

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**59. ročník, školský rok 2022/23**

**Kategória A**

**Celoštátne kolo**

**RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH**



# RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23  
Celoštátne kolo

Martin Brokeš, Michal Juríček

---

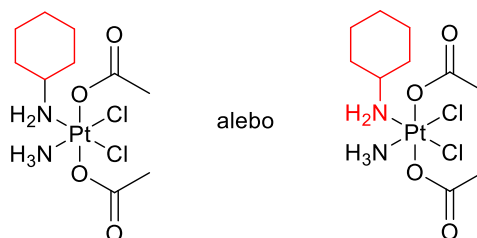
Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb).  
Pri prepočte pb na b použijeme vzťah:  $b = 0,25 \cdot pb$

## Úloha 1 (72 pb)

1. (0 pb)

Tvrdo

2. (4 pb)

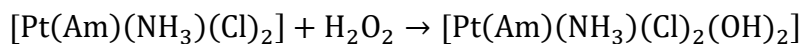


Hydrofóbná časť molekuly je cyklohexylový zvyšok (zvýraznený červenou). Uznať obe alternatívy za 4 pb.

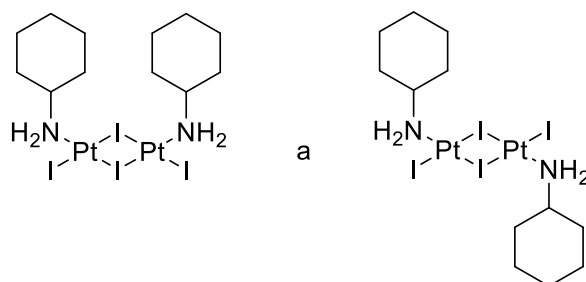
3. (7 pb)

Navrhované činidlo musí byť oxidačným činidlom (3 pb). Vyhovujúcim činidlom je napríklad peroxid vodíka (uznať aj iné oxidačné činidlá).

Vyčíslená rovnica reakcie v tomto prípade bude (4 pb, Am je skratka pre cyklohexylamín):



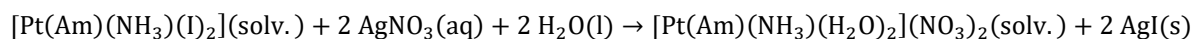
4. (8 pb)



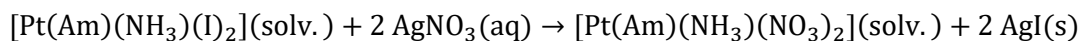
Za každú štruktúru udeliť po 4 pb.

5. (12 pb)

Rovnica reakcie **PI** s vodným roztokom  $\text{AgNO}_3$  (6 pb, kde Am je cyklohexylamín):



Alternatívne možno uznať aj čiastočne správnu rovnicu za čiastkové body (4 pb):



V prípade neúplného alebo nesprávneho označenia stavov strhnúť 1 pb.

Funkcia  $\text{AgNO}_3$  je odstrániť všetky jodidové ligandy a vyraziť ich v podobe nerozpustného  $\text{AgI}$ . Po odfiltrovaní zrazeniny je možné zaviesť do štruktúry komplexu chloridové ligandy (6 pb). V prípade, že by sa použil rovno  $\text{KCl}$  bez  $\text{AgNO}_3$ , jodidové anióny by v roztoku zostali a súťažili by o centrálny atóm s chloridovými ligandmi.

6. (20 pb)

Najskôr spočítame teoretickú hmotnosť produktu **PI**. Pri nej treba počítať s kvantitatívnym priebehom každej reakcie a navyše aj s nulovým podielom tvorby izoméru **X'**, pretože ten dáva vzniknúť nežiaducemu produktu **trans-PI** na úkor **PI** (3 pb):

$$m(\text{PI})_{\text{teor.}} = n(\text{PNI})_{\text{teor.}} \cdot M(\text{PI}) = \frac{m(\text{PNI})}{M(\text{PNI})} \cdot M(\text{PI})$$

$$m(\text{PI})_{\text{teor.}} = \frac{0,1 \text{ g}}{647,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 565,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 87,31 \text{ mg}$$

Skutočná hmotnosť produktu **PI** sa spočíta nasledujúcim postupom:

Zreagované látkové množstvo **PNI** je 80 % pôvodného, teda (3 pb):

$$n(\text{PNI})_{\text{zreag.}} = \frac{m(\text{PNI})}{M(\text{PNI})} \cdot 0,8 = \frac{0,1 \text{ g}}{647,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 0,8 = 1,236 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Toto látkové množstvo prepočítame na sumu látkového množstva medziproduktov **X** a **X'**. Keďže každý z týchto dvoch medziproduktov vznikol z dvoch molekúl **PNI**, tak bude platiť, že (4 pb):

$$n(\mathbf{X} + \mathbf{X}') = \frac{n(\text{PNI})_{\text{zreag.}}}{2} = \frac{1,236 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{2} = 6,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Toto látkové množstvo treba rozdeliť podľa percentuálneho zastúpenia oboch izomérov v zmesi, teda (3 pb):

$$x(\mathbf{X}) = \frac{1,00}{1,00 + 0,79} = 0,5587$$

$$x(\mathbf{X}') = \frac{0,79}{1,00 + 0,79} = 0,4413$$

Látkové množstvo izomérov **X** a **X'** teda je (2 pb):

$$n(\mathbf{X}) = n(\mathbf{X} + \mathbf{X}') \cdot x(\mathbf{X}) = 6,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 0,5587 = 3,4528 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\mathbf{X}') = n(\mathbf{X} + \mathbf{X}') \cdot x(\mathbf{X}') = 6,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 0,4413 = 2,7272 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Z jednej molekuly **X** vzniknú dve **PI** a z jednej molekuly **X'** vznikne jedna **PI** a jedna **trans-PI**. Z tejto informácie zo zadania spočítame celkové látkové množstvo vzniknutého **PI** (4 pb):

$$n(\text{PI})_{\text{real.}} = 2 \cdot n(\mathbf{X}) + n(\mathbf{X}') = 2 \cdot 3,4528 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + 2,7272 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{PI})_{\text{real.}} = 9,6328 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

A z tohto môžeme rovno vypočítať výťažok či už pomocou hmotností, alebo látkových množstiev (1 pb):

$$\frac{n(\text{PI})_{\text{real.}}}{n(\text{PI})_{\text{teor.}}} = \frac{m(\text{PI})_{\text{real.}}}{m(\text{PI})_{\text{teor.}}} = \frac{n(\text{PI})_{\text{real.}} \cdot M(\text{PI})}{m(\text{PI})_{\text{teor.}}} = \frac{9,6328 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 565,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,08731 \text{ g}}$$

$$\frac{m(\text{PI})_{\text{real.}}}{m(\text{PI})_{\text{teor.}}} = 62,35 \%$$

7. (5 pb)

Takéto kyseliny musia vo svojej štruktúre obsahovať nenukleofilný anión, ktorý by inak mohol konkurovať komplexotvorným reakciám (3 pb).

Príkladom takýchto kyselín sú  $\text{H}[\text{PF}_6]$  alebo  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ , prípadne aj kyseliny s mimoriadne stabilnými aniónmi napríklad  $\text{HClO}_4$  alebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 pb).

Naopak krajne nevhodné sú halogenovodíkové kyseliny.

8. (3 pb)

Acetón používaný na kinetické merania sprostredkované technikou  $^1\text{H-NMR}$  musí byť deuterovaný (3 pb).

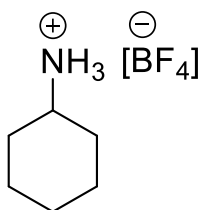
9. (7 pb)

Z obrázku odčítame hodnoty integrálov pík zodpovedajúcich CH skupinám cyklohexylamínových ligandov v štruktúre **PNI**. Na začiatku reakcie (v čase 0 s) sa integrál rovná 2,00, čo zodpovedá dvom takýmto skupinám v molekule. Po 235 minútach sa integrál rovná 1,20, čo môžeme interpretovať ako 80 % disociáciu jedného cyklohexylamínového ligandu, čiže 20 % molekúl **PNI** zostalo nedisociovaných (3 pb).

Pomer konečnej a počiatočnej koncentrácie **PNI** je teda 0,2, z čoho po dosadení do integrovaného tvaru rýchlostnej rovnice prvého poriadku pre rýchlostnú konštantu vychádza (2 pb):

$$k = \frac{\ln\left(\frac{c(\text{PNI})_{\text{konečné}}}{c(\text{PNI})_{\text{počiatočné}}}\right)}{-t} = \frac{\ln(0,2)}{-235 \text{ min}} = 6,849 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

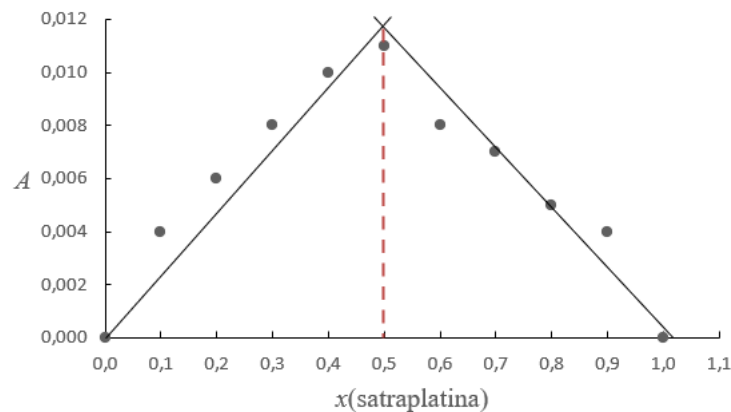
Látka, ktorej zodpovedá multiplet pri 3,50 ppm na obrázku 6 je cyklohexylamónium tetrafluoroborát (2 pb):



Alternatívne možno uznať aj kation cyklohexylamónia (1 pb). Štruktúru cyklohexylamínu neuznávať.

**10.** (3 pb)

Z informácie v texte vyplýva, že maximum absorbancie je spojené s maximom koncentrácie aduktu. Maximum absorbancie je v bode prenutia oboch priamok. Z tohto bodu spustíme kolmicu na os x a odčítame mólový zlomok satraplatiny v roztoku (2 pb):



Takto získaná hodnota sa rovná 0,5. Keďže ide o dvojjložkovú sústavu, kde druhou zložkou je  $\beta$ -CD, jeho mólový zlomok bude rovnaký, a teda ich vzájomný pomer v adukte (stechiometria aduktu) bude 1:1 (1 pb).

**11.** (3 pb)

Spomenuté funkcie ako množenie buniek a syntéza proteínov sú zabezpečované a riadené práve bunkovou DNA. Chemoterapeutiká na báze platiny sa viažu kovalentne na nukleové kyseliny v DNA (3 pb udeliť aj za konkrétnejšiu odpoveď – purínové a pyrimidínové bázy). Atóm platiny zviaže obidve vlákna dvojjávitnice DNA, ktorá potom stráca schopnosť svojej transkripcie. Dôsledkom je nevyhnutná apoptóza.

# RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23  
Celoštátne kolo

Ján Reguli

---

Maximálne 17 bodov, doba riešenia 60 minút
---

## Úloha 1 (6 bodov)

**1.1** Pre výpočet molárnej hmotnosti si do vzťahu pre zníženie teploty tuhnutia rozpišeme definíciu molality

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

Odkiaľ dostaneme

0,5 b 
$$M_B = \frac{K_k m_B}{\Delta T_k m_A} = \frac{1,86 \cdot 17}{0,52 \cdot 1000} = 0,0608 \text{ kg mol}^{-1} = 60,8 \text{ g mol}^{-1}$$

V tejto úlohe je ešte prepojená kryoskopia s meraním osmotického tlaku.

Vzťah pre osmotický tlak si upravíme, aby sme v ňom mali známe údaje.

0,5 b 
$$\Pi = \frac{R T}{V_A^*} x_B = \frac{R T \rho_A^*}{M_A} x_B = \frac{R T \rho_A^* n_B}{M_A n} \cong R T \rho_A^* \frac{n_B}{m_A} = R T \rho_A^* b_B = R T \rho_A^* \frac{\Delta T_k}{K_k}$$

Osmotický tlak daného roztoku pri 25 °C bude

1 b 
$$\Pi = R T \rho_A^* \frac{\Delta T_k}{K_k} = 8,3145 \cdot 298,15 \cdot 997,07 \cdot \frac{0,520}{1,86} = 691014,245 \text{ Pa} \cong 691,0 \text{ kPa}$$

**1.2** Na výpočet osmotického tlaku použijeme vzťah, ktorý upravíme tak, aby sme doň dosadili zadané veličiny

1 b 
$$\Pi = R T c_B = R T \frac{\rho_B}{M_B} = R T \frac{m_B}{V M_B} = \frac{8,3145 \cdot 296,15 \cdot 0,23}{0,8 \cdot 1,21} = 586,0477 \text{ Pa}$$

Tento tlak sa v trubici osmometra prejaví výškou stĺpca tohto roztoku

1 b 
$$h = \frac{\Pi}{(\rho g)} = \frac{586,0477}{(1018 \cdot 9,81)} = 0,0587 \text{ m} = 58,7 \text{ mm}$$

**1.3** Zníženie teploty tuhnutia vody v roztoku (ktoré je 0,215 K) opisuje vzťah

$$\Delta T_k = i K_k b_B = i K_k \frac{m_B}{M_B m_A} = i \cdot 1,86 \cdot \frac{0,6677}{0,094114 \cdot 35,5} = 0,215 \text{ K}$$

Dostaneme z neho

$$1 \text{ b} \quad i = \frac{0,094114 \cdot 35,5 \cdot 0,215}{1,86 \cdot 0,6677} = 0,5784$$

Izotonický koeficient  $i$  vyjadruje podiel počtu častíc po asociácii a počtu častíc bez asociácie.

Asociáciu molekúl fenolu opisuje rovnica  $2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$

Ak si označíme stupeň asociácie  $x$ , (podiel molekúl fenolu, ktoré asociovali – dimerizovali), ak ubudne  $x$  molekúl fenolu, pribudne  $x/2$  molekúl diméru

Počet častíc po asociácii bude teda bude  $1 - x + x/2 = 1 - x/2$

Tol'ko častíc vznikne z jednej molekuly fenolu, takže aj  $i = 1 - x/2$

$$1 \text{ b} \quad \text{Stupeň asociácie fenolu teda je } x = 2(1 - i) = 2 \cdot (1 - 0,5784) = 0,8432$$

## Úloha 2 (6 bodov)

**2.1** Súčin rozpustnosti  $K_s = \prod c_i^{\nu_i} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^-}$

**a)** Koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Br}^-$  v čistej vode je rovnaká a rovná sa rozpustnosti  $\text{AgBr}$ .

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^-} = c_{\text{AgBr}}^2$$

$$1 \text{ b} \quad c_{\text{AgBr}} = \sqrt{K_s} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-13}} = 7,937 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

**b)** V roztoku s obsahom  $\text{KBr}$  je rozpustnosť  $\text{AgBr}$  daná koncentráciou strieborných iónov (pričom časť iónov  $\text{Br}^-$  pochádza z roztoku  $\text{KBr}$  a časť z  $\text{AgBr}$ ).

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Br}^-} = c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{KBr}})$$

V druhom člene súčiny môžeme v súčte koncentráciu strieborných iónov zanedbať, pretože bude určite aspoň tisícnásobne menšia, než je koncentrácia  $\text{KBr}$ . Ak sme do  $990 \text{ cm}^3$  pôvodného roztoku pridali  $10 \text{ cm}^3$  vodného roztoku  $\text{KBr}$  s koncentráciou  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrácia  $\text{KBr}$  v roztoku bude

$$0,5 \text{ b} \quad c_{\text{KBr}} = 10 \cdot 0,01/1000 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Zo vzťahu  $K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{KBr}}$  potom vypočítame koncentráciu strieborných iónov

$$1 \text{ b} \quad c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_s}{c_{\text{KBr}}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{1 \cdot 10^{-4}} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ak by sme nezanedbali  $c_{\text{Ag}^+}$  oproti  $c_{\text{KBr}}$ , počítali by sme z kvadratickej rovnice

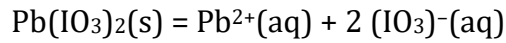
$$c_{\text{Ag}^+} (c_{\text{Ag}^+} + 1 \cdot 10^{-4}) = 6,3 \cdot 10^{-13}$$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 + 1 \cdot 10^{-4} c_{\text{Ag}^+} - 6,3 \cdot 10^{-13} = 0$$



Jej riešením vyjde  $c_{\text{Ag}^+} = 6,2996 \cdot 10^{-9} \cong 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$   
 (t. j. aj zjednodušený výpočet vedie k rovnakému výsledku).

**2.2** Našou úlohou je vypočítať rozpustnosť jodičnanu olovnatého v troch rôznych roztokoch. Jeho disociáciu vo vode opisuje rovnica



Jeho konštanta rozpustnosti je

0,5 b 
$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = c^v v_+^{v_+} v_-^{v_-} = c^3 \cdot 1^1 \cdot 2^2 = 4 c^3$$

**a)** Rozpustnosť  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  vo vode dostaneme zo vzťahu pre súčin rozpustnosti

0,5 b 
$$c = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{2,6 \cdot 10^{-13}}{4}\right)^{1/3} = 4,021 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

V roztoku dusičnanu olovnatého aj v roztoku jodičnanu draselného rozpustnosť jodičnanu olovnatého poklesne, pretože obe tieto soli majú s jodičnanom olovnatým spoločný jeden ión. Pre súčin rozpustnosti použijeme vzťah

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = (c v_+)^{v_+} (c v_-)^{v_-}$$

**b)** V roztoku dusičnanu olovnatého  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  s koncentráciou  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  bude rozpustnosť  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  daná koncentráciou jodičnanových iónov v roztoku s nadbytkom olovnatých iónov.

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = 0,05 \cdot (2c)^2 = 0,05 \cdot 4c^2$$

1 b 
$$c = \sqrt{\frac{K_s}{0,05 \cdot 4}} = \sqrt{\frac{2,6 \cdot 10^{-13}}{0,20}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

**c)** V roztoku jodičnanu draselného  $\text{KIO}_3$  s koncentráciou  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  bude rozpustnosť  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  daná rozpustnosťou olovnatých iónov v roztoku s nadbytkom jodičnanových iónov

$$K_s = c_+^{v_+} c_-^{v_-} = c \cdot 0,05^2 = 0,0025 c$$

1 b 
$$c = \frac{K_s}{0,0025} = \frac{2,6 \cdot 10^{-13}}{0,0025} = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

0,5 Najvýhodnejšie je premývanie roztokom  $\text{KIO}_3$ , pretože vtedy sa rozpustí najmenej zo zrazeniny  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ .

### Úloha 3 (5 bodov)

**3.1 a)** Vodu si označíme ako zložku A a sacharózu ako zložku B. Najprv vypočítame koncentráciu látkového množstva sacharózy

$$0,5 \text{ b} \quad c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B/M_B}{V} = \frac{20/342,03}{0,2} = 0,2924 \text{ mol dm}^{-3}$$

V 200 ml roztoku je 20 g sacharózy (a 0,1 mólu = 3,54 g HCl), takže vody je tam približne 180 g (hustota roztoku je len mierne nad 1 g/ml).

$$0,5 \text{ b} \quad c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A/M_A}{V} = \frac{180/18,02}{0,2} = 49,95 \text{ mol dm}^{-3} \approx 50 \text{ mol dm}^{-3}$$

**b)** V integrovanej forme má rýchlostná rovnica tvar, umožňujúci priamo vypočítať

$$1 \text{ b} \quad c_B = c_{0B} e^{-k t} = 0,2924 e^{-0,2561 \cdot 1} = 0,2263 \text{ mol dm}^{-3}$$

**3.2 a)** Poznáme hustotu a hmotnostný zlomok vodného roztoku sacharózy a z nich vypočítame koncentráciu látkového množstva a molalitu sacharózy:

$$0,5 \text{ b} \quad c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B/M_B}{m/\rho} = \frac{w_B \rho}{M_B} = \frac{0,07 \cdot 1025}{342,03} = 0,209 \text{ mol dm}^{-3} = c_{0B} \text{ v časti 3.2}$$

$$0,5 \text{ b} \quad b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B/M_B}{m_A} = \frac{w_B}{w_A M_B} = \frac{0,07}{0,93 \cdot 0,34203} = 0,220 \text{ mol kg}^{-1}$$

**b)** Priebeh reakcie 1. poriadku opisuje rýchlostná rovnica v tvare

$$\ln \frac{c_{0B}}{c_B} = k t$$

Z nej vypočítame hodnotu rýchlostnej konštanty:

$$1 \text{ b} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0B}}{c_B} = \frac{1}{30} \ln \frac{0,209}{0,15} = 0,01106 \text{ min}^{-1} = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 0,6634 \text{ h}^{-1}$$

Po jednej hodine priebehu reakcie poklesne koncentrácia sacharózy na

$$0,5 \text{ b} \quad c_B = c_{0B} e^{-k t} = 0,209 \cdot e^{-0,6634 \cdot 1} = 0,1077 \text{ mol dm}^{-3}$$

**0,5 b c)** Hodnota rýchlostnej konštanty katalyzovanej reakcie závisí od koncentrácie katalyzátora (ktorá tu nebola uvedená).

## RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23  
Celoštátne kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

---

Maximálne 17 bodov 85 pb x 0,20 = 17 b
---

### Úloha 1 (5,4 b, 27 pb)

a) Zo zadania vieme okamžite zistiť, že 1,00 g vzorky obsahuje 3,99 mmol dusíka (keďže koncentrácia NaCN v roztoku pripraveného z 1,00 g vzorky bola 3,99 mmol/l a objem roztoku bol 1000 ml). Tomu zodpovedá

$$m(\text{N}) = n(\text{N}) \cdot A_r(\text{N}) = 3,99 \cdot 14 \text{ mg} = 55,86 \text{ mg}$$

Množstvo Cl zistíme z hmotnosti vyzrážaného AgCl, pričom nesmieme zabudnúť, že sme zrážali len polovicu pripraveného roztoku, t. j. množstvo atómov chlóru vo vzorke bude dvojnásobné:

$$n(\text{Cl}) = 2 \cdot n(\text{AgCl}) = 2 \cdot m(\text{AgCl})/M(\text{AgCl}) = 2 \cdot 574/143,4 \text{ mmol} = 8,01 \text{ mmol}$$

Tomu zodpovedá hmotnosť Cl vo vzorke:

$$m(\text{Cl}) = n(\text{Cl}) \cdot A_r(\text{Cl}) = 8,01 \cdot 35,5 \text{ mg} = 284,4 \text{ mg}$$

Spočítame koľko mólov C bolo vo vzorke z hmotností oxidu uhličitého, ktorý sa uvoľnil pri spaľovaní:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 1580/44 \text{ mmol} = 35,91 \text{ mmol}$$

Pri výpočte obsahu H treba pamätať na to, že časť vodíka unikla vo forme HCl, konkrétne je to 8,01 mmol. Zbytok H sa premenil na vodu:

$$n(\text{H-voda}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})) = 2 \cdot (253/18) \text{ mmol} = 28,11 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H-celkový}) = n(\text{H-voda}) + m(\text{H-HCl}) = 28,11 + 8,01 \text{ mmol} = 36,12 \text{ mmol}$$

Z týchto hodnôt vypočítame celkovú hmotnosť C a H vo vzorke:

$$m(\text{H}) = n(\text{H-celkový}) \cdot A_r(\text{H}) = 36,12 \cdot 1 \text{ mg} = 36,12 \text{ mg}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot A_r(\text{C}) = 35,91 \cdot 12 \text{ mg} = 430,92 \text{ mg}$$

Zbytok hmotnosti vzorky musí tvoriť kyslík:

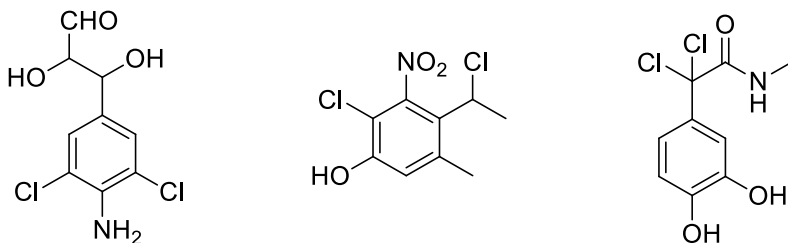
$$m(\text{O}) = m(\text{vzorka}) - m(\text{H}) - m(\text{C}) - m(\text{N}) - m(\text{Cl}) = 1000 - 36,12 - 430,92 - 55,86 - 284,4 \text{ mg} = 192,7 \text{ mg}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/A_r(\text{O}) = 192,7/16 \text{ mmol} = 12,04 \text{ mmol}$$

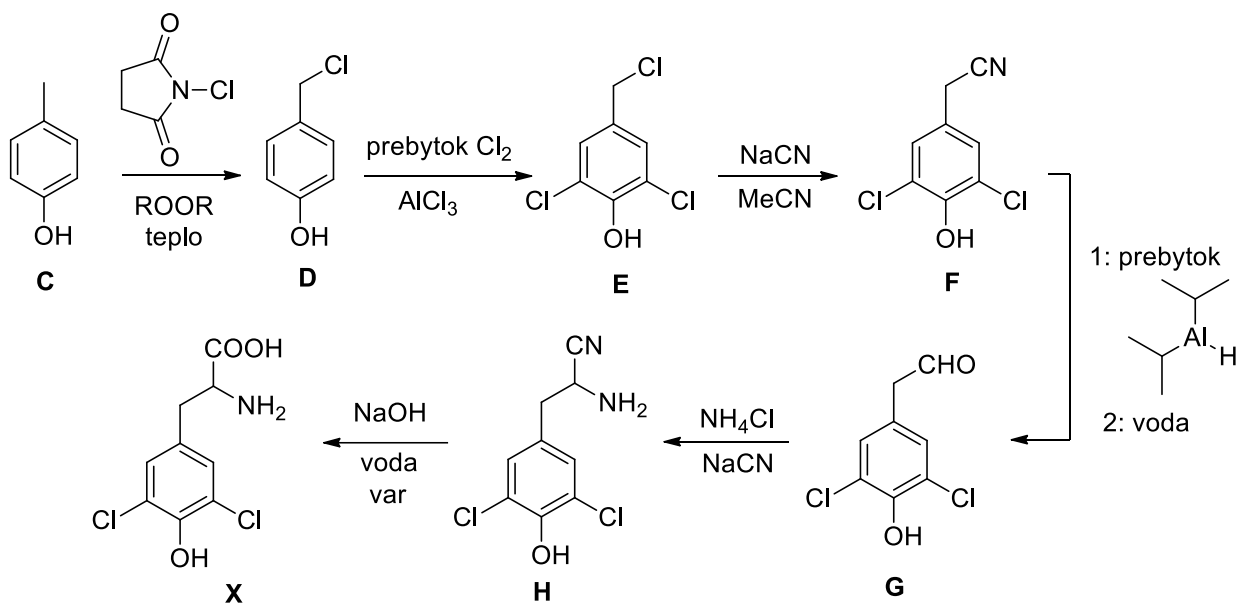
Takže pomer prvkov vo vzorke je: C:H:Cl:N:O = 35,91/36,12/8,01/3,99/12,04  $\approx$  9,00/9,06/2,01/1/3,02  $\approx$  9/9/2/1/3

Takže sumárny vzorec látky **X** je v  $C_9H_9Cl_2NO_3$ ; 8 pb.

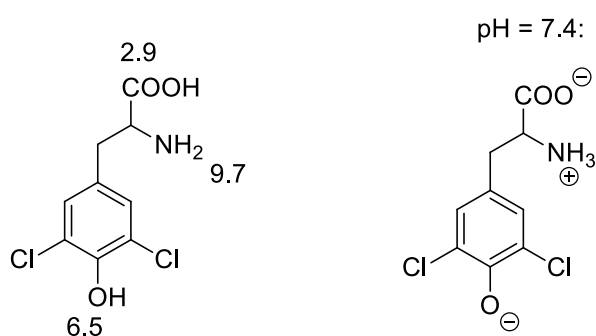
b) 3x1 pb za štruktúry, napríklad:



c) 7x2 pb

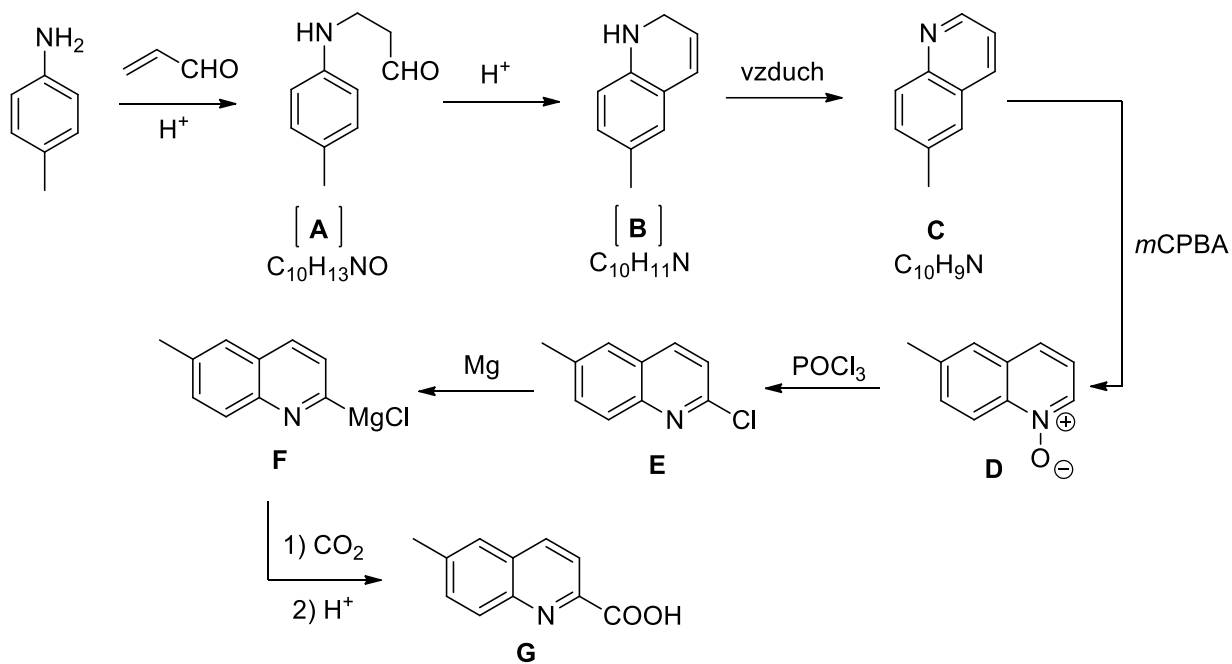


d) 2 pb

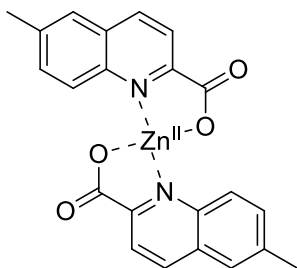


## Úloha 2 (5,6 b, 28 pb)

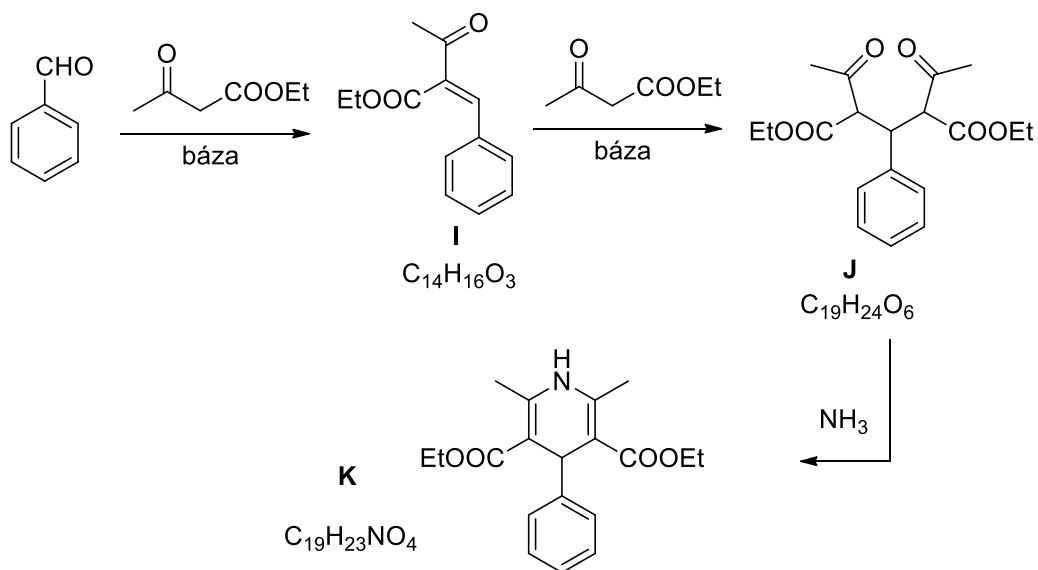
a) 7x2 pb



b) 2 pb



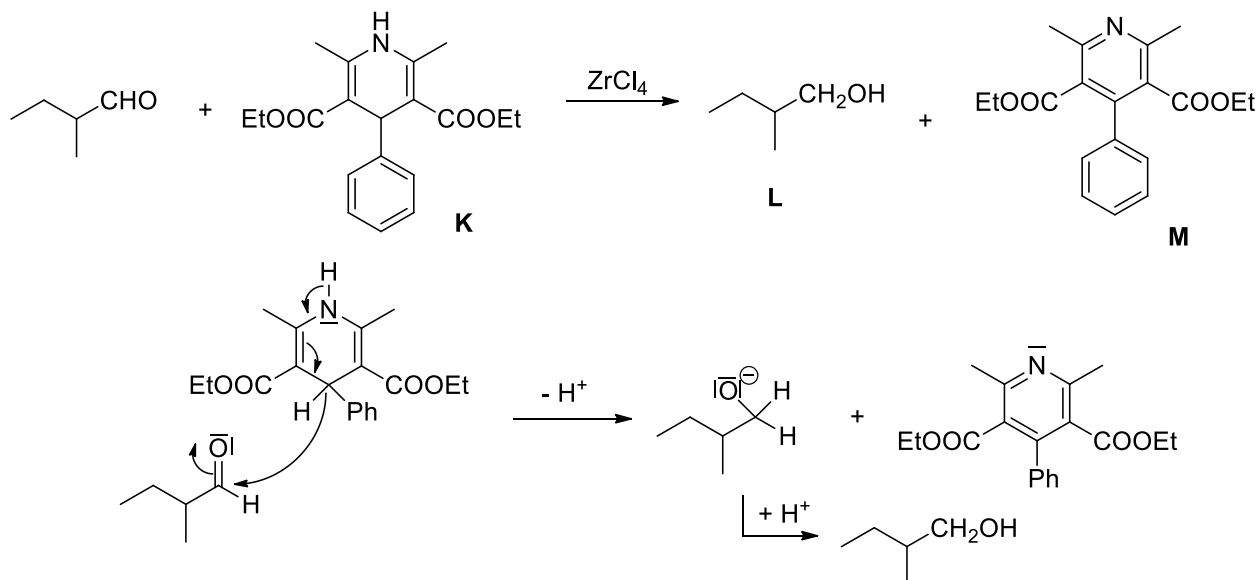
c) 3x2 pb



d) 2 pb, napríklad:

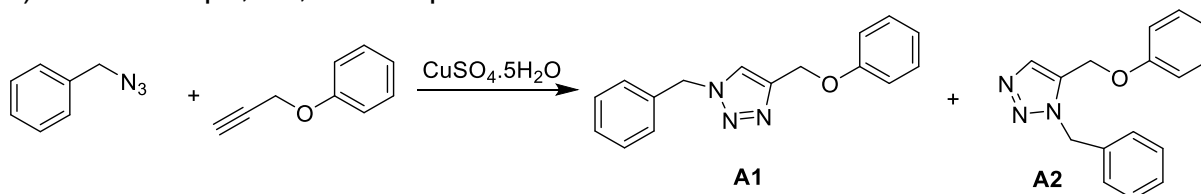


e) 4 pb

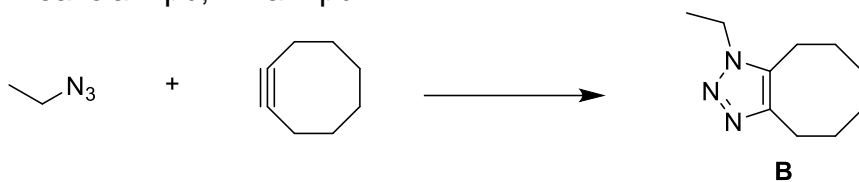


### Úloha 3 (2,4 b, 12 pb)

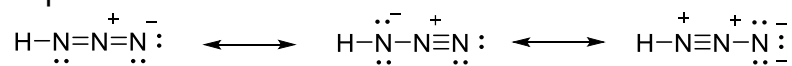
a) Reakcia 2 pb; **A1**, **A2** 2+2 pb.



b) Reakcia 2 pb; **B** za 2 pb.



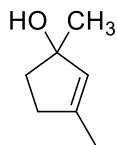
c) 2 pb za ktorúkoľvek zo štruktúr



#### Úloha 4 (3,6 b, 18 pb)

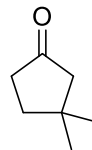
2+2 pb za A a B; 1+1 pb za systematické názvy; 12x1 pb za priradenie signálov NMR.

A:



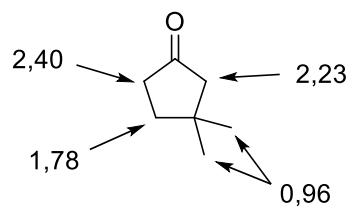
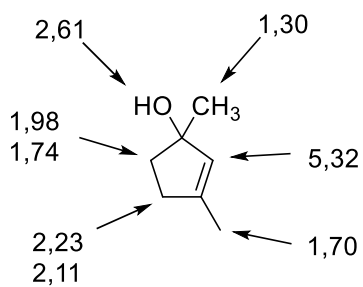
1,3-dimetylcyklopent-2-en-1-ol

B:



3,3-dimetylcyklopentan-1-ón

Priradenie NMR:



## RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – šk. rok 2022/23  
Celoštátne kolo

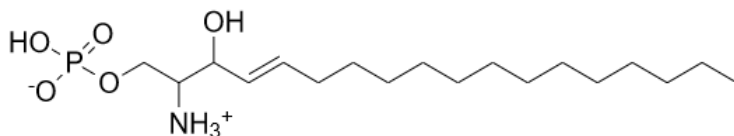
**Pavol Štefík, Boris Lakatoš**

---

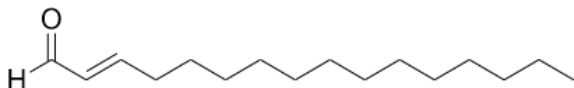
Maximálne 8 bodov 24 pb

### ÚLOHA 1 (14 pb)

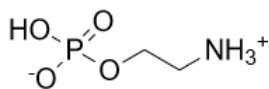
#### 1. A



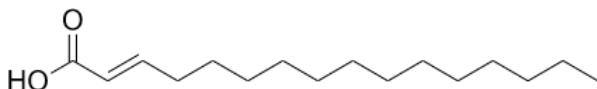
#### B



#### C



#### D



Za každý správny vzorec udeliť **1 pb**, celkom max. **4 pb** za podúlohu.

**2.** Kináza patrí do triedy transferáz. **1 pb**

Dehydrogenáza patrí do triedy oxidoreduktáz. **1 pb**

**3.** Karnitín **1 pb**

**4.** Degradáciou sfingozínu vznikne (2E)-hexadec-2-enál, ktorý dehydrogenáza oxiduje na kyselinu (2E)-hexadec-2-énovú (**D**). Táto kyselina sa najskôr musí aktivovať na príslušný acyl-CoA a následne sa degraduje  $\beta$ -oxidáciou. V rámci nej vzniknú redukované koenzýmy NADH a FADH<sub>2</sub>, ktoré sa reoxidujú v dýchacom reťazci, a tiež



viaceré molekuly acetyl-CoA, ktoré vstupujú do Krebsovho cyklu. V jednej obrátke Krebsovho cyklu vznikne  $3 \times \text{NADH}$ ,  $1 \times \text{FADH}_2$  a  $1 \times \text{GTP}$ .

Bilancia premeny jednej molekuly sfingozínu na kyselinu (2E)-hexadec-2-énovú (**D**):

- fosforylácia sfingozínu:  $- 1 \text{ ATP}$
- oxidácia mastného aldehydu:  $+ 1 \text{ NADH} \rightarrow + 2,5 \text{ ATP}$
- spolu ATP:  $+ 1,5 \text{ ATP}$

Bilancia degradácie jednej molekuly kyseliny (2E)-hexadec-2-énovej (**D**):

kyselina (2E)-hexadec-2-énová obsahuje 16 atómov uhlíka  $\rightarrow$   $\beta$ -oxidácia prebehne celkom 7-krát, reakcia katalyzovaná acyl-CoA-dehydrogenázou len 6-krát v dôsledku prítomnosti jednej dvojitej väzby

- aktivácia na acyl-CoA:  $- 2 \text{ ATP}$
- acyl-CoA-dehydrogenáza:  $+ 6 \text{ FADH}_2$
- 3-hydroxyacyl-CoA-dehydrogenáza:  $+ 7 \text{ NADH}$
- 8 acetyl-CoA  $\rightarrow$  Krebsov cyklus – 8 obrátok:  $+ 24 \text{ NADH}$   
 $+ 8 \text{ FADH}_2$   
 $+ 8 \text{ ATP (ekvivalentné k GTP)}$
- oxidačná fosforylácia:  $+ 7 \text{ NADH} + 24 \text{ NADH} = + 31 \text{ NADH} \rightarrow + 77,5 \text{ ATP}$   
 $+ 6 \text{ FADH}_2 + 8 \text{ FADH}_2 = + 14 \text{ FADH}_2 \rightarrow + 21 \text{ ATP}$
- spolu ATP:  $- 2 \text{ ATP} + 8 \text{ ATP} + 77,5 \text{ ATP} + 21 \text{ ATP} = + 104,5 \text{ ATP}$

Počet molekúl ATP, ktoré vzniknú degradáciou jednej molekuly sfingozínu:

$$+ 1,5 \text{ ATP} + 104,5 \text{ ATP} = \underline{\underline{106 \text{ ATP}}}$$

Za správny výsledok udeliť **7 pb**. Pri odchýlke výsledku riešiteľa od správnej hodnoty udeliť body nasledovne:

Odchýlka do $\pm 2 \text{ ATP}$	<b>6 pb</b>	Odchýlka do $\pm 4 \text{ ATP}$	<b>5 pb</b>
Odchýlka do $\pm 6 \text{ ATP}$	<b>4 pb</b>	Odchýlka do $\pm 8 \text{ ATP}$	<b>3 pb</b>
Odchýlka do $\pm 10 \text{ ATP}$	<b>2 pb</b>	Odchýlka do $\pm 12 \text{ ATP}$	<b>1 pb</b>

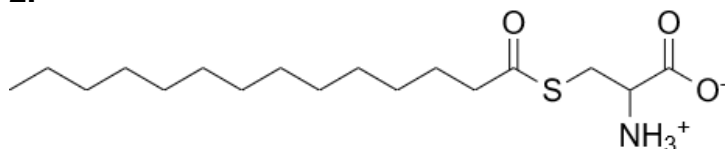
Pri väčších odchýlkach od správneho výsledku udeliť **0 pb**.

## ÚLOHA 2 (10 pb)

1. Kyselina pantoténová

**1 pb**

2.

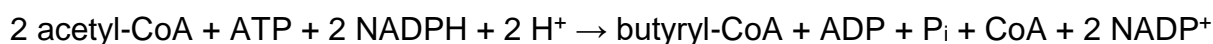


1 pb

3. Kondenzácia acetyl-CoA s acyl-CoA je energeticky náročná a termodynamicky nevýhodná. Pri karboxylácii acetyl-CoA na malonyl-CoA sa spotrebúva ATP, čiže v novovytvorenej karboxylovej skupine malonyl-CoA je „ukrytá“ voľná energia z ATP. Dekarboxylácia sprevádzajúca kondenzáciu malonyl-CoA s acyl-CoA pri biosyntéze mastných kyselín teda slúži ako zdroj voľnej energie, ktorá posúva rovnováhu kondenzácie malonyl-CoA s acyl-CoA smerom k vzniku produktov.

Za (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **3 pb**.

4. Sumárna rovnica:



2 pb

Rovnovážnu konštantu tejto reakcie vypočítame z hodnoty zmeny štandardnej reakčnej Gibbsovej energie. Keďže Gibbsova energia je veličina stavová, nie je potrebné určovať rovnovážne konštanty čiastkových reakcií. Z obrázku 2 je zrejmé, že zmena štandardnej reakčnej Gibbsovej energie pri premene acetyl-CoA na butyryl-CoA má hodnotu  $\Delta_r G^{\circ} = -34 \text{ kJ/mol}$ . Pre rovnovážnu konštantu platí vzťah:

$$\Delta_r G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{R \cdot T}}$$

$$K = e^{\frac{34\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 9,0 \cdot 10^5$$

3 pb

---

**Autori:** Martin Brokeš, Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Pavol Štefík

**Recenzenti:** Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, PhD., doc. Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

**Slovenská komisia Chemickej olympiády**

**Vydal:** NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023