SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

57. ročník, školský rok 2020/21

Kategória A

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH

chemická olympiáda

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

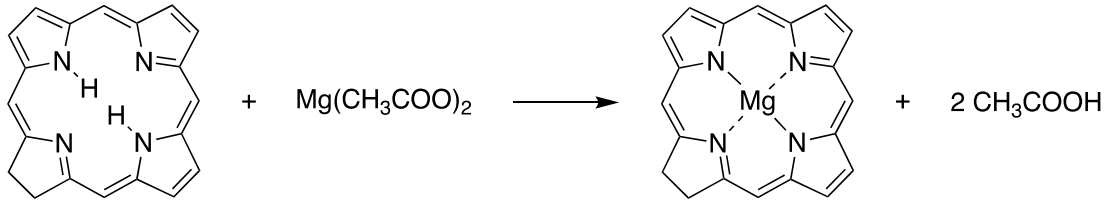
Michal Juríček, Rastislav Šípoš

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

Bioanorganická úloha 1, prvá časť (36 pb)

1.

2 pb



(1 pb za každý správny produkt,
reakciu ani stechiometriu nie je potrebné uvádzať!)

2.

1 pb V chlorofyle vystupuje horčík v oxidačnom stupni II. Elektrónová konfigurácia horečnatého katiónu je $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, t.j. všetky 3*d* orbitály sú prázdne.

3. Na základe podrobného popisu v zadaní je priradenie jednoznačné:

2 pb	excitácia	B
2 pb	fluorescencia	C
2 pb	prenos energie	D, F (alebo len F)
2 pb	prenos elektrónu	E
2 pb	medzisystémový prechod	A
2 pb	senzitizácia	D

4.

1 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.

1 pb Meďnatý katión má elektrónovú konfiguráciu [Ne] d^9, t.j. bez ohľadu na to, aké bude štiepenie orbitálov, bude mať tento komplex vždy jeden nespárený elektrón.

1 pb Pre $n = 1$ dostaneme $\mu = 1{,}73\ \mu_B$.

5.

1 pb Lambertov-Beerov zákon pre sústavu s dvomi svetloabsorbujúcimi časticami – chlorofyl *a* (CLa) a chlorofyl *b* (CLb) – má tvar: $A_\lambda = (\varepsilon_\lambda(\text{CLa}) \cdot c(\text{CLa}) + \varepsilon_\lambda(\text{CLb}) \cdot c(\text{CLb})) \cdot d$, meriame pri dvoch rôznych vlnových dĺžkach λ v kyvete hrúbky 1 cm, mólové absorpčné koeficienty poznáme, takže riešime sústavu dvoch rovníc s dvoma neznámymi c(CLa) a c(CLb). Riešením týchto dvoch rovníc dostaneme všeobecné vzťahy:

2 pb $$c(\text{CLa}) = \frac{\varepsilon_{2\text{CLb}}}{\varepsilon_{1\text{CLa}}\varepsilon_{2\text{CLb}} - \varepsilon_{2\text{CLa}}\varepsilon_{1\text{CLb}}}\frac{A_1}{d} - \frac{\varepsilon_{1\text{CLb}}}{\varepsilon_{1\text{CLa}}\varepsilon_{2\text{CLb}} - \varepsilon_{2\text{CLa}}\varepsilon_{1\text{CLb}}}\frac{A_2}{d}$$

2 pb $$c(\text{CLb}) = \frac{\varepsilon_{1\text{CLa}}}{\varepsilon_{1\text{CLa}}\varepsilon_{2\text{CLb}} - \varepsilon_{1\text{CLb}}\varepsilon_{2\text{CLa}}}\frac{A_2}{d} - \frac{\varepsilon_{2\text{CLa}}}{\varepsilon_{1\text{CLa}}\varepsilon_{2\text{CLb}} - \varepsilon_{1\text{CLb}}\varepsilon_{2\text{CLa}}}\frac{A_1}{d}$$

Po dosadení hodnôt ε dostaneme konkrétne vzťahy pre výpočet molárnych koncetrácií chlorofylu *a* a *b*, pomocou absorbancií roztoku meraných pri $\lambda_1 = 660$ nm a $\lambda_2 = 642$ nm v kyvete s $d = 1$ cm:

1 pb $$c(\text{CLa}) = 1{,}191.10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3} A_{660} - 1{,}064.10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3} A_{642}$$

1 pb $$c(\text{CLb}) = 1{,}782.10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3} A_{642} - 3{,}091.10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3} A_{660}$$

Po dosadení hodnôt absorbancií dostaneme molárne koncentrácie chlorofylu *a* a *b*:

2 pb c(CLa) = 3,464.10^{-6} mol dm^{-3}, c(CLb) = 1,170.10^{-5} mol dm^{-3}

Keďže extrakt bol riedený, koncentrácia v pôvodnom extrakte bola:

2 pb c_0(CLa) = c(CLa) . V / V_0 = 3,464.10^{-6} mol dm^{-3} . 1,500 cm^3 / 0,1000 cm^3 = 5,196.10^{-5} mol dm^{-3}, c_0(CLb) = 1,755.10^{-4} mol dm^{-3}

V 25,00 cm^3 extrakčnej zmesi bude hmotnosť chlorofylov *a* a *b*:

2 pb m_{ex}(CLa) = c(CLa) . M(CLa) . V = 5,196.10^{-5} mol dm^{-3} . 893,509 g mol^{-1} . 0,02500 dm^3 = 1,161.10^{-3} g, m_{ex}(CLb) = 3,982.10^{-3} g

Účinnosť extrakcie bola 90 %, takže v 2,500 g materiálu sa nachádzalo:

2 pb $m_{tot}(CLa) = m_{ex}(CLa) / 0,90 = 1,161.10^{-3}$ g / 0,9 = $1,290.10^{-3}$ g

$m_{tot}(CLb) = 4,424.10^{-3}$ g

Prepočet na 1 g púpavy:

1 pb $m(CLa) = m_{tot}(CLa) / (2,500 g / 1,000 g) = 1,281.10^{-3}$ g / (2,500 g / 1,000 g) = 0,516 mg

$m(CLb)$ = 1,77 mg

6.

2 pb V týchto vlnových dĺžkach sú maximá absorpcie jednotlivých spektier a zároveň je aj najväčší rozdiel medzi absorbanciami oboch chlorofylov. Pásy pri nižších vlnových dĺžkach (400–500 nm) sú komplikovanejšie a vzájomne sa prekrývajú.

RIEŠENIA ÚLOH Z BIOCHÉMIE

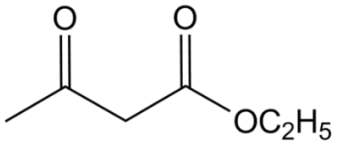
Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – šk. rok 2020/21
Školské kolo

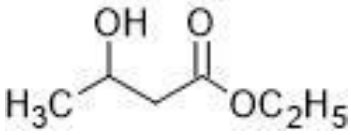
Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov = 24 pb
Doba riešenia: 40 minút

Bioanorganická úloha 1, druhá časť

1. Nakreslite štruktúrne vzorce východiskových látok pre syntézu chlorofylu a v laboratórnych podmienkach (podľa Woodwarda) a v rastlinách.



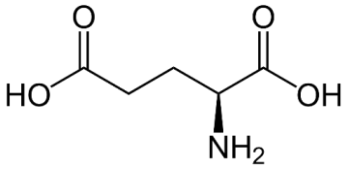


2 pb

acetoctan etylový

(keto-forma $CH_3COCH_2COOC_2H_5$) (enol-forma ($CH_3C(OH)=CHCOOC_2H_5$)

(**Poznámka k hodnoteniu**: Plný počet pomocných bodov udeliť v prípade, ak budú nakreslené obe tautomérne formy; sumárne vzorce nie sú hodnotené)

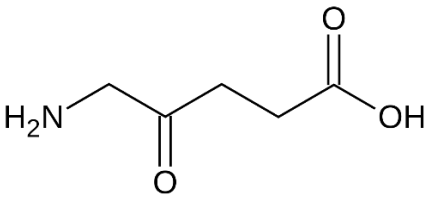


2 pb

kyselina L – glutámová

(**Poznámka**: Akceptovaná je aj ionizovaná forma aminokyseliny)

2. Štruktúrny vzorec kyseliny δ-aminolevulovej:



2 pb

3. Sumárna reakciu fotosyntézy:

$6\ CO_2 + 6\ H_2O$ + svetelná energia $\rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$ **2 pb**

(**Poznámka:** Akceptovať možno aj iné spôsoby vyjadrenia „svetelnej energie“)

4.

Vieme, že celkové množstvo energie dopadajúcej na Zem je: $1{,}5.10^{22}$ kJ

Na fixáciu CO_2 sa využije 1 % z tohto množstva. To predstavuje:

$0{,}01 * 1{,}5.10^{22}$ kJ = $\underline{1{,}5.10^{20}\ kJ}$

Tomuto množstvu energie zodpovedá množstvo fixovaného CO_2: $2{,}58.10^{14}$ kg

Z celkového množstva je 1/3 fixovaná v oceánoch, teda:

$1/3 * 2{,}58.10^{14}$ kg = $0{,}86.10^{14}$ kg = $\underline{0{,}86.10^{11}\ t}$ **2 pb**

Ak by sa na fixáciu CO_2 využilo 2,5 % z celkového množstva dopadajúcej energie, teda:

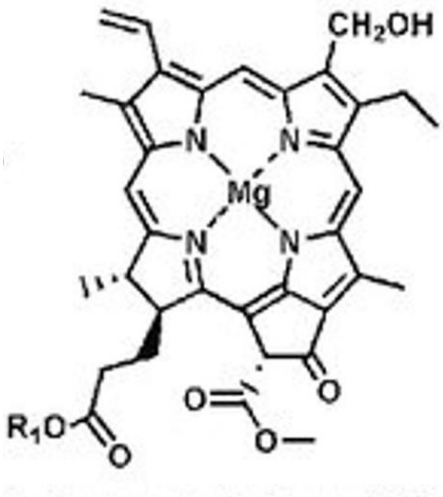
$0{,}025 * 1{,}5.10^{22}$ kJ = $\underline{3{,}75.10^{20}\ kJ}$,

tak pri zachovaní rovnakej účinnosti fixácie by sa celkovo fixovalo:

$2{,}5 * 2{,}58.10^{14} = 6{,}45.10^{14}$ kg CO_2, a teda v suchozemských fotosyntetizujúcich organizmoch by sa fixovalo:

$2/3 * 6{,}45.10^{14}$ kg = $4{,}3.10^{14}$ kg = $\underline{4{,}3.10^{11}\ ton\ CO_2}$ **2 pb**

5. Nakreslite štruktúru medziproduktu po prvej redukcii chlorofylu b.

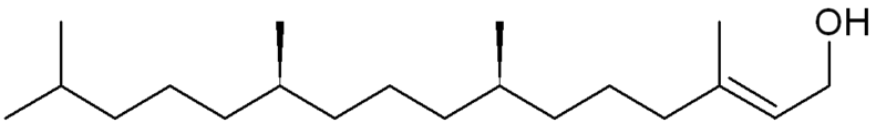


4 pb

Názov: 7-hydroxymetyl chlorofyl a (nehodnotí sa)

(**Poznámka:** R_1 – predstavuje fytolový zvyšok, na udelenie plného počtu bodov stačí aj v tejto forme)

6. Nakreslite štruktúru fytolu a napíšte jeho systémový názov.



2 pb

Systémový názov: 3,7,11,15-tetrametyl-2-hexadecén-1-ol **2 pb**

7. Enzým chlorofyláza patrí medzi **hydrolázy**. **2 pb**

8. Pri premene fytolu na fytanoyl-CoA prebiehajú tri oxidačno-redukčné reakcie.
V prvých dvoch je koenzýmom NAD^+ - **nikotínamidadeníndinukleotid.** **2 pb**
V poslednej reakcii (ide o redukciu) vystupuje ako koenzým NADPH – **nikotínamidadeníndinukleotid fosfát.** **2 pb**

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (1,5 bodu)

Dodané teplo zvýšilo vnútornú energiu $q = \Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}\, \Delta T$

Odtiaľ vypočítame izochorickú molárnu tepelnú kapacitu plynu

0,5 b $C_{V,\mathrm{m}} = \Delta U / (n\, \Delta T) = 25\,000 / (25 \,.\, 50) = 20$ J K^{-1} mol^{-1}

Tlak pri zohriatí stúpol o

0,25 b $\Delta p = n\, R\, \Delta T / V = 40 \,.\, 8{,}3145 \,.\, 50 / 1 = 16\,629$ Pa na hodnotu

0,25 b $p_2 = n\, R\, T_2 / V = 40 \,.\, 8{,}3145 \,.\, 350 / 1 = 116\,403$ Pa

Po pridaní ďalšieho vzduchu ho v nádobe bolo

0,25 b $n = p_3\, V / (R\, T_2) = 200\,000 \,.\, 1 / (8{,}3145 \,.\, 350) = 68{,}72675$ mol

0,25 b Do nádoby sme teda natlačili 28,72675 mol vzduchu.

Úloha 2 (2 body)

Látkové množstvo plynu vypočítame z počiatočných podmienok

0,25 b $$n = \frac{p_1\, V_1}{R\, T_1} = \frac{100000 \,.\, 10}{8{,}3145 \,.\, 298{,}15} = 403{,}394 \text{ mol}$$

Priebeh vratnej adiabatickej kompresie opisuje rovnica $p\, V^{\kappa} = const.$ Odtiaľ

1 b $$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\kappa} = 10 \,.\, \left(\frac{0{,}1}{10}\right)^{1/1{,}2} = 0{,}21544 \text{ m}^3$$

Teraz už vieme vypočítať konečnú teplotu

0,25 b $$T_2 = \frac{p_2\, V_2}{n\, R} = \frac{10000000 \,.\, 0{,}21544}{403{,}394 \,.\, 8{,}3145} = 642{,}334 \text{ K}$$

a zmenu vnútornej energie, rovnajúcu sa dodanej práci

0,5 b $$\Delta U = w = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1} = \frac{10000000 \,.\, 0{,}21544 - 100000 \,.\, 10}{1{,}2 - 1} = 5772{,}00 \text{ kJ}$$

Úloha 3 (3,5 bodu)

Z počiatočných podmienok vypočítame látkové množstvo plynu v sústave

0,25 b $$n = \frac{p_1 V_1}{R\, T_1} = \frac{100000 \,.\, 0{,}010}{8{,}3145 \,.\, 300} = 0{,}4009 \text{ mol}$$

Izochorický dej. Sústave sme dodali energiu vo forme tepla, ktoré priamo zvýšilo vnútornú energiu sústavy, keďže práca $w = 0$. Konečnú teplotu vypočítame z ΔU

0,25 b $q = \Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = n\left(C_{p,\mathrm{m}} - R\right)(T_2 - T_1)$

0,25 b $T_2 = \dfrac{\Delta U}{n\left(C_{p,\mathrm{m}} - R\right)} + T_1 = \dfrac{3000}{0{,}4009\,.\,(30 - 8{,}3145)} + 300 = 645{,}077\ \mathrm{K}$

0,25 b $\Delta H = n\, C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 0{,}4009\,.\,30\,.\,(645{,}077 - 300) = 4150{,}24\ \mathrm{J}$

0,25 b $p_2 = \dfrac{n\,R\,T_2}{V_1} = \dfrac{0{,}4009\,.\,8{,}3145\,.\,645{,}077}{0{,}010} = 215022{,}423\ \mathrm{Pa}$

Izotermickou expanziou sa objem zväčší na hodnotu

0,25 b $V_3 = \dfrac{n\,R\,T_2}{p_1} = \dfrac{0{,}4009\,.\,8{,}3145\,.\,645{,}077}{100000} = 0{,}02150\ \mathrm{m^3}$

Keďže sa nezmenila teplota, $\Delta U = \Delta H = 0$. Práca má hodnotu

0,25 b $w = -n\,R\,T_2 \ln\dfrac{V_3}{V_1} = -0{,}4009\,.\,8{,}3145\,.\,645{,}077\,.\ln\dfrac{0{,}0215}{0{,}010} = -1645{,}9275\ \mathrm{J}$

0,25 b a sústava ju vykonala vďaka dodanému teplu $q = 1645{,}9275$ J.

Izobarická kompresia do počiatočného stavu je spojená s poklesom teploty naspäť na 300 K. Preto je

0,25 b $\Delta H = n\, C_{p,\mathrm{m}}(T_1 - T_2) = 0{,}4009\,.\,30\,.\,(300 - 645{,}077) = -4150{,}24\ \mathrm{J}$

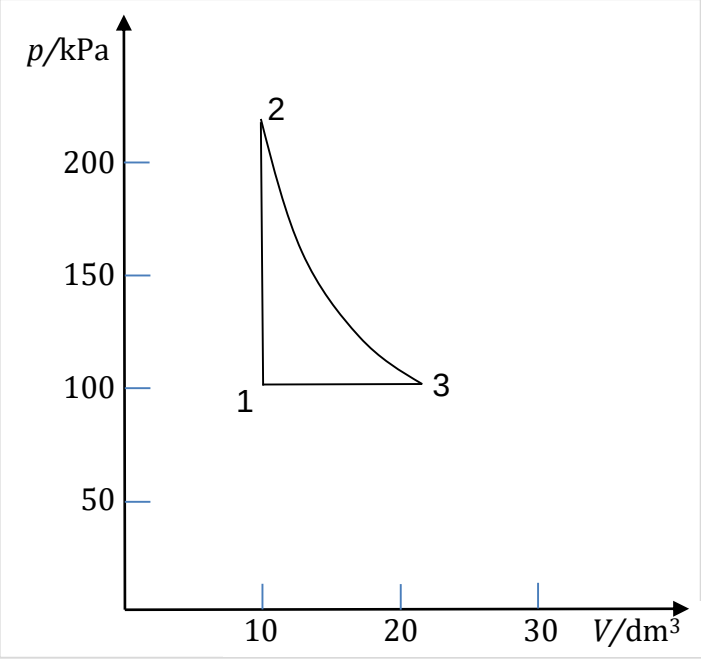
0,25 b $\Delta U = n\, C_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2) = -3000\ \mathrm{J}$

0,25 b $q = \Delta H = -4150{,}24\ \mathrm{J}$

0,25 b $w = -p_1(V_1 - V_3) = -100000\,.\,(0{,}010 - 0{,}021502) = 1150{,}2\ \mathrm{J}$ alebo

$w = \Delta U - q = -3000 - (-4150{,}24) = 1150{,}24\ \mathrm{J}$

0,5 b



Úloha 4 (3 body)

Ak je takmer celá sústava kvapalná, zloženie kvapaliny je

$x_{A,1} = X_A = 0{,}60 \quad x_{B,1} = 0{,}40.$ Vtedy mala para zloženie

0,5 b $$y_{A,1} = \frac{p_A^* \, x_{A,1}}{p} = \frac{88{,}068 \,.\, 0{,}6}{101{,}325} = 0{,}5215$$

$$y_{B,1} = \frac{p_B^* \, x_{B,1}}{p} = \frac{121{,}2105 \,.\, 0{,}4}{101{,}325} = 0{,}4785 = 1 - 0{,}5215$$

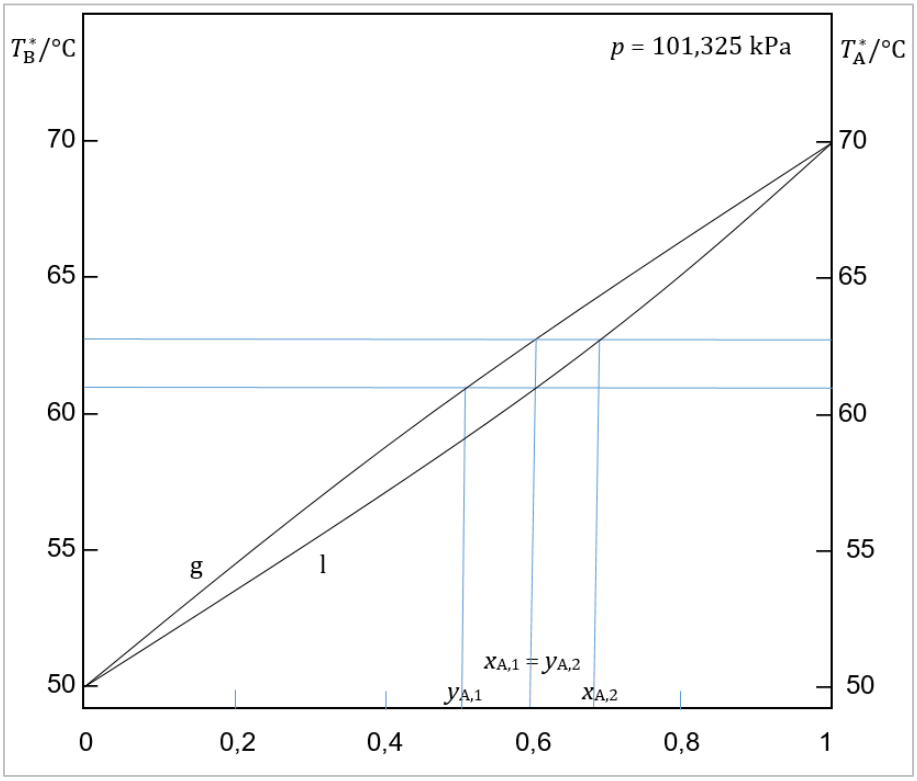
0,5 b Keď sa po zvýšení teploty na 62,5 °C celý roztok odparil, parná fáza má zloženie $y_{A,2} = X_A = 0{,}60 \qquad y_{B,2} = 0{,}40$

posledná kvapka roztoku má zloženie

1 b $$x_{A,2} = \frac{y_A \, p}{p_A^*} = \frac{0{,}60 \,.\, 101{,}325}{90{,}148} = 0{,}67439$$

$$x_{B,2} = \frac{y_B \, p}{p_B^*} = \frac{0{,}40 \,.\, 101{,}325}{124{,}475} = 0{,}32561 = 1 - 0{,}67439$$

1 b



Úloha 5 (1 bod)

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

0,5 b $$x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{101{,}325 - 179{,}2}{74{,}17 - 179{,}2} = 0{,}74145$$

0,5 b $$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{74{,}17 \,.\, 0{,}74145}{101{,}325} = 0{,}54275$$

Úloha 6 (3 body)

Do rýchlostnej rovnice reakcie prvého poriadku $\ln\frac{p_A}{p_{0A}} = -k\,t$

dosadíme parciálny tlak p_A zo vzťahu pre stupeň premeny $\alpha_A = \frac{p_{0A}-p_A}{p_{0A}}$

$p_A = p_{0A}(1-\alpha_A)$, čím dostaneme rýchlostnú rovnicu v tvare

0,5 b $\ln(1-\alpha_A) = -k\,t = -3.10^{-2}\,.\,60 = -1{,}8$

$(1-\alpha_A) = 0{,}1653$

1 b v reakčnej zmesi teda zostalo 16,53 % látky A.

Máme vypočítať hodnotu podielu $\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p-p_0}{p_0}$

Pomocou vzťahu $\frac{\Delta p_i}{\nu_i} = \frac{\Delta p}{\sum \nu_i}$, v ktorom $p_0 = p_{0A}$ dostaneme

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

Tlak v sústave teda stúpne o

1 b $\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p-p_{0A}}{p_{0A}} = 0{,}5\alpha_A = 0{,}5\,.\,0{,}8347 = 0{,}41735 = 41{,}735\ \%$

Úloha 7 (3 body)

Počiatočné množstvo reaktantu vypočítame z návažku

0,5 b $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{0{,}05}{62{,}03} = 8{,}0606.10^{-4}\text{mol}$

Množstvo uvoľneného N_2O po 70 minútach priebehu reakcie vypočítame zo stavovej rovnice

0,5 b $n = \frac{p\,V}{R\,T} = \frac{100000\,.\,6{,}59.10^{-6}}{8{,}3145\,.\,288{,}15} = 2{,}7508.10^{-4}$ mol

Toto je súčasne množstvo rozloženého nitramidu. Nerozloženého ho teda je

$n_A = n_0 - n = 8{,}0606.10^{-4} - 2{,}7508.10^{-4} = 5{,}3098.10^{-4}$ mol

Rýchlostnú rovnicu reakcie prvého poriadku si napíšeme v tvare

$\ln\frac{n_A}{n_{0A}} = -k\,t$

a vypočítame z nej rýchlostnú konštantu

1 b $k = -\frac{1}{t}\ln\frac{n_A}{n_{0A}} = -\frac{1}{70}\ln\frac{5{,}3098.10^{-4}}{8{,}0606.10^{-4}} = 0{,}00596334\ \text{min}^{-1}$

Polčas reakcie vypočítame zo vzťahu

1 b $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0{,}00596334} = 116{,}235$ min

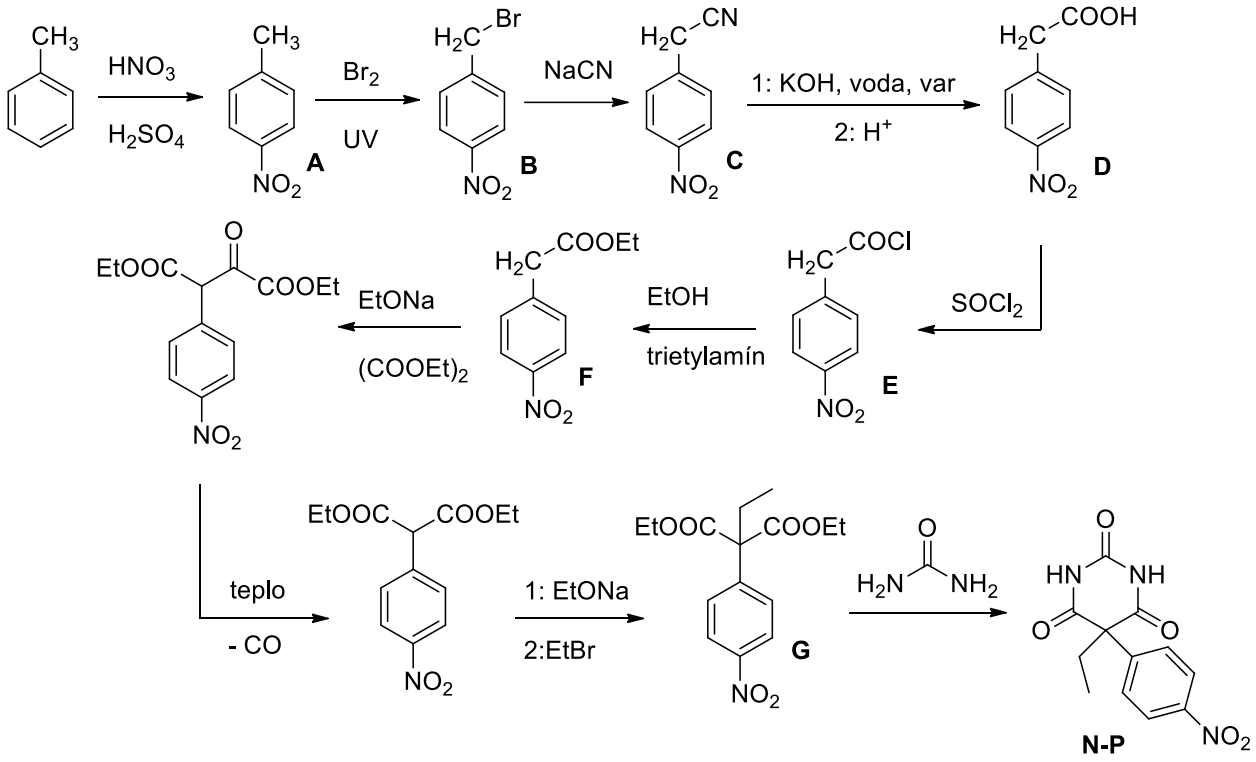
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

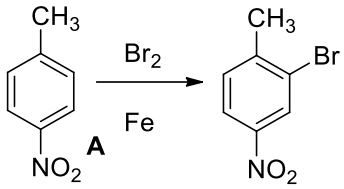
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (23 pb; 5,75 bodov)

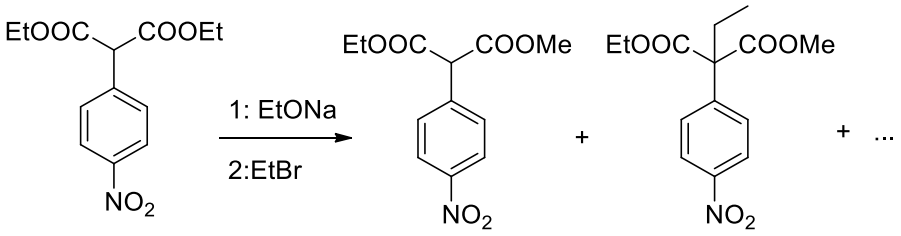
a) Medziprodukty **A-G** (7x2 pb).



b) Železo za v prítomnosti brómu oxiduje na $FeBr_3$, ktoré ako Lewisova kyselina katalyzuje elektrofilnú aromatickú bromáciu (2 pb):

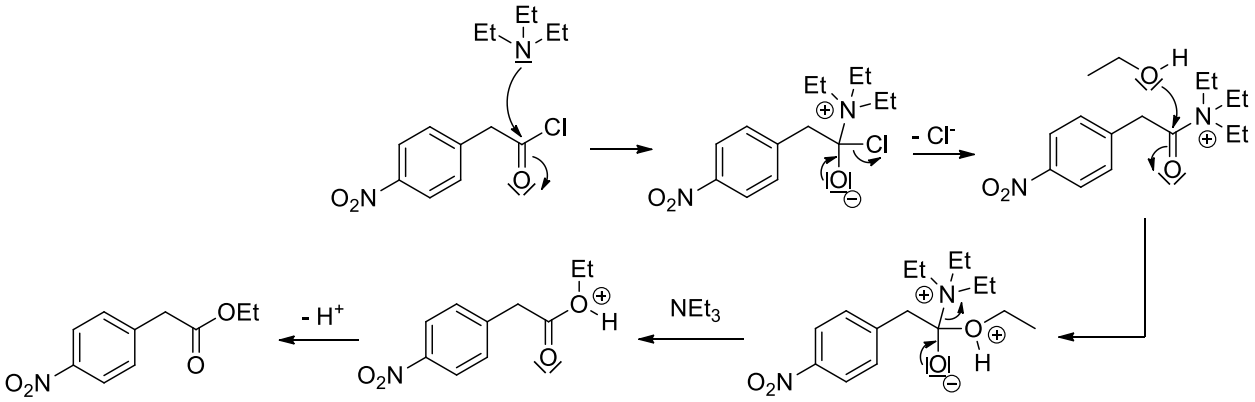


c) Alkoholát spôsobuje aj transesterifiáciu esteru. Preto sa obvykle používa pri Claisenovej kondenzácii rovnaký alkoholát, z akého alkoholu sa skladá ester (2 pb):



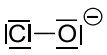
d) Reakciou suchého etanolu so sodíkom (2 pb).

e) Pozn.: Udeliť plný počet bodov, aj ak študent neuvedie krok s trietylamínom a uvedie priamo reakciu chloridu kyseliny s alkoholom (2 pb).

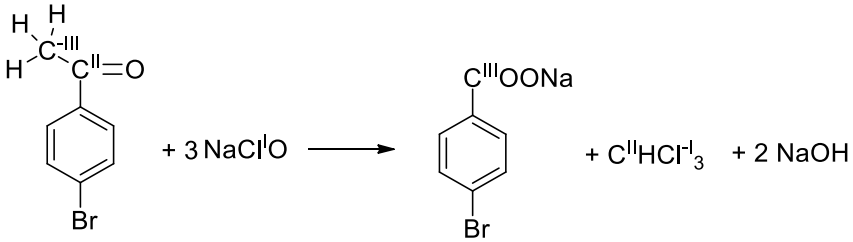


Úloha 2 (8 pb; 2,0 body)

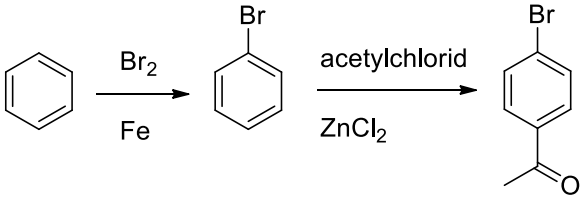
a) 2 pb



b) 2 pb

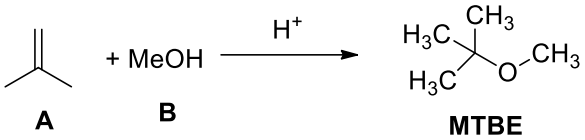


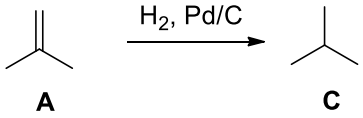
c) 4 pb; pozn.: Akceptovať aj akúkoľvek inú schodnú syntézu.



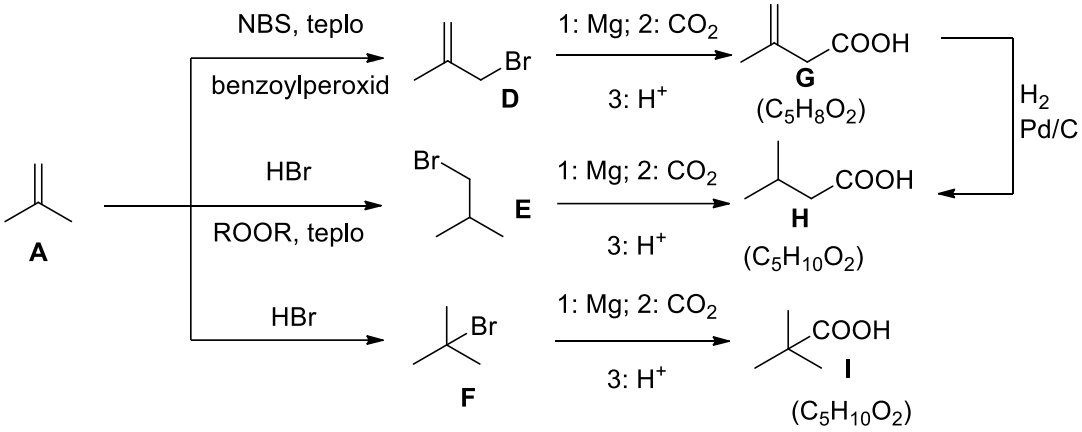
Úloha 3 (22 pb, 5,5 bodov)

a) 3x2 pb

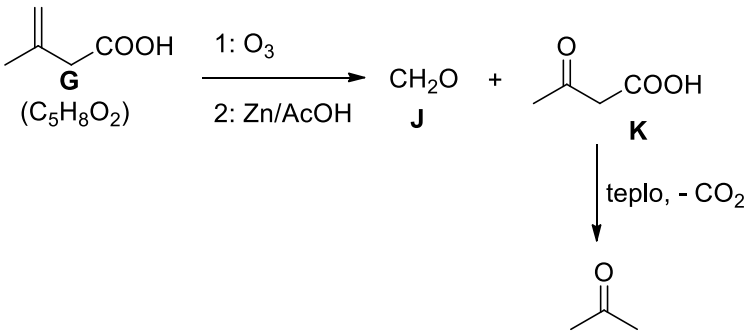




b) 6x2 pb

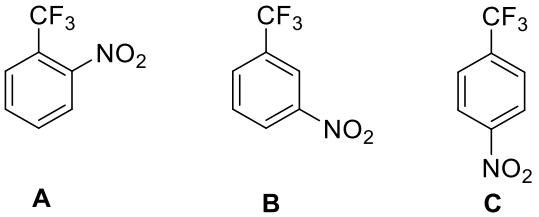


c) 2+2 pb



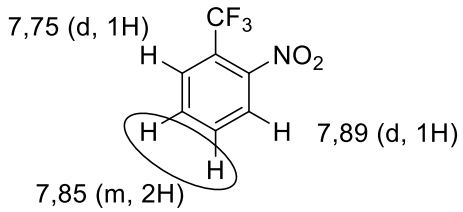
Úloha 4 (15 pb; 3,75 body)

Za každú správnu štruktúru 2 pb; celkovo 3x2 pb)

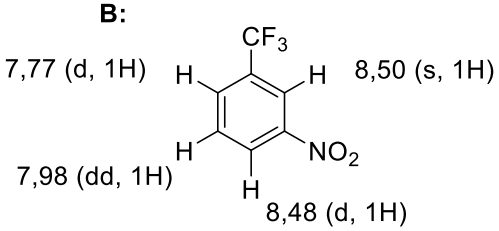


NMR: (Za každý správne priradený signál 1 pb; celkovo 9x1 pb)

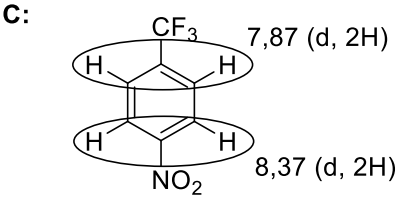
A:



B:



C:



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 2020/21