

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/19

Kategória A

Školské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 70 minút

Úloha 1 (18 bodov)

Fluór a chlór patria do 17. skupiny periodickej sústavy chemických prvkov. Fluór je najľahším halogénom a za normálnych podmienok existuje vo forme svetložltého vysoko toxického dvojátomového plynu. Chlór je druhým najľahším halogénom a za normálnych podmienok existuje vo forme zelenožltého dvojátomového plynu. Oba prvky sú extrémne reaktívne. Fluór až do takej miery, že tvorí zlúčeniny takmer so všetkými prvkami, vrátane niektorých vzácnych plynov.

1. Napíšte, aké trendy týkajúce sa hodnôt elektronegativity pozorujeme v periodickej sústave prvkov. Na základe týchto trendov určte, ktorý atóm z dvojice (a) fluór alebo chlór a (b) fluór alebo kyslík je elektronegatívnejší.
2. Ktorý atóm, fluór alebo chlór, má väčšiu prvú ionizačnú energiu, t. j. energiu potrebnú na uvoľnenie elektrónu z obalu atómu? Svoje tvrdenie zdôvodnite na základe odlišných hodnôt Mullikenovej elektronegativity atómov týchto dvoch prvkov. Mullikenova elektronegativita predstavuje priemer ionizačnej energie a elektrónovej afinity (energie, ktorá sa uvoľní alebo ktorú treba dodať, pri pridaní jedného elektrónu do atómu). Predpokladajte, že elektrónová afinita atómov fluóru a chlóru je rovnaká a že relatívne hodnoty Mullikenovej elektronegativity sú v súlade s trendmi z podúlohy 1.
3. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec F_2 a Cl_2 a pomocou teórie VSEPR určte a pomenujte tvar oboch molekúl.

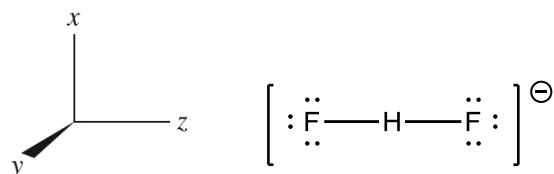
Fluór a chlór môžu vzájomne tvoriť aj zmiešané elektricky neutrálne zlúčeniny XY , XY_3 a XY_5 .

4. Napíšte a zdôvodnite, ktorý prvok vystupuje v zlúčeninách XY_3 a XY_5 ako X a ktorý ako Y.
5. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce XY , XY_3 a XY_5 a pomocou teórie VSEPR určte a pomenujte ich tvar.
6. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce aniónov $[XY_2]^-$ a $[XY_4]^-$ a pomocou teórie VSEPR určte a pomenujte ich tvar.
7. Na základe hodnôt entalpií tvorby ($\Delta_f H^\circ$) zlúčenín XY , XY_3 a XY_5 a entalpií väzby (H) fluóru a chlóru určte, v akom poradí stúpajú priemerné dĺžky väzieb $X-Y$ v molekulách XY , XY_3 a XY_5 .

$$\Delta_f H^\circ(XY) = -50,3 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^\circ(XY_3) = -163 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^\circ(XY_5) = -255 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$H(F-F) = 158 \text{ kJ mol}^{-1}, H(Cl-Cl) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rovnako ako F_2 a Cl_2 , aj zlúčeniny fluóru a chlóru s vodíkom, halogenovodíky, sú za normálnych podmienok plyny. Vo vodných roztokoch sa ale správajú ako kyseliny. V porovnaní s HCl je HF výrazne slabšia kyselina, keďže anión Cl^- má lepšiu schopnosť polarizovať sa a stabilizovať negatívny náboj ako anión F^- . Zaujímavou vlastnosťou fluóru je, že pri disociácii HF vo vodnom roztoku sa vzniknutý fluoridový anión stabilizuje tvorbou HF_2^- s nedisociovanou molekulou HF . Tento anión vytvára s kationom H_3O^+ veľmi silný iónový pár a elektróda teda viazaný H_3O^+ neregistruje. Elektrónový štruktúrny vzorec HF_2^- je nasledovný:



8. Špeciálnym znakom tohto aniónu je dvojelektrónová trojcentrová väzba $F-H-F$. Nakreslite energetický diagram molekulových orbitálov pre túto väzbu, pričom použite len p_z orbitály atómov fluóru a s orbitál atómu vodíka. Nakreslite tvar a obsadenie elektrónmi výsledných molekulových orbitálov a každý označte ako väzbový, neväzbový alebo protiväzbový. Poznámka: p_z orbitály atómov fluóru sú

plne obsadené (F^-) a s orbitál atómu vodíka je prázdny (H^+). Energia s orbitálu atómu vodíka má väčšiu energiu ako p_z orbitály atómov fluóru.

Oba halogény sa ako prvky X_2 získavajú z minerálov elektrolýzou. Vzhľadom na ich vysokú reaktivitu, zvlášť fluóru, je dôležité zabrániť spätnej reakcii produktov elektrolýzy. Fluór sa vyrába elektrolýzou taveniny fluoridu draselného a fluorovodíka. Hlavnou surovinou je minerál fluorit (kazivec) – fluorid vápenatý. Z neho sa reakciou s kyselinou sírovou získa fluorovodík.

Chlór sa získava elektrolýzou buď taveniny chloridu sodného alebo jeho vodného roztoku – soľanky. Podľa podmienok sa získajú aj odlišné ďalšie produkty.

V laboratóriu sa však používajú iné spôsoby prípravy týchto prvkov. Fluór sa môže pripraviť redoxnou reakciou hexafluoridomanganičitanu draselného s fluoridom antimoničným, zatiaľ čo chlór sa pripravuje napríklad reakciou manganistanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou.

9. Napíšte rovnicu výroby fluorovodíka z fluoritu v stavovom tvare.
10. Napíšte sumárne rovnice elektrolýzy taveniny a vodného roztoku chloridu sodného v stavovom tvare.
11. Napíšte rovnice laboratórnej prípravy fluóru a chlóru v stavovom tvare.
12. Vypočítajte, koľko potrebujeme vody a chloridu sodného na prípravu soľanky a koľko ton chlóru získame pri elektrolýze 26,0 % roztoku soľanky, keď po úplnom odparení vody vznikne 1,50 tony hydroxidu sodného.
13. Vypočítajte, koľko potrebujeme manganistanu draselného a 36,0 % kyseliny chlorovodíkovej na prípravu 5-násobného množstva chlóru ako je potrebné na reakciu prípravy 1,00 g chloridu železitého, ak výťažok reakcie tvorby chloridu železitého je 30 %.

$M(\text{NaOH}) = 39,9971 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}_2) = 70,906 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{NaCl}) = 58,443 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M(\text{KMnO}_4) = 158,034 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{FeCl}_3) = 162,206 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ g mol}^{-1}$,
 $\rho(36,0\% \text{ HCl}) = 1,1791 \text{ g cm}^{-3}$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (2 body)

Pri akej teplote vrie voda na vrchole hory vysokej 4270 m, kde je atmosférický tlak 59 460 Pa? Výparné teplo vody je 2256 kJ kg⁻¹.

Úloha 2 (3 body)

Pri teplote 0 °C je rovnovážny tlak pre topenie ľadu 101,325 kPa. Vypočítajte teplotu topenia ľadu pri tlaku 10,1325 MPa. Molárna entalpia topenia ľadu je 6008 J mol⁻¹. Molárny objem vody je 18,019 cm³ mol⁻¹ a hustota ľadu je 917 kg m⁻³.

Úloha 3 (2 body)

Rovnovážny tlak pár niklu pri teplote 1387 K je 5,78.10⁻⁴ Pa a pri teplote 1415 K je 1,1.10⁻³ Pa. Pre daný teplotný interval vypočítajte molárnu entalpiu sublimácie niklu.

Úloha 4 (2 body)

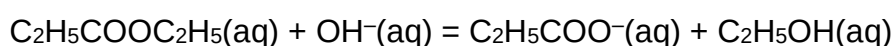
V pohári vody (250 g) je rozpustená kocka cukru (7,5 g sacharózy). Pri akej teplote tento roztok zamrzne? $M(\text{sacharóza}) = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$. Rostok považujte za nekonečne zriedený, kryoskopická konštanta vody má hodnotu 1,862 K kg mol⁻¹.

Úloha 5 (2 body)

Osmotický tlak krvi je pri 30 °C 7 atm. Zistite koncentráciu izotonického roztoku NaCl. Van't Hoffov koeficient pre soli, rozpustené vo fyziologickom roztoku je $i = 1,9$.

Úloha 6 (3 body)

Hydrolýzu etylpropionátu v alkalickom vodnom roztoku vyjadruje chemická rovnica:



Hodnoty počiatkovej rýchlosti sa zistili pre rôzne koncentrácie (v mol dm⁻³). Uvedené sú v nasledujúcej tabuľke:

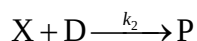
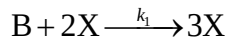
$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5)$	$c(\text{OH}^-)$	Počiatková rýchlosť / (mmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,045	0,300	1,09
0,090	0,300	2,15
0,090	0,150	1,11

Určte čiastkové poriadky reakcie, napíšte pre ňu rýchlostnú rovnicu a vypočítajte rýchlostnú konštantu.

Úloha 7 (3 body)

Mnohé chemické reakcie vykazujú nestabilné kinetické správanie. Pri rozličných podmienkach (koncentrácie a teplota) môžu takéto reakcie prebiehať rôznym spôsobom: stabilne, oscilačne alebo chaoticky. Väčšina takýchto reakcií obsahuje autokatalytické elementárne kroky.

Uvažujte jednoduchý reakčný mechanizmus, obsahujúci autokatalytický krok:



(B a D sú reaktanty, X je medziprodukt a P je produkt).

7.1 Napíšte sumárnu chemickú rovnicu pre tento dvojkrokový mechanizmus. Napíšte rýchlostnú rovnicu pre X.

7.2 Odvodte rýchlostnú rovnicu s použitím aproximácie stacionárneho stavu. Určte parciálne poriadky reakcie voči reaktantom B a D a celkový poriadok reakcie.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

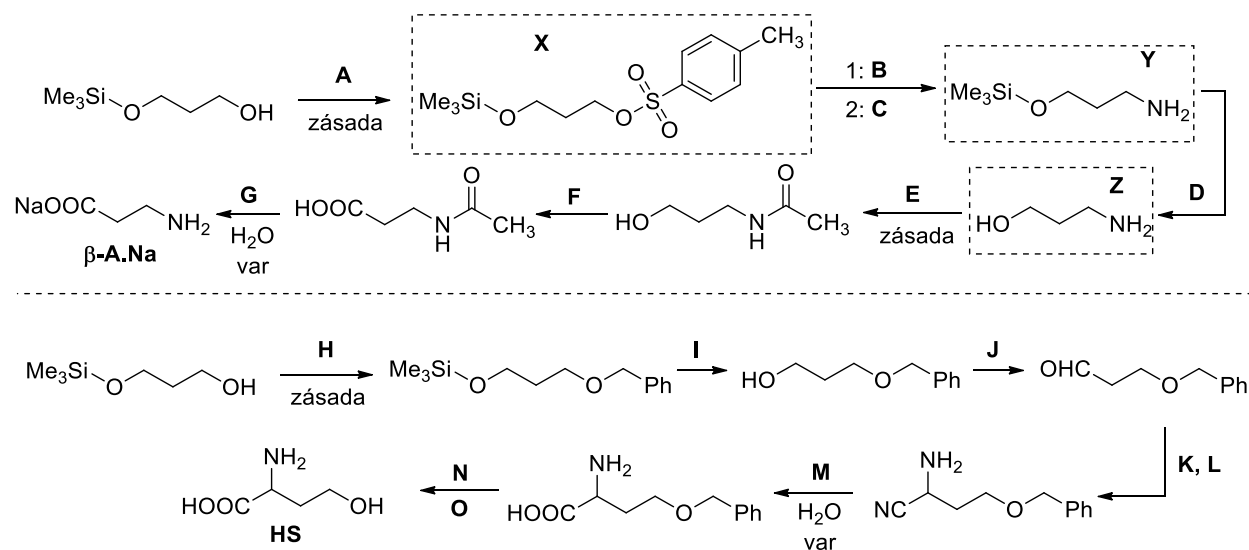
Chemická olympiáda – kategória A – 55. ročník – školský rok 2018/19
Školské kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (9 bodov)

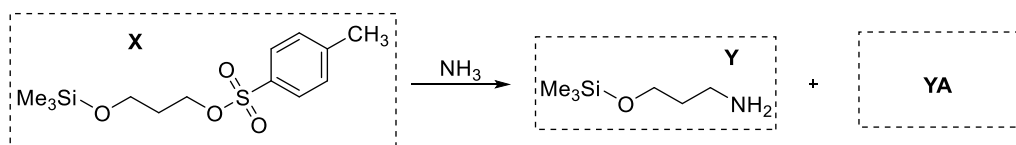
Aminokyseliny sú základným stavebným kameňom bielkovín. Okrem 20 základných proteinogénnych aminokyselín sa však v živých organizmoch vyskytuje oveľa väčšie množstvo aminokyselín, ktoré slúžia ako medziprodukty v metabolických dráhach, či ako signálne molekuly pri prenose nervového vzruchu. V tejto úlohe pripravíme dve neproteinogénne aminokyseliny, ktoré sa však vyskytujú aj v ľudskom tele – homoserín (**HS**) a sodnú soľ beta-alanínu (**β -A.Na**). Ako spoločný prekursor pre obe syntézy použijeme chránený propán-1,3-diol:



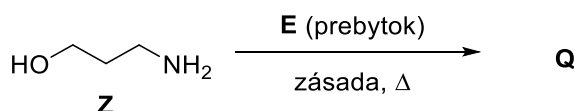
a) Priradte látky **1 – 14** k reagentom **A – O**. Niektoré látky môžete použiť viac krát. Jedna z látok **1 – 14** sa pri syntéze nepoužila vôbec.

1: H_2	2: NH_4Cl	3: NaF	4: NaOH	5: H_2SO_4	6: KCN	7: Pd/C
8: KMnO_4	9: NH_2NH_2	10: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	11:		12:	
13:		14:		15:		

- b) Pri syntéze primárneho amínu **Y** z tozylderivátu **X** sa používa zložitejšia, dvojstupňová syntéza (tzv. Gabrielova). Pri pokuse o zjednodušenie tejto syntézy nechal chemik Emil reagovať derivát **X** priamo s amoniakom. Okrem žiadaného produktu **Y** však dostal aj veľké množstvo produktov s vyššou molekulárnou hmotnosťou. Navrhňte štruktúru aspoň jedného takéhoto produktu **YA**.



- c) Pri acylácii látky **Z** je nutné dodržať mierne reakčné podmienky: nízku teplotu a použiť len jeden ekvivalent reagentu **E**. V prípade, že sa použije nadbytok reagentu **E** pri zvýšenej teplote, znižuje sa výťažok žiadaného amidu a izoluje sa iný produkt **Q**. Navrhňte štruktúru tohto produktu a pomenujte ho systematickým názvom.



- d) Pri použití aminokyselín v biologických aplikáciách hrá veľkú úlohu chiralita týchto látok. Pre každú z látok homoserín (**HS**) a sodná soľ beta-alanínu (**β-A.Na**), ktoré ste pripravili v tejto úlohe, vyberte jednu z možností:

I: látka nie je chirálna

II: látka bola pripravená ako zmes diastereomérov

III: látka bola pripravená ako zmes enantiomérov, produkt ale nie je racemát

IV: látka bola pripravená ako racemická zmes enantiomérov.

- e) Homoserín **HS** je rozpustný vo vodnom pufri, ktorý má pH = 7,4 (pH bunkového cytozolu). Akú ionizačnú formu má pri takomto pH? Napíšte vzorec.

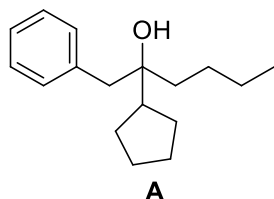
Úloha 2 (4 body)

Herbicíd proti širokolistým burinám, kyselina 2,4-dichlórfenoxyoctová, prezývaný tiež 2,4-D sa priemyselne vyrába z fenolu. a) Navrhňte vhodné činidlá pre syntézu kyseliny 2,4-dichlórfenoxyoctovej z fenolu. Fenol je dôležitá priemyselná surovina. b) Navrhňte aspoň tri syntézy fenolu z benzénu. Možno ste však nevedeli, že väčšina svetovej produkcie fenolu je z tzv. kuménového procesu, kedy pôsobením kyslíka na kumén (2-propylbenzén) vzniká fenol a ďalšia dôležitá organická zlúčenina.

c) Nakreslite vzorec tejto organickej zlúčeniny a pomenujte ju systematickým aj triviálnym názvom.

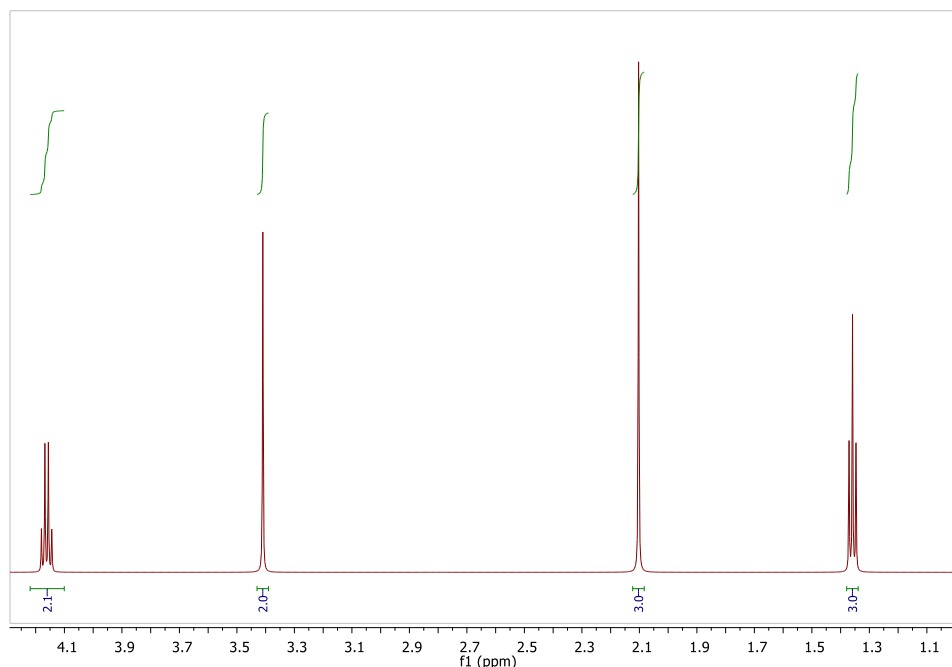
Úloha 3 (2 body)

Terciárne alkoholy sa výhodne pripravujú pomocou adícií Grignardových činidiel. Navrhnite prípravu alkoholu **A** z karbonylovej zlúčeniny a Grignardovho činidla. Uvedte všetky možné riešenia. Pomenujte zlúčeninu **A** systematickým názvom.



Úloha 4 (2 body)

Keď sa do etyl-acetátu pridá etanolát sodný a následne sa reakčná zmes spracuje s vodou, tak vznikne zlúčenina **A**, ktorej ^1H NMR spektrum je zobrazené nižšie. Nakreslite štruktúru zlúčeniny **A** a priradte signály jej ^1H NMR spektra. Ako sa nazýva reakcia, ktorou vznikajú takéto zlúčeniny z esterov? Navrhnite prípravu etanolátu sodného.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

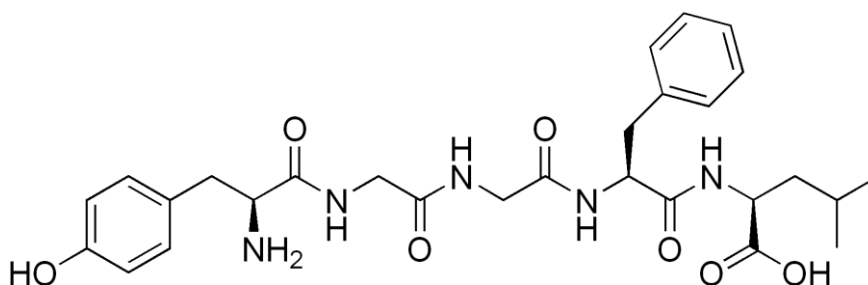
Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 30 min

Úloha 1 (2 b)

Enkefalíny patria medzi endogénne opioidné peptidy. Sú to neurotransmitery, ktorých zvýšené koncentrácie nachádzame v niektorých oblastiach mozgu a nadobličkách. Vďaka tomu, že v mozgu sa viažu na tie isté receptory ako napríklad ópium, morfín alebo kodeín je ich funkcia spájaná s tlmením bolesti.

Na obrázku sa nachádza štruktúra jedného z dvoch známych enkefalínov – leu-enkefalínu:



- a) Pomenujte aminokyseliny tvoriace leu-enkefalín. Napíšte trojpísmenový zápis peptidu.

Druhým enkefalínom je met-enkefalín. Od leu-enkefalínu sa líši poslednou aminokyselinou, podľa ktorej získal aj svoje pomenovanie.

- b) Nakreslite štruktúrny vzorec tejto aminokyseliny a uveďte jej jednopísmenový zápis.

Úloha 2 (1 b)

Počas archeologických vykopávok v Egypte bol z biologického materiálu izolovaný nižšie uvedený oligopeptidový reťazec:

„Leu-Pyl-Val-Glu-Cys-His-Glu-Met-Ile-Ser-Thr-Arg-Tyr“

- a) Reťazec obsahuje nezvyčajnú proteinogénnu aminokyselinu pyrolyzín (Pyl, O). Čo viete na základe toho povedať o pôvode nájdeného biologického materiálu?

- b) Prepísom sekvencie z trojpísmenového na jednopísmenový spôsob zápisu sa objavil zaujímavý odkaz. Rozlúštite ho.

Úloha 3 (5 b)

Pre vlastnosti a funkcie peptidov a bielkovín v živých systémoch je určujúce poradie aminokyselín v ich štruktúre (primárna štruktúra). Keďže aminokyseliny obsahujú rozličné bočné reťazce, prítomnosť jednotlivých aminokyselín bude rozhodovať aj o celkovom elektrickom náboji peptidov a bielkovín v závislosti na pH prostredia.

Pre uvedený pentapeptid: **Met-Glu-Arg-Thr-Gly**

- Uveďte počet elektricky nabitých skupín pri pH 7.
- Uveďte celkový náboj pri pH 1.
- Vypočítajte hodnotu pI (izoelektrický bod) pre každú aminokyselinu, na výpočet použite hodnoty pK_a uvedené v tabuľke.
- Vypočítajte hodnotu pI pre celý pentapeptid
- Uveďte, ku ktorej elektróde by sa tento pentapeptid pohyboval v elektrickom poli, za predpokladu, že pH prostredia by bolo 7.
- Koľko peptidových fragmentov by ste dostali pôsobením trypsínu?

Aminokyselina	pK_1 (α -COOH)	pK_2 (α -NH ₃ ⁺)	pK_3 skupina na bočnom reťazci
Met	2,15	9,28	----
Glu	2,10	9,47	4,1
Arg	1,83	8,99	12,5
Thr	2,09	9,1	----
Gly	2,35	9,78	----

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., Martin Lukačišin, MBiochem, Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2018