

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/23

Kategória A

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

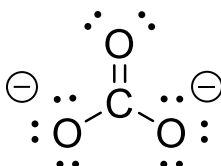
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Školské kolo

Martin Brokeš, Michal Juríček

Maximálne 18 bodov (b), resp. 36 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pb na b použite vzťah: $b = 0,5 \times pb$

Úloha 1 (36 pb)

1. (4 pb)



Za elektrónový štruktúrny vzorec aj s vyznačenými voľnými elektrónovými pármami a formálnymi nábojmi (za plný počet bodov uznať aj elektróny v neväzbových orbitáloch znázornené čiarkou) (1 pb). Ak niečo z toho chýba, udeliť čiastkové body. Anión je trigonálne planárny (1 pb) a všetky uhly majú rovnakú (1 pb) veľkosť 120° (1 pb).

2. (4 pb)

Obsah Gd_2O_3 v 1 kg monazitu je (2 pb):

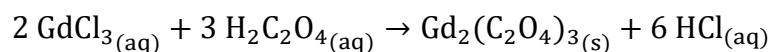
$$m_{Gd_2O_3} = 1 \text{ kg} \cdot 0,6 \cdot 0,01 = 6 \text{ g}$$

Obsah Gd_2O_3 v 1 kg bastnäsite je (2 pb):

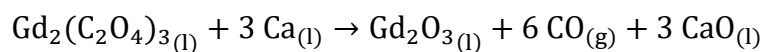
$$m_{Gd_2O_3} = 1 \text{ kg} \cdot 0,7 \cdot 0,002 = 1,4 \text{ g}$$

Obsah Gd_2O_3 v 1 kg bastnäsite je menší, než v 1 kg monazitu.

3. (8 pb)

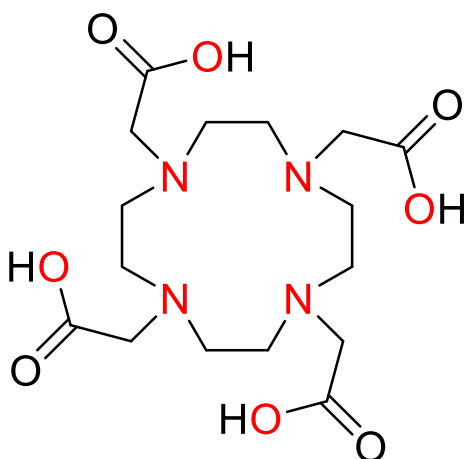


Za vyčíslenú rovnicu v stavovom tvare udeliť 2 pb, ak chýba vyčíslenie alebo stavy látok, udeliť 1 pb.



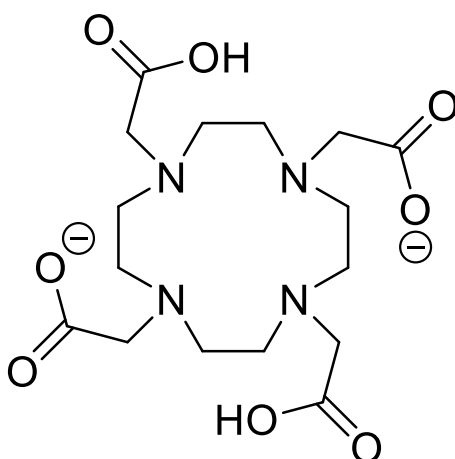
Za vyčíslenú rovnicu v stavovom tvare udeliť 6 pb, ak chýba vyčíslenie alebo stavy látok, udeliť 4 pb.

4. (4 pb)



Prideliť 3 pb za všetky správne zvýraznené koordinované atómy. V prípade neúplného priradenia udeliť 1 pb. V prípade označenia atómu, ktorý sa nekoordinuje udeliť 0 pb. Tvar koordinačného polyédra je štvorcová (tetragonálna) antiprizma (za plný počet bodov uznať aj štvorcovú (tetragonálnu) prizmu) (1 pb).

5. (2 pb)



Za (akúkoľvek) dvakrát deprotonizovanú formu na atómoch kyslíka udeliť 2 pb. Voľné elektrónové páry zvýrazňovať netreba.

6. (4 pb)

Reakčná zmes sa musí prečisťovať aj pri kvantitatívnom priebehu reakcie, pretože na jej začiatku pridávame nadbytok GdCl_3 (2 pb) a komplex Gd-DOTA sa nesmie podať do krvného obehu spolu s voľnými iónmi Gd^{3+} (2 pb), inak by sa pacient otrávil.

7. (5 pb)

Výťažok v hm. % je definovaný ako:

$$\frac{m_{\text{reálne}}}{m_{\text{teoretické}}} \cdot 100\%$$

Teoretický výťažok reakcie $m_{\text{teoretické}}$ spočítame pomocou známeho pomeru reaktantov (1 pb):

$$\frac{v(\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})}{v(\text{DOTA})} = \frac{1}{1}$$

Keďže gadolínia je nadbytok (1,2 ekvivalentu voči ligandu DOTA), limitujúcou zložkou bude ligand DOTA. (1 pb)

Látkové množstvo limitujúcej zložky sa zo stechiometrie rovná látkovému množstvu výsledného komplexu. Vypočítané látkové množstvo komplexu je: (1 pb).

$$n_{\text{komplex}} = \frac{m_{\text{DOTA}}}{M_{\text{DOTA}}} = 1,236 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A z toho teoretický výťažok je (1 pb):

$$m_{\text{teoretické}} = n_{\text{komplex}} \cdot M_{\text{komplex}} = 1,236 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 557,638 \text{ g/mol} = 689 \text{ mg}$$

Takže spočítame výťažok v hm. % (1 pb):

$$\frac{m_{\text{reálne}}}{m_{\text{teoretické}}} = \frac{639 \text{ mg}}{689 \text{ mg}} \cdot 100 \% = 93 \%$$

8. (2 pb)

Pri vyšetrení pomocou techniky MRI sa detegujú jadrá izotopu vodíka ^1H (2 pb) v molekulách vody organizmu.

9. (3 pb)

$\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ (3 pb). Viazaním na komplex Gd-DOTA sa mení chemické okolie atómov vodíka na molekule vody a tým aj kinetika dejov, ktorým podliehajú ich jadrá.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (8 bodov)

1.1 Zníženie tlaku nasýtenej pary vody nad roztokom je

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

Potrebuje teda vypočítať aj mólový zlomok rozpustenej látky

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

1 b $x_B = \frac{18,04/182,17}{100/18,02 + 18,04/182,17} = 0,0175$

1 b $\Delta p = p_A^* x_B = 2345 \cdot 0,0175 = 41,11 \text{ Pa}$

1.2 Osmotický tlak nekonečne zriedeného roztoku vyjadruje vzťah

$$\Pi = \frac{R T}{V_A^*} x_B = \frac{R T \rho_A^*}{M_A} x_B$$

z ktorého môžeme vypočítať mólový zlomok rozpustenej látky

1 b $x_B = \frac{\Pi M_A}{R T \rho_A^*} = \frac{2509000 \cdot 0,01802}{8,3145 \cdot 273,15 \cdot 998,87} = 0,0199$

Molárnu hmotnosť rozpustenej látky dostaneme zo vzťahu pre výpočet mólového zlomku, alebo ešte rýchlejšie zo vzťahu

1,5 b $M_B = \frac{m_B}{n_B} = \frac{m_B}{n_B} \left(\frac{n}{n} \frac{n_A}{n_A} \frac{M_A}{M_A} \right) = \frac{m_B}{m_A} \frac{x_A}{x_B} M_A = \frac{0,3}{1} \cdot \frac{0,9801}{0,0199} \cdot 18,02 = 266,25 \text{ g mol}^{-1}$

1.3 Koligatívne vlastnosti závisia od počtu rozpustených častíc. Použijeme vzťah pre výpočet zníženia teploty so zahrnutím van't Hoffovho izotonického koeficienta

$$\Delta T_k = i K_k b_B = i \cdot 1,86 \cdot 0,100 = 0,225 \text{ K}$$

1 b $i = \frac{0,225}{1,86 \cdot 0,100} = 1,21$

Z tohto merania vidíme, že síran horečnatý disociuje pomerne slabo.

Disociáciu síranu horečnatého opisuje rovnica $\text{MgSO}_4 = \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Disociačný stupeň α udáva podiel molality iónov a formálnej molality danej látky b_B .

$$\alpha = \frac{b_i}{b_B}$$

V roztoku budú tri typy častíc: nedisociované molekuly MgSO_4 a horečnaté a síranové ióny. Ich molality sú $b_{\text{Mg}^{2+}} = b_{\text{SO}_4^{2-}} = \alpha b_B$ $b_{\text{MgSO}_4} = b_B(1 - \alpha)$

Izotonický koeficient predstavuje vlastne celkový počet častíc. Molalita všetkých častíc, prítomných v roztoku je

$$1 \text{ b} \quad b_{\text{celk}} = b_{\text{Mg}^{2+}} + b_{\text{SO}_4^{2-}} + b_{\text{MgSO}_4} = \alpha b_B + \alpha b_B + b_B(1 - \alpha) = b_B(1 + \alpha) = i b_B$$

$$1 \text{ b} \quad \alpha = i - 1 = 0,21$$

Úloha 2 (4 body)

2.1 Súčin rozpustnosti chrómanu strieborného Ag_2CrO_4 , ktorého disociáciu opisuje rovnica $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) = 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + (\text{CrO}_4)^{2-}(\text{aq})$ je

$$1 \text{ b} \quad K_S = c_+^{V_+} c_-^{V_-} = (c v_+)^{V_+} (c v_-)^{V_-} = c^{V_+ + V_-} v_+^{V_+} v_-^{V_-} = c^3 \cdot 2^2 \cdot 1^1 = 4 c^3$$

Koncentrácia strieborných iónov je $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, koncentrácia chrómanových iónov je polovičná, t. j. $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (a takáto je aj koncentrácia rozpustenej soli c).

$$1 \text{ b} \quad K_S = 4 c^3 = 4 \cdot (7,5 \cdot 10^{-5})^3 = 1,6875 \cdot 10^{-12}$$

2.2 Po zmiešaní 200 cm^3 roztoku AgNO_3 s koncentráciou $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ so 100 cm^3 roztoku Na_2S s koncentráciou $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ sme dostali 300 cm^3 roztoku strieborných, sodných, dusičnanových a sulfidových iónov. V tejto zmesi predstavuje sulfid strieborný málo rozpustnú zlúčeninu s konštantou rozpustnosti $K_S = 1,6 \cdot 10^{-49}$. S touto hodnotou musíme porovnať stechiometrický súčin koncentrácií strieborných a sulfidových iónov vo výslednom roztoku (označíme si ho Q).

Keďže vyžrážanie opisuje rovnica $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$

$$1 \text{ b} \quad K_S = c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{S}^{2-}}$$

Koncentrácie strieborných a sulfidových iónov vo výslednom roztoku sú

$$c_{\text{Ag}^+} = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 200 / 300 = 8,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{S^{2-}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 300 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1 \text{ b} \quad Q = c_{Ag^+}^2 c_{S^{2-}} = (8,67 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} = 1,127 \cdot 10^{-11} > 1,6 \cdot 10^{-49} = K_S$$

V roztoku teda dôjde k vyzrážaniu sulfidu strieborného.

Úloha 3 (5 bodov)

3.1 Rádioaktívny rozpad je reakciou prvého poriadku. Tak ako klesá s časom koncentrácia látky, $c = c_{0A} e^{-kt}$, klesá aj jej aktivita

$$A = A_0 e^{-k t}$$

Rádioaktívny rozpad necharakterizujeme jeho rýchlostnou konštantou, ale polčasom rozpadu, pre ktorý sa dá ľahko odvodiť, že $t_{1/2} = \ln 2 / k$.

Vek rádioaktívnej vzorky dostaneme z logaritmickeho tvaru rýchlostnej rovnice

$$1 \text{ b} \quad \ln \frac{A}{A_0} = -k t = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} t \quad \text{odkiaľ}$$

$$1 \text{ b} \quad t = -t_{1/2} \frac{\ln(A/A_0)}{\ln 2} = -12,5 \cdot \frac{\ln(1/8)}{\ln 2} = 37,5 \text{ roku}$$

$$\text{alebo} \quad t = -t_{1/2} \frac{\ln(1/2^3)}{\ln 2} = t_{1/2} \frac{3 \ln(2)}{\ln 2} = 3 t_{1/2} = 3 \cdot 12,5 = 37,5 \text{ roku}$$

3.2 a) Reakcia fenolftaleínu s OH^- iónmi je síce elementárnou bimolekulovou reakciou, ale v priebehu reakcie NaOH s koncentráciou $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ s kvapkou $0,1\%$ -ného roztoku fenolftaleínu sa koncentrácia OH^- nemení. Rýchlosť reakcie preto závisí

1 b len od klesajúcej koncentrácie ružovej formy fenolftaleínu.

Pri výpočte budeme teda vychádzať z rýchlostnej rovnice reakcie prvého poriadku $\ln \frac{c_{0A}}{c_A} = k t$

b) Koncentrácia reaktanta poklesne na polovicu za čas, ktorý sa bežne nazýva „polčas reakcie“ (v niektorých učebniciach sa označuje ako „doba polpremeny reakcie“). Dosadením do rýchlostnej rovnice dostaneme jeho hodnotu:

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

$$2 \text{ b} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,3246} = 2,1354 \text{ min}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

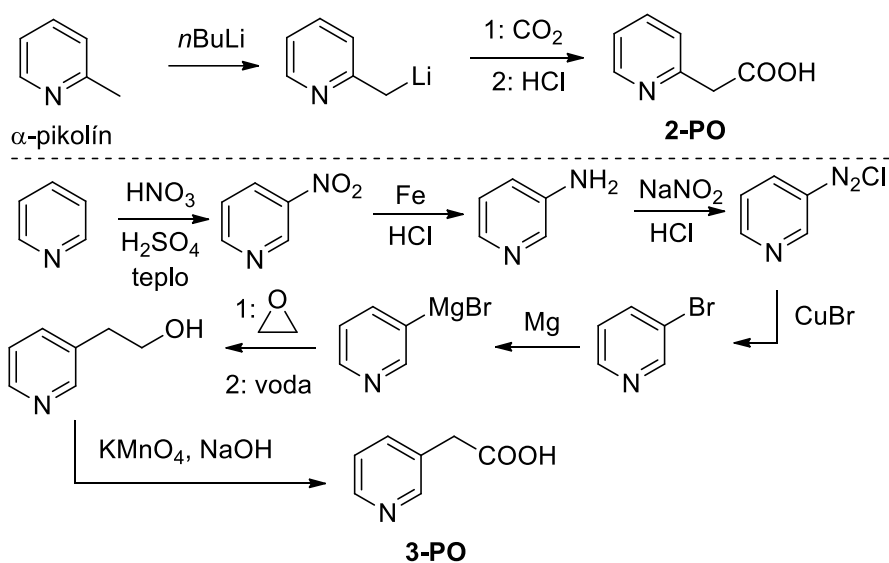
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Školské kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

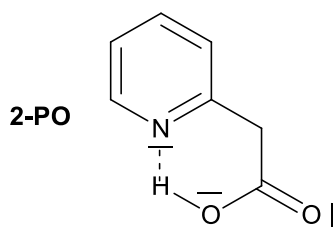
Maximálne 17 bodov
85 pb x 0,2 = 17 b

Úloha 1 (8,4 b, 42 pb)

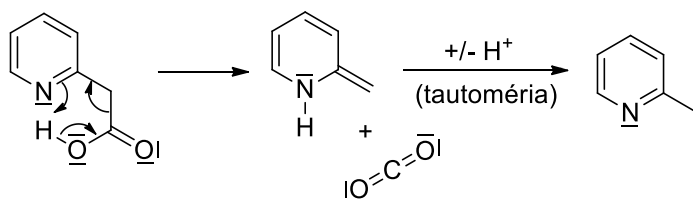
a) Poznámka: uznať aj iné možnosti, používajúce dostupné reagenty; 7 pb.



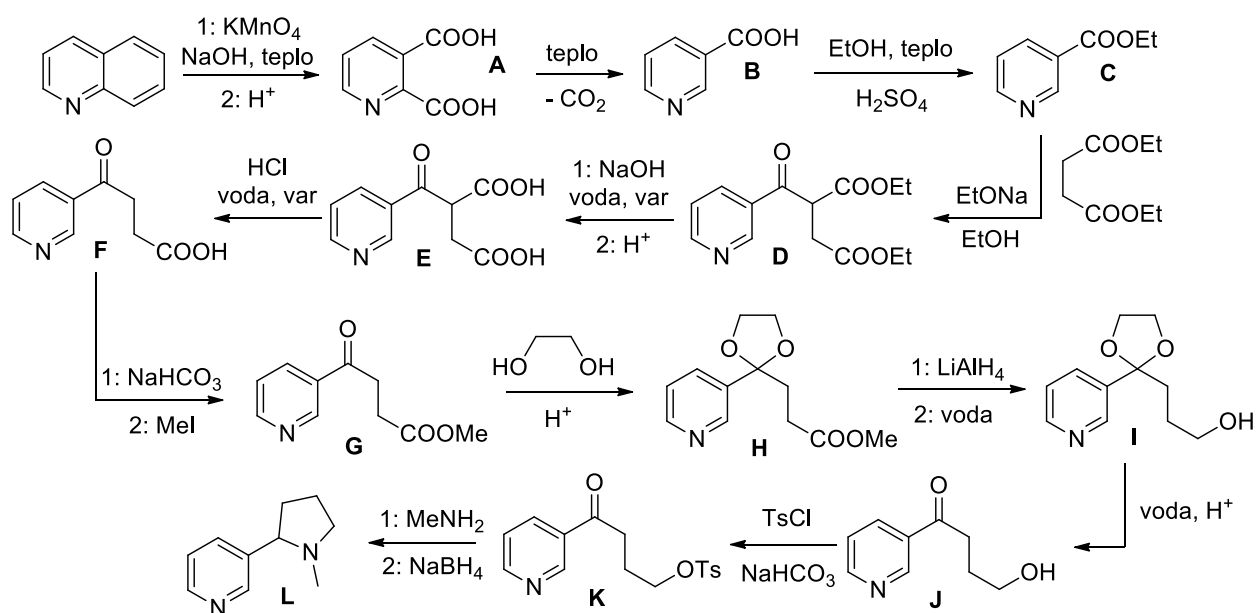
b) 2 pb



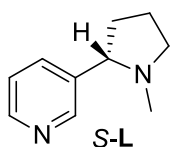
c) 3 pb



d) 24 pb



e) 2 pb



f) Nikotín; 2 pb

Úloha 2 (2,0 b, 10 pb)

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

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})) = 2 \cdot (500/18) \text{ mmol} = 55,55 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 1840/44 \text{ mmol} = 41,82 \text{ mmol}$$

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

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) = 55,55 \cdot 1 \text{ mg} = 55,55 \text{ mg}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot A_r(\text{C}) = 41,82 \cdot 12 \text{ mg} = 501,8 \text{ mg}$$

Zbytok hmotnosti vzorky musí tvoriť kyslík:

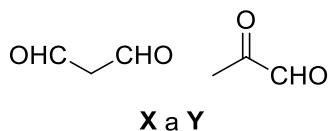
$$m(\text{O}) = m(\text{vzorka}) - m(\text{H}) - m(\text{C}) = 1000 - 55,6 - 501,8 \text{ mg} = 442,6 \text{ mg}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/A_r(\text{O}) = 442,6/16 \text{ mmol} = 27,66 \text{ mmol}$$

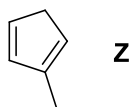
Takže pomer prvkov vo vzorke je: $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 41,8/55,6/27,7 \approx 1,5/2/1 \approx 3/4/2$

Tomu by zodpovedali napríklad sumárne vzorce $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ a $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Vieme, že látky **X** a **Y** vznikli ozonolýzou z látky **Z**, ktorá po hydrogenácii poskytne produkt so vzorcom C_6H_{12} . Vieme, že pri ozonolýze a hydrogenácii obvykle nemá ako dôjsť

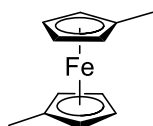
k zmene celkového počtu uhlíkov. Preto látka **Z** obsahuje tiež 6 atómov C. Ak po jej ozonolýze majú vzniknúť dve rôzne látky **X** a **Y**, ktoré majú rovnaký sumárny vzorec, bude zrejme správny sumárny vzorec pre **X** a **Y** $C_3H_4O_2$. Tomuto sumárnemu vzorcu zodpovedajú tieto dve látky; 6 pb:



b) 2 pb

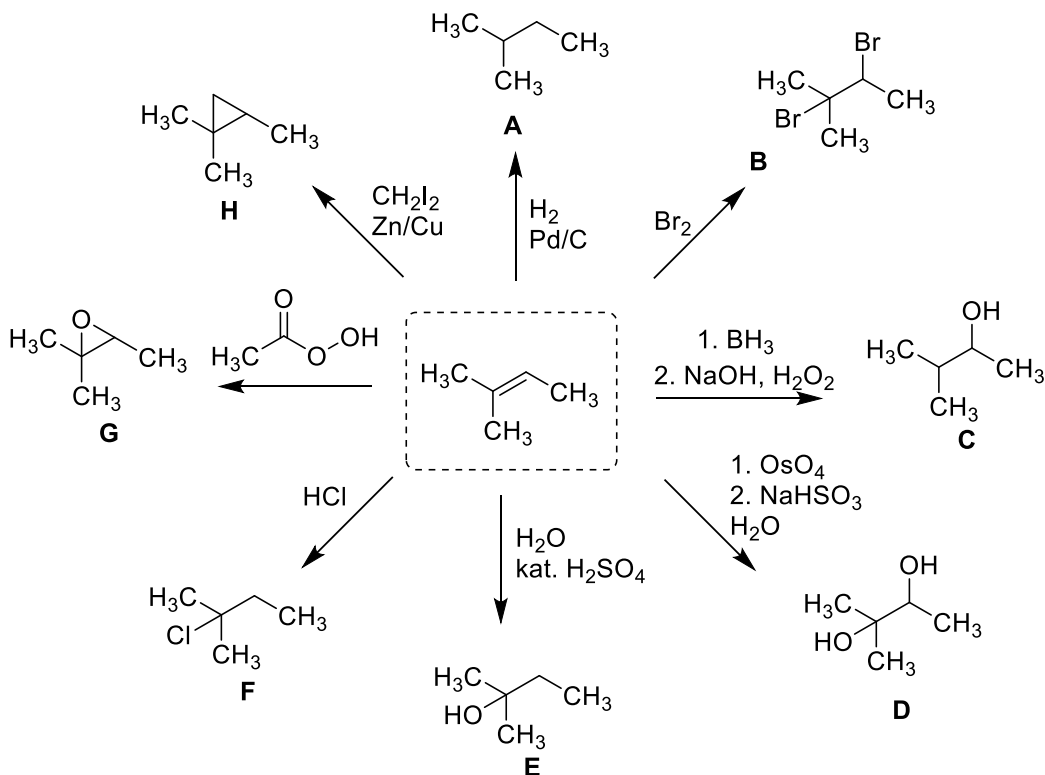


c) 2 pb

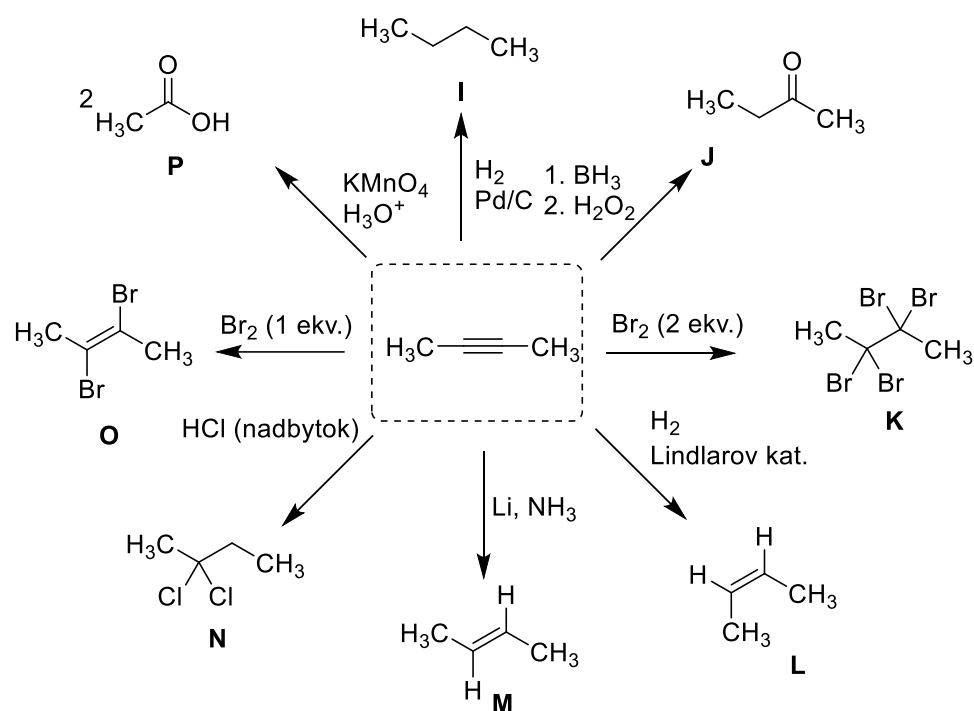


Úloha 3 (3,2 b, 16 pb)

a) 8x1 pb



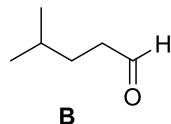
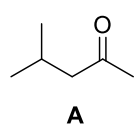
b) 8x1 pb



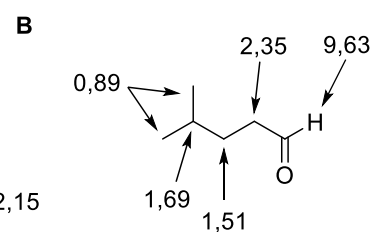
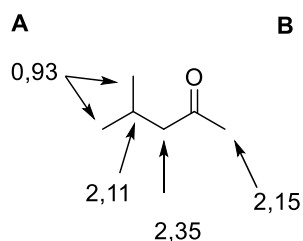
Úloha 4 (3,4 b, 17 pb)

2+2 pb za štruktúry **A** a **B**, 9x1 pb za priradenie NMR, 2+2 pb za reakcie

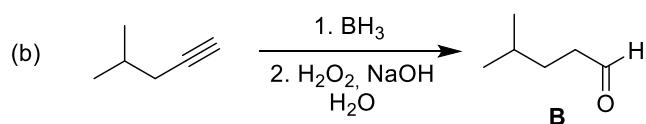
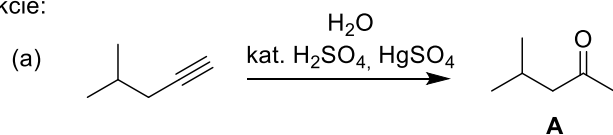
Štruktúry:



Priradenie NMR:



Reakcie:



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

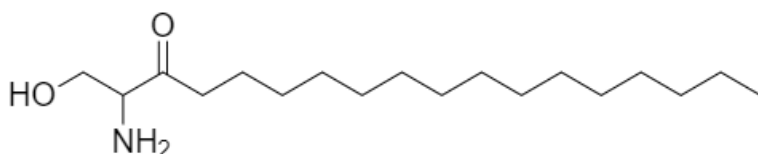
Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov 24 pb

ÚLOHA 1 (13 pb)

1. Pyridoxálfosfát 1 pb

2.



1 pb

Systémový názov: 2-amino-1-hydroxyoktadekan-3-ón

1 pb

3. Aminokyselina: alanín 1,5 pb

Acyl-CoA: myristoyl-CoA 1,5 pb

4. V porovnaní so sfingozínom chýba netypickej sfingoidnej báze hydroxylová skupina na C1 uhlíku. Táto sfingoidná báza preto nemôže byť fosforylovaná a ďalej rozštiepená lyázou rovnako ako v prípade sfingozínu.

Za (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **2 pb**.

5. Názov NADPH: nikotínamidadenínindinukleotidfosfát 1 pb

Triviálny názov vitamínu: niacín 1 pb

6. 8 molekúl acetyl-CoA 1 pb

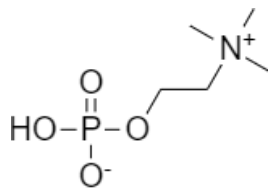
7 molekúl ATP 1 pb

14 molekúl NADPH 1 pb

Poznámka: Ak by riešiteľ pri syntéze palmitoyl-CoA vzal do úvahy aj transport acetyl-CoA z mitochondrie do cytosolu, tak na prenos každej molekuly acetyl-CoA sa spotrebuje jedna molekula ATP, tzn. že 8 molekúl ATP sa spotrebuje pri Transporte 8 molekúl acetyl-CoA z mitochondrie do cytosolu. Celková spotreba ATP na syntézu jednej molekuly palmitoyl-CoA bude potom 15 molekúl ATP a takúto odpoveď je tiež možné ohodnotiť **1 pb**.

ÚLOHA 2 (11 pb)

1.



1 pb

2. ATP / adenosíntrifosfát

ADP / adenosíndifosfát

CTP / cytidíntrifosfát

PP_i / difosfát / pyrofosfát

CDP-cholín / cytidíndifosfocholín

V riešení je potrebné uviesť tri z uvedených piatich látok. Za každú správne určenú látku udeliť **1 pb**, celkom max. **3 pb** za podúlohu. Lomkou sú oddelené alternatívne názvy látok.

3. Triviálny názov: kyselina arachidónová

1 pb

Systémový názov: kyselina (5Z,8Z,11Z,14Z)-ikoza-5,8,11,14-tetraénová

1 pb

Poznámka: Uznať aj systémový názov:

kyselina cis,cis,cis,cis-ikoza-5,8,11,14-tetraénová

Enzým, ktorý štiepi esterovú väzbu v polohode sn-2: fosfolipáza A2

1 pb

4. **A** – fosfatidyletanolamín, **B** – fosfatidylcholín, **C** – fosfatidylserín

Za každú správne identifikovanú látku udeliť **1 pb**, max. **3 pb** za podúlohu.

5. Lyázy

1 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