SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória EF

Celoštátne kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Celoštátne kolo

Iveta Ondrejkovičová, Stanislav Kedžuch

Maximálne 15 bodov (b), pre seniorov 30 pomocných bodov (pb), počet bodov **b = 0,5 x pb**

Riešenie úlohy 1 (8 b) (JUNIOR, SENIOR)

a)

0,5 b Súčet molových zlomkov všetkých plynov v zmesi sa rovná 1.

0,5 b $x(SO_2) + x(SO_3) + x(O_2) + x(N_2) = 1$

0,5 b $x(N_2) = 1 – (x(SO_2) + x(SO_3) + x(O_2))$

0,5 b $x(N_2) = 1 – (0,505 + 0,112 + 0,255) = 1 – 0,872 =$ **0,128**

b) Celkové látkové množstvo všetkých plynov, ktoré sa nachádzajú v zásobníku vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho plynu.

0,5 b $n(\text{zmes}) = \dfrac{p(zmes)\,V(zmes)}{R\,T(zmes)}$

0,5 b $n(\text{zmes}) = \dfrac{142,5\ \text{kPa} \cdot 150,0\ \text{dm}^3}{8,3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot (273,15 + 138,0)\ \text{K}}$

0,5 b $n(\text{zmes}) = 6,253$ mol

0,5 b $n(SO_2) = n(\text{zmes})\ x(SO_2) = 6,253\ \text{mol} \cdot 0,505 = 3,158\ \text{mol} =$ **3,16 mol**

0,5 b $n(SO_3) = n(\text{zmes})\ x(SO_3) = 6,253\ \text{mol} \cdot 0,112 = 0,7003\ \text{mol} =$ **0,700 mol**

0,5 b $n(O_2) = n(\text{zmes})\ x(O_2) = 6,253\ \text{mol} \cdot 0,255 = 1,5945\ \text{mol} =$ **1,59 mol**

0,5 b $n(N_2) = n(\text{zmes})\ x(N_2) = 6,253\ \text{mol} \cdot 0,128 = 0,8004\ \text{mol} =$ **0,800 mol**

c) Hmotnosť plynnej zmesi m(zmes) je daná súčtom hmotností všetkých plynov v zmesi.

0,5 b $m(\text{zmes}) = m(SO_2) + m(SO_3) + m(O_2) + m(N_2)$

0,5 b $m(SO_2) = n(SO_2)\ M(SO_2) = 3,158\ \text{mol} \cdot 64,0648\ \text{g mol}^{-1} = 202,32$ g

0,5 b $m(SO_3) = n(SO_3)\ M(SO_3) = 0,7003\ \text{mol} \cdot 80,0642\ \text{g mol}^{-1} = 56,07$ g

0,5 b $m(O_2) = n(O_2)\ M(O_2) = 1,5945\ \text{mol} \cdot 31,9988\ \text{g mol}^{-1} = 51,02$ g

0,5 b $n(N_2) = n(N_2)\ M(N_2) = 0,8004\ \text{mol} \cdot 28,01348\ \text{g mol}^{-1} = 22,42$ g

0,5 b $m(\text{zmes}) = 202,32\ \text{g} + 56,07\ \text{g} + 51,02\ \text{g} + 22,42\ \text{g} = 331,83\ \text{g} =$ **332 g**

Riešenie úlohy 2 (7 b) (JUNIOR, SENIOR)

I.

1,5 b $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2\ NO_2(g)$ (rovnica 1)

Za správny zápis reaktantov a produktov 0,5 b, za koeficienty 0,5 b a za stavový zápis 0,5 b.

II.

Pri teplote 315 K sa bude v nádobe nachádzať:

- nerozložený dimér oxidu dusičitého N_2O_4:

1 b $n(N_2O_4)$ = 2/3 z 1,80 mol = 1,20 mol

1 b a oxid dusičitý NO_2 vzniknutý rozložením 1/3 z 1,80 mol N_2O_4, t.j. rozložením 0,60 mol N_2O_4.

1 b Z rovnice 1 vyplýva, že rozkladom 1 mol N_2O_4 vzniknú 2 mol NO_2. V nádobe sa bude nachádzať $n(NO_2) = 2 \cdot 0{,}60$ mol = 1,20 mol.

Celkové látkové množstvo plynu v nádobe:

1 b $n = n(N_2O_4) + n(NO_2)$ = 1,20 mol + 1,20 mol = 2,40 mol

0,5 b $p = \dfrac{n\,R\,T}{V}$

0,5 b $p = \dfrac{2{,}40\ \text{mol} \cdot 8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 315\ \text{K}}{50{,}0\ \text{dm}^3}$

0,5 b p = 125,7 kPa = **126 kPa**

Výsledný tlak v nádobe bude 126 kPa.

Riešenie úlohy 3 (7 b) (SENIOR)

a)

Mólovú hmotnosť halogénu vypočítame zo vzťahu:

2b

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad \Rightarrow pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT$$

$$\Rightarrow M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2{,}56\text{k g m}^{-3} \cdot 8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 333{,}15\ \text{K}}{100\,000\ \text{Pa}} = 0{,}071\ \text{kg mol}^{-1} = 71\ \text{g mol}^{-1}$$

Mólová hmotnosť neznámeho prvku X:

1b $M(X) = \frac{M(X_2)}{2} = 35{,}5\ \text{g mol}^{-1}$,

z toho vyplýva, že neznámym prvkom je **chlór Cl**

b)

2b $2\ KMnO_4 + 16\ HCl \rightarrow 2\ KCl + 2\ MnCl_2 + 5\ Cl_2 + 8\ H_2O$

c)

Látkové množstvo chlóru je

$$n(Cl_2) = \frac{m(Cl_2)}{M(Cl_2)} = \frac{14{,}2\ \text{g}}{71\text{g mol}^{-1}} = 0{,}20\ \text{mol}$$

$$n(KMnO_4) = \frac{2}{5} n(Cl_2) = 0{,}08\ \text{mol}$$

2b $m(KMnO_4) = 12{,}6\ \text{g}$

Hmotnosť použitého manganistanu draselného je **12,6 g**.

Riešenie úlohy 4 (8 b) (SENIOR)

a) Látkové množstvo vzniknutého vodíka vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho plynu:

2b $pV = nRT \quad \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{200000\ \text{Pa} \cdot 0{,}008\ \text{m}^3}{8{,}314\text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 1073{,}15\ \text{K}} = 0{,}179\ \text{mol}$

Z reakcie $4\ OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O$ vyplýva, že na vznik jednej molekuly kyslíka zreagujú 4 XOH.

2b $n(XOH) = 4n(O_2) = 0{,}717\ \text{mol}$

Mólová hmotnosť hydroxidu:

1b $M(XOH) = \frac{m(XOH)}{n(XOH)} = \frac{17{,}2\ \text{g}}{0{,}717\ \text{mol}} = 24\ \text{g mol}^{-1}$

1b $M(X) = M(XOH) - M(OH) = 7\text{g mol}^{-1}$

Z výpočtu vyplýva, že neznámym kovom je **lítium Li.**

b)

1b $4\ LiOH \rightarrow \xrightarrow{\text{elektrolýza}} 4\ Li + O_2 + 2\ H_2O$

c)

1b $2\ Li + 2\ H_2O \rightarrow 2\ LiOH + H_2$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 51. ročník – školský rok 2014/2015

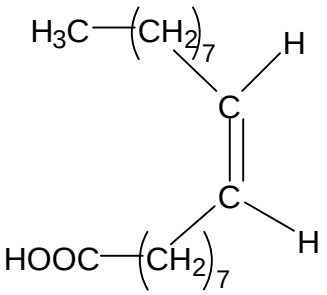
Celoštátne kolo

Alena Dolanská

Maximálne 10 bodov (b), resp. 25 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah: **b = (pb) × 0,4**

Riešenie úlohy 1 (10 pb)

2 pb a) 1 pb za správny vzorec, 1 pb za správne zakreslenie stereoizomérie

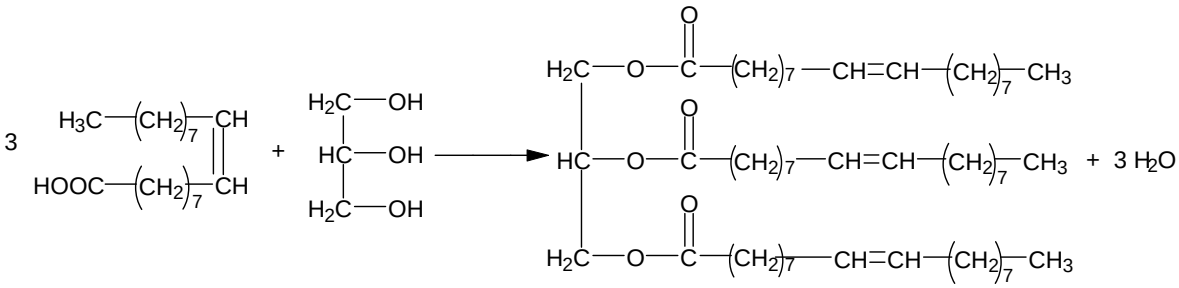


1 pb b) Kyselina elaidová

2 pb c) Po 1 pb za správny produkt

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow{KMnO_4}$$
$$\rightarrow HOOC-(CH_2)_7-COOH + CH_3-(CH_2)_7-COOH$$

5 pb d)



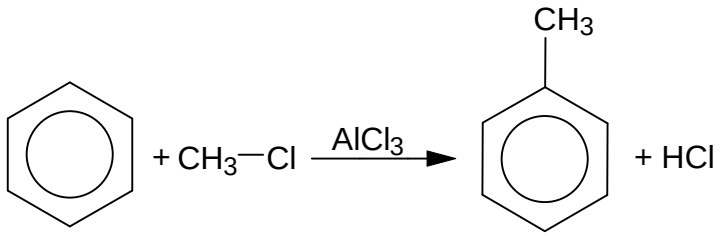
1 pb 1 pb 1 pb

1 pb za vyčíslenie rovnice

1 pb za odpoveď, že je to esterifikácia.

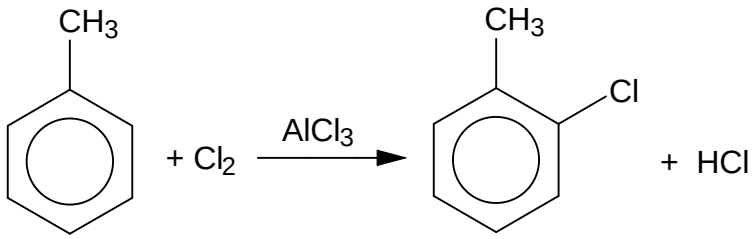
Riešenie úlohy 2 (15 pb)

Po 1 pb za každú látku zúčastňujúcu sa reakcie – spolu 11 pb a 4 pb za pomenovanie medziproduktov a produktov (každý za 1 pb).



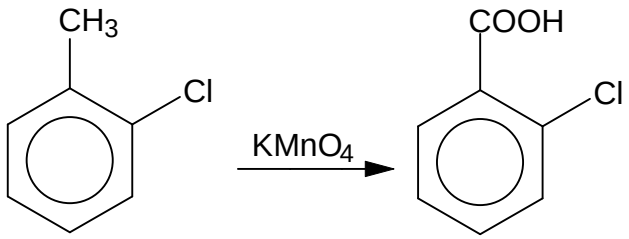
Produkty: Toluén (metylbenzén)

Chlorovodík (kys. chlorovodíková)



Produkty: 2-chlórtoluén

Chlorovodík (kys. chlorovodíková) – rovnaký produkt ako v predchádzajúcej reakcii, body sa za pomenovanie nepridelujú



Produkt: Kyselina 2-chlórbenzoová (o-chlórbenzoová)

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Celoštátne kolo

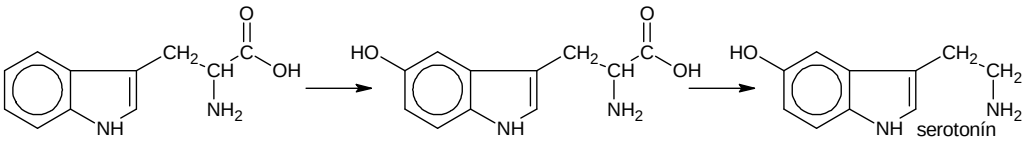
Miloslav Melník

Maximálne 15 bodov (b), resp. 30 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah: **b = (pb) × 0,500**

Riešenie úlohy 1 (16 pb) (JUNIOR)

2 pb **1.1** Východiskovou aminokyselinou na tvorbu melatonínu je tryptofán – Trp.

3 pb **1.2** Tryptofán sa najprv hydroxyluje na 5-hydroxytryptofán a po odstránení oxidu uhličitého z neho vzniká 5-hydroxytryptamín s triviálnym názvom serotonín.



2 pb **1.3** Biogénne amíny vznikajú dekarboxyláciou príslušných aminokyselín.

1.4 Údaje potrebné na určenie počtu vajíčok sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:

esenciálna aminokyselina (*AK*)	**Ile**	**Leu**	**Lys**	**Met**	**Phe**	**Thr**	**Trp**	**Val**
obsah *AK* v zemiakoch (mg *AK* v 1 g)	1,0	1,5	1,5	0,7	2,0	0,9	0,4	1,4
600 g zemiakov obsahuje (mg *AK*)	600	900	900	420	1200	540	240	840
odporúčaný minimálny denný príjem (mg *AK* na 1 kg hmotnosti)	19	42	38	19	33	20	5	24
odporúčaný minimálny denný príjem (mg *AK* na 60 kg hmotnosti)	1140	2520	2280	1140	1980	1200	300	1440
chýbajúce množstvo *AK*, kt. budú doplnené vajíčkami (mg *AK*)	540	1620	1380	720	780	660	60	600
obsah *AK* vo vajíčku (mg *AK* v 1 ks)	343	505	445	342	591	302	76	384
potrebný počet vajíčok	**1,6**	**3,2**	**3,1**	**2,1**	**1,3**	**2,2**	**0,8**	**1,6**
potrebný počet celých vajíčok	**2**	**4**	**4**	**3**	**2**	**3**	**1**	**2**

Príklad výpočtov pre Ile:

1 pb Pri príprave omelety sme použili 600 g zemiakov, preto obsah Ile v danom množstve je

$$600\ g \times 1{,}0\ mg\ g^{-1} = 600\ mg.$$

1 pb Pri telesnej hmotnosti 60 kg potrebujeme denne prijať minimálne

$$60\ kg \times 19\ mg\ kg^{-1} = 1140\ mg.$$

1 pb Zemiaky poskytnú 600 mg izoleucínu, preto na pokrytie minimálnej dávky potrebujeme (vo forme vajíčok) ešte prijať

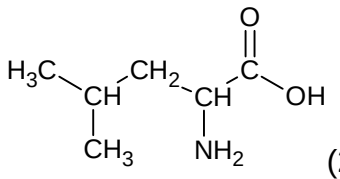
$$1140\ mg - 600\ mg = 540\ mg.$$

1 pb Jedno vajíčko obsahuje 343 mg Ile, preto na pokrytie chýbajúceho množstva potrebujeme

$$540\ mg / 343\ mg = 1{,}6 \approx 2\ vajíčka.$$

2 pb Hodnoty počtu vajíčok zaokrúhľujeme nahor, aby bola splnená požiadavka minimálneho denného prísunu esenciálnych aminokyselín. Z toho dôvodu je **minimálny počet vajíčok** potrebných na prípravu omelety (a zabezpečenie príjmu aminokyselín) **4** – v recepte na omeletu sa používa 5 až 6 vajíčok.

3 pb **1.5** Keďže vajíčka majú pokryť minimálny denný príjem všetkých esenciálnych aminokyselín, je limitujúcou aminokyselinou v tomto prípade leucín (1 pb) (3,2 vajíčok ≈ 4 vajíčka):



(2 pb)

Riešenie úlohy 2 (14 pb) (JUNIOR, SENIOR)

2.1 Zo zadania vyplýva, že peptid A a peptid B sú navzájom spojené disulfidovou väzbou medzi Cys.

Peptid A

a) Peptid A je hexapeptid a uvoľnený amoniak pri hydrolýze naznačuje, že v reťazci je miesto kyseliny glutámovej glutamín (amidy kyselín pri hydrolýze v kyslom prostredí uvoľňujú amoniak).

b) Karboxypeptidáza A odštiepuje z voľného C-konca peptidu všetky aminokyseliny okrem Arg, Lys a Pro za predpokladu, že predposlednou aminokyselinou nie je prolín. C-koncovou aminokyselinou je izoleucín.

c) Edmanova metóda sa používa na stanovenie N-koncovej aminokyseliny. Prvou aminokyselinou v reťazci je glycín.

d) Trypsín štiepi peptidový reťazec na C-strane lyzínu a arginínu (nesmie za nimi nasledovať prolín). Z analýzy prvého reťazca vyplýva, že na začiatku je Gly (bod **c**) a na konci Arg, druhý reťazec obsahuje koncový Ile (bod **b**) a predposledný Gln (nie Glu – uvoľnil sa amoniak).

Výsledná primárna štruktúra hexapeptidu (na základe údajov sa nedá určiť poradie Ala a Cys):

2 pb Gly-(Ala, Cys)-Arg-Gln-Ile

Peptid B

a) Časť peptidu B je tetrapeptid. Štruktúra druhej časti peptidu B (hexapeptid) je známa. Celkovo je peptid B dekapeptidom.

b) Karboxypeptidáza A odštiepuje z voľného C-konca peptidu všetky aminokyseliny okrem Arg, Lys a Pro za predpokladu, že predposlednou aminokyselinou nie je prolín. C-koncovou aminokyselinou je valín.

c) Chymotrypsín štiepi peptidový reťazec na C-strane fenylalanínu, tyrozínu a tryptofánu (nesmie za nimi nasledovať prolín). Z analýzy vyplýva, že na konci reťazca je Val, pred ktorým je Phe (a Cys a Thr).

d) Edmanova metóda sa používa na stanovenie N-koncovej aminokyseliny. Prvou aminokyselinou v reťazci je Thr.

Výsledná primárna štruktúra tetrapeptidu:

2 pb Thr-Cys-Phe-Val

Porovnaním tetrapeptidu a hexapeptidu so známou štruktúrou (prekrývajú sa Phe-Val) dostaneme výslednú primárnu štruktúru peptidu B:

1 pb Thr-Cys-Phe-Val-Ile-Gly-Gly-Ala

Spojením peptidu A s peptidom B disulfidovou väzbou dostaneme štruktúru analyzovaného peptidu (Ala a Cys v reťazci A môžu byť prehodené):

```
Gly-(Ala, Cys)-Arg-Gln-Ile
            |
            S
            |
            S
            |
      Thr-Cys-Phe-Val-Ile-Gly-Gly-Ala
```

3 pb

Ak namiesto Gln bude Glu strhnúť 1 pb, ak nebude vytvorená disulfidová väzba strhnúť 2 pb.

1 pb **2.2** Alkylácia voľných –SH skupín cysteínu zabraňuje ich spätnej oxidácii a opätovnému vytvoreniu disulfidovej väzby.

2 pb **2.3** Endopeptidázy štiepia peptidové väzby vo vnútri reťazca, preto to nemôžu byť karboxypeptidázy. Do úvahy prichádza:

trypsín (štiepi peptidový reťazec na C-strane lyzínu a arginínu – nesmie za nimi nasledovať prolín) a uvoľnenou aminokyselinou je **arginín**; výsledok pôsobenia trypsínom je

... –Ser-Arg

Arg

Ala-Gln-Asp-Phe-Val-Gln-Trp-Leu-Met-Asn-Thr;

pepsín (štiepi peptidový reťazec na N-strane leucínu, fenylalanínu, tryptofánu a tyrozínu – pred nimi nesmie byť prolín) a uvoľnenou aminokyselinou je **tryptofán**; výsledok pôsobenia pepsínom je

... –Ser-Arg-Arg-Ala-Gln-Asp

Phe-Val-Gln

Trp

Leu-Met-Asn-Thr.

1 pb **2.4** Karboxypeptidáza B odštiepuje z voľného C-konca peptidu len zásadité aminokyseliny arginín (Arg) a lyzín (Lys) za predpokladu, že predposlednou aminokyselinou nie je prolín. Preto karboxypeptidáza B nebude uvoľňovať z C-konca žiadnu aminokyselinu.

2 pb **2.5** Pôsobením brómkyánu na peptidový reťazec dôjde k jeho rozštiepenie na C-strane metionínu, čím vznikne peptidyl-homoserínlaktón. Jeho úplnou hydrolýzou dostaneme zmes aminokyselín, pričom namiesto metionínu (1 pb) (ktorý zreagoval) bude v reakčnej zmesi homoserín (1 pb).

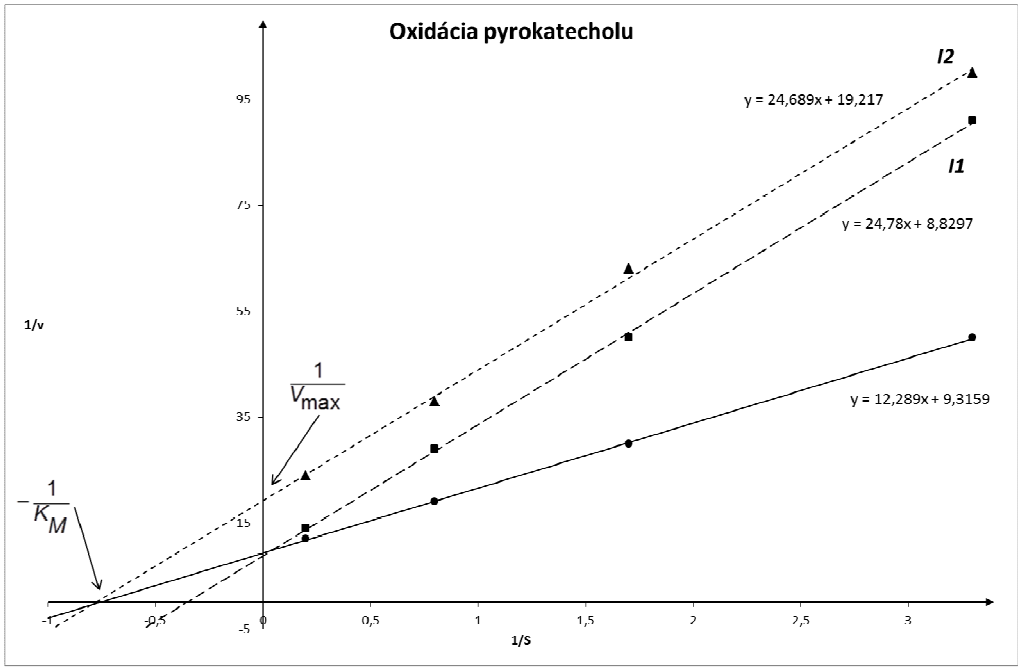
Riešenie úlohy 3 (16 pb) (SENIOR)

1 pb **3.1** Doplnené údaje v tabuľke:

Č. m.	c(PKC) [mmol dm^{-3}]	$\frac{1}{c(\text{PKC})}$	A	$\frac{1}{A}$	A(I1)	$\frac{1}{A(\text{I1})}$	A(I2)	$\frac{1}{A(\text{I2})}$
1.	0,303	3,3	0,020	50	0,011	91	0,010	100
2.	0,588	1,7	0,033	30	0,020	50	0,016	63
3.	1,250	0,8	0,053	19	0,034	29	0,026	38
4.	5,000	0,2	0,083	12	0,071	14	0,042	24
PKC = pyrokatechol; **I1** = kys. *p*-hydroxybenzoová; **I2** = fenyltiomočovina								

Zaokrúhľovanie údajov v tabuľke je kvôli zjednodušeniu zapisovania údajov na milimetrový papier (aj keď zaokrúhlenie nebude správne z hľadiska počtu platných číslic).

2 pb **3.2** Grafické znázornenie nameraných hodnôt:



Označenie osí 1 pb, zostrojenie priamok 3 pb.

Poznámka:

Správne výsledky budú uvádzané ako rozsah hodnôt kvôli nepresnosti pri odčítaní údajov z milimetrového papiera. V zátvorke za rozsahom bude uvedená hodnota získaná spracovaním nameraných údajov lineárnou regresiou.

3.3 Určenie hodnoty K_M (mmol dm^{-3}):

2 pb <u>Bez prítomnosti inhibítora</u>

1. z grafu

Priesečník priamky s osou x vytína na osi x úsek zodpovedajúci hodnote $-\frac{1}{K_M}$, z ktorej vypočítame hodnotu K_M.

2. z rovnice priamky (spracovanie údajov kalkulačkou)

Ak si označíme $x = \frac{1}{[S]}$ a $y = \frac{1}{v}$, potom upravená rovnica má tvar

$$y = \frac{K_M}{V_{\max}} \cdot x + \frac{1}{V_{\max}}.$$

Rovnica priamky pre oxidáciu PKC bez prítomnosti inhibítora:

y = 12,289x + 9,3159

Ak $\frac{1}{V_{\max}} = 9{,}3159$, potom V_{max} = 0,10734.

Ak $\frac{K_M}{V_{\max}} = 12{,}289$, potom $K_M = 12{,}289 \times V_{\max} = 12{,}289 \times 0{,}10734 = 1{,}3$.

Pre oxidácii pyrokatecholu bez prítomnosti inhibítora má Michaelisova konštanta hodnotu (2 pb)

K_M = 1,2 – 1,4 mmol dm^{-3} (1,3 mmol dm^{-3}).

2 pb <u>V prítomnosti kyseliny *p*-hydroxybenzoovej (***I1***)</u>

1. z grafu

Priesečník priamky s osou x vytína na osi x úsek zodpovedajúci hodnote $-\frac{1}{K_M}$, z ktorej vypočítame hodnotu K_M.

2. z rovnice priamky (spracovanie údajov kalkulačkou)

Rovnica priamky pre oxidáciu PKC v prítomnosti inhibítora ***I1***:

y = 24,78x + 8,8297

Ak $\frac{1}{V_{\max}} = 8{,}8297$, potom V_{max} = 0,11325.

Ak $\frac{K_M}{V_{\max}} = 24{,}78$, potom $K_M = 24{,}78 \times V_{\max} = 24{,}78 \times 0{,}11325 = 2{,}8$.

Pre oxidácii pyrokatecholu prítomnosti inhibítora kyseliny *p*-hydroxybenzoovej (***I1***) má Michaelisova konštanta hodnotu (2 pb)
K_M = 2,6 – 3,0 mmol dm^{-3} (2,8 mmol dm^{-3}).

2 pb <u>V prítomnosti fenyltiomočoviny (***I2***)</u>

1. z grafu

Priesečník priamky s osou x vytína na osi x úsek zodpovedajúci hodnote $-\frac{1}{K_M}$, z ktorej vypočítame hodnotu K_M.

2. z rovnice priamky (spracovanie údajov kalkulačkou)

Rovnica priamky pre oxidáciu PKC v prítomnosti inhibítora ***I2***:

y = 24,689x + 19,217

Ak $\frac{1}{V_{\max}} = 19{,}217$, potom V_{max} = 0,052037.

Ak $\frac{K_M}{V_{\max}} = 24{,}689$, potom $K_M = 24{,}689 \times V_{\max} = 24{,}689 \times 0{,}052037 = 1{,}3$.

Pre oxidácii pyrokatecholu prítomnosti inhibítora fenyltiomočoviny (***I2***) má Michaelisova konštanta hodnotu (2 pb)
K_M = 1,2 – 1,4 mmol dm^{-3} (1,3 mmol dm^{-3}).

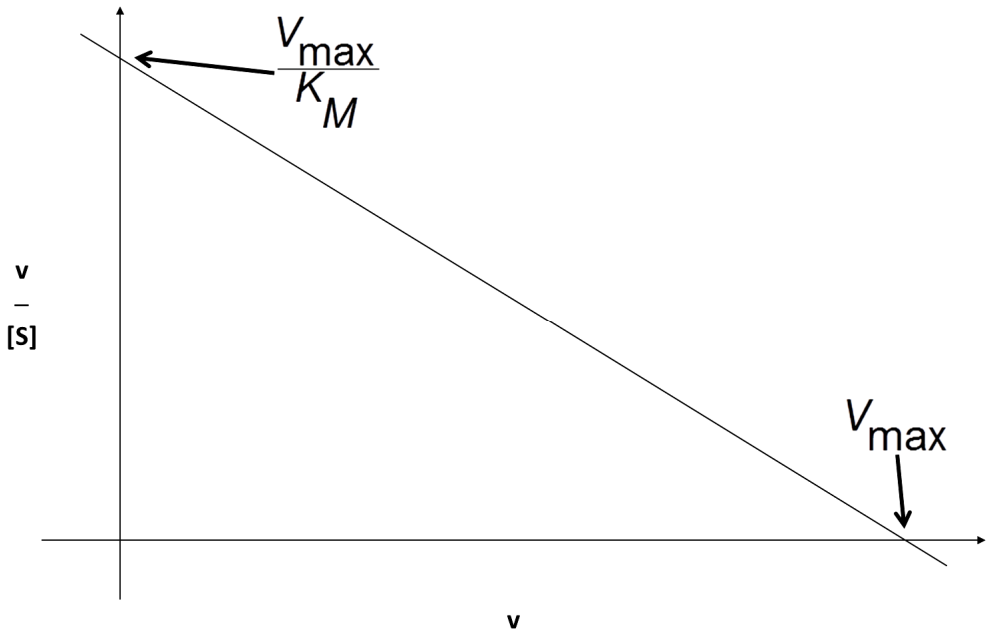
2 pb **3.4** Pri kompetitívnej inhibícii substrát aj inhibítor súťažia o aktívne centrum enzýmu, preto prítomnosť inhibítora ovplyvňuje afinitu enzýmu k substrátu (mení hodnotu K_M), ale neovplyvňuje maximálnu rýchlosť reakcie. V grafickom znázornení podľa Lineweavera a Burka pretínajú priamky os y v tom istom bode (nemení sa V_{max}), ale majú iný sklon (priesečník s osou x nie je rovnaký – iná hodnota K_M) (1 pb). Rovnaká hodnota V_{max} a rozdielna hodnota K_M (1 pb) oproti reakcii bez inhibítora je pri použití kyseliny *p*-hydroxybenzoovej (***I1***) (1 pb).

2 pb Pri nekompetitívnej inhibícii substrát aj inhibítor nesúťažia o aktívne centrum enzýmu, preto prítomnosť inhibítora neovplyvňuje afinitu enzýmu k substrátu (nemení hodnotu K_M), ale ovplyvňuje maximálnu rýchlosť reakcie. V grafickom znázornení podľa Lineweavera a Burka

majú priamky iný sklon (priesečník s osou y nie je rovnaký – iná hodnota V_{max}), ale pretínajú os x v tom istom bode (rovnaká hodnota K_M) (1 pb). Rozdielna hodnota V_{max} a rovnaká hodnota K_M (1 pb) oproti reakcii bez inhibítora je pri použití kyseliny fenyltiomočoviny (***I2***) (1 pb).

1 pb **3.5** $v = \frac{V_{max} \times [S]}{K_M + [S]}$

2 pb **3.6** Grafické znázornenie upravenej kinetickej rovnice (Eadie, Hofstee):



RIEŠENIE ÚLOH Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória **EF** –51. ročník – školský rok 2014/2015

Celoštátne kolo

Elena Kulichová

Maximálne 60 bodov Doba riešenia 270 minút

Úlohy z analytickej praxe riešia žiaci v dvoch etapách: samostatne riešia laboratórnu časť (270 minút). Zadania doplnkových teoretických úloh (45 minút) dostanú a riešia spolu s ostatnými teoretickými úlohami. Hodnotenie úloh z analytickej praxe sa potom skladá z nasledujúcich zložiek:

Maxmálny počet bodov	**Časť riešenia**
5 b	Hodnotenie všeobecných zručností a laboratórnej techniky: 2 b dodržanie zásad bezpečnosti a hygieny práce v laboratóriu 3 b laboratórna technika (príprava roztokov, úprava vzoriek, technika titrácie, práca s kolónou a fotometrom)
30 b	Riešenie úloh v odpoveďovom hárku I, v ktorom sa zohľadní: - vykonanie základných operácií, - správnosť výpočtov, - znalosť chemických dejov a pod. Body sa pridelia podľa autorského riešenia úloh.
15 b	Presnosť stanovenia: 7,5 b Presnosť stanovenia koncentrácie odmerného roztoku hydroxidu sodného počet bodov = 7,5 – 0,5 x % odchýlky stanovenia 7,5 b Presnosť stanovenia látkového množstva uvoľnenej kyseliny počet bodov = 7,5 – 0,5 x % odchýlky stanovenia
10 b	Riešenie doplnkových úloh v odpoveďovom hárku II:
60 b	**Spolu**

Autorské riešenie úloh odpoveďového hárku I

Štartovné číslo súťažiaceho:			
Celkový počet pridelených bodov:		Podpis hodnotiteľov:	

Úloha 1.1	**1 b**	Zvolená koncentrácia roztoku kyseliny šťaveľovej by sa mala pohybovať v intervale od 0,05 do 0,1 mol dm^{-3}	c_{ST} =0,05 mol dm^{-3}
	0,5 b	Výpočet hmotnosti dihydrátu kyseliny šťaveľovej: $m_{ST1} = V_{ST1} \times c_{ST1} \times M_{ST1}$ $m_{ST} = 0{,}1\,\mathrm{dm}^3 \times 0{,}05\ \mathrm{mol\ dm}^{-3} \times 126{,}07\,\mathrm{g\ mol}^{-1} = 0{,}63035\ \mathrm{g}$	
Úloha 1.2	**2 b**	Výpočet hmotnosti nonahydrátu dusičnanu chromitého: $m_{Cr} = V_{Cr} \times c_m(M_{Cr})$ $m_{Cr} = 50\ \mathrm{cm}^3 \times 3{,}0\ \mathrm{mg\ cm}^{-3} = 150\ \mathrm{mg} = 0{,}15\ \mathrm{g}$ $w_{Cr} = \frac{\mathrm{M(Cr)}}{\mathrm{M(Cr(NO_3)_3.9H_2O)}}$ po dosadení $w_{Cr} = \frac{52{,}00\,\mathrm{g\,mol}^{-1}}{400{,}18\,\mathrm{g\,mol}^{-1}} = 0{,}1299$ $m\,(\mathrm{Cr(NO_3)_3.9\,H_2O}) = \frac{m_{Cr}}{w_{Cr}}$ $m(\mathrm{Cr(NO_3)_3.9\,H_2O}) = \frac{0{,}15\ \mathrm{g}}{0{,}1299} = 1{,}1547\ \mathrm{g}$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky správneho a numericky správneho výpočtu	
Úloha 2		Hmotnosť kyseliny šťaveľovej, použitá na prípravu štandardného roztoku:	m_{ST1} =

Úloha 2	**1 b**	Rovnice, ktoré vystihujú chemické deje pri stanovení presnej koncentrácie NaOH:
		$H_2C_2O_4 + CaCl_2 \Rightarrow CaC_2O_4 + 2\ HCl$ **$HCl + NaOH \Rightarrow NaCl + H_2O$**
	3 b	Spotreba odmerného roztoku na štandardizáciu:
	0,5 b	Výpočet aritmetického priemeru V_{ODM} . Body za výpočet priemeru sa pridelia v prípade, že sa použijú aspoň tri experimentálne hodnoty so vzájomnou odchýlkou menšou ako 0,2 cm^3.
	1 b	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku : Koncentráciu odmerného roztoku môže súťažiaci počítať v niekoľkých krokoch, alebo použiť sumárny vzorec: $c_{ODM} = \frac{2 \times m_{ST1}}{M_{ST} \times V_{ODM}} \times 0{,}1$
Úloha 4.1	**0,5 b**	Rovnica vystihujúca iónovú výmenu pre chromité ióny:
		$3\ Kat\text{-}SO_3H + Cr^{3+} \leftrightarrow (Kat\text{-}SO_3)_3Cr + 3\ H^+$
	0,5 b	Rovnica vystihujúca iónovú výmenu pre vápenaté ióny:
		$2\ Kat\text{-}SO_3H + Ca^{2+} \leftrightarrow (Kat\text{-}SO_3)_2Ca + 2\ H^+$
	0,5 b	Vzhľad chromatografického stĺpca po ukončení výmeny
		Časť stĺpca, na ktorej došlo k iónovej výmene zmenila sfarbenie

Úloha 4.4	**3 b**	Spotreba odmerného roztoku na stanovenie látkového množstva H^+ iónov		
	0,5 b	Výpočet priemeru Body za výpočet priemeru sa pridelia v prípade, že sa použijú aspoň tri experimentálne hodnoty so vzájomnou odchýlkou menšou ako 0,2 cm^3.		
Úloha 4.5	**1 b**	Výpočet látkového množstva H^+ iónov, ktoré sa z katexu uvoľnili		
		$n(H^+) = n(NaOH) = c_{ODM} \times V_{PRIEM}$ x 5		
	0,5 b	Prepočet látkového množstva H^+ iónov na celý objem vzorky:		
		$n_C(H^+) = n_C(H^+) \times 5 = c_{ODM} \times V_{PRIEM} \times 5$		
Úloha 5.1		Hmotnosť nonahydrátu dusičnanu chromitého, ktorý sa použil na prípravu štandardného roztoku	m_{ST2} =	
	1 b	Výpočet skutočnej molárnej koncentrácie štandardného roztoku ***c* (Cr^{3+}):** $c(Cr^{3+}) = \frac{m_{ST2}}{M_{ST2} \times 0{,}050}$		
Úloha 5.2	**1 b**	Vytvorenie korektnej stupnice pre kolorimetrický odhad	Potvrdenie dozoru	
Úloha 5.3	**1 b**	Príklad výpočtu koncentrácie zriedených štandardných roztokov pre skúmavku č. 4 (pipetované 4 cm^3 štandardného roztoku) $c_4 = \frac{0{,}004 \times c(Cr^{3+})}{0{,}01}$		

	1 b	Tabuľka koncentrácií roztokov kolorimetrickej stupnice							
		objem, cm^3	1	2	3	4	5	6	8
		koncentrácia mol dm^{-3}							
		Body sa pridelia za korektné údaje v tabuľke							

Úloha 5.4	**0,5 b**	Odhad koncentrácie chromitej soli v upravenej vzorke	$c(odhad)$ =
Úloha 5.5	**0,5 b**	Výpočet koncentrácie chromitej soli v zásobnom roztoku vzorky	
		$c(vz) = \frac{0{,}01 \times c(odhad)}{0{,}005}$	
Úloha 6.1	**1 b**	Výpočet skutočnej koncentrácie roztokov použitých na stanovenie molárneho absorpčného koeficienta: Pre objem 5 cm^3: $c_5 = \frac{0{,}005 \times c(Cr^{3+})}{0{,}05}$ Pre objem 10 cm^3: $c_{10} = \frac{0{,}010 \times c(Cr^{3+})}{0{,}05}$	
Úloha 6.2	**0,5 b**	Hodnota rezonančnej vlnovej dĺžky odčítaná z grafu: Body sa pridelia v prípade, že sa určená vlnová dĺžka nelíši o viac ako 10 nm	**λ_{REZ} = 570 nm**

Úloha 6.3	**2 b**	pipetovaný objem štandardného roztoku, cm^3	**5**	**10**
		c (Cr^{3+}):		
		A_5		
		A_{10}		
		A (priem)		

		Body sa pridelia za úplne a korektne vyplnenú tabuľku
Úloha 6.4		Hrúbka kyvety použitej na meranie: l =
	1 b	Výpočet hodnoty molárneho absorpčného koeficienta: Pre výpočet možno použiť vzťah: $\varepsilon = \frac{A_{10} - A_5}{(c_{10} - c_{15}) \times l}$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky správneho a numericky správneho výpočtu
Úloha 7.1	**0,5 b**	Výpočet objemu zásobného roztoku vápenatej soli na prípravu porovnávacieho roztoku: $V_{ZAS} = \frac{0{,}03\ \text{mol dm}^{-3} \times 0{,}1\ \text{dm}^3}{1\ \text{mol dm}^{-3}} = 0{,}003\ \text{dm}^3$
Úloha 7.2	**1 b**	Namerané hodnoty absorbancie vzorky: [ ] [ ] [ ] [ ] Výpočet priemeru $\boldsymbol{A}_{\mathbf{VZ}}$
Úloha 7.3	**1 b**	Výpočet koncentrácie chromitých iónov v zriedenom roztoku vzorky: $c_{ZR}(Cr^{3+}) = \frac{A_{VZ}}{\varepsilon \times l}$
Úloha 8.1	**1 b**	Výpočet celkovej hmotnosti chromitých iónov vo vzorke: Látkové množstvo chromitých iónov v celom objeme vzorky: $n_c(Cr^{3+}) = \frac{c_{ZR}(Cr^{3+}) \times 0{,}05}{0{,}01} \times 0{,}05$ hmotnosť $m_c(Cr^{3+}) = n_c(Cr^{3+}) \times M(Cr^{3+}) = \frac{c_{ZR}(Cr^{3+}) \times 0{,}05}{0{,}01} \times 0{,}05 \times M(Cr^{3+})$ (výsledok vyjde v gramoch)
Úloha 8.2	**1,5**	Výpočet hmotnosti vápenatých iónov vo vzorke: $n(Ca^{2+}) = \frac{n_C(H^+) - 3 \times n_C(Cr^{3+})}{2}$ $m(Ca^{2+}) = n_C(Ca^{2+}) \times M(Ca^{2+}) = \frac{n_C(H^+) - 3 \times n_C(Cr^{3+})}{2} \times M(Ca^{2+})$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky správneho a numericky správneho výpočtu

RIEŠENIE A HODNOTENIE DOPLNKOVÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ PRAXE

Chemická olympiáda – kategória **EF** –51. ročník – školský rok 2014/2015

Celoštátne kolo

Elena Kulichová

Maximálne 10 bodov

Body za doplnkové úlohy z praxe sa pridelia na základe vzorového riešenia. V prípade úloh, kde možno uplatniť viac postupov výpočtu sa body pridelia za každé logicky a numericky správne riešenie.

Štartovné číslo súťažiaceho:		
Celkový počet pridelených bodov:	Podpisy hodnotiteľov:	
Úloha 1.1	Reakcia iónovej výmeny pre octan zinočnatý: $2\ KatSO_3H + Zn(CH_3COO)_2 \leftrightarrow (KatSO_3)_2Zn + 2\ CH_3COOH$	0,5 b
	Zvolené indikátory: fenolftaleín, tymolftaleín	1 b
Úloha 1.2	Reakcia iónovej výmeny pre chlorid zinočnatý $2\ KatSO_3H + ZnCl_2 \leftrightarrow (KatSO_3)_2Zn + 2\ HCl$	0,5 b
	Zvolené indikátory: metylčerveň, brómtymolová modrá	1 b
Úloha 1.3	Výpočet hmotnosti Zn^{2+} iónov: $n(H^+) = n(NaOH) = c_{ODM} \times V_{PRIEM}$ po dosadení $n(H^+) = 0{,}09834\ \text{mol dm}^{-3} \times 0{,}0124\ \text{dm}^3 = 0{,}001219\ \text{mol}$ prepočet na celý objem vzorky: $n_C(H^+) = n(H^+) \times 5 = c_{ODM} \times V_{PRIEM} \times 10$ $n(Zn^{2+}) = \frac{n_C(H^+)}{2}$ po dosadení $n(Zn^{2+}) = 0{,}001219\ \text{mol} \times 10 \times 0{,}5 = 0{,}006095\ \text{mol}$ $m(Zn^{2+}) = n(Zn^{2+}) \times M(Zn^{2+})$ po dosadení $m(Zn^{2+}) = 0{,}006095\ \text{mol} \times 65{,}38\ \text{g mol}^{-1} = 0{,}3985\ \text{g}$	2 b

Úloha 2.1	Výpočet molárnej koncentrácie chromitých iónov: $c(Cr^{3+}) = \frac{m_{ST} \times 2}{M_{ST} \times 0{,}2500}$ po dosadení $c(Cr^{3+}) = \frac{0{,}3458\ \text{g} \times 2}{716{,}45\ \text{g mol}^{-1} \times 0{,}2500\ \text{dm}^3} = 0{,}003861\ \text{mol dm}^{-3}$	1 b
Úloha 2.2	Výpočet hmotnostnej koncentrácie chromitých iónov $c_m(Cr^{3+}) = \frac{c(Cr^{3+}) \times M(Cr^{3+}) \times 1000\ \text{mg g}^{-1}}{1000\ \text{cm}^3\ \text{dm}^{-3}}$ po dosadení $c_m(Cr^{3+}) = \frac{0{,}003861\ \text{mol dm}^{-3} \times 52\ \text{g mol}^{-1} \times 1000\ \text{mg g}^{-1}}{1000\ \text{cm}^3\ \text{dm}^{-3}} = 0{,}2007\ \text{mg cm}^{-3}$	2 b
Úloha 3.1	Hmotnostná koncentrácia železitých iónov: Hodnota zistená z kalibračnej čiary c_m =2,5 μg cm^{-3}	1 b
Úloha 3.2	Výpočet hmotnosti železitých iónov v pôvodnej vzorke: $m(Fe^{3+}) = c_m(Fe^{3+}) \times V$ po dosadení $m(Fe^{3+}) = 2{,}5\ \mu\text{g cm}^{-3} \times 100\ \text{cm}^3 = 250\ \mu\text{g} = 0{,}250\ \text{mg}$	1 b

---

Autori: Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, PhD., Mgr.Stanislav Kedžuch, PhD., Ing. Alena Dolanská - Olexová, Mgr.Miloslav Melník, Ing.Elena Kulichová

Recenzenti: Mgr.Stanislav Kedžuch,PhD., Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, PhD., RNDr.Viera Mazíková,PhD., Ing.Daniel Vašš, Pavlína Gregorová, Ing.Boris Lakatoš, PhD., Ing.Anna Ďuricová, PhD. Ing. Martina Gánovská

Redakčná úprava: Ing.Ľudmila Glosová (vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2015