

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**51. ročník, školský rok 2014/2015**

**Kategória A**

**Školské kolo**

## **RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH**



# RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15  
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 × 0,250**

## Úloha 1 (32 pb)

8 pb 1.1 Aby bol uhol H–O–H rovný  $109,5^\circ$ , všetky štyri elektrónové páry musia byť rovnocenné (2 pb), t. j. štyrikrát jednoduchá väzba alebo štyrikrát voľný elektrónový pár (2 pb). Častice, ktoré vyhovujú tejto požiadavke, sú  $\text{H}_4\text{O}^{2+}$  (2 pb) a  $\text{O}^{2-}$  (2 pb).

1.2

4 pb (a) V katióne  $\text{H}_3\text{O}^{3+}$  sú tri jednoduché väzby a žiadny voľný elektrónový pár (1 pb). Hybridizácia je  $\text{sp}^2$  (1 pb) a tvar katiónu je trigonálny (1 pb). Uhol H–O–H je  $120^\circ$  (1 pb).

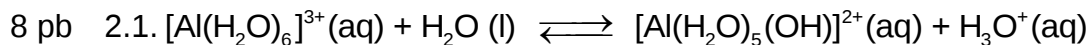
4 pb (b) V katióne  $\text{H}_2\text{O}^{2+}$  sú dve jednoduché väzby a jeden voľný elektrónový pár (1 pb). Hybridizácia je  $\text{sp}^2$  (1 pb) a tvar katiónu je zalomený (1 pb). Uhol H–O–H je menší ako  $120^\circ$  kvôli prítomnému voľnému elektrónovému páru, ale väčší ako v molekule  $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ ) (1 pb).

4 pb (c) V katióne  $\text{H}_2\text{O}^{4+}$  sú dve jednoduché väzby a žiadny voľný elektrónový pár (1 pb). Hybridizácia je  $\text{sp}$  (1 pb) a tvar katiónu je lineárny (1 pb). Uhol H–O–H je  $180^\circ$  (1 pb).

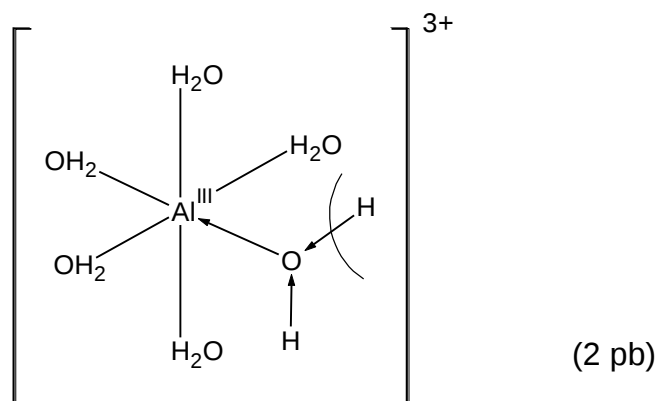
12 pb 1.3 Katióny  $\text{H}_3\text{O}^{3+}$  a  $\text{H}_2\text{O}^{2+}$  môžu každý interagovať s tromi molekulami  $\text{H}_2\text{O}$  (4 pb) za vzniku vodíkových väzieb. Zodpovedajúce dva agregáty sa od seba vzájomne líšia orientáciou molekúl vody interagujúcich s danými katiónmi. Molekula vody je orientovaná buď (1) jej kyslíkovým atómom k vodíkovým atómom katiónu alebo (2) jej vodíkovým atómom k voľnému elektrónovému páru katiónu. V agregáte katiónu  $\text{H}_3\text{O}^{3+}$  sú tri interakcie typu (1) (2 pb), zatiaľ čo v agregáte katiónu  $\text{H}_2\text{O}^{2+}$  sú dve interakcie typu (1) a jedna interakcia typu (2) (2 pb). Katión  $\text{H}_2\text{O}^{4+}$  môže interagovať

s dvomi molekulami  $\text{H}_2\text{O}$  (2 pb) za vzniku vodíkových väzieb. V tomto agregáte sú dve interakcie typu (1) (2 pb).

## Úloha 2 (40 pb)



8 pb 2.2.  $\text{H}^+$  sa bude odštepovať z molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  viazanej v komplexe (2 pb). Na hliníku je veľmi veľký náboj, až  $3+$ , čím dochádza k posunu elektrónov cez atómy kyslíka smerom k hlinitému aniónu (2 pb). To spôsobuje väčší kladný čiastkový náboj na vodíkových atómoch, čo ich robí kyslejšími (2 pb).



24 pb 2.3  $\text{pH} = 2,75 \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,75} = 0,001778$  (4 pb)

Vychádzame z rovnice hydrolýzy 2.1, pre ktorú platí:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}} \quad (4 \text{ pb}), \quad c_r(\text{HA}) \equiv c_r([\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \quad (2 \text{ pb})$$

Po úprave:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_r(\text{HA}) - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (4 \text{ pb}), \quad \text{z čoho po úprave a dosadení dostaneme:}$$

$$c_r(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a} + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(0,001778)^2}{7,60 \cdot 10^{-6}} + 0,001778 = 0,4177 \quad (6 \text{ pb})$$

$$m(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = c \cdot M \cdot V = 0,4177 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 241,43 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ dm}^3$$

$$m(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 10,1 \text{ g} \quad (4 \text{ pb})$$

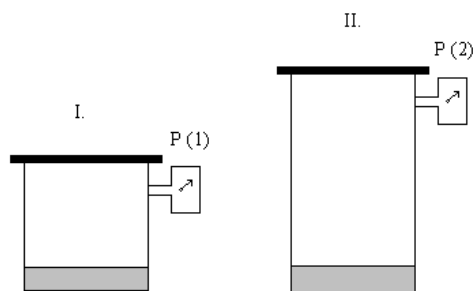
# RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15  
Školské kolo

Ján Reguli

## Úloha 1 (6 bodov)

- 1.1 Na stole v laboratóriu pri teplote 25 °C sú položené dve nádoby s etanolom. Obe nádoby sú pri rovnakej teplote, tlak v nich musí byť tiež rovnaký, keďže hodnota tlaku nasýtenej pary závisí len od teploty.



- 1.2 Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku je úmerné počtu rozpustených častíc v roztoku. Pri rozpustení anorganických solí tieto v roztoku disociujú na ióny, čím sa vlastne znásobuje počet rozpustených častíc. Ak použijeme chlorid sodný, jedna molekula disociuje na dva ióny. Ak použijeme vápenaté soli, po rozpustení máme z jednej molekuly až tri ióny, takže zníženie teploty tuhnutia bude o 50 % väčšie ako pri použití rovnakého látkového množstva sodnej soli.

- 1.3 Soľ (chlorid sodný) prisypaná do zmesi vody s ľadom sa používa ako chladiaca zmes, pretože sa pri jej rozpúšťaní zníži teplota aj o tridsať stupňov Celzia. Soľ rozsypaná po ceste zníži hodnotu teploty tuhnutia vody na ľad (čím spôsobí rozpustenie ľadu), ale nezníži teplotu povrchu cesty a vzduchu.
- 1 b Odpoveď na otázku „Odkiaľ si soľ na chodníku berie teplo potrebné na jej roztopenie?“ teda je, že z prostredia. Keďže ide o obrovskú sústavu – mohli by sme povedať, že ide o sústavu, ktorej tepelná kapacita je nekonečne veľká – dodanie alebo odobratie konečného tepla tejto sústave nezmení jej teplotu.

- 1.4 Pre zníženie teploty tuhnutia platí

$$\Delta T_k = i K_k b_B = i K_k \frac{n_B}{m_A} = i K_k \frac{m_B}{m_A M_B}$$

V tomto vzťahu predstavuje  $i$  izotonický koeficient (je to počet častíc vzniknutých z jednej molekuly pri disociácii). Pre úplne disociovaný chlorid sodný je  $i = 2$ . Na druhej strane sacharóza (kým sa nezačne rozkladať

na glukózu a fruktózu) ostáva v roztoku aj po rozpustení ako molekula.

Pre soľ (NaCl) dostaneme

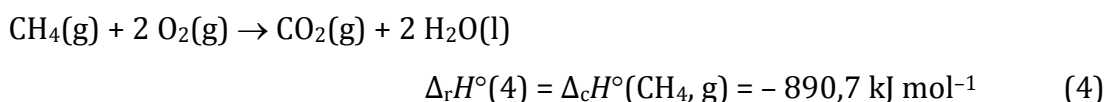
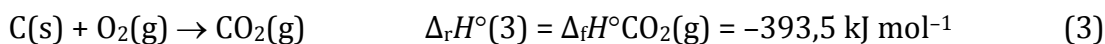
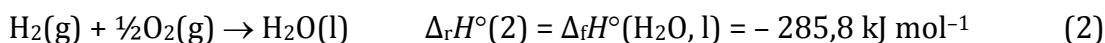
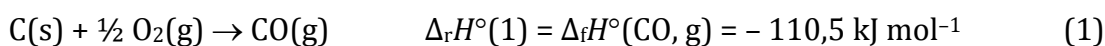
$$1 \text{ b} \quad \Delta T_k = i K_k \frac{m_B}{m_A M_B} = 2 \cdot 1,862 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot \frac{10 \text{ g}}{1 \text{ kg} \cdot 58,44 \text{ g mol}^{-1}} = 0,637235 \text{ K}$$

Pre sacharózu máme spočítať návažok pre rovnaké zníženie teploty. Keďže tu je  $i = 1$  a sacharóza má oveľa väčšiu molárnu hmotnosť než NaCl, budeme jej potrebovať až

$$2 \text{ b} \quad m_B = \frac{\Delta T_k}{K_k} m_A M_B = \frac{0,637235 \text{ K}}{1,862 \text{ K kg mol}^{-1}} \cdot 1 \text{ kg} \cdot 342,30 \text{ g mol}^{-1} = 117,15 \text{ g}$$

## Úloha 2 (4 body)

Poznáme štandardné reakčné entalpie nasledovných reakcií

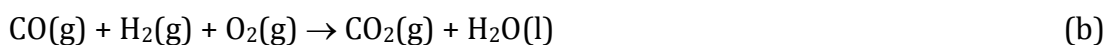


Máme vypočítať štandardnú reakčnú entalpiu reakcie tvorby „vodného plynu“ z vody a uhlíka  $\text{H}_2\text{O(l)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g})$  (a)

Poznáme hodnoty štandardných tvorných entalpií zlúčenín v reakcii (a), využijeme teda vzťah  $\Delta_r H^\circ = \sum_i (\nu_i \Delta_f H_i^\circ)$  a dostaneme

$$1 \text{ b} \quad \Delta_r H^\circ(\text{a}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO, g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) = -110,5 - (-285,8) = 175,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Štandardnú reakčnú entalpiu spaľovania vodného plynu



vypočítame opäť z hodnôt príslušných štandardných tvorných entalpií

$$\Delta_r H^\circ(\text{b}) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO, g})$$

$$1 \text{ b} \quad \Delta_r H^\circ(\text{b}) = -393,5 + (-285,8) - (-110,5) = -568,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pri výpočte štandardnej entalpie vzájomnej reakcie zložiek vodného plynu



postupujeme tak, že si rovnicu (c) vytvoríme kombináciou rovníc, pre ktoré poznáme hodnoty štandardných reakčných entalpií. Dostaneme

(c) = – (4) – (1) + 3 · (2) + (3) a následne rovnakým spôsobom skombinujeme štandardné reakčné entalpie

$$\Delta_r H^\circ(c) = -\Delta_r H^\circ(4) - \Delta_r H^\circ(1) + 3 \Delta_r H^\circ(2) + \Delta_r H^\circ(3)$$

$$\Delta_r H^\circ(c) = -(-890,7) - (-110,5) + 3(-285,8) + (-393,5)$$

$$2 \text{ b} \quad \Delta_r H^\circ(c) = -249,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Úloha 3 (4 body)

Pre disociáciu tuhého  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , t. j. reakciu  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$  jeho aktivita  $a(\text{NH}_4\text{Cl, s}) = 1$ . Pri  $459^\circ\text{C}$  rovnovážna konštanta má hodnotu

$$2 \text{ b} \quad K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}} (p^\circ)^2} = \frac{(p_{\text{dis}}/2)^2}{(p^\circ)^2} = \frac{(1115000/2)^2}{(100000)^2} = 31,08$$

Štandardná reakčná Gibbsova energia

$$1 \text{ b} \quad \Delta_r G^\circ = -R T \ln K = -8,3145 \cdot 732,15 \cdot \ln 31,08 = -20920,83 \text{ J mol}^{-1}$$

Štandardnú entropiu disociácie dostaneme zo vzťahu pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu

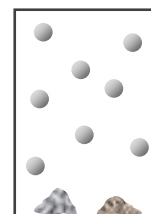
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$1 \text{ b} \quad \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{161000 + 20920,83}{732,15} = 248,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### Úloha 4 (3 body)

Obrázok znázorňuje rovnovážnu zmes tuhého  $\text{BaCO}_3$ , tuhého  $\text{BaO}$  a plynného  $\text{CO}_2$ , ktorá vznikla endotermickým rozkladom  $\text{BaCO}_3$ . Rovnovážna konštanta tejto reakcie závisí len od tlaku  $\text{CO}_2$ :

$$1 \text{ b} \quad K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{\text{BaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

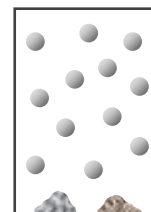


(a) Ak do sústavy pridáme  $\text{CO}_2$ , musí zreagovať s  $\text{BaO}$ , lebo rovnovážny tlak musí zostať rovnaký (jeho hodnota závisí len od

1 b teploty). Obrázok znázorňujúci rovnovážnu sústavu po pridaní ďalších štyroch molekúl  $\text{CO}_2$  bude teda rovnaký ako pred pridaním  $\text{CO}_2$ .

(b) Zvýšenie teploty bude podporovať rozklad  $\text{BaCO}_3$ . Rovnovážna konštanta bude mať vyššiu hodnotu a v sústave bude viac plynného  $\text{CO}_2$ .

1 b



# RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

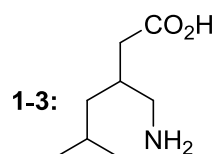
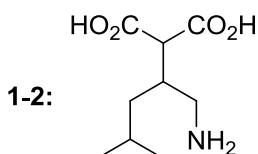
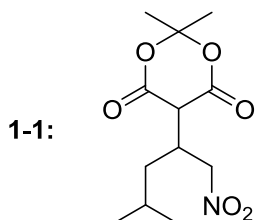
Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15  
Školské kolo

Radovan Šebesta a Michal Májek

Maximálne 17 bodov (b), resp. 85 pomocných bodov (pb)  
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah  
**b = pb × 0,20**

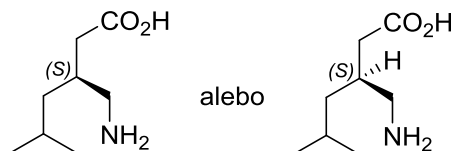
## Úloha 1 (10 pb)

6 pb 1.a) Za každú správnu štruktúru 2 pb.



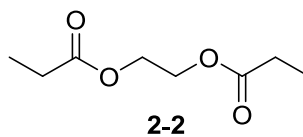
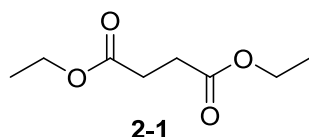
2 pb 1.b) kyselina 3-(aminometyl)-5-metylhexánová

2 pb 1.c)



## Úloha 2 (12 pb)

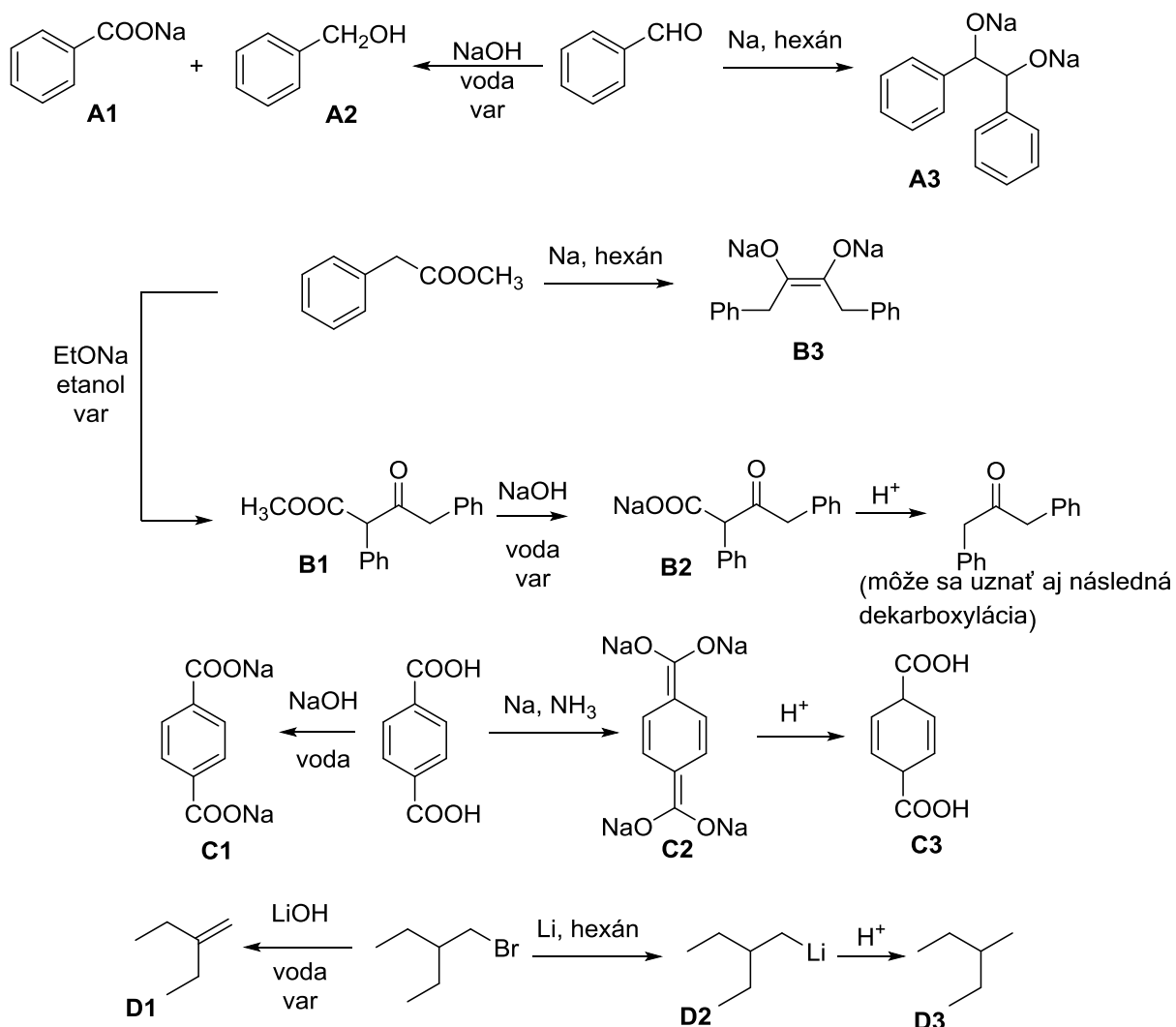
4 pb Za každú štruktúru 2 pb



8 pb Priradenie signálov, za každý správne priradený signál 1pb. **2-1:** IČ 1735 (CO);  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ : 1,25 (t, 6H, 2xCH<sub>3</sub>); 2,60 (s, 4H, CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CO); 4,15 (q, 4H, 2xO-CH<sub>2</sub>). **2-2:** IČ 1735 (CO);  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ : 1,20 (t, 6H, 2xCH<sub>3</sub>); 2,40 (q, 4H, 2xCH<sub>2</sub>-CO); 4,30 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O).

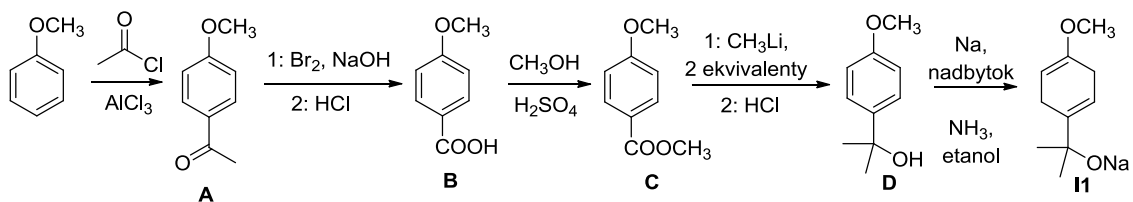
### Úloha 3 (26 pb)

26 pb      Za každú správnu štruktúru 2 pb.

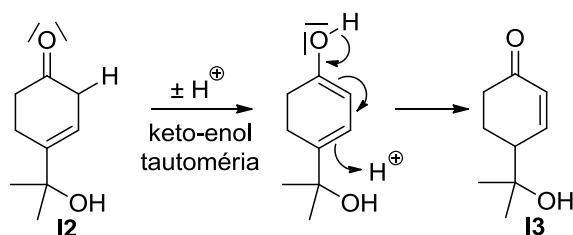


### Úloha 4 (23 pb)

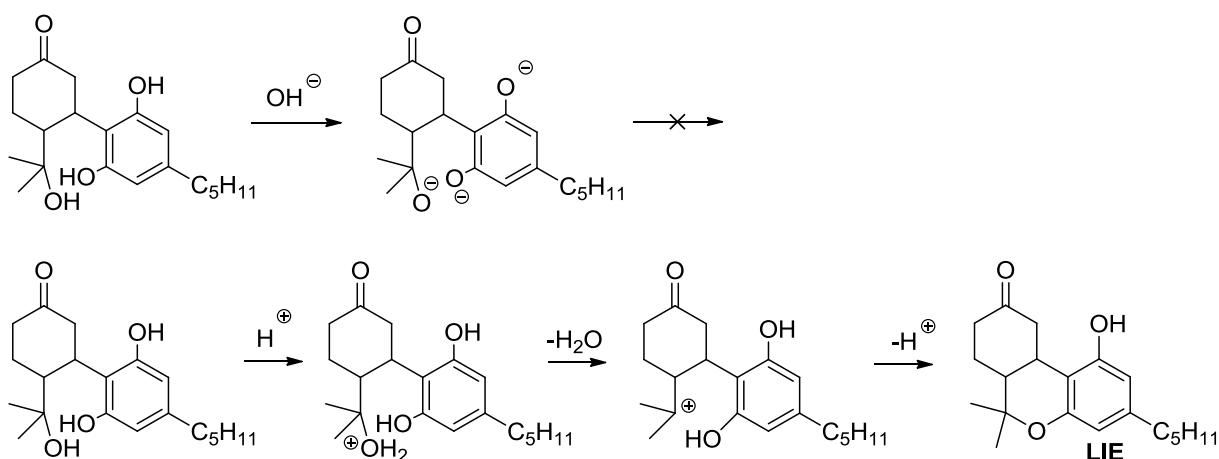
8 pb      4.a)      Za každý správny vzorec 2 pb.



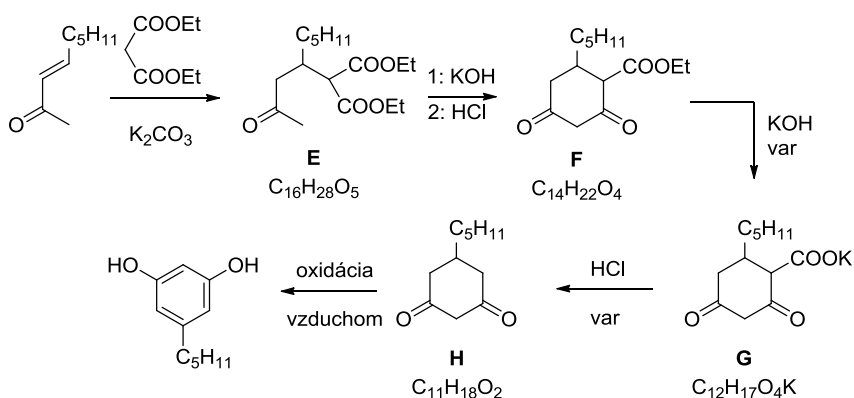
2 pb 4.b) Za správny návrh mechanizmu 2 pb.



5 pb 4.c) Za vysvetlenie 2 pb, za mechanizmus 3 pb. Katalyzátor KAT je minerálna kyselina. Ak by sme použili hydroxid, ten by deprotonoval oba hydroxylové kyslíky a znemožnil by akúkoľvek ďalšiu nukleofilnú substitúciu (odstupujúcou skupinou by muselo byť  $O_2^-$ ). Naopak, kyselina aktivuje hydroxylovú skupinu:

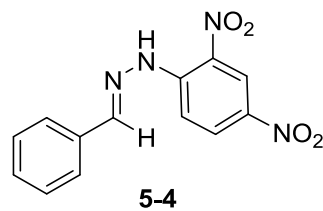
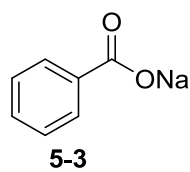
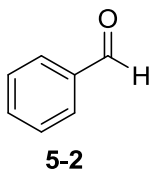
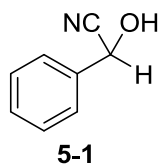


8 pb 4.d) Za každý správny vzorec 2 pb.

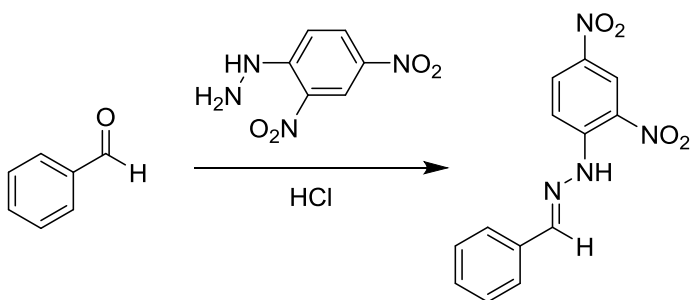
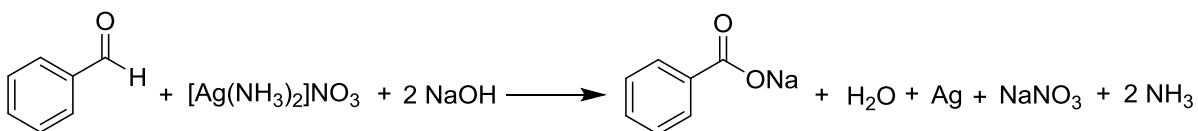
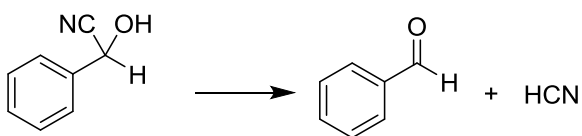


## Úloha 5 (14 pb)

8 pb 5.a) Za každý správny vzorec 2 pb.



6 pb 5.b) Za každú reakciu 2 pb. Anorganické produkty a stechiometria sa nevyžaduje.



## RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15  
Školské kolo

**Boris Lakatoš**

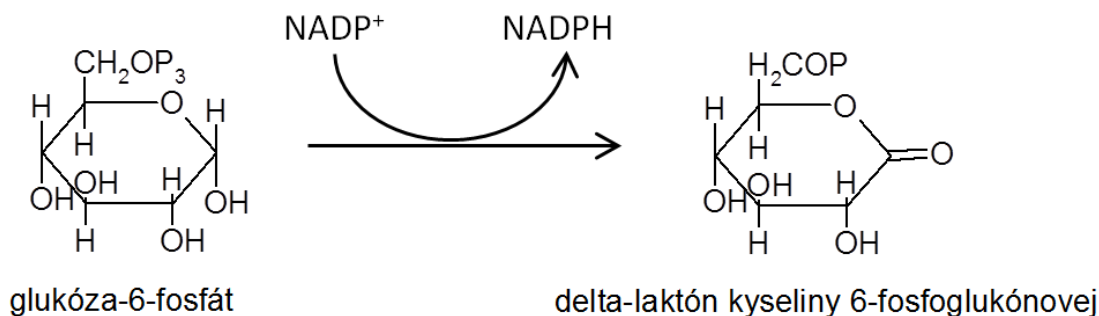
Maximálne 8 bodov (24 pb)

### Úloha 1 (3 b; 9 pb)

- a)  $K_M = k_{-1}/k_{+1} + k_{+2}/k_{+1} = 10^{-3} \text{ M}$  **3 pb**  
b)  $K_S = k_{-1}/k_{+1} = 10^{-3} \text{ M}$  **3 pb**  
c)  $V_{\max.} = k_2[E_t] = 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$  **3 pb**

### Úloha 2 (5 b; 15 pb)

- a1) **4 pb**



- a2) Pentózový alebo pentózofosfátový cyklus **2 pb**

- b)  $\text{NADP}^+$  pôsobí ako akceptor elektrónov **2 pb**  
 $\text{Mg}^{2+}$  dopĺňa aktívne miesto enzýmu o dvojitý pozitívny náboj a tým umožňuje potrebný mechanizmus katalýzy – zvyšuje aktivitu enzýmu **2 pb**

(Poznámka: V prípade odpovede, že oba sú koenzýmom reakcie prideliť len 1 pb)

- c)  $A = c \cdot \varepsilon \cdot l$  **1 pb**

$$0,61 = c \cdot 6,22 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

$$c_{(\text{G6P})} = \frac{0,61}{6,22 \cdot 10^3 \cdot 1} = \underline{\underline{98,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}} - \text{v reakčnej zmesi} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Pôvodná koncentrácia G6P je dvojnásobná kvôli prídavku 1 ml roztoku obsahujúceho  $\text{NADP}^+$  a  $\text{MgCl}_2$  teda **196,14  $\mu\text{mol/dm}^3$**  **2 pb**

---

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

**Recenzenti:** Mgr. Stanislav Kedžuch, PhD., Martin Lukačišin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., doc. RNDr. Marta Sališová, CSc., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

**Slovenská komisia chemickej olympiády**

**Vydal:** IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2014