

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**53. ročník, školský rok 2016/2017**

**Kategória A**

**Krajské kolo**

**TEORETICKÉ ÚLOHY**



# ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

**Michal Juríček, Rastislav Šípoš**

---

Maximálne 18 bodov  
Doba riešenia 60 minút

## Úloha 1 (9 bodov)

Gálium (Ga) je chemický prvok s atómovým číslom 31. Je to mäkký strieborný kov, ktorý má po ortuti najnižšiu teplotu topenia. Gálium sa v prírode nevyskytuje v čistej forme, ale v podobe galitých zlúčenín, ktoré sú prítomné v stopových množstvách v usadených horninách, obsahujúcich minerály hliníka a zinku. Gálium existuje vo forme dvoch stabilných izotopov  $^{69}\text{Ga}$  a  $^{71}\text{Ga}$ . V hmotnostnom spektre galitých iónov s nízkym rozlíšením sa pozorujú dva signály pri  $m/z = 23$  ( $^{69}\text{Ga}^{3+}$ ) a 23,7 ( $^{71}\text{Ga}^{3+}$ ). Pozorované hodnoty  $m/z$  dostaneme tak, že vydělíme nukleónové číslo príslušného izotopu gália (približne zodpovedajúce hmotnosti iónu  $m$ ) nábojom  $z$  (v prípade galitých iónov,  $z = 3$ ).

- 1.1** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte presnú relatívnu intenzitu signálu pri  $m/z = 23,7$  v hmotnostnom spektre galitých iónov s nízkym rozlíšením, v ktorom bol signál pri  $m/z = 23$  normovaný na 100 %. Predpokladajte, že relatívna intenzita signálov je úmerná mólovému zastúpeniu izotopov.
- 1.2** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte mólovú hmotnosť ( $M$ ) gália s presnosťou na päť platných čísiel.
- 1.3** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte hodnoty  $m/z$  signálov, ktoré by boli pozorované v hmotnostnom spektre galitých iónov s vysokým rozlíšením. Pri výpočte zoberte do úvahy aj hmotnosť elektrónu.

V hmotnostnom spektre chloridu galitého s nízkym rozlíšením sa pozorujú aj signály patriace iónom  $\text{GaCl}_2^+$  a  $\text{GaCl}^{2+}$ . Chlór sa v prírode vyskytuje vo forme dvoch stabilných izotopov  $^{35}\text{Cl}$  a  $^{37}\text{Cl}$ .

**1.4** Vypočítajte hodnoty  $m/z$  všetkých signálov patriacich  $\text{GaCl}_2^+$  a  $\text{GaCl}^{2+}$ , ktoré by boli pozorované v hmotnostnom spektre chloridu galitého s nízkym rozlíšením. Pri každom signáli uveďte sumárne vzorce všetkých prislúchajúcich iónov s vyznačením nukleónových čísiel všetkých atómov.

**1.5** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte presnú relatívnu intenzitu signálov patriacich  $\text{GaCl}_2^+$  v hmotnostnom spektre chloridu galitého s nízkym rozlíšením, v ktorom bol najintenzívnejší signál normovaný na 100 %. Predpokladajte, že relatívna intenzita signálov je úmerná mólovému zastúpeniu izotopov.

V laboratóriu boli pripravené dve vzorky chloridu galitého. Jedna obsahovala iba izotop  $^{69}\text{Ga}$  a druhá len izotop  $^{71}\text{Ga}$ . Následne boli tieto dve vzorky zmiešané v určitom pomere. V hmotnostnom spektre zmiešanej vzorky s nízkym rozlíšením sa pozorovali tri signály prislúchajúce iónu  $\text{GaCl}^{2+}$ . Signály s najnižšou a najvyššou hodnotou  $m/z$  mali rovnakú intenzitu.

**1.6** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte, v akom mólovom pomere boli zmiešané vzorky  $^{69}\text{GaCl}_3$  a  $^{71}\text{GaCl}_3$ . Pri výpočte zoberte do úvahy prírodné zastúpenie izotopov chlóru a predpokladajte, že relatívna intenzita signálov je úmerná mólovému zastúpeniu izotopov.

**1.7** Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte, v akom pomere boli intenzity všetkých troch signálov prislúchajúcich iónu  $\text{GaCl}^{2+}$  zo zmiešanej vzorky.

Relatívna atómová hmotnosť ( $A_r$ ) a prírodné zastúpenie (mólové %, v zátvorke) stabilných izotopov gália a chlóru:  $A_r(^{69}\text{Ga}) = 68,925574$  (60,108),  $A_r(^{71}\text{Ga}) = 70,924701$  (39,892),  $A_r(^{35}\text{Cl}) = 34,968853$  (75,770),  $A_r(^{37}\text{Cl}) = 36,965903$  (24,230). Relatívna hmotnosť elektrónu:  $m_r(e) = 0,00054857991$ .

## Úloha 2 (9 bodov)

Oktachloridodimolybdénatan draselný a hexamér chloridu molybdénatého sú komplexné zlúčeniny molybdénu v oxidačnom stupni II. Prvá zlúčenina je zaujímavá prítomnosťou štvoritej väzby medzi atómami molybdénu, zatiaľ čo v druhej zlúčenine sú atómy molybdénu viazané do klastra.

Prvú komplexnú zlúčeninu možno pripraviť v dvoch krokoch. Najprv sa nechá reagovať hexakarbonyl molybdénu s kyselinou octovou za vzniku diméru octanu molybdénatého. Pri tejto redoxnej reakcii sa uvoľňujú aj dve plynné zlúčeniny. V druhom kroku reaguje tento dimér s chloridom draselným v prostredí kyseliny chlorovodíkovej za vzniku uvedeného oktachloridodimolydbénatanu draselného. Druhú zlúčeninu, hexamér chloridu molybdénatého, možno pripraviť redukciou chloridu molybdeničného kovovým molybdénom pri 600 – 650 °C. Chlorid molybdeničný existuje taktiež vo forme diméru, v ktorom atómy molybdénu nie sú navzájom viazané. Pripraví sa reakciou chlóru s kovovým molybdénom.

Do špeciálnej sklenenej trubice sa vložilo 6,435 g kovového molybdénu a po jej uzatvorení sa do nej najprv zaviedol oxid uhličitý, aby sa odstránil kyslík, a potom za zahrievania kahanom vodík, aby sa zredukovala prípadná vrstva oxidu na povrchu kovu. Po vychladnutí sa do trubice začal zavádzať chlór, ktorý sa pripravil reakciou tuhého oxidu manganičitého s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Reakcia chlóru s molybdénom začne spontánne, prípadne sa trubica jemne zahreje. Začnú sa objavovať červené pary produktu, ktoré kondenzujú v chladnejšej časti trubice. Nezreagovaný chlór sa likvidoval v zásaditom roztoku tiosíranu sodného.

Samotný hexamér chloridu molybdénatého sa pripravil zmiešaním stechiometrického množstva chloridu molybdeničného a chloridu sodného, a trojnásobného nadbytku práškoveho molybdénu. Zmes sa rozotrela v mažiari a presypala sa do vyvákuovanej špeciálnej trubice, kde sa postupne počas 6 – 8 hodín zahrievala na 720 °C a potom pri tejto teplote ešte počas niekoľkých hodín. Takto sa pripravila zmes disodnej soli komplexu a nezreagovaných reaktantov. Zmes sa extrahovala 20 hodín 95 % etanolom, čím sa získal oranžový roztok, do ktorého sa pridala koncentrovaná kyselina chlorovodíková. Potom sa roztok nechal odstáť, aby sa usadil chlorid sodný. Po filtrácii sa roztok zahustil a nechal sa ochladiť. Získali sa svetložlté kryštály hexahydrátu tetradekachloridohexamolybdénatanu oxónia, ktoré sa následne rekryštalizovali. Bezvodý hexamér sa získal sušením kryštálov vo vákuu v prítomnosti oxidu fosforečného.

**2.1** Napíšte dve rovnice spomínanej postupnej prípravy oktachlorido-dimolydbénatanu draselného.

- 2.2** Pomocou dvoch rovníc opíšte spomínanú prípravu disodnej soli hexaméru chloridu molybdénatého vychádzajúc z kovového molybdénu.
- 2.3** Nakreslite štruktúrne vzorce oktachloridodimolydbénatanového aniónu a diméru chloridu molybdeničného.
- 2.4** Vypočítajte hmotnosť oxidu manganičitého a objem 36,00 % kyseliny chlorovodíkovej, ktoré sú potrebné na prípravu chlóru, keď jeho využitie pri reakcii s molybdénom je 55,0 %.
- Vypočítajte hmotnosť pentahydrátu tiosíranu sodného a hydroxidu sodného potrebných na zneškodnenie nezreagovaného chlóru.
- 2.5** Vypočítajte hmotnosť molybdénu a chloridu sodného na prípravu disodnej soli hexaméru, ak sa použil všetok pripravený chlorid molybdeničný. Koľko výsledného hexaméru chloridu molybdénatého sa získalo, ak výťažok extrakcie a rekryštalizácie bol 75 %?
- 2.6** Po skončení prípravy chloridu molybdeničného sa pridal zvyšok kyseliny chlorovodíkovej do reaktora na vývoj chlóru a nechal sa zreagovať celý oxid manganičitý. Roztok sa následne povaril, aby sa vypudil chlór, a nechal sa zahrievať pri teplote 58 °C až kým sa nenasýtil. Následne sa roztok ochladil ľadom na teplotu 5 °C. Vypočítajte hmotnosť tetrahydrátu chloridu manganatého, ktorý z ochladeného roztoku vykryštalizoval.

$M(\text{Mo}) = 95,94 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}) = 273,21 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}) = 1001,076 \text{ g mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{MnCl}_2) = 125,844 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cl}_2) = 70,906 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ g mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{MnO}_2) = 86,9368 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{NaOH}) = 39,9971 \text{ g mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158,105 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $s(58 \text{ °C}) = 51,408 \text{ g MnCl}_2$   
 na 100 g roztoku,  $s(5 \text{ °C}) = 39,627 \text{ g MnCl}_2$  na 100 g roztoku,  $\rho(36\% \text{ HCl}) = 1,1791 \text{ g cm}^{-3}$ ,  
 $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$ .

## ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

**Ján Reguli**

---

Maximálne 17 bodov,  
doba riešenia 50 minút

### Úloha 1 (3 body)

Nádoba s objemom 10 litrov obsahovala 1 mól dusíka pri teplote 25 °C. Pripojili sme k nej 5 litrovú nádobu s kyslíkom pri tlaku 100 kPa a teplote 50 °C. Aké je (v mólových zlomkoch) zloženie plynnej zmesi po prepojení nádob? Aká je jej molárna hmotnosť? Na akej hodnote sa ustálil tlak v sústave pri teplote 30 °C? Aká je pritom hustota tejto ideálne sa správajúcej plynnej zmesi?

$M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 2 (3 body)

Do nádoby so zmesou dusíka a hélia sa z tlakovej fľaše pripustilo určité množstvo argónu. Molárna hmotnosť plynnej zmesi tým vzrástla z  $20 \text{ g mol}^{-1}$  na  $30 \text{ g mol}^{-1}$ . Aké je zloženie výslednej zmesi plynov (správajúcej sa stavovo ideálne) v mólových zlomkoch?  $M(\text{N}_2) = 28,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Úloha 3 (3 body)

V nasledujúcich otázkach vyznačte všetky správne odpovede. Keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

1. Pri zvýšení teploty z 273,15 K na 273,15 °C pri stálom tlaku stúpne objem ideálneho plynu
  - a) na dvojnásobok
  - b) o polovicu
  - c) o 33,33 %
  - d) objem sa nezmení

2. Dve rovnaké nádoby obsahujú pri rovnakej teplote dva ideálne sa správajúce plyny A a B. Plyn B má polovičnú molárnu hmotnosť ako plyn A. Hustota plynu B je dvojnásobná oproti hustote plynu A.
- a) obidva plyny sú pri rovnakom tlaku
  - b) plyn A je pri vyššom tlaku než plyn B
  - c) plyn B je pri vyššom tlaku než plyn A
  - d)  $p_B = 4 p_A$
  - e)  $p_B = 2 p_A$
3. Ideálny plyn je pri 273,15 °C v pevnej uzavretej nádobe. Aby sa tlak zmenšil na polovicu, je potrebné plyn ochladiť
- a) na polovičnú absolútnu teplotu
  - b) na 0 °C
  - c) o 273,15 °C
  - d) na 273,15 K
  - e) o 273,15 K

#### Úloha 4 (5 bodov)

Uzavretá dvojfázová sústava benzén – toluén obsahuje 56 % mol. benzénu. Pri teplote 96 °C a tlaku 101,325 kPa sa v sústave ustálila rovnováha medzi kvapalinou a parou. Koľko percent z celkového látkového množstva benzénu, prítomného v sústave je v kvapalnej fáze? Tlaky nasýtených pár zložiek roztoku majú pri teplote 96 °C hodnoty  $p_B^* = 160,50$  kPa,  $p_T^* = 65,59$  kPa.

#### Úloha 5 (3 body)

Dve reakcie druhého poriadku majú rovnaký predexponenciálny faktor v Arrheniovej rovnici. Ich aktivačné energie sa líšia o hodnotu 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Vypočítajte podiel ich rýchlostných konštánt pri teplote 50 °C.

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

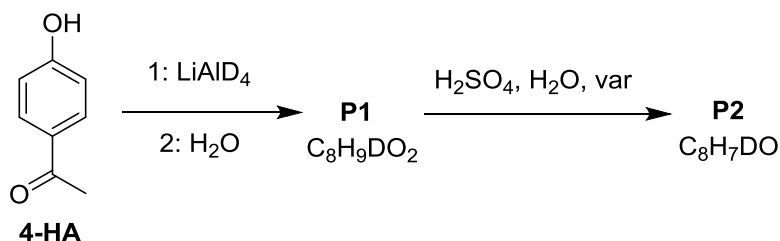
Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17  
Krajské kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov  
Doba riešenia: 50 minút

## Úloha 1 (5,0 bodov)

Pri štúdiu mechanizmov je niekedy potrebné pripraviť sériu látok, ktoré budú selektívne značené v definovaných pozíciách – pričom sa často používa selektívna deuterácia. Vo veľkej väčšine sa pri výmene vodíkov za deutérium využíva jednoduchá acidobázická chémia.



a) 4-hydroxyacetofenón (4-HA) možno deuterovať v štyroch rôznych reakčných podmienkach:

- A: var v ťažkej vode obsahujúcej katalytické množstvo DCl (deuteroaná kyselina chlorovodíková)
- B: reakcia s ťažkou vodou obsahujúcou katalytické množstvo DCl pri 25 °C
- C: reakcia s ťažkou vodou obsahujúcou katalytické množstvo NaOD pri 25 °C
- D: reakcia s ťažkou vodou pri 25 °C

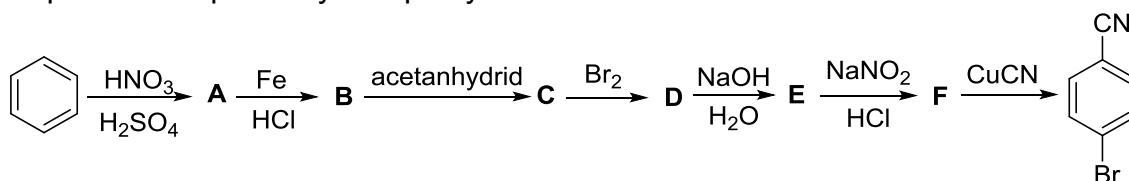
Produkty po reakciách pri podmienkach A-D obsahujú 1, 4, 6 a 8 atómov deutéria. Priradte písmená A-D k číslam 1, 4, 6, 8 a ku každému produktu nakreslite vzorec, kde vyznačíte atómy, ktoré sa vymenili za deutérium.

b) Navrhňte štruktúry selektívne deuterovaných produktov P1 a P2, ktoré možno získať z 4-hydroxyacetofenónu.

## Úloha 2 (5,5 bodu)

V organickej syntéze niekedy potrebujeme aromatické deriváty, ktoré síce obsahujú tie isté funkčné skupiny, avšak inak orientované na aromatickom jadre. Pri ich syntéze môžeme často použiť podobné činidlá, ale v inom poradí.

a) Doplňte medziprodukty A-F pri syntéze 4-brómbenzonitrilu z benzénu.

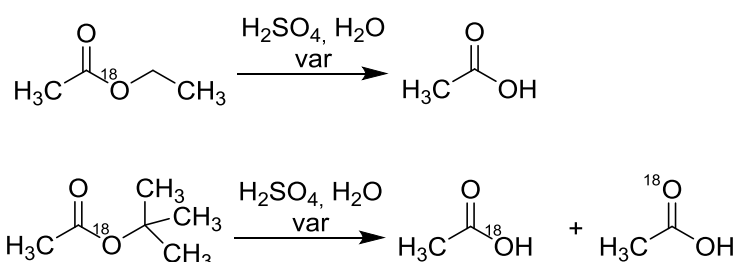


b) Navrhните syntézu 3-brómbenzonitrilu z benzénu.

c) Nitrily patria k derivátom karboxylových kyselín. Možno ich pripraviť rôznymi spôsobmi z karboxylových kyselín alebo aj aldehydov. Navrhните syntézy už spomínaného 4-brómbenzonitrilu z kyseliny 4-brómbenzoovej a 4-brómbenzaldehydu.

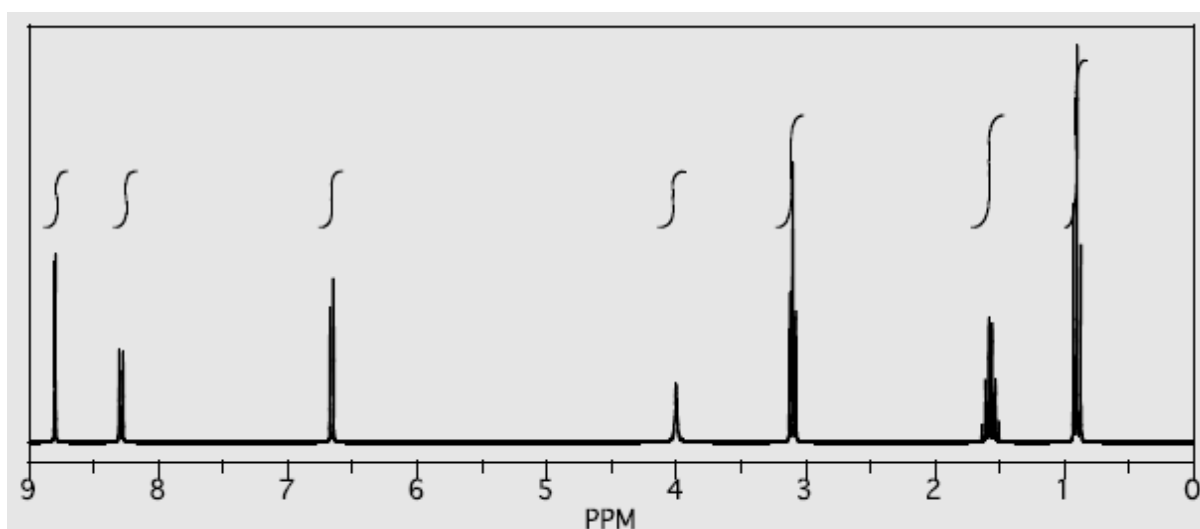
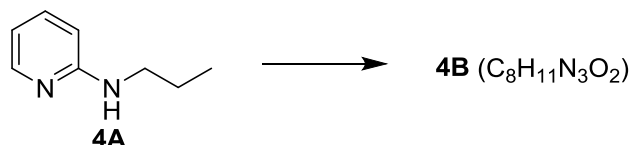
### Úloha 3 (4,0 body)

Väčšina kyslíka existuje vo forme izotopu  $^{16}\text{O}$ . Značenie molekúl izotopom  $^{18}\text{O}$  umožňuje sledovať mechanizmy niektorých reakcií. Izotopovo značený etyl-acetát sme hydrolyzovali koncentrovaným vodným roztokom kyseliny sírovej. Výsledná kyselina octová neobsahovala žiaden atóm  $^{18}\text{O}$ . Naopak, keď sme hydrolyzovali značený *t*-butyl-acetát v obdobných podmienkach, produkt obsahoval 100 % počiatočného  $^{18}\text{O}$ . Navrhните mechanizmy, ktoré vysvetlia obe tieto pozorovania.



### Úloha 4 (2,5 bodu)

Pri nitrácii zlúčeniny **4A** sa získala ako hlavný produkt zlúčenina **4B** ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ ), ktorej  $^1\text{H}$  NMR spektrum je vyobrazené nižšie. Určte štruktúru zlúčeniny **4B**, priradte signály spektra vodíkom v zlúčenine a pomenujte zlúčeninu systematickým názvom.



## ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

**Boris Lakatoš**

---

Maximálne 8 bodov  
Doba riešenia: 30 min

### Úloha 1 (8 b)

Mastné kyseliny (MK), ktoré slúžia ako zdroj energie v bunkách sa musia pred vstupom do metabolizmu najskôr „aktivovať“. Aktivácia MK sa uskutočňuje prostredníctvom enzýmu acyl-CoA syntáza, ktorá sa nachádza na vonkajšej membráne mitochondrií. Ide o dvojkrovú reakciu, ktorá si vyžaduje energiu a ktorej dôsledkom je zvýšená reaktivity vodíkov susediacich s karboxylovou skupinou.

a) Uveďte aká molekula slúži ako zdroj energie pre aktiváciu MK.

Po prvom kroku aktivácie vzniká medzi acylovým zvyškom a molekulou poskytujúcou energiu medziprodukt, ktorý sa v druhom kroku rozpadá a vzniká acyl-CoA. Okrem toho vzniká aj ďalší medziprodukt, ktorý poskytuje energiu pre druhý krok aktivácie.

b) Uveďte názov molekuly, ktorá vznikne z kyseliny palmitovej po prvom kroku aktivačnej kaskády.

c) Napíšte aký typ väzby vzniká medzi acylovým zvyškom a molekulou poskytujúcou energiu v prvom kroku aktivácie.

Druhý krok v aktivácii MK je hnaný hydrolýzou jedného z medziproduktov vzniknutého v prvom kroku a vyžaduje prítomnosť ďalšieho enzýmu, ktorý tento medziprodukt štiepi.

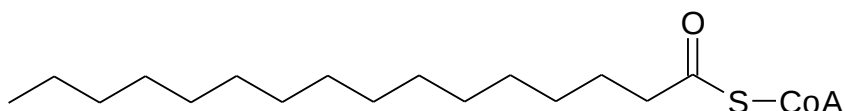
d) Napíšte o aký medziprodukt a enzým ide v tejto reakcii.

Po aktivácii sa kyselina palmitová konečne môže dostať do mitochondrie, v ktorej prebieha jej oxidačná degradácia. Do mitochondrie však bez pomoci vstupujú len MK s krátkym reťazcom (do 10 uhlíkov). MK s dlhým reťazcom na vstup do mitochondrie využívajú „sprievodcu“, ktorý sa volá **karnitín** ( $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -trimetylamóniumbutyrát, kyselina 3-hydroxy-4-(trimetylamónium)maslová). Karnitín

sa vyskytuje v dvoch optických izoméroch: D-karnitín a L-karnitín. Fyziologický je však len L-karnitín. D-karnitín nemá žiadnu fyziologickú funkciu a pri vysokých koncentráciách môže byť toxický, pretože potláča funkciu L-karnitínu.

e) Nakreslite štruktúrny vzorec karnitínu a hviezdičkou vyznačte stereogénne centrum.

Kyselina palmitová sa po úspešnom vstupe do matrixu mitochondrie opäť napojila na koenzým A a zapojila do  $\beta$ -oxidácie.



f) Na štruktúre palmitoyl-CoA vyznačte miesto, na ktorom dôjde k prvému štiepeniu acylového reťazca. Uveďte koľko molekúl acetyl-CoA vznikne úplnou degradáciou molekuly kyseliny palmitovej.

g) Okrem acetyl-CoA vzniká v každej obrátke  $\beta$ -oxidácie 1 molekula NADH a rovnaký počet  $\text{FADH}_2$ . Uveďte reakčné schémy krokov, v ktorých tieto redukované ekvivalenty vznikajú.

h) Predpokladajte, že všetok acetyl-CoA vzniknutý v  $\beta$ -oxidácii vstúpi do Krebsovho cyklu a všetky redukované redukčné ekvivalenty vzniknuté  $\beta$ -oxidáciou i Krebsovým cyklom vstúpia do dýchacieho reťazca spriahnutého so syntézou ATP v oxidačnej fosforylácii. Vypočítajte aký je energetický výťažok  $\beta$ -oxidácie kyseliny palmitovej. Výsledok uveďte počtom molekúl ATP vzniknutých z jednej molekuly kyseliny palmitovej. Energiu potrebnú na aktiváciu MK do úvahy neberte! Pre zjednodušenie výpočtu berte do úvahy, že 1 molekula NADH poskytne prechodom cez dýchací reťazec 3 molekuly ATP, 1 molekula  $\text{FADH}_2$  poskytne 2 molekuly ATP a GTP je ekvivalentné ATP.

---

**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 Šipoš, 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