SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória A

Školské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH

chemická olympiáda

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

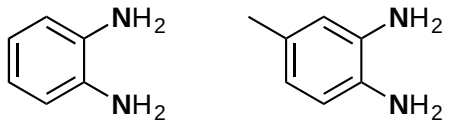
Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah **1 b = pb × 0,250**

Úloha 1 (28 pb)

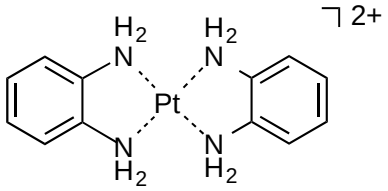
1.1

6 pb Atómy, ktoré môžu vytvárať koordinačnú väzbu s katiónom Pt^{2+}, sú označené tučným písmom. Ide o atómy dusíka.



A B

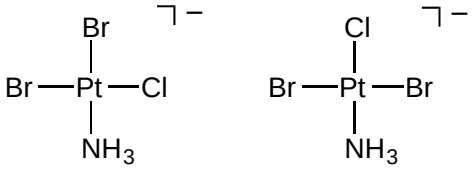
(1 pb za obidva označené atómy v každej molekule)



(2 pb za správnu štruktúru a 2 pb za vyznačenie koordinačných väzieb)

1.2

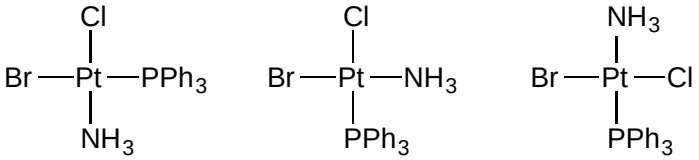
3 pb a) Štvorcový komplex $[PtBr_2Cl(NH_3)]^-$ existuje vo forme dvoch stereoizomérov, konkrétne diastereomérov alebo *cis* a *trans* izomérov (1 pb)



cis *trans*

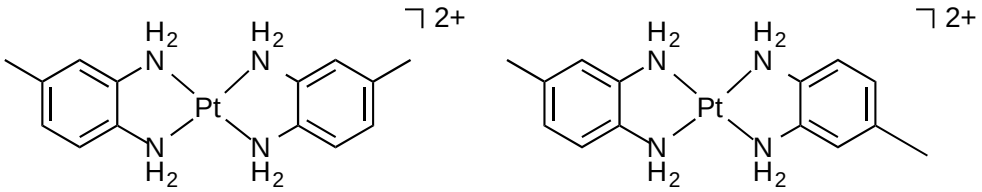
(1 pb za každú správnu štruktúru)

4 pb b) Štvorcový komplex $[PtBrCl(NH_3)(PPh_3)]$ existuje vo forme troch stereoizomérov, konkrétne diasteromérov (1 pb)



(1 pb za každú správnu štruktúru)

3 pb a) Štvorcový komplex $[Pt(B)_2]^{2+}$ existuje vo forme dvoch stereoizomérov, konkrétne diasteromérov alebo *cis* a *trans* izomérov (1 pb)

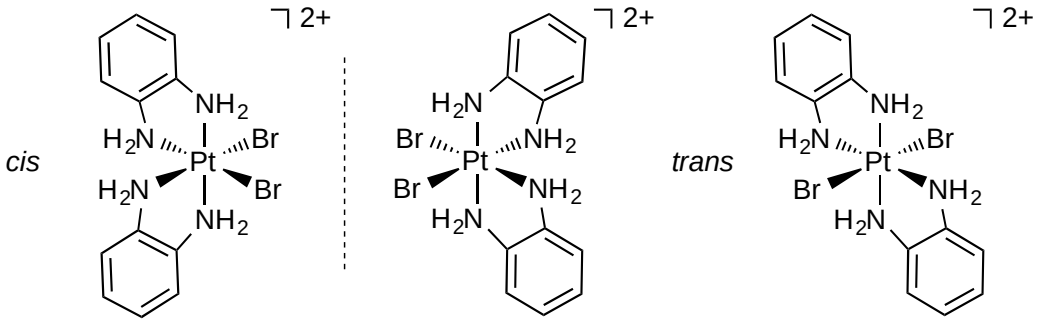


cis *trans*

(1 pb za každú správnu štruktúru)

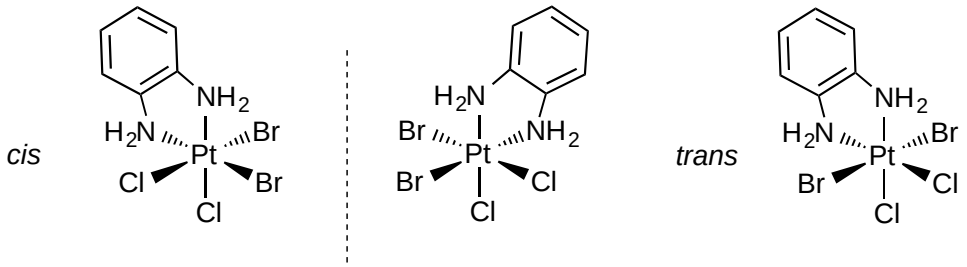
1.3

6 pb a) Oktaédrický komplex $[Pt(A)_2Br_2]^{2+}$ existuje vo forme troch stereoizomérov, konkrétne *cis* (1 pb) a *trans* (1 pb) izomérov, z ktorých iba *cis* izomér existuje vo forme dvoch enantiomérov (1 pb)



(1 pb za každú správnu štruktúru)

6 pb b) Oktaédrický komplex $[Pt(A)Br_2Cl_2]$ existuje vo forme troch stereoizomérov, konkrétne *cis* (1 pb) a *trans* (1 pb) izomérov, z ktorých iba *cis* izomér existuje vo forme dvoch enantiomérov (1 pb)



(1 pb za každú správnu štruktúru)

Úloha 2 (8 pb)

4 pb CN^- vytvára silnejšie kryštálové pole ako H_2O ($\Delta(CN^-) > \Delta(H_2O)$), t. j. komplexy $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sú nízkokospinové a komplexy $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ a $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ sú vysokospinové (2 pb). Výsledkom je, že uvedené komplexy majú nasledovný počet nespárených elektrónov: (e) päť, (f) nula, (g) štyri a (h) jeden (2 pb), t. j. nasledovné hodnoty magnetického momentu: (e) 5,92 μ_B, (f) 0 μ_B, (g) 4,90 μ_B a (h) 1,73 μ_B (vypočítané podľa poskytnutého vzorca).

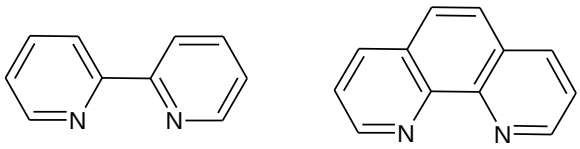
4 pb Výsledné priradenie teda je:

a → f (1 pb)
b → h (1 pb)
c → g (1 pb)
d → e (1 pb)

Úloha 3 (36 pb)

3.1

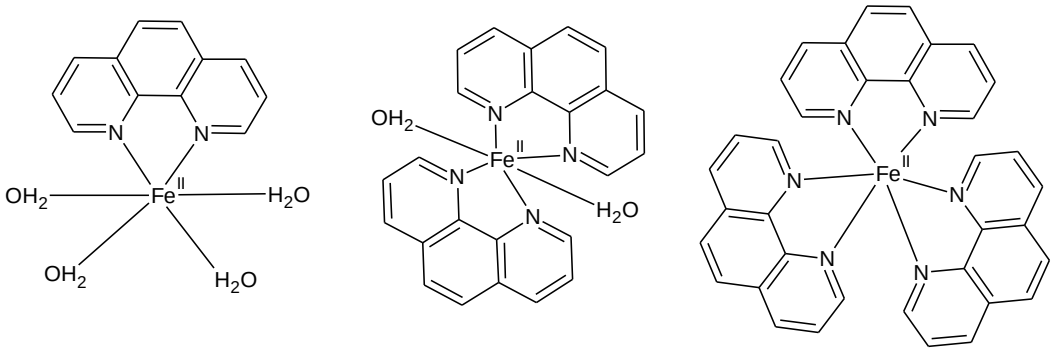
2 pb



bpy phen

3.2

6 pb



Plný počet bodov udeliť v prípade uvedenia všetkých týchto komplexov, uznať treba aj možné izoméry.

3.3

7 pb Lambertov-Beerov zákon: $A = \varepsilon\, c\, d \;\Rightarrow$ v 100 cm^3 banke je koncentrácia Fe^{II}:

$c = \dfrac{A}{\varepsilon . d} = \dfrac{1{,}326}{11200\,\mathrm{dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}.1cm}} = 1{,}184.10^{-4}\,\mathrm{mol.dm^{-3}}$. Keďže všetko Fe^{III} sa zredukovalo na Fe^{II}, ich látkové množstvá sa rovnajú. Riedilo sa 10 cm^3 do 100 cm^3, čiže v zásobnej banke je koncentrácia 10-násobná, $c(Fe^{III}) = 1{,}184.10^{-3}$ mol dm^{-3}. Následne sa vypočíta hmotnosť čistého $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$:

$m = c\,M\,V = 1{,}184.10^{-3}$ mol dm^{-3} . 403,994 g mol^{-1} . 0,5000 dm^3 =

= 0,2392 g

Čistota použitého nonahydrátu dusičnanu železitého je vyjadrená hmotnostným zlomkom: $w = \dfrac{m_{\text{vypočítané}}}{m_{\text{návažku}}} = \dfrac{0{,}2392\,g}{0{,}2520\,g} = 0{,}9439$, čiže 94,92 %.

3.4

12 pb Zastúpenie jednotlivých komplexov nám vyjadruje stupeň tvorby komplexu, α. Je definovaný vzťahom: $\alpha_i([\mathrm{Fe(phen)_i}]^{2+}) = \dfrac{[[\mathrm{Fe(phen)_i}]^{2+}]}{c_r(Fe^{II})}$

Platia nasledujúce bilančné rovnice (molekuly vody sa pre zjednodušenie vynechali):

$Fe^{2+}(aq) + phen(aq) \leftrightarrow [Fe(phen)]^{2+}(aq)$, $\beta_1 = \frac{[[Fe(phen)]^{2+}]}{[Fe^{2+}][phen]}$

$Fe^{2+}(aq) + 2\ phen(aq) \leftrightarrow [Fe(phen)_2]^{2+}(aq)$, $\beta_2 = \frac{[[Fe(phen)_2]^{2+}]}{[Fe^{2+}][phen]^2}$

$Fe^{2+}(aq) + 3\ phen(aq) \leftrightarrow [Fe(phen)_3]^{2+}(aq)$, $\beta_3 = \frac{[[Fe(phen)_3]^{2+}]}{[Fe^{2+}][phen]^3}$

$c_r(Fe^{II}) = [Fe^{II}] + [[Fe(phen)]^{2+}] + [[Fe(phen)_2]^{2+}] + [[Fe(phen)_3]^{2+}]$

Dosadením týchto rovníc do vzťahu pre α dostaneme vzťah:

$$\alpha_i([Fe(phen)_i]^{2+}) = \frac{\beta_i[phen]^i}{1 + \sum_{j=1}^{n} \beta_j[phen]^j}, \text{ kde } \beta_0 = 1.$$

Treba prepočítať log K na log β a odlogaritmovať:

$\beta_1 = 10^{5,84}$, $\beta_2 = 10^{11,2}$, $\beta_3 = 10^{16,45}$, a po dosadení do predchádzajúceho vzťahu, pričom [phen] = 0,005, dostaneme hodnoty: α_1 = 0,0000981 %, α_2 = 0,11234 %, α_3 = 99,88756 %.

Čísla tu uvádzané sú zámerne nezaokrúhlené z dôvodu, že pri korektnom zaokrúhľovaní by vyšiel súčet α väčší ako 100 %.

Rovnicu pre celkovú koncentráciu Fe^{II} upravíme pomocou rovníc pre celkové konštanty stability na tvar:

$c_r(Fe^{II}) = [Fe^{II}] \cdot (1 + \beta_1[phen] + \beta_2[phen]^2 + \beta_3[phen]^3)$, z ktorej vyjadríme relatívnu rovnovážnu koncentráciu $[Fe^{II}]$ a po dosadení dostaneme:

$$[Fe^{II}] = \frac{c_r(Fe^{II})}{1 + \beta_1[phen] + \beta_2[phen]^2 + \beta_3[phen]^3} =$$

$$= \frac{1,834.10^{-4}}{1 + 10^{5,84}.0,005 + 10^{11,2}.0,005^2 + 10^{16,45}.0,005^3} = 5,2.10^{-14}$$

Treba uznať aj výpočet $[Fe^{II}]$ pomocou odvodeného vzorca pre α_i, kde i = 0, a následne $[Fe^{II}] = \alpha_0 \cdot c_r(Fe^{II})$.

Pre celkovú koncentráciu fenantrolínu platí vzťah:

$c_r(phen) = [phen] + [[Fe(phen)]^{2+}] + 2[[Fe(phen)_2]^{2+}] + 3[[Fe(phen)_3]^{2+}]$,

po substitúcii za celkové konštanty stability a úprave dostaneme:

$c_r(phen) = [phen] + [Fe^{II}](\beta_1[phen] + 2\beta_2[phen]^2 + 3\beta_3[phen]^3)$

a po dosadení hodnôt získame celkovú relatívnu koncentráciu 1,10-fenantrolínu, $c_r(phen)$ = 0,00555. Analytickú koncentráciu získame

vynásobením tejto hodnoty štandardnou koncentráciou $c°$ = 1 mol dm^{-3}, c(phen) = 0,00555 mol dm^{-3}. Z tejto hodnoty môžeme vypočítať hmotnosť 1,10-fenantrolínu:

$m = c\ M\ V$ = 0,00555 mol dm^{-3} . 180,21 g mol^{-1} . 0,1000 dm^3 = 0,1000 g

3.5 V rovniciach je nutné uvádzať stavy aj obojsmerné šípky:

9 pb $[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$

$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+(aq) + H_3O^+(aq)$

$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow Fe(OH)_3(s) + H_3O^+(aq) + 3H_2O(l)$

Treba uznať aj vznik mostíkových hydroxokomplexov.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Ján Reguli

Úloha 1 (2 body)

Jodid olovnatý je vo vode málo rozpustnou zlúčeninou. Rozpustená soľ vo vode disociuje $\mathrm{PbI_2(s) = Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)}$

Rovnovážnou konštantou tejto reakcie je súčin rozpustnosti PbI_2

2 b $K_\mathrm{s} = c_{\mathrm{Pb^{2+}}} c_{\mathrm{I^-}}^2 = c\,(2c)^2 = 4\,c^3 = 4\,.\,(1{,}52.10^{-3})^3 = 1{,}40.10^{-8}$

Úloha 2 (4 body)

Máme vypočítať pH zriedeného roztoku NaOH. Preto potrebujeme v prvom rade poznať jeho koncentráciu

1 b $c = \dfrac{n}{V} = \dfrac{m}{M\,V} = \dfrac{0{,}002}{40{,}00\,.\,200} = 2{,}5.10^{-7}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

Roztok NaOH je úplne disociovaný, takže z neho bude v roztoku $2{,}5.10^{-7}$ mol dm^{-3} iónov Na^+. Iónov OH^- bude ale ešte viac, pretože časť z nich pochádza z disociácie vody. Ich koncentráciu nemôžeme zanedbať.

V roztoku musí byť zachovaný princíp elektroneutrality, ktorý sa dá vyjadriť napríklad vzťahom $\Sigma\, c_\mathrm{i}\, z_\mathrm{i} = 0$;

pre daný roztok $c_{\mathrm{Na^+}} + c_{\mathrm{H^+}} - c_{\mathrm{OH^-}} = 0$

Pre výpočet pH potrebujeme z tejto rovnice vypočítať $c_{\mathrm{H^+}}$, pričom si koncentráciu iónov OH^- vyjadríme zo vzťahu pre iónový súčin vody

$K_\mathrm{v} = c_{\mathrm{H^+}}\, c_{\mathrm{OH^-}} = 1.10^{-14}$

1 b $c_{\mathrm{Na^+}} + c_{\mathrm{H^+}} - \dfrac{K_\mathrm{v}}{c_{\mathrm{H^+}}} = 0$

Tento vzťah si upravíme do kvadratickej rovnice

$c_{\mathrm{H^+}}^2 + c_{\mathrm{Na^+}}\, c_{\mathrm{H^+}} - K_\mathrm{v} = 0$

Po dosadení dostaneme

$c_{\mathrm{H^+}}^2 + 2{,}5.10^{-7} c_{\mathrm{H^+}} - 1.10^{-14} = 0$

1 b Jej riešením je $c_{\mathrm{H^+}} = 3{,}5078.10^{-8}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

1 b $\mathrm{pH} = -\log c_{\mathrm{H^+}} = 7{,}455$

Úloha 3 (2 body)

Ide o reakciu 1. poriadku prebiehajúcu v roztoku pri konštantnej teplote (a teda aj v konštantnom objeme).

Rýchlosť reakcie 1 poriadku je $r = k\, c_{\mathrm{A}}$

Rýchlostnou rovnicou v integrovanom tvare je klesajúca exponenciála

$c_{\mathrm{A}} = c_{0\mathrm{A}} e^{-k\,t}$

Častejšie sa pracuje s rovnicou v logaritmickom tvare

$\ln c_{\mathrm{A}} = \ln c_{0\mathrm{A}} - k\,t$

Z tejto rovnice si vyjadríme čas za ktorý počiatočná koncentrácia reaktanta poklesne na štvrtinu počiatočnej hodnoty

2 b $$t = -\frac{1}{k}\ln\frac{c_{\mathrm{A}}}{c_{0\mathrm{A}}} = -\frac{1}{0{,}01}\ln\frac{0{,}25\,c_{0\mathrm{A}}}{c_{0\mathrm{A}}} = 138{,}629\ \mathrm{min} \cong 2\ \mathrm{h}\ 18\ \mathrm{min}\ 38\ \mathrm{s}$$

(Ide o dva polčasy tejto reakcie.)

Úloha 4 (7 bodov)

Ide o dve paralelné reakcie. Pre ich rýchlosti zániku A, resp. tvorby B a C platí $r_{\mathrm{A}} = (k_1 + k_2)\, c_{\mathrm{A}}$ $r_{\mathrm{B}} = k_1\, c_{\mathrm{A}}$ $r_{\mathrm{C}} = k_2\, c_{\mathrm{A}}$

Koncentrácia látky A teda klesá s časom exponenciálne

$c_{\mathrm{A}} = c_{0\mathrm{A}} e^{-(k_1+k_2)\,t}$

Produkty B a C v sústave pribúdajú v pomere $\frac{r_{\mathrm{B}}}{r_{\mathrm{C}}} = \frac{k_1}{k_2}$, a keďže na začiatku reakcie v sústave bol iba reaktant A, bude stále platiť $\frac{c_{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{C}}} = \frac{k_1}{k_2}$

Keďže z jednej molekuly A vzniká vždy jedna molekula B alebo jedna molekula C, súčet koncentrácií všetkých troch látok bude stále rovnaký (a rovný $c_{0\mathrm{A}}$):

1 b $$c_{0\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}} + c_{\mathrm{B}} + c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{A}} e^{(k_1+k_2)\,t}$$

Máme vypočítať, kedy bude $c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{A}}$ a kedy bude $c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{A}}$

1. $c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{A}}$; dosadíme tiež $c_{\mathrm{C}} = \frac{k_2}{k_1} c_{\mathrm{B}} = \frac{k_2}{k_1} c_{\mathrm{A}}$

1 b $$c_{\mathrm{A}} + c_{\mathrm{A}} + \frac{k_2}{k_1} c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}}\left(2 + \frac{k_2}{k_1}\right) = c_{\mathrm{A}} e^{(k_1+k_2)\,t}$$

po dosadení rýchlostných konštánt a zlogaritmovaní rovnice dostaneme

$$\left(2 + \frac{0{,}02}{0{,}1}\right) = e^{(0{,}1+0{,}02)\,t}$$

$$\ln 2{,}2 = 0{,}12\,t$$

$c_B = c_A$ v čase

1 b $t = \frac{\ln 2{,}2}{0{,}12} = 6{,}57 \text{ min}$

1 b Vtedy bude $c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)\,t} = 0{,}1\, e^{-0{,}12.6{,}57} = 0{,}04546 \text{ mol dm}^{-3}$

2. $c_C = c_A$; dosadíme tiež $c_B = \frac{k_1}{k_2} c_C = \frac{k_1}{k_2} c_A$

1 b $c_A + \frac{k_1}{k_2} c_A + c_A = c_A \left(2 + \frac{k_1}{k_2}\right) = c_A e^{(k_1+k_2)\,t}$

po dosadení rýchlostných konštánt a zlogaritmovaní rovnice dostaneme

$\left(2 + \frac{0{,}1}{0{,}02}\right) = e^{(0{,}1+0{,}02)\,t}$

$\ln 7 = 0{,}12\, t$

$c_C = c_A$ v čase

1 b $t = \frac{\ln 7}{0{,}12} = 16{,}22 \text{ min}$

1 b Vtedy bude $c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)\,t} = 0{,}1\, e^{-0{,}12.16{,}22} = 0{,}01428 \text{ mol dm}^{-3}$

Úloha 5 (2 body)

1 b Ak ide o rozklad látky na dva produkty, $A \rightarrow B + C$, oba produkty budú mať stále rovnakú koncentráciu (a súčet ich molárnych hmotností musí byť rovný molárnej hmotnosti reaktanta). Ak by išlo o plynné látky, tlak v sústave by rástol.

1 b Ak sa látka mení na dva produkty dvoma reakciami $A \rightarrow B$ a $A \rightarrow C$, budú koncentrácie produktov stúpať v pomere rýchlostných konštánt oboch reakcií (čo určite nebude 1:1). Molárne hmotnosti všetkých troch látok budú rovnaké. Ak by išlo o plynné látky, tlak v sústave by sa nemenil.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

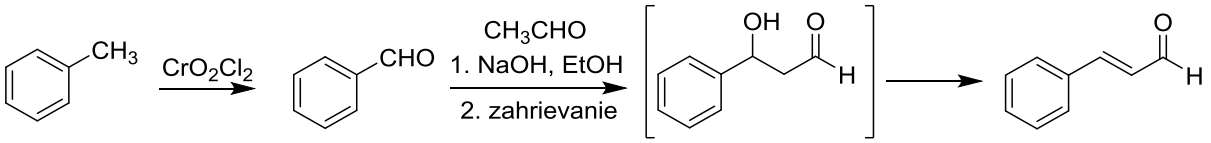
Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Radovan Šebesta a Michal Májek

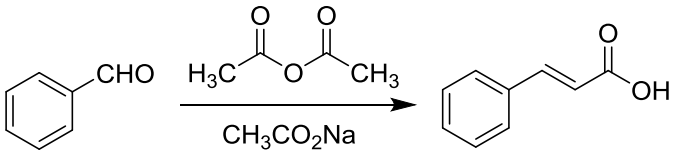
Maximálne 17 bodov (b), resp. 80 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použite vzťah:
b = pb × 0,2125

Úloha 1 (10 pb)

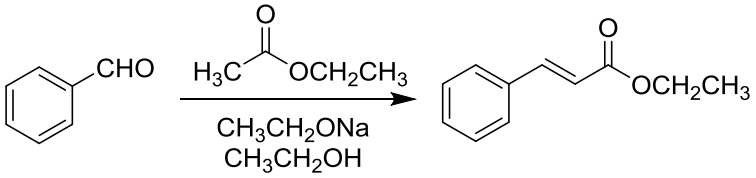
1-1) 3x2 pb za každú reakciu



1-2) 2 pb za reakciu

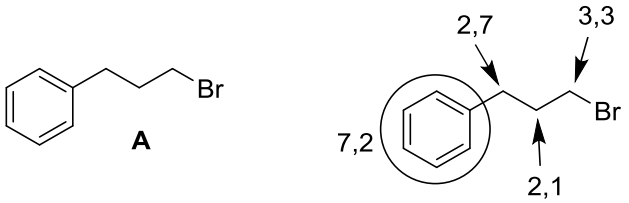


1-3) 2 pb za reakciu



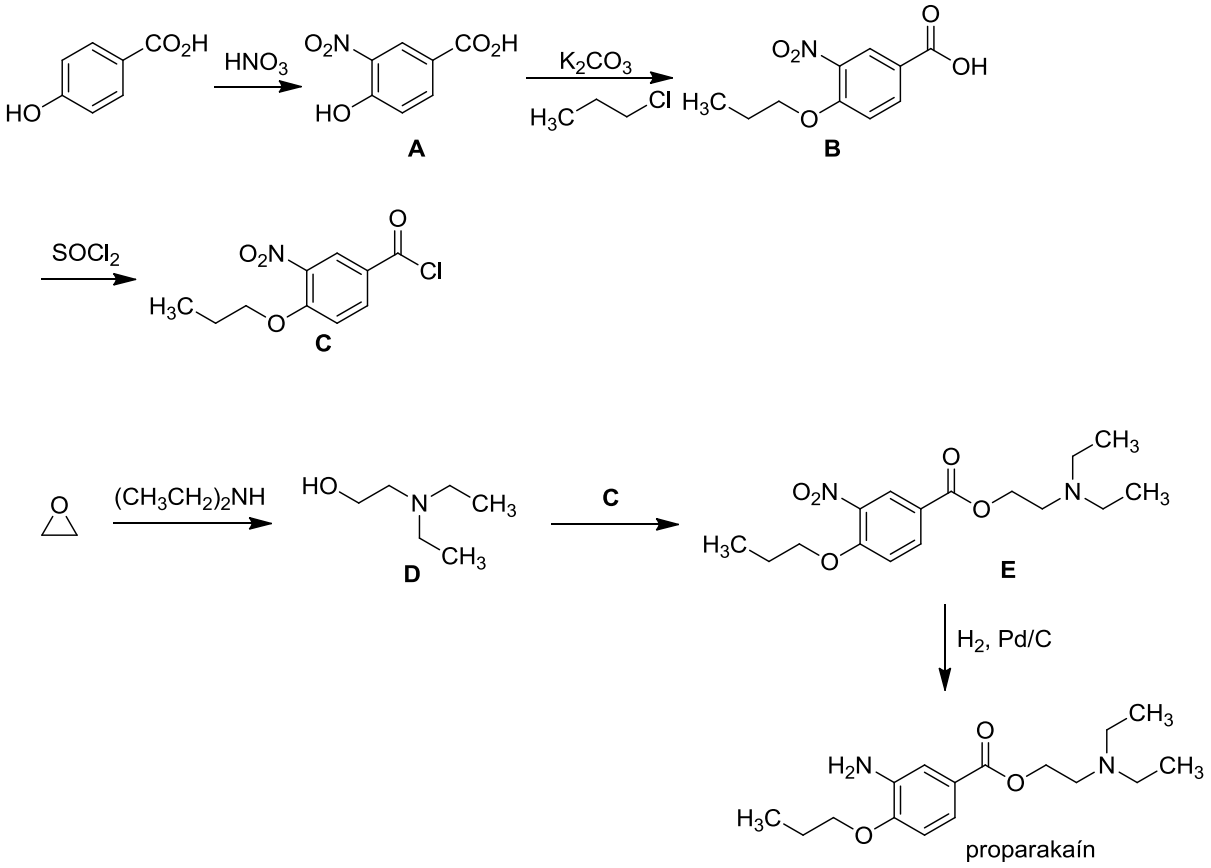
Úloha 2 (8 pb)

4 pb za správnu štruktúru, 4x1 pb za priradenie



Úloha 3 (12 pb)

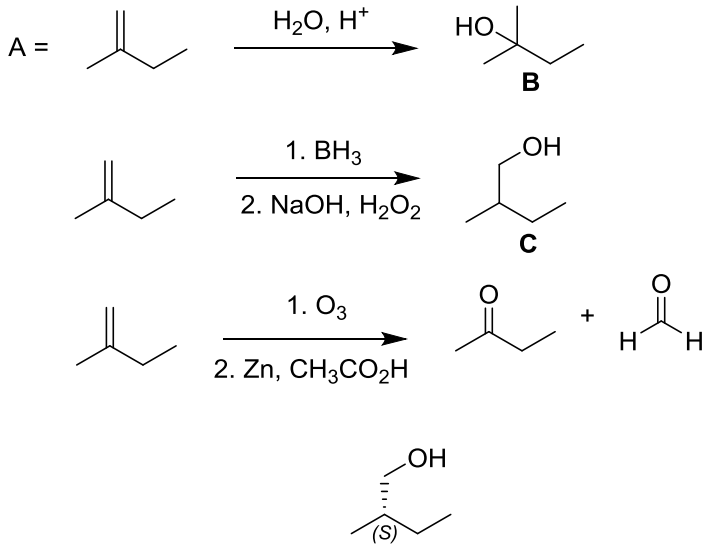
5x2 pb za každú správnu štruktúru alebo činidlo



Systematický názov 2 pb: 2-(dietylamino)etyl 3-amino-4-propoxybenzoát alebo 2-(dietylamino)etyl ester kyseliny 3-amino-4-propoxybenzoovej

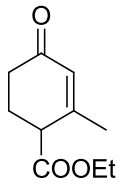
Úloha 4 (10 pb)

2 pb za štruktúru A, 3x2 pb za reakcie, 2 pb za správny stereo-vzorec.



Úloha 5 (22 pb)

5-1) 3 pb za štruktúru HE



HE

$C_{10}H_{14}O_3$

5-2) 8x2 pb za každé činidlo

A – Na, NaH, alebo EtONa (za použitie báz typu NaOH udeliť polovicu bodov)

B – H^+

C – formaldehyd

D – acetooctan etylový

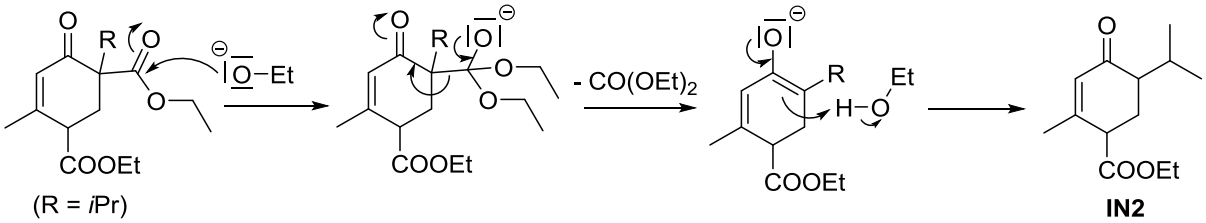
E – Na, NaH, alebo EtONa (za použitie báz typu NaOH udeliť polovicu bodov)

F, G – izopropylbromid (alebo iný izopropylhalogenid), K_2CO_3 (alebo iná slabá báza)

H, I – Pd/C, vodík

J – $NaBH_4$ (alebo $LiAlH_4$)

5-3) 3 pb za mechanizmus



(R = *i*Pr)

IN1

IN2

Úloha 6 (18 pb)

6-1)

4 pb A, B – $NaNO_2$, HBF_4

4 pb C, D – Pd/C, vodík

4 pb E, F – $NaNO_2$, HCl

2 pb G – fenol

2 pb H – *p*-toluylchlorid

6-2) 2 pb – vysoká teplota

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pomocných bodov)

Úloha 1 (5 b, 15 pb)

a) **A** – prolín **(1 pb)**

B – tyrozín **(1 pb)**

C – leucín **(1 pb)**

D – lyzín **(1 pb)**

b) i) **A** **(1 pb)**

ii) **D** **(1 pb)**

iii) **B**, **D** **(2 pb)**

iv) **C** **(1 pb)**

v) **A**, **B**, **C** **(3 pb)**

vi) **B** **(1 pb)**

vii) **C, D** **(2 pb)**

Poznámka pre hodnotiteľa: Za každú správnu odpoveď udeliť 1 pb.

V prípade úloh s viacerými odpoveďami udeliť pb len za úplnú správnu odpoveď.

Úloha 2 (3 b, 9 pb)

a) 6 rôznych peptidov **(2 pb)**

b) 1872,2 g/mol **(4 pb)**

c) Jedinou ionizovateľnou skupinou na molekule gramicidínu je za uvedených podmienok hydroxylová skupina na molekule tyrozínu a etanolamínu, ani jedna však pri pH = 7 nie je disociovaná. Preto je celkový náboj molekuly gramicidínu 0. **(3 pb)**

Poznámka pre hodnotiteľa: Za správnu odpoveď bez zdôvodnenia udeliť 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: Ing. Tibor Dubaj, 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 2015