SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

54. ročník, školský rok 2017/18

Kategória A

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH

chemická olympiáda

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Domáce 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 (72 pb)

1.

1 pb Fe(II): [Ar] $3d^6$

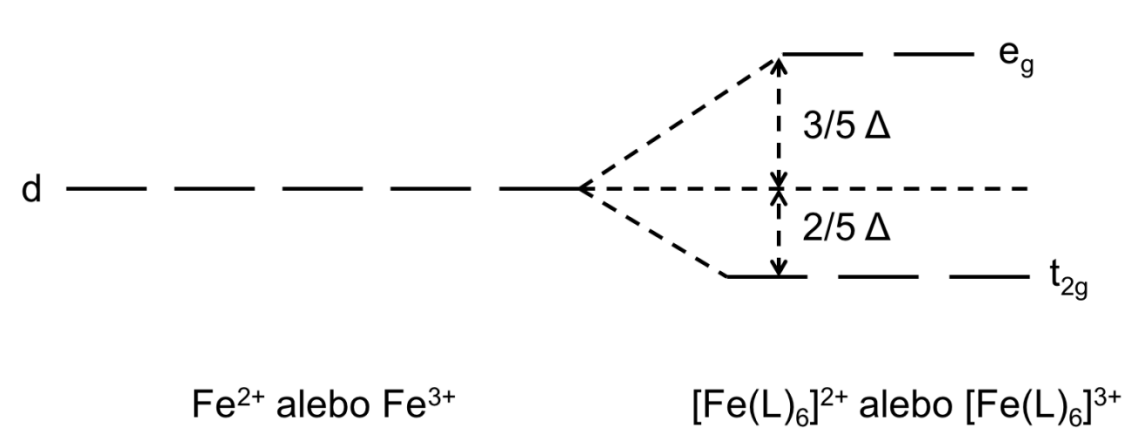
1 pb Fe(III): [Ar] $3d^5$

2.

2 pb Jeden 4s, tri 4p a dva 3d orbitály (spolu šesť orbitálov)

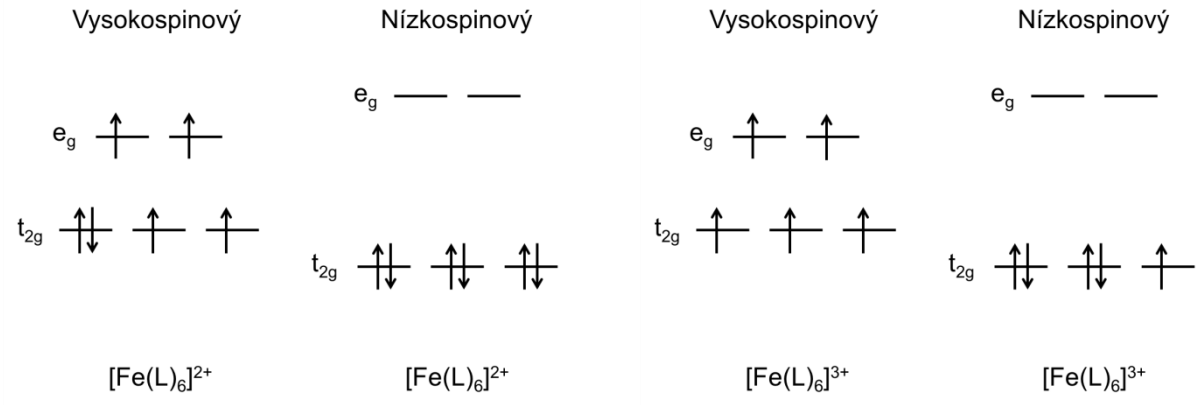
3.

2 pb Štiepenie energií d orbitálov (Δ) v oktaedrických komplexných časticiach $[FeL_6]^{2+}$ a $[FeL_6]^{3+}$:



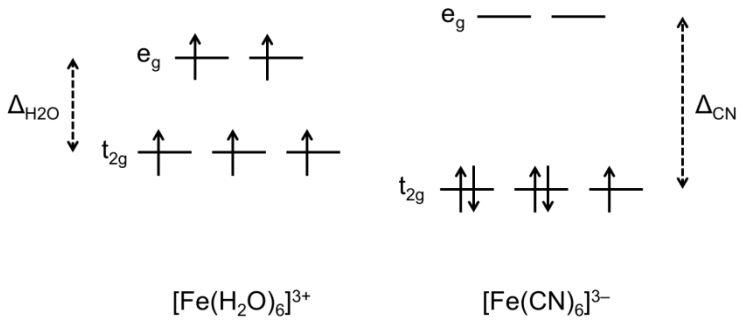
4.

4 pb



(1 pb za každý diagram)

5.



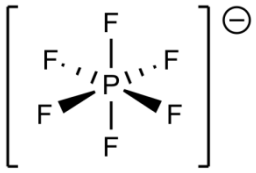
2 pb Ligand CN^- je π-akceptor a ligand H_2O je π-donor. Zároveň je ligand CN^- silnejší σ-donor ako ligand H_2O. Z týchto dôvodov zvyšuje ligand CN^- energiu e_g orbitálov lokalizovaných prevažne pozdĺž osí (d_{z2} a d_{x2-y2}) a znižuje energiu t_{2g} orbitálov lokalizovaných prevažne mimo osí (d_{xy}, d_{xz} a d_{yz}), čím následne zvyšuje energetický rozdiel medzi e_g a t_{2g} do väčšej miery ako ligand H_2O.

6.

1 pb Ligand btz je neutrálny a anión $[PF_6^-]$ nesie jeden negatívy náboj. Atóm železa je preto v oxidačnom stupni III.

7.

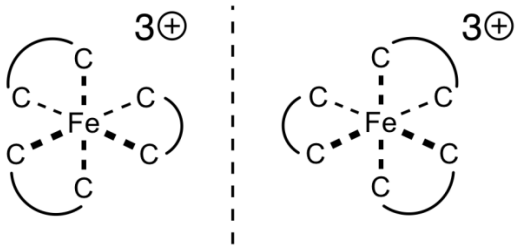
2 pb



oktaéder

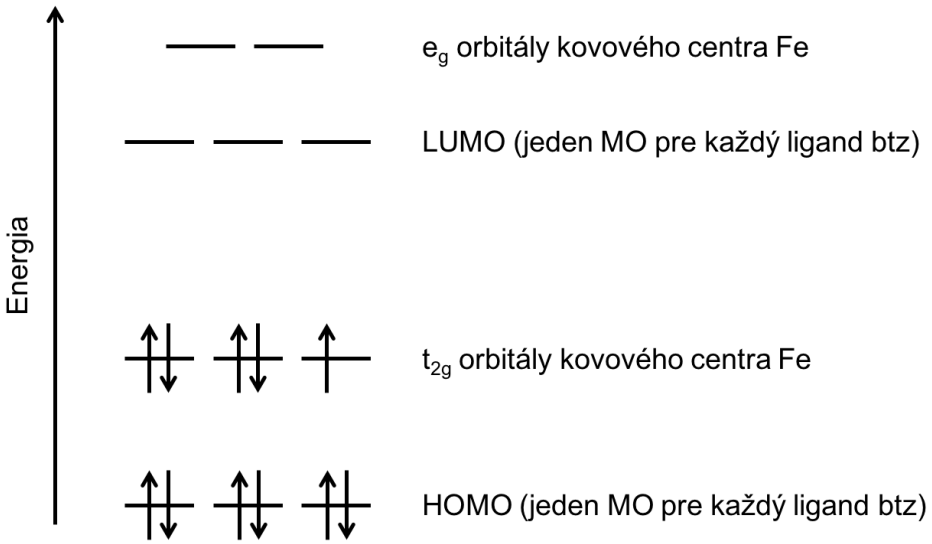
8.

2 pb Komplexná častica $[Fe(btz)_3]^{3+}$ môže existovať vo forme dvoch enantiomérov:



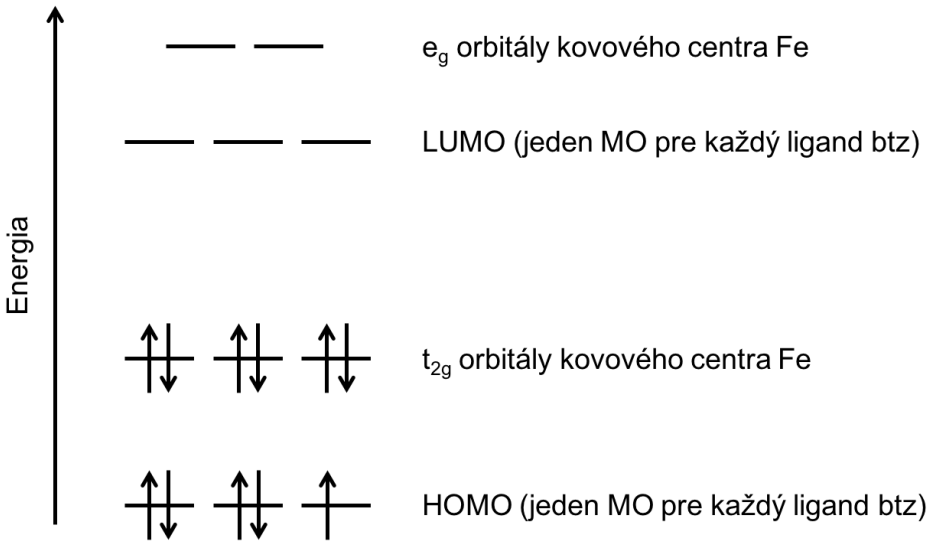
9.

3 pb MO diagram pre základný stav:



10.

3 pb MO diagram pre prvý excitovaný stav:



11.

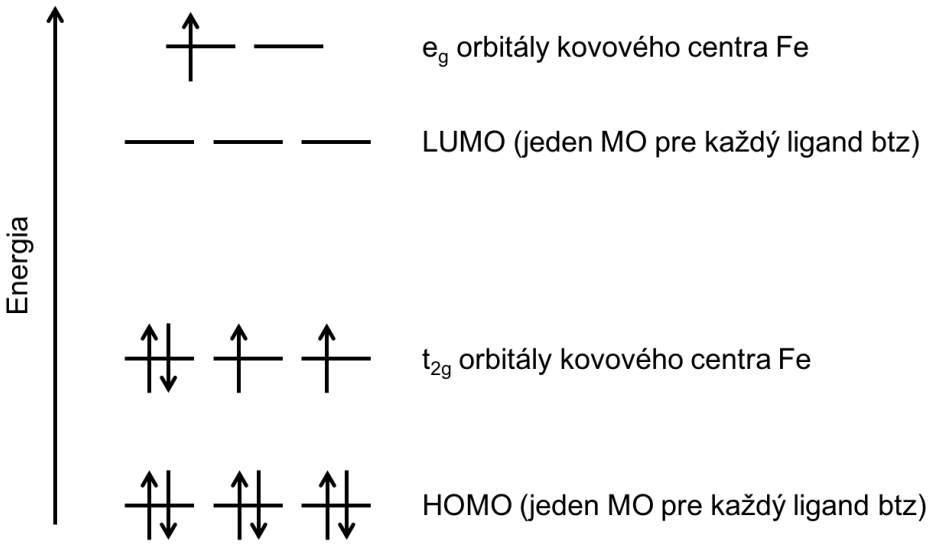
2 pb Základný aj prvý excitovaný stav majú po jednom nespárenom elektróne. Spinová multiplicita oboch stavov je teda 2 a prechod zo základného do prvého excitovaného stavu je spinovo povolený.

12.

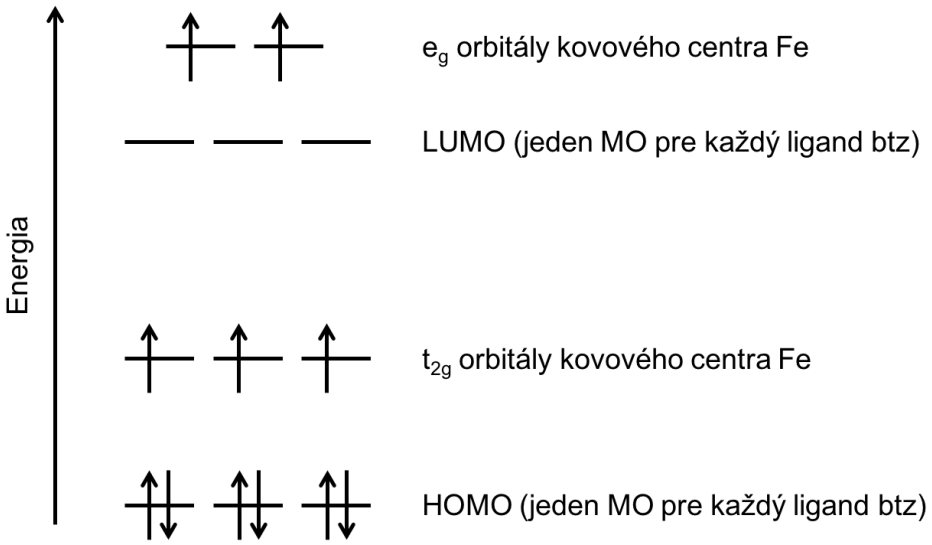
2 pb Podobne ako CN^-, aj btz je silný σ-donor (negatívny náboj na atómoch uhlíka, ktoré sa koordinujú na centrálny atóm) a zároveň silný π-akceptor (pozitívny π-delokalizovaný náboj), čím následne zvyšuje energetický rozdiel medzi e_g a t_{2g}.

13.

3 pb MO diagram pre excitovaný stav $(HOMO)^6(t_{2g})^4(e_g)^1$:



3 pb MO diagram pre excitovaný stav $(HOMO)^6(t_{2g})^3(e_g)^2$:

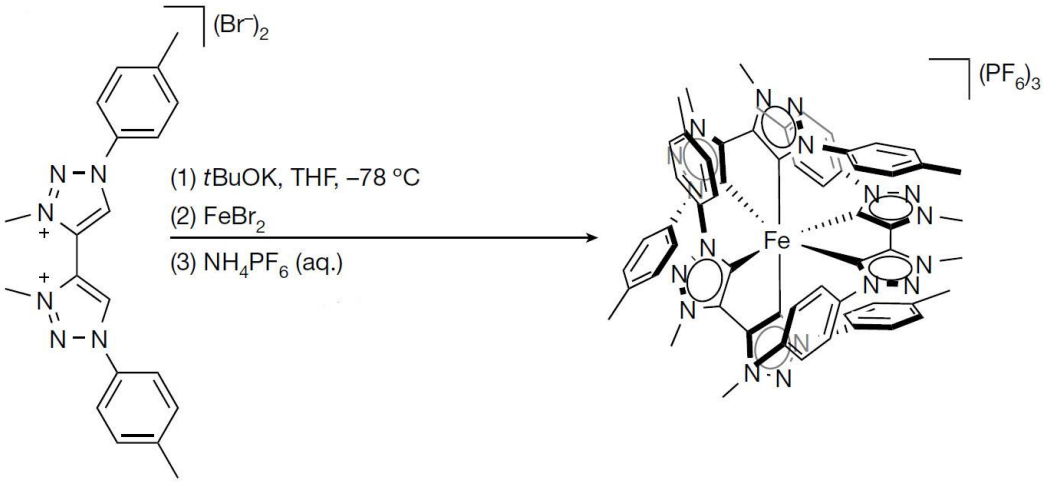


14.

2 pb Spinová multiplicita excitovaného stavu $(HOMO)^6(t_{2g})^4(e_g)^1$ je 4 a spinová multiplicita excitovaného stavu $(HOMO)^6(t_{2g})^3(e_g)^2$ je 6. Prechod z prvého excitovaného stavu do týchto dvoch excitovaných stavov je teda spinovo zakázaný.

15.

5 pb



$3\ btz + FeBr_2 \rightarrow [Fe(btz)_3]Br_2$

$[Fe^{II}(btz)_3]Br_2 \xrightarrow{ox.} [Fe^{III}(btz)_3]Br_3$

$[Fe(btz)_3]Br_3 + 3\ NH_4[PF_6] \rightarrow [Fe(btz)_3][PF_6]_3 + 3\ NH_4Br$

16.

Treba pripraviť 0,500 g komplexu $[Fe(btz)_3][PF_6]_3$. Zo zadania vyplýva, že celkový výťažok syntézy bol 40%. Ligand btz reaguje s bromidom železitým v pomere 3:1 a zároveň v prvom kroku sa použije 1,2-násobok *t*BuOK voči ligandu a v poslednom kroku 2,5-násobok $NH_4[PF_6]$ voči komplexu.

1 pb $n([Fe(btz)_3][PF_6]_3)$ = 0,5 g / 1523,9921 g mol^{-1} = 3,281.10^{-4} mol, keďže výťažok je 40%, v reakcii musíme zvýšiť rozsah:

1 pb $$n_r([Fe(btz)_3][PF_6]_3) = \frac{n([Fe(btz)_3][PF_6]_3)}{0,40} = 8,203.10^{-4}\,\text{mol} = \xi$$

Z rozsahu reakcie vieme vypočítať hmotnosti bromidu železnatého a btz.2HBr:

1 pb $m(FeBr_2) = \xi \,.\, M(FeBr_2) \,.\, |\nu(FeBr_2)|$ = 0,0008203 mol . 215,65 g mol^{-1} . 1 = 0,177 g

1 pb $m(btz.2HBr) = \xi \,.\, M(btz.2HBr) \,.\, |\nu(btz.2HBr)|$ = 0,0008203 mol . 506,2444 g mol^{-1} . 3 = 1,246 g

Hmotnosť *t*BuOK vypočítame:

1 pb $m(t\text{BuOK}) = n(\text{btz.2HBr}) \,.\, M(t\text{BuOK}) \,.\, 1{,}2 = 0{,}002461\ \text{mol} \,.\, 112{,}21\ \text{g mol}^{-1} \,.\, 1{,}2 = 0{,}331\ \text{g}$

Hmotnosť $NH_4[PF_6]$ vypočítame:

1 pb $m(NH_4[PF_6]) = n([Fe(btz)_3](PF_6)_3) \,.\, M(NH_4[PF_6]) \,.\, 2{,}5 = 0{,}0008203\ \text{mol} \,.\, 163{,}00264\ \text{g mol}^{-1} \,.\, 2{,}5 = 0{,}334\ \text{g}$

17.

1 pb $Fe(s) + 2\ HBr(g) \rightarrow FeBr_2(s) + H_2(g)$ (I)

Rozsah reakcie I je:

1 pb $$\xi_{\text{I}} = \frac{m(FeBr_2)}{M(FeBr_2) \,.\, |\nu(FeBr_2)|} = \frac{0{,}750\ \text{g}}{215{,}65\ \text{g mol}^{-1} \,.\, 1} \approx 0{,}003478\ \text{mol}$$

1 pb Hmotnosť železa: $m(Fe) = \xi_{\text{I}} \,.\, M(Fe) \,.\, |\nu(Fe)| = 0{,}003478\ \text{mol} \,.\, 55{,}845\ \text{g.mol}^{-1} \,.\, 1 = 0{,}194\ \text{g}$

Pri výpočte objemu 48,0 % kyseliny bromovodíkovej si treba uvedomiť, že využitie HBr v reakcii je 15,0 % a zároveň pri dehydratácii sú straty 25 %, čiže:

2 pb Z reakcie a využitia vyplýva:

$$n(HBr) = \frac{\xi_{\text{I}} \,.\, |\nu(HBr)|}{0{,}15} = \frac{0{,}003478\ \text{mol} \,.\, 2}{0{,}15} \approx 0{,}04637\ \text{mol}$$

2 pb 25 % straty HBr sa zohľadnia:

$$n_{celk}(HBr) = \frac{n(HBr)}{1-0{,}25} = \frac{0{,}04371\ \text{mol}}{0{,}75} \approx 0{,}06183\ \text{mol}$$

2 pb
$$V'(48\%\ HBr) = \frac{n(HBr) \,.\, M(HBr)}{\rho(48\%\ HBr) \,.\, w(HBr)} =$$
$$= \frac{0{,}06183\ \text{mol} \,.\, 80{,}91\ \text{g mol}^{-1}}{1{,}49\ \text{g cm}^{-3} \,.\, 0{,}48} = 6{,}99\ \text{cm}^3$$

Pre orientačný výpočet množstva diméru oxidu fosforečného použijeme nasledovný výpočet:

1 pb $P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 4\ H_3PO_4(aq)$ (II)

1 pb $m'(48\%\ HBr) = V'(48\%\ HBr) \,.\, \rho(48\%\ HBr) = 6{,}99\ \text{cm}^3 \,.\, 1{,}49\ \text{g.cm}^{-3} =$ $= 10{,}415$ g. Hmotnosť vody: $m(H_2O) = 0{,}520\ m'(48\%\ HBr) = 5{,}416$ g, čo zodpovedá 0,301 mol.

1 pb $$\xi_{\text{II}} = \frac{n(H_2O)}{|\nu(H_2O)|} = \frac{0{,}301\ \text{mol}}{6} \approx 0{,}05011\ \text{mol}$$ a hmotnosť P_4O_{10} bude:

1 pb $m(P_4O_{10}) = \xi_{II} \,.\, M(P_4O_{10}) \,.\, |\nu(P_4O_{10})| = 0{,}05011 \text{ mol} \,.\, 283{,}886 \text{ g mol}^{-1} \,.\, 1 =$
$= 14{,}2 \text{ g}$

18.

2 pb Pri syntéze z prvkov reaguje železo s brómom za vzniku bromidu železitého:

$2\,Fe(s) + 3\,Br_2(g) \rightarrow 2FeBr_3(s)$

19.

2 pb $2\,Fe^{3+}(aq) + S_2O_4^{2-}(aq) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,SO_3^{2-}(aq) + 4\,H_3O^+(aq)$

20.

4 pb $S_2O_4^{2-}(aq) \leftrightarrow 2\,SO_2^{\cdot-}(aq)$

$SO_2^{\cdot-}(aq) + Fe^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$

21.

2 pb Stechiometrický vzorec komplexu $[Fe(btz)_3][PF_6]_3$ je $FeC_{60}H_{60}N_{18}P_3F_{18}$.

Hmotnostný zlomok prvku A v zlúčenine $A_aB_bC_cD_d$... možno vyjadriť v tvare

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

Pre hmotnostný zlomok napr. železa dostaneme:

$$w(Fe) = \frac{a.M(Fe)}{M(FeC_{60}H_{60}N_{18}P_3F_{18})} = \frac{1.55{,}845\,\text{g.mol}^{-1}}{1523{,}9921\,\text{g.mol}^{-1}} = 0{,}0366 = 3{,}66\ \%$$

a analogicky vypočítame hmotnostné zlomky aj pre zvyšné prvky:

$w(C) = 47{,}29$ %, $w(H) = 3{,}97$ %, $w(N) = 16{,}54$ %, $w(P) = 6{,}10$ %, $w(F) = 22{,}44$ %.

3 pb Elementárna analýza pripraveného komplexu ale ukázala iný obsah prvkov: C (48,61%), H (4,56%), N (16,67%), P (5,53%) and F (20,35%).

Pre tieto hmotnostné % treba vypočítať jednotlivé koeficienty. Treba si uvedomiť aký bol postup získania kryštálov produktu. Posledným krokom bola kryštalizácia z acetonitrilu (CH_3CN) pomalou difúziou dietyléteru ($(C_2H_5)_2O$). Molekuly rozpúšťadla sa teda môžu zabudovať do kryštálovej štruktúry výsledného komplexu. Teraz už len treba vyskúšať rôzne kombinácie aduktov komplexu s rozpúšťadlami a výsledkom bude vzorec $C_{60}H_{60}N_{18}P_3F_{18}Fe{\cdot}2CH_3CN{\cdot}(C_2H_5)_2O$), teda $[Fe(btz)_3][PF_6]_3{\cdot}2CH_3CN{\cdot}(C_2H_5)_2O$.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Úloha 1 (6 bodov)

1.1 Pre splnenie zadania potrebujeme poznať objem plynu v konečnom stave. Izobarická expanzia proti tlaku 0,2 MPa viedla ku konečnému objemu

0,5 b $$V_2 = \frac{n\,R\,T_2}{p_2} = \frac{1\,.\,8{,}3145\,.\,253{,}15}{200000} = 0{,}010524078\ \mathrm{m}^3 = 10{,}524\ \mathrm{dm}^3$$

Alternatívna vratná dráha pozostáva z izotermickej a adiabatickej časti. Vratná izotermická expanzia prebieha pri teplote 298,15 K. Vratná adiabatická expanzia prebieha po dráhe $pV^{\kappa} = konšt.$, resp. po dráhe $T\,V^{\kappa-1} = const.$

Poissonova konštanta κ má pre náš plyn hodnotu

0,5 b $$\kappa = \frac{C_{p\mathrm{m}}}{C_{V\mathrm{m}}} = \frac{C_{V\mathrm{m}} + R}{C_{V\mathrm{m}}} = \frac{3R/2 + R}{3R/2} = \frac{5}{3}$$

Vratná adiabatická expanzia začína pri teplote 298,15 K a končí pri teplote 253,15 K v objeme 10,524078 dm^3. Objem V_x, pri ktorom musíme vratnú izotermickú zmenu nahradiť vratnou adiabatickou expanziou teda vypočítame zo vzťahu

$$T_1 V_x^{2/3} = T_2 V_2^{2/3}$$

$$V_x = V_2 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2}$$

Tento objem teda je

1 b $$V_x = 10{,}524\,.\left(\frac{253{,}15}{298{,}15}\right)^{3/2} = 8{,}233770\ \mathrm{dm}^3$$

V tomto okamihu bol v sústave tlak

0,5 b $$p_x = \frac{n\,R\,T_1}{V_x} = \frac{1\,.\,8{,}3145\,.\,298{,}15}{0{,}008233770} = 301073{,}284\ \mathrm{Pa}$$

1.2 Prácu, ktorú plyn vykonal pri izobarickej expanzii proti tlaku p_2 vypočítame zo vzťahu

$w = -\,p_2(V_2 - V_1)$

Počiatočný objem plynu bol

0,5 b $$V_1 = \frac{n\,R\,T_1}{p_1} = \frac{1\,.\,8{,}3145\,.\,298{,}15}{1000000} = 0{,}002478968\ \mathrm{m}^3 = 2{,}479\ \mathrm{dm}^3$$

Práca w má kladnú hodnotu, keď sa pri nej zvyšuje vnútorná energia plynu. Pri expanzii plyn koná prácu, hodnota w je preto záporná.

0,5 b $$w = -\,p_2(V_2 - V_1) = -\,200000\,.\,(0{,}010524078 - 0{,}002478968) =$$
$$= -1609{,}022\ \mathrm{J}$$

1.3 Ak by plyn zo stavu 1 do stavu 2 expandoval vratne, vykonaná práca by bola určite väčšia ako pri izobarickej expanzii (akurát by to trvalo nekonečne dlho). Prácu vypočítame ako súčet práce pri vratnej izotermickej expanzii a pri následnej vratnej adiabatickej expanzii.

Práca pri vratnej izotermickej expanzii má hodnotu:

0,5 b $$w_1 = -n\,R\,T\ln\frac{V_\mathrm{x}}{V_1} = -1.8{,}3145.298{,}15.\ln\frac{8{,}23377}{2{,}47897} = -2975{,}7555\ \mathrm{J}$$

Práca pri vratnej adiabatickej expanzii bude rovná zmene vnútornej energie

0,5 b $$w_2 = \Delta U = n\,C_{V\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = 1\,.\frac{3}{2}.\,8{,}3145.\,(253{,}15 - 298{,}15) =$$
$$= -561{,}22875\ \mathrm{J}$$

Túto hodnotu dostaneme aj zo vzťahu pre výpočet práce pri adiabatickom deji

$$w_2 = \frac{p_2V_2 - p_\mathrm{x}V_\mathrm{x}}{\kappa - 1} = \frac{200000\,.\,0{,}010524078 - 301073{,}284\,.\,0{,}00823377}{2/3}$$

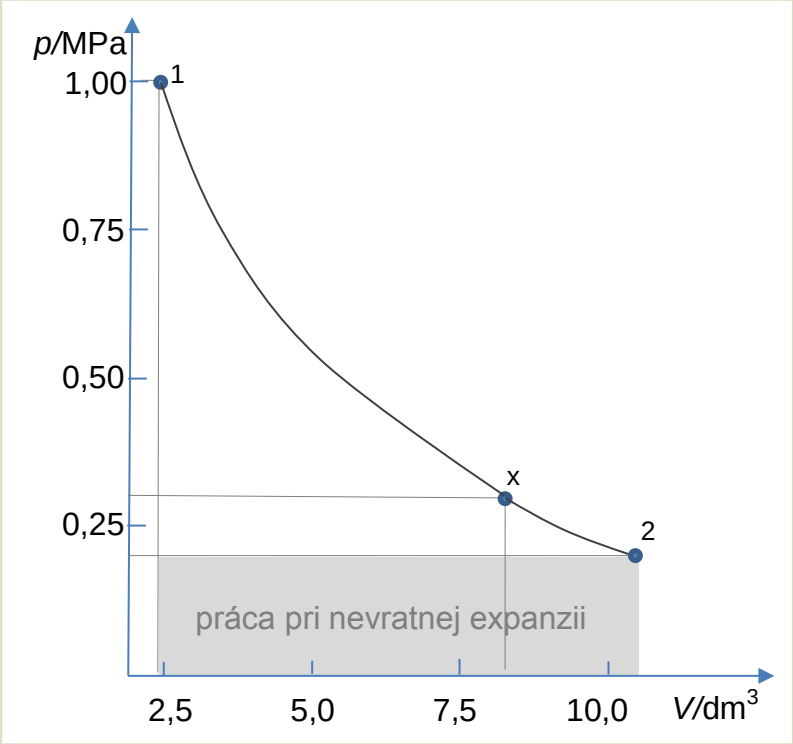
$$w_2 = -561{,}2288\ \mathrm{J}$$

Práca po vratnej dráhe z počiatočného do konečného stavu teda má hodnotu

0,5 b $$w = w_1 + w_2 = -2975{,}7555 - 561{,}22875 = -3536{,}984\ \mathrm{J}$$

1.4 Graf:

1 bod



Na p-V diagrame je práca pri nevratnej izotermicko-izobarickej expanzii vyznačená sivým obdĺžnikom. Práca pri vratnom deji je rovná celej ploche pod krivkami pre vratný dej z bodu 1 cez x do 2.

Úloha 2 (1 bod)

Pri izotermickej expanzii stavovo ideálneho plynu sa jeho vnútorná energia nezmenila. Dodané teplo sa celé využilo na konanie práce. Zo vzťahu pre výpočet práce teda môžeme vypočítať teplotu.

$$q = -w = n\,R\,T \ln\frac{V_2}{V_1} = 1.8{,}3145.T.\ln 2 = 2000\ \mathrm{J}$$

1 b $$T = \frac{2000}{1\,.\,8{,}3145.\ln 2} = 347{,}03\ \mathrm{K}$$

Úloha 3 (3 body)

Čiastkové poriadky reakcie A + 2 B → 2 P stanovíme z počiatočných rýchlostí pri dvoch rôznych počiatočných koncentráciách:

$$r_1 = k c_{\mathrm{A1}}^{a} c_{\mathrm{B1}}^{b} \qquad r_2 = k c_{\mathrm{A2}}^{a} c_{\mathrm{B2}}^{b}$$

Vydelením týchto dvoch rovníc dostaneme:

0,5 b $$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{c_{\mathrm{A2}}}{c_{\mathrm{A1}}}\right)^{a} \left(\frac{c_{\mathrm{B2}}}{c_{\mathrm{B1}}}\right)^{b}$$

V druhom a treťom prípade sa koncentrácia zložky A nezmenila, preto najprv navzájom vydelíme rýchlostné rovnice pre 3. a 2. riadok tabuľky. Dostaneme tak (milióntiny a stotiny v zápise vynechávame, lebo sa vykrátia)

$$\frac{4}{2} = \left(\frac{7}{7}\right)^a \left(\frac{9{,}2}{4{,}6}\right)^b$$

0,5 b Dostaneme tak $2 = 2^b$ $b = 1$

Z hodnôt zadania v riadku 2 a 1 dostaneme

0,5 b $$\frac{20}{5} = \left(\frac{7}{3{,}5}\right)^a \left(\frac{4{,}6}{2{,}3}\right)^b$$

teraz už vieme, že $b = 1$ a preto

0,5 b $4 = 2^a \,.\, 2^1$ čiže $2 = 2^a$, takže aj $a = 1$

Rýchlostná rovnica má teda tvar $r = k\, c_A\, c_B$

Tento výsledok platí aj pre podiel tretej a prvej rovnice $\frac{40}{5} = \left(\frac{7}{3{,}5}\right)^1 \left(\frac{9{,}2}{2{,}3}\right)^1$

Po dosadení koncentrácií a rýchlostí do rýchlostnej rovnice $r = k\, c_A\, c_B$ pre ľubovoľný z troch prípadov dostaneme

$5{,}0.10^{-7} = k \,.\, 3{,}5.10^{-2} \,.\, 2{,}3.10^{-2}$

$2{,}0.10^{-6} = k \,.\, 7{,}0.10^{-2} \,.\, 4{,}6.10^{-2}$

$4{,}0.10^{-6} = k \,.\, 7{,}0.10^{-2} \,.\, 9{,}2.10^{-2}$

1 b $k = 6{,}211.10^{-4}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$

Úloha 4 (1 bod)

Vyjdeme z rýchlostnej rovnice pre reakcie prvého poriadku

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

0,5 b $$k = -\frac{1}{t}\ln\frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{6}\ln 0{,}125 = 0{,}3465736\ \mathrm{min^{-1}}$$

Polčas reakcie je čas, za ktorý zreaguje polovica reaktanta

0,5 b $$t_{1/2} = -\frac{1}{k}\ln 0{,}5 = -\frac{\ln 0{,}5}{0{,}3465736} = 2{,}00\ \mathrm{min}$$

Úloha 5 (2 body)

Rovnicu elektródovej polreakcie, ktorej štandardný potenciál máme vypočítať, dostaneme ako rozdiel rovníc zadaných elektródových polreakcií. Preto pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu platí

1 b $\Delta_r G^o_{Cr^{2+}/Cr} = \Delta_r G^o_{Cr^{3+}/Cr} - \Delta_r G^o_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$

Medzi štandardnou Gibbsovou energiou a štandardným elektródovým potenciálom $\Delta_r G^o_i = -z\,F\,E^o_i$. Pre náš príklad to znamená

$-2\,F\,E^o_{Cr^{2+}/Cr} = -3\,F\,E^o_{Cr^{3+}/Cr} + F\,E^o_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$

$2\,E^o_{Cr^{2+}/Cr} = 3\,E^o_{Cr^{3+}/Cr} - E^o_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$

$E^o_{Cr^{2+}/Cr} = \left(3\,E^o_{Cr^{3+}/Cr} - E^o_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}\right)/2$

1 b $E^o_{Cr^{2+}/Cr} = \dfrac{3\,(-0{,}74) - (-0{,}41)}{2} = -0{,}905\ \mathrm{V}$

Úloha 6 (4 body)

Rovnicu reakcie, prebiehajúcej v danom článku dostaneme ako rozdiel elektródových polreakcií, pričom predpokladáme, že redukcia bude prebiehať na elektróde s vyšším štandardným elektródovým potenciálom. V článku sa teda bude na katóde redukovať HgO na ortuť a na anóde oxidovať vodík. Odčítaním druhej elektródovej rovnice od prvej dostaneme

1 b $HgO(s) + H_2(g) = Hg(l) + H_2O(l)$

Schéma článku je

(Pt) $H_2(g)$ | $H_2O(l)$,OH^- (aq) || H_2O | OH^-(aq), HgO (s) | Hg(l) (Pt)

Postačuje aj takáto schéma:

1 b (Pt) $H_2(g)$ | OH^- (aq) || OH^-(aq), HgO (s) | Hg(l) (Pt)

[prípadne môžu obe elektródy mať spoločný roztok

Pt, $H_2(g)$ | OH^- (aq) | HgO (s) | Hg(l) (Pt)]

Na výpočet rovnovážnej konštanty spojíme vzťahy štandardnej reakčnej Gibbsovej energie s rovnovážnou konštantou a so štandardným elektromotorickým napätím do jednej rovnice: $\Delta_r G° = -\,R\,T \ln K = -\,z\,F\,E°$

Štandardné elektromotorické napätie dostaneme ako rozdiel štandardných elektródových potenciálov

1 b $E° = 0{,}0977 - (-\,0{,}8277) = 0{,}9254$ V

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

$\ln K = \dfrac{z\,F}{R\,T} E° = \dfrac{2\,.\,96485{,}3}{8{,}3145\,.\,298{,}15}\,.\,0{,}9254 = 72{,}0360$

1 b $K = 1{,}927.\,10^{31}$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

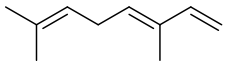
Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Domáce kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (10 pb)

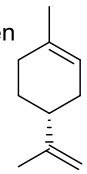
5x2 pb za každý správny názov a štruktúru

ocimén



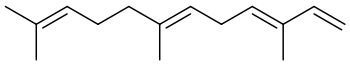
(*E*)-3,7-dimetylokcta-1,3,6-trién

(+)-limonén



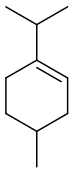
(*R*)-1-metyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyklohex-1-én

α-farnezén

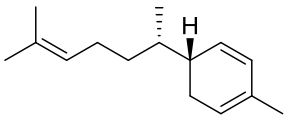


(3*E*,6*E*)-3,7,11-trimetyldodeka-1,3,6,10-tetraén

mentén:

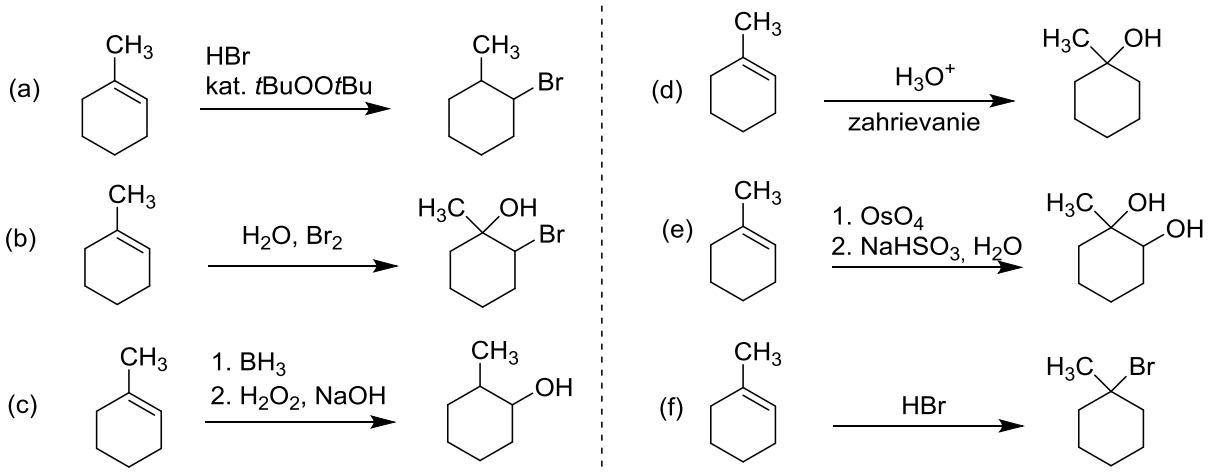


zingiberén:



Úloha 2 (12 pb)

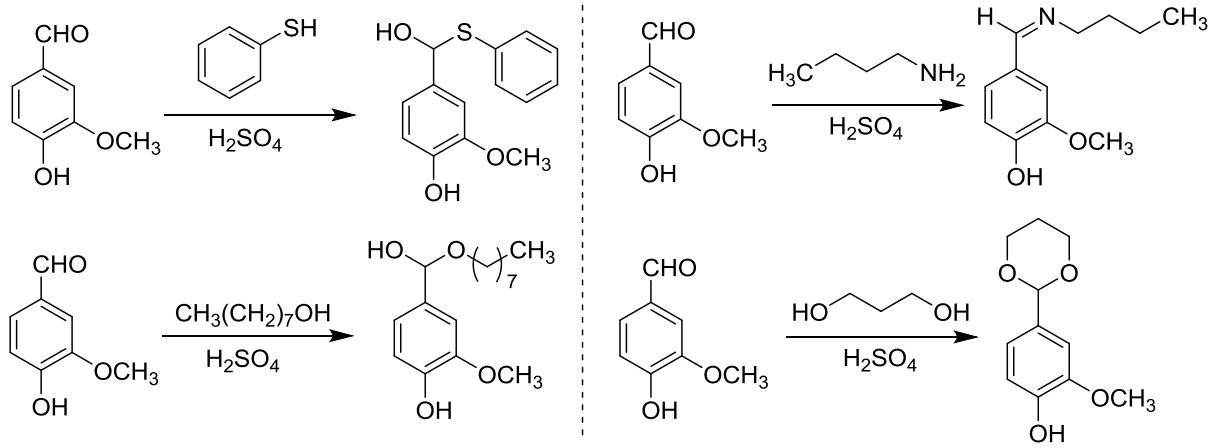
6x2 pb za každú správnu reakciu



Úloha 3 (14 pb)

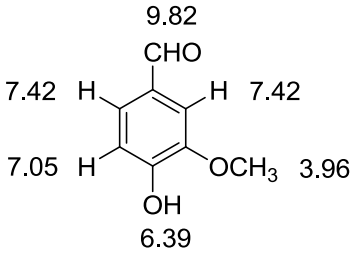
3.1

4x2 pb za každú správnu reakciu



3.2

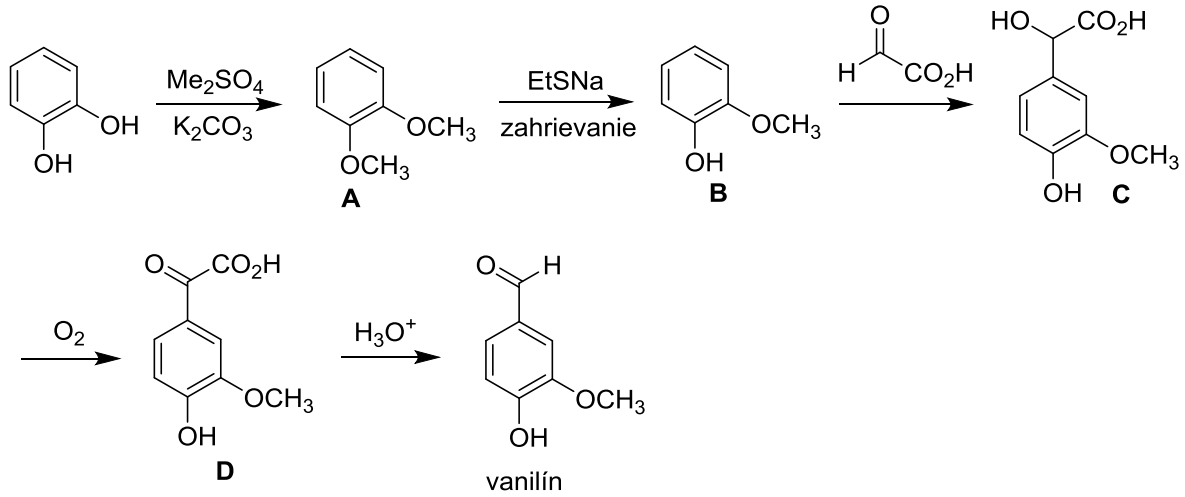
6x1 pb za každý správne priradený signál



Úloha 4 (15 pb)

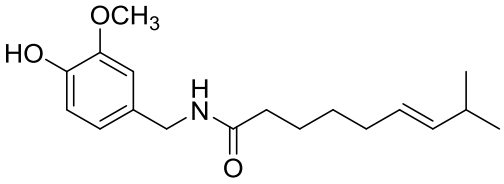
4.1

4x2 pb za každú správnu štruktúru **A-D**

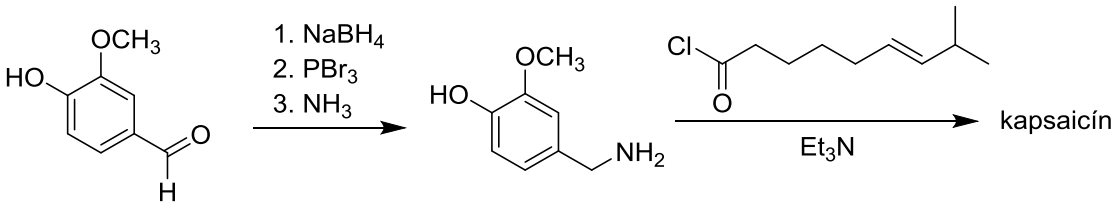


4.2

2 pb za štruktúru kapsaicínu + 3x1 pb + 2 pb za reakcie vzniku



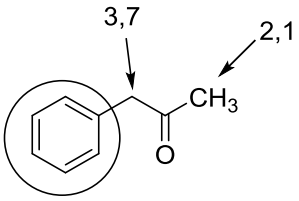
kapsaicín



Úloha 5 (10 pb)

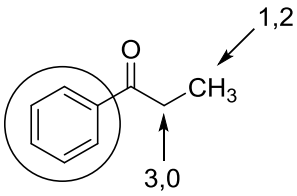
2x2 pb za každú správnu štruktúru; 6x1 pb za každý správne priradený signál

5A:



7,0-7,5

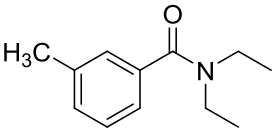
5B:



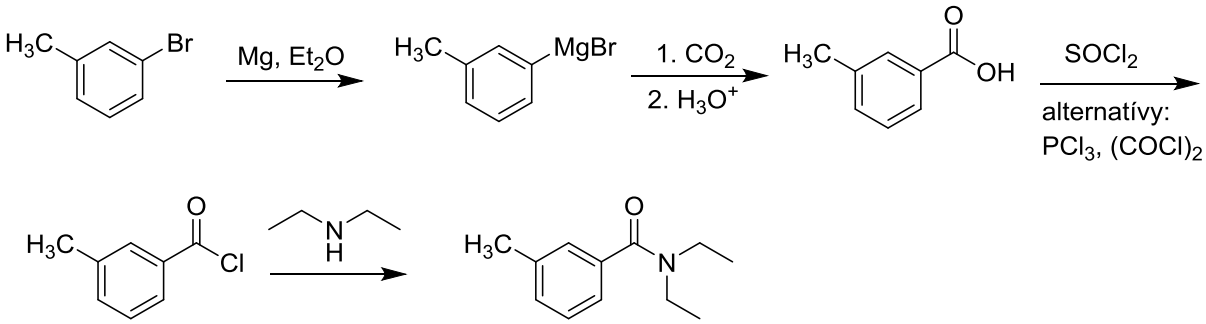
7,3-8,1

Úloha 6 (9 pb)

1 pb za vzorec DEET, 4x2 pb za každú správnu reakciu



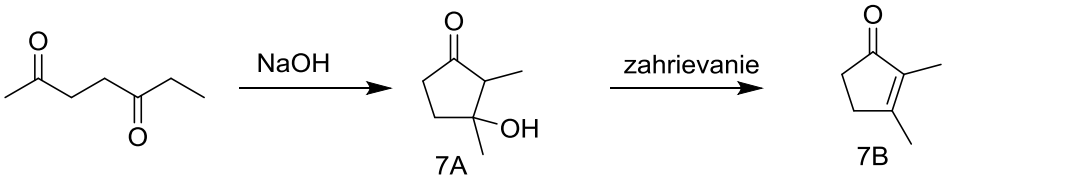
N,*N*-dietyl-3-metylbenzamid



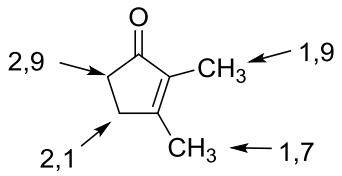
DEET

Úloha 7 (14 pb)

2x2 pb za správne vzorce; 2x2 pb za správne názvy; 4x1 pb za priradenie NMR; 2x1 pb za IČ



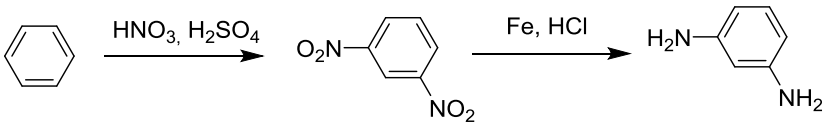
3-hydroxy-2,3-dimetylcyklopentán-1-ón 2,3-dimetylcyklopent-2-én-1-ón

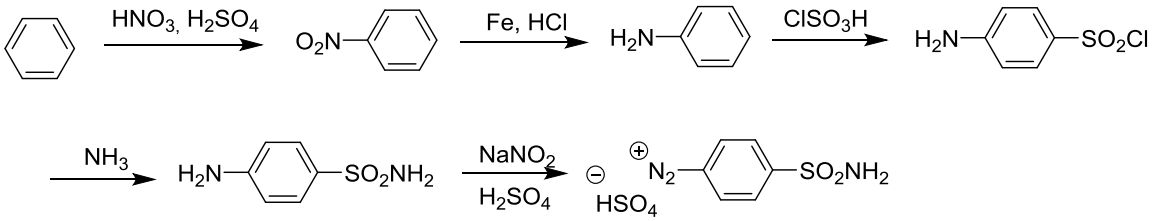


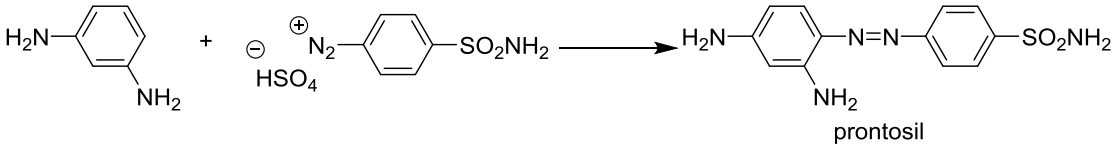
IČ: 1697 (C=O), 1651 (C=C)

Úloha 8 (16 pb)

8x2 pb za každú správnu reakciu







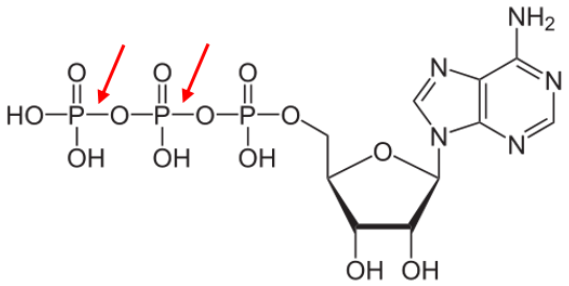
RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš

Úloha 1 (5 b, 20 pb)

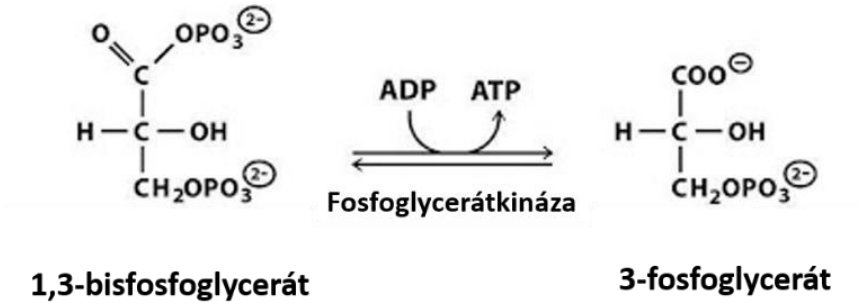
a) Makroergické väzby sú vyznačené šípkami. Za každú správne označenú makroergickú väzbu prideliť 1 pb. Celkovo: **2 pb**



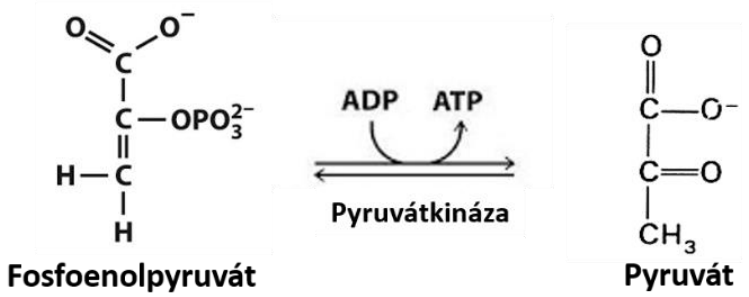
b) Fosforylácia na substrátovej úrovni prebieha napríklad v glykolýze a citrátovom cykle. Možné sú však aj ďalšie reakcie/dráhy. Za uvedenie názvu akejkoľvek správnej dráhy **2 pb**

Príklad 1 a 2: Reakcie glykolýzy spojené s fosforyláciou na substrátovej úrovni:

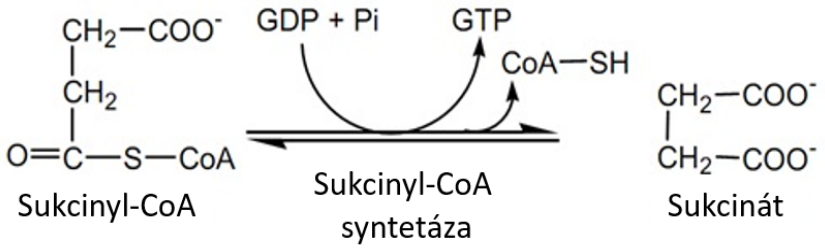
1.



2.

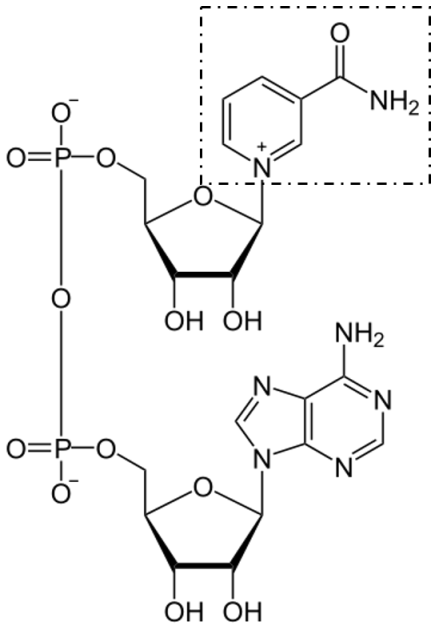


Príklad 3: Reakcia citrátového cyklu spojená s fosforyláciou na substrátovej úrovni:



Za kompletnú reakciu s enzýmom udeliť **4 pb**, ak chýba enzým odobrať **2 pb**.
(**Poznámka:** Pokiaľ bude uvedená iná správna a úplná reakcia udeliť plný počet bodov)

c) Názov: Nikotínamidadeníndinukleotid **2 pb**



Za kompletnú štruktúru s vyznačením nikotínamidu zodpovedného za prenos elektrónov udeliť **4 pb**, bez vyznačenia **3 pb**.

d) Oxidačná fosforylácia (v mitochondriách) **2 pb**
Fotosyntetická fosforylácia (v chloroplastoch) **2 pb**

e) Za dve správne makroergické zlúčeniny udeliť **2 pb**
Možné zlúčeniny: kreatínfosfát, 1,3-bisfosfoglycerát, ktorýkoľvek nukleotidtrifosfát (GTP, CTP, UTP), fosfoenolpyruvát, atď.

Úloha 2 (3 b, 12 pb)

a) $\Delta G = \Delta G° + R*T*\ln K$ **1 pb**

$\Delta G° = 30500\ J.mol^{-1}$ **1 pb**

$$\Delta G = \Delta G° + R * T * \ln \frac{(ATP)}{(ADP).(Pi)}$$

$\Delta G = 30500\ J.mol^{-1} + 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1} * 298{,}15\ °C * \ln \frac{(0{,}003)}{(0{,}0001).(0{,}01)}$ **1 pb**

$\Delta G = \underline{\underline{50350\ J.mol^{-1}}}$ **2 pb**

ΔG pre syntézu ATP pri uvedených podmienkach je <u>+50,35 kJ/mol</u>

b) Donorom elektrónov je voda, H_2O. **2 pb**

c) Výpočet vychádza z Nernstovej rovnice.

Pre vzťah medzi Gibbsovou energiou a elektródovým potenciálom (napätím) platí:

$\Delta G = – n*F*\Delta E$ **1 pb**

$n = 2$ **1 pb**

$\Delta G = 1{,}3* \Delta G(\text{syntézy ATP}) = 50350\ J.mol^{-1}*1{,}3 = 65455\ J.mol^{-1}$ **1 pb**

$\Delta E = –\Delta G / (n.F)$ (F – Faradayova konštanta = 96 500 $C.mol^{-1}$)

$\Delta E = – 65455 / (2*.96500) = \underline{\underline{– 0{,}34\ V}}$ **2 pb**

Rozdiel potenciálov potrebný na syntézu ATP za uvedených podmienok je – 0,34 V.

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 Šípoš, PhD.

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Martin Lukačišin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017.