

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

54. ročník, školský rok 2017/18

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Domáce kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády bude v každom zo štyroch kôl len jedna úloha z anorganickej a analytickej chémie, v ktorej sa v rámci jedného príbehu budeme venovať viacerým témam. Pre úspešné vyriešenie úloh bude potrebná znalosť určovania tvaru molekúl pomocou teórie VSEPR, vzťahu medzi štruktúrou a geometriou komplexov kovov s anorganickými aj organickými ligandmi, vrátane polydentálnych (bi-, tri-, atď.) ligandov, a ich vlastnosťami a reaktivitou, princípov koordinačnej väzby, rôznych typov geometrií a izomérií koordinačných zlúčenín, teórie kryštálového poľa, štiepenia orbitálových energií v kryštálovom poli, a základov elektrónových prechodov v atómoch a molekulách. Výpočtová časť úloh bude zameraná na klasické laboratórne výpočty návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, môže obsahovať následné reakcie, nestechiometrické množstvá látok a využitie reaktanta. Zároveň treba ovládať 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. Ondrejčovičová, 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 samozrejmou a treba využiť aj túto metódu získavania poznatkov.

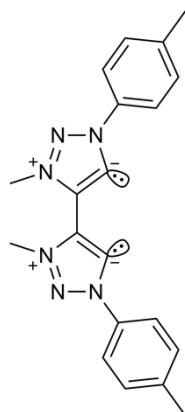
Úloha 1 (18 bodov)

Železo môže vytvárať komplexné zlúčeniny s anorganickými aj organickými ligandmi. V týchto komplexoch sa železo typicky vyskytuje v oxidačnom stupni II alebo III.

1. Napíšte elektrónovú konfiguráciu (skrátенý zápis) iónu železa v oxidačnom stupni II a III.
2. Napíšte, ktoré orbitály atómu železa v komplexných časticiach $[\text{FeL}_6]^{2+}$ a $[\text{FeL}_6]^{3+}$, kde L je neutrálny monodentálny ligand, sa podieľajú na tvorbe šiestich koordinačných väzieb s ligandmi L.
3. S využitím teórie kryštálového poľa nakreslite energetické štiepenie d orbitálov atómu železa na orbitály t_{2g} a e_g v komplexných časticiach $[\text{FeL}_6]^{2+}$ a $[\text{FeL}_6]^{3+}$.
4. V závislosti od elektrónovej štruktúry ligandu môžu komplexné zlúčeniny byť vysokospinové alebo nízko-spinové. Nakreslite obsadenie orbitálov t_{2g} a e_g pre vysokospinové a nízko-spinové komplexné častice $[\text{FeL}_6]^{2+}$ a $[\text{FeL}_6]^{3+}$.
5. Napíšte, v ktorej z komplexných častíc $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ alebo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ budú orbitálové energie v kryštálovom poli štiepené do väčšej miery a uveďte prečo.

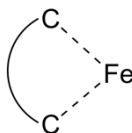
Komplexné zlúčeniny železa sú známe pre výnimočne krátku životnosť ich excitovaných stavov s prenosom náboja (CT, z anglického *charge transfer*), ktoré sú definované ako spektroskopické prechody, pri ktorých dochádza k prenosu elektrónu buď z centrálného atómu na ligand (MLCT, z anglického *metal-to-ligand charge transfer*) alebo z ligandu na centrálny atóm (LMCT, z anglického *ligand-to-metal charge transfer*). Krátka životnosť CT excitovaných stavov je dôsledkom slabého štiepenia ligandového poľa komplexov železa (a komplexov prvého radu prechodných kovov všeobecne), ktoré má za následok rýchlu deaktiváciu CT stavov

sériou prechodov cez nízko ležiace elektrónové stavy, pri ktorých dochádza k prenosu elektrónu medzi orbitálmi centrovanými na atóme kovu (MC, z anglického *metal-centered*). Donedávna preto nebol známy žiadny komplex železa, ktorý by vykazoval fotoluminiscenciu. Až v marci tohto roku, vedci zo Švédska, Dánska a Spojených štátov amerických publikovali štúdiu, v ktorej opísali prípravu a vlastnosti prvého fotoluminiscenčného komplexu železa $[\text{Fe}(\text{btz})_3][\text{PF}_6]_3$. V tomto komplexe sú tri bidentátne *N*-heterocyklické karbénové ligandy btz (Obrázok 1) koordinované na jeden atóm železa (každý ligand je koordinovaný dvomi atómami uhlíka). Experimentálne bolo dokázané, že tento komplex je nízko-spinový.



Obrázok 1. Štruktúrny vzorec ligandu btz.

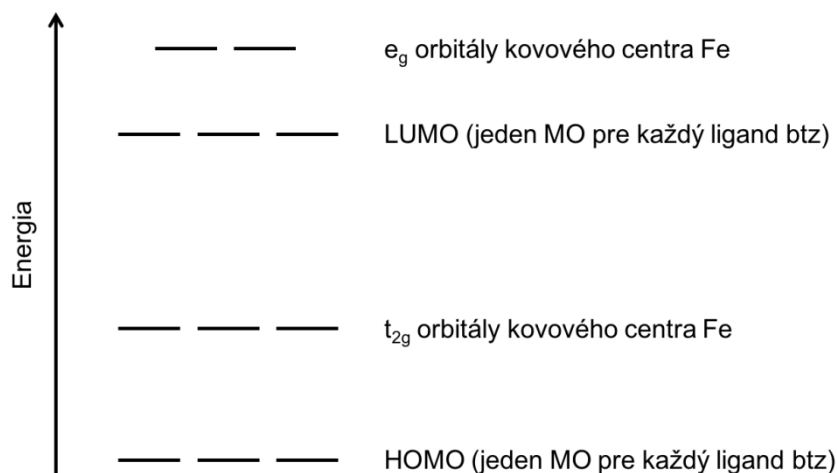
6. Aký je oxidačný stupeň atómu železa v komplexe $[\text{Fe}(\text{btz})_3][\text{PF}_6]_3$?
7. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec aniónu $[\text{PF}_6]^-$ a pomocou teórie VSEPR (z anglického *valence-shell electron-pair repulsion*) určite jeho tvar.
8. Nakreslite štruktúru dvoch možných izomérov komplexnej častice $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$. Pre jednoduchosť koordináciu ligandu btz na centrálny atóm Fe znázorníte nasledovne:



kde prerušovaná čiara reprezentuje koordináciu väzbu.

Na obrázku 2 je znázornený zjednodušený diagram molekulových orbitálov (MO) pre komplexnú časticu $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$. V tomto diagrame sú zahrnuté orbitály t_{2g} a e_g , ktoré sú lokalizované na centrálnom atóme Fe, a orbitály HOMO a LUMO troch ligandov

(HOMO je najvyšší obsadený MO, z anglického *highest occupied MO*, a LUMO je najnižší neobsadený MO, z anglického *lowest unoccupied MO*).



Obrázok 2. Zjednodušený MO diagram pre komplexnú časticu $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$.

9. Použitím diagramu na obrázku 2 nakreslite obsadenie orbitálov t_{2g} , e_g , HOMO a LUMO v základnom stave komplexnej častice $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$.
10. Pri elektrónovom prechode s najnižšou energiou, dochádza v komplexnej častici $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$ k LMCT prenosu elektrónu (LMCT z jedného z troch ligandov) a teda prechodu zo základného stavu do prvého excitovaného stavu. Keďže ide o prechod s najnižšou energiou, prenos elektrónu prebieha do orbitálu s najnižšou možnou energiou lokalizovaného na centrálnom atóme Fe. Použitím diagramu na obrázku 2 nakreslite obsadenie orbitálov t_{2g} , e_g , HOMO a LUMO komplexnej častice $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$ v prvom excitovanom stave.
11. Koľko nespárených elektrónov obsahuje komplexná častica $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$ v základnom a prvom excitovanom stave a aká je spinová multiplicita týchto dvoch stavov? Je prechod zo základného do prvého excitovaného stavu spinovo povolený?

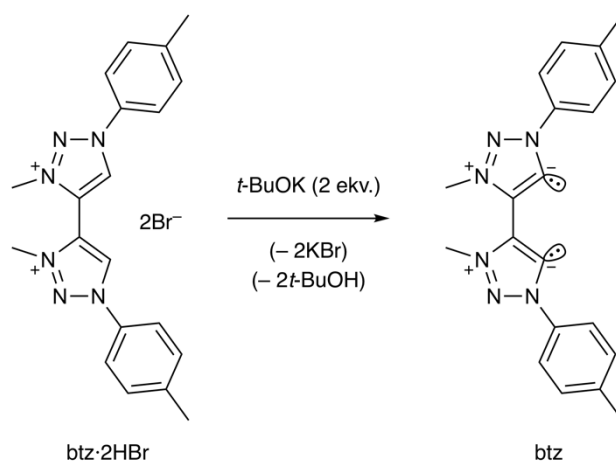
Komplexná častica $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$ je fotoluminiscenčná, pretože prechod z prvého excitovaného stavu do základného stavu sériou prechodov cez vysokospinové excitované stavy $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^4(\text{e}_g)^1$ a $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^3(\text{e}_g)^2$, pri ktorých nedochádza k luminiscencii, je energeticky nevýhodný. Výsledkom je, že prechod z prvého

excitovaného stavu do základného stavu prebieha priamo. Pri takomto prechode k luminiscencii dochádza.

12. Excitované stavy $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^4(\text{e}_g)^1$ a $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^3(\text{e}_g)^2$ majú vyššiu energiu ako prvý excitovaný stav kvôli silnému štiepeniu kryštálového poľa ligandami btz. Zdôvodnite.
13. Použitím diagramu na obrázku 2 nakreslite obsadenie orbitálov t_{2g} , e_g , HOMO a LUMO komplexnej častice $[\text{Fe}(\text{btz})_3]^{3+}$ vo vysokospinových excitovaných stavoch $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^4(\text{e}_g)^1$ a $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^3(\text{e}_g)^2$.
14. Aká je spinová multiplicita stavov $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^4(\text{e}_g)^1$ a $(\text{HOMO})^6(\text{t}_{2g})^3(\text{e}_g)^2$? Je prechod z prvého excitovaného stavu do týchto dvoch stavov spinovo povolený?

Komplex $[\text{Fe}(\text{btz})_3][\text{PF}_6]_3$, kde btz je tris(3,3'-dimetyl-1,1'-bis(*p*-tolyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-ylidén)), sa pripravil nasledovným postupom.

Najprv sa cez noc vo vákuu pri teplote 80°C vysušil bromid 3,3'-dimetyl-1,1'-bis(*p*-tolyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazólia) ($\text{btz}\cdot 2\text{HBr}$) v Schlenkovej trubici (špeciálne sklo na prácu v inertnej atmosfére). V dusíkovej atmosfére sa k nemu následne pridal suchý tetrahydrofurán (THF) a Schlenkova trubica sa ponorila do ultrazvukovej vane, aby sa rozbili väčšie kusy tuhej látky. Zmes sa následne ochladila na teplotu -78°C a po kvapkách sa pridal *tert*-butanolát draselný ($t\text{BuOK}$), ktorý odtrhol kyslé atómy vodíka z $\text{btz}\cdot 2\text{HBr}$ (obr. 3).



Obrázok 3. Príprava ligandu btz.

Výsledná reakčná zmes sa miešala 30 minút pri teplote $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, kde sa *in situ* vytvoril roztok ligandu bis(triazolylidénu). Do tohto roztoku sa striekačkou vstrekol roztok bezvodého bromidu železnatého vo vysušenom THF a zmes sa nechala zohriať na laboratórnu teplotu. Reakčná zmes sa potom miešala v tme 24 hodín pri izbovej teplote pod dusíkovou atmosférou. Následne sa roztok odfiltroval cez vrstvu celitu (malé, jemnému piesku podobné častice) a filtračný koláč sa extrahoval acetonitrilom. Extrakt sa prefiltroval od zvyškov celitu, premyl acetonitrilom a následne vákuovo odparil do sucha. Získaný tmavohnedý zvyšok sa rozpustil v malom množstve vody a pridal sa k nemu vodný roztok hexafluoridofosforečnanu amónneho. Získala sa ružovočervená zrazenina, ktorá sa premyla vodou. Potom sa rozpustila v minimálnom množstve zmesi acetonitril/toluén (1:1). Prefiltrovaný roztok sa následne dvakrát extrahoval na chromatografickej kolóne. Frakcia s produktom sa vákuovo odparila do sucha a výsledný zvyšok sa rekryštalizoval z acetonitrilu v tme pomalou difúziou dietyléteru, kým sa nezískali ružovočervené kryštály. Výťažok syntézy bol 40 %.

Bezvodý bromid železnatý sa pripravil reakciou veľmi čistého železa s bromovodíkom. Reakcia prebiehala v suchej porcelánovej aparatúre, kde v neglazovanej porcelánovej lodičke bolo pripravené železo, ku ktorému sa pri 800°C privádzal prúd suchého dusíka nasýteného bromovodíkom tak, aby sa čerstvo pripravený bromid železnatý okamžite oddestilovával. Pripravený bromid železnatý sa následne presublimoval do poslednej skúmavky, kde sa uchoval do následnej prípravy komplexu.

Suchý bromovodík sa pripravil dehydratáciou koncentrovaného (48,0 %) roztoku kyseliny bromovodíkovej oxidom fosforečným. Koncentrovaný roztok kyseliny bromovodíkovej sa pomaly prikvapával k veľmi čistému oxidu fosforečnému. Následne sa unikajúci bromovodík čistil prechodom cez chladiacu pascu chladenú na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby sa zbavil stopového množstva vody.

Časť produktu sa kvôli ďalším experimentom odobrala na redukciu. K 0,015 g $[\text{Fe}(\text{btz})_3][\text{PF}_6]_3$ v NMR skúmavke pod argónovou atmosférou sa pridalo $0,700\text{ cm}^3$ CD_3CN a 0,0870 g ditioničitanu sodného. Skúmavka sa následne ponorila na dve hodiny do ultrazvukového kúpeľa.

15. Napíšte schému prípravy výsledného komplexu.
16. Vypočítajte potrebné množstvo bromidu železnatého a $\text{btz} \cdot 2\text{HBr}$, ktoré sa použijú v stechiometrickom pomere na prípravu 0,500 g komplexu. Vypočítajte množstvá $t\text{BuOK}$ a hexafluoridofosforečnanu amónneho, ktoré sa použijú pri jednotlivých krokoch syntézy v 20 % resp. 150 % nadbytku.
17. Vypočítajte potrebné množstvo železa na prípravu 0,750 g bezvodého bromidu železnatého, keď využitie bromovodíka pri syntéze je 15,0 %. Aký objem koncentrovanej kyseliny bromovodíkovej a tuhého diméru oxidu fosforečného je potrebné na prípravu potrebného množstva bromovodíka, keď uvažujete 25 % straty bromovodíka pri dehydratácii a sušení?
18. Vysvetlite, prečo sa na prípravu bezvodého bromidu železnatého nepoužila priama syntéza z prvkov.
19. V stavovom tvare napíšte rovnicu redukcie železitého katiónu pomocou ditioničitanového aniónu vo vodnom roztoku.
20. Skúmaním mechanizmu tejto redukcie sa zistilo, že najprv dochádza k rozkladu ditioničitanového aniónu na aniónový radikál, ktorý je hlavným redukčadlom pri redukcii železitého katiónu. Napíšte tieto dve reakcie.
21. Vypočítajte hmotnostné percentá jednotlivých prvkov v komplexe $[\text{Fe}(\text{btz})_3][\text{PF}_6]_3$. Avšak elementárnou analýzou sa zistilo nasledujúce percentuálne zastúpenie prvkov v pripravenej zlúčenine: C (48,61 %), H (4,56 %), N (16,67 %), P (5,53 %) and F (20,35 %). Vypočítajte stechiometrický vzorec pripravenej zlúčeniny a následne na základe postupu prípravy určite jej molekulový vzorec.

$M(\text{btz} \cdot 2\text{HBr}) = 506,2444 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{FeBr}_2) = 215,65 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 55,845 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M(\text{HBr}) = 80,91 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 283,886 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M(t\text{BuOK}) = 112,21 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{NH}_4[\text{PF}_6]) = 163,00264 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho(48,0 \text{ \% HBr}) = 1,49 \text{ g cm}^{-3}$,
 $M(\text{C}) = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,0079 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0067 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M(\text{P}) = 30,973761 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{F}) = 18,998403 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 15,9994 \text{ g mol}^{-1}$.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy z fyzikálnej chémie budú v 54. ročníku Chemickej olympiády zamerané na tri oblasti: (1) Termodynamika sústav ideálneho plynu, (2) Chemická kinetika – stanovenie poriadku reakcie a reakcie prvého poriadku, (3) Elektrochémia – redoxné reakcie a galvanické články.

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/kategoria/technicke-vedy>
 3. BISKUPIČ, S., KOVARÍK, 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>
-

Prvou témou, ktorou sa budeme zaoberať, je termodynamika sústav ideálneho plynu. Na hodinách fyziky ste sa dozvedeli, že v termodynamike postačujúcou definíciou ideálneho plynu je, aby jeho správanie opisovala stavová rovnica v tvare $pV = nRT$. V tejto rovnici sú tri stavové veličiny (tlak p , objem V , teplota T), látkové množstvo n a molárna plynová konštanta R .

Na opis správania termodynamických sústav používame najmä stavové veličiny, ktorými sú okrem spomínaných p , V , T aj vnútorná energia, entalpia, Gibbsova energia (a ďalšie, s ktorými sa stretnete až neskôr). Zmena hodnoty stavovej veličiny nezávisí od dráhy deja – dostaneme ju ako rozdiel hodnôt danej veličiny v konečnom a v počiatočnom stave.

Stavovými veličinami nie sú teplo a práca. Teplo a práca nepredstavujú energiu nejakej sústavy, sú to formy prenosu energie (z jednej sústavy na druhú alebo medzi sústavou a okolím) a práve preto ich hodnota závisí od priebehu (dráhy) tohto deja.

Termodynamika sa zaoberá sústavami, ktoré sú v rovnováhe. Na hodinách fyziky ste si definovali aj *rovnovážny dej*, v priebehu ktorého je sústava stále nekonečne blízko od rovnováhy. V rámci fyzikálnej chémie sa tento dej označuje ako *vratný dej*. Hnacia sila vratného deja je teda nekonečne malá. Na druhej strane, ak dej prebieha vratne a sústava pri tom koná prácu, jej hodnota je vtedy najväčšia. Práca, vykonaná plynnou sústavou pri expanzii plynu má zápornú hodnotu, keďže sa pritom znižuje vnútorná energia sústavy. (Niektoré učebnice fyziky zavádzajú aj „vykonanú prácu“ $w' = -w$; táto by mala kladnú hodnotu. My to nebudeme robiť.)

Úloha 1 (6 bodov)

Jeden mól ideálneho plynu, ktorého molárna tepelná kapacita pri stálom objeme má hodnotu $\frac{3}{2}R$, bol pri tlaku 1,00 MPa a teplote 25 °C. Plyn sme nechali expandovať proti konštantnému vonkajšiemu tlaku 0,200 MPa, až kým sa jeho tlak neustálil na tejto hodnote. Jeho teplota sa pričom znížila na –20 °C.

Vytvoríme vratnú cestu spájajúcu rovnaký počiatočný a konečný stav kombináciou vratnej izotermickej expanzie a následnej vratnej adiabatickej expanzie.

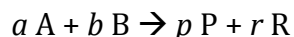
- 1.1 Na aký objem môžeme nechať plyn expandovať izotermicky, aby následnou adiabatickou expanziou dosiahol konečný stav? Aký bude tlak plynu v okamihu zmeny izotermickej expanzie na adiabatickú?
- 1.2 Akú prácu plyn vykonal pri izobarickej expanzii?
- 1.3 Akú prácu by plyn vykonal, ak by expandoval vratne izotermicky a adiabaticky po opísanej dráhe?
- 1.4 Priebeh dejov znázorníte na p - V diagrame (t. j. závislosti tlaku od objemu).

Úloha 2 (1 bod)

1 mol stavovo ideálneho plynu vratne izotermicky expandoval z počiatočného objemu na dvojnásobný objem. Dodali sme mu pritom 2 kJ tepla. Aká je jeho teplota?

Druhou oblasťou, ktorej sa budeme venovať, je chemická kinetika – oblasť fyzikálnej chémie, zaoberajúca sa rýchlosťami chemických reakcií.

Chemické reakcie opisujeme chemickými rovnicami, ich časový priebeh opisujú kinetické rovnice. Všeobecný tvar chemickej rovnice je



Veľké písmená označujú reaktanty a produkty, malé písmená sú stechiometrické koeficienty. Rýchlostná rovnica vyzerá nasledovne

$$r = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = k c_A^a c_B^b$$

Exponenty koncentračných členov rýchlostnej rovnice (ktoré nazývame parciálne poriadky reakcie voči danej zložke) sa rovnajú stechiometrickým koeficientom chemickej rovnice len pri takzvaných elementárnych reakciách – t. j. reakciách, ktoré prebiehajú v jednom kroku presne v súlade so stechiometrickou rovnicou.

Takýchto reakcií ale nie je veľa. Elementárne reakcie väčšinou predstavujú jednotlivé kroky zložitejších reakčných mechanizmov. A poriadky reakcií voči jednotlivým reaktantom sa stanovujú experimentálne – napr. tak, že sa reakcia nechá prebehnúť viacnásobne s rôznymi počiatočnými koncentráciami reaktantov.

Úloha 3 (3 body)

Priebeh reakcie opisuje stechiometrická rovnica $A + 2 B \rightarrow 2 P$

V tabuľke sú uvedené rýchlosti tvorby produktu P pri rôznych koncentráciách A a B.

$c_A / \text{mol dm}^{-3}$	$c_B / \text{mol dm}^{-3}$	Rýchlosť / $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
$7,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
$7,0 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$

Aké sú hodnoty parciálnych poriadkov reakcie a a b v rýchlostnej rovnici

$$r = k c_A^a c_B^b ?$$

Aká je hodnota rýchlostnej konštanty tejto reakcie?

Úloha 4 (1 bod)

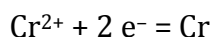
Po 6,00 minútach priebehu chemickej reakcie 1. poriadku zostalo v sústave 12,5 % reaktanta. Akú hodnotu má polčas reakcie a akú hodnotu má jej rýchlostná konštanta?

Z tretej oblasti – elektrochémie nás budú zaujímať *galvanické články* – zariadenia, umožňujúce premenu energie chemickej reakcie na energiu elektrickú. V galvanickom článku prebiehajú oxidačno-redukčné reakcie, pričom redukcia prebieha inde ako oxidácia. Na elektróde, ktorú nazývame *katóda* prebieha polreakcia redukcie (pri ktorej katóda stráca elektróny). Na *anóde* prebieha oxidácia. Pri nej sa elektróny uvoľňujú a vonkajším obvodom putujú ku katóde. V galvanickom článku je teda katóda kladnou elektródou a anóda zápornou. Práca, ktorú galvanický článok koná, spočíva v prenose elektrónov. Každá elektróda má svoj elektródový potenciál (v tabuľkách sa uvádzajú *štandardne elektródové potenciály*, vždy pre polreakciu redukcie). Napätie, ktoré galvanický článok poskytuje (v nezapojenom stave) sa tradične nazýva *elektromotorické napätie*. Je rozdielom elektródových potenciálov, pričom vždy odpočítavame potenciál elektródy, ktorá je v schéme článku naľavo od potenciálu pravej elektródy. Elektródové potenciály ani elektromotorické napätie nie sú stechiometrické veličiny. Hodnotu práce, ktorú koná galvanický článok, opisuje *reakčná Gibbsova energia* $\Delta_r G$, ktorá je stechiometrickou veličinou a s elektromotorickým napätím (aj s elektródovými potenciálmi) ju spája vzťah $\Delta_r G = -z F E$.

Vo výpočtoch využijete ešte vzťah medzi štandardnou reakčnou Gibbsovou energiou a rovnovážnou konštantou $\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K$.

Úloha 5 (2 body)

Vypočítajte pre 298,15 K štandardný elektródový potenciál pre polreakciu

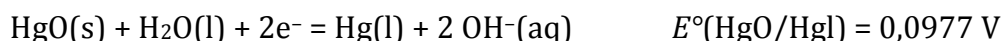


Na výpočet použite nasledujúce štandardné elektródové potenciály



Úloha 6 (4 body)

Pre 25 °C poznáme hodnotu štandardných elektródových potenciálov týchto polreakcií:



Napište schému galvanického článku, zloženého z elektród, na ktorých prebiehajú uvedené polreakcie. Uvedte rovnicu redoxnej reakcie, prebiehajúcej v tomto článku. Vypočítajte pre 25 °C rovnovážnu konštantu tejto reakcie.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18
Domáce kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov (100 pb x 0,17 = 17b)

Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

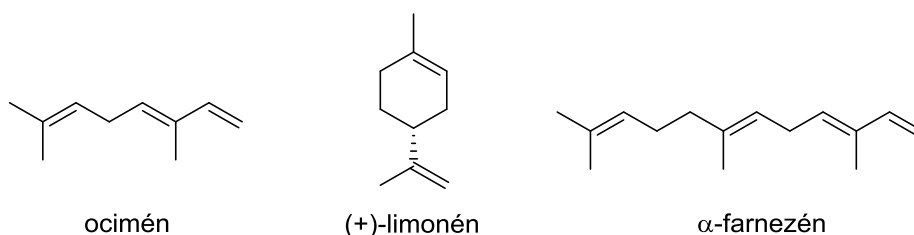
Tradičné okruhy, ktoré by ste mali ovládať v tomto ročníku olympiády sú vlastnosti a reaktivita karbonylových zlúčenín a derivátov karboxylových kyselín: oxidácie a redukcie, kondenzácie (aldolová, Claisenova,... atď.), ako aj Michaelova adícia na α,β -nenasýtené systémy. Mali by ste poznať aj prípravu a reaktivitu nenasýtených 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 – konštitučných aj stereoizomérov, ako aj o názvosloví organických zlúčenín, vrátane chirálnych.

Odporúčaná literatúra

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

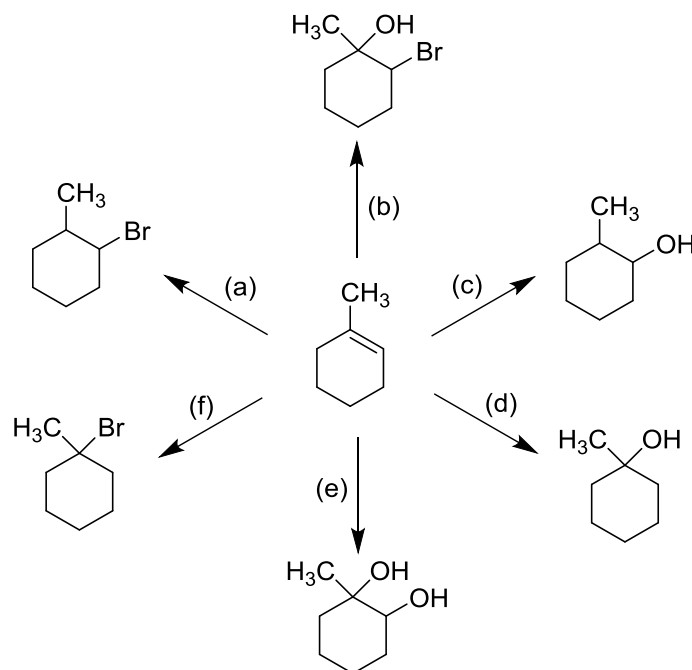
Úloha 1 (1,7 bodov)

Alkény sú často sa vyskytujúce zlúčeniny v mnohých rastlinách. Napríklad ocimén je súčasťou silíc mnohých rastlín, (+)-limonén je súčasťou viacerých citrusových plodov a α -farnezen je zložkou vosku jabloní. Ďalšími sú napríklad mentén, uhľovodík nachádzajúci sa máte piepornej a zingiberén, ktorý je obsiahnutý v zázvore. Mentén má systematický názov 1-izopropyl-4-metylcyklohexén a zingiberén (*R*)-2-metyl-5-(*S*)-(6-metylhept-5-en-2-yl)cyklohexa-1,3-dién. Napíšte systematické názvy pre ocimén, (+)-limonén a α -farnezen (priradte stereodeskripty pre konfigurácie na dvojitych väzbách a stereogénnom centre). Nakreslite štruktúrne vzorce pre mentén a zingiberén.



Úloha 2 (2,04 bodov)

Alkény slúžia ako dôležité východiskové suroviny v syntetickom laboratóriu ako aj chemickom priemysle. Typickými reakciami alkénov sú elektrofilné adície. Pri nesymetrických alkénoch však vyvstáva dôležitá otázka regioselektivity adícií. Navrhnite vhodné spôsoby syntézy nasledujúcich zlúčenín z 1-metylcyklohexénu.

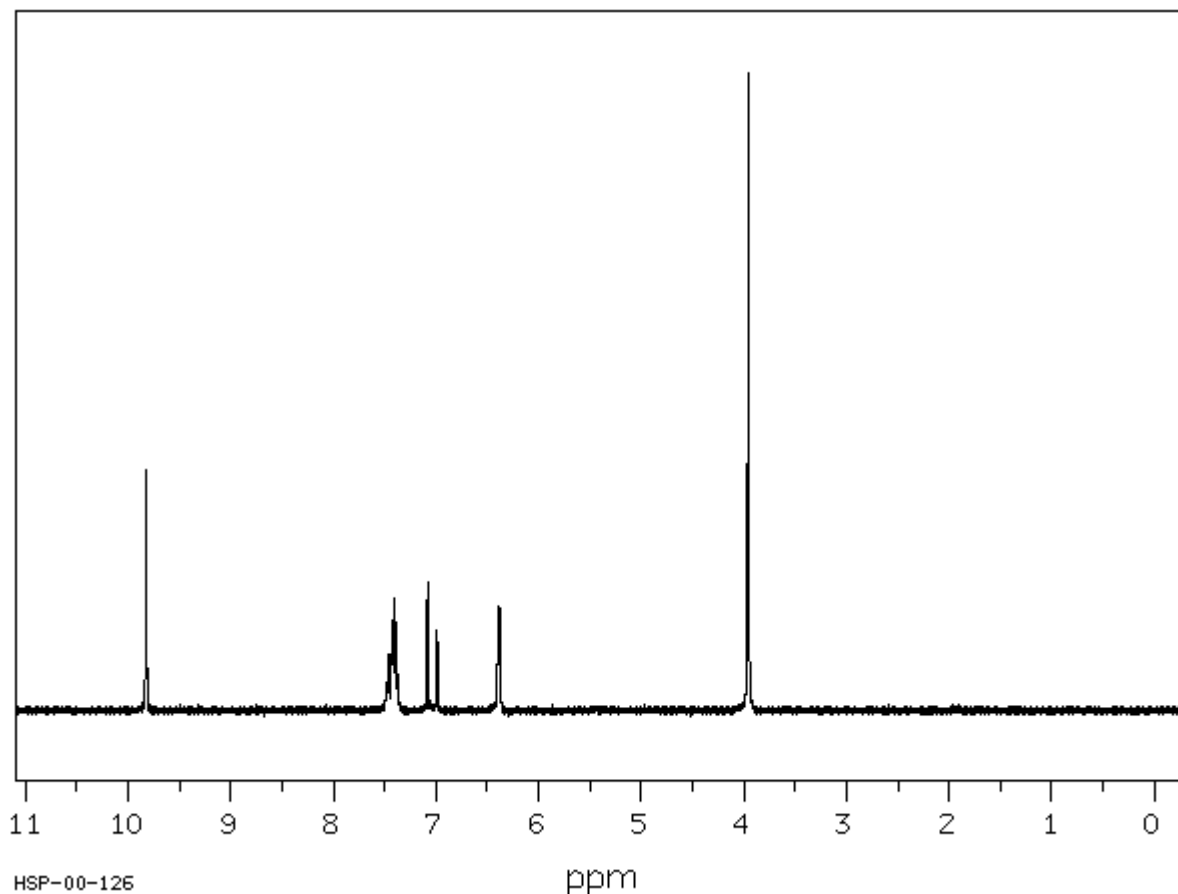


Úloha 3 (2,38 bodov)

Vanilín (4-hydroxy-3-metoxybenzaldehyd) má okrem svojej príjemnej chuti a vône použitie aj v organickom laboratóriu. Používa sa na vyfarbovanie škvŕn na platničkách v tenkovrstvovej chromatografii (TLC). Táto metóda dobre funguje pre látky s nukleofilnými funkčnými skupinami.

3.1 Z nasledujúcej skupiny zlúčenín vyberte tie, ktoré budú reagovať s vanilínom (a tým aj potenciálne poskytovať farebnú škvŕnu) v prítomnosti kyseliny sírovej: tiofenol, oktanol, brómcyklohexán, antracén, butylamín, propán-1,3-diol, metoxybenzén. Napíšte aj príslušné chemické reakcie.

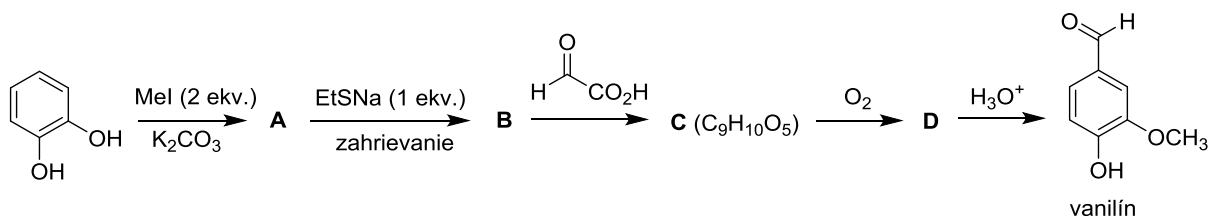
3.2 V ^1H NMR spektre vanilínu sa nachádzajú nasledovné signály: 3.96 (s, 3 H); 6.39 (s, 1 H); 7.05 (d, 1 H); 7.42 (m, 2H); 9.82 (s, 1 H) (pozri obrázok nižšie).



Priradte signály v ^1H NMR spektre k jednotlivým vodíkom vanilínu.

Úloha 4 (2,55 bodov)

4.1 Prírodné zdroje vanilínu pokrývajú 15 % svetovej potreby tejto zlúčeniny (asi 12 000 ton). Väčšina vanilínu sa vyrába chemicky. Existuje viacero spôsobov syntézy vanilínu a jeden z nich vychádza z pyrokatecholu (1,2-dihydroxybenzenu) a je zobrazený nižšie. Doplňte vzorce medziproduktov **A-D** v syntéze vanilínu.

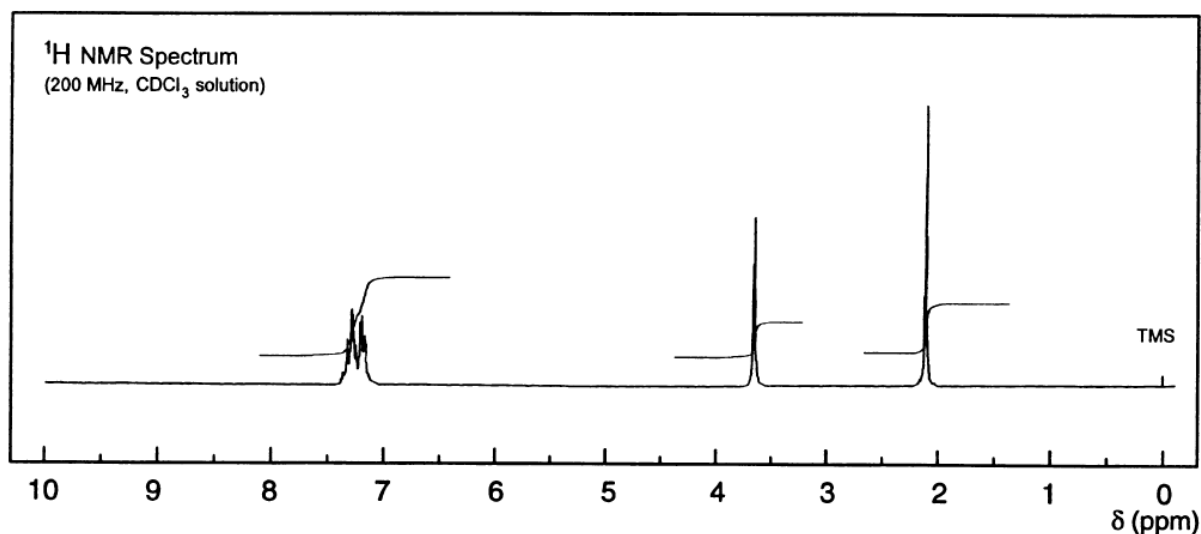


4.2 Z vanilínu možno získať aj zlúčeninu s úplne odlišnými vlastnosťami – kapsaicín. Kapsaicín je obsiahnutý v pálivých chili papričkách a je dráždivý pre cicavce ako aj človeka. V malých koncentráciách vyvoláva pálivé pocity, ktoré sú niektorými ľuďmi vyhľadávané. Systematický názov kapsaicínu je (*E*)-*N*-(4-hydroxy-3-metoxybenzyl)-8-metylnon-6-énamid. Nakreslite štruktúrny vzorec kapsaicínu vrátane konfigurácie na dvojitej väzbe. Navrhnete syntézu kapsaicínu z vanilínu.

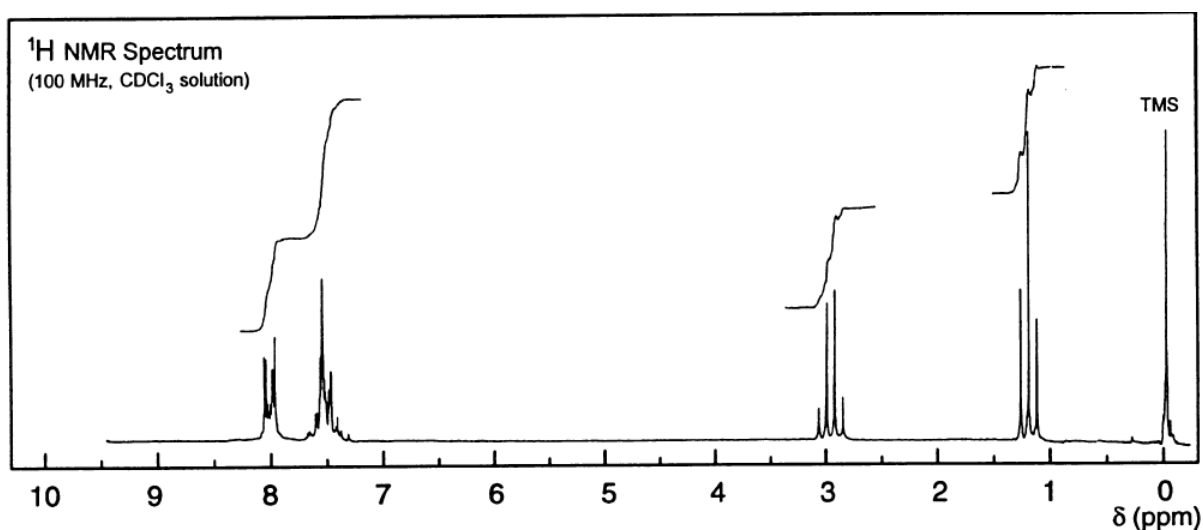
Úloha 5 (1,7 bodov)

Zlúčeniny **5A** a **5B** majú rovnaký sumárny vzorec C₉H₁₀O ale odlišné štruktúry. Z údajov v nižšie zobrazených ¹H NMR spektrách určte štruktúry zlúčenín **5A** a **5B**. Priradte signály v spektrách k jednotlivým typom vodíkov v štruktúrach. Poznámka: TMS značí tetrametylsilán je to tzv. vnútorný štandard.

¹H NMR spektrum **5A**



^1H NMR spektrum **5B**



Úloha 6 (1,53 bodov)

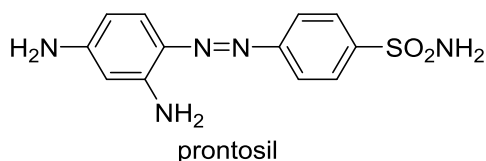
Zlúčenina *N,N*-dietyl-3-metylbenzamid (DEET) je aktívnou zložkou repelentov proti hmyzu. Nakreslite štruktúry vzorec tejto zlúčeniny a navrhните jej syntézu z *m*-brómtoluénu.

Úloha 7 (2,38 bodov)

Reakciou heptán-2,5-diónu s NaOH vzniká zlúčenina **7A**, ktorá po následnom zahriatí poskytuje zlúčeninu **7B**. Zlúčenina **7B** má v ^1H NMR spektre signály δ^{H} : 1.7 (s, 3H), 1.9 (s, 3H), 2.1 (t, 2H), 2.9 (t, 2H). V IČ spektre sú dva významné signály pri 1697 a 1651 cm^{-1} . V hmotnostnom spektre je najvyšší signál s hodnotou m/z 110. Určte štruktúry zlúčenín **7A** a **7B**, pomenujte ich systematickými názvami a napíšte príslušné reakcie. Priradte signály ^1H NMR a IČ spektier.

Úloha 8 (2,72 bodov)

Prontosil je azofarbivo s antibakteriálnymi účinkami, ktoré bolo prvým sulfónamidovým liečivom (objavené v roku 1932) a otvorilo novú éru medicíny. Navrhните jeho syntézu z benzénu.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 54. ročník – školský rok 2017/18

Domáce kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

ÚVOD

Ústredným slovom tohtoročných úloh z biochémie bude **ENERGIA**. K základným znakom buniek a teda všetkých živých organizmov patrí aj skutočnosť, že prijímajú z okolia chemické látky, premieňajú ich a späť do prostredia vylučujú iné látky. Podobne ako premena látok prebiehajú v organizmoch aj premeny rôznych foriem energie. Súbor všetkých chemických reakcií a súvisiacich energetických premien, ktoré podmieňujú aktívne prejavy života u daného organizmu nazývame *metabolizmus*. Ide o sieť vzájomne poprepájaných enzýmových reakcií a štúdium regulácie metabolizmu je v dnešnej dobe jedna z dôležitých oblastí výskumu v rámci biochémie. V úlohách chemickej olympiády sa spolu pozrieme na niektoré významné metabolické dráhy spojené s premenami rôznych foriem energie v živočíšnych aj rastlinných bunkách. Pre úspešné vyriešenie tohtoročných úloh bude potrebné okrem naštudovania základných metabolických dráh zvládnuť aj základy biofyzikálnej chémie, elektrochémie a termodynamiky.

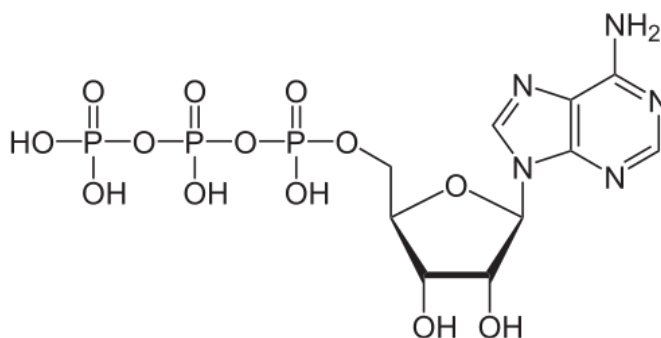
Odporúčaná literatúra

1. Škárka B., Szemes V.: *Biochémia – stredoškolská učebnica*. PROMP, Bratislava 2005.
2. Ferenčík M., Škárka B., Novák, M., Turecký L.: *Biochémia*. Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.
3. Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemistry*, 5th edition. W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 2, 14 - 20, pre metabolické dráhy)
4. Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition. Brooks/Cole, 2010 (časť 3, kapitoly 17-21, pre metabolické dráhy)
5. Reguli J.: *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. Trnava : Typi Universitatis Tyrnaviensis 2015 (kapitoly 3.4, 3.6 a 4). ISBN 978-80-8082-868-4.

Úloha 1 (5 b)

Najvýznamnejším energetickým „obeživom“ v bunke je adenosíntrifosfát (ATP) na obrázku 1. Svoju funkciu dodávať energiu do endergonických procesov plní vďaka prítomnosti kovalentnej chemickej väzby, ktorej hydrolýzou dochádza k uvoľneniu veľkého množstva energie. Preto túto väzbu voláme makroergická väzba a molekula ATP je označovaná ako makroergická zlúčenina. ATP však nie je jedinou makroergickou zlúčeninou.

a) Na štruktúre ATP na obrázku označte väzbu, ktorá je makroergická.



Obr.1: Molekula adenosíntrifosfátu (ATP)

Organizmy vytvárajú ATP v zásade dvomi spôsobmi. Jeden je spojený s aktivitou enzýmov z triedy ligáz a transferáz, druhý vyžaduje pre syntézu ATP z ADP a P_i zvláštny druh elektroosmotického energie označovaný ako protón-motívna sila (PMS alebo v anglickej literatúre PMF). Prvý spôsob syntézy ATP voláme fosforylácia na substrátovej úrovni.

b) Vymenujte aspoň jednu metabolickú dráhu, v ktorej ATP vzniká fosforyláciou na substrátovej úrovni a nakreslite priebeh jednej reakcie z vybranej metabolickej dráhy, pri ktorej dochádza k vzniku ATP. Nezabudnite uviesť správny enzým katalyzujúci priebeh vybranej reakcie.

Protón-motívna sila predstavuje dominantný prvok bioenergetiky. PMS je ekvivalent gradientu H^+ , ktorý sa tvorí na membránach (napr. vnútorná membrána mitochondrií) pomocou špecializovaných prenášačov. Ako donor H^+ a elektrónov môžu vystupovať rôzne substráty, ktoré sú dehydrogenované a ich vodíkové atómy sú prenesené na príslušné kofaktory; tie sú následne reoxidované tak, že odovzdajú vodíkové atómy prostredníctvom reťazca prenášačov elektrónov až na konečný (terminálny) akceptor elektrónov. Jedným z hlavných kofaktorov prenášajúcich elektróny v mitochondriách je derivát niacínu, ktorý je koenzýmom mnohých oxidačnoredukčných reakcií.

- c) Pomenujte a nakreslite štruktúru tohto kofaktora a vyznačte v jeho štruktúre časť molekuly zodpovednú za prenos elektrónov.
- d) Ako označujeme spôsob/y syntézy ATP, pre ktorý/é je nevyhnutná PMS?
- e) Uvedte názvy aspoň dvoch ďalších makroergických zlúčenín.

Úloha 2 (3 b)

Primárnym zdrojom energie pre všetky živé organizmy na Zemi (snáď len s výnimkou chemolitotrofných prokaryotov) je fotosyntéza. Väčšina z energie vzniknutej vo fotosyntéze sa využíva na syntézu organických molekúl z atmosférického CO₂.

- a) Za predpokladu, že koncentrácie ATP, ADP a P_i v chloroplastoch v tomto poradí sú 3 mM; 0,1 mM a 10 mM, vypočítajte aká je ΔG syntézy ATP za týchto podmienok. Predpokladajte, že teplota je 25 °C.

Proces fotosyntézy pozostáva z dvoch fáz, ktoré sú podľa nároku na slnečnú energiu označované ako „svetlá fáza“ a „tmavá fáza“ fotosyntézy. Prvá z nich poskytuje ATP a redukčné ekvivalenty potrebné pre druhú fázu fixácie CO₂ do organických molekúl. Produkcia ATP počas svetlej fázy prebieha v chloroplastoch na rovnakom princípe ako produkcia ATP v mitochondriách.

- b) Ktorá molekula slúži počas svetlej fázy fotosyntézy ako donor elektrónov a protónov (H⁺).

Fotosyntetický elektrónový transport vytvára protón-motívnu silu poháňajúcu fotofosforyláciu.

- c) Aký rozdiel redoxných potenciálov (ΔE) je potrebný na syntézu ATP za podmienok uvedených v časti a), za predpokladu, že prenos jedného páru elektrónov umožní syntézu 1,3 ekvivalentu ATP.

Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Michal Májek, 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, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2017.