

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**55. ročník, školský rok 2018/19**

**Kategória A**

**Domáce kolo**

**TEORETICKÉ ÚLOHY**



# ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

**Michal Juríček, Rastislav Šípoš**

---

Maximálne 18 bodov

## Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády sú úlohy z anorganickej a analytickej chémie venované „súboju prvkov“ (podľa názvu klasického filmu z roku 1981 *Súboj titanov*). V každom kole bude hlavnou témou porovnávanie vlastností a reaktivity dvoch prvkov patriacich do rovnakej skupiny periodickej sústavy prvkov a ich anorganických zlúčenín. Venovať sa budeme prvkom druhej a tretej periódy a skupinám 13 až 17, t. j. dvojiciam prvkov B/Al, C/Si, N/P, O/S a F/Cl. Pre úspešné vyriešenie úloh bude potrebná znalosť alotropických modifikácií a základných fyzikálnych vlastností týchto prvkov, ich reaktivity, vlastností a reaktivity ich anorganických zlúčenín, určovania tvaru molekúl pomocou teórie VSEPR, teórie molekulových orbitálov, vrátane tvarov orbitálov, základov kryštalografie (výpočet objemu základnej bunky, hustoty, či dĺžky väzieb) a základov termochémie (výpočet reakčnej entalpie a entalpie väzby). Taktiež je potrebná znalosť klasických laboratórnych výpočtov (výpočet návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, využitie reaktantu a nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny). Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách.

## Odporúčaná literatúra

- (1) *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkočiová, B. Papánková, D. Valigura, STU Bratislava, 1999.
- (2) *Anorganická chémia*, J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava, 2009.
- (3) *Anorganická chémia 2*, G. Ondrejovič, R. Boča, E. Jóna, H. Langfelderová, D. Valigura, STU Bratislava, 1995.
- (4) *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*, M. Zikmund, SPN Bratislava, 1995.

(5) *Anorganická chémia a Príklady a úlohy v anorganickej chémii*, H. Langfelderová a kol., ALFA, 1990.

(6) Súčasné učebnice chémie používané na gymnáziách a vysokých školách.

V odporúčanej literatúre sú uvedené len niektoré tituly. Nie všetky poznatky sa tam dajú nájsť. V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmosťou a treba využiť aj túto metódu získavania poznatkov.

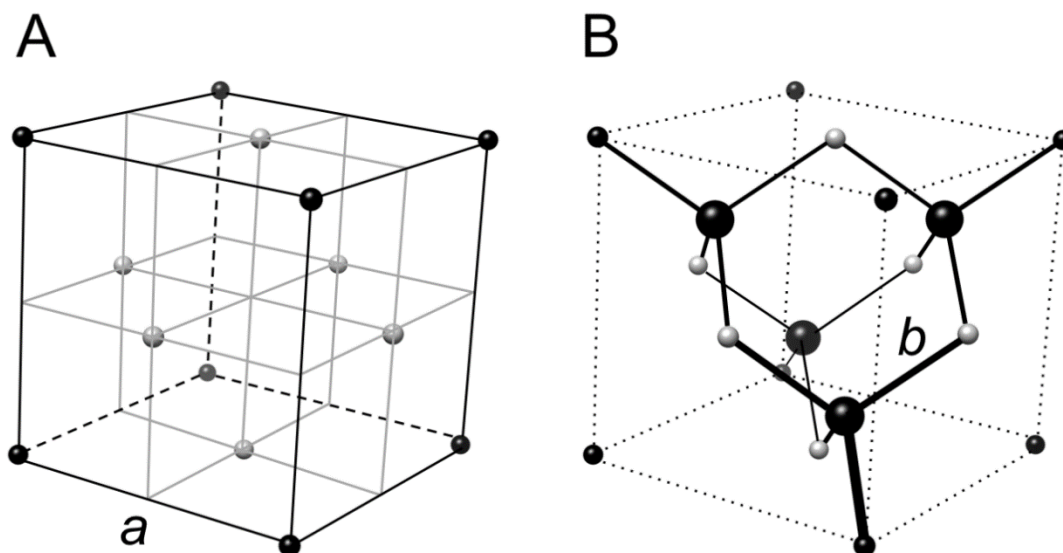
### **Úloha 1** (18 bodov)

Uhlík a kremík patria do 14. skupiny periodickej sústavy chemických prvkov. Uhlík je štvrtým najrozšírenejším prvkom vo vesmíre a druhým najrozšírenejším prvkom v ľudskom tele, hneď po kyslíku. Kremík je ôsmym najrozšírenejším prvkom vo vesmíre a druhým najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre, kde má prvenstvo tiež kyslík, spolu s ktorým je kremík súčasťou mnohých minerálov. Zatiaľ čo uhlík môžeme považovať za základnú stavebnú hmotu života, kremík je známy ako hlavný komponent integrovaných obvodov používaných v informačných technológiách, akými sú počítače a mobilné telefóny, a solárnych článkov.

Uhlík a kremík patria do rovnakej skupiny a vykazujú určité podobné vlastnosti. Nájde sa však medzi nimi aj mnoho odlišných znakov, ako napríklad to, že uhlík je nekov a kremík polokov. Ďalšou odlišnosťou je, že zatiaľ čo uhlík má niekoľko známych alotropických modifikácií, ktoré sú stabilné za normálnych podmienok, kremík má len jednu. Jej štruktúra je rovnaká ako štruktúra jednej z alotropických modifikácií uhlíka, známej ako diamant. V týchto modifikáciách sú obidva prvky štvorväzbové a vykazujú tetraédrické usporiadanie atómov.

Základná, t. j. opakujúca sa bunka kryštálovej štruktúry diamantu a kremíka je variantom kubickej plošne centrovanej bunky. Túto bunku môžeme vytvoriť nasledovne: Umiestnime osem atómov (symbolizovaných malou čiernou guľkou) jeden do každého rohu kocky s dĺžkou hrany  $a$  (obrázok 1 A). Každý z týchto atómov patrí súčasne ôsmim základným bunkám. Následne umiestnime šesť atómov (symbolizovaných malou šedou guľkou) jeden do stredu každej steny tejto kocky (obrázok 1 A). Každý z týchto atómov patrí súčasne dvom základným bunkám. Nakoniec umiestnime štyri atómy (symbolizované veľkou čiernou guľkou) dovnútra tejto kocky tak, že každý z týchto atómov je umiestnený v strede tetraédra, ktorého

vrcholy sú tvorené jedným rohovým a tromi stenovými atómami (obrázok 1 B). Každý z týchto štyroch atómov patrí celý jednej základnej bunke. Poznámka: Všetky atómy na obrázku 1 sú rovnocenné. Znázornené sú odlišne len z dôvodu lepšej prehľadnosti na základe ich rôzneho umiestnenia v rámci základnej bunky.



Obrázok 1.

1. Koľko atómov uhlíka tvorí základnú bunku diamantu a kremíka?
2. Pomocou údajov uvedených nižšie, vypočítajte hustotu diamantu a kremíka pri základných podmienkach.

Atómová hmotnosť uhlíka,  $A(\text{C}) = 12,0107 \text{ u}$

Atómová hmotnosť kremíka,  $A(\text{Si}) = 28,0855 \text{ u}$

Atómová hmotnostná jednotka,  $u = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Dĺžka hrany základnej bunky diamantu,  $a(\text{C}) = 356,68 \text{ pm}$  (obrázok 1 A)

Dĺžka hrany základnej bunky kremíka,  $a(\text{Si}) = 543,11 \text{ pm}$  (obrázok 1 A)

3. Pomocou údajov uvedených vyššie, vypočítajte dĺžky väzieb C–C a Si–Si ( $b$ ), vyznačených plnými čiarami na obrázku 1 B.
4. Na základe dĺžok väzieb vypočítaných v podúlohe 3 a van der Waalových polomerov atómov ( $r_w$ ) uhlíka a kremíka určte, ktorá väzba je silnejšia, C–C alebo Si–Si, a podľa toho odhadnite, ktorý materiál má vyššiu teplotu varu, diamant alebo kremík.

$r_w(\text{C}) = 185 \text{ pm}$

$r_w(\text{Si}) = 210 \text{ pm}$

5. Vymenujte tri ďalšie modifikácie uhlíka, ktoré poznáte okrem diamantu.

Zaujímavým je aj rozdiel medzi príbuznými zlúčeninami uhlíka a kremíka s tretím najzastúpenejším prvkom vo vesmíre, kyslíkom. Zatiaľ čo oxid uhličitý je trojatómová molekula, ktorá sa za normálnych podmienok vyskytuje vo forme plynu, oxid kremičitý sa zvyčajne vyskytuje vo forme polymérnej tuhej látky so sumárnym vzorcom  $(\text{SiO}_2)_n$ . Oxid kremičitý sa používa na výrobu skla a silikagélu, jedného z najpoužívanejších materiálov na čistenie organických zlúčenín na báze uhlíka. Oxid uhličitý vzniká pri oxidácii uhlíka a uhľovodíkov, napríklad pri dýchaní alebo spaľovaní palív, a v súčasnosti je jeho nadmerná produkcia hlavnou príčinou environmentálnych problémov, ako sú globálne otepľovanie či skleníkový efekt.

6. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec oxidu uhličitého a pomocou teórie VSEPR určte a pomenujte jeho tvar.
7. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec  $\text{SiO}_4$ , základného štruktúrneho motívu  $(\text{SiO}_2)_n$ , a pomocou teórie VSEPR určte a pomenujte jeho tvar.
8. Na základe entalpií väzieb ( $H$ ) C–O, C=O, Si–O a Si=O uvedených nižšie vysvetlite, prečo oxid uhličitý existuje vo forme trojatómového plynu, zatiaľ čo oxid kremičitý existuje vo forme  $(\text{SiO}_2)_n$ .

$$H(\text{C}-\text{O}) = 359 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad H(\text{C}=\text{O}) = 806 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H(\text{Si}-\text{O}) = 466 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad H(\text{Si}=\text{O}) = 642 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rozdielne vlastnosti preukazujú aj zlúčeniny uhlíka a kremíka s vodíkom, hydridy. Najznámejšie sú metán a silán, ktoré môžu vytvárať dlhšie reťazce. Na rozdiel od uhlíka, ktorý tvorí extrémne množstvo alkánov, pri kremíku poznáme maximálne pentasilán,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ . Toto je spôsobené oveľa väčšou entalpiou väzby C–C v porovnaní s entalpiou väzby Si–Si. Rozdiely medzi hydridmi uhlíka a kremíka sú ako vo fyzikálnych vlastnostiach (za normálnych podmienok je propán plyn, ale trisilán je kvapalina s teplotou varu  $53^\circ\text{C}$ ), tak aj v reaktivite.

Metán sa získava ťažbou zemného plynu, ale silán sa priemyselne pripravuje buď redukciou oxidu kremičitého hliníkom pod vysokým tlakom vodíka v prostredí taveniny chloridu sodného a hlinitého, alebo reakciou práškového kremíka s kyselinou

chlorovodíkovou a následnou konverziou vzniknutého  $\text{SiHCl}_3$  pomocou katalyzátora na silán a chlorid kremičitý.

9. Napíšte v stavovom tvare rovnicu prípravy silánu redukciou oxidu kremičitého.
10. Dvomi rovnicami opíšte prípravu silánu z kremíka.
11. Na základe väzbových entalpií uvedených nižšie vypočítajte entalpie tvorby metánu, silánu, etánu a disilánu.

$$H(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad H(\text{C-H}) = 412 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad H(\text{Si-H}) = 318 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H(\text{C-C}) = 348 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad H(\text{Si-Si}) = 226 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{C, grafit}) = 715 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{Si, s}) = 439 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Odlišnosti v reaktivite zlúčenín uhlíka a kremíka sú spôsobené okrem iného aj rozdielnou veľkosťou týchto atómov, ako aj energetickou dostupnosťou *d*-orbitálov na atóme kremíka. S týmto je spojená aj ďalšie odlišnosť, a to, že kremík môže vystupovať v koordinačných zlúčeninách ako centrálny atóm, zatiaľ čo zlúčeniny uhlíka vystupujú ako ligandy. Oba prvky tvoria binárne zlúčeniny s halogénmi, kyslíkom, sírou, ktoré majú ale diametrálne odlišnú reaktivitu.

12. V stavovom tvare napíšte rovnice reakcií chloridu uhličitého, chloridu a fluoridu kremičitého s vodou za normálnych podmienok, sírouhlíka (sulfidu uhličitého) a sulfidu kremičitého s vodou za normálnych podmienok a za zvýšenej teploty.
13. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec, pomenujte ho a pomenujte tvar jedinej koordinačnej zlúčeniny, ktorá vzniká hydrolýzou jednej zo zlúčenín kremíka v podúlohe 12.

Sírouhlík reaguje s vodnými roztokmi sulfidov alebo hydroxidov prvkov prvej skupiny podstatne ochotnejšie ako s vodou samotnou.

14. Napíšte reakciu sírouhlíka s vodným roztokom hydroxidu sodného. Pomenujte vzniknuté produkty.

V koordinačných zlúčeninách vystupujú sírouhlík a oxid uhličitý ako ligandy, ktoré sa môžu viazať rôznymi spôsobmi na centrálny atóm, jednofunkčne alebo dvojfunkčne. Boli pripravené aj komplexy, kde oxid uhličitý vystupuje ako mostíkový ligand. Oxid uhličitý sa môže viazať ako molekula, ale tvorí aj uhličitanové anióny, ktoré sa viažu ako karbonátoligandy. Oveľa známejšie sú ale komplexy s oxidom uhoľnatým ako ligandom.

15. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec uhličitanového aniónu a pomocou teórie VSEPR určte a pomenujte jeho tvar.
16. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec oxidu uhoľnatého a vyznačte na atómoch čiastkové náboje. Ktorý atóm bude v komplexoch donorový?

Zaujímavou reakciou je oxidácia viazaného oxidu uhoľnatého na oxid uhličitý v hexafluoridofosforečnane *cis*-bis(bipyridín)-dikarbonylruténatom reakciou s uhličitanom draselným v acetonitrile.

17. Nakreslite štruktúrne vzorce oboch geometrických izomérov tohto komplexného kationu.
18. Napíšte reakciu tejto oxidácie. Aké bude oxidačné číslo atómu ruténia v produkte? Nakreslite štruktúru vzniknutého komplexu.
19. Vypočítajte objem uvoľneného oxidu uhličitého reakciou 3,45 g uhličitanu draselného a 112,0 mg hexafluoridofosforečnanu *cis*-bis(bipyridín)-dikarbonylruténatého v roztoku v 25 ml acetonitrilu pri teplote 25 °C a tlaku 100,2 kPa.

# ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

---

Maximálne 17 bodov

## Úvod

Úlohy z fyzikálnej chémie budú v 55. ročníku Chemickej olympiády zamerané na tri oblasti: (1) Fázové rovnováhy čistej látky (2) Koligatívne vlastnosti roztokov (3) Chemická kinetika – mechanizmy zložených 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. 2. vydanie*. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 str. ISBN 978-80-568-0017-1. Dostupné na <https://veda.sav.sk/edicia/typi-universitatis-tyrnaviensis>
3. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I., II.* Bratislava : Vydavateľstvo STU 1996.
4. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie: <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura>
5. Úlohy z MCHO na portáli [www.icho.sk](http://www.icho.sk)  
<https://www.iuventa.sk/en/Subpages/ICHO/Past-Competition-Problems.alej>

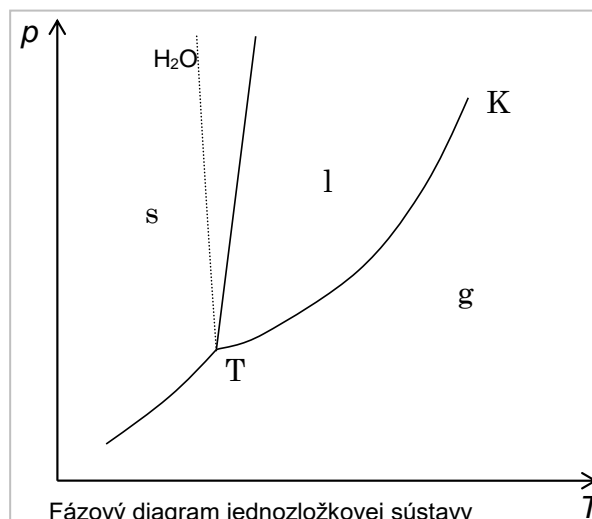
**Prvá téma**, ktorou sa budeme zaoberať, sa týka rovnováhy medzi rôznymi skupenskými stavmi jednej látky. Jednotlivé skupenské stavy nazývame vo fyzikálnej chémii *fázy* a plynnú fázu pod kritickou teplotou danej látky nazývame *para*.

V rovnovážnej sústave má látka vo všetkých fázach rovnakú teplotu a rovnaký tlak. Musí mať aj rovnakú potenciálnu energiu, ktorá sa vo fyzikálnej chémii nazýva *chemický potenciál*. Z tejto podmienky rovnosti chemických potenciálov odvodil Émile Clapeyron svoju rovnicu. Pre potreby chemickej olympiády si *Clapeyronovu rovnicu*

napíšeme v tvare  $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T \Delta_{\text{trs}}V}$ . V tejto rovnici predstavujú členy  $\Delta_{\text{trs}}H$  molárnu

entalpiu fázového prechodu a  $\Delta_{\text{trs}}V$  zmenu molárneho objemu pri fázovom prechode

z jednej fázy do druhej. Týmto fázovým prechodom môže byť topenie (*fusion*), sublimácia alebo vyparovanie (+ tuhnutie, desublimácia, kondenzácia). Fázové rovnováhy znázorňujeme *fázovými diagramami* – závislosťou tlaku od teploty. Krivky vo fázovom diagrame (tzv. *koexistenčné krivky*) predstavujú rovnovážnu dvojfázovú sústavu. Matematicky ich opisuje práve



Clapeyronova rovnica. Jej ľavá strana  $\frac{\Delta p}{\Delta T}$  je vlastne *smernicou* týchto závislostí. Po integrácii medzi dvoma bodmi má *Clapeyronova rovnica* tvar

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\Delta_{\text{trs}}V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Keď sa v uzavretej sústave dosiahne rovnováha medzi kvapalinou a parou (alebo medzi tuhú látkou a parou), túto paru nazývame nasýtená para. Ak predpokladáme, že táto para sa správa ako ideálny plyn a že jej molárny objem mnohonásobne prevyšuje molárny objem danej látky v kvapalnej alebo tuhej fáze, dostaneme z Clapeyronovej rovnice Clausiovu-Clapeyronovu rovnicu. Keďže vieme, že kvapalina v otvorenej nádobe vrie vtedy, keď sa jej tlak nasýtenej pary vyrovná atmosférickému tlaku, tá istá rovnica opisuje aj závislosť teploty varu od vonkajšieho tlaku.

V integrovanej forme má *Clausiova-Clapeyronova rovnica* tvar:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Obe tieto rovnice opisujú teda dva body na krivkách na fázovom diagrame.

### Úloha 1 (2 body)

Vákuová rotačná odparka využíva zníženie teploty varu rozpúšťadla pri nižšom tlaku. Vypočítajte normálnu teplotu varu etanolu (pri tlaku 101325 Pa) a jeho teplotu varu pri tlaku 2000 Pa (čo býva bežný tlak v odparke pri použití vodnej vývevy). Pre etanol poznáme hodnoty  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 38,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 110,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

### Úloha 2 (2,5 bodu)

Pri normálnom tlaku 101,325 kPa benzén tuhne pri 5,5 °C. Jeho hustota sa pri tom zväčší z 0,879 na 0,891 g cm<sup>-3</sup>. Molárna entalpia topenia benzénu má hodnotu 10,59 kJ mol<sup>-1</sup>. Vypočítajte teplotu tuhnutia pri tlaku 101,325 MPa. Molárna hmotnosť benzénu je 78,11 g mol<sup>-1</sup>.

### Úloha 3 (2 body)

Vypočítajte molárnu výparnú entalpiu vody pri 82 °C, keď gradient tlaku podľa teploty je  $\Delta p / \Delta T = 2051,83 \text{ Pa/K}$ , hustota nasýtených pár je 0,3164 kg/m<sup>3</sup> a hustota kvapalnej vody je 972,0 kg/m<sup>3</sup>.

**Druhá oblasť**, ktorej sa budeme v tomto ročníku venovať, sa odborne označuje ako *koligatívne vlastnosti roztokov*. Tieto vlastnosti opisujú deje, ktoré tiež poznáme z bežného života: vysvetľujú ako funguje soľ, rozsypaná v zime na zľadovatenom chodníku, prečo polievka vrije pri trochu vyššej teplote ako čistá voda alebo prečo sa pri infúzii musí používať „izotonický roztok“.

Ide o dvojfázové dvojzložkové sústavy, v ktorých je v rozpúšťadle rozpustená látka, ktorá sa nedostáva do druhej fázy (plynnej alebo tuhej). Tlak nasýtenej pary rozpúšťadla (zložka A) nad roztokom sa ale zníži v súlade s Raoultovým zákonom. Preto potom rozpúšťadlo v roztoku vrije pri vyššej teplote než je teplota varu čistého rozpúšťadla, (resp. rozpúšťadlo tuhne z roztoku pri nižšej teplote, než je jeho normálna teplota tuhnutia/topenia).

### Úloha 4 (1 bod)

Na prípravu nemrznúcich zmesí (napr. do ostrekovačov automobilov) sa používa zmes vody a etylénglykolu. Aká je najmenšia hmotnosť etylénglykolu, ktorý treba rozpustiť v 10 kg vody, aby sa práve zabránilo tvorbe ľadu pri -10 °C? Predpokladajte ideálne správanie roztoku.  $M(\text{etylénglykol}) = 62,07 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{voda}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H(\text{voda}) = 6008 \text{ J mol}^{-1}$ .

Pod pojmom *osmóza* chápeme tok rozpúšťadla zo strany čistého rozpúšťadla na stranu roztoku vplyvom koncentračného gradientu cez polopriepustnú membránu (prepúšťajúcu len rozpúšťadlo). Tento dej sa zastaví pri určitom rozdieli tlakov medzi roztokom a rozpúšťadlom, ktorý nazývame *osmotický tlak*.

### Úloha 5 (3,5 bodu)

Meranie osmotického tlaku je jednou z techník, používaných na stanovenie molárnej hmotnosti veľkých molekúl, napr. polymérov. Osmometer, zariadenie na stanovenie osmotického tlaku, pozostáva z polopriepustnej membrány, ktorá oddeľuje čisté rozpúšťadlo od roztoku.

Pre stanovenie molárnej hmotnosti polyvinylchloridu sa pripravil roztok rozpustením 7,0 g PVC do 1 litra roztoku v cyklohexanóne pri teplote 295 K. Jedno rameno osmometra sa naplnilo roztokom s hustotou  $0,980 \text{ g cm}^{-3}$ , druhé rameno sa naplnilo do rovnakej výšky čistým rozpúšťadlom, cyklohexanóm. Hladina kvapaliny v ramene s roztokom postupne stúpala a v rovnováhe rozdiel hladín dosiahol 5,1 cm. Vypočítajte osmotický tlak a molárnu hmotnosť PVC.

Čistý cyklohexanón má teplotu tuhnutia  $-31 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ak cyklohexanón z roztoku tuhne až pri  $-31,003 \text{ }^\circ\text{C}$ , vypočítajte kryoskopickú konštantu cyklohexanónu.

Keď sledujeme priebeh chemickej reakcie, zisťujeme, ako rýchlo v sústave ubúdajú reaktanty, resp. pribúdajú produkty. Pri takomto štúdiu teda zistíme len tieto rýchlosti (úbytku reaktantov resp. tvorby produktov). Ak sa ďalším štúdiom dopracujeme k návrhu mechanizmu premeny reaktantov na produkty (ktorý môže pozostávať z viacerých elementárnych krokov), musíme následne overiť, či je navrhovaný mechanizmus v súlade s empiricky stanovenou rýchlostnou rovnicou. Takéto úlohy sú obsahom tretej oblasti úloh z fyzikálnej chémie.

### Úloha 6 (6 bodov)

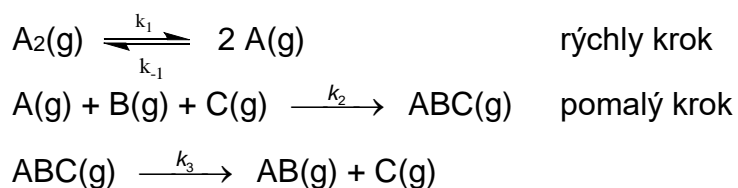
Reakcia v plynnej fáze  $\text{A}_2(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{AB}(\text{g})$  je urýchľovaná katalyzátorom C. Zistilo sa, že hodnota celkovej rýchlostnej konštanty sa s koncentráciou katalyzátora zväčšuje lineárne. Urobili sa nasledovné merania pri 400 K, pričom koncentrácia katalyzátora  $c_c = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ :

Experiment	$c_{A_2} / (\text{mol dm}^{-3})$	$c_B / (\text{mol dm}^{-3})$	Počiatočná rýchlosť / $(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$
1	0,010	0,10	$1,600 \times 10^{-10}$
2	0,010	0,20	$3,200 \times 10^{-10}$
3	0,100	0,20	$1,012 \times 10^{-9}$

6.1 Napíšte rýchlostnú rovnicu pre túto reakciu.

6.2 Vypočítajte hodnotu experimentálnej rýchlostnej konštanty  $k_{\text{exp}}$  pri 400 K.

6.3 Pre túto hypotetickú reakciu sa navrhol nasledovný reakčný mechanizmus:



Preverte, či na základe navrhnutého mechanizmu možno odvodiť rýchlostnú rovnicu pre celkovú reakciu.

6.4 Ukážte, že navrhnutý reakčný mechanizmus vyhovuje experimentálne zistenej rýchlostnej rovnici.

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

**Radovan Šebesta, Michal Májek**

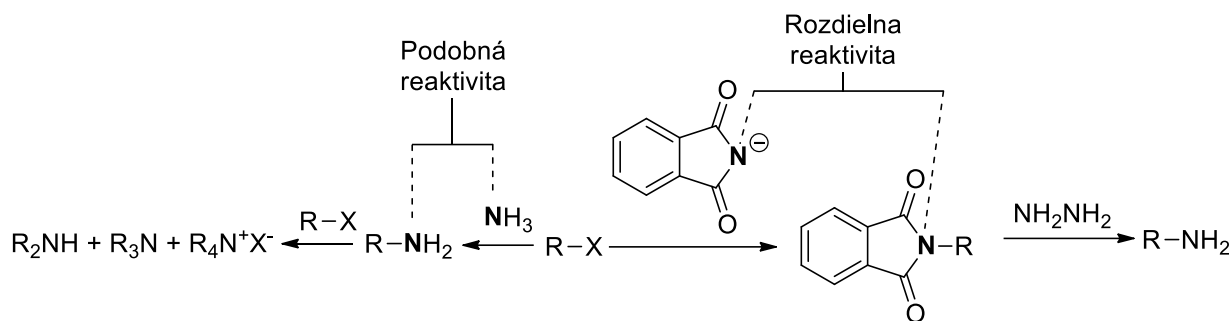
---

Maximálne 17 bodov (85 pb x 0,2 = 17 b) Doba riešenia: neobmedzená
---

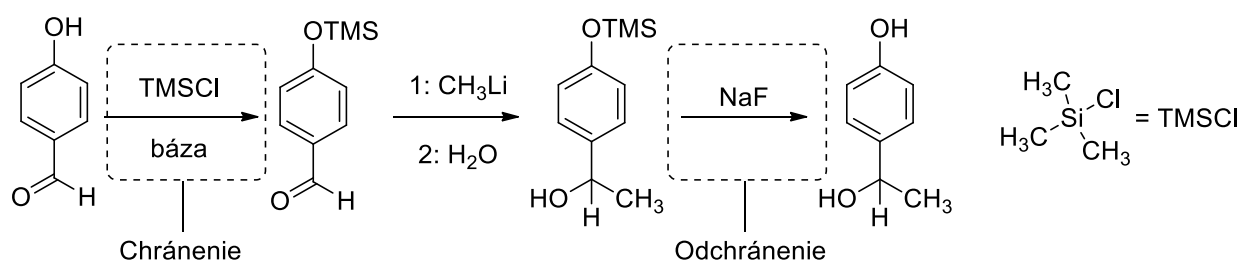
## Úvod

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 ako dôkazové reakcie jednotlivých typov organických zlúčenín, tak aj jednoduché IČ a NMR spektrá. Budeme uvažovať aj o možnostiach vzniku izomérov – konstitučných aj stereoizomérov, ako aj o názvosloví organických zlúčenín, vrátane chirálnych.

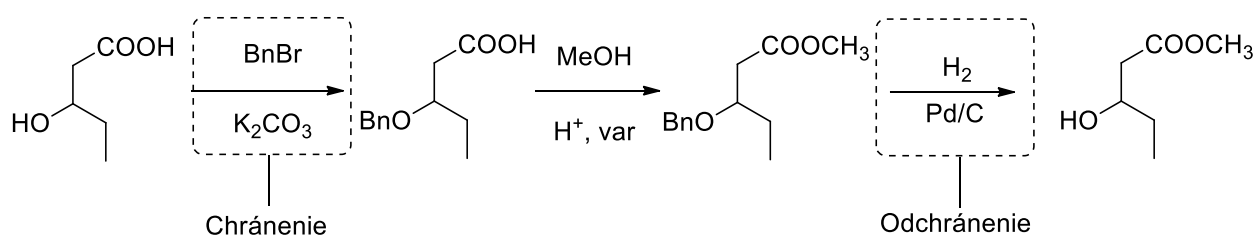
Doposiaľ ste sa stretli s pomerne veľkým množstvom organických reakcií – zavádzanie nových funkčných skupín do molekuly, premena funkčných skupín, ako aj predlžovanie či skracovanie uhlíkatého skeletu molekuly. Teoreticky by ste teda mali byť schopní s ich pomocou navrhnuť syntézu takmer akejkoľvek jednoduchej organickej molekuly. V realite je však situácia podstatne problematickejšia – najvýraznejší problém na ktorý narazíte sa volá **selektivita**. Organické reakcie málokedy prebiehajú len na mieste v molekule, kde by ste si to želali – ak sú v molekule prítomné aj nejaké iné funkčné skupiny, často budú reagovať aj tie – a vznikne tak buď úplne iný produkt než by ste si želali, alebo zložitá zmes. Existujú rôzne metódy ako dosiahnuť žiadúcu selektivitu organických reakcií. Niekedy máme šťastie, že namiesto nešpecifickej transformácie existuje špecifická varianta reakcie, často používajúca viac krokovú syntézu, ktorá obchádza problematický krok. Ako príklad si môžeme uviesť syntézu primárnych amínov. Reakcia amoniaku s alifatickými halogénderivátmi síce poskytne určité množstvo primárneho amínu, ten je však ďalej alkylovaný podobnou rýchlosťou ako amoniak (pretože ich nukleofilita je podobná) a vzniká tak zložitá, často neseparovateľná zmes produktov. Tento problém sa dá obísť Gabrielovou syntézou, kde sa namiesto amoniaku alkyluje ftalimid. Produkt tejto reakcie neobsahuje dostatočne nukleofilné centrum, aby dokázalo konkurovať ftalimidu – a tak vzniká iba žiadaný produkt (ktorý dostaneme po hydrazinolýze intermediátu)



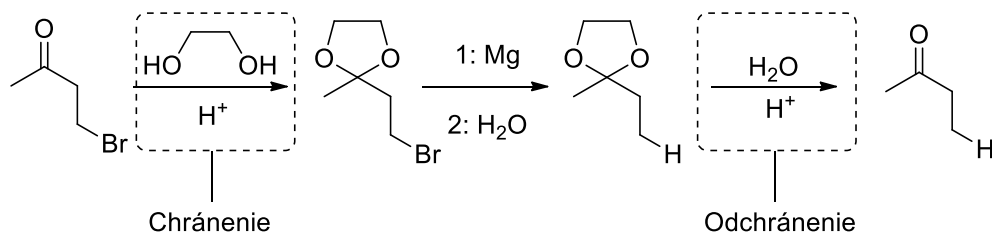
Druhá metóda, ktorá sa dá použiť na dosiahnutie požadovanej selektivity je tzv. **chránenie funkčných skupín**. Pri chránení sa funkčná skupina, ktorá by inak interferovala s požadovanou reakciou, premení na nejaký nereaktívny derivát. Nevýhoda tohto prístupu je, že pridáva navyše minimálne dva reakčné kroky – chránenie a odchránovanie. V tomto ročníku CHO sa stretnete s tromi jednoduchými chrániacimi skupinami: **TMS-** (trimetylsilyl), **Bn-** (benzyl) a **acetál**. TMS- sa používa často na ochranu alkoholu (a iných nukleofilných centier). Do molekuly sa zavádza použitím TMSCl (trimetylsilylchloridu) a bázy. Na odchránenie sa používa fluoridový anión. Použitie TMS demonštruje nasledovná schéma:



Benzylová skupina sa používa na chránenie nukleofilných centier, ako napr. alkohol alebo amín. Do molekuly sa zavádza pôsobením benzylobromidu. Na odchránenie sa používa hydrogenácia vodíkom za katalýzy Pd/C – vodík je totiž schopný za takýchto podmienok hydrogenolyzovať väzbu Nu-CH<sub>2</sub>Ph:



Stabilné cyklické acetály sa používajú na chránenie aldehydov a ketónov pred atakom nukleofilov. Ako alkohol pri tvorbe týchto acetálov sa často používa glykol, acetál sa vytvára za kyslej katalýzy. Na odchránenie takéhoto acetálu sa používa voda za prítomnosti silnej kyseliny:

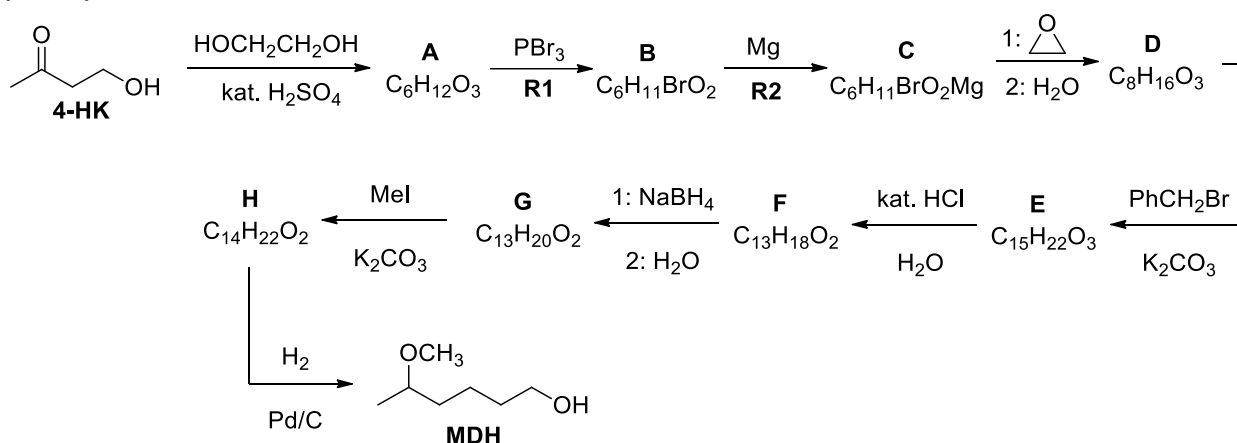


## Odporúčaná literatúra

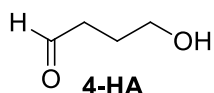
1. Súčasnú učebnicu chémie, používané na gymnáziách.
2. M. Mečiarová, P. Zahradník, *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015.
3. J. McMurry : *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM , 2007.
4. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
5. J. Kováč, S. Kováč, L. Fišera,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

Častým problémom pri pokusoch o derivatizáciu jednej funkčnej skupiny v molekule je prítomnosť inej veľmi podobnej funkčnej skupiny. Napr. selektívna metylácia sekundárneho alkoholu v prítomnosti primárneho alkoholu je väčšinou prakticky nemožná. Pri syntéze takýchto látok (**MDH**) sa preto musí často voliť omnoho zložitejší postup:



- a) Navrhnete štruktúru medziproduktov A-H.
- b) Vyberte najvhodnejšie rozpúšťadlo **R1** z možností: voda, metanol, chloroform, kyselina octová.
- c) Aké rozpúšťadlo **R2** by ste navrhovali ako vhodné pre danú transformáciu?



- d) 4-hydroxyketón **4-HK** je izolovateľná, stabilná látka. Izomérny aldehyd **4-HA** je však nestály a samovoľne sa transformuje na látku **L**, ktorá neobsahuje aldehydovú funkciu. Aká je štruktúra tejto látky?
- e) Samovoľná transformácia zlúčeniny **4-HA** sa dá dobre pozorovať pomocou spektroskopických metód. Navrhnite, ako by ste tento proces pozorovali pomocou:
- I – IČ spektroskopie
  - II –  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie
  - III –  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie

### Úloha 2 (1,6 bodov)

Benzén bol vždy základnou surovinou chemického priemyslu. Je to tak aj preto, lebo sa dá pomerne ľahko derivatizovať. Reakcie, s ktorými sa stretnete v tejto úlohe sa skutočne používali pred sto rokmi na prípravu daných produktov vo veľkom množstve. Majú však jednu spoločnú vlastnosť – produkujú veľké množstvo odpadu. Preto sa dnes od ich použitia vo väčšej škále upúšťa.

- a) Navrhnite, ako by ste pripravili z benzénu etylbenzén. Ako jeden z reagentov musíte použiť acetylchlorid (dá sa v dvoch krokoch).
- b) Navrhnite, ako by ste pripravili z benzénu fenol. Ako jeden z reagentov musíte použiť óleum (dá sa v dvoch krokoch).
- c) Navrhnite, ako by ste pripravili z benzénu anilín. Ako jeden z reagentov musíte použiť kyselinu dusičnú (dá sa v dvoch krokoch).
- d) Navrhnite, ako by ste pripravili z benzénu kyselinu benzoovú. Ako jeden z reagentov musíte použiť horčík (treba viac ako dva kroky).

### Úloha 3 (1,8 bodov)

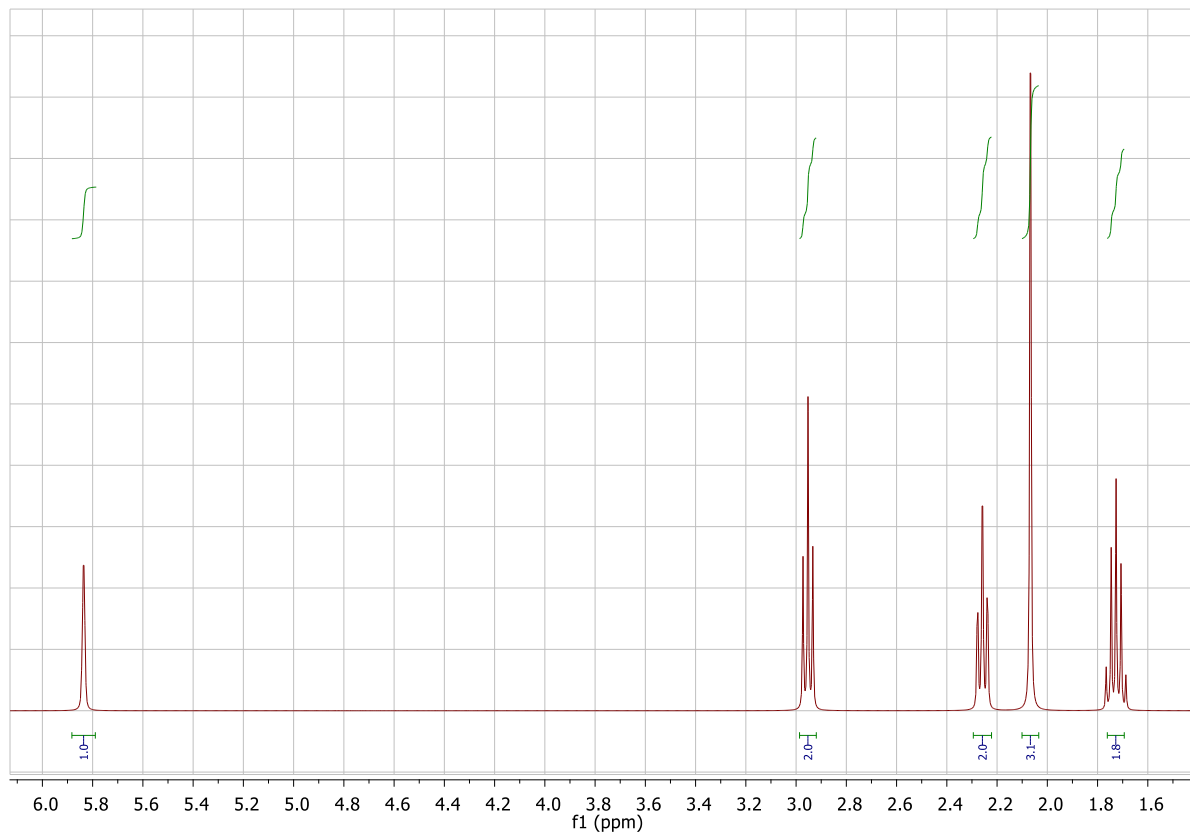
Karboxylové kyseliny reagujú s alkoholmi v prítomnosti kyslých katalyzátorov. Určte štruktúru produktu **C**, ktorý vznikol reakciou kyseliny **A** s alkoholom **B**, keď produkt **C** má nasledujúce spektrálne charakteristiky. MS ( $M^+$ )  $m/z$  88; IČ:  $1735\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ : 1,11 (3 H, t,  $J = 7\text{ Hz}$ ); 2,32 (2 H, q,  $J = 7\text{ Hz}$ ); 3,65 (3 H, s). Napíšte zodpovedajúcu chemickú reakciu a priradte  $^1\text{H}$  NMR signály.

### Úloha 4 (3 body)

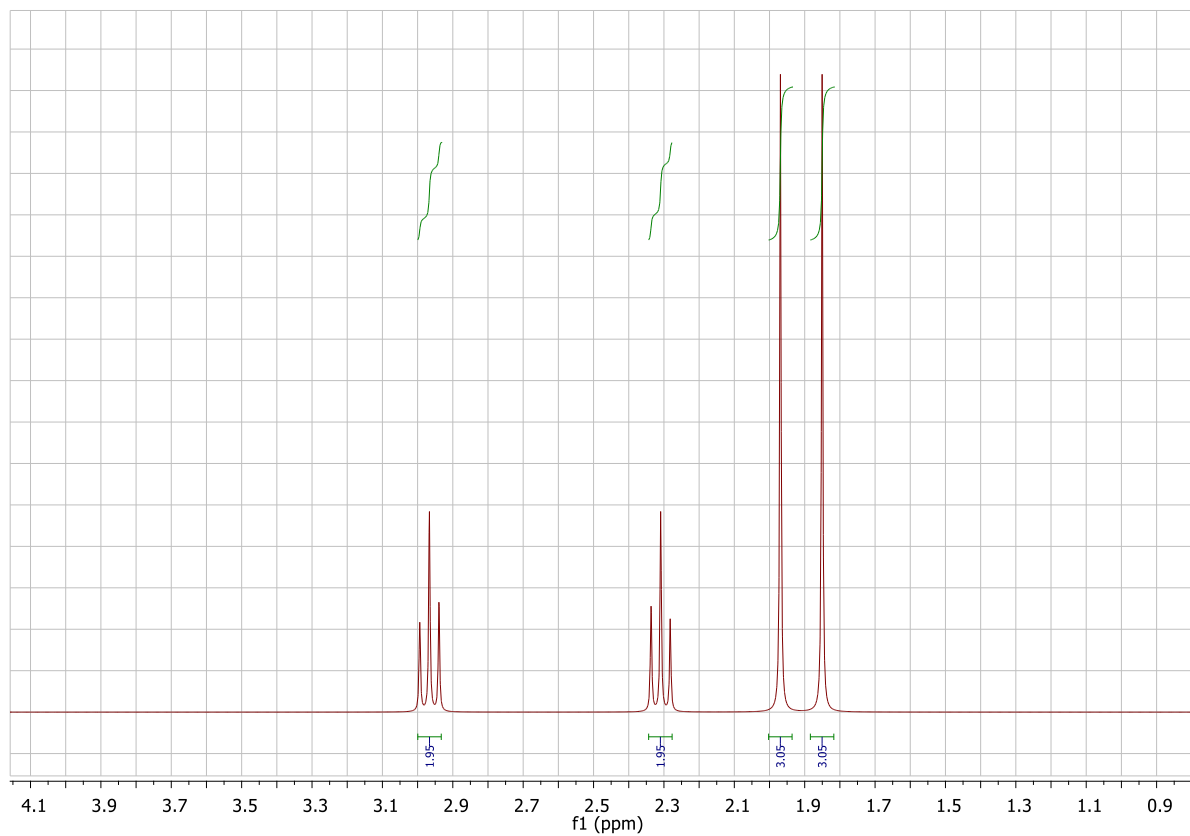
NMR spektroskopia má spomedzi všetkých spektrálnych metód výnimočné postavenie v organickej chémii. Je to predovšetkým kvôli jej schopnosti rozlíšiť spôsob spájania prípadne vetvenia uhlíkových reťazcov v organických zlúčeninách. NMR spektroskopia je napríklad schopná rozlíšiť zlúčeniny rovnakého sumárneho vzorca aj s rovnakými funkčnými skupinami, ktoré sa líšia len usporiadaním uhlíkového reťazca.

Dva cyklické nenasýtené ketóny **A** a **B** sumárneho vzorca  $C_7H_{10}O$  majú nižšie vyobrazené  $^1H$  NMR spektrá. Určte štruktúry **A** a **B** a priradte NMR signály.

Spektrum A



Spektrum B



### Úloha 5 (1,2 bodov)

Kyselinu salicylovú a jej najznámejší derivát, kyselinu acetylsalicylovú, teda aspirín, poznáte. Avšak aj ďalšie deriváty z tejto triedy zlúčenín majú dôležité medicínske účinky. Napríklad fenylo-4-aminosalicylát (fenylo ester kyseliny 4-amino-2-hydroxybenzoovej) sa používa ako liečivo proti tuberkulóze. Navrhňte jeho prípravu z kyseliny 4-nitrosalicylovej.

### Úloha 6 (1,6 bodov)

Neznámy uhľovodík **A** sumárneho vzorca  $C_6H_{12}$  reaguje s 1 móлом vodíka na Pd katalyzátore. Uhľovodík poskytuje s  $OsO_4$  diol **B**. Po reakcii s  $KMnO_4$  v kyslom roztoku poskytuje uhľovodík **A** dva fragmenty. Jeden z nich, zlúčenina **C**, má nasledujúce  $^1H$  NMR spektrum  $\delta^H$ : 11,7 (1 H, br s); 2,38 (2 H, q); 1,16 (3 H, t). Druhý fragment je ketón **D** ( $C_3H_6O$ ). Určte štruktúry zlúčenín **A-D**.

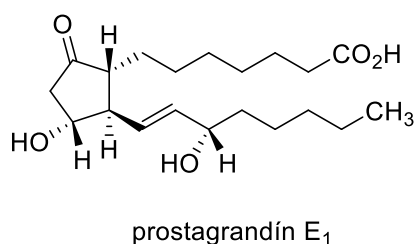
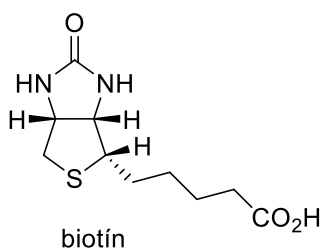
### Úloha 7 (2,6 bodov)

Chiralita je vlastnosť objektov, ktoré nie sú totožné so svojim zrkadlovým obrazom. Väčšina molekúl je tiež chirálna, čo je dôležité aj pre živé organizmy.

a) Určte, ktoré z nasledujúcich zlúčenín sú chirálne. Nakreslite ich vzorce a hviezdičkou označte stereogénne centrá.

- 1) 2,4-dimetylheptán
- 2) 5-etyl-3,3-dimetylheptán
- 3) Cis-1,4-dichlórcyklohexán
- 4) 4,5-dimetylokta-2,6-diín

b) Biotín a prostaglandín E<sub>1</sub> sú príklady biologicky aktívnych chirálnych molekúl. Priradte každému stereogénnemu centru konfiguráciu R alebo S.



c) Pomenujte prostaglandín E<sub>1</sub> systematickým názvom.

## ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – šk. rok 2018/19  
Študijné kolo

**Boris Lakatoš**

---

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: bez časového obmedzenia
---

### ÚVOD

Pre tento rok sú úlohy z biochémie zamerané na aminokyseliny a peptidy.

Aminokyseliny (AMK) zohrávajú v živých organizmoch veľmi dôležitú úlohu nielen ako stavebné jednotky peptidov a bielkovín, ale slúžia tiež ako prekursori pre syntézy iných biologicky významných molekúl (napr.: purínov a pyrimidínov, porfyrínov) alebo samotné resp. ich deriváty pôsobia pri prenose nervového signálu. Aminokyseliny vo forme peptidov rôznej dĺžky účinkujú ako hormóny, neurotransmitery alebo neuromodulátory. Niektoré z nich majú dokonca terapeutické účinky a pôsobia napr. ako antibiotiká, prípadne protinádorové látky.

Niekoľko AMK potrebných pre náš život si ľudské bunky nedokážu syntetizovať a sú preto označované za výživovo esenciálne a musia byť obsiahnuté v strave. Ostatné, teda neesenciálne si bunky dokážu pripraviť v rámci svojho metabolizmu.

Pre úspešné zvládnutie úloh je potrebné naštudovať nasledujúce oblasti: štruktúra, fyzikálno-chemické vlastnosti a funkcie aminokyselín, biosyntéza a degradácia aminokyselín, štruktúra peptidov a bielkovín – typy štruktúr, väzby prítomné v peptidoch a bielkovinách.

### Odporúčaná literatúra

Škárka B., Szemes V.: *Biochémia – stredoškolská učebnica*, PROMP, Bratislava 2005.

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

Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemistry, 5<sup>th</sup> edition*, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 3,4, 24).

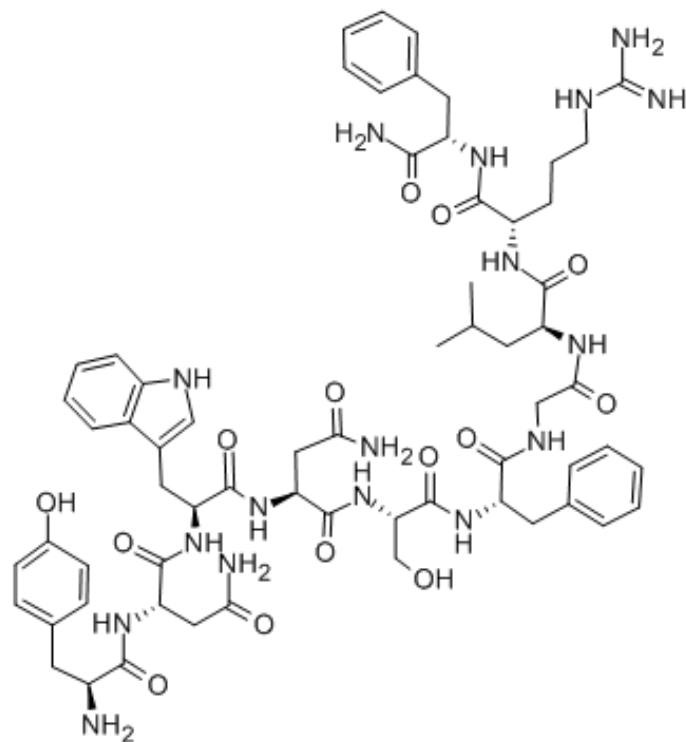
Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry, 4<sup>th</sup> edition*, Brooks/Cole, 2010 (časť 1, kapitoly 4-6, časť 3, kapitoly 25).

## ÚLOHA 1 (4 b)

Obdobie puberty, teda premeny dieťaťa na dospelého jedinca je z biologického (aj biochemického) hľadiska ešte stále veľkou záhadou. Zdá sa však, že veľmi dôležitú úlohu pri tomto procese zohráva Kisspeptín. Kisspeptíny v skutočnosti predstavujú skupinu proteínov (peptidov) s podobnou štruktúrou, ktoré sú produktom génu označovaného KiSS-1. Prvý z proteínov tejto skupiny pozostáva zo 145 aminokyselín (Kisspeptín-145) a postupne je štiepený na peptidy zložené z 54 aminokyselín a aj tieto môžu byť ďalej skracované na peptidy s dĺžkou 14, 13 resp. 10 aminokyselín.

- Napište do akej triedy enzýmov zaraďujeme enzým zodpovedný za štiepenie Kisspeptínu (a aj iné enzýmy štiepiace proteíny, napr.: trypsín). Ako nazývame proces štiepenia proteínov v presne určenom mieste, ktorý je dôležitý pre ich funkciu (napr. aktivácia enzýmov)?
- Ak predpokladáme, že prvý z proteínov rodiny Kisspeptínov obsahuje približne rovnaké množstvo každej z 20 kódovaných aminokyselín, aká bude jeho molekulová hmotnosť?

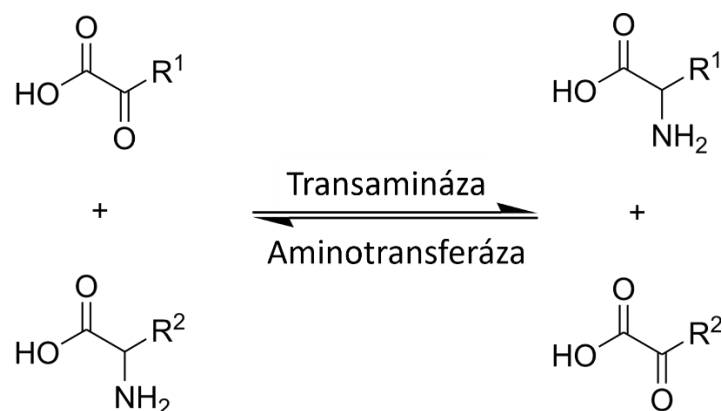
Na obrázku je štruktúra jedného z Kisspeptínov.



- c) Určte počet aminokyselín tvoriacich tento Kisspeptín. Aminokyselina na C-konci peptidu je niečím nezvyčajná. Skúste vysvetliť v čom je aminokyselina nezvyčajná a ako k modifikácii došlo.
- d) Pomenujte aminokyselinu, ktorá sa nachádza na N-terminálnom a na C-terminálnom konci peptidu (Poznámka: V prípade C-konca neberte do úvahy modifikáciu aminokyseliny).
- e) Uveďte aký bude celkový elektrický náboj tohto peptidu pri pH 7. Odpoveď zdôvodnite.
- f) Napíšte koľko rôznych peptidových fragmentov by vzniklo z uvedeného Kisspeptínu po pôsobení:
- I) pepsínu
  - II) trypsínu
  - III) brómkyánu (CNBr)

## ÚLOHA 2 (2 b)

Medzi najbežnejšie reakcie spojené s biosyntézou a degradáciou aminokyselín patrí transaminácia – teda prenos aminoskupiny z aminokyseliny na oxokyselinu (najčastejšie to býva kyselina 2-oxoglutárová ( $\alpha$ -ketoglutárová)), pričom z aminokyseliny vzniká oxokyselina a z oxokyseliny vzniká zodpovedajúca aminokyselina. Túto reakciu katalyzujú enzýmy patriace do triedy transferáz – transaminázy (niekedy sa používa výraz aminotransferázy). Všeobecnú schému transaminačnej reakcie možno zapísať nasledovne:



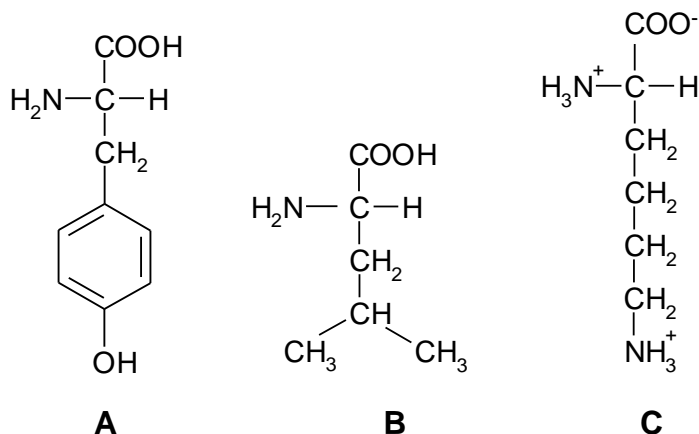
Obrázok 1.

Pomenujte a nakreslite štruktúry produktov, ktoré vzniknú transamináciou nasledujúcich aminokyselín:

**A** – alanín, **B** – kyselina asparágová, **C** – kyselina glutámová, **D** – leucín,  
**E** – fenylalanín, **F** – tyrozín

### ÚLOHA 3 (2 b)

Prezrite si nižšie uvedené aminokyseliny.



- Každú pomenujte
- Uvedte, pre ktoré z nich platia nasledujúce vlastnosti:
  - Má zásaditý bočný reťazec
  - Má tri ionizovateľné skupiny
  - Je z uvedených najhydrofóbnejšia

---

**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 Lukačičin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.,

**Slovenská komisia Chemickej olympiády**

**Vydal:** IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2018