

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

54. ročník, školský rok 2017/18

Kategória A

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Školské 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 $b = pb \times 0,250$

Úloha 1 (72 pb)

1.

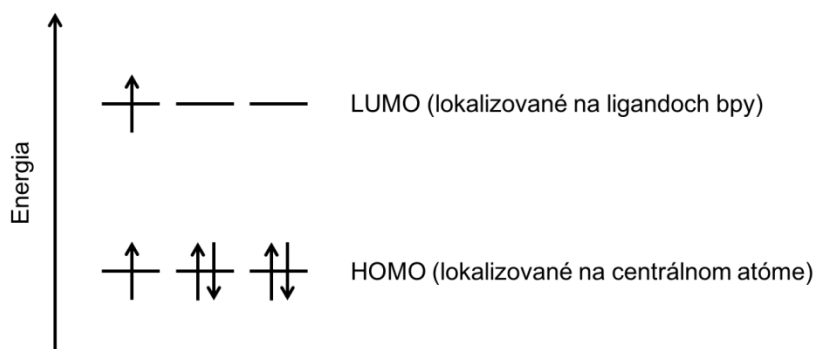
2 pb ${}_{44}\text{Ru}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6$

2 pb ${}_{77}\text{Ir}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^6$

2 pb Obidva katióny majú valenčnú konfiguráciu d^6 .

2.

3 pb MO diagram pre excitovaný stav ${}^3\text{MLCT}$:

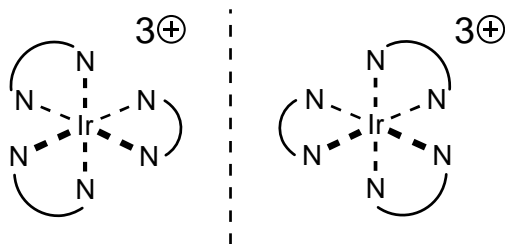


3 pb Spinová multiplicita základného stavu je 0 (1 pb) a spinová multiplicita excitovaného stavu ${}^3\text{MLCT}$ je 2 (1 pb). Prechod z excitovaného stavu ${}^3\text{MLCT}$ späť do základného stavu preto nie je spinovo povolený (1 pb).

3.

2 pb (1 pb za každý izomér)

2 pb Ide o enantioméry (každý izomér je zrkadlovým obrazom toho druhého).



4.

2 pb

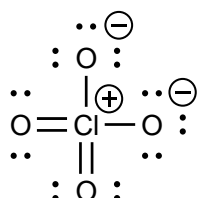
Oxidačný stupeň atómu irídia v komplexe $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})][\text{ClO}_4]$ je III.

5.

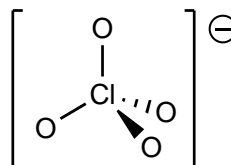
2 pb

V prípade elektrónového štruktúrneho vzorca možno uznať aj iné správne rezonančné štruktúry.

elektrónový štruktúrny vzorec



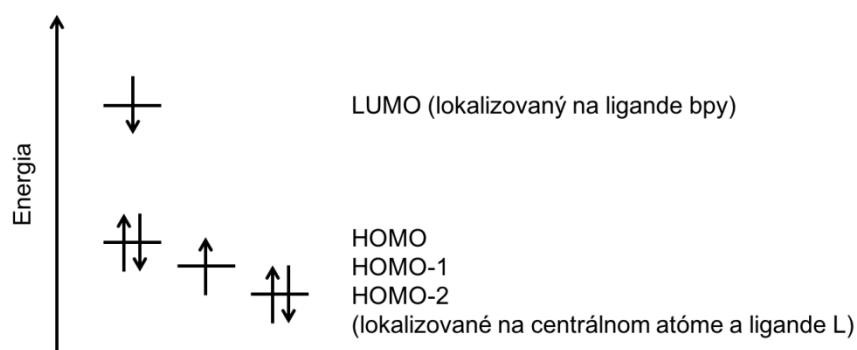
tvar aniónu: tetraéder



6.

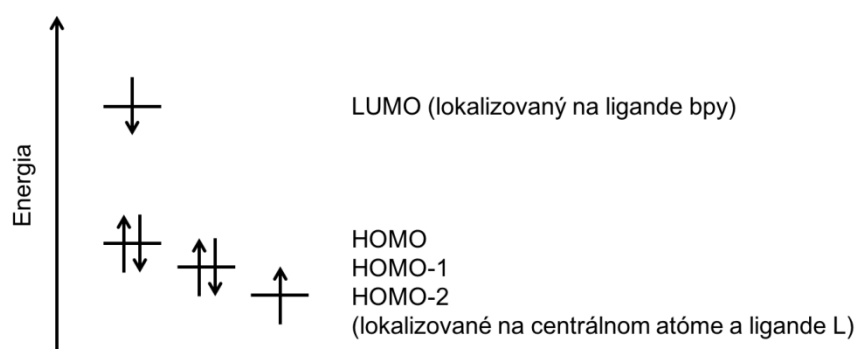
3 pb

MO diagram pre prvý excitovaný singletový stav:



3 pb

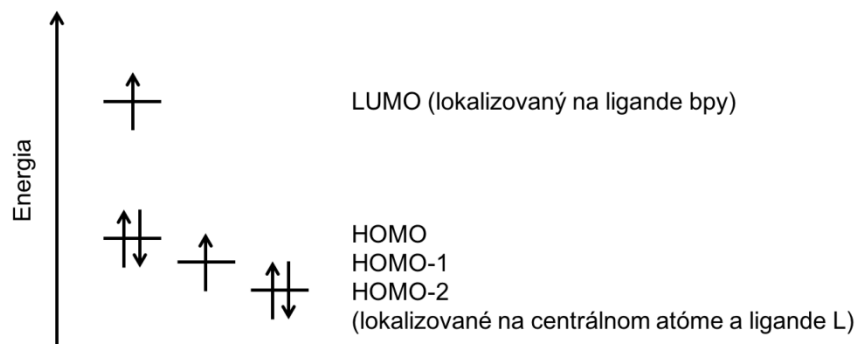
MO diagram pre druhý excitovaný singletový stav:



7.

3 pb

MO diagram pre excitovaný tripletový stav (ISC prechod z prvého excitovaného singletového stavu):



1 pb ISC prechod nie je spinovo povolený.

8.

3 pb Keďže energia HOMO-1 sa zvýši zatiaľ čo energia LUMO zostane rovnaká, energia potrebná na prechod z HOMO-1 do LUMO bude nižšia. Keďže $E = hc/\lambda$, elektrónový prechod s najnižšou energiou sa posunie smerom k väčším vlnovým dĺžkam.

9.

3 pb Keďže energia LUMO sa zvýši zatiaľ čo energia HOMO-1 zostane rovnaká, energia potrebná na prechod z HOMO-1 do LUMO bude vyššia. Keďže $E = hc/\lambda$, elektrónový prechod s najnižšou energiou sa posunie smerom k menším vlnovým dĺžkam.

10.

Treba pripraviť 2,500 g bis(chlorido-(1,5-cyklooktadién)irídneho) komplexu. Zo zadania vyplýva, že celkový výťažok produktu po prečistení bol 75 %. Trihydrát chloridu iriditého reaguje s 3,5-násobným množstvom 1,5-cyklooktadiénu, čiže:

1 pb $n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = 2,500 \text{ g} / 671,7076 \text{ g mol}^{-1} = 3,722 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, keďže výťažok je 75 %, musíme teda navýšiť množstvo pripraveného komplexu, dolný index r znamená množstvo v reakcii:

1 pb
$$n_r([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = \frac{n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2)}{0,75} = 4,963 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Zo zadania vieme vypočítať hmotnosť trihydrátu chloridu iriditého, ktorý reaguje v dvojnásobku voči $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ a objem COD, lebo sa použije 3,5-násobok COD voči $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

2 pb $n(\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2)$, zároveň $n(\text{COD}) = 3,5 \cdot n(\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 3,5 \cdot 2 \cdot n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2)$

1 pb $m(\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = M(\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 352,62184 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,004963 \text{ mol} = 3,50 \text{ g}$

Objem COD vypočítame nasledovne:

2 pb
$$V(\text{COD}) = \frac{n(\text{COD}) \cdot M(\text{COD})}{\rho(\text{COD})} = \frac{0,004963 \text{ mol} \cdot 108,18088 \text{ g mol}^{-1} \cdot 3,5 \cdot 2}{0,882 \text{ g cm}^{-3}} = 4,262 \text{ cm}^3$$

11.

Treba pripraviť 250 mg komplexu $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4$. Zo zadania vyplýva, že syntéza prebehla v 2 krokoch. Najprv sa pripravil komplex $[\text{Ir}(\text{Br})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H})(\text{L})]$, ktorého výťažok po extrakcii bol 68 %. Následne z celého množstva sa pripravil finálny komplex, kde bol finálny výťažok po rekryštalizácii 50 %.

1 pb $n([\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4) = 0,250 \text{ g} / 770,29876 \text{ g mol}^{-1} = 3,245 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, keďže výťažok je 50 %, musíme teda navýšiť množstvo pripraveného komplexu:

1 pb $n_r([\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4) = \frac{n([\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4)}{0,50} = 6,490 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Zo zadania vieme vypočítať hmotnosť 2,2'-bipyridínu:

1 pb $m(\text{bpy}) = 3 \cdot M(\text{bpy}) \cdot n(\text{bpy}) = 3 \cdot 156,18392 \text{ g mol}^{-1} \cdot 6,490 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,304 \text{ g}$

Treba si uvedomiť, že analogicky treba zvýšiť aj pripravené množstvo komplexu $[\text{Ir}(\text{Br})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H})(\text{L})]$:

1 pb
$$n_r([\text{Ir}(\text{Br})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4) = \frac{n([\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4)}{0,68} = \frac{6,490 \cdot 10^{-4}}{0,68} = 9,544 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3 pb Je nutné si uvedomiť, že východiskový bis(chlorido-(1,5-cyklooktadién)irídny) komplex je s produktom $[\text{Ir}(\text{Br})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H})(\text{L})]$ v pomere 1:2, a zároveň podľa zadania reaguje bis(chlorido-(1,5-cyklooktadién)irídny) komplex s 2-násobkom $\text{LH} \cdot 2\text{HBr}$ a 4,3-násobkom uhličitanu cézneho:

- 1 pb $n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = 0,5 \cdot n([\text{Ir}(\text{Br})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H})(\text{L})]) = 0,5 \cdot 9,544 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 4,772 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- 1 pb $m([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = M([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) \cdot n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = 671,7076 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4,772 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,321 \text{ g}$
- 1 pb $m(\text{Cs}_2\text{CO}_3) = 4,3 \cdot M(\text{Cs}_2\text{CO}_3) \cdot n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = 4,3 \cdot 325,8198 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4,772 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,669 \text{ g}$
- 1 pb $m(\text{LH} \cdot 2\text{HBr}) = 2 \cdot M(\text{LH} \cdot 2\text{HBr}) \cdot n([\text{IrCl}(\text{COD})]_2) = 2 \cdot 484,27112 \text{ g mol}^{-1} \cdot 4,772 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,462 \text{ g}$

12.

- 8 pb Stechiometrický vzorec komplexu $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4$ je $\text{C}_{30}\text{ClH}_{34}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ir}$.
Hmotnostný zlomok prvku A v zlúčenine $\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{D}_d\dots$ možno vyjadriť v tvare

$$w(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{m(\text{X})} = \frac{n(\text{A}) M(\text{A})}{n(\text{X}) M(\text{X})} = \frac{a \text{ mol} \cdot M(\text{A})}{1 \text{ mol} \cdot M(\text{X})} = \frac{a M(\text{A})}{M(\text{X})}$$

Pre hmotnostný zlomok napr. irídia dostaneme:

$$w(\text{Ir}) = \frac{a \cdot M(\text{Ir})}{M(\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{IrClO}_4)} = \frac{1 \cdot 192,217 \text{ g mol}^{-1}}{770,29876 \text{ g mol}^{-1}} = 0,2495 = 24,95 \%$$

a analogicky vypočítame hmotnostné zlomky aj pre zvyšné prvky:

$$w(\text{C}) = 46,78 \%, w(\text{H}) = 4,45 \%, w(\text{N}) = 10,91 \%, w(\text{Cl}) = 4,60 \%, w(\text{O}) = 8,31 \%$$

- 1 pb Po porovnaní s elementárnou analýzou CHN môžeme povedať, že sme pripravili čistý komplex $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})(\text{L})]\text{ClO}_4$.

13.

- 3 pb $2 \text{Na}_2[\text{IrCl}_6](\text{aq}) + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Na}_3[\text{IrCl}_6](\text{aq}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$
- 3 pb $2 \text{Na}_3[\text{IrCl}_6](\text{aq}) + 6 \text{NaOH}(\text{aq}) + (x - 3) \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 12 \text{NaCl}(\text{aq})$
- 3 pb $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 6 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{IrCl}_3(\text{aq}) + (x + 3) \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Pozn.: V poslednej rovnici treba uznať aj vznik komplexu $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{aq})$.

Ale nemôže sa uznať $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, lebo toto je tuhá látka.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Školské kolo

Ján Reguli

Úloha 1 (4 body)

Stavovo ideálny vodík expandoval vratne adiabaticky zo stavu 1 do stavu 2.

Pritom sa vodík ochladil, keďže expandoval po dráhe $T V^{\kappa-1} = \text{konšt.}$

Poissonova konštanta $\kappa = \frac{c_{pm}}{c_{vm}} = \frac{c_{pm}}{c_{pm}-R}$ má pre vodík hodnotu

$$0,5 \text{ b} \quad \kappa = \frac{28,80}{28,80 - 8,3145} = 1,40587$$

Konečná teplota teda bude

$$1 \text{ b} \quad T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1,40587-1} = 298,15 \cdot \left(\frac{1,5}{5}\right)^{0,40587} = 182,900 \text{ K}$$

V zadaní poznáme hodnoty všetkých stavových veličín pre vodík, nevieme len, koľko ho je. Látkové množstvo vodíka teda dostaneme zo vzťahu

$$0,5 \text{ b} \quad n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{300000 \cdot 0,0015}{8,3145 \cdot 298,15} = 0,181527 \text{ mol}$$

Konečný tlak má hodnotu

$$0,5 \text{ b} \quad p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{0,181527 \cdot 8,3145 \cdot 182,900}{0,005} = 55210,4 \text{ Pa}$$

Zmeny vnútornej energie a entalpie sú

$$0,5 \text{ b} \quad \Delta U = n c_{vm} \Delta T = n (c_{pm} - R)(T_2 - T_1) = \\ = 0,181527 \cdot (28,80 - 8,3145) \cdot (182,9 - 298,15) = -428,577 \text{ J}$$

$$0,5 \text{ b} \quad \Delta H = n c_{pm} \Delta T = n c_{pm} (T_2 - T_1) = 0,181527 \cdot 28,80 \cdot (182,9 - 298,15) = \\ = -602,524 \text{ J}$$

0,5 b Pri adiabatickom deji je $w = \Delta U$. Prácu môžeme vypočítať aj zo vzťahov:

$$w = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\kappa - 1} = \frac{55210,4 \cdot 0,005 - 300000 \cdot 0,0015}{0,40587} = -428,58 \text{ J}$$
$$w = \frac{n R (T_2 - T_1)}{\kappa - 1} = \frac{0,181527 \cdot 8,3145 \cdot (182,9 - 298,15)}{0,40587} = -428,58 \text{ J}$$

Úloha 2 (4 body)

Prácu pri vratnej izotermickej expanzii vypočítame zo vzťahu

$$0,5 \text{ b} \quad w = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,8,3145 \cdot 291,15 \cdot \ln \frac{10}{3} = -2\,914,54 \text{ J}$$

Naspäť pri vratnej kompresii musíme plynu tú istú energiu prácou dodať

$$0,5 \text{ b} \quad w = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,8,3145 \cdot 291,15 \cdot \ln \frac{3}{10} = 2\,914,54 \text{ J}$$

Pri nevratnej izotermickej kompresii bude vykonaná práca podstatne menšia, pretože bude pôsobiť len proti konečnému tlaku:

$$0,5 \text{ b} \quad p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{1,8,3145 \cdot 291,15}{0,010} = 242\,076,67 \text{ Pa}$$

$$0,5 \text{ b} \quad w = -p_2(V_2 - V_1) = -242\,076,67 \cdot (0,010 - 0,003) = -1\,694,54 \text{ J}$$

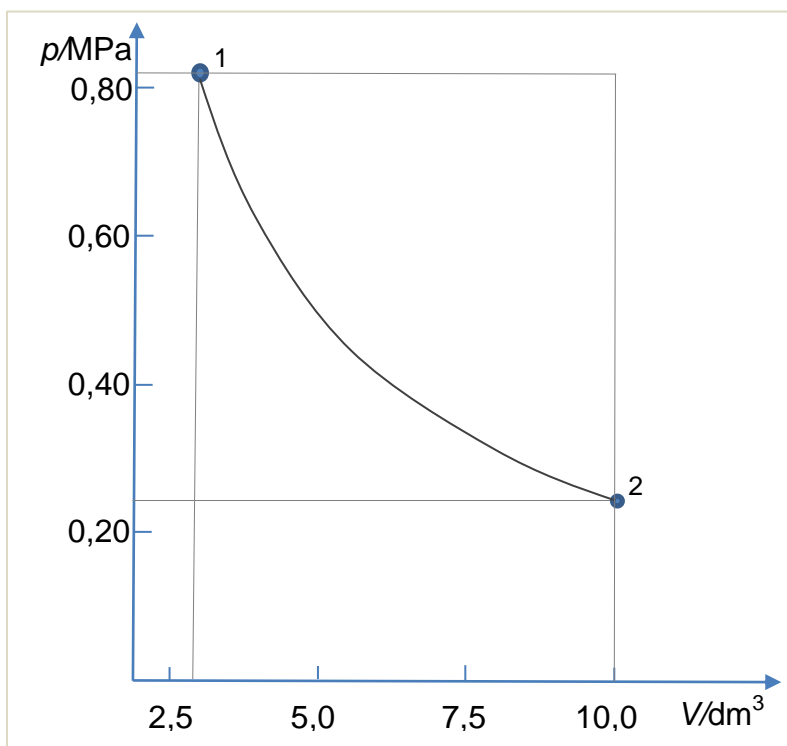
Aj pri nevratnej kompresii tlačíme na plyn konečným tlakom, preto práca, ktorú spotrebujeme bude väčšia než pri vratnej kompresii

$$0,5 \text{ b} \quad p_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{1,8,3145 \cdot 291,15}{0,003} = 806\,922,23 \text{ Pa}$$

$$0,5 \text{ b} \quad w = -p_2(V_2 - V_1) = -806\,922,23 \cdot (0,003 - 0,010) = 5\,648,46 \text{ J}$$

Graf

1 b



Prácu pri vratnej izotermickej expanzii aj kompresii znázorňuje plocha pod izotermou medzi objemami V_1 a V_2 . Pri expanzii je hodnota práce záporná, pri kompresii kladná. Pri nevratnej expanzii plyn vykonal len prácu, ktorú

znázorňuje obdĺžnik pod tlakom p_2 (práca má záporné znamienko). Najväčšiu prácu sme potrebovali na stlačenie plynu z 10 litrov na 3 litre proti tlaku 0,807 MPa. Na grafe ju znázorňuje obdĺžnik pod týmto tlakom medzi počiatočným a konečným objemom.

Úloha 3 (1,5 bodu)

Ak si do rýchlostnej rovnice pre reakciu 1. poriadku

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t$$

dosadíme stupeň premeny reaktanta A α_A :

$$\alpha_A = \frac{c_{0A} - c_A}{c_{0A}} = 1 - \frac{c_A}{c_{0A}}$$

0,5 b dostaneme ju v tvare $\ln(1 - \alpha_A) = -k t$

Keď si napíšeme vzťah pre rýchlostnú konštantu pre dva stupne premeny (a dva časy)

$$0,5 \text{ b } k = \frac{1}{t_{0,99}} \ln(1 - 0,99) = \frac{1}{t_{0,5}} \ln(1 - 0,5)$$

Umožní nám to vypočítať požadovaný pomer časov

$$0,5 \text{ b } \frac{t_{0,99}}{t_{0,5}} = \frac{\ln(0,01)}{\ln(0,5)} = 6,644$$

Úloha 4 (2 body)

Uvedené redoxné rovnice si rozdelíme na dve polreakcie – oxidáciu a redukciu. Polreakciu oxidácie umiestnime na ľavú elektródu, polreakcia redukcie bude prebiehať na pravej elektróde. V schéme článku každé fázové rozhranie označujeme zvislou čiarou |. Dvojitá čiara || znázorňuje oddelenie katódového a anódového roztoku sol'ným mostíkom, ktorý zabraňuje vzniku tzv. difúzneho potenciálu.

a) Na ľavej elektróde prebieha oxidácia $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^-$

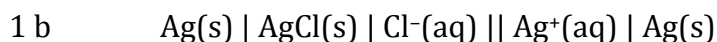
Na pravej elektróde prebieha redukcia $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + e^- = \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$

1 b Schéma tohto článku je $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) | \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) || \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) | + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$

Do oboch roztokov ešte musí byť vložená inertná elektróda (napr. platinová)

b) Uvedenú reakciu môžeme dostať kombináciou polreakcií prebiehajúcich na striebornej elektróde $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag}(\text{s})$ a na chloridostriebornej (argentschloridovej) elektróde $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Výslednú reakciu $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$ dostaneme tak, že odčítame polreakciu na argentochloridovej elektróde od polreakcie na striebornej elektróde. T. j. v článku bude strieborná elektróda katódou (a napíšeme ju napravo) a argentochloridová elektróda bude naľavo, pretože na nej bude prebiehať oxidácia Cl^- iónov. Schéma článku teda bude



Úloha 5 (2 body)

Využijeme vzťah $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -z F E^\circ$

Štandardné elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov

1 b $E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,771 - 0,5355 = 0,2355 \text{ V}$

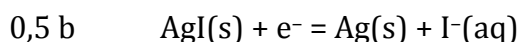
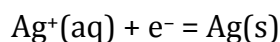
Pre danú redoxnú reakciu je počet vymenených elektrónov $z = 2$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{2 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,2355 = 18,332$$

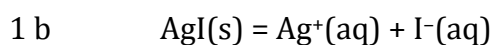
1 b $K = 91518631,5813 = 9,15 \cdot 10^7$

Úloha 6 (3,5 bodu)

Ide o článok zložený zo striebornej a argentojodidovej elektródy. Rovnice elektródových reakcií teda budú



V článku teda prebieha reakcia, ktorú dostaneme ako rozdiel polreakcií na pravej a ľavej elektróde:



Rovnovážna konštanta tejto reakcie je vlastne konštantou (súčinom) rozpustnosti jodidu strieborného

$$K = c(\text{Ag}^+) c(\text{I}^-)$$

$$\ln K = \frac{z F}{R T} E^\circ = \frac{1 \cdot 96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot (-0,9509) = -37,0105$$

1 b $K = 8,44385 \cdot 10^{-17}$

Rozpustnosť AgI dostaneme zo vzťahu pre súčin rozpustnosti

$$K = c(\text{Ag}^+) c(\text{I}^-) = c^2$$

1 b $c = \sqrt{K_s} = \sqrt{8,444 \cdot 10^{-17}} = 9,189 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$

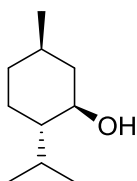
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Školské kolo

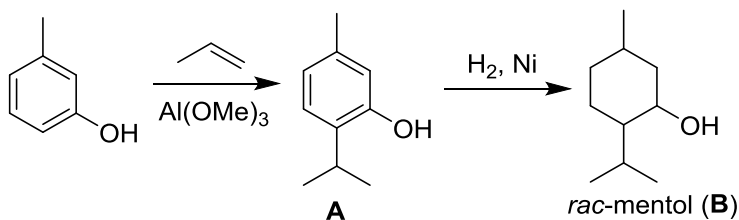
Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (17 pb, 4,25 bodov)

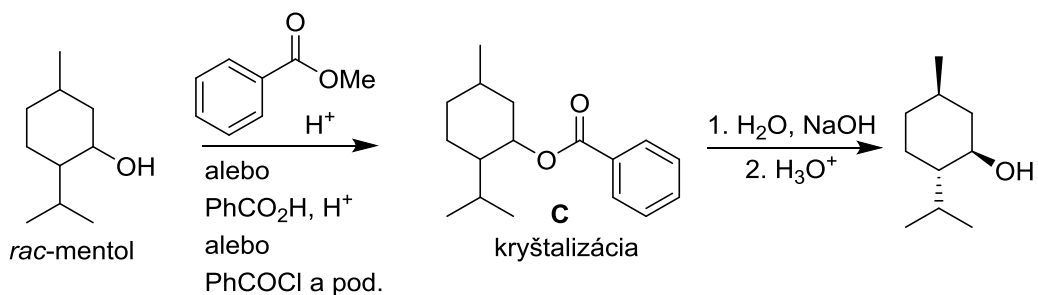
- 1) 2 pb za vzorec, 3x1 pb za každé správne stereogénne centrum



- 2) Mentol má tri stereogénne centrá. Pri dvoch možných usporiadaniach na každom je potom celkový počet stereoizomérov 2^3 , teda 8; 2 pb.
- 3) Po 2x2 pb za každú správnu štruktúru



- 4) 2 pb za vzorec **C** a 2x2 pb za každú reakciu



Úloha 2 (21 pb, 5,25 bodov)

a) **A, B** – bróm, železo (prípadne bromid železitý, alebo iná Lewisova kyselina namiesto železa); 2 pb

C – horčík, 2 pb

D – jód (alebo NIS, alebo iný zdroj elektrofilného jódu), 2 pb

E – oxid uhličitý, 2 pb

F, G – metanol, kyselina sírová (alebo iná silná minerálna kyselina), 2 pb

H – LiAlH_4 (alebo iné silné redukčné činidlo), 2 pb

I – HCl , 2 pb

J – NaI (za použitie inej soli jodidu strhnúť polovicu bodov); 2 pb

b) Grignardove činidlo sa v prítomnosti vody rozkladá na príslušný uhľovodík, takže hľadanou zlúčeninou je benzén; 2 pb.

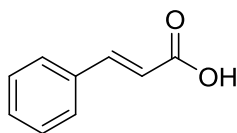
c) Medziprodukt **M** je benzoan horečnatý. Alternatívne možno uznať aj zmiešanú soľ benzoan-bromid horečnatý; 1 pb.

d) Ide o radikálovú chloráciu, takže je potrebné UV žiarenie – B; 1 pb.

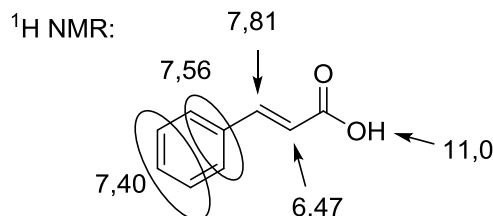
e) NaCl . Keďže kuchynská soľ je veľmi slabo rozpustná v acetóne, vypadáva z roztoku ako tuhá látka a tak posúva rovnováhu na stranu produktov; 1 pb.

Úloha 3 (11 pb, 2,75 bodov)

2 pb za štruktúru, 1 pb za názov, 5x1 pb za každý správne priradený signál v NMR a 3x1 pb za signály v IČ.



kyselina 3-fenylpropénová

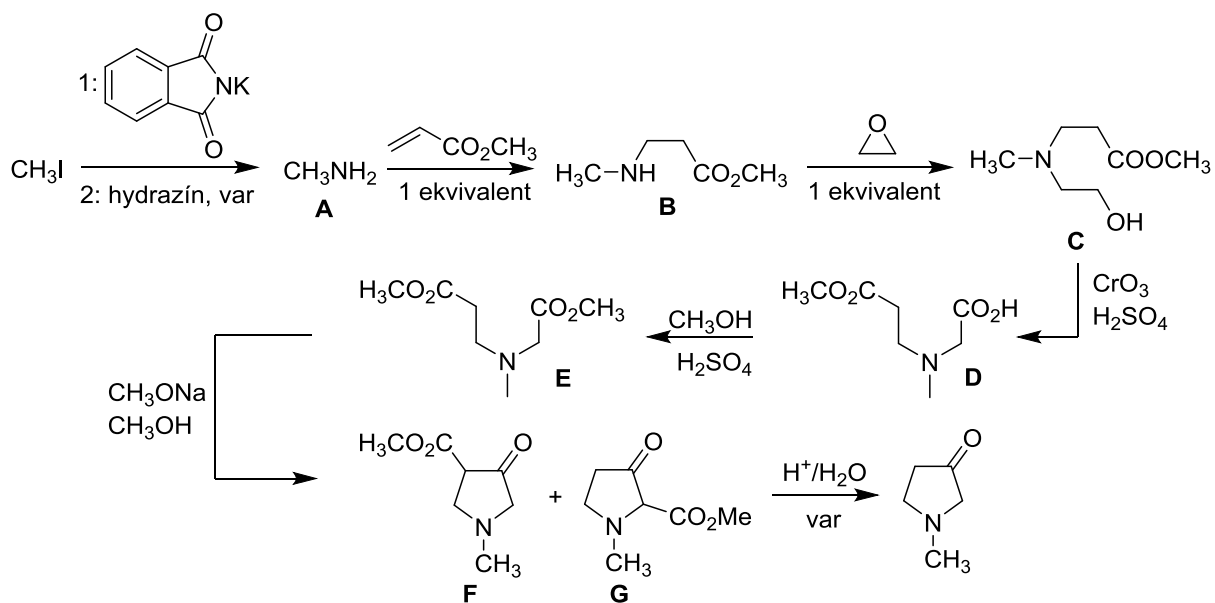


IČ: 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 2000-3000 (COOH).

Poznámka: V $^1\text{H NMR}$ možno uznať aj opačné priradenie vodíkov na dvojitej väzba.

Úloha 4 (19 pb, 4,75 body)

a) 7x2 pb za každý správny vzorec **A-G**



b) Reakcia sa nezastaví po reakcii prvého ekvivalentu metyljodidu s amoniakom a tak vzniká aj **dimetylamín, trimetylamín a tetrametylamónium jodid**; 3 pb.

c) Oxid uhličitý; 2 pb.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Školské kolo

Boris Lakatoš

Úloha 1 (3 b, 9 pb)

a) $\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + R \cdot T \cdot \ln K$ 1 pb

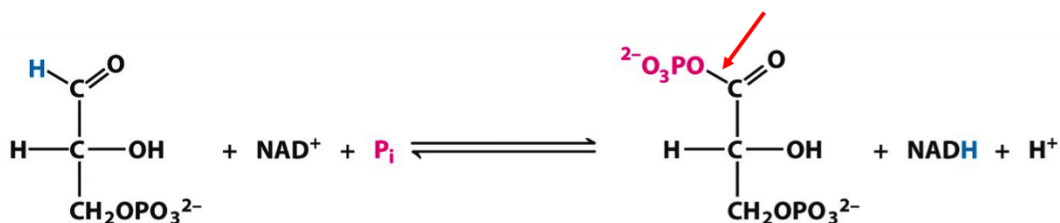
$$\Delta G' = \Delta G^{\circ'} + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{dihydroxyacetónfosfát}] \cdot [\text{glyceraldehyd-3-fosfát}]}{[\text{fruktóza-1,6-bisfosfát}]}$$
 1 pb

$$\Delta G' = 23850 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot$$

$$\ln \frac{4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$\Delta G' = -7886,7 \text{ J/mol} = \underline{\underline{-7,89 \text{ kJ/mol}}}$$
 4 pb

b) 3 pb



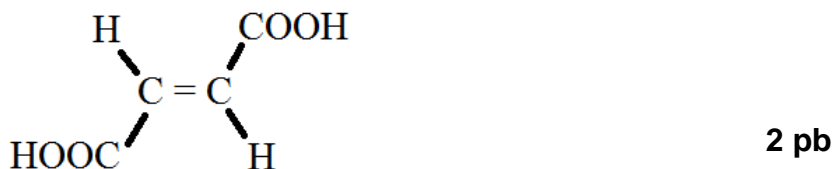
Glyceraldehyd-3-fosfát

Kyselina 1,3-bisfosfoglycerová

(Poznámka: Pokiaľ nebude vyznačená makroergická väzba, udeliť 2 pb.)

Úloha 2 (3 b, 9 pb)

a) Kyselina fumarová. Systémový názov: kyselina transbuténdiová 1 pb



b) $\Delta G^{\circ'} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ'}$

$$\Delta E^{\circ'} = E^{\circ'}_{(\text{akceptor})} - E^{\circ'}_{(\text{donor})} = 0,816 \text{ V} - 0,031 \text{ V} = \underline{\underline{0,785 \text{ V}}}$$
 1 pb

$$\Delta G^{\circ'} = -2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,785 \text{ V} = \underline{\underline{-151,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$
 2 pb

c) $K' = e^{-\Delta G^\circ/RT}$ **1 pb**
 $= e^{-151500/8,314 \cdot 298,15}$
 $= \underline{\underline{3,1 \cdot 10^{26}}}$ **2 pb**

Riešenie úlohy 3 (2 b, 6 pb)

a) Zníži sa účinnosť oxidačnej fosforylácie, pretože prinajmenšom časť H^+ sa jeho pôsobením preniesie späť do matrixu mitochondrií bez toho aby vykonala užitočnú prácu (umožnila syntézu ATP). **2 pb**

b) H^+ prechádzajú pasívnym transportom a preto by sa všetka uvoľnená energia premenila na teplo. **2 pb**

c) Áno ovplyvnila. Pre tmavú fázu fotosyntézy je potrebné ATP, ktoré sa v chloroplastoch syntetizuje na chemiosmotickom princípe. Narušenie gradientu protónov zníži hnaciu silu pre jeho syntézu rovnako ako u živočíchov.

2 pb

(Poznámka: Odpoveď študentov nemusí byť úplne zhodná – je nutné posúdiť zmysel odpovede.)

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

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Martin Lukačičin, MBiochem, Bc. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017