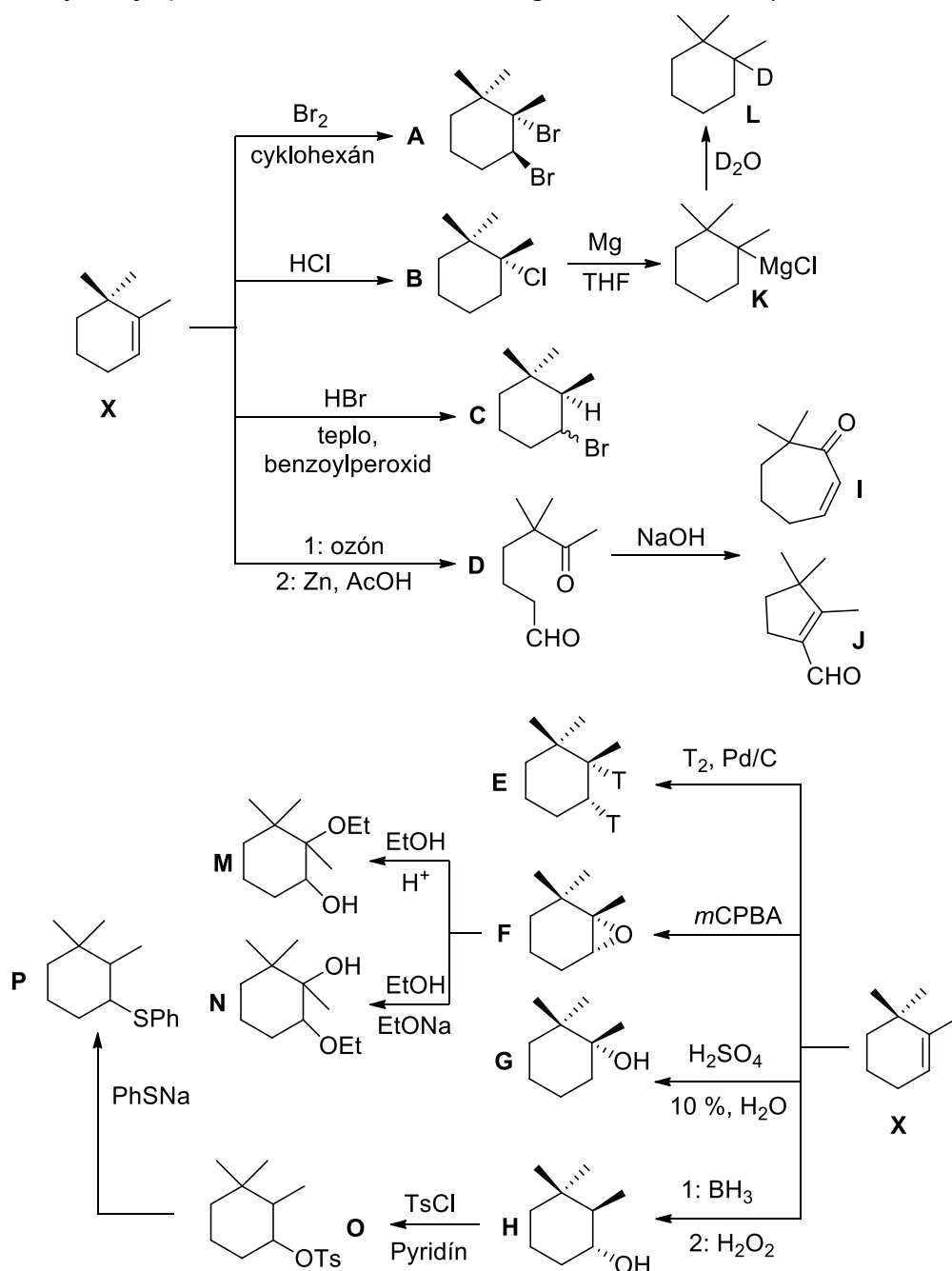
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Domáce kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov (170 pb x 0,1 = 17 b)

Úloha 1 (64 pb)

a) 16x2 pb, spolu 32 pb (Poznámka – na získanie plného počtu bodov v tejto časti úlohy nie je potrebné označiť relatívnu geometriu väzieb.)



b) 8x1 pb, spolu 8 pb

A – 4 stereoizoméry

B – 2 stereoizoméry

C – 4 stereoizoméry

D – neexistujú stereoizoméry

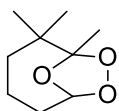
E – 2 stereoizoméry

F – 2 stereoizoméry

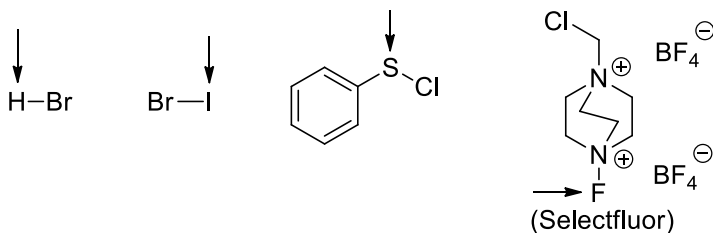
G – 2 stereoizoméry

H – 2 stereoizoméry

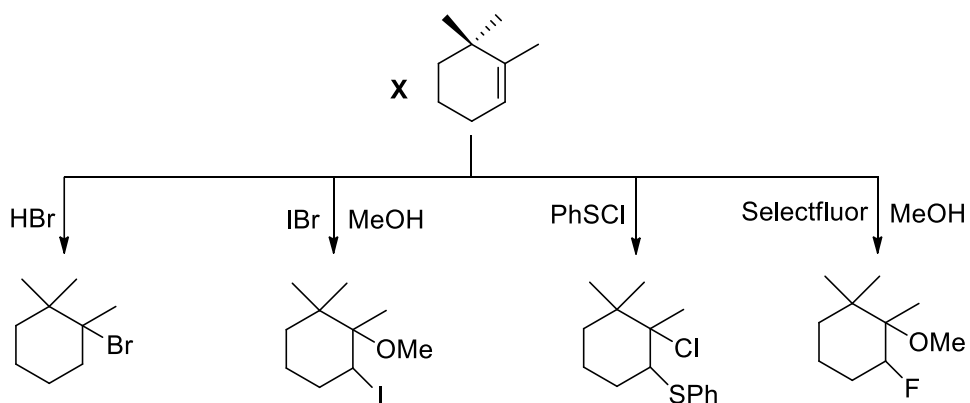
c) Ide o ozonid (2 pb)



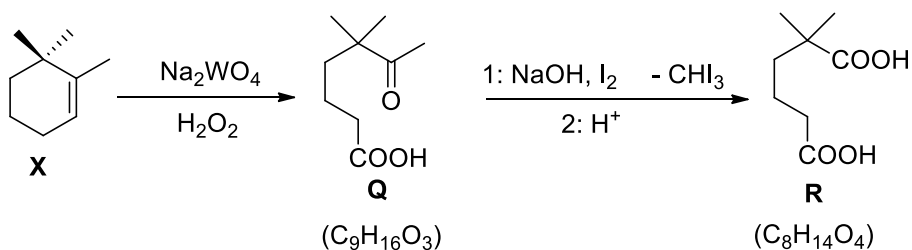
d) 4x1 pb, spolu 4 pb



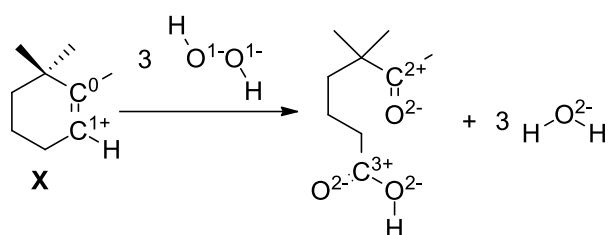
e) 4x2 pb, spolu 8 pb



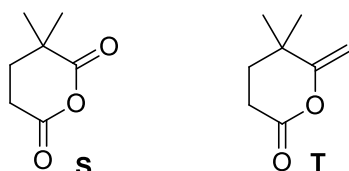
f) 2+2 pb, spolu 4 pb



g) 2 pb



h) 2+2 pb, spolu 4 pb



Úloha 2 (18 pb)

a) 8 pb

Spočítame, koľko mólov H a koľko C bolo vo vzorke z hmotností vody a oxidu uhličitého, ktorý sa uvoľnil pri spaľovaní:

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})) = 2 \cdot (270/18) \text{ mmol} = 30,0 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 1300/44 \text{ mmol} = 29,5 \text{ mmol}$$

Z týchto hodnôt vypočítame celkovú hmotnosť C a H vo vzorke:

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) = 30,0 \cdot 1 \text{ mg} = 30,0 \text{ mg}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot A_r(\text{C}) = 29,5 \cdot 12 \text{ mg} = 354 \text{ mg}$$

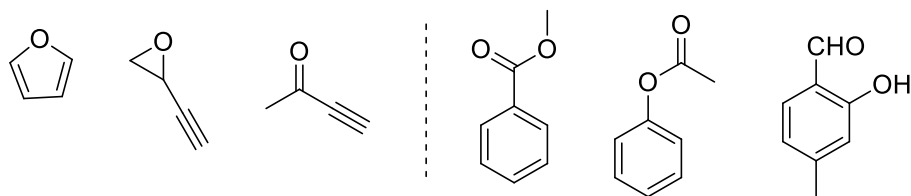
Zbytok hmotnosti vzorky musí tvoriť kyslík:

$$m(\text{O}) = m(\text{vzorka}) - m(\text{H}) - m(\text{C}) = 500 - 30 - 354 \text{ mg} = 116 \text{ mg}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/A_r(\text{O}) = 116/16 \text{ mmol} = 7,25 \text{ mmol}$$

Takže pomer prvkov vo vzorke je: C:H:O = 29,5/30,0/7,25 $\approx$ 4/4/1

Tomu by zodpovedali napríklad sumárne vzorce C₄H₄O a C₈H₈O₂:



a iné

b) 4 pb

Zopakujeme podobný výpočet pre vzorku po hydrolýze:

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})) = 2 \cdot (220/18) \text{ mmol} = 24,4 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 1300/44 \text{ mmol} = 28,9 \text{ mmol}$$

Z týchto hodnôt vypočítame celkovú hmotnosť C a H vo vzorke:

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) = 24,4 \cdot 1 \text{ mg} = 24,4 \text{ mg}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot A_r(\text{C}) = 28,9 \cdot 12 \text{ mg} = 347 \text{ mg}$$

Zbytok hmotnosti vzorky musí tvoriť kyslík:

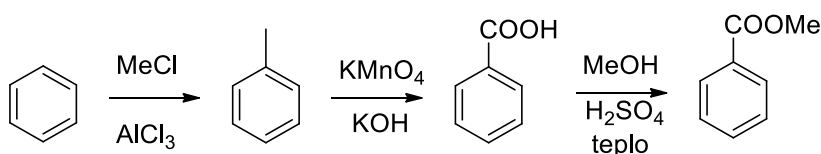
$$m(\text{O}) = m(\text{vzorka}) - m(\text{H}) - m(\text{C}) = 500 - 24 - 347 \text{ mg} = 129 \text{ mg}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/A_r(\text{O}) = 129/16 \text{ mmol} = 8,06 \text{ mmol}$$

Takže pomer prvkov vo vzorke je: $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 28,9/24,4/8,06 \approx 3,59/3,03/1 \approx 7/6/2$

Tomu by zodpovedal sumárny vzorec $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Reaktivita neznámej vzorky pri hydrolýze by zodpovedala tomu, že pri hydrolýze sa uvoľnila karboxylová kyselina vo forme soli (rozpustná vo vode) a ktorá sa následne po okyslení vyzráža. Sumárny vzorec zodpovedá kyseline benzoovej. Ak sa pozrieme na možnosti v prvej časti úlohy, zistíme, že neznáma látka **X** je metyl benzoát a **Y** je kyselina benzoová.

c) Poznámka – uznať aj iné (relevantné) syntetické cesty (6 pb).



Úloha 3 (44 pb)

a) 18x2 pb, spolu 36 pb

A: mCPBA (alebo iné podobné oxidovadlo)

B, C: kyselina dusičná, kyselina sírová

D, E: Pd/C, vodík (uznať aj iné vhodné redukovadlá, tie by ale v realite mohli interferovať s N-oxidom)

F, G: NaNO_2 , HCl

H: CuCN

I: PCl_3

J: LiAlH_4

K, L: benzoylchlorid, potaš (alebo iná kombinácia acylačné činidlo/báza)

M, N: etylidid, NaI (alebo iná kombinácia alkylačné činidlo/báza)

O, P: NaOH, voda (alebo iná silná anorganická báza)

Q, R: acetylchlorid, AlCl_3 (alebo iná Lewisova kyselina)

S, T: HCN, KCN (alebo NaCN)

U, V: TsCl, imidazol (alebo iná vhodná báza)

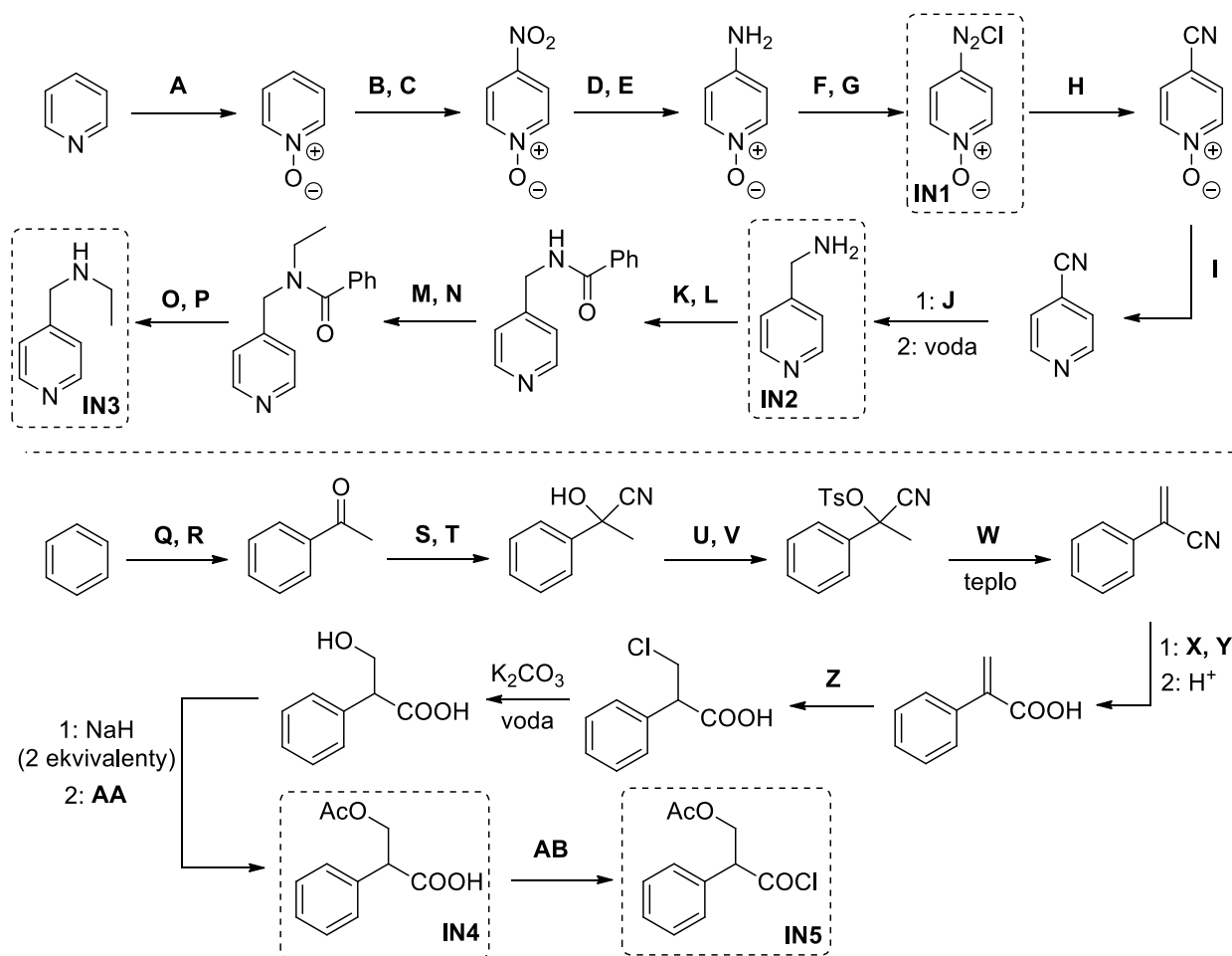
W: *t*BuOK (alebo iná silná báza)

X, Y: KOH, voda (alebo iná silná anorganická báza)

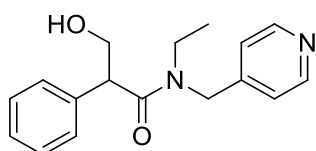
Z: HCl

AA: acetylchlorid (alebo anhydrid k. octovej)

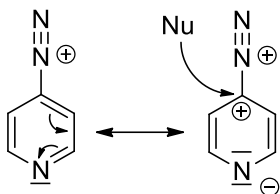
AB: tonylchlorid (alebo iné vhodné chloračné činidlo)



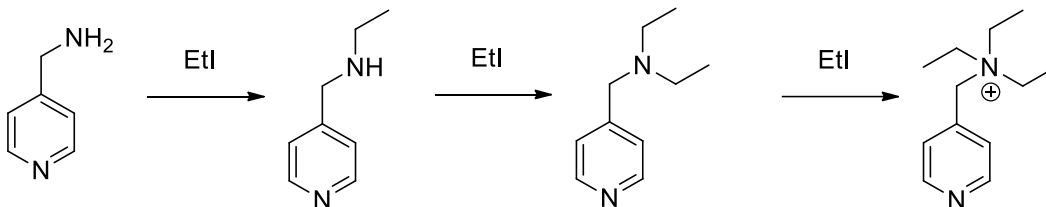
b) 2 pb



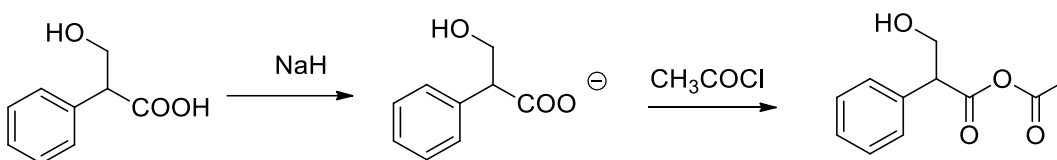
c) Benzéndiazónium chlorid je stabilnejší než intermediát **IN1**. Elektronegatívny dusík znižuje elektrónovú hustotu na pyridínovom jadre a zvyšuje tak jeho reaktivitu voči nukleofilom (2 pb):



d) Mohlo by dôjsť k viacnásobnej alkylácii dusíka (2pb):

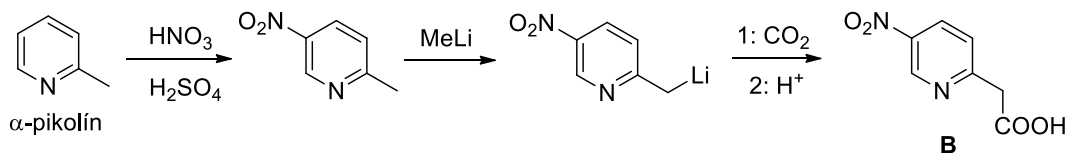
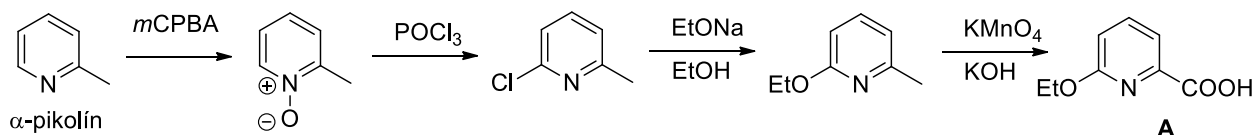


e) Po pridaní jedného ekvivalentu bázy by bola deprotonovaná iba karboxylová kyselina. Tá by mohla reagovať s acetylchloridom za vzniku zmiešaného anhydridu (2 pb):



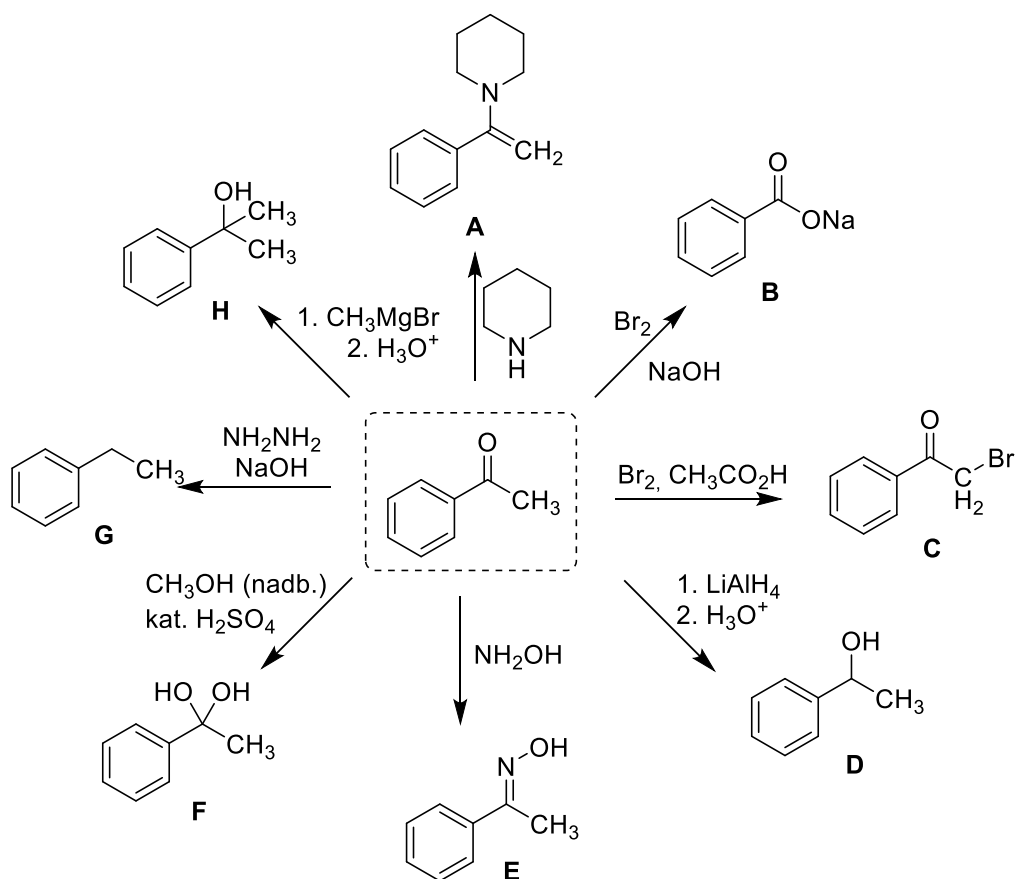
Úloha 4 (14 pb)

Poznámka: uznať treba samozrejme aj iné, realistické možnosti prípravy.



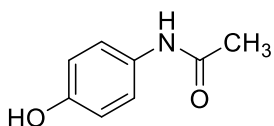
Úloha 5 (16 pb)

8x2 pb za štruktúry A-H, spolu 16 pb



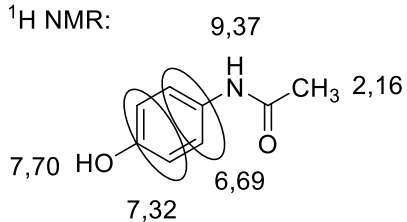
Úloha 6 (14 pb)

4 pb za štruktúru A, 5x1 pb za NMR priradenie, 3x1 pb za IČ priradenie, 2 pb za správny názov A.



N-(4-hydroxyfenyl)acetamid alebo
N-(4-hydroxyfenyl)amid kyseliny octovej

^1H NMR:



IČ:

3325 (OH)
3292 (NH)
1610 (C=O)

RIEŠENIA ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – šk. rok 2022/23
Domáce kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (32 pb)

ÚLOHA 1 (22 pb)

1. A – d – 2
B – f – 6
C – e – 1
D – b – 3
E – c – 4
F – a – 5

Za každú správne vytvorenú trojicu udeliť **0,5 pb**, celkom max. **3 pb** za podúlohu.

2. Molekula C: β -D-glukóza / β -D-glukopyranozid **0,5 pb**

Molekula F: β -D-galaktóza / β -D-galaktopyranozid / 3-sulfo- β -D-galaktóza /
3-sulfo- β -D-galaktopyranozid **0,5 pb**

Poznámka k riešeniu: lomkou sú oddelené alternatívne názvy látok, pre udelenie pomocných bodov postačuje v riešení uviesť jeden z nich.

3. V glycerofosfolipidoch sú mastné kyseliny viazané vo forme esterov. **0,5 pb**
V sfingolipidoch sú mastné kyseliny viazané vo forme amidov. **0,5 pb**

4. Molekula A

Triviálny názov: kyselina linolová

Systémový názov: kyselina (9Z,12Z)-oktadeka-9,12-diénová

Poznámka: uznať aj systémový názov: kyselina cis,cis-oktadeka-9,12-diénová

Molekula B

Triviálny názov: kyselina steárová

Systémový názov: kyselina oktadekánová

Triviálny názov: kyselina olejová

Systémový názov: kyselina (9Z)-oktadec-9-énová

Poznámka: uznať aj systémový názov: kyselina cis-oktadec-9-énová

Molekula C

Triviálny názov: kyselina myristová

Systémový názov: kyselina tetradekánová

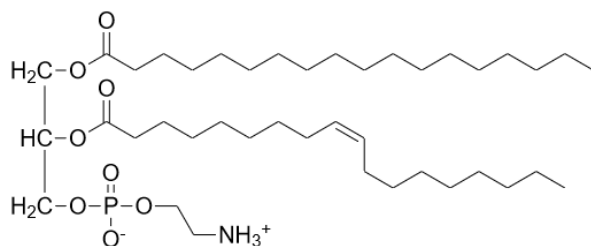
Triviálny názov: kyselina palmitoolejová

Systémový názov: kyselina (9Z)-hexadec-9-énová

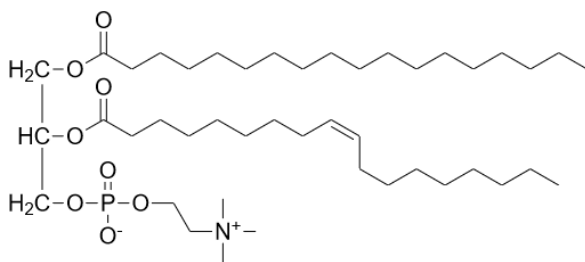
Poznámka: uznať aj systémový názov: kyselina cis-hexadec-9-énová

Za každý správny názov udeliť **0,5 pb**, celkom max. **5 pb** za podúlohu.

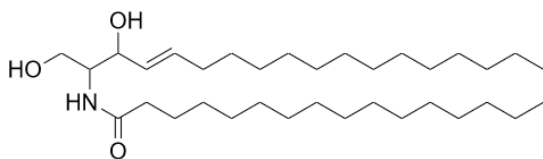
5. Lipid **G**



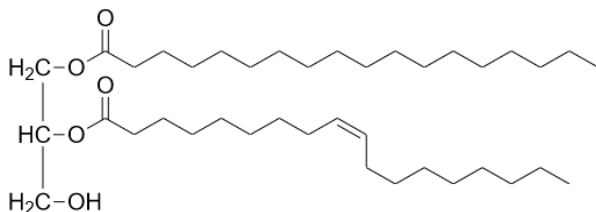
Lipid **H**



Lipid **I**



Lipid **J**



Za každý správny vzorec udeliť **1 pb**, celkom max. **4 pb** za podúlohu.

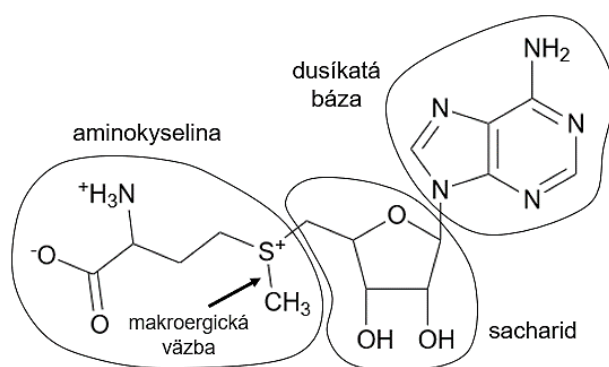
6. **a** – S-adenozylmetionín

0,75 pb

b – S-adenozylhomocysteín

0,75 pb

Štruktúrny vzorec koenzýmu a

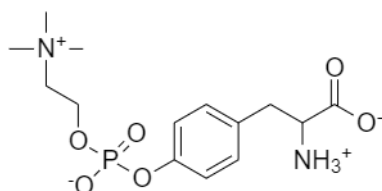


Za správny vzorec udeliť **1,5 pb**, za správne označenie zložiek udeliť **0,5 pb**, za vyznačenie makroergickej väzby udeliť **0,5 pb**.

7. c) ping-pongová bi-bi reakcia

1 pb

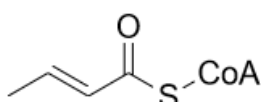
8.



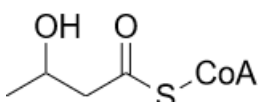
2 pb

ÚLOHA 2 (10 pb)

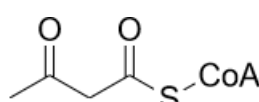
1. Látka A



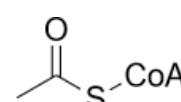
Látka B



Látka C



Látka D



Za každý správny vzorec udeliť **0,5 pb**, celkom max. **2 pb** za podúlohu. Pokiaľ je ako látka A uvedený cis-izomér, neudeľte za vzorec žiadne body.

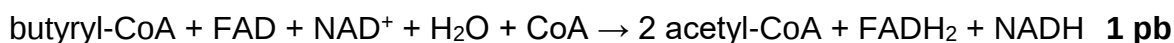
2. koenzým a – flavínadenín dinukleotid

0,5 pb

koenzým b – nikotínamidadenín dinukleotid

0,5 pb

3. Sumárna rovnica:



Rovnovážnu konštantu uvedenej reakcie vypočítame ako súčin rovnovážnych konštant čiastkových reakcií:

$$K_{\text{celk}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 41 \cdot 3,45 \cdot 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 6,4 \cdot 10^4 = 5,7 \cdot 10^3$$

2 pb

4. Najskôr určíme z hodnoty rovnovážnej konštanty reakcie (1) hodnotu zmeny štandardnej Gibbsovej energie pri 25 °C a pH 7:

$$\Delta G^{\circ'} = -R \cdot T \cdot \ln(K_1) = -8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln(41) = -9,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

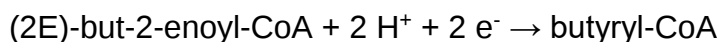
1 pb

Vzťah medzi štandardnou Gibbsovou energiou a štandardným redoxným potenciálom vyjadruje rovnica: $\Delta G^{\circ'} = -z \cdot F \cdot E^{\circ'}$, kde z predstavuje počet elektrónov prenášaných v polreakcii, F je Faradayova konštanta a $E^{\circ'}$ je štandardný redoxný potenciál.

Zo zadania poznáme štandardný redoxný potenciál polreakcie:



Úlohou je vypočítať štandardný redoxný potenciál polreakcie:



$$E^{\circ'}((\text{2E})\text{-but-2-enoyl-CoA}/\text{butyryl-CoA}) = ?$$

Pre reakciu (1) platí:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ'}(\text{FAD}/\text{FADH}_2) - \Delta G^{\circ'}((\text{2E})\text{-but-2-enoyl-CoA}/\text{butyryl-CoA})$$

$$\Delta G^{\circ'} = -z \cdot F \cdot E^{\circ'}(\text{FAD}/\text{FADH}_2) - (-z \cdot F \cdot E^{\circ'}((\text{2E})\text{-but-2-enoyl-CoA}/\text{butyryl-CoA}))$$

$$\Delta G^{\circ'} = -z \cdot F \cdot (E^{\circ'}(\text{FAD}/\text{FADH}_2) - E^{\circ'}((\text{2E})\text{-but-2-enoyl-CoA}/\text{butyryl-CoA}))$$

Vyjadríme štandardný redoxný potenciál, ktorého hodnotu máme určiť:

$$E^{\circ'}((\text{2E})\text{-but-2-enoyl-CoA}/\text{butyryl-CoA}) = E^{\circ'}(\text{FAD}/\text{FADH}_2) + \frac{\Delta G^{\circ'}}{z \cdot F}$$

$$E^{\circ'}((\text{2E})\text{-but-2-enoyl-CoA}/\text{butyryl-CoA}) = -0,220 \text{ V} - \frac{9200 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = -0,268 \text{ V}$$

3 pb

Autori: Martin Brokeš, 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. Pavol Štefík

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2022