

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória A

Školské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 70 minút

Úloha 1 (6 bodov)

V laboratóriu sa našli tri neznáme zlúčeniny A, B a C. Jediný údaj, ktorý sa o nich vie je, že každá zlúčenina je tvorená dvomi atómami nejakého halogénu, či už rovnakými alebo rozdielnymi. Pre ich rýchlu identifikáciu sa použila hmotnostná spektrometria. V hmotnostných spektrách s nízkym rozlíšením vykazovali molekuly A, B a C nasledovné signály patriace molekulovým iónom ($z = 1$):

A: $m/z = 254$

B: $m/z = 158, 160$ a 162 (vo vzájomnom pomere približne 1:2:1)

C: $m/z = 206$ a 208 (vo vzájomnom pomere približne 1:1)

- 1.1 Pomocou údajov uvedených nižšie napíšte sumárne vzorce všetkých zlúčenín A, B a C a stručne odôvodnite počet a vzájomný pomer signálov, ktoré boli pozorované v ich hmotnostných spektrách.
- 1.2 Pomocou údajov uvedených nižšie vypočítajte molárnu hmotnosť (M) všetkých zlúčenín A, B a C s presnosťou na päť platných číslíc.
- 1.3 Napíšte rovnicu vzniku zlúčeniny C zo zlúčenín A a B.
- 1.4 Vypočítajte presnú relatívnu intenzitu signálov pri $m/z = 158, 160$ a 162 v hmotnostnom spektre zlúčeniny B, v ktorom bol signál pri $m/z = 160$ normovaný na 100 %. Predpokladajte, že relatívna intenzita signálov je úmerná zastúpeniu izotopov.

Relatívna atómová hmotnosť (A_r) a prírodné zastúpenie (mólové %, v zátvorke) stabilných izotopov halogénov: $A_r(^{19}\text{F}) = 18,998403$ (100,00), $A_r(^{35}\text{Cl}) = 34,968853$ (75,770), $A_r(^{37}\text{Cl}) = 36,965903$ (24,230), $A_r(^{79}\text{Br}) = 78,918336$ (50,690), $A_r(^{81}\text{Br}) = 80,916290$ (49,310), $A_r(^{127}\text{I}) = 126,904477$ (100,00).

Úloha 2 (4 body)

V hmotnostných spektrách s nízkym rozlíšením boli pre neznáme látky A a B, z ktorých jedna je CO a jedna N₂, zaznamenané nasledovné signály, ktoré patria molekulovým iónom ($z = 1$, v zátvorkách sú dané ich relatívne intenzity v %):

A: $m/z = 28$ (100,00), 29 (0,72), 30 (0,00)

B: $m/z = 28$ (100,00), 29 (1,12), 30 (0,21)

Pomocou údajov uvedených nižšie zistíte a zdôvodníte, ktorá z látok A a B je CO a ktorá N₂.

Relatívna atómová hmotnosť (A_r) a prírodné zastúpenie (mólové %, v zátvorke) stabilných izotopov vybraných prvkov: $A_r(^{12}\text{C}) = 12,00000$ (98,930), $A_r(^{13}\text{C}) = 13,00335$ (1,0700), $A_r(^{14}\text{N}) = 14,00307$ (99,640), $A_r(^{15}\text{N}) = 15,00011$ (0,36000), $A_r(^{16}\text{O}) = 15,99491$ (99,757), $A_r(^{17}\text{O}) = 16,99913$ (0,038000), $A_r(^{18}\text{O}) = 17,99916$ (0,20500).

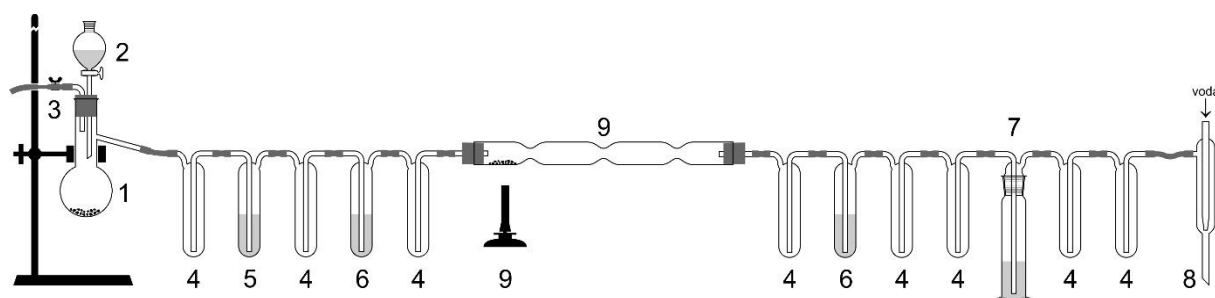
Úloha 3 (8 bodov)

Halogenidy kovov a nekovov možno pripraviť rôznymi spôsobmi, ktoré závisia hlavne od vlastností pripravovaných halogenidov a tiež od východiskových látok.

Bezvodé halogenidy sa zvyčajne pripravujú syntézou prvkov pri zvýšenej teplote. Niektoré bezvodé halogenidy možno syntézou prvkov pripraviť aj pri nižšej teplote v bezvodých rozpúšťadlách s vhodnými donorovými vlastnosťami, iné napr. chlorid meďnatý, chlorid nikelnatý, chlorid kobaltnatý a chlorid mangánatý možno získať dehydratáciou príslušných hydrátov.

Bezvodý chlorid železitý možno pripraviť zlučovaním železa so suchým chlórrom pri zvýšenej teplote (500 – 600 °C). Celú prácu robíme v digestóriu. Zostavíme tesnú aparatúru podľa obr. 1, v ktorej okrem vlastnej syntézy chloridu železitého pripravujeme chlór a tiež nezreagovaný chlór zneškodňujeme. Chlór sa pripravuje reakciou manganistanu draselného s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Nezreagovaný chlór sa následne zneškodňuje v zásaditom roztoku tiosíranu sodného. Po overení tesnosti aparatúry dáme do jednotlivých častí aparatúry potrebné chemikálie. Množstvá chemikálií na prípravu a zneškodňovanie chlóru volíme tak, aby boli päťnásobne väčšie ako vyžaduje stechiometria prípravy

chloridu železitého. Tenký drôt vložíme do prvého článku trubice z ťažkotaviteľného skla; ak použijeme železné piliny, umiestnime ich na lodičku.



Obr. 1. Aparatúra na prípravu FeCl_3 1 – frakčná banka, 2 – oddeľovací lievik, 3 – poistný ventil, 4 – poistné premývačky, 5 – čistenie chlóru (voda), 6 – sušenie chlóru a zamedzenie prístupu vlhkosti do trubice (konc. kys. sírová), 7 – zneškodnenie chlóru, 8 – vodná výveva, 9 – reaktor s kahanom

Po naplnení trubice suchým chlórrom začneme trubicu zohrievať najprv opatrne, potom intenzívne na mieste, kde sa nachádza železo. Začiatok reakcie možno pozorovať vznikom tmavohnedých pár chloridu železitého uvoľňujúcich sa z povrchu železa. Pokročilé štádium reakcie sa prejavuje sietivým plameňom, v ktorom železo „horí“ v chlóre. Pretože vznikajúci chlorid železitý sublimuje, bude kondenzovať v chladnejšej časti trubice. Reakcia je skončená, keď zreaguje všetko železo.

Pripravený chlorid železitý prečistíme presublimovaním v miernom prúde chlórrom do ďalšej časti trubice. Prečistený chlorid železitý necháme vychladnúť v atmosfére suchého chlórrom. Potom odstránime chlór z aparatury odsatím vodnou vývevou. Trubicu vyberieme a chlorid železitý rýchlo presypeme do pripravenej odváženej skúmavky, ktorú zatavíme. Z rozdielu hmotnosti ampulky pred a po naplnení vzorkou zistíme množstvo pripraveného produktu. Chlorid železitý by počas sublimácie, presýpania a zatavenia skúmavky nemal prísť do styku s vzdušnou vlhkosťou, pretože rýchlo hydrolyzuje.

3.1 V stavovom tvare napíšte reakcie prípravy chlórrom, chloridu železitého a zneškodnenia chlórrom v zásaditom roztoku tiosíranu sodného.

3.2 Vypočítajte potrebné množstvá reaktantov na prípravu chloridu železitého a zneškodnenie chlóru, ak pri príprave použijeme 1,328 g železa. Na zneškodnenie chlóru použijeme 15 % roztok hydroxidu sodného, v ktorom rozpustíme stechiometrické množstvo pentahydrátu tiosíranu sodného.

Po skončení prípravy sa k manganistanu draselnému pridal zvyšný roztok kyseliny chlorovodíkovej a zmes sa nechala doreagovať. Následne sa povarila aby sa z nej vypudil chlór.

3.3 Z roztoku sa odobralo 1,000 g a zriedilo sa na objem 100,00 cm³. Vypočítajte pH v zriedenom roztoku.

$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{FeCl}_3) = 162,206 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{MnCl}_2) = 125,844 \text{ g.mol}^{-1}$,
 $M(\text{Cl}_2) = 70,906 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{KMnO}_4) = 158,034 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ g.mol}^{-1}$,
 $M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158,105 \text{ g.mol}^{-1}$,
 $K_a([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-11}$, $\rho(36\% \text{ HCl}) = 1,1791 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,997 \text{ g.cm}^{-3}$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (2 body)

Banka s objemom 10 litrov obsahovala ideálne sa správajúci vzduch pri teplote 100 °C a tlaku 155 125 Pa. Pripojili sme k nej druhú evakuovanú banku s objemom 5 litrov. Na akú teplotu musíme ochladiť obe banky, aby z nich vzduch netesnosťami neunikol do okolia, kde je atmosférický tlak 101 325 Pa? Koľko vzduchu (aké látkové množstvo) by sa mohlo zvonku nasť do baniek, ak sme ich teplotu znížili až na 0 °C?

Úloha 2 (4 body)

Hustota vzduchu pri tlaku 98 700 Pa a teplote 27,0 °C je 1,147 kg m⁻³. Vypočítajte mólové zlomky a parciálne tlaky dusíka a kyslíka za predpokladu, že vzduch

- a) sa skladá iba z týchto dvoch plynov,
- b) obsahuje aj 1,0 % (mol.) argónu.

$M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 3 (4 body)

Dibrómpropén ($p_A^* = 17\,065,26 \text{ Pa}$) a dibrómetén ($p_B^* = 22\,931,45 \text{ Pa}$) pri teplote 85 °C tvoria takmer ideálny roztok.

- a) Vypočítajte mólový zlomok dibrómeténu v pare, ktorá je pri 85 °C v rovnováhe s kvapalným roztokom dibrómpropénu s dibrómeténom, ktorý obsahuje 25 % mol. dibrómeténu.
- b) Vypočítajte mólový zlomok dibrómeténu v kvapalnom roztoku dibrómpropénu s dibrómeténom, ktorý je pri 85 °C v rovnováhe s parou, obsahujúcou 31 % mol. dibrómeténu.

Úloha 4 (4 body)

Tlak nasýtenej pary toluénu pri 90 °C je 53 328,95 Pa a 1,2-dimetylbenzénu (o-xylénu) 19 998,36 Pa. Aké je zloženie ich roztoku, ktorý vrie pri 90 °C, ak je na roztokom tlak 50 662,5 Pa? Aké je zloženie vznikajúcej pary? Koľko gramov čistých zložiek sme použili na prípravu 500 g tohto roztoku? ($M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$, $M_X = 106,17 \text{ g mol}^{-1}$)

Úloha 5 (3 body)

Rýchlostná konštanta danej reakcie sa pri zvýšení teploty z 200 °C na 210 °C zdvojnásobila. Vypočítajte aktivačnú energiu tejto reakcie.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Michal Májek, Radovan Šebesta

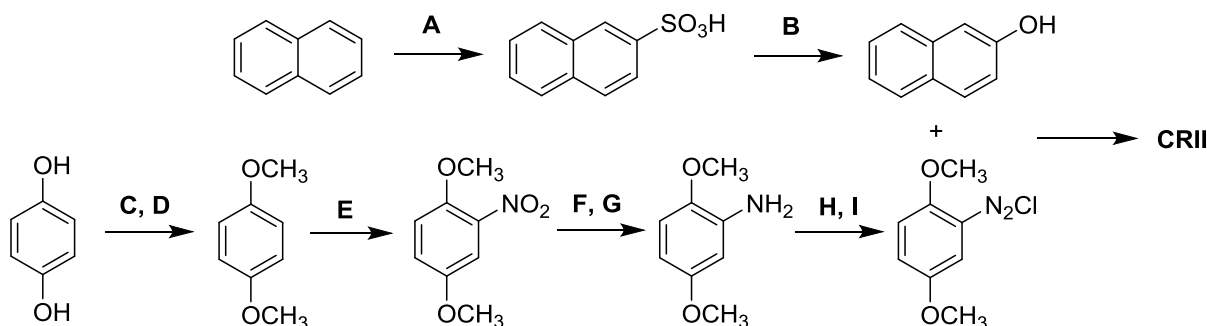
Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úvod

V tomto kole sa v úlohách z organickej chémie pozrieme na reakcie aromatických karbonylových zlúčenín, alkénov a alkínov.

Úloha 1 (6 bodov)

V obchode si ovocie často vyberáme podľa jeho vzhľadu, obchodníci preto ovocie niekedy prifarbujú, aby vyzeralo lákavejšie. V USA sa používa na prifarbovanie pomarančov Citrusová Červeň II (**CRII**), napriek tomu že je pravdepodobne karcinogénna. Uvedené azofarbivo **CRII** sa pridáva len na povrch pomarančov, takže nedochádza ku kontaminácii dužiny, avšak použitie takýchto pomarančov na výrobu džúsu môže byť nebezpečné.



a) Doplňte reagenty **A-I**.

b) Pri reakcii 2-naftalénsulfónovej kyseliny na 2-naftol za použitia reagentu **B** sú vyžadované zvláštne reakčné podmienky. Vyberte správne reakčné podmienky z možností R1-R4 (R1: vákuum; R2: UV žiarenie; R3: obzvlášť nízka teplota ($\approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$); R4: obzvlášť vysoká teplota ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)).

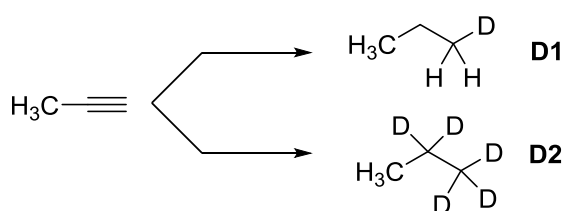
c) Pri reakcii 2-naftolu a diazóniovej soli na konečný produkt **CR II** sú vyžadované zvláštne reakčné podmienky. Vyberte správne reakčné podmienky z možností R1-R4 (R1: vákuum; R2: UV žiarenie; R3: obzvlášť nízka teplota ($\approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$); R4: obzvlášť vysoká teplota ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)).

d) Azofarbivo **CRII** môže existovať v podobe dvoch stereoizomérov (*E* a *Z*), pričom jeden z nich je výrazne stabilizovaný intramolekulárnou vodíkovou väzbou. Nakreslite štruktúru oboch izomérov látky **CRII** a uveďte, ktorý z izomérov je stabilnejší.

Úloha 2 (4,5 bodov)

V tejto úlohe sa zameriame na syntézu selektívne deuterovaných zlúčenín. Ako zdroj deutéria môžete použiť len komerčne dostupné anorganické látky: D_2O , D_2SO_4 , DCl , D_2 , $NaOD$, B_2D_6 , $LiAlD_4$.

a) Z propínu možno pripraviť dve selektívne deuterované látky **D1** a **D2**. Navrhните ako.

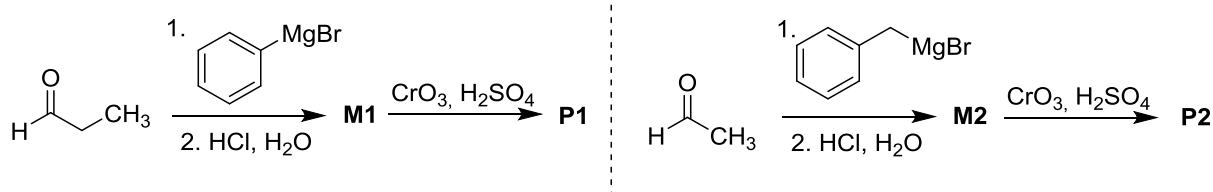


b) Navrhните ako by ste pripravili monodeutero benzén z brómbenzénu.

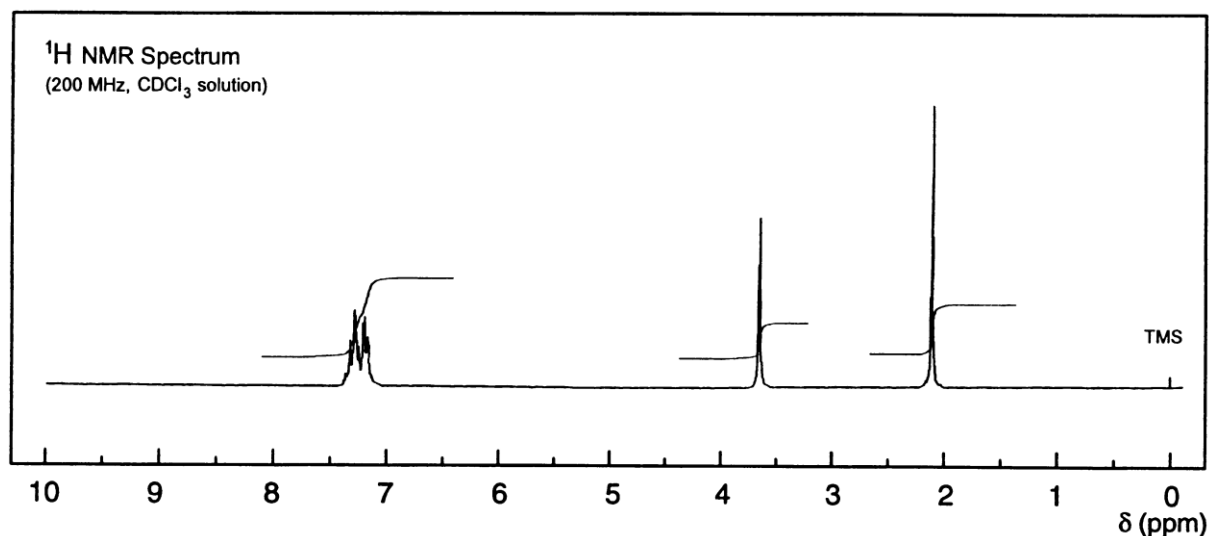
c) Navrhните ako by ste pripravili perdeutero fenol (všetky vodíky vymenené za deutérium) z fenolu.

Úloha 3 (3,5 bodov)

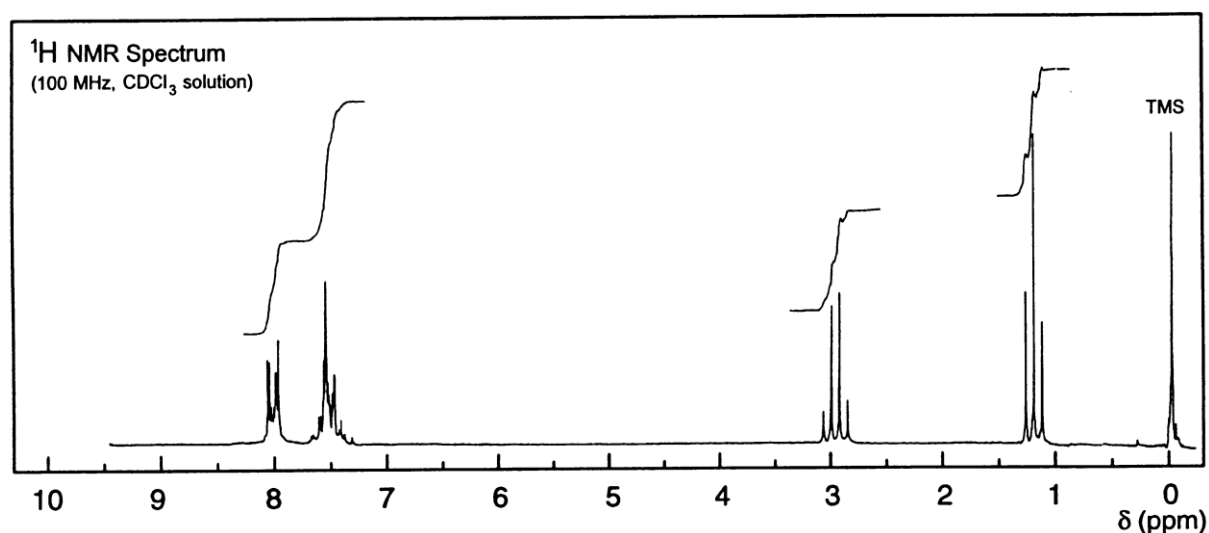
Výskumník sa pri príprave experimentov hral s mobilom a zabudol si označiť reakčné baničky **A** a **B**. V jednej uskutočnil reakciu fenyilmagnézium bromidu s propanálom a po okyslení produkt nechal ďalej reagovať s oxidom chrómovým v kyseline sírovej. V druhej nádobe uskutočnil reakciu benzylmagnézium bromidu s etanálom a po okyslení takisto nechal produkt reagovať s CrO_3/H_2SO_4 . Z výsledných produktov v baničkách **A** a **B** nameral IČ spektrá, pričom obe zlúčeniny mali výrazný pás pri 1700 cm^{-1} (1690 a 1715 cm^{-1}). Presnejšie údaje o štruktúre oboch zlúčenín získal z 1H NMR spektier, ktoré sú uvedené nižšie. Určte štruktúry produktov **P1** a **P2**, svoj výber odôvodnite priradením signálov v 1H NMR spektre. Napíšte tiež vzorce medziproduktov **M1** a **M2**, ktoré vznikli po reakcii Grignardových činidiel s aldehydmi.



Spektrum A:



Spektrum B:



Úloha 4 (3 body)

Zlúčeniny α -jonón (*(R,E)*-4-(2,6,6-trimetylcyklohex-2-én-1-yl)but-3-én-2-ón), β -jonón (*(E)*-4-(2,6,6-trimetylcyklohex-1-én-1-yl)but-3-én-2-ón) a β -damaskón (*(E)*-1-(2,6,6-trimetylcyklohex-1-én-1-yl)but-2-én-1-ón) sú komponentmi tzv. vonných olejov a významne prispievajú k vôni fialiek alebo ruží. Nakreslite štruktúrne vzorce týchto zlúčenín, vrátane konfigurácie násobných väzieb a stereogénneho centra. Navrhните dôkazovú reakciu, ktorou by ste od seba odlíšili β -jonón a β -damaskón. Aký produkt by ste očakávali pri reakcii α -jonónu s nitrometánom v prítomnosti trietylamínu?

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš

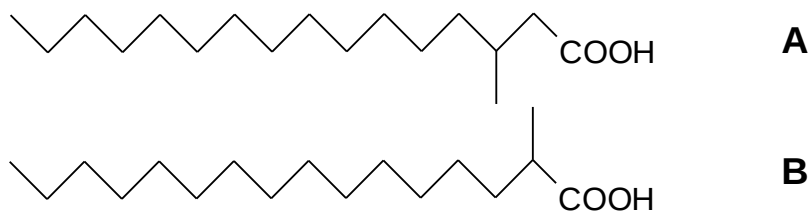
Maximálne 8 bodov,
doba riešenia 40 min

ÚLOHA 1 (3 b)

Pre získavanie energie z lipidov uložených v zásobe je najvýznamnejšou dráhou β -oxidácia mastných kyselín prebiehajúca v mitochondriách. Výsledný produkt odbúravania mastných kyselín v mitochondriách následne vstupuje do viacerých metabolických dráh.

- a1) Napíšte názov molekuly, ktorá je hlavným produktom β -oxidácie mastných kyselín prebiehajúcej v mitochondriách.
- a2) Uveďte jednu metabolickú dráhu, do ktorej sa táto molekula môže zapájať.

Enzymy tejto degradačnej dráhy sú schopné spracovať mastné kyseliny, ktorých dĺžka acylového reťazca nepresahuje 20 uhlíkov. V prípade mastných kyselín s dĺžkou reťazca 4-18 uhlíkov o možnosti ich degradácii v mitochondriách rozhoduje prítomnosť ďalších funkčných skupín na acylovom reťazci.



- b) Rozhodnite, ktorá z mastných kyselín uvedených na obrázku môže vstúpiť do β -oxidácie priamo. Svoju odpoveď zdôvodnite.
- c) Uveďte dva ďalšie spôsoby oxidácie mastných kyselín prebiehajúce v bunkách s uvedením organel, v ktorých oxidácia prebieha.

ÚLOHA 2 (3 b)

Ako nenasýtené mastné kyseliny označujeme karboxylové kyseliny s minimálne jednou dvojitou väzbou v acylovom reťazci. Ľudský organizmus je vybavený enzýmami, ktoré dokážu do mastnej kyseliny „zabudovať“ maximálne jednu dvojitú väzbu. Enzým, ktorý je schopný odstrániť dva atómy vodíka z mastnej kyseliny a tak medzi dvomi susediacimi uhlíkmi vytvoriť dvojitú väzbu, voláme desaturáza. U človeka existujú štyri rôzne desaturázy, ktoré podľa polohy vznikajúcej dvojitej väzby označujeme Δ^9 desaturáza, Δ^6 desaturáza, Δ^5 desaturáza a Δ^4 desaturáza.

- Nakreslite štruktúrny vzorec mastnej kyseliny v cis konformácii, ktorá vznikla pôsobením Δ^9 desaturázy na kyselinu palmitovú.
- Vzniknutú mononenasýtenú mastnú kyselinu pomenujte systémovým aj triviálnym názvom.

Veľký význam vo výžive človeka zohrávajú polynenasýtené mastné kyseliny (PUFA, polyunsaturated fatty acid). Tieto mastné kyseliny, v súčasnosti s obľubou označované ω -3 a ω -6, obsahujúce dve a viac dvojitých väzieb sú pre človeka esenciálne (nevyhnutné) a slúžia ako prekursor pre biosyntézu iných významných mastných kyselín. Označovanie ω -3 a ω -6 vychádza z polohy dvojitej väzby od metylovej skupiny najvzdialenejšej od karboxylovej skupiny. Táto metylová skupina sa označuje gréckym písmenom omega (ω).

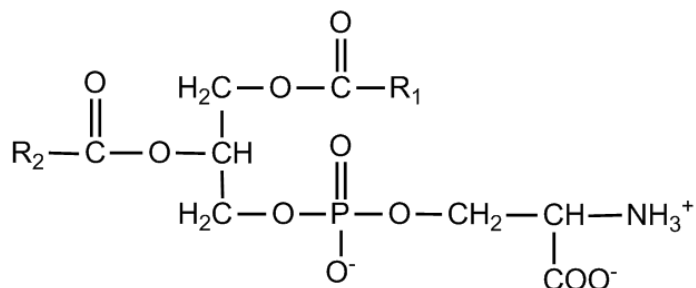
- Napište názvy aspoň dvoch polynenasýtených mastných kyselín, ktoré obsahujú vo svojej molekule 18 uhlíkov.

ÚLOHA 3 (2 b)

Jedným z dôležitých procesov spojených so vznikom života na Zemi bola formácia membrán, ktorá umožnila oddeliť vnútorné prostredie vznikajúcej bunky od jej okolia. Stavebnými jednotkami membrán sú viaceré typy fosfolipidov, ktoré sa líšia v skupine pripojenej k zvyšku kyseliny fosforečnej na jednom z uhlíkov glycerolu. Väčšina bunkových membrán, vrátane cytoplazmatickej, je tvorená dvojvrstvou fosfolipidov. Predpokladajte, že jedna molekula fosfolipidu zaberá plochu $70 \text{ \AA}^2$.

- Vypočítajte, koľko molekúl fosfolipidov sa nachádza v oblasti cytoplazmatickej membrány zaberajúcej plochu $1 \mu\text{m}^2$.

Bunkové membrány možno z hľadiska distribúcie jednotlivých typov fosfolipidov vo vrstvách považovať za asymetrické. Napríklad vo vonkajšej vrstve cytoplazmatickej membrány sa za normálnych podmienok nevyskytuje fosfolipid, ktorého štruktúra je uvedená nižšie.



- b) Pomenujte uvedený fosfolipid.
- c) Uvedte názvy dvoch ďalších fosfolipidov prítomných v cytoplazmatickej membráne.

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 2016/2017