

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**53. ročník, školský rok 2016/2017**

**Kategória A**

**Domáce kolo**

**TEORETICKÉ ÚLOHY**



# ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17  
Domáce kolo

**Michal Juríček, Rastislav Šípoš**

---

|                    |
|--------------------|
| Maximálne 18 bodov |
|--------------------|

|                                        |
|----------------------------------------|
| Doba riešenia: bez časového obmedzenia |
|----------------------------------------|

## Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády sa bude prvá časť úloh z anorganickej a analytickej chémie venovať hmotnostnej spektrometrii anorganických zlúčenín. Hmotnostná spektrometria je analytickou technikou, pomocou ktorej sa dá určiť nielen molekulová hmotnosť zlúčenín, ale aj izotopové zastúpenie prvkov a štruktúra neznámych látok. Pre úspešné zvládnutie úloh bude potrebná základná znalosť princípov hmotnostnej spektrometrie ako aj zručnosť pri určovaní molekulovej hmotnosti, sumárneho vzorca, štruktúry a izotopového zloženia látok na základe informácií z hmotnostných spektier a pri výpočte relatívnej intenzity signálov, kde bude treba ovládať základy kombinatoriky. Ako aj po minulé roky, najväčší dôraz bude kladený na logické uvažovanie a schopnosť systematicky sa orientovať v danom probléme na základe vyššie uvedených znalostí, základných vedomostí z anorganickej chémie a informácií poskytnutých v úlohách. Výpočtové úlohy budú zamerané na klasické laboratórne výpočty návažkov pre reakcie, výťažkov reakcií. Výpočty môžu obsahovať následné reakcie, nestechiometrické množstvá látok a využitie niektorého reaktanta. Zároveň sa objavia úlohy z oblasti chemických rovnováh a ich vzájomného ovplyvňovania, či už protolytické alebo zrážacie rovnováhy.

## Odporúčaná literatúra

- (1) *Aplikovaná molekulová spektroskopia, Kapitola 12: Hmotnostná spektrometria*, Viktor Milata, Peter Segľa a kolektív, STU Bratislava 2008, 600 strán, ISBN: 9788022729604.
- (2) *Výpočty v anorganickej chémii*. A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejčovičová, B. Papánková, D. Valigura, STU Bratislava 1999, 167 strán, ISBN 978-80-227-1271-X.
- (3) *Anorganická chémia*. J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava 2009, 480 strán, ISBN 978-80-227-3087-7.

- (4) *Anorganická chémia* 2. G. Ondrejovič, R. Boča, E. Jóna, H. Langfelderová, D. Valigura, STU Bratislava 1995, 564 strán, ISBN 80-227-0740-6.
- (5) *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*. M. Zikmund, SPN Bratislava 1995, 235 strán, ISBN: 80-08-01600-0.
- (6) *Anorganická chémia: Príklady a úlohy v anorganickej chémii*. H. Langfelderová a kolektív, ALFA 1990, 320 strán, ISBN: 8005005695, 9788005005695.
- (7) Súčasné učebnice chémie používané na gymnáziách a vysokých školách.

V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmosťou a autori odporúčajú aj túto metódu získavania poznatkov. V prípade záujmu o zaslanie študijného materiálu o hmotnostnej spektrometrii, kontaktujte autorov ([michal.juricek@unibas.ch](mailto:michal.juricek@unibas.ch), [sipos.rastislav@stuba.sk](mailto:sipos.rastislav@stuba.sk)).

### Úloha 1 (3 body)

Hmotnostná spektrometria (MS, z anglického *mass spectrometry*) je analytickou technikou, pomocou ktorej sa dá určiť nielen molekulová hmotnosť zlúčenín, ale aj izotopové zastúpenie prvkov a spôsob, akým sa štiepia molekulové ióny. V MS sa hmotnosť môže merať s nízkym alebo vysokým rozlíšením. V spektrách s nízkym rozlíšením sa pre ionizovanú molekulu alebo ión meria celočíselná hodnota pomeru  $m/z$  ( $m$  je hmotnosť častice,  $z = q / e$ , pričom  $q$  je náboj častice,  $e$  je elementárny náboj), ktorá je niekedy postačujúca pre identifikáciu zlúčeniny. V prípade, keď je celočíselná hodnota  $m/z$  dvoch alebo viacerých látok rovnaká aj napriek rozdielnemu zastúpeniu prvkov, používa sa pre ich identifikáciu meranie s vysokým rozlíšením. Pri tejto technike sa meria hodnota  $m/z$  s presnosťou na šesť až sedem platných číslic, ktorá jednoznačne potvrdí sumárny vzorec danej molekuly. Napríklad, v spektre s nízkym rozlíšením vykazujú obidve molekuly  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a  $^{14}\text{N}_2$  signál pri  $m/z = 28$ . Relatívna atómová hmotnosť ( $A_r$ , na päť desatinných miest) atómov  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  a  $^{16}\text{O}$  je 12,00000 (z definície), 14,00307, resp. 15,99491. V spektrách s vysokým rozlíšením preto môžeme priradiť signál  $m/z = 27,99491$  molekule  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  a signál  $m/z = 28,00614$  molekule  $^{14}\text{N}_2$ . V úlohách 1.1 až 1.5 predpokladajte, že v každej zlúčenine je každý prvok zastúpený len jedným izotopom. V riešeníach pri každej zlúčenine jednoznačne vyznačte, o aký izotop pri každom prvku ide.

- 1.1** V MS spektre s nízkym rozlíšením sa detegoval signál pri  $m/z = 44$  ( $z = 1$ ) patriaci neznámemu trojatómovému plynu A. Napíšte sumárne vzorce všetkých možných látok, o ktoré by mohlo ísť. Do úvahy berte len izotopy prvkov, ktoré sú v prírode zastúpené najviac.

- 1.2** V MS spektre s vysokým rozlíšením sa pre neznámy plyn A detegoval signál pri  $m/z = 44,00105$  ( $z = 1$ ). Pomocou hmotnostných údajov uvedených nižšie určite sumárny vzorec plynu A.
- 1.3** V MS spektre s nízkym rozlíšením sa detegoval signál pri  $m/z = 4$  ( $z = 1$ ) patriaci neznámemu plynu B. Napíšte, o ktoré všetky látky by mohlo ísť. Do úvahy berte všetky stabilné izotopy prvkov.
- 1.4** Reakciou plynov A a B vzniká plyn C a kvapalina D. V MS spektre s nízkym rozlíšením sa však pre zmes oboch produktov C a D detegoval len jeden signál pri  $m/z = 20$  ( $z = 1$ ). Napíšte sumárne vzorce látok B, C a D a v stavovom tvare chemickú rovnicu reakcie plynov A a B za vzniku C a D.
- 1.5** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte relatívnu hmotnosť molekúl C a D s presnosťou na päť desatinných miest.

Relatívna atómová hmotnosť ( $A_r$ ) a prírodné zastúpenie (mólové %, v zátvorke) stabilných izotopov vybraných prvkov:  $A_r(^1\text{H}) = 1,00797$  (99,9885),  $A_r(^2\text{H}) = 2,01410$  (0,0115),  $A_r(^3\text{He}) = 3,01602$  (0,0001),  $A_r(^4\text{He}) = 4,00260$  (99,9999),  $A_r(^{10}\text{B}) = 10,01294$  (19,9),  $A_r(^{11}\text{B}) = 11,00931$  (80,1),  $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00000$  (98,93),  $A_r(^{13}\text{C}) = 13,00335$  (1,07),  $A_r(^{14}\text{N}) = 14,00307$  (99,64),  $A_r(^{15}\text{N}) = 15,00011$  (0,36),  $A_r(^{16}\text{O}) = 15,99491$  (99,757),  $A_r(^{17}\text{O}) = 16,99913$  (0,038),  $A_r(^{18}\text{O}) = 17,99916$  (0,205),  $A_r(^{19}\text{F}) = 18,99840$  (100),  $A_r(^{20}\text{Ne}) = 19,99244$  (90,48),  $A_r(^{21}\text{Ne}) = 20,99385$  (0,27),  $A_r(^{22}\text{Ne}) = 21,99139$  (9,25).

## Úloha 2 (4 body)

- 2.1** Síra sa v prírode vyskytuje ako zmes štyroch stabilných izotopov:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  a  $^{36}\text{S}$ . Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte molárnu hmotnosť ( $M$ ) prírodnej síry a porovnajte vami vypočítanú hodnotu s hodnotou uvedenou v chemických tabuľkách.
- 2.2** V MS spektre atomizovanej síry s nízkym rozlíšením sú okrem najintenzívnejšieho signálu pri  $m/z = 32$ , ktorý patrí základnému iónu  $^{32}\text{S}^+$ , viditeľné tri ďalšie signály pri  $m/z = 33$ , 34 a 36 patriace zvyšným trom izotopom. Za predpokladu, že relatívna intenzita signálov je úmerná zastúpeniu izotopov, vypočítajte relatívnu intenzitu signálov pri  $m/z = 33$ , 34 a 36 v spektre atomizovanej prírodnej síry, v ktorom bol signál pri  $m/z = 32$  normovaný na 100 %.
- 2.3** V prírode sa síra vyskytuje prevažne v podobe cyklických molekúl  $\text{S}_8$ , v ktorej každý atóm síry tvorí dve väzby s dvomi susednými atómami síry. Vypočítajte

relatívne intenzity všetkých signálov, ktoré by boli detegované v MS spektre s nízkym rozlíšením prírodnej  $S_8$  ionizovanej počas merania na  $S_8^+$ . Najintenzívnejšiemu signálu priradíte relatívnu intenzitu 100 %. Pri riešení uvažujte len tie ióny  $S_8^+$ , ktoré obsahujú  $^{32}S$  a  $^{34}S$ .

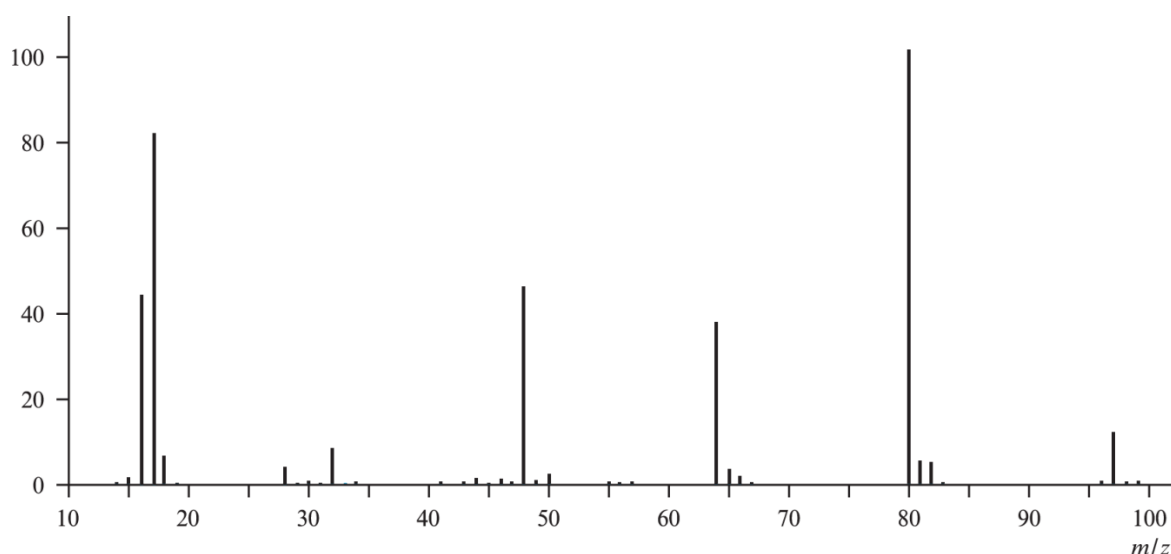
**2.4** V laboratóriu bola pripravená syntetická zlúčenina  $S_8$  obsahujúca len izotopy  $^{32}S$  a  $^{34}S$ . Celkový pomer  $^{32}S : ^{34}S$  v zlúčenine  $S_8$  (zahrňujúcej všetky možné kombinácie  $^{32}S_a^{34}S_b$ , kde  $a + b = 8$ ) je presne 1 : 1. Vypočítajte, ktorý signál bude v MS spektre s nízkym rozlíšením pre túto zlúčeninu ionizovanú na  $S_8^+$  najintenzívnejší.

**2.5** Vypočítajte, aký bude rozostup na osi  $m/z$  medzi jednotlivými signálmi v MS spektre s nízkym rozlíšením pre zlúčeninu z úlohy 2.4 ionizovanú na  $S_8^{2+}$ .

Relatívna atómová hmotnosť ( $A_r$ ) a prírodné zastúpenie (mólové %, v zátvorke) stabilných izotopov síry:  $A_r(^{32}S) = 31,97207$  (94,93),  $A_r(^{33}S) = 32,97146$  (0,76),  $A_r(^{34}S) = 33,96787$  (4,29),  $A_r(^{36}S) = 35,96708$  (0,02).

### Úloha 3 (2 body)

Na obrázku je znázornené MS spektrum s nízkym rozlíšením (y-ová os zodpovedá relatívnej intenzite signálov), ktoré bolo zmerané pre neznámu anorganickú kyselinu. Okrem molekulového iónu  $M^+$  pri  $m/z = 97$  sú viditeľné aj signály patriace iónom, ktoré vznikli počas ionizácie fragmentáciou molekulového iónu. Signály patriace ionizovaným fragmentom môžu výrazne pomôcť pri určovaní štruktúry neznámej molekuly.



Na základe informácií z tohto MS spektra určite sumárny vzorec a štruktúru neznámej kyseliny, ako aj sumárne vzorce fragmentov, ktoré zodpovedajú signálom

pri  $m/z = 80, 64, 48, 17$  a  $16$ . Presná hodnota  $m/z$  fragmentu pri  $m/z = 64$  bola navyše určená pomocou MS s vysokým rozlíšením a jej hodnota je  $63,96189$ . Predpokladajte, že  $z = 1$  pre všetky ióny. Neznáma kyselina obsahuje len prvky s prírodným zastúpením izotopov. Pre výpočty môžete použiť relatívne atómové hmotnosti uvedené v úlohách 1 a 2.

#### Úloha 4 (9 bodov)

Zlúčeniny kovových prvkov, ako dusičnany, sírany, chloristany, chloridy, a pod. sa môžu vyskytovať ako bezvodé, alebo ako hydráty s rôznym počtom molekúl vody. Nie vždy sa dajú bezvodé soli pripraviť termickou dehydratáciou hydrátu, či už z dôvodu rozkladu, alebo hydrolýzy danej soli. Jednou z metód prípravy bezvodého dusičnanu meďnatého je disproportionačná reakcia čerstvo pripraveného oxidu meďnatého s oxidom dusičitým. Veľmi čistý oxid dusičitý možno pripraviť redoxným termickým rozkladom dusičnanu olovnatého, ktorý sa zase dá pripraviť priamou syntézou – reakciou olova so zriedenou kyselinou dusičnou.

Postup práce je nasledovný: Do porcelánovej misky sa vložia nadrobno nastrihané kúsky olova a zalejú sa  $30,0\%$  kyselinou dusičnou, ktorú použijeme v  $60\%$  nadbytku. Nadbytok použijeme z dôvodu, že kyselina dusičná sa pri reakcii čiastočne rozkladá. Reakčnú zmes v digestore zahrievame na vodnom kúpeli, kým všetko olovo nezreaguje. V prípade, že sa povrch olova pokrýva bielym dusičnanom olovnatým a reakcia sa spomaľuje, pridáme po kvapkách, za miešania, malé množstvo horúcej destilovanej vody.

Po skončení reakcie odparíme vzniknutý roztok dosucha, aby sme odstránili nadbytočnú kyselinu a vodu. Odparok (suchý zvyšok po odparení rozpúšťadla) rozpustíme v takom množstve destilovanej vody okyslenej niekoľkými kvapkami kyseliny dusičnej, aby sme získali nasýtený roztok dusičnanu olovnatého pri laboratórnej teplote ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Roztok prefiltrujeme do odparovacej misky a na vodnom kúpeli ho zahustíme na nasýtený roztok pri  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Následne roztok ochladíme na teplotu  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a odsajeme vylúčený kryštalický dusičnan olovnatý, ktorý dosušíme pri  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Dusičnan meďnatý pripravíme nasledovným postupom: čerstvo pripravený oxid meďnatý sa naváži do skúmavky z Pyrexového skla s bočným poistným ventilom s oxidom fosforečným. K nemu sa pridá  $6,56\text{ cm}^3$  kvapalného diméru oxidu dusičitého pri teplote  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (pripraveného rozkladom dusičnanu olovnatého) a

skúmavka sa uzavrie. Cez uzáver skúmavky prechádza miešadlo, ktoré poháňa elektrický motor. Následne sa skúmavka ponorí do vodného kúpeľa a zohrieva sa pri 87 °C, kým všetok oxid meďnatý nezreaguje. Produkt získame vo forme aduktu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ . Tento adukt sa následne pri veľmi nízkom tlaku zahrieva pri 100 °C, až sa získa čistý dusičnan meďnatý. Uvedeným postupom sa získalo 3,751 g čistého dusičnanu meďnatého.

- 4.1 Napíšte v stavovom tvare reakcie prípravy dusičnanu olovnatého, termického rozkladu dusičnanu olovnatého a prípravy dusičnanu meďnatého.
- 4.2 Za predpokladu, že z rozkladu dusičnanu olovnatého využijeme len 86 % množstva oxidu dusičitého, ktorý nalejeme do skúmavky pri príprave dusičnanu meďnatého, vypočítajte, koľko olova, 63 % kyseliny dusičnej a vody treba na reakciu prípravy dusičnanu olovnatého. Koľko vody musíme pridať k odparku, aby sme pripravili nasýtený roztok pri 20 °C a aká časť (%) dusičnanu olovnatého zostane v matečnom lúhu po kryštalizácii?
- 4.3 Vypočítajte, koľko oxidu meďnatého potrebujeme na reakciu prípravy dusičnanu meďnatého. Aký nadbytok diméru oxidu dusičitého predstavuje použité množstvo?
- 4.4 Zistite, koľko olova a koncentrovanej kyseliny dusičnej by sme ušetrili, ak by sme pri opakovanej syntéze dusičnanu meďnatého použili aj recyklovaný, nadbytok diméru oxidu dusičitého, pri zachovaní rovnakých podmienok ako v 4.2 a 4.3. Straty diméru oxidu dusičitého pri recyklácii sú 10 %.
- 4.5 Chemickou rovnicou vysvetlite, prečo musíme okysliť vodný roztok dusičnanu olovnatého. Vypočítajte, aké by bolo jeho pH, keby sme odparok rozpustili v destilovanej vode.

$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331,2 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{HNO}_3) = 63,013 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{CuO}) = 79,545 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 187,5558 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N}_2\text{O}_4) = 92,011 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho(63\% \text{ HNO}_3) = 1,3818 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho(30\% \text{ HNO}_3) = 1,1801 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  
 $\rho(\text{N}_2\text{O}_4, 15 \text{ °C}) = 1,474 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho(36,5\% \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1,3947 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  
 $K_a([\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) = 1,7 \cdot 10^{-8}$

$s(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 10 \text{ °C}) = 32,0 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ na } 100 \text{ g roztoku}$

$s(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 20 \text{ °C}) = 36,5 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ na } 100 \text{ g roztoku}$

$s(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, 90 \text{ °C}) = 54,5 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ na } 100 \text{ g roztoku}$

# ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17  
Domáce kolo

**Ján Reguli**

---

|                    |
|--------------------|
| Maximálne 17 bodov |
|--------------------|

|                                        |
|----------------------------------------|
| Doba riešenia: bez časového obmedzenia |
|----------------------------------------|

## Úvod

Úlohy z fyzikálnej chémie budú v 53. ročníku Chemickej olympiády zamerané na tri oblasti: (1) Ideálny plyn, (2) Rovnováha kvapalina – para (dvojfázové dvojzložkové sústavy), (3) Vplyv teploty na rýchlosť chemických reakcií.

## Odporúčaná literatúra

1. REGULI, J. *Riešené úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády*. PdF TU v Trnave 2014, 358 str. Dostupné na <http://pdf.truni.sk/veda-vyskum?e-kniznica#online>
  2. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. Trnava : Typi Universitatis Tyrnaviensis 2015, 278 str. ISBN 978-80-8082-868-4. (<https://veda.sav.sk/knihy/slovensky/technicke-vedy>)
  3. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I., II.* STU Bratislava 1996.
  4. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie na <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura>
- 

Prvou témou, ktorou sa budeme zaoberať, je ideálny plyn. Plynnému skupenstvu sa na strednej škole venuje fyzika v druhom ročníku. Z dvoch možných prístupov k štúdiu plynných sústav (cez molekulu fyziku alebo cez termodynamiku) tu využijeme len termodynamický prístup – opis sústavy pomocou stavových fyzikálnych veličín, bez potreby poznania vlastností a správania jednotlivých častíc, ktoré danú sústavu tvoria.

Z hľadiska termodynamiky preto postačujúcou definíciou ideálneho plynu je, aby jeho správanie opisovala stavová rovnica v tvare  $pV = nRT$ . V tejto rovnici sú

tri stavové veličiny (tlak  $p$ , objem  $V$ , teplota  $T$ ), látkové množstvo  $n$  a molárna plynová konštanta  $R$ . Keďže vlastnosti častíc nás nemusia zaujímať, je jedno, či ide o častice jednej látky, alebo rôznych látok. Látkové množstvo je veličina, ktorá sa nedá stanoviť meraním, len vypočítať ako podiel hmotnosti a molárnej hmotnosti. Molárnu hmotnosť čistej látky vieme vypočítať z údajov v periodickej tabuľke; pri plynnej zmesi počítame strednú molárnu hmotnosť zo zloženia zmesi.

### Úloha 1 (2,5 bodu)

Aká je molárna hmotnosť vzduchu so zložením (v mólových %) 78 % dusíka, 21 % kyslíka a 1 % argónu? Molárne hmotnosti plynov nájdite v tabuľke.

Aká je hustota tohto ideálne sa správajúceho vzduchu pri teplote 25 °C a tlaku 101325 Pa?

Koľko mólov argónu sme pridali do desaťlitrovej nádoby so vzduchom, aby sa molárna hmotnosť výsledného plynu zvýšila na 32,00 g mol<sup>-1</sup>?

### Úloha 2 (2,5 bodu)

Sústavu 1 mólu ideálneho plynu tvoria dve banky s objemom 10 litrov a 15 litrov. Pôvodne boli obe banky pri teplote 50 °C. Jednu banku sme zohriali na 100 °C. Na akú teplotu treba ochladiť druhú banku, aby sa tlak v bankách nezmenil? Berte do úvahy obe možné verzie (t. j. najprv predpokladajte, že sa zohreje prvá a ochladí druhá banka a potom „zohrejte“ druhú a „ochladte“ prvú banku).

Druhou oblasťou, ktorej sa budeme venovať, je rovnováha kvapalina – para v ideálne sa správajúcich dvojzložkových dvojfázových sústavách. Takéto sústavy vytvárajú dve podobné kvapaliny, napr. benzén – toluén alebo metanol – etanol a pod. Pri výpočtoch zloženia takýchto sústav ich vždy sledujeme pri konštantnej teplote a znázorňujeme ich na izotermickom fázovom diagrame závislosti tlaku nasýtených pár od zloženia.

Na fázovom diagrame máme vždy dve čiary – závislosť tlaku od zloženia kvapaliny (označovanú  $l$ ) a závislosť tlaku od zloženia parnej fázy ( $g$ ). Prvá závislosť, označovaná ako *varná krivka* je pre ideálne roztoky priamková. *Kondenzačná krivka* nemôže byť nikdy priamková, pretože jej tvar je daný vzťahom

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* y_B + p_B^* y_A}$$

V praxi sa štúdium rovnováhy kvapalina – para týka *destilácie* – oddeľovacej metódy, ktorou sa dosahuje obohatenie destilátu o prchavejšiu zložku.

### Úloha 3 (4 body)

Do sklenenej banky sme naliali zmes 60 mol. % toluénu a 40 mol. % benzénu. Z banky sme odsali vzduch, vytemperovali sme ju na 20 °C a počkali sme na ustálenie rovnováhy. Tlaky nasýtených pár čistých zložiek pri teplote 20 °C majú hodnoty 2 933,09 Pa (toluén) a 9 865,86 Pa (benzén). Aké je zloženie kvapalnej a parnej fázy pri tlaku 5 000 Pa? Koľko percent z celkového látkového množstva toluénu je v kvapalnej fáze?

Pri destilácii máme otvorenú sústavu. Pre var kvapalnej zmesi platí to isté, čo pre var čistej látky: Kvapalina vrie vtedy, keď sa tlak jej nasýtenej pary (t. j. pary, ktorá je v rovnováhe s kvapalnou fázou) vyrovná okolitému tlaku. K varu kvapaliny teda môže dôjsť dvoma spôsobmi: zvyšovaním teploty pri konštantnom tlaku alebo aj bez zmeny teploty a to znižovaním vonkajšieho tlaku.

### Úloha 4 (5 bodov)

Tlaky nasýtenej pary čistého benzénu a čistého toluénu pri 20 °C sú 9 865,86 Pa a 2 933,09 Pa. Roztok vrie, ak sa vonkajší tlak zníži pod hodnotu tlaku nasýtených pár. Vypočítajte tlak, pri ktorom začína var roztoku, obsahujúceho 100 g benzénu a 60 g toluénu, zloženie parnej fázy a tlak nasýtených pár, keď z kvapaliny zostane už iba niekoľko kvapiek. Predpokladajte, že rýchlosť vyparovania je dosť nízka na to, aby sa udržala konštantná teplota 20 °C ( $M_B = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Významnou oblasťou fyzikálnej chémie je chemická kinetika. Venuje sa štúdiu priebehu chemických reakcií. V rámci 53. ročníka CHO sa budeme zaoberať len vplyvom teploty na rýchlosť chemických reakcií.

To, že chemická reakcia prebieha pri zvýšenej teplote rýchlejšie, bolo určite známe už veľmi dávno. Prvé pokusy o kvantitatívny opis teplotnej závislosti boli sformulované asi tak, že pri zvýšení teploty o 10 °C sa rýchlosť reakcie zvýši dvoj až štvornásobne. Koncom 19. storočia teplotnú závislosť opísal švédsky fyzikálny chemik Svante Arrhenius exponenciálou  $k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$ . Zdôvodnenie, prečo rýchlosť

chemickej reakcie závisí od teploty priniesla až zrážková teória (keďže vieme, že kinetická energia častíc závisí od teploty) a nakoniec teória absolútnych reakčných rýchlostí, ktorá zaviedla predstavu o aktivovanom komplexe a tak sa ozrejmil zmysel pojmu aktivačná energia v Arrheniovej rovnici.

Teplotná závislosť rýchlostnej konštanty sa častejšie používa v logaritmickom tvare  $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$ .

Naše úlohy budú vyžadovať len znalosť Arrheniovej rovnice a zručnosť pri počítaní s rovnicami obsahujúcimi exponenciálne alebo logaritmické členy.

### Úloha 5 (3 body)

Pri teplote 25 °C bola rýchlostná konštanta chemickej reakcie 1. poriadku  $k_1 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ . Koľkokrát sa zvýši rýchlostná konštanta pri zvýšení teploty o 10 °C, ak aktivačná energia tejto reakcie má hodnotu 50 kJ mol<sup>-1</sup>? Ak by mala aktivačná energia dvojnásobnú hodnotu (t. j. 100 kJ mol<sup>-1</sup>), na akú hodnotu sa musí zvýšiť teplota, aby sa rýchlostná konštanta zvýšila rovnako?

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17  
Domáce kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

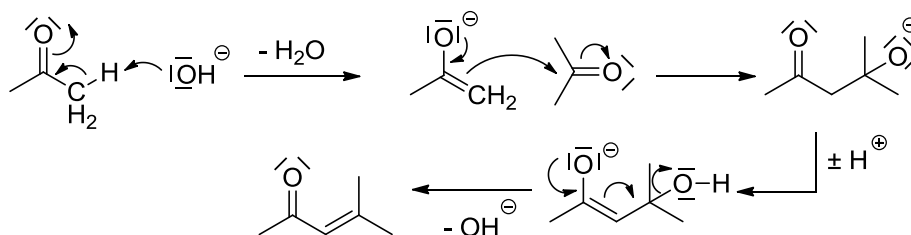
Maximálne 17 bodov (125 pb x 0,136 = 17b)

Doba riešenia: neobmedzená

## Úvod

Tradičné okruhy, ktoré by ste mali ovládať v tomto ročníku olympiády sú vlastnosti a reaktivita karbonylových zlúčenín a derivátov karboxylových kyselín: oxidácie a redukcie, kondenzácie (aldolová, Claisenova,... atď.), ako aj Michaelova adícia na  $\alpha,\beta$ -nenасыtené systémy. Mali by ste poznať aj prípravu a reaktivitu nenasыtených zlúčenín – najmä aromatických, elektrofilné substitúcie na aromátoch a transformácie funkčných skupín, ako Sandmeyerova reakcia. Pri dôkaze štruktúry novopripravených zlúčenín budeme využívať tak dôkazové reakcie jednotlivých typov organických zlúčenín, ako aj jednoduché IČ a NMR spektrá. Budeme uvažovať aj o možnostiach vzniku izomérov – konštitučných aj stereoizomérov, ako aj o názvosloví organických zlúčenín, vrátane chirálnych.

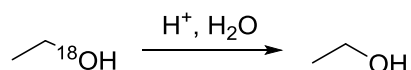
Okrem tohto obsahu, ktorý už „ostrieľaní“ olympionici určite poznajú, pridáme dve témy, ku ktorým si odporúčame prečítať najmä nasledovný krátky úvod: **Mechanizmy organických reakcií a izotopy v organickej chémii**. Reakčný mechanizmus je sekvencia krokov, ktorými prebieha chemická reakcia. V organickej chémii ho obvykle zakresľujeme tak, že si nakreslíme elektrónové štruktúrne vzorce reaktantov a následne šípkami zaznačíme smer toku elektrónov. Šípka značí presun dvojice elektrónov (väzby, alebo voľného elektrónového páru) – v mieste z ktorého šípka vychádza zaniká väzba, alebo voľný elektrónový pár a na mieste kam smeruje naopak vzniká väzba alebo voľný elektrónový pár. Najlepšie si to ukážeme na príklade mechanizmu bázykalyzovanej aldolovej kondenzácie:



Pri písaní mechanizmov dbajte na tieto rady:

- Dajte pozor na maximálnu väzbovosť u atómov ako je C, N, O (žiadny päťväzbový uhlík a podobne).
- Šípky značia prenos dvojice elektrónov, neznačia migráciu atómu!
- Elektróny sa zvyčajne hýbu od atómu s negatívnym nábojom smerom k pozitívnemu náboju
- Migráciu protónu môžete zaznačiť do schémy ako  $\pm H^+$  (napríklad pri tautomerizácii).

S rozdielnymi izotopmi atómov ste sa už stretli, ale skôr v anorganickej alebo fyzikálnej chémii. V organickej chémii slúžia izotopy hlavne na zavedenie „značky“ do molekúl, ktorá nám potom umožňuje sledovať osud daného atómu v priebehu reakcie. Ako príklad môžeme uviesť reakciu etanolu v kyslom prostredí. Ten, ako viete, môže eliminovať vodu za vzniku etylénu, ale môže tiež dochádzať k substitúcii:



Ak by sme etanol neoznačili izotopovou značkou  $^{18}\text{O}$ , takúto reakciu by sme nemali ako sledovať – pretože produkt má rovnaké zloženie ako východisková látka. Pri izotopovom značení sa najčastejšie používa zámena niektorých vodíkov za deutérium. V tomto ročníku CHO sa stretnete so syntézou takto značených zlúčenín. Pri zavádzaní deutéria do molekúl sa väčšinou používajú jednoduché acidobázické reakcie. Enolizujúce protóny sa dajú vymeniť reakciou so zriedeným zásaditým/ kyslým roztokom ťažkej vody. Protóny v organickej molekule, ktoré sú čo i len trochu kyslé (napr. protóny  $-\text{OH}$  skupín) sa vymieňajú autoprotolýzou v ťažkej vode už v neutrálnych podmienkach. Na zavedenie protónov na aromatické jadro sa používa väčšinou elektrofilná aromatická substitúcia –  $D^+$  reaguje podobne ako iné reaktívne elektrofilné činidlá.

### Odporúčaná literatúra

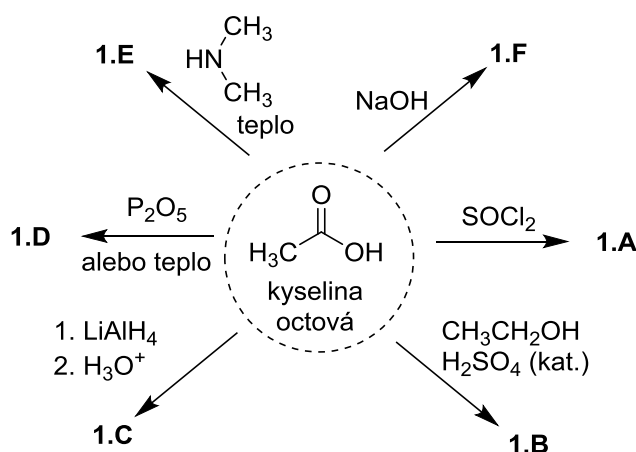
1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
3. J. Kováč, S. Kováč, Ľ. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia 1 a 2*, Alfa Bratislava, 1992.
4. M. Mečiarová, P. Zahradník: *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015.
5. John McMurry: *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM, 2007.

6. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.
7. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN Bratislava, 2004; Pozri aj: <http://www.schems.sk> – Archív – pedagogika - názvoslovie. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, PRIF UK Bratislava 2002.
8. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

### Úloha 1 (2,992 bodov)

Karboxylové kyseliny a ich deriváty patria medzi kľúčové zlúčeniny organickej chémie. V tejto úlohe si precvičíme základné transformácie derivátov karboxylových kyselín na príklade kyseliny octovej (k. etánová) a propiónovej (k. propánová).

(a) Napíšte štruktúry produktov **1.A-1.F** pre nasledujúce reakcie.



(b) Niektoré deriváty karboxylových kyselín môže byť výhodné syntetizovať aj z iných derivátov a nie priamo z karboxylovej kyseliny. Napríklad zlúčeninu **1.E** je možné výhodne získať aj z **1.A**. Zlúčeninu **1.B** je možné pripraviť z **1.D** ako aj z **1.F**. Navrhnite vhodné činidlá a reakčné podmienky pre uskutočnenie uvedených alternatívnych príprav.

(c) Karboxylové kyseliny a ich deriváty poskytujú zaujímavé reakcie aj v  $\alpha$ -polohe vedľa karboxylovej skupiny, najmä aj je v tejto polohe uhlík s vodíkmi. Takouto reakciou je aj tzv. Hellmanna-Volhardtova-Zelinského reakcia, ktorá sa uskutočňuje pôsobením  $\text{Br}_2$  s katalytickým množstvom  $\text{PBr}_3$  na karboxylovú kyselinu. Napíšte mechanizmus reakcie kyseliny propánovej s  $\text{Br}_2$  a  $\text{PBr}_3$ .

### Úloha 2 (2,584 bodov)

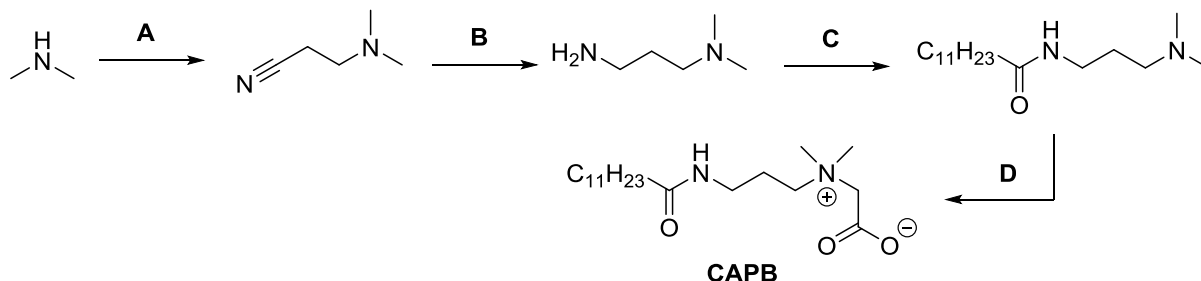
Chemical reaction schemes for the synthesis of deuterated compounds:

- Reaction A:** A benzene ring with substituent X reacts to form a benzene ring with X and four deuterium atoms (D) at the ortho and para positions.
- Reaction B:** Aniline (benzene ring with  $\text{NH}_2$ ) reacts to form N-deuterioaniline (benzene ring with  $\text{ND}_2$ ).
- Reaction C, D:** (E)-2-pentene reacts to form 2,3-dideuterio-2-pentanol.
- Reaction E, F:** Acetone reacts to form  $\text{CDCl}_3$ .
- Reaction G:** Acetone reacts to form  $\text{D}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CD}_3$ .
- Reaction 1: H, 2: I:** Acetone reacts to form 2-deuterio-2-butanol.
- Reaction 2-DiPrOH:** 2-DiPrOH (2-deuterio-2-propanol) reacts to form 2-deuterio-2-butanol.

- 15

### Úloha 3 (1,632 bodov)

Kokamidopropyl betaín (**CAPB**; IUPAC názov: {[3-(dodekanoylamino)propyl](dimetyl)amónio}acetát) je jedným z často používaných surfaktantov v hygienických produktoch. Na rozdiel od tradičných aniónových tenzidov nedráždi tak veľmi pokožku. Ako kvartérna amóniová soľ totiž umožňuje, aby bolo pH produktu okolo 5,5.

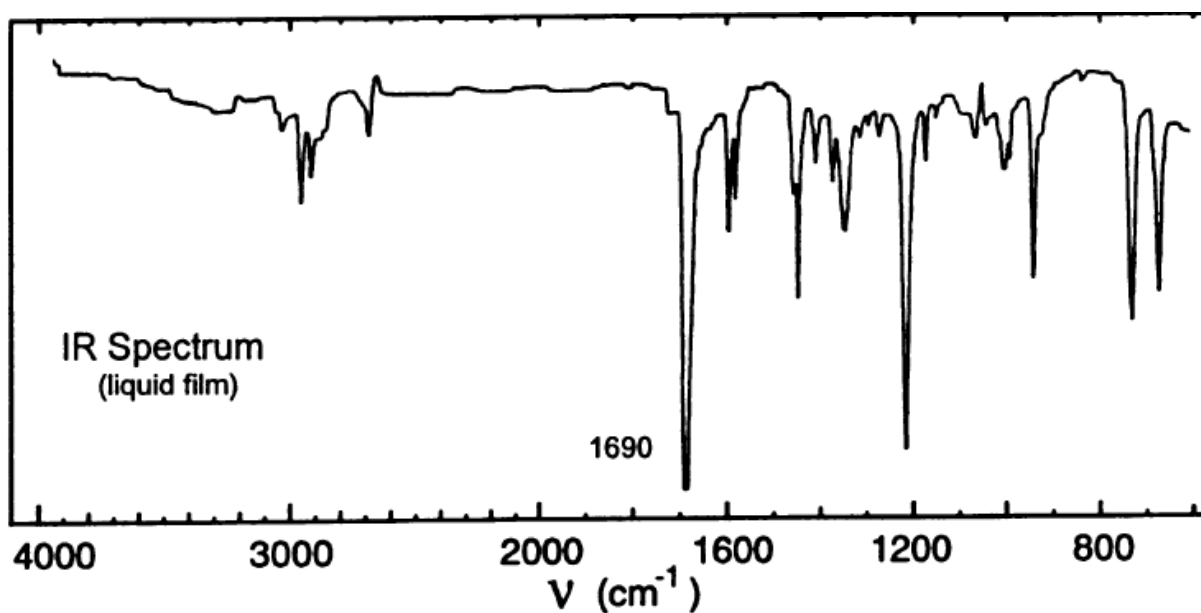


- Doplňte reagenty **A-D**
- Regent **C** nie je komerčne dostupný. Ako by ste ho pripravili z kyseliny laurovej ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ )?
- Ako sa nazývajú látky ako **CAPB**, ktoré obsahujú v jednej molekule záporný aj kladný náboj?

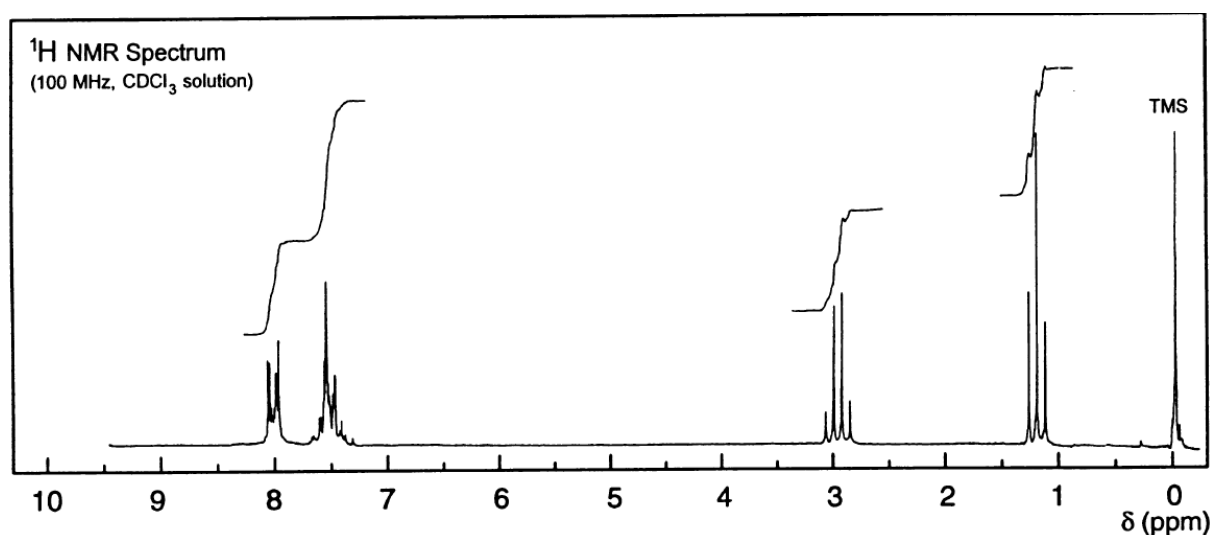
### Úloha 4 (1,904 bodov)

Ak v laboratóriu pripravíme nejakú zlúčeninu, je potrebné ju charakterizovať, teda opísať jej vlastnosti. Kedysi chemici charakterizovali zlúčeniny pomocou zraku (farba a skupenstvo), teploty topenia alebo varu, rôznych dôkazových chemických reakcií, ale aj napríklad pomocou chute. Dnes vieme, že ochutnávať zlúčeniny je v laboratóriu veľmi nebezpečné a teda aj prísne zakázané. V súčasnosti máme k dispozícii oveľa spoľahlivejšie spektroskopické metódy, ktoré dokážu veľa napovedať o štruktúre zlúčenín. Ak získame zlúčeninu, ktorej štruktúru zatiaľ nepoznáme, tak ju môžeme zistiť pomocou kombinácie NMR spektroskopie, infračervenej spektroskopie, elementárnej analýzy alebo hmotnostnej spektrometrie. Určte štruktúru zlúčeniny **4.A**, o ktorej viete, že v hmotnostnom spektre má pík pre molekulový ión  $\text{M}^+$  (molekula po odštiepení jedného elektrónu, približne zodpovedá molárnej hmotnosti) pri  $m/z$  134. Pri elementovej analýze sa zistili nasledujúce obsahy uhlíka a vodíka C: 80,6%; H: 7,5% (Poznámka: Kyslík sa spaľovacou analýzou nedá stanoviť, treba ho dopočítať). Na nasledujúcej strane sú zobrazené IČ a  $^1\text{H}$  NMR spektrum. Uveďte štruktúrny aj sumárny vzorec zlúčeniny **4.A**. Priradte všetky signály NMR spektra a pík pri 1690 v IČ spektre.

IČ Spektrum:

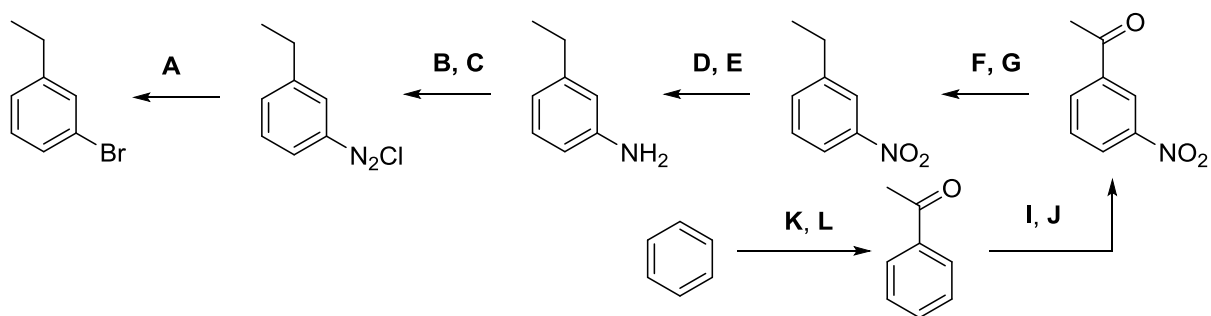


$^1\text{H}$  NMR spektrum.



### Úloha 5 (1,632 bodov)

Niekedy potrebujeme pripraviť derivát aromatickej zlúčeniny, kde sú substituenty umiestnené tak, že neumožňujú syntézu priamou elektrofilnou substitúciou. Tradičnou metódou, ako si poradiť s takýmto problémom bola Sandmeyerova reakcia, tak ako v tomto prípade. Doplňte činidlá **A-L**.



### Úloha 6 (2,176 bodov)

Chuť a vôňa sú dôležité zmyslové vnemy, s ktorými sa stretávame každý deň. Ich nositeľom sú chemické zlúčeniny rôznej štruktúry. Mnohé chirálne zlúčeniny líšiac sa len usporiadaním atómov v priestore vnímame úplne odlišne. Napríklad za vôňu citrusových plodov, ale aj terpentínu, je zodpovedná zlúčenina limonén (1-metyl-4-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-1-én) ale v citrusoch sa nachádza (*R*)-enantiomér, zatiaľ čo v živiciach stromov je (*S*)-enantiomér. U karvónu (2-metyl-5-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-2-én-1-ón) je podobný rozdiel v senzorickom vneme. Jeho (*S*)-enantiomér sa nachádza v rasci, zatiaľ čo (*R*)-enantiomér je zodpovedný na chuť mäty.

Sírne zlúčeniny považujeme vo všeobecnosti za veľmi zapáchajúce. Napríklad (*E*)-but-2-én-1-iol a 3-metylbután-1-iol sú obsiahnuté vo výlučkoch Skunka pruhovaného (*Mephitis mephitis*) a patria k najzapáchajúcejším zlúčeninám aké poznáme. Na druhej strane (*R*)-3-sulfanylhexanál má príjemnú vôňu citrusových plodov, ale jeho (*S*)-enantiomér je typickou sírnou zlúčeninou so sírovým zápachom gummy alebo pneumatík. Nakreslite štruktúrne vzorce všetkých spomínaných zlúčenín; u chirálnych nakreslite oba enantioméry a vyznačte konfiguráciu stereogénneho centra.

### Úloha 7 (1,904 bodov)

Ibuprofén – kyselina 2-(4-izobutylfenyl)propánová sa používa ako protizápalové liečivo. Navrhnete syntézu ibuprofenu, ak máte k dispozícii benzén, chlorid kyseliny 2-metylpropánovej, acetylchlorid, oxid uhličitý a všetky potrebné anorganické činidlá.

### Úloha 8 (2,176 bodov)

Metakrylonitril a metyl metakrylát sú priemyselné chemikálie používané pri výrobe plastov a umelých vlákien. Vyrábajú sa z kyanhydrínu acetónu. Určte štruktúru metakrylonitrilu a metyl metakrylátu a napíšte príslušné reakcie jeho vzniku z acetónu. Napíšte štruktúru poly(metylmetakrylátu), čo je základ tzv. plexiskla. Stačí napísať reťazec pozostávajúci z dvoch monomérnych jednotiek.

## ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – šk. rok 2016/17

Domáce kolo

**Boris Lakatoš**

---

|                   |
|-------------------|
| Maximálne 8 bodov |
|-------------------|

|                                        |
|----------------------------------------|
| Doba riešenia: bez časového obmedzenia |
|----------------------------------------|

### ÚVOD

Tento rok sa v rámci biochemickej časti chemickej olympiády budeme zaoberať lipidmi. Lipidy poznáme ako skupinu látok s rozličnou štruktúrou a mnohými funkciami. Spoločnou vlastnosťou lipidov je ich nerozpustnosť vo vode. Táto vlastnosť predurčila lipidy k funkcii hlavnej štruktúrnej jednotky v biologických membránach a tiež k funkcii energetickej zásoby v bunkách. Okrem toho lipidy zabezpečujú v bunkách prenos signálov a tiež slúžia ako prostredie, v ktorom sa rozpúšťajú niektoré biologicky aktívne látky ako vitamíny, hormóny, či liečivá.

Z hľadiska energetickej funkcie majú význam najmä jednoduché lipidy obsahujúce karboxylové kyseliny s dlhším reťazcom (mastné kyseliny) a jednoduchý trojsýtny alkohol – glycerol. Energia sa pri dostatočnom príjme potravy ukladá v organizmoch (najmä u človeka) práve vo forme jednoduchých lipidov – triacylglycerolov. Tie majú súčasne aj termoizolačnú funkciu.

Štruktúrnu funkciu majú najmä fosfolipidy, sfingolipidy a cholesterol, ktoré tvoria hlavnú súčasť biologických membrán.

Ako signálne molekuly pôsobia niektoré mastné kyseliny a ich deriváty, deriváty cholesterolu (steroidné hormóny), sfingolipidy (ceramid) a tiež fosfoinozitidy (inozitolové fosfolipidy).

Pre úspešné zvládnutie tohtoročných úloh z biochémie je potrebné naštudovať nasledujúce oblasti: význam, zloženie, delenie a vlastnosti lipidov; reakcie a metabolické dráhy (degradačné), v ktorých lipidy a ich súčasti účinkujú; typy lipidov a ich funkcie.

### Odporúčaná literatúra

Ferenčík M., Škárka B., Novák, M., Turecký L.: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000

Robert K. Murray a kolektív: *Harperova biochemie*, 4. české vydanie, Vydavatelství: H & H, 2002

### ÚLOHA 1 (4 b)

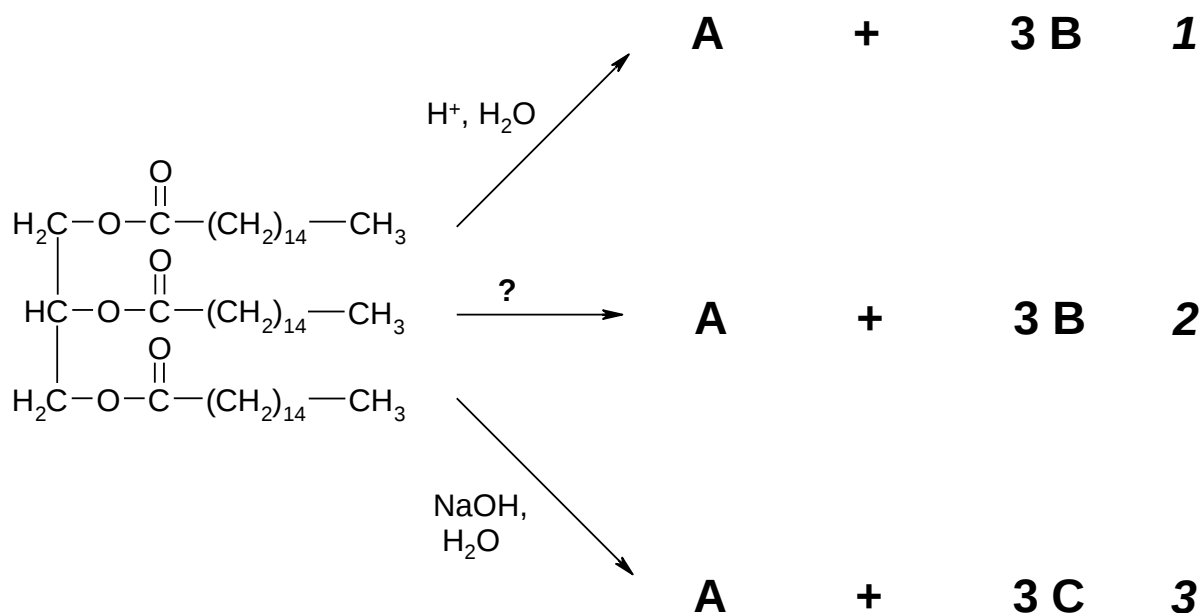
Triacylglyceroly (TAG) slúžia v živočíšnych organizmoch nielen ako zásoba energie, ale zabezpečujú tiež tepelnú izoláciu. Zložkami TAG sú karboxylové kyseliny (nasýtené aj nenasýtené) a glycerol.

a) Napíšte aký typ väzby vzniká v TAG medzi alkoholom a masťou kyselinou?

Tukové zásoby človeka vo forme TAG obsahujú najčastejšie nasýtené masťné kyseliny (MK) pozostávajúce zo 16 a 18 uhlíkov.

b) Nakreslite štruktúrne vzorce týchto dvoch MK a obe pomenujte systémovými aj triviálnymi názvami.

Nasledujúca schéma predstavuje jeden typ reakcií, ktorým triacylglyceroly podliehajú.



c) Pomenujte tento typ reakcie všeobecným názvom.

d) Nakreslite štruktúru produktu **A**. Pomenujte produkt **C**.

e) Ak viete, že reakcia **2** prebieha v živých organizmoch, napíšte aký typ enzýmu bude reakciu katalyzovať?

f) Akým iným názvom označujeme reakciu **3**?

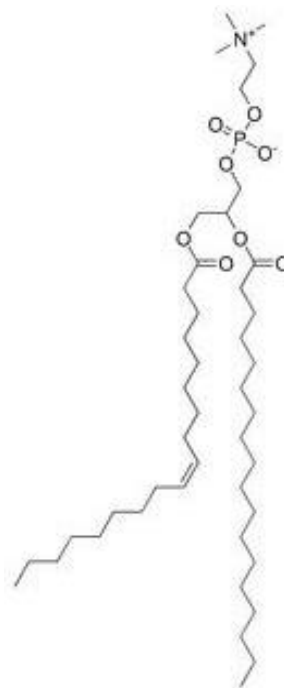
## ÚLOHA 2 (3 b)

Lipidy tvoriace membrány buniek obsahujú vo svojej štruktúre nielen nasýtené ale aj nenasýtené mastné kyseliny, pre ktoré je typická cis konformácia substituentov na dvojitej väzbe.

- Nakreslite štruktúrne vzorce všetkých možných izomérov fosfatidylserínu, ktoré možno vytvoriť z kyseliny palmitovej a linolénovej za predpokladu, že v štruktúre fosfolipidu sa vždy nachádzajú obe mastné kyseliny. Acylové zvyšky sú viazané na sn1 a sn2 uhlíku glycerolu.
- Vysvetlite, ktorú z vlastností bunkových membrán ovplyvňuje prítomnosť nenasýtených MK v štruktúre membránových lipidov.
- Nakreslite štruktúrne vzorce mononenasýtenej mastnej kyseliny s 18 uhlíkmi, ktorej dvojité väzby sa nachádzajú v polohe 9, v cis aj trans konfigurácii.
- Ku obojm štruktúrnym vzorcom napíšte správny triviálny aj systémový názov mastnej kyseliny.

Okrem nepolárnej zložky obsahujú lipidy tvoriace biologické membrány aj polárnu „hlavičku“. Tu uvedený štruktúrny vzorec predstavuje jeden z takýchto lipidov.

- Aký je všeobecný názov molekúl tvoriacich hlavnú súčasť biologických membrán a z ktorých jeden zástupca je na obrázku?
- Pomenujte molekulu, ktorej vzorec je uvedený na obrázku.

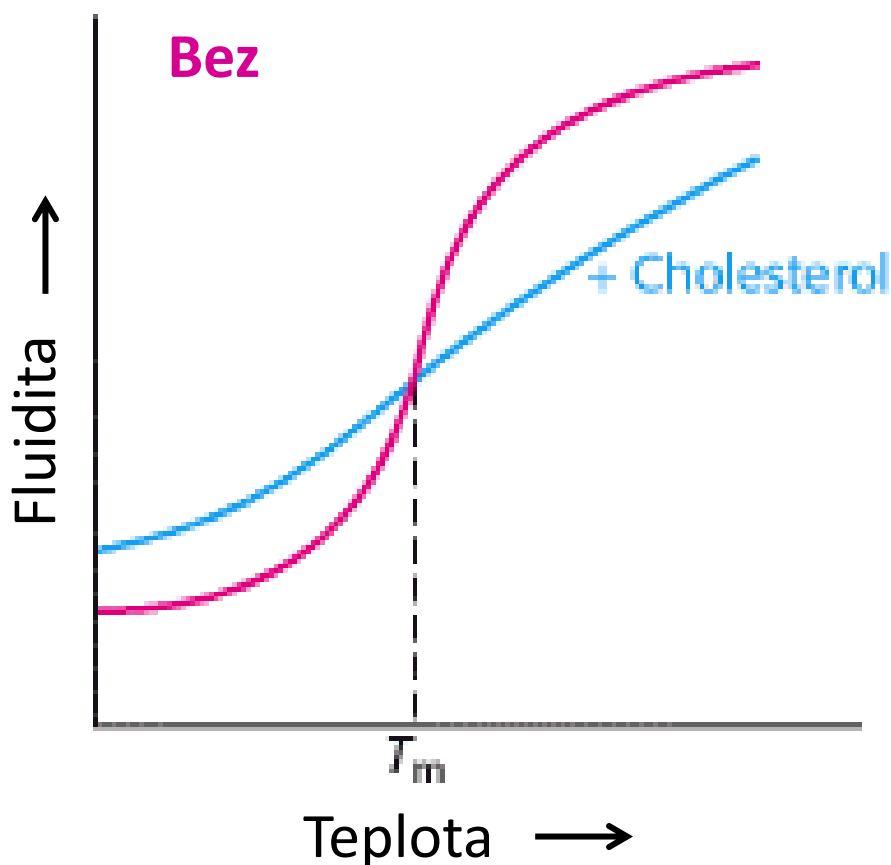


## ÚLOHA 3 (1 b)

Cholesterol je lipid, ktorý sa svojou štruktúrou značne odlišuje od iných lipidov. Je to steroid pozostávajúci zo štyroch spojených uhľovodíkových kruhov. Cholesterol nie je len významnou zložkou biologických membrán, ale slúži tiež ako prekursor pre syntézu biologicky významných látok (steroidné hormóny, žlčové kyseliny). Jeho štruktúra mu umožňuje zabudovať sa do membrán podobne ako fosfolipidom.

- Nakreslite štruktúru cholesterolu a vyznačte na nej, ktorá časť molekuly má polárny a ktorá nepolárny charakter.

Červená čiara na nasledujúcom grafe ukazuje ako sa mení fluidita (tekutosť) mastných kyselín fosfolipidovej dvojvrstvy v závislosti na teplote. Modrá čiara ukazuje fluiditu v prítomnosti cholesterolu.  $T_m$  – teplota topenia – teda teplota prechodu z tuhého (menej kvapalného) na kvapalné skupenstvo.



- b) Aký je účinok cholesterolu na fluiditu membrány?  
 c) Prečo je podľa vás tento účinok biologicky dôležitý?

---

**Autori:** Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Michal Májek, doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. 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 2016