

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

57. ročník, školský rok 2020/21

Kategória A

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

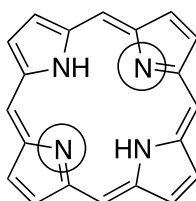
Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah
b = pb × 0,250

Bioanorganická úloha 1, prvá časť (72 pb)

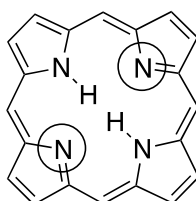
Poznámka: Pre lepšiu názornosť používame v riešeníach štruktúru porfínu aj v prípadoch, keď sa hovorí o porfyríne (substituovanom porfíne).

1.

2 pb Atómy dusíka, ktoré môžu slúžiť ako σ -donor pre centrálny atóm kovu, sú označené krúžkom:



2 pb V neutrálnom porfyríne smerujú väzby N–H do stredu makrocyclu (všetky atómy dusíka sú sp^2 -hybridizované kvôli konjugácii) a dva atómy vodíka zaberajú priestor pre koordináciu kovu. Neutrálne porfyrín by teoreticky mohol slúžiť ako bidentálny ligand, ale koordinácia kovu nie je možná zo sterických dôvodov:

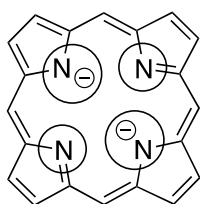


2.

2 pb

Atómy dusíka, ktoré môžu slúžiť ako σ -donor pre centrálny atóm kovu, sú označené krúžkom.

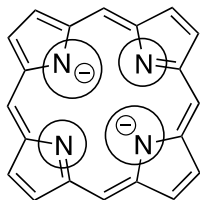
Poznámka: V bázičkom prostredí sa obidve NH skupiny deprotonizujú a aj tieto dva atómy dusíka sa môžu koordinovať na centrálny atóm kovu. Dianión porfyrínu sa teda koordinuje ako tetradentátny ligand, ktorý tvorí štvorcovo planárne komplexy. V prípade, že sa nakoordinujú jeden alebo dva axiálne ligandy navyše, vznikne štvorcovo pyramidálny, resp. štvorcovo bipyramidálny komplex, ktorým sa venujeme nižšie.



3.

2 pb

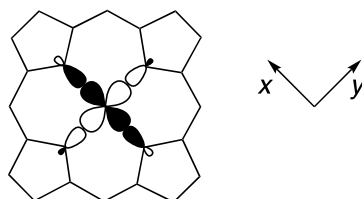
Atómy dusíka, ktoré môžu slúžiť ako π -donor pre centrálny atóm kovu, sú označené krúžkom.



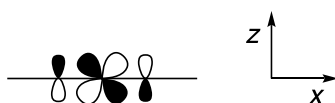
Poznámka: Keďže sú všetky atómy dusíka súčasťou makrocyclického konjugovaného systému, sú sp^2 -hybridizované, t. j. každý atóm má k dispozícii p orbitál kolmý na rovinu porfyrínu, ktorý sa mieša s ostatnými p orbitálmi sp^2 -hybridizovaných atómov uhlíka makrocyclu za vzniku molekulových π orbitálov porfyrínu. Obsadené π orbitály na atómoch dusíka sa môžu prekryvať s prázdny d orbitálom centrálného atómu kovu vhodnej symetrie (π prekryv, pozri podúloha 4b, pre jednoduchosť používame len p orbitály atómov dusíka). K σ -prekryvu dochádza pomocou sp^2 -hybridizovaného orbitálu, ktorý smeruje do stredu makrocyclu.

4.

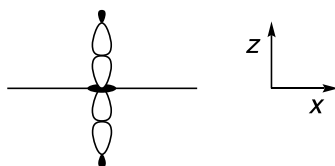
- 2 pb (a) σ prekryv vznikne z orbitálu $d_{x^2-y^2}$ katiónu železa a sp^2 -hybridizovaných orbitálov atómov dusíka (pohľad kolmo na rovinu xy)



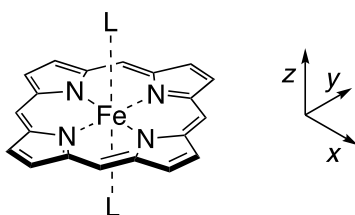
- 2 pb (b) π prekryv vznikne z orbitálov d_{xz} a d_{yz} katiónu železa a p orbitálov atómov dusíka (ukážka pre d_{xz} , pohľad kolmo na rovinu xz)



- 2 pb (c) σ prekryv vznikne z orbitálu d_{z^2} katiónu železa a sp^3 -hybridizovaných orbitálov atómov kyslíka (pohľad kolmo na rovinu xz)



5. Štvorcová bipyramída je podobná oktaédru, s tým rozdielom, že axiálne ligandy ($L = H_2O$) sú odlišné od tých v rovine xy a väzby Fe–N a Fe–O nie sú rovnako dlhé:



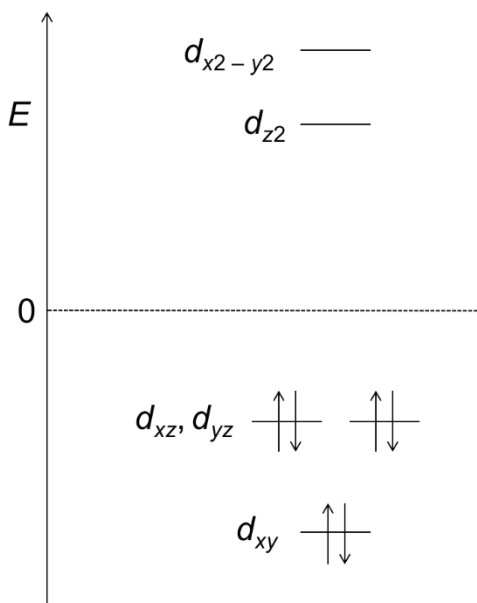
Štiepenie ligandového poľa sa dá odôvodniť nasledovne (vychádzame z poznatku, že v oktaédrickom komplexe sú degenerované orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} stabilizované a degenerované orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} destabilizované):

- 2 pb (1) Keďže atóm dusíka v dianióne porfyrínu je silnejší donor ako atóm kyslíka v molekule vody, orbitál $d_{x^2-y^2}$ je destabilizovaný viac ako d_{z^2} , ktorý je energeticky nižšie. Odhad sme spravili na základe spektrochemického

radu (miera štiepenia ligandového poľa stúpa v poradí: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < \text{pyridín} < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$) za predpokladu, že pyridín a pyrol štiepia pole približne rovnako.

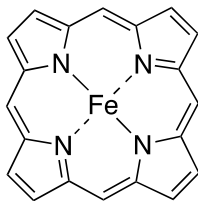
2 pb

(2) Atóm dusíka v dianióne porfyrínu (a čiastočne aj atóm kyslíka v molekule vody) je π -donor, takže orbitály d_{xz} a d_{yz} sú destabilizované (pozri podúloha 4b) a energeticky vyššie ako d_{xy} .



Poznámka: Všimnite si, že v molekulových orbitálových diagramoch platí, že celková destabilizačná energia sa rovná celkovej stabilizačnej energii. Toto platí všeobecne, napríklad v oktaédrickom komplexe sú orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} stabilizované o $0,4 \Delta_{\text{okt}}$ a orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} sú destabilizované o $0,6 \Delta_{\text{okt}}$ ($3 \cdot 0,4 = 2 \cdot 0,6 = 1,2$). Pokúste sa toto pravidlo dodržiavať (aspoň približne, ako to len pri riešení úloh od oka ide) aj v ďalších kolách. Taktiež by sme chceli podotknúť, že všetky uvedené štiepenia (poradie, v akom relatívne energie orbitálov klesajú) by sme len veľmi ťažko odhadli úplne presne bez nejakých bližších informácií (a toto sa v ďalších kolách od vás ani nebude vyžadovať). Práve preto sme úlohu postavili naopak: dostali ste výsledok a mali ste skúsiť nájsť rozumné argumenty na báze základných princípov teórie kryštálového poľa a napasovať ich v rámci rozumných medzí na experimentálne pozorovania. Dúfame, že sa vám takéto „detektívky“ budú páčiť. ☺

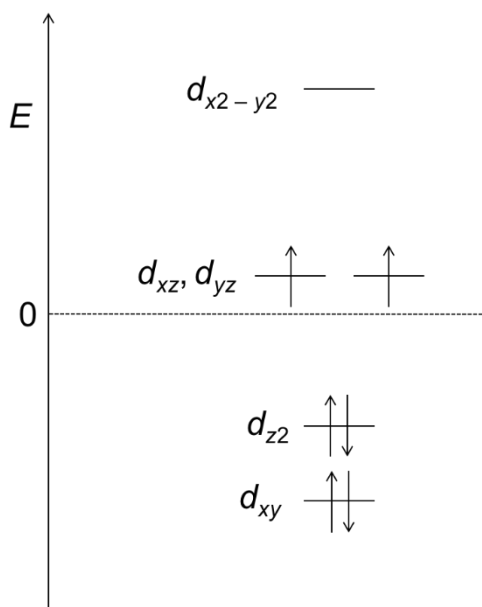
6. Komplex železa(II) s dianiónom porfyrínu je štvorcovo planárny:



- 2 pb Magnetický moment (μ) vypočítame podľa vzorca $\mu = [n(n + 2)]^{1/2} \mu_B$ kde n je počet nespárených elektrónov a jednotka μ_B je Bohrov magnetón. Pre $\mu = 2,83 \mu_B$ dostaneme $n = 2$, t. j. dva nespárené elektróny.

Štiepenie ligandového poľa sa dá odôvodniť nasledovne:

- 2 pb Štvorcovo planárny komplex môžeme vytvoriť zo štvorcovej bipyramídy odobratím dvoch ligandov koordinovaných pozdĺž osi z , čím sa stabilizujú orbitály d_{z^2} , d_{xz} a d_{yz} . Orbitál d_{z^2} sa stabilizuje omnoho viac ako d_{xz} a d_{yz} , až do takej miery, že d_{z^2} je energeticky umiestnený medzi d_{xy} a d_{xz} , d_{yz} .



- 1 pb Elektronová konfigurácia je $d_{xy}^2 d_{z^2}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1$.

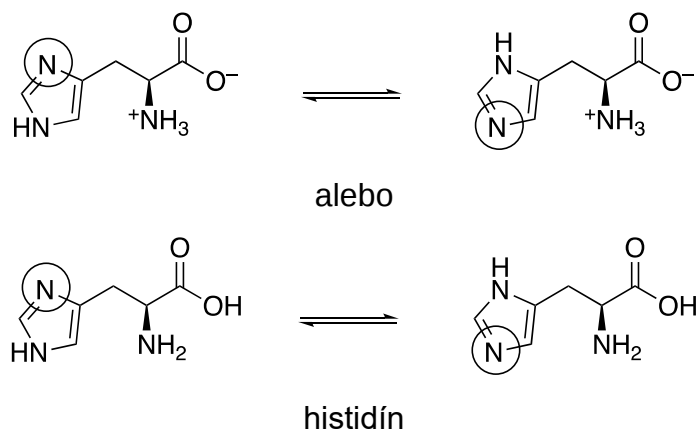
Poznámka: Energetická hladina $E = 0$ je v porovnaní s predchádzajúcim prípadom posunutá nižšie. Z definície sa táto nulová hodnota nastavuje tak,

aby sa rovnala energii, ktorú by orbitály mali, ak by bol celkový elektrostatický náboj ligandov rovnomerne rozmiestnený okolo centrálneho katiónu. Keďže štvorcový komplex má o dva ligandy menej ako štvorcovo bipyramidálny komplex, elektrostatické pole ligandov v štvorcovom komplexe bude slabšie.

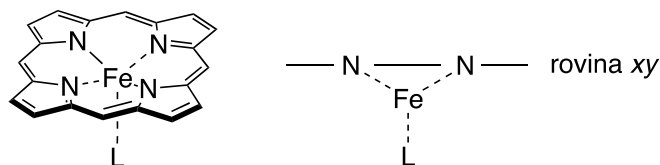
7.

2 pb

Histidín môže existovať vo forme dvoch tautomérov. Atóm dusíka, ktorým sa histidín môže koordinovať na železo v héme b, je označený pre oba tautoméry krúžkom (NH_3^+ resp. NH_2 skupina sa podieľa tvorbe peptidovej väzby, t. j. voľný elektrónový pár atómu dusíka je v konjugácii s $\text{C}=\text{O}$ skupinou a nemôže slúžiť ako σ -donor). V skutočnosti sa koordinuje tautomér vpravo:



Kľúčovým znakom štvorcovo pyramidálneho komplexu s histidínom je, že atóm železa je vysunutý z roviny porfyrínu smerom k histidínu (L):



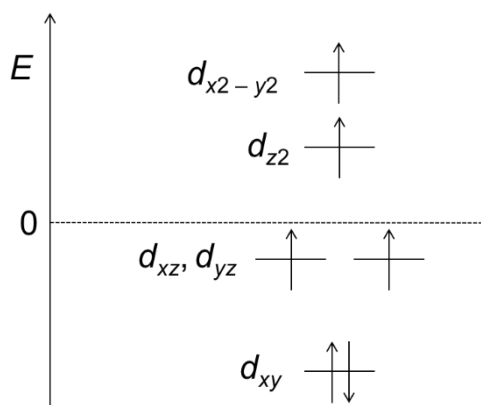
2 pb

Magnetický moment (μ) vypočítame podľa vzorca $\mu = [n(n + 2)]^{1/2} \mu_B$ kde n je počet nespárených elektrónov a jednotka μ_B je Bohrov magnetón. Pre $\mu = 4,90 \mu_B$ dostaneme $n = 4$, t. j. štyri nespárené elektróny.

Štiepenie ligandového poľa sa dá odôvodniť nasledovne (všimnite si, že toto štiepenie je veľmi podobné tomu v štvorcovo bipyramidálnom komplexe – hlavným rozdielom je, že orbitály sú energeticky bližšie k sebe, výsledkom čoho je pozorovaný vysokospinový stav):

2 pb (1) Odobratím jedného axiálneho ligandu koordinovaného pozdĺž osi z sa výrazne stabilizuje orbitál d_{z^2} .

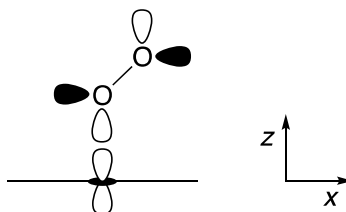
2 pb (2) Vysunutím atómu železa z roviny porfyrínu sa zhoršuje σ -prekryv orbitálu $d_{x^2-y^2}$ (pozri podúloha 4a), t. j. znižuje sa jeho energia. Zároveň dochádza k čiastočnému σ -prekryvu orbitálov d_{xz} a d_{yz} s sp^2 -hybridizovanými orbitálmi atómov dusíka z dianiónu porfyrínu (t. j. energia d_{xz} a d_{yz} sa zvyšuje). Výsledkom je, že všetky d orbitály sú energeticky bližšie k sebe a komplex preferuje vysokospinový stav (energia potrebná pre spárenie elektrónov je väčšia ako energetický rozdiel medzi orbitálmi).



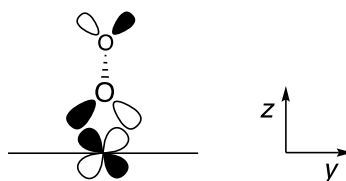
1 pb Elektrónová konfigurácia je $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$.

8.

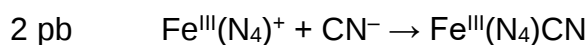
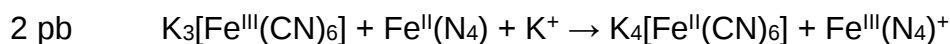
2 pb V prípade jedného protiväzbového π orbitálu kyslíka dochádza k väzbovej interakcii s orbitálom d_{z^2} (σ -prekryv).



- 2 pb V prípade druhého protiväzbového π orbitálu kyslíka dochádza k väzbovej interakcii s orbitálom d_{yz} (π -prekryv).



9.



10. Najprv si vypočítame jednotlivé koncentrácie látkového množstva podľa riedenia jednotlivých roztokov. Spolu s absorbanciami ich usporiadame do tabuľky.

1 pb Hmotnostná koncentrácia Hb je

$$c_{\text{hm}} = m(\text{Hb}) / V = 42,24 \text{ mg} / 10,00 \text{ cm}^3 = 4,224 \text{ mg.cm}^{-3}$$

1 pb Koncentrácia látkového množstva

$$c = c_{\text{hm}} / M(\text{Hb}) = 4,224 \text{ g.dm}^{-3} / 16000 \text{ g.mol}^{-1} = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$$

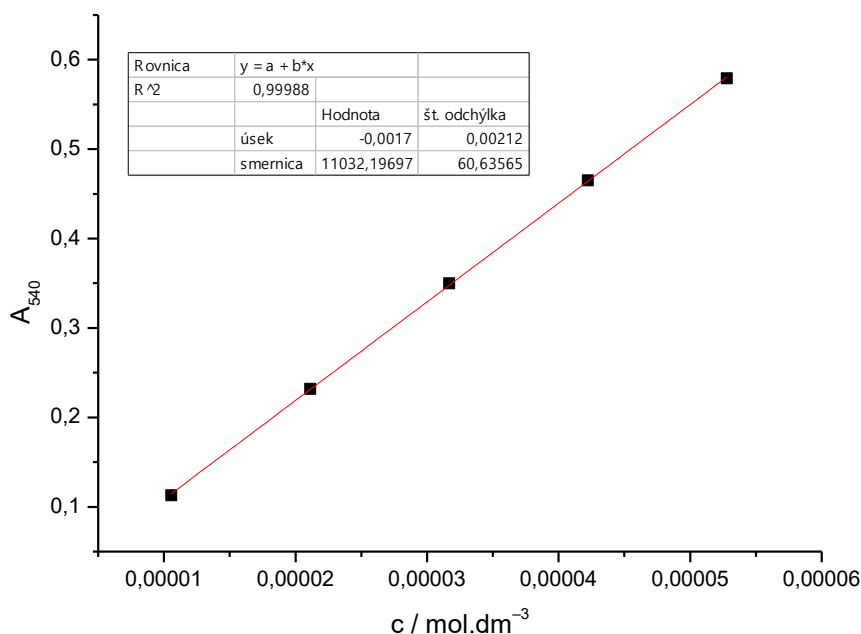
1 pb Pri príprave zásobného roztoku HiCN sme odobrali 5 cm^3 do 25 cm^3 a teda koncentrácia roztoku bude: $c_1V_1 = c_2V_2$, odkiaľ

$$c_2(\text{HiCN}) = c_1(\text{Hb}) \cdot V_1(\text{Hb}) / V_2 = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3} \cdot 5 \text{ cm}^3 / 25 \text{ cm}^3 = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

6 pb Kalibračné roztoky sú riedené na 80 %, 60 %, 40 % a 20 % pôvodnej koncentrácie.

č. banky	$c \text{ (mol.dm}^{-3}\text{)}$	A
1	$1,056 \cdot 10^{-5}$	0,113
2	$2,112 \cdot 10^{-5}$	0,232
3	$3,168 \cdot 10^{-5}$	0,350
4	$4,224 \cdot 10^{-5}$	0,465
5	$5,28 \cdot 10^{-5}$	0,579

- 6 pb Z údajov zostrojíme graf $A = f(c)$, lebo podľa Lambertovho-Beerovho zákona $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$, a po preložení bodov priamkou – urobením lineárnej regresie získame smernicu ($\varepsilon_\lambda \cdot d$). Na lineárnu regresiu môžeme použiť napr. Excel, Origin alebo iný tabuľkový procesor (dá sa to spraviť aj na vedeckej kalkulačke). Keďže sme merali v kyvete hrúbky 1,00 cm, tak hodnota smernice je vlastne náš hľadaný molárny absorpčný koeficient.



Hodnota $\varepsilon_{540}(\text{HiCN}) = 11032 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

11.

- 1 pb Z Lambertovho-Beerovho zákona zistíme koncentráciu HiCN v 5,00 cm³ odmernej banke: $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \rightarrow c(\text{HiCN}) = A_\lambda / (\varepsilon_\lambda \cdot d) = 0,476 / (11032 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm}) = 4,315 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- 1 pb Pôvodnú vzorku krvi sme zriedili, teda koncentrácia Hb bude $c_2(\text{Hb}) = c_1(\text{HiCN}) \cdot V_1(\text{HiCN}) / V_2(\text{krv}) = 4,315 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 5 \text{ cm}^3 / 0,025 \text{ cm}^3 = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- 1 pb Na záver vypočítame hmotnostnú koncentráciu a premeníme na požadované jednotky: $c_{\text{hm}} = c \cdot M(\text{Hb}) = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 16000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 138,08 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} = 13,8 \text{ g/dl}$.

12.

1 pb Saturácia Hb kyslíkom je definovaná $SpO_2 = \frac{c(OHb)}{c(OHb) + c(Hb)}$

1 pb Lambertov-Beerov zákon pre sústavu s dvomi svetloabsorbujúcimi časticami Hb a OHb má tvar: $A_\lambda = (\varepsilon_\lambda(Hb) \cdot c(Hb) + \varepsilon_\lambda(OHb) \cdot c(OHb)) \cdot d$
Čo meriame, je pomer absorbancií pri dvoch rôznych vlnových dĺžkach $P = A_1/A_2$ a dosadíme si zo vzťahu pre L-B zákon:

Tento pomer si označíme

2 pb $P = \frac{A_1}{A_2} = \frac{d(\varepsilon_1(OHb) \cdot c(OHb) + \varepsilon_1(Hb) \cdot c(Hb))}{d(\varepsilon_2(OHb) \cdot c(OHb) + \varepsilon_2(Hb) \cdot c(Hb))}$, vidíme, že d vypadne a po roznásobení a úprave dostaneme vzťah pre $c(OHb)$:

2 pb
$$c(OHb) = c(Hb) \frac{P \cdot \varepsilon_2(Hb) - \varepsilon_1(Hb)}{\varepsilon_1(OHb) - P \cdot \varepsilon_2(OHb)}$$

Toto dosadíme do vzťahu pre SpO_2 a po úprave dostaneme:

2 pb
$$SpO_2 = \frac{P \cdot \varepsilon_2(Hb) - \varepsilon_1(Hb)}{P \cdot (\varepsilon_2(Hb) - \varepsilon_2(OHb)) - (\varepsilon_1(Hb) - \varepsilon_1(OHb))}$$

2 pb Po dosadení číselných hodnôt do vzorca dostaneme hodnotu saturácie hemoglobínu kyslíkom (pre zjednodušenie sa jednotka ε vo výpočte uvedie ako $M^{-1} \cdot cm^{-1}$):

$$SpO_2 = \frac{0,325 \cdot 763,84 M^{-1} \cdot cm^{-1} - 2051,96 M^{-1} \cdot cm^{-1}}{0,325 \cdot (763,84 M^{-1} \cdot cm^{-1} - 1222 M^{-1} \cdot cm^{-1}) - (2051,96 M^{-1} \cdot cm^{-1} - 276 M^{-1} \cdot cm^{-1})} = 0,93706 \approx 93,7\%$$

13.

2 pb V tom okolí sa nachádza izosbestický bod (797 nm) – absorbancie nadobúdajú rovnaké hodnoty a nevideli by sme žiadnu zmenu.

14.

2 pb Svetlo nižších vlnových dĺžok neprenikne tkanivom a teda detektor by nič nezachytil.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (5 bodov)

- 1.1 Pribeh vratnej adiabatickej expanzie opisuje rovnica $p V^\kappa = \text{const}$, resp.
 $T V^{\kappa-1} = \text{konšt}$, z ktorej dostaneme ($\kappa = C_{p,m}/C_{v,m} = (C_{v,m} + R)/C_{v,m} = 7/5$)

0,5 b
$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = 298,15 \cdot \left(\frac{25}{50} \right)^{0,4} = 225,955 \text{ K}$$

Pre ďalšie výpočty potrebujeme poznať látkové množstvo plynu. Vypočítame ho z počiatočných podmienok

0,25 b
$$n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{200000 \cdot 0,025}{8,3145 \cdot 298,15} = 2,017 \text{ mol}$$

Konečný tlak teda bol

0,5 b
$$p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{2,017 \cdot 8,3145 \cdot 225,955}{0,050} = 75786,87 \text{ Pa}$$

Vnútrná energia a entalpia poklesli:

0,5 b
$$\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = 2,017 \cdot 2,5 \cdot 8,3145 \cdot (225,955 - 298,15) = -3026,838 \text{ J}$$

0,5 b
$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 2,017 \cdot 3,5 \cdot 8,3145 \cdot (225,955 - 298,15) = -4237,573 \text{ J}$$

- 1.2 V konštantnom objeme sme plyn zohriali naspäť na $T_1 = 25^\circ\text{C}$. Vnútrná energia a entalpia pritom vzrástli rovnako ako v predtým poklesli:

0,25 b
$$\Delta U = n C_{v,m} (T_1 - T_2) = 2,017 \cdot 2,5 \cdot 8,3145 \cdot (298,15 - 225,955) = 3026,838 \text{ J}$$

0,25 b
$$\Delta H = n C_{p,m} (T_1 - T_2) = 2,017 \cdot 3,5 \cdot 8,3145 \cdot (298,15 - 225,955) = 4237,573 \text{ J}$$

Tlak pritom stúpol na hodnotu

0,5 b
$$p_3 = \frac{n R T_1}{V_2} = \frac{2,017 \cdot 8,3145 \cdot 298,15}{0,050} = 100001,576 \text{ Pa}$$

- 1.3 Tretím dejom je vratná izotermická kompresia z objemu V_2 na objem V_1 .
(vtedy je $\Delta U = \Delta H = 0$)

Pri nej sme plynu dodali prácu

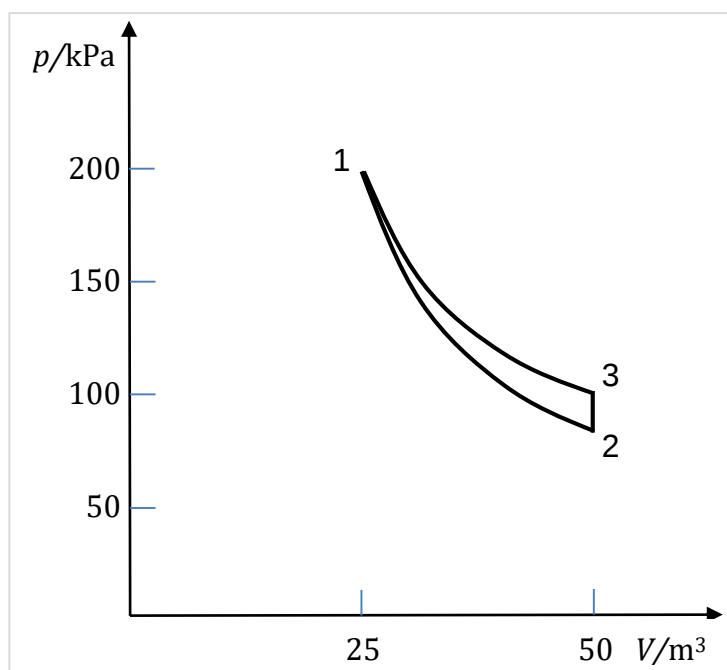
0,5 b
$$w = -n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = -2,017 \cdot 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln \frac{0,025}{0,050} = 3465,79 \text{ J}$$

ktorá sa pritom uvoľnila do okolia vo forme tepla

0,25 b
$$q = -w = -3465,79 \text{ J}$$

1.4 Uvedený dej zobrazuje tento diagram

1 b



Úloha 2 (3 body)

Na ďalšie výpočty budeme potrebovať poznať počiatočnú teplotu

0,25 b
$$T_1 = \frac{p_1 V_{m1}}{R} = \frac{500000 \cdot 0,005}{8,3145} = 300,68 \text{ K}$$

Pri nevratnej adiabetickej expanzii nemôžeme použiť rovnicu vratnej adiabaty, stále však platí $w = \Delta U$. Konečnú teplotu vypočítame z tohto vzťahu

0,25 b
$$w = -p_0(V_2 - V_1) = n C_{V,m}(T_2 - T_1) = \Delta U$$

$$-p_0 \left(\frac{n R T_2}{p_0} - V_1 \right) = n C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$(p_0 V_{m1} - R T_2) = C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$C_{V,m} T_2 + R T_2 = C_{V,m} T_1 + p_0 V_{m1}$$

$$(C_{V,m} + R) T_2 = C_{V,m} T_1 + p_0 V_{m1}$$

2 b
$$T_2 = \frac{C_{V,m} T_1 + p_0 V_{m1}}{C_{V,m} + R} = \frac{20,8 \cdot 300,68 + 100000 \cdot 0,005}{20,8 + 8,3145} = 231,99 \text{ K}$$

Teraz už vieme vypočítať prácu aj konečný objem

0,25 b
$$w = \Delta U = n C_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \cdot 20,8 \cdot (231,99 - 300,68) = -1428,75 \text{ J}$$

$$w = -p_0(V_{m2} - V_{m1}) = -1428,75 = -100000 (V_{m2} - 0,005)$$

0,25 b
$$V_{m2} = \frac{1428,75}{100000} + 0,005 = 0,01929 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 19,29 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Úloha 3 (3 body)

$$3.1 \quad p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$$

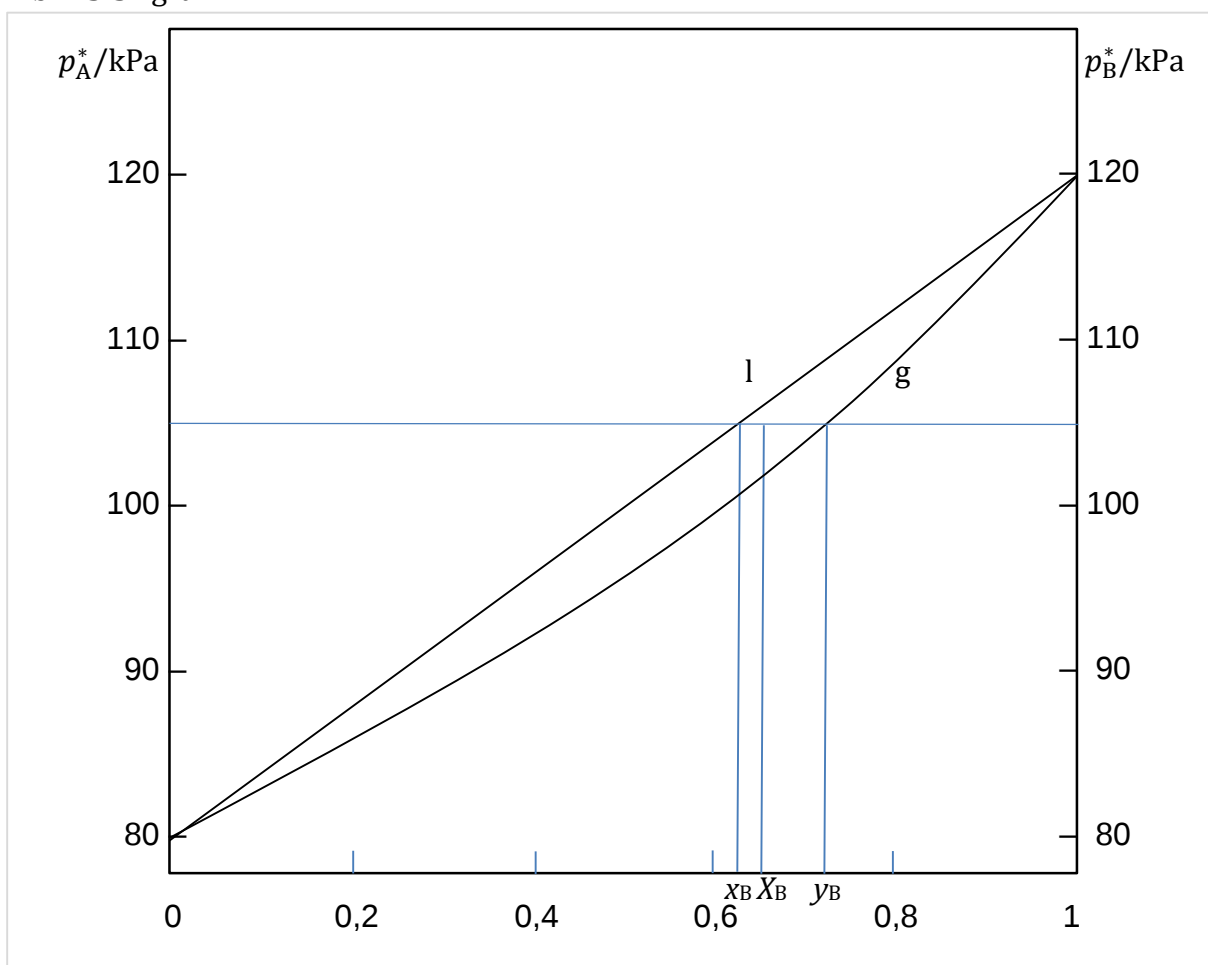
$$0,5 \text{ b} \quad x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{105 - 80}{120 - 80} = 0,625 \quad x_A = 0,375$$

$$0,5 \text{ b} \quad y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{120 \cdot 0,625}{105} = 0,7143 \quad y_A = 0,2857$$

$$0,5 \text{ b} \quad 3.2 \quad \frac{n_B(g)}{n_B} = \frac{n(g)}{n} \frac{y_B}{X_B} = \frac{X_B - x_B}{y_B - x_B} \frac{y_B}{X_B} = \frac{0,65 - 0,625}{0,7143 - 0,625} \cdot \frac{0,7143}{0,65} = 0,30765$$

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{n_A(l)}{n_A} = \frac{n(l)}{n} \frac{x_A}{X_A} = \frac{X_A - y_A}{x_A - y_A} \frac{x_A}{X_A} = \frac{0,35 - 0,2857}{0,375 - 0,2857} \cdot \frac{0,375}{0,35} = 0,7715$$

1 b 3.3 graf



Úloha 4 (3 body)

4.1 Poznáme zloženie parnej fázy, z ktorého pomocou rovnice „kondenzačnej krivky“ vypočítame celkový tlak

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* y_B + p_B^* y_A} = \frac{100391,74 \cdot 38663,49}{100391,74 \cdot 0,7 + 38663,49 \cdot 0,3} = 47408,5776 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ b} \quad x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{47408,5776 - 100391,74}{38663,49 - 100391,74} = 0,8583$$

$$0,5 \text{ b } 4.2 \quad p_A = p_B = p_A^* x_A = p_B^* x_B = 0,5 p_A^* x_B = 0,5 p_A^* (1 - x_A)$$

$$x_A = 0,5 (1 - x_A) = 0,5 - 0,5 x_A$$

$$0,5 \text{ b} \quad x_A = \frac{0,5}{1,5} = \frac{1}{3} \quad x_B = \frac{2}{3}$$

Úloha 5 (3 body)

5.1 Pri výpočte budeme vychádzať z rýchlostnej rovnice reakcie prvého poriadku

$$\ln \frac{p_{0A}}{p_A} = k t$$

do ktorej dosadíme parciálny tlak p_A pomocou vzťahu $\frac{\Delta p_A}{v_A} = \frac{\Delta p}{\sum v_i}$, v ktorom

$p_{0A} = p_0$ a teda pre reakciu $A \rightarrow P + R$ dostaneme

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$$

odkiaľ $p_A = 2 p_0 - p = 2 p_0 - \frac{4}{3} p_0 = \frac{2}{3} p_0$ (zo zadania vieme, že tlak v sústave po 30 minútach stúpol o tretinu). Počiatočný tlak v sústave vypočítame zo stavovej rovnice

$$0,5 \text{ b} \quad p_{0A} = p_0 = \frac{n R T}{V} = \frac{5 \cdot 8,3145 \cdot 500}{0,020} = 1\,039\,312,5 \text{ Pa}$$

$$p_A = \frac{2}{3} p_0 = 692\,875 \text{ Pa}$$

teraz už vieme vypočítať hodnotu rýchlostnej konštanty

$$0,5 \text{ b} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{0A}}{p_A} = \frac{1}{30} \ln \frac{1039312,5}{692875} = 0,0135155 \text{ min}^{-1}$$

5.2 Keď sa rozložila polovica reaktanta A, bol jeho tlak $p_A = p_{0A}/2$

Zo vzťahu

$$\frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$$

dostaneme

$$0,5 \text{ b} \quad p = 2 p_0 - p_A = 2 p_0 - \frac{1}{2} p_0 = \frac{3}{2} p_0 = 1\,558\,968,75 \text{ Pa}$$

5.3 Máme zistiť čas, od kedy sa tlak reaktanta A zmenší z hodnoty $\frac{2}{3} p_0$ na hodnotu $\frac{1}{3} p_0$. Tieto údaje dosadíme do rýchlostnej rovnice, v ktorej čas predstavuje práve uvedený interval:

$$0,5 \text{ b} \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{0A}}{p_A} = \frac{1}{0,0135155} \ln \frac{2p_0/3}{p_0/3} = \frac{1}{0,0135155} \ln 2 = 51,285 \text{ min}$$

(Ide o polčas reakcie.)

5.4 Keď sa rozloží všetok reaktant, zo vzťahu $\frac{p_A - p_{0A}}{-1} = \frac{p - p_0}{1}$

pre $p_A = 0$ dostaneme

$$0,5 \text{ b} \quad p = 2 p_0 - p_A = 2 p_0 = 2\,078\,625 \text{ Pa}$$

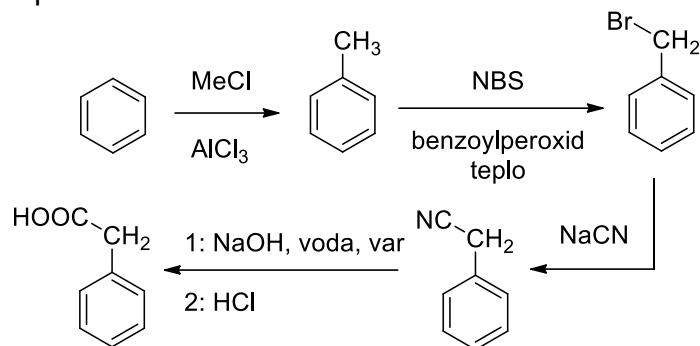
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce kolo

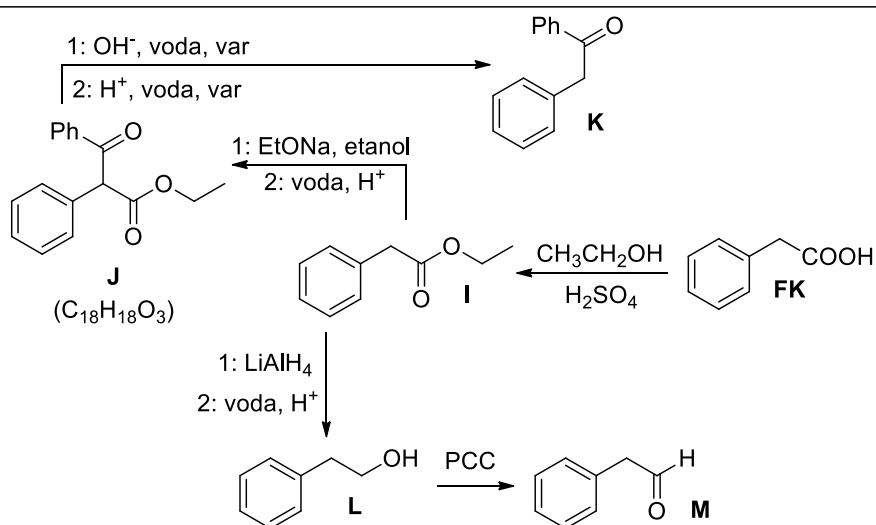
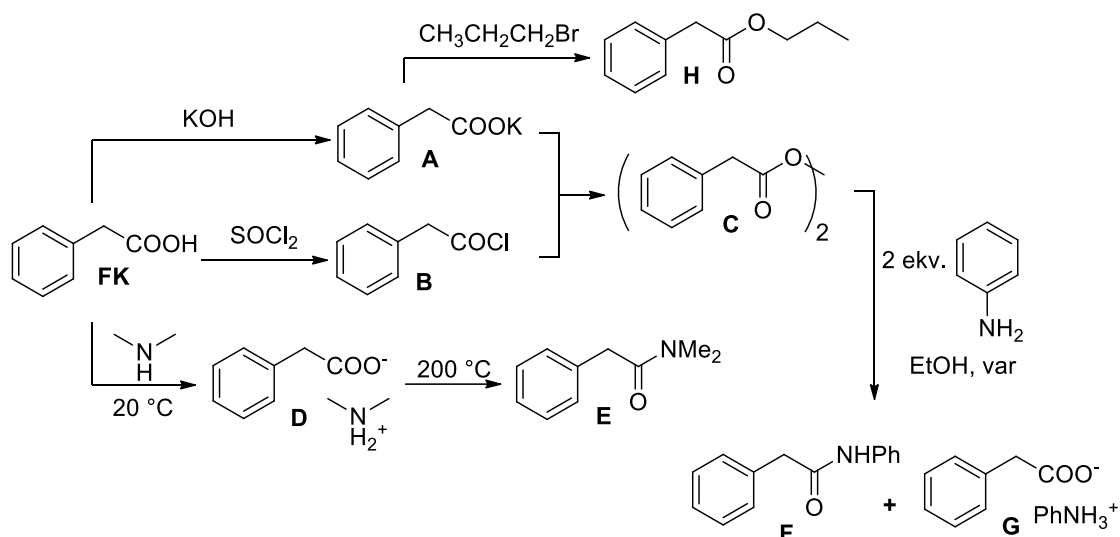
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (34 pb)

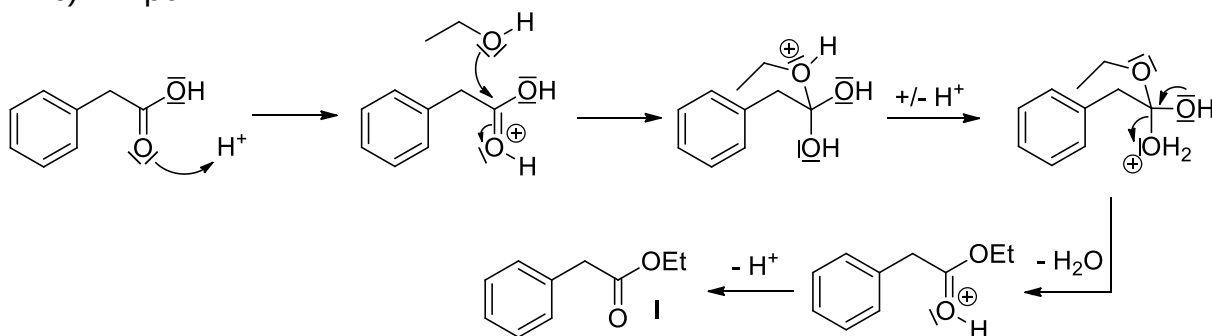
a) 4 pb



b) $13 \times 2 = 26$ pb

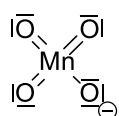


c) 4 pb

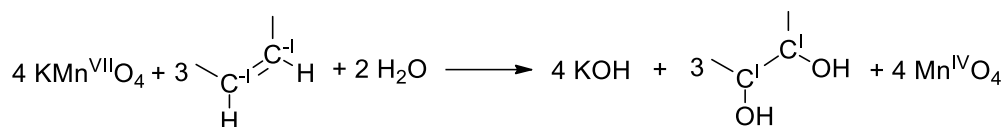


Úloha 2 (12 pb)

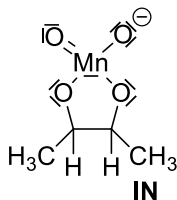
a) 2 pb



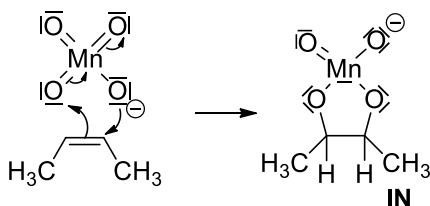
b) 4 pb



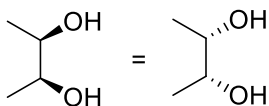
c) 2 pb; Mangán má oxidačné číslo 5.



d) 2 pb

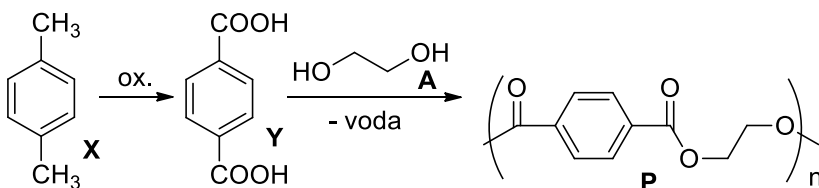


e) Vzhľadom na mechanizmus je manganistan schopný len *cis*-dihydroxylácie (obidve OH skupiny prichádzajú z tej istej strany). Produkt takejto dihydroxylácie na *cis*-but-2-éne je symetrický, takže existuje len vo forme jedného izoméru (jeho zrkadlový obraz je tá istá látka) – ide o takzvanú meso-formu; 2 pb.

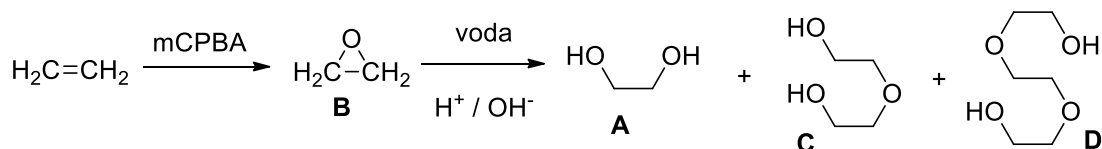


Úloha 3 (22 pb)

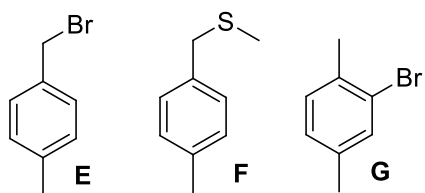
a) 8 pb; Z vysokej symetrie polyméru **P** možno usúdiť, že ide o PET (polyetyléntereftalát), takže:



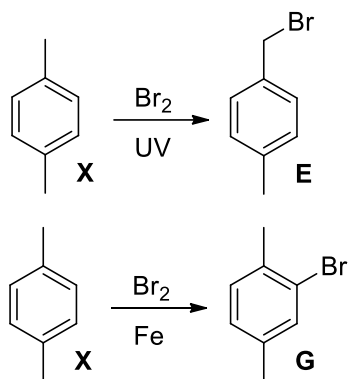
b) 6 pb



c) 6 pb

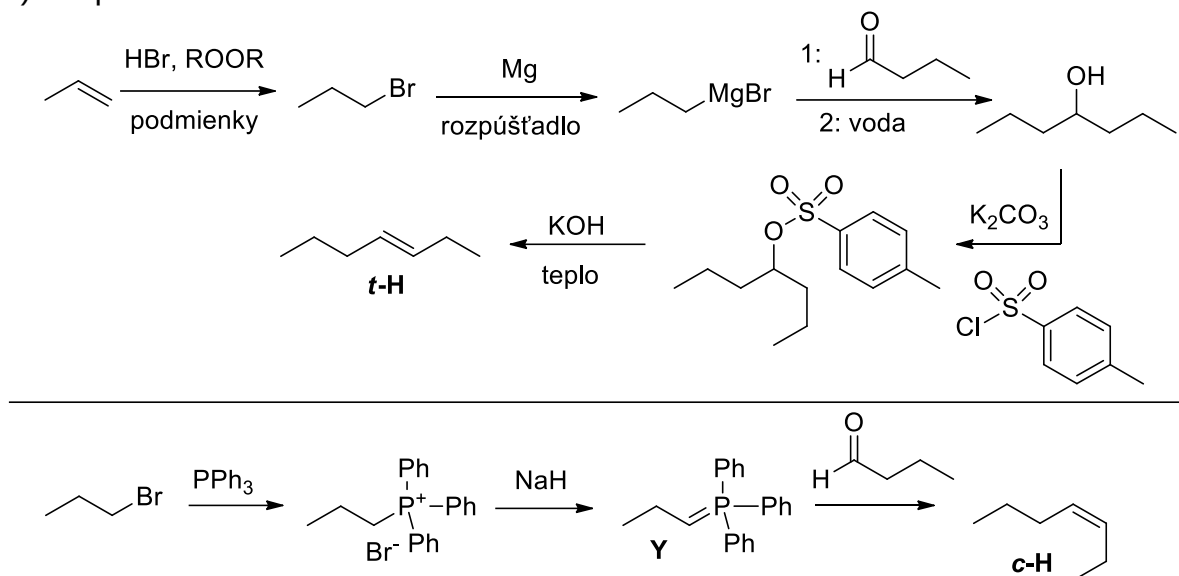


d) 2 pb



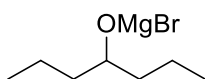
Úloha 4 (28 pb)

a) 20 pb



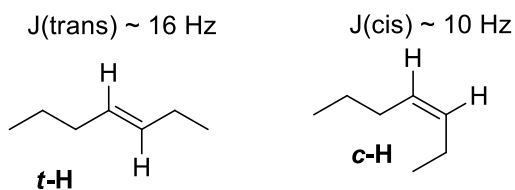
b) Zvýšená teplota; 2 pb.

c) (prípadne dialkoholát horečnatý); 2 pb



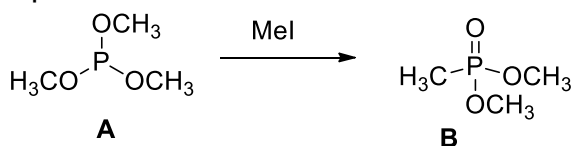
d) Trifenylfosfánoxid; 2 pb.

e) Najjednoduchšie pomocou NMR: interakčné konštanty (*Z*)-orientovaných protónov bývajú menšie než interakčné konštanty (*E*)-orientovaných protónov; 2 pb.

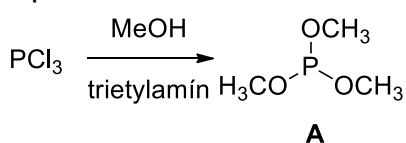


Úloha 5 (8 pb)

a) 4 pb



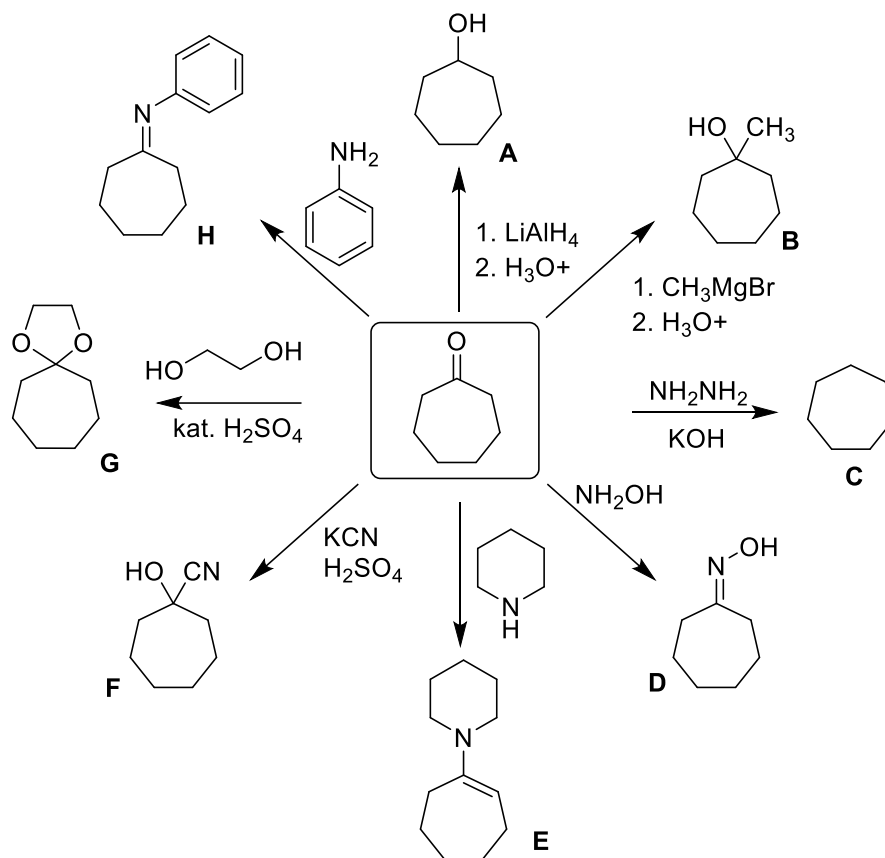
b) 2 pb



c) 2 pb: **A**: +3; **B**: +5 .

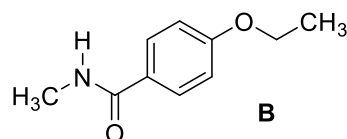
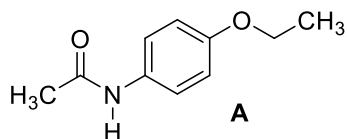
Úloha 6 (16 pb)

8x2 pb za správne štruktúry **A-H**.

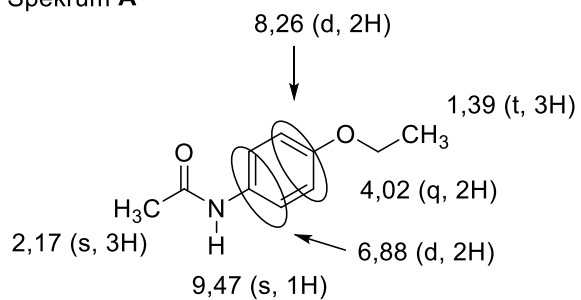


Úloha 7 (16 pb)

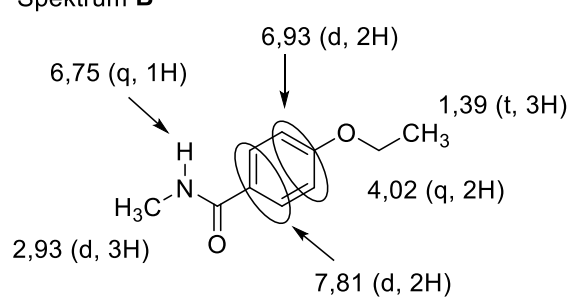
Po 2+2 pb za štruktúry **A** a **B**, 12x1 pb za každý správne priradený signál.



Spektrum **A**



Spektrum **B**



RIEŠENIA ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – šk. rok 2020/21
Domáce kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov = 24 pb
Doba riešenia: bez časového obmedzenia

ÚLOHA 1 (5 b, 15 pb)

1. Vzťah medzi ΔG° a K je nasledovný:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad 1 \text{ pb}$$

Pre reakcie hému s uvedenými plynmi potom môžeme uviesť:

$$\Delta G_1^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_1 \quad \Delta G_2^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_2$$

z toho vyjadríme rozdiel ΔG° medzi reakciami nasledovne:

$$\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = R \cdot T \cdot \ln \frac{K_1}{K_2} \quad 1 \text{ pb}$$

$$\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = 8,314472 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln 10000 = \underline{\underline{22820}} \text{ J.mol}^{-1} \quad 2 \text{ pb}$$

Teda rozdiel ΔG° pre uvedené reakcie je približne 23 kJ.mol⁻¹.

2. Z obrázku 1 odčítame (približnú) hodnotu saturácie pre jednotlivé typy hemoglobínu pri podmienkach v pľúcach a svalovom tkanive. Predpokladáme, že všetky hémy v hemoglobíne sú obsadené O₂.

Hb-typ 1: saturácia v pľúcach (tlak 15 kPa) – saturácia v svalu (tlak 2 kPa) × počet mólov hému (O₂) na jeden mól hemoglobínu

$$(0,98 - 0,17) \cdot 4 = \underline{\underline{3,2}} \text{ mólu} \quad 1 \text{ pb}$$

$$\text{Hb-typ 2:} \quad (1,00 - 0,60) \cdot 4 = \underline{\underline{2,4}} \text{ mólu} \quad 1 \text{ pb}$$

$$\text{Hb-typ 3:} \quad (0,73 - 0,01) \cdot 4 = \underline{\underline{2,9}} \text{ mólu} \quad 1 \text{ pb}$$

Poznámka k riešeniu:

Keďže ide o odčítavanie z obrázka, je povolená tolerancia 10 %.

3. Správna odpoveď: **Väzba s O₂ je príliš silná.** – naznačuje to najmä vysoké množstvo naviazaného kyslíku v svalu, kde by malo práve dochádzať k uvoľňovaniu O₂ z väzby na Hb. **1 pb**

4. Vychádzame z podmienok uvedených v zadaní a z riešenia podúlohy 2
Množstvo transportovanej krvi je $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, podiel erytrocytov z objemu krvi je 0,4 a množstvo kyslíka uvoľneného do svaly je 3,2 mólu na 1 mól Hb, koncentrácia Hb vo vnútri buniek je $340 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a molekulová hmotnosť Hb je $64 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Množstvo O₂ uložené v svalovom tkanive teda bude:

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \times 0,4 \times 340 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 3,2 \text{ mol O}_2 / \text{mol Hb} / 64 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{2,72 \cdot 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad \mathbf{4 \text{ pb}}$$

Poznámka k riešeniu: Keďže do výpočtu vstupuje výsledok z podúlohy 2 v tomto riešení je povolená tolerancia 5 %.

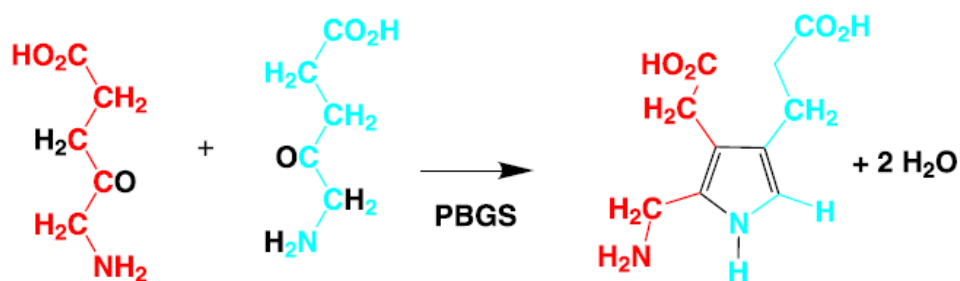
5. Výkon (P) definujeme ako množstvo práce vykonanej za jednotku času. Maximálny výkon tela pri oxidácii sacharidov je limitovaný len dodávaním kyslíka. Predpokladáme opäť, že kyslík dodáva normálny hemoglobín. Vieme, že oxidáciou sacharidov získame maximálne 400 kJ na 1 mol O₂ a množstvo dodávaného kyslíka do svaly sme vypočítali v predchádzajúcej úlohe, preto:

$$P = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \times 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1088 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = \underline{1088 \text{ W}} \quad \mathbf{3 \text{ pb}}$$

ÚLOHA 2 (3 b, 9 pb)

1. A – sukcinyl-CoA, sukcinyl-koenzým A **1 pb**
B – glycín **1 pb**
2. Sukcinyl-koenzým A vystupuje ako medziprodukt v Krebsovom (citrátovom) cykle **1 pb**
3. Prekurzorom PLP (pyridoxal-5-fosfátu) je vitamín B6 – pyridoxín **1 pb**

4. Nakreslite priebeh reakcie vzniku PBG. V molekulách δ -ALA vyznačte atómy kyslíka a vodíky, ktoré budú súčasťou vzniknutej vody.



5 pb

Poznámka k riešeniu: Pokiaľ nebudú vyznačené atómy kyslíka a vodíka udeliť 3 pb.

Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Rastislav Šípoš, PhD.

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 2020