

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/19

Kategória A

Celoštátne kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 70 minút

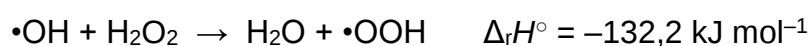
Úloha 1 (18 bodov)

Kyslík a síra patria do 16. skupiny periodickej sústavy chemických prvkov. Kyslík je tretím najrozšírenejším prvkom vo vesmíre a za normálnych podmienok existuje vo forme dvojatómových molekúl ako bezfarebný plyn, ktorý tvorí 20,8 % zemskej atmosféry. Síra je desiatym najrozšírenejším prvkom vo vesmíre a za normálnych podmienok existuje vo forme osematómových cyklických molekúl ako žltá tuhá látka. V zemskej kôre sa však prevažne vyskytuje v podobe sulfidov a síranov ako súčasť minerálov.

1. Nakreslite energetický diagram molekulových orbitálov (MO) pre molekulu O_2 s použitím $2s$ a $2p$ orbitálov atómov kyslíka. Nakreslite tvar a obsadenie elektrónmi výsledných MO a každý označte ako väzbový, neväzbový alebo protiväzbový.
2. Na základe tohto MO diagramu určte väzbový poriadok a počet nespárených elektrónov v molekule O_2 . S ohľadom na Hundovo pravidlo určte spinovú multiplicitu O_2 v základnom stave.
3. Zoradte molekuly O_2 , O_2^+ a O_2^- podľa stúpajúceho väzbového poriadku.
4. Ako sa poradie v trojici O_2 , O_2^+ a O_2^- líši od poradia v trojici N_2 , N_2^+ a N_2^- ?

Dikyslík je vysoko reaktívny a tvorí zlúčeniny takmer so všetkými prvkami. Jeho reakcie sú silno exotermické. Vlastnosťou dikyslíka, ktorá umožňuje život na Zemi, je, že väčšina reakcií má vysokú aktivačnú energiu, t. j. na iniciáciu týchto reakcií je potrebné dodať veľa energie (inak by sme všetci zhoreli). Dôvodom je prekvapivo vysoká entalpia π väzby dikyslíka, ktorá je približne trikrát vyššia ako aromatická stabilizačná energia benzénu!

5. Na základe štandardných reakčných entalpií ($\Delta_r H^\circ$) nasledovných dvoch reakcií vypočítajte entalpiu (t. j. energiu potrebnú na rozštiepenie) π väzby v molekule dikyslíka, ktorá sa dá formálne opísať ako šesťelektrónová dvojcentrová väzba. Pri rozštiepení tejto väzby sa poriadok väzby zníži z 2 na 1. Poznámka: V prvej reakcii vzniká a zaniká jedna O–H väzba. Za predpokladu, že entalpia vzniknutej a zaniknutej O–H väzby je rovnaká, štandardná reakčná entalpia tejto reakcie ($-132,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) zodpovedá energii, ktorá sa uvoľní vo forme tepla pri vzniku trojelektrónovej dvojcentrovej π väzby v $\bullet\text{OOH}$, keďže v $\bullet\text{OH}$ sa takáto väzba nevyskytuje.

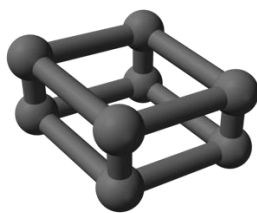


6. Na základe štandardnej reakčnej entalpie ($\Delta_r H^\circ$) nasledovnej reakcie a entalpie π väzby v molekule dikyslíka vypočítajte entalpiu (t. j. energiu potrebnú na rozštiepenie) σ väzby v molekule dikyslíka, ktorú môžeme pre jednoduchosť zadefinovať ako entalpiu σ väzby O–O v molekule O_8 , ktorá má rovnakú štruktúru ako S_8 . Pri výpočte zanedbajte stérické efekty.



7. Čím sa relatívne hodnoty entalpie väzieb z podúloh 5 a 6 líšia v porovnaní so zodpovedajúcimi hodnotami pre etén? Entalpia σ väzby eténu je $459,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ a entalpia π väzby v eténe je $271,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
8. Na základe entalpie σ ($320,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) a π väzby ($213,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) v S_2 jednoduchým výpočtom ukážte, prečo je reakcia vzniku S_8 z S_2 exotermická a nie endotermická ako v prípade kyslíka.

Kyslík sa v tuhom stave môže vyskytovať vo forme niekoľkých fáz. Najbežnejšou je svetlomodrá fáza α , ktorá pri tlakoch vyšších ako 10 GPa prechádza na červenú fázu ε . Základná bunka fázy α s objemom $0,069440 \text{ nm}^3$ obsahuje dve molekuly dikyslíka, zatiaľ čo základná bunka fázy ε s objemom $0,15719 \text{ nm}^3$ obsahuje dva klastre O_8 (pozri obrázok na nasledujúcej strane).



9. Vypočítajte o koľko % sa zvýši hustota kyslíka pri prechode z fázy α do fázy ϵ .
 Atómová hmotnosť kyslíka, $A(\text{O}) = 15,9994 \text{ u}$
 Atómová hmotnostná jednotka, $u = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Síra a kyslík tvoria širokú paletu zlúčenín s podobnou štruktúrou. Sírnymi analógmi oxokyselín sú tiokyseliny, kde jeden až všetky atómy kyslíka sú nahradené atómami síry. Takéto zlúčeniny môžu napríklad vznikáť reakciou príslušného sulfidu daného prvku s vodným roztokom sulfidových a/alebo disulfidových aniónov. Táto reakcia sa používa na oddelenie rôznych sulfidov od seba, lebo nie všetky sulfidy takto reagujú. Máte zmes sulfidov: sulfid arzenitý, antimoničný, strieborný a bizmutitý.

10. Napíšte, ktoré dva sulfidy budú reagovať s vodným roztokom obsahujúcim sulfid aj disulfid sodný.
11. V stavovom tvare napíšte rovnice všetkých chemických reakcií týchto dvoch sulfidov, ak na delenie použijete vodný roztok sulfidu a disulfidu sodného.

Kyslík je plyn nevyhnutný na dýchanie, ale zároveň aj ako palivo na pohon väčšiny strojov. Experimenty ukázali, že človek spotrebuje priemerne pol litra kyslíka za minútu pri bežných podmienkach a normálnej námahe. Pri zvýšenej fyzickej aktivite sa ale toto množstvo zdvojnásobí.

Zvlášť dôležité je využitie kyslíka v ponorkách a kozmických lodiach, kde sú len obmedzené možnosti na jeho získavanie. V súčasnosti sa vyvíjajú nové ponorky s pohonom nezávislým na vzduchu, tzv. AIP (air-independent propulsion). História takýchto ponoriek siaha až do polovice devätnásteho storočia, kedy v roku 1864 katalánsky konštruktér Narcís Monturiol postavil plavidlo Ictíneo II. Túto ponorku poháňal parný stroj, kde teplo potrebné na premenu vody na paru sa namiesto horenia získavalo chemickou reakciou oxidu manganičitého, chlorečnanu draselného a zinku. Produktom reakcie bol kyslík, ktorý posádka dýchala. Táto konštrukcia sa ale

neuchytila a až v 2. svetovej vojne Nemecko začalo s experimentálnym pohonom založeným na rozklade peroxidu vodíka.

12. V stavovom tvare napíšte rovnicu vyššie uvedenej chemickej reakcie, ak viete, že prebieha v mierne zásaditom prostredí, oxidačné číslo atómu mangánu sa mení o jednotku a zároveň chlorečnan draselný reaguje v ekvimolárnom pomere s oxidom manganičitým.
13. Výpočtom ukážte, či štyria námorníci budú mať dostatok kyslíka na osemhodinovú plavbu ponorkou pod vodou, keď vnútorná teplota bude 30 °C, tlak 102,1 kPa a námorníci budú vystavení značnej fyzickej a psychickej záťaži. Pre zjednodušenie uvažujte valcový tvar ponorky, jej dĺžka je 10 metrov a priemer 4 m, steny a vnútorné vybavenie zaberajú 30 % objemu a 7 % objemu je vyhradené na vezené palivo, z ktorého sa ale reálne využije na dýchanie len 70 %.



Obrázok 1. Pamätník ponorke Ictíneo II v Barcelone na Diagonal - Girona

Pomôcka:

$M(\text{KClO}_3) = 122,550 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{MnO}_2) = 86,9368 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Zn}) = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 15,9994 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,00794 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{K}) = 39,0983 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho(\text{KClO}_3) = 2,34 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{MnO}_2) = 5,08 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{Zn}) = 7,14 \text{ g cm}^{-3}$.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (2 body)

Normálna teplota topenia ortuti je $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri tejto teplote je špecifický objem jej kvapalnej formy $0,07324\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ a tuhej formy $0,07014\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Entalpia topenia má hodnotu $11,63\text{ J g}^{-1}$. Predpokladajte, že všetky udané hodnoty sú nezávislé na tlaku a teplote a vypočítajte bod topenia ortuti pri tlaku 20 MPa.

Úloha 2 (2 body)

Tlak nasýtenej pary ortuti pri teplote $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ je 26,305 kPa a pri teplote $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ je 40,743 kPa. Vypočítajte tlak nasýtenej pary a molárnu výparnú entalpiu ortuti pri $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocou Clausiovej-Clapeyronovej rovnice.

Úloha 3 (3 body)

Ľad má menšiu hustotu než kvapalná voda. Vysvetlite na základe tohto faktu, prečo sa ľad začne topiť, ak naň pôsobíme väčším tlakom. Vypočítajte, ako vysoko musí minimálne narásť masa ľadu v ľadovci, aby sa ľad na svojej spodnej strane začal topiť pri teplote $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poznáme nasledujúce hodnoty $\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6008\text{ J/mol}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 0,917\text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1,000\text{ g cm}^{-3}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02\text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 4 (3 body)

- a) Šťava vytekajúca z javora sa používa na výrobu javorového sirupu. 1 liter tejto šťavy obsahuje 20,0 g sacharózy. Vypočítajte koncentráciu látkového množstva sacharózy v tomto roztoku a jeho *osmotický tlak* pri teplote $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- b) Pri príprave sirupu sa tento roztok zahusťí, až hmotnostný zlomok sacharózy dosiahne 66 %. Aká je *molalita* sacharózy v sirupe a jeho *bod tuhnutia*?

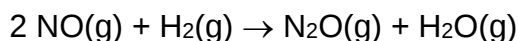
$$M(\text{sacharóza}) = 342,3\text{ g mol}^{-1}, M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02\text{ g mol}^{-1}, \Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6012\text{ J mol}^{-1}$$

Úloha 5 (2 body)

Keď sme rozpustili 2,58 g fenolu v 100 g bromoformu, znížila sa teplota topenia bromoformu z $8,30\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $5,93\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kryoskopická konštanta bromoformu má hodnotu $14,1\text{ K kg mol}^{-1}$. Molárna hmotnosť fenolu je $94,11\text{ g mol}^{-1}$. Ako sa dá vysvetliť hodnota molárnej hmotnosti, ktorá vyšla z kryoskopického merania?

Úloha 6 (5 bodov)

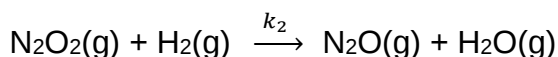
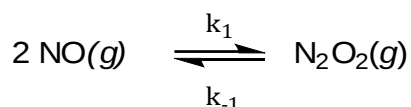
Oxidy dusíka, látky bežne znečisťujúce ovzdušie, sú najmä oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO₂. Atmosférický oxid dusnatý sa tvorí najmä počas búrok a v motoroch s vnútorným spaľovaním. Pri vysokých teplotách NO reaguje s H₂ za vzniku oxidu dusného, N₂O, ktorý patrí medzi skleníkové plyny.



Kvôli štúdiu kinetiky tejto reakcie pri 820 °C sa merali počiatočné rýchlosti tvorby N₂O s použitím rozličných počiatočných parciálnych tlakov NO a H₂.

Pokus	Počiatočný tlak		Počiatočná rýchlosť tvorby N ₂ O / (torr s ⁻¹)
	$p_{\text{NO}} / \text{torr}$	$p_{\text{H}_2} / \text{torr}$	
1	120,0	60,0	$8,66 \cdot 10^{-2}$
2	60,0	60,0	$2,17 \cdot 10^{-2}$
3	60,0	180,0	$6,62 \cdot 10^{-2}$

- Stanovte experimentálnu rýchlostnú rovnicu (s vyčíslenými poriadkami) a vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty.
- Vypočítajte počiatočnú rýchlosť zániku NO, ak $2,00 \cdot 10^2$ torr NO a $1,00 \cdot 10^2$ torr H₂ sa zmiešajú pri 820 °C.
- Pre reakciu NO s H₂ sa navrhol tento mechanizmus:



- Pomocou uvedeného mechanizmu odvodte rýchlostnú rovnicu pre tvorbu N₂O s použitím aproximácie stacionárneho stavu na medziprodukt.
- Za akých podmienok sa táto rýchlostná rovnica zjednoduší na experimentálne stanovenú rýchlostnú rovnicu, ktorú ste odvodili v časti **a**? (Zvolenú odpoveď vyznačte krížikom.)
 - ☐ ak $k_{-1} \ll k_2 p(\text{H}_2)$
 - ☐ ak $k_{-1} \gg k_2 p(\text{H}_2)$
 - ☐ ak $k_{-1} > k_2$
 - ☐ ak $k_1 > k_{-1}$
- Vyjadrite experimentálne stanovenú rýchlostnú konštantu pomocou rýchlostných konštánt k_1 , k_{-1} a k_2 .

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

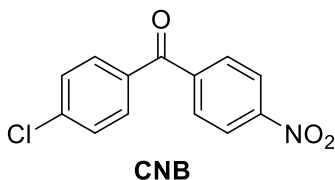
Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (4,5 bodu, 18 pb)

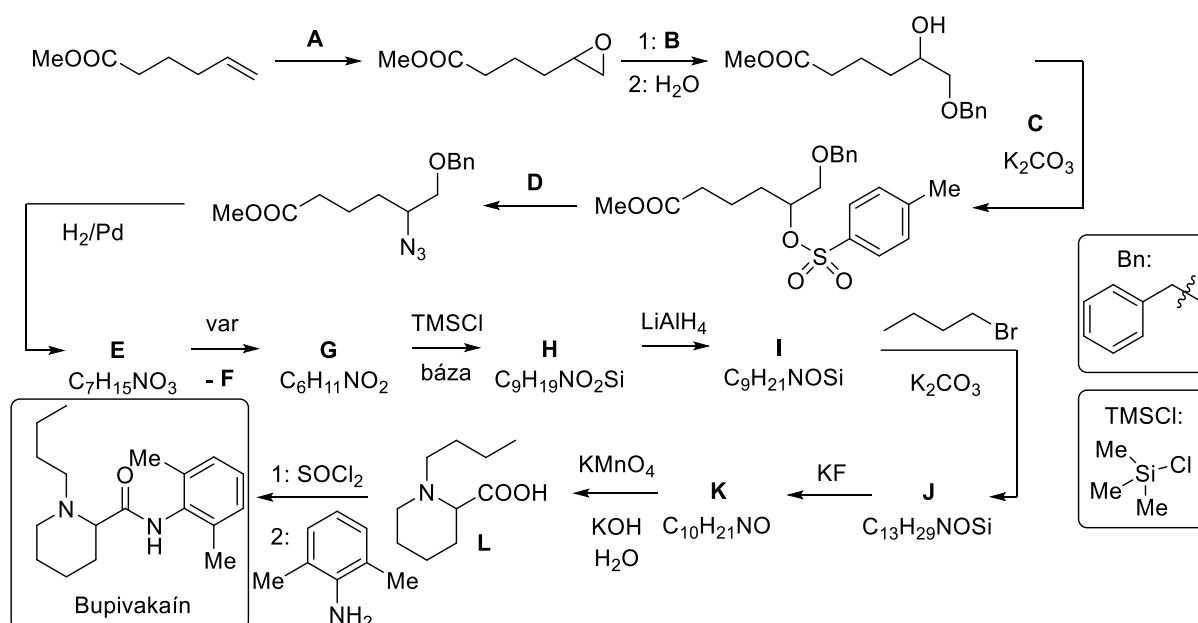
Dostali ste za úlohu pripraviť nesymetrický derivát benzofenónu – 4-chlór-4'-nitrobenzofenón (**CNB**). Ako uhlíkaté stavebné bloky máte k dispozícii benzén a toluén. Okrem toho môžete používať bežné anorganické činidlá.

- Navrhnete syntézu požadovanej látky **CNB**.
- Látka CNB má nasledovné ^1H NMR spektrum: 8,35 (d, 2H), 7,92 (d, 2H), 7,76 (d, 2H), 7,51 (d, 2H). Analogická látka 4,4'-dichlórbenzofenón (**DCB**) mala len dva signály v ^1H NMR spektre: 7,73 (d, 2H), 7,47 (d, 2H). Priradíte na základe týchto údajov signály v ^1H NMR spektre látky **CNB**.
- Koľko signálov očakávate v ^{13}C NMR spektre látky **CNB**? A koľko v ^{13}C NMR spektre látky **DCB**?



Úloha 2 (6 bodov, 24 pb)

Bupivakaín je anestetikum, ktoré v súčasnosti patrí k najpoužívanejším epidurálne podávaným lokálnym anestetikám pre zmiernenie pôrodných bolestí. Pre jeho spoľahlivosť a nízku cenu je v zozname esenciálnych liekov Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO). Pri syntéze bupivakaínu sa ako stavebný blok používa *N*-butylpiperidín-2-karboxylová kyselina (**L**), ktorá je v poslednom kroku premenená na výsledný amid.

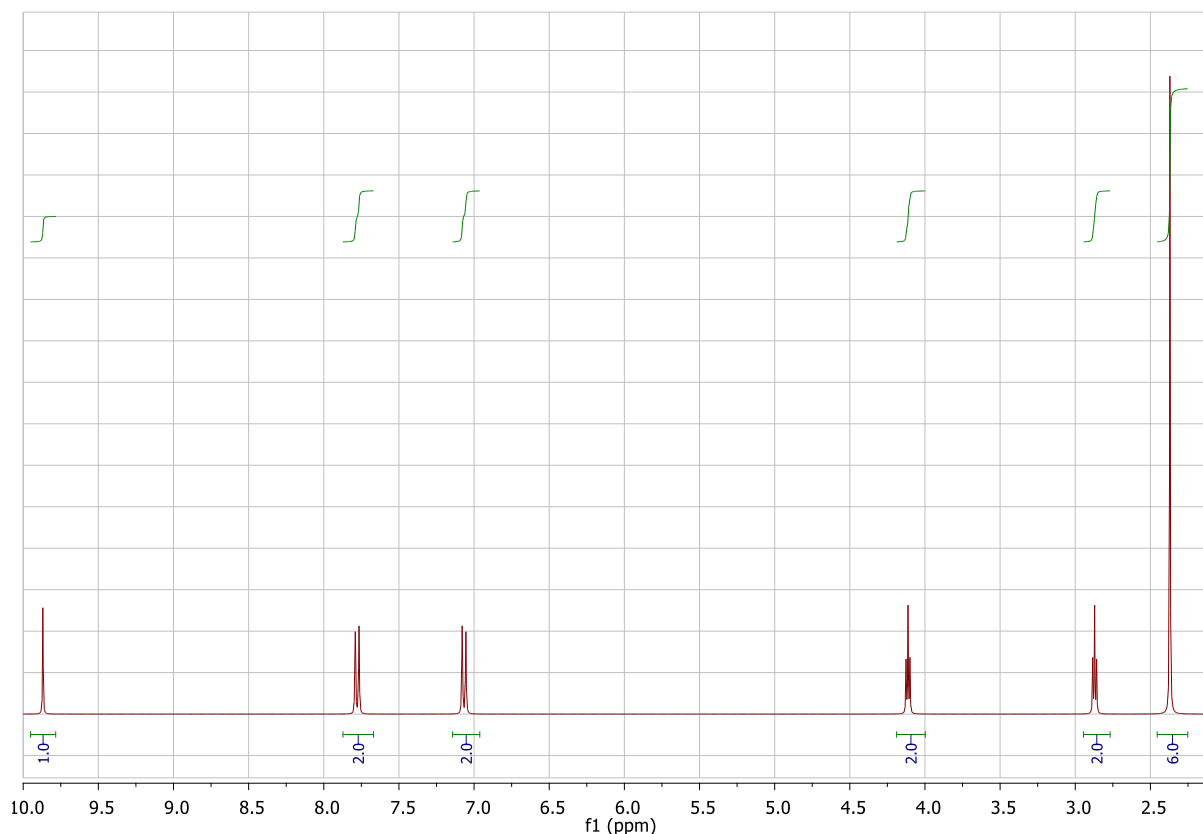


- a) Doplňte činidlá **A-D** a medziprodukty **E-K** do reakčnej schémy.
- b) Látka **L** sa v roztoku pri neutrálnom pH vyskytuje vo forme zwitteriónu. Nakreslite jeho vzorec.

V poslednom kroku syntézy sa najprv generuje chlorid kyseliny **L**, ktorý je následne po odparení nadbytku SOCl_2 premenený na amid reakciou s xylidínom (2,6-dimetylanilínom).

Úloha 3 (2,5 bodu, 10 pb)

Reakciou 4-fluórbenzaldehydu s 2-(dimetylamino)etan-1-olom za prítomnosti hydridu sodného sa získa produkt **3A**, ktorý má nasledovné ^1H NMR spektrum δ^{H} : 2,37 (s, 6H); 2,87 (t, 2H); 4,10 (t, 2H); 7,06 (d, 2H); 7,77 (d, 2H); 9,87 (s, 1H) (vyobrazené na nasledujúcej strane). V IČ spektre tejto zlúčeniny je dôležitý pík pri 1730 cm^{-1} . Určte štruktúru **3A** a priradte signály jeho ^1H NMR a IČ spektier.



Úloha 4 (4 body, 16 pb)

Prírodné produkty sú často cyklické zlúčeniny, častokrát aj s viac ako jedným kruhom.

- a) Napríklad pre tvorbu šesť-členných kruhov je dobrou stratégiou reakcia ketónu s α,β -nenасыtenou zlúčeninou. Reakciou but-3-én-2-ónu s acetofenónom (fenyl(metyl)ketón) vzniká najprv 1,5-dikarbonylová zlúčenina **4A**, ktorá spontánne podlieha cyklizácii intramolekulovou aldolovou reakciou za vzniku cyklohexánového derivátu **4B**. V tomto prípade dôjde ešte k jednej reakcii za vzniku zlúčeniny **4C**. Premenu **4B** na **4C** možno pekne pozorovať pomocou infračervenej spektroskopie. Zlúčenina **4B** má v IČ dôležitý pás 3400 cm^{-1} v zlúčenine **4C** sa tento pás nenachádza a namiesto neho má charakteristický pás pri 1650 cm^{-1} . Z medziproduktu **4A** môže vnútromolekulovou aldolovou reakciou vzniknúť ešte aj menej stabilný vedľajší produkt **4D**. Nakreslite štruktúry zlúčenín **4A-D**.
- b) Jednou z najužitočnejších reakcií na tvorbu bi- a viac-cyklických zlúčenín je tzv. Robinsonova anelácia. Táto reakcia bola od svojho objavenia v roku 1935 využitá v syntéze nespočetne veľa krát. Typickým príkladom je reakcia but-3-én-2-ónu s 2-metylcyklohexán-1,3-diónom v bázičkom prostredí KOH v etanole. Prvým krokom Robinsonovej anelácie je tzv. Michaelova adícia, ktorá v prípade našich zlúčenín poskytuje produkt **4E** ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$). Konečným produktom Robinsonovej anelácie je v tomto prípade zlúčenina **4F** so sumárnym vzorcom $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ak sa na produkt **4F** pôsobí tzv. Strykerovým činidlom (CuH.PPh_3) tak sa získa zlúčenina **4G** so sumárnym vzorcom $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Nakreslite vzorce zlúčenín **4E-G**. Zlúčeninu **4E** pomenujte systematickým názvom.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

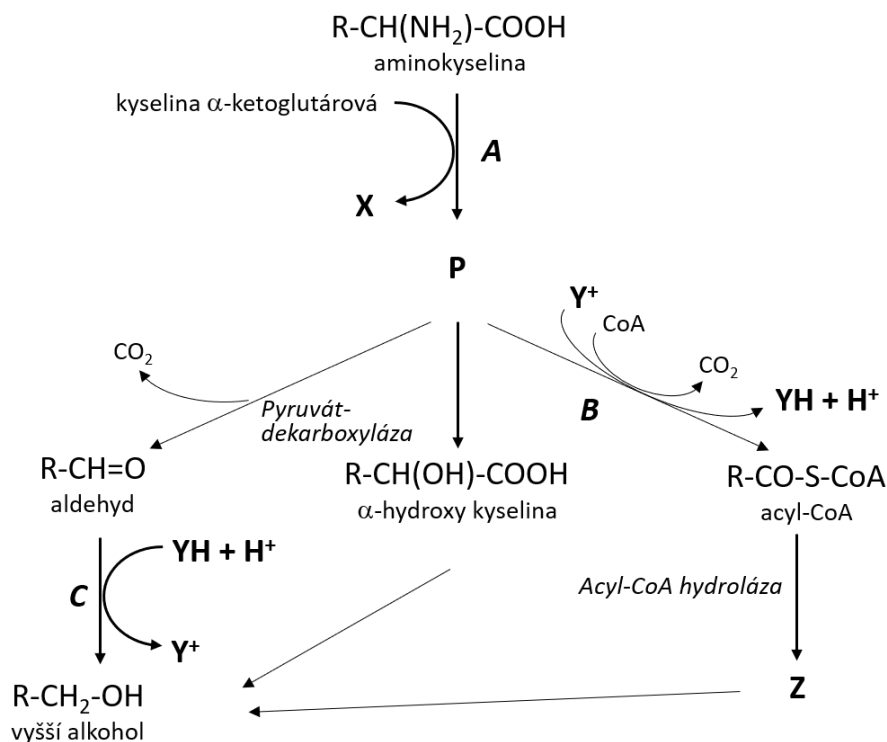
Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Celoštátne kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 40 min

ÚLOHA 1 (7 b)

Degradácia aminokyselín prebieha prostredníctvom viacerých dráh. Jeden z možných spôsobov katabolizmu aminokyselín je načrtnutý na obrázku nižšie aj s ďalšími premenami vzniknutých degradačných produktov. Viaceré z produktov degradácie aminokyselín sa stávajú súčasťou iných metabolických dráh (napr. Krebsovho cyklu).



Obrázok 1.

- Ak viete, že prvá reakcia je spojená s prenosom aminoskupiny z aminokyseliny na kyselinu α -ketoglutarovú nakreslite štruktúrny vzorec molekuly **X** a pomenujte ju.
- Do akej triedy enzýmov patrí enzým **A**. Uvedte názov koenzýmu potrebného pre jeho aktivitu.
- Napište všeobecný názov produktu **P** a nakreslite jeho štruktúrny vzorec, za predpokladu, že degradovanou aminokyselinou je leucín.
- Ku akej reakcii dochádza pri premene produktu **P** na α -hydroxykyselinu?

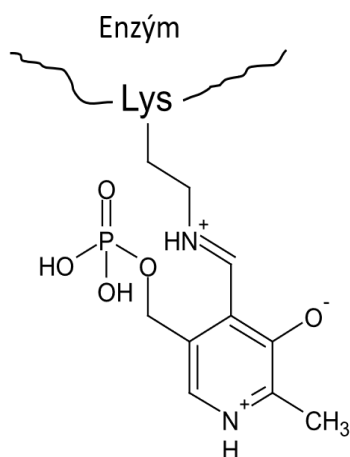
Produkt **P** môže byť následne degradovaný viacerými spôsobmi. Na schéme je naznačená dekarboxylácia pôsobením pyruvátdekarboxylázy za vzniku aldehydu.

Iný spôsob degradácie **P** je katalyzovaný enzýmom **B**, ktorý využíva ako koenzým derivát vitamínu zo skupiny B a umožňuje vzniknutý acyl-CoA degradovať v β -oxidácii mastných kyselín.

- e) Do ktorej triedy enzýmov patrí enzým **B**? Pomenujte koenzým potrebný pre jeho aktivitu a nakreslite štruktúru vitamínu, ktorý je súčasťou koenzýmu **Y**. Tento vitamín pomenujte.
- f) Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly **Z** vzniknutej z acyl-CoA pôsobením hydrolázy, ak pôvodnou degradovanou aminokyselinou bol leucín. Štruktúru pomenujte triviálnym a systémovým názvom. (Pozn. V prípade uvedenia len triviálneho názvu bude pridelený nižší počet pb.)

ÚLOHA 2 (1 b)

Pri transaminačných reakciách zohráva veľmi dôležitú funkciu koenzým pyridoxalfosfát (PLP). PLP je spojený s lyzínom v aktívnom mieste enzýmu kovalentnou väzbou a vytvára tzv. „vnútorný“ (enzýmový) aldimín (Obrázok 2). Po väzbe aminokyseliny na aktívne miesto enzýmu dochádza k väzbe aminokyseliny na PLP a vzniku tzv. „vonkajšieho“ aldimínu.



Nakreslite „vonkajší“ aldimín, ak by aminokyselinou vstupujúcou do transaminačnej reakcie bol alanín.

Autori: 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. Rastislav Šípoš, PhD.

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Martin Lukačšín, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2019