

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ CHÉMIE

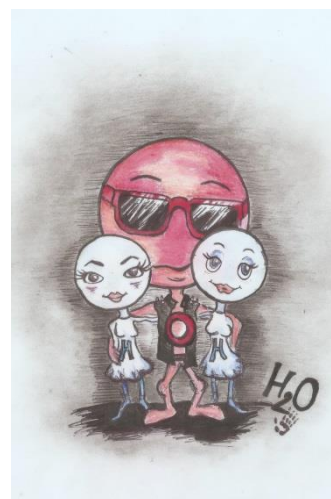
Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Domáce kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov

Úvod

Centrálnou témou úloh z anorganickej chémie bude v tomto ročníku chemickej olympiády voda. Všetky kolá budú zložené z dvoch úloh. Prvá úloha bude zameraná na štruktúru molekuly vody a jej iónových derivátov. Potrebná bude znalosť teórie hybridizácie, teórie VSEPR (z anglického „valence shell electron pair repulsion“, t. j. teória odpudzovania valenčných elektrónových párov), teórie vodíkovej väzby, určovania tvaru molekúl a častíc. Prvá úloha bude zameraná aj na štruktúru vody v tuhom skupenstve a jej najbežnejšie kryštálové modifikácie. Potrebná bude znalosť výpočtu objemu základnej bunky ako aj schopnosť vizuálne si vedieť predstaviť atómy v trojrozmernom priestore. Druhá úloha bude výpočtová a zameraná na reakcie látok vo vode a s vodou, stanovenie vody rôznymi metódami, napr. gravimetrické a titračné. Študent by mal ovládať zápis reakcií v stechiometrickom, iónovom a aj stavovom tvare. Znalosť anorganických reakcií, či už jednoduchých alebo koordinačných zlúčenín je tiež dôležitá. Na riešenie úloh je nutné ovládať základné stechiometrické výpočty, ako aj výpočty s využitím rovnovážnych konštánt. V odporúčanej literatúre sú uvedené len niektoré tituly. Nie všetky poznatky sa tam dajú nájsť, ale v súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmou a treba využiť aj túto metódu získavania poznatkov.



Odporúčaná literatúra

J. Šima a kol.: *Anorganická chémia*, Nakladateľstvo STU, Bratislava, 2009.

M. Zikmund: *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*, SPN, Bratislava, 1995.

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

Súčasnú učebnicu chémie používané na gymnáziách.

Úloha 1 (8 b)

- 1.1 Pomocou teórie VSEPR (z anglického „valence shell electron pair repulsion“, t. j. teória odpudzovania valenčných elektrónových párov) odvoďte hybridizáciu a tvar nasledujúcich častíc:
- (a) H_3O^+
 - (b) H_2O
 - (c) OH^-
- 1.2 Uhol $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ v molekule H_2O je rovný približne $104,5^\circ$. Prečo je tento uhol menší než tetraedrický uhol $109,5^\circ$? Aký uhol $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ (väčší alebo menší ako $104,5^\circ$) očakávate pre kation H_3O^+ ? Zdôvodnite!
- 1.3 S akým maximálnym počtom molekúl vody môže interagovať každá z častíc H_3O^+ , H_2O a OH^- za vzniku vodíkových väzieb? V čom sa tieto agregáty od seba navzájom líšia?

Úloha 2 (10 b)

Kyslosť dažďa je spôsobená plynmi v atmosfére, ako sú napríklad CO_2 , NO_x a SO_2 . Plyny sa absorbujú vo vode a tento proces popisuje Henryho zákon, ktorý hovorí, že pri danej teplote je rozpustnosť plynu v kvapaline priamo úmerná parciálnemu tlaku plynu nad kvapalinou. Konštantou úmernosti je Henryho konštanta. Medzi najdôležitejšie z plynov spôsobujúcich kyslosť dažďa patrí oxid uhličitý. Oxid uhličitý sa pri rozpúšťaní vo vode mení na kyselinu uhličitú.

- 2.1 Napíšte rovnice hydrolýzy kyseliny uhličitej v stavových tvaroch a ku každej z nich uveďte vzťah pre rovnovážnu konštantu.
- 2.2 Po rozpustení vzorky ľadu sa vo vode nameralo pH 5,83. Vypočítajte obsah CO_2 v atmosfére v ppm pri atmosférickom tlaku, za predpokladu, že kyslosť spôsobil len rozpustený CO_2 a uvažujete hydrolýzu kyseliny uhličitej len do prvého stupňa.
- 2.3 Uveďte reakčný mechanizmus vzniku H_2SO_4 a HNO_3 v kyslom daždi z SO_2 a NO_2 .
- 2.4 Rovnicou vysvetlite poškodzovanie mramorových sôch kyslým dažďom.

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,46 \cdot 10^{-6}, \text{ Henryho konštanta } H(\text{CO}_2) = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

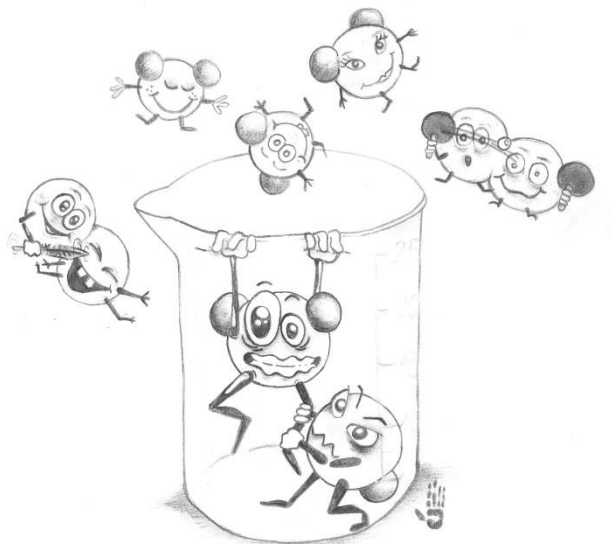
Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy z fyzikálnej chémie budú v 51. ročníku Chemickej olympiády zamerané na dve širšie oblasti: (1) fázové rovnováhy tuhá látka – kvapalina – para pre čistú látku a roztoky neprchavých látok (t. j. tzv. koligatívne vlastnosti), (2) termochémia a chemická rovnováha (aj so zahrnutím tuhých látok). Podobne ako v predchádzajúcom ročníku bude text študijného kola trochu dlhší, aby ste základné informácie nemuseli hľadať inde a tiež aby vás niektoré úlohy v ďalších kolách nezaskočili. V každom kole bude v zadaní aj niekoľko „konceptuálnych otázok“, zisťujúcich či ste daným témam dobre porozumeli. Niektoré budú zadávané aj v u nás zatiaľ menej používanej grafickej podobe.



Odporúčaná literatúra

1. LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie*, Alfa/SNTL Bratislava 1979.
2. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I a II*. STU Bratislava 1996.
3. ATKINS P. W. *Fyzikálna chémia*. Oxford/STU Bratislava 1999 (1. časť).
4. Učebné texty z fyzikálnej chémie na www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html alebo www.vscht.cz/eso.
5. Predchádzajúce ročníky chemickej olympiády v kategóriách A a F.
6. REGULI, J. *Fyzikálna chémia*. Texty pre účastníkov Letnej školy chemikov.
7. REGULI, J. *Riešené úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády*. PdF TU v Trnave 2014, 358 str.

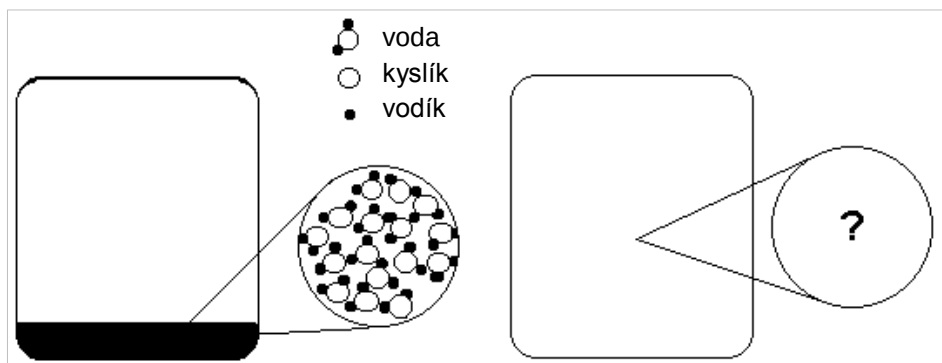
Vlastnosti roztokov, ktorých veľkosť závisí od počtu rozpustených častíc a nezávisí od druhu týchto častíc sa označujú ako koligatívne vlastnosti. Keďže rozpustenie látky znižuje tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom, najprv sa budeme venovať čistým rozpúšťadlám, aby sme si predstavili pojem nasýtená para.

Úloha 1 (6 bodov)

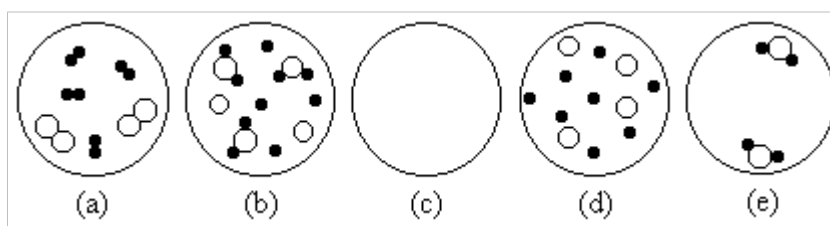
1.1 V laboratóriu máme v termostate nastavenom na 30 °C dve litrové zábrusové destilačné banky. Banky naplníme približne do polovice objemu kvapalinami. Do prvej banky nalejeme acetón [látku s normálnou teplotou varu (t. j. teplotou varu pri tlaku 101325 Pa) 56,3 °C], do druhej banky nalejeme vodu (ktorej teplotu varu určite poznáte). Banky uzavrieme zábrusom s trojcestným kohútom, odsajeme z nich vzduch a prepojíme ich s tlakomermi. Po chvíli sa v bankách ustáli tlak. V ktorej z baniek bude vyšší tlak? Ak do baniek pridáme (injekčnou striekačkou cez kohút) 100 ml príslušnej kvapaliny (acetónu, resp. vody) a znovu počkáme na ustálenie rovnováhy, bude v nich tlak vyšší – rovnaký – nižší ako bol pred doplnením? *(Zvoľte jednu možnosť a vysvetlite, prečo ste ju zvolili.)* Ako sa zmení tlak v bankách, keď zvýšime ich teplotu? Ak zvýšime teplotu na 100 °C, v banke s vodou bude tlak 101325 Pa. V banke s acetónom bude tlak vyšší – rovnaký – nižší? Paru, ktorá je v rovnováhe s jej kvapalinou, nazývame *nasýtená para*.

1.2 V miestnosti je tlak 101325 Pa a teplota 25 °C. Opäť si pripravíme banku s acetónom a banku s vodou (naplnené približne do polovice). Otvorené banky budeme zahrievať rovnakou rýchlosťou (t. j. za rovnaký čas im dodáme rovnaké množstvo tepla). Ktorá kvapalina bude vrieť skôr – acetón alebo voda? Ak budú už vrieť obe kvapaliny, akú hodnotu budú mať tlaky ich nasýtených pár? Čo je v bublinkách vo vriacich kvapalinách?

1.3 Kruh na ľavej strane predstavuje zväčšený pohľad na veľmi malú časť kvapalnej vody v uzavretej nádobe.



Ako bude zväčšený pohľad vyzerat' po odparení vody? Zvoľte príslušný obrázok.



Keďže tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom je nižší oproti tlaku nasýtenej pary čistého rozpúšťadla (v súlade s tým, čo tvrdí Raoultov zákon), pri teplote varu čistého rozpúšťadla ešte rozpúšťadlo v roztoku nebude vrieť. Zvýšenie teploty varu rozpúšťadla v roztoku využívala v minulosti *ebulioskopia* na stanovenie molárnej hmotnosti neprchavých neelektrolytov. Presnosť merania zvýšenia teploty varu rozpúšťadla v roztoku závisí od veľkosti ebullioskopickkej konštanty použitého rozpúšťadla. Z tohto hľadiska je voda zlé rozpúšťadlo, pretože v dôsledku veľmi vysokej molárnej výparnej entalpie ($\Delta_{\text{vap}}H_A^* = 40,60 \text{ kJ mol}^{-1}$) a nízkej molárnej hmotnosti ($M_A = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$) má jej ebullioskopická konštanta veľmi malú hodnotu. (V našich úlohách je rozpúšťadlo označované ako zložka A, rozpustená látka je B.)

1.4 Vypočítajte hodnotu ebullioskopickkej konštanty vody.

Výhodou vody je teda len to, že je najlacnejším a najzdravším rozpúšťadlom. Výhodou vody je tiež to, že po rozpustení vo vode mnohé látky disociujú a tým sa počet rozpustených častíc výrazne zväčšuje.

V minulosti, kým neboli známe jeho karcinogénne vlastnosti, mohol sa na ebullioskopické merania ako rozpúšťadlo používať aj benzén. Normálna teplota varu benzénu (pri tlaku 101325 Pa) je 80,1 °C. Jeho molárna výparná entalpia má hodnotu 32,266 kJ mol⁻¹ a molárna hmotnosť je $M_{\text{benzén}} = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$.

1.5 Vypočítajte ebullioskopickú konštantu benzénu. O koľko sa zvýšila teplota varu benzénu, keď sa v 300 g benzénu rozpustilo 1,500 g parafínu (o ktorom predpokladáme, že je to alkán C₂₀H₄₂ – a teda viete vypočítať jeho molárnu hmotnosť)?

1.6 Osmotický tlak, ďalšia z koligatívnych vlastností sa spája s pojmami hypotonický/izotonický/hypertonický roztok. Vodný roztok NaCl, izotonický s krvnou plazmou, má koncentráciu $c_{\text{NaCl}} = 0,155 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte osmotický tlak krvi pri telesnej teplote 37 °C.

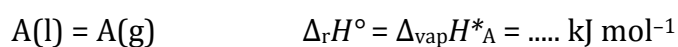
Druhá skupina úloh sa bude venovať chemickej rovnováhe. V úlohách využijete poznatky z termochémie (výpočet štandardných reakčných entalpií z tabelovaných hodnôt štandardných tvorných alebo spaľovacích entalpií). Jednou z najvýznamnejších termodynamických veličín je Gibbsova energia (definovaná vzťahom $G = H - TS$), pretože je jedným z termodynamických potenciálov, t. j. veličín, ktoré nám hovoria o tom, ktorým smerom samovoľne prebiehajú chemické reakcie. V rovnováhe má Gibbsova energia minimálnu hodnotu a reakčná Gibbsova energia (zmena Gibbsovej energie pri priebehu reakcie v rozsahu 1 mól) sa rovná nule. Štandardná reakčná Gibbsova energia je prepojená s rovnovážnou konštantou reakcie vzťahom $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$.

Hodnoty štandardných veličín závisia od voľby štandardného stavu. Pojmu štandardný stav sa netreba báť, aj keď sa na strednej škole nepreberá. Štandardný stav si fyzikálni chemici volia väčšinou tak, aby jeho podmienky boli čo najbežnejšie, najprirodzenejšie. Aktivita látky, ktorá je v štandardnom stave, sa rovná 1.

Čisté látky sú vždy vo svojom štandardnom stave. Preto sa čisté látky (v tuhom alebo kvapalnom skupenstve) vo vyjadrení rovnovážnych konštánt nevyskytujú (jednotku tam netreba písať).

Pre látky v plynnom skupenstve sa aktivita rovná podielu tlaku danej látky a štandardného tlaku. Za štandardný tlak najčastejšie volila hodnota „normálneho tlaku“ 101 325 Pa [kedysi táto hodnota predstavovala 1 atm (fyzikálnu atmosféru)], dnes sa častejšie volí tlak 100 000 Pa [v krajinách, kde to nie je normou zakázané, (ako na Slovensku) je to 1 bar].

Poznatky o chemickej rovnováhe sa dajú aplikovať aj na fázové rovnováhy. Pri rovnováhe medzi kvapalinou a jej parou v jednozložkovej sústave síce ide (podľa obvyklého delenia) o fyzikálnu rovnováhu, tento dej si ale môžeme zapísať aj termochemickou rovnicou



Vidíme, že štandardnou entalpiou tejto „reakcie“ je molárna výparná entalpia danej látky. Ide samozrejme o endotermickú reakciu (v smere zľava doprava). Jej rovnovážna konštanta má tvar

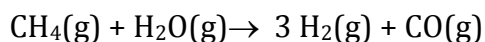
$$K_p = \prod a_i^{v_i} = \frac{a_{A(g)}}{a_{A(l)}} = \frac{p_A}{p^\circ}$$

Aktivita čistej kvapaliny sa rovná jednej, aktivita pary je daná ako podiel jej tlaku p_A a zvoleného štandardného tlaku p° . Tlak p_A je rovnovážny tlak pary látky A, t. j. je to jej „tlak nasýtenej pary“.

Pokiaľ je tlak nasýtenej pary nižší ako štandardný tlak, je $K_p < 1$, t. j. v uzavretej jednozložkovej sústave prevláda kvapalná fáza. Ak sa (zvýšením teploty) tlak nasýtenej pary vyrovná štandardnému tlaku, je $K_p = 1$. Cez rovnicu $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K$ vidíme, že vtedy je $\Delta_r G^\circ = 0$. Ak nádobu s kvapalinou otvoríme, kvapalina bude vrieť (ak sa atmosférický tlak bude rovnať štandardnému tlaku). A nakoniec: ak je (pri ešte vyššej teplote) $p_A > p^\circ$, je $K_p > 1$. Z otvorenej nádoby vtedy už všetka kvapalina vyvrela (odparila sa). [Prepojenie fázovej a chemickej rovnováhy tu nie je uvedené bezdôvodne, ale preto, že v učebniciach sa s ním nestretnete a neskôr ho využijete.]

Úloha 2 (3 body)

Vodík sa dá priemyselne vyrobiť pôsobením horúcej vodnej pary na metán



2.1 Pomocou hodnôt štandardných tvorných entalpií a štandardných entropií, uvedených v tabuľke, vypočítajte pre túto reakciu hodnotu $\Delta_r G^\circ$ a hodnotu rovnovážnej konštanty K_p pre 298 K.

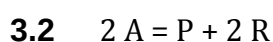
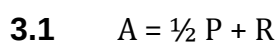
látka	$\Delta_f H^\circ (298) / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ (298) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4 (\text{g})$	-74,4	186,3
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-241,8	188,8
$\text{H}_2 (\text{g})$		130,7
$\text{CO} (\text{g})$	-110,5	197,7

2.2 Ako sa bude meniť rovnovážna konštanta v závislosti od teploty?

Úloha 3 (3 body)

V rovnovážnej sústave s objemom 1 liter je 1 mól reaktanta A, 0,5 mólu produktu P a 1 mól produktu R.

Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$, ak priebeh reakcie opíšeme rovnicou



3.3 Aké bude zloženie rovnovážnej sústavy, v ktorej pri konštantnej teplote v nádobe s objemom 1 liter prebieha chemická reakcia opísaná rovnicou $\text{A} = \text{P} + \text{R}$, ak východisková sústava obsahovala 2 móly látky A? Rovnovážna konštanta má hodnotu $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,5$.

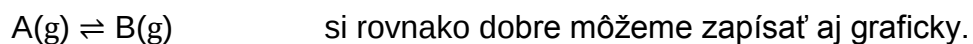
Úloha 4 (2 body)

Rovnovážny disociačný tlak pary NH_4HS má pri 25,2 °C hodnotu 66,8 kPa.

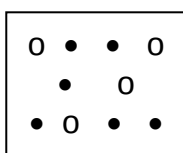
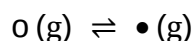
Vypočítajte, aké budú parciálne tlaky amoniaku a sírovodíka po ustálení rovnováhy $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ pri 25,2 °C ak bol na začiatku v sústave popri tuhom NH_4HS prítomný aj amoniak pri tlaku 25,0 kPa. Plynné zložky považujte za stavovo ideálne.

Úloha 5 (3 body)

Bežne sme zvyknutí na zápis rovnice chemickej reakcie písomne (najčastejšie vzorcami látok a značkami prvkov). Reakciu opísanú rovnicou

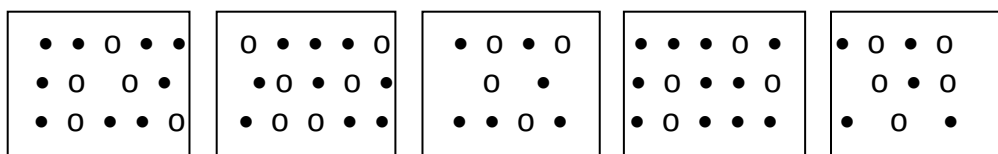


Obrázok 1 ukazuje rozloženie častíc v rovnováhe, ktorá nastala pri exotermickej reakcii (v smere zľava doprava)



Obr. 1

Novú situáciu rovnováhy znázorňuje niektorý z nasledovných obrázkov.



A

B

C

D

E

1. Čo by sa stalo, ak by sme do sústavy pridali niekoľko • ? Ktorý z obrázkov A – E ukazuje novú situáciu rovnováhy? Označte správny obrázok a svoju odpoveď zdôvodnite.
2. Ktorý z obrázkov A – E ukazuje novú situáciu v rovnováhe, ak sme v pôvodnej sústave (obr. 1) zvýšili teplotu? Označte obrázok, ktorý je podľa Vás správny a svoju odpoveď zdôvodnite.
3. Ktorý z obrázkov najlepšie ukazuje novú rovnovážnu situáciu v sústave, ak by sme v pôvodnej sústave pridaním inertného plynu zvýšili tlak? Svoju odpoveď vysvetlite.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Domáce kolo

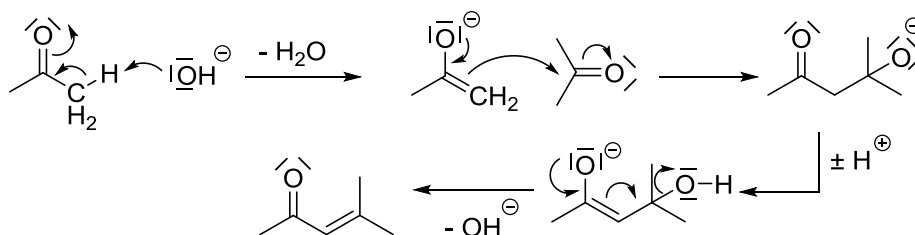
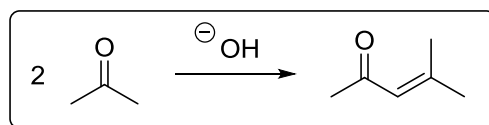
Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov

Úvod

Tradičné okruhy, ktoré by ste mali ovládať v tomto ročníku olympiády sú vlastnosti a reaktivita karbonylových zlúčenín a derivátov karboxylových kyselín – kondenzácie (aldolová, Claisenova,... a. i.), oxidácie a redukcie, nukleofilné substitúcie či reakcie s organokovovými zlúčeninami. Mali by ste poznať aj prípravu a reaktivitu nenasýtených zlúčenín – najmä aromatických, elektrofilné substitúcie na aromátoch a transformácie funkčných skupín. Pri dôkaze štruktúry novopripravených zlúčenín budete využívať tak dôkazové reakcie jednotlivých typov organických zlúčenín, ako aj jednoduché IČ a NMR spektrá. Budete uvažovať aj o možnostiach vzniku izomérov – konštitučných aj stereoizomérov, ako aj o názvosloví organických zlúčenín, vrátane chirálnych.

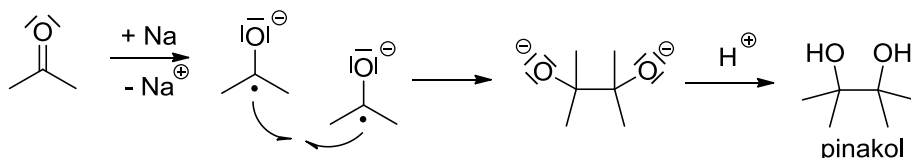
Okrem tohto obsahu, ktorý už „ostrieľaní“ olympionici určite poznajú, pridáme dve témy, ku ktorým si odporúčame prečítať najmä nasledovný krátky úvod: Mechanizmy organických reakcií a jednoelektrónové redukcie. Reakčný mechanizmus je sekvencia krokov, ktorými prebieha chemická reakcia. V organickej chémii ho obvykle zakresľujeme tak, že si nakreslíme elektrónové štruktúrne vzorce reaktantov a následne šípkami zaznačíme smer toku elektrónov. Šípka značí presun dvojice elektrónov (väzby alebo voľného elektrónového páru). Na mieste, z ktorého šípka vychádza, zaniká väzba, alebo voľný elektrónový pár a na mieste kam šípka smeruje naopak vzniká väzba alebo voľný elektrónový pár. Najlepšie sa to ukáže na príklade mechanizmu bázyckej katalyzovanej aldolovej kondenzácie:



Pri písaní mechanizmov dbajte na tieto rady:

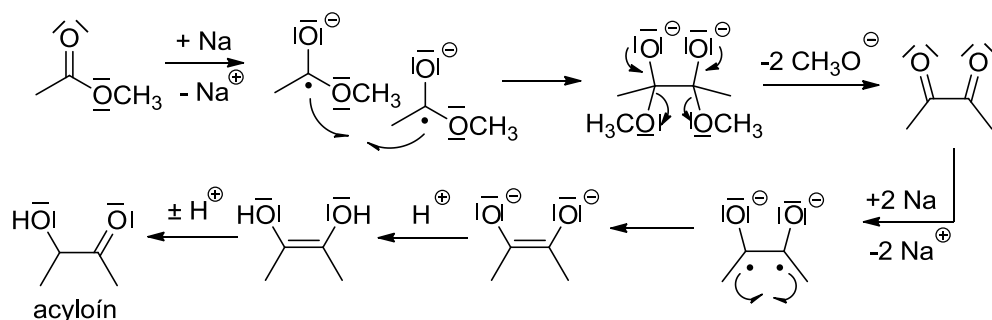
- Dajte pozor na maximálnu väzbovosť u atómov ako je C, N, O (žiadny päťväzbový uhlík a podobne).
- Šípky značia prenos dvojice elektrónov, neznačia migráciu atómu!
- Elektróny sa zvyčajne „hýbu“ od atómu s negatívnym nábojom smerom k pozitívnemu náboju.
- Migráciu protónu môžete zaznačiť do schémy ako $\pm \text{H}^+$ (napríklad pri tautomerizácii).

Počas svojej chemickej kariéry ste sa už stretli s dvojelektrónovými redukciami: napríklad redukcia aldehydu pomocou LiAlH_4 – pri redukcii sa prenáša H spolu s dvojicou elektrónov. Pri jedoelektrónových redukciách dochádza len k prenosu jedného elektrónu naraz – vznikajú tak radikály. V mechanizmoch sa prenos jedného elektrónu značí polovičnou šípkou. Ak nemajú možnosť inej reakcie, vzniknuté radikály rady dimerizujú – aby sa tak zbavili nespáreného elektrónu. Príkladom takýchto redukcií je napríklad tvorba pinakolu.

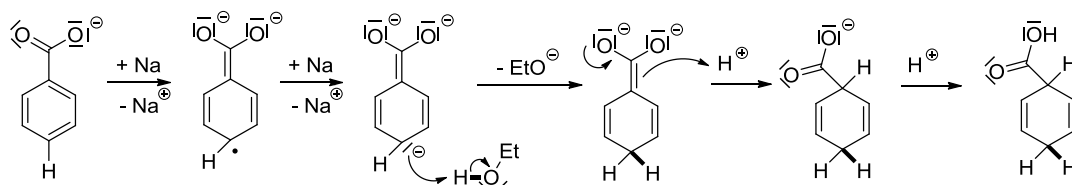


Ako redukčné činidlo bol v tomto prípade použitý sodík. Alkalické kovy sú vo všeobecnosti veľmi časté reagenty pri jedoelektrónových redukciách – pre ich vysoké redukčné potenciály a vďaka tomu, že po odovzdaní jedného elektrónu tvoria stabilné katióny. Nespárené elektróny sa označujú bodkou. Rozpúšťadlo, v ktorom sa celá reakcia uskutočňuje, musí byť aprotické a kov ho nesmie redukovať – napríklad hexán, alebo benzén – inak by došlo k solvolyze kovu (napr. zo sodíka by vo vode

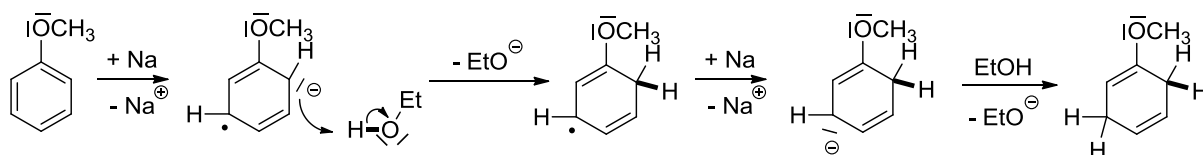
vznikol hydroxid sodný). Produkty dimerizácie takýchto redukcí nám umožňujú syntézu inak ťažko dostupných 1,2-funkcionalizovaných zlúčenín. Iným podobným príkladom je acyloínová kondenzácia:



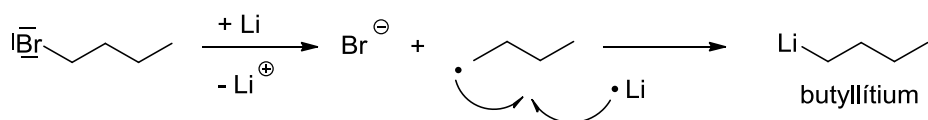
Sodík je dostatočne silné redukčné činidlo, aby redukovalo aj deriváty benzénu. Takáto reakcia sa robí v kvapalnom amoniaku s prídavkom malého množstva alkoholu (napr. etanolu, alebo t-butyl alkoholu) – redukcia aromatickej zlúčeniny je rýchlejšia než reakcia sodíka s alkoholom. Alkohol slúži ako zdroj protónov:



Ak je benzén substituovaný elektrón-akceptornou skupinou (napríklad $-\text{COOH}$), dochádza k redukcii v polohách 1,4 – pretože prechodne vznikajúci anión je stabilizovaný elektrón-akceptorným substituentom (viď schému). Karboxylátový dianión je v reakčných podmienkach stabilný – na jeho rozloženie musíme na konci reakcie pridať kyselinu. Naopak, ak je substituent na benzéne elektrón-donorný, dochádza k redukcii v polohách 2,5:



Posledná jednoelektrónová redukcia, ktorej sa budete v tomto roku olympiády venovať, je priama tvorba organolítových zlúčenín z halogenderivátov – reakcia, s ktorou ste sa už asi stretli. Jej skutočný mechanizmus spočíva v postupnej redukcii alkylhalogenidu cez štádium radikálu:



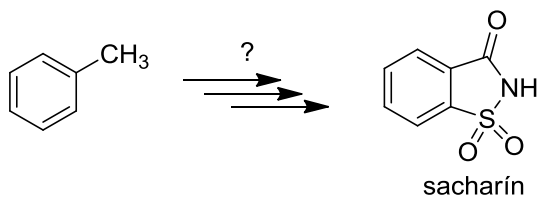
Odporúčaná literatúra:

1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. P. Hrnčiar: Organická chémie, SPN Bratislava, 1990.
3. J. Kováč, Š. Kováč, L. Fišera, A. Krutošíková: Organická chémie 1 a 2, Alfa Bratislava, 1992.
4. P. Zahradník, M. Kollárová: Prehľad chémie 2., SPN Bratislava, 2002.
5. P. Elečko a kol.: Laboratórne cvičenie z organickej chémie, UK Bratislava, str. 69-118, 1999.
6. John McMurry: Organická chemie (český preklad), VUTIUM, 2007.
7. V. Milata, P. Segľa: Vybrané metódy molekulovej spektroskopie, STU Bratislava 2007.
8. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: Názvoslovie organických zlúčenín, SPN Bratislava, 2004.
9. Pozri: <http://www.schems.sk> – Pedagogika. Názvoslovie. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, PRIF UK Bratislava 2002. Pozri aj www.iuventa.sk 43.-48. ročník CHO – súťažné úlohy a riešenia.
10. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.



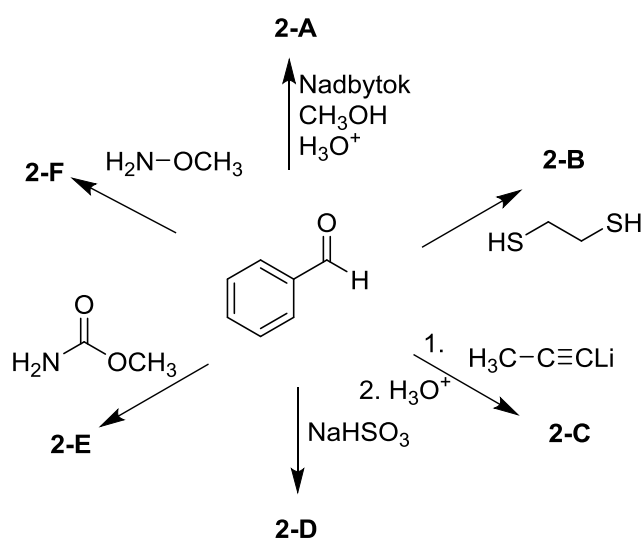
Úloha 1 (8 pb)

Navrhните prípravu sacharínu, najpoužívaniejšieho umelého sladidla, z toluénu.



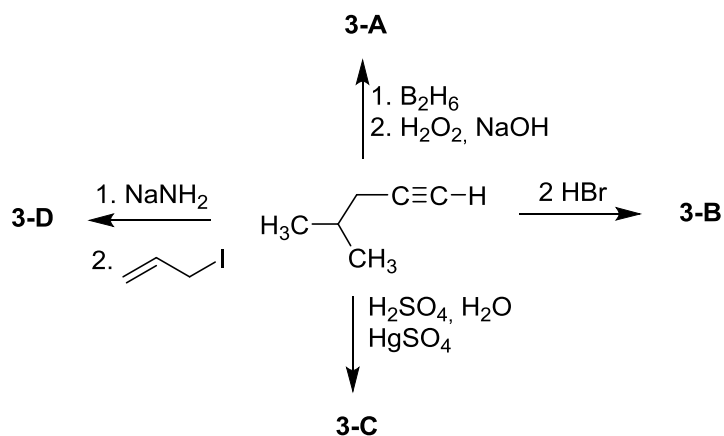
Úloha 2 (12 b)

Aldehydy ochotne reagujú s celou paletou nukleofilných činidiel. Napíšte produkty 2-A – 2-F.



Úloha 3 (8 pb)

Alkíny sú užitočné východiskové látky v organickej syntéze. Doplňte produkty 3-A – 3-D reakcií 5-metylpent-1-ínu s činidlami uvedenými v schéme. Všetky produkty tiež pomenujte.

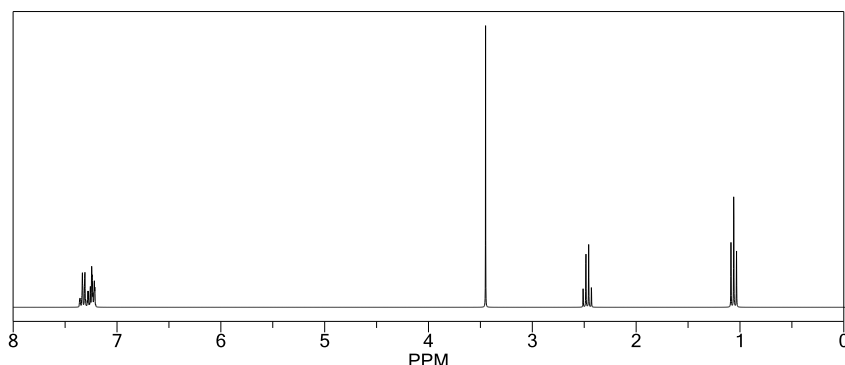


Úloha 4 (12 pb)

Zlúčeniny **4-A** a **4-B** sú izoméry sumárneho vzorca $C_{10}H_{12}O$. V IČ spektre každej zlúčeniny je silný pás pri 1710 cm^{-1} . NMR spektrá sú vyobrazené nižšie. Navrhните štruktúry zlúčenín **4-A** a **4-B** a priradíte signály v NMR spektrách.

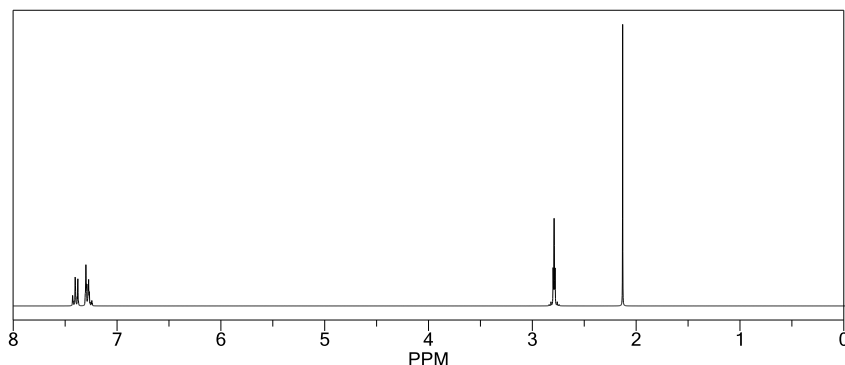
Spektrum 4-A

^1H NMR δ : 1,06 (t, 3H); 2,47 (q, 2H); 3,45 (s, 2H), 7,23-7,33 (m, 5H).



Spektrum 4-B

^1H NMR δ : 2,13 (s, 3H); 2,78 (t, 2H); 2,80 (t, 2H), 7,27-7,40 (m, 5H). Poznámka: v spektre splývajú signály pri 2,78 a 2,80 ppm.



Úloha 5 (10 pb)

V semenách tropického ovocia našli vedci neznámu aminokyselinu **5-A** so sumárnym vzorcom $C_7H_{11}NO_2$. Po jej hydrogenácii na Pt-katalyzátore sa však získala známa aminokyselina (kyselina 2-amino-4-metylhexánová). Aminokyselina **5-A** má v IČ spektre tieto charakteristické signály: 1600, široký pás 2000-2900, 3300 cm^{-1} . Nakreslite štruktúrny vzorec neznámej aminokyseliny **5-A** ako aj spomínanú reakciu jej hydrogenácie. Priradíte IČ signály.

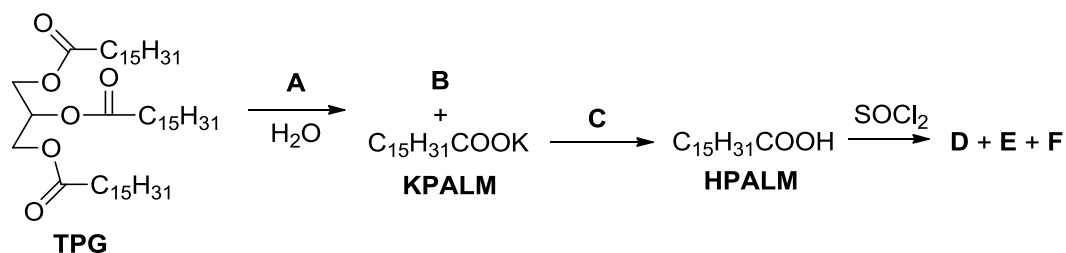
Zlúčenina **5-A** má dve stereogénne centrá. Nakreslite štruktúry všetkých stereoizomérov.

Úloha 6 (12 pb)

Pri elektrofilných substitúciách na monosubstituovaných derivátoch benzénu závisí poloha substitúcie najmä od vlastností substituenta. Pomocou ^1H NMR spektroskopie možno spoľahlivo určiť, aký derivát sa získava. Napríklad, pri reakcii chlórbenzénu so zmesou HNO_3 a H_2SO_4 sa ako hlavný produkt izoluje zlúčenina **6-A**. Zlúčenina **6-A** má nasledujúce ^1H NMR spektrum: 8,29 (d, 2H); 7,71 (d, 2H). Ak však reaguje trichlórmetylbenzén, získa sa produkt **6-B**, ktorý má v ^1H NMR tieto signály 8,77 (s, 1H); 8,22 (d, 1H); 8,10 (d, 1H); 7,54 (t, 1H). Určte štruktúry produktov **6-A** a **6-B**, napíšte chemické reakcie a priradte signály jednotlivým vodíkom v molekulách.

Úloha 7 (40 b)

S derivátmi karboxylových kyselín sa stretávame každý deň. Estery a amidy sú stavebné jednotky živej hmoty – v podobe tukov a bielkovín. V tomto kole sa bližšie prizrieme na ich vlastnosti, reaktivitu a metodiku ich výroby.



7-1 V reakčnej schéme je uvedená sekvencia vychádzajúca z tripalmitoyl glycerolu – významnej zložky bravčového loja. Doplňte reagenty **A** a **C** a produkty **B**, **D**, **E**, **F**. Viete, že produkty **E** a **F** unikajú z reakčnej zmesi v plynnom skupenstve.

7-2 Navrhните, aké iné reagenty by ste mohli použiť namiesto chloridu tionylu v poslednom kroku (aspoň dva).

7-3 Látka **G** vzniká reakciou látok **KPALM** a **D**. Viete, že obsahuje len prvky C, H a O. Pomocou elementárnej analýzy sa zistilo, že obsahuje 77,73 % C a 12,55 % H (hmotnostných percent). Navrhните štruktúru látky **G**. Ako by ste syntetizovali látku **G** priamo z látky **HPALM**?

7-4 Metylester kyseliny palmitovej je jednou z látok, ktoré sa vyskytujú v takzvanom biodieseli (MERO). Navrhните, ako by ste ho pripravili v jednom kroku z látky: 1) **KPALM**; 2) **HPALM**; 3) **D**.

7-5 Navrhните mechanizmus syntézy metyl esteru kyseliny palmitovej z kyseliny palmitovej **HPALM**.

Reálne triacylglyceroly väčšinou neobsahujú rovnaké mastné kyseliny. Tri najčastejšie sa vyskytujúce mastné kyseliny v prírode sú palmitová – hexadekánová kyselina (C_{16}), steárová – oktadekánová kyselina (C_{18}) a olejová – (Z)-oktadec-9-énová kyselina (C_{18}).

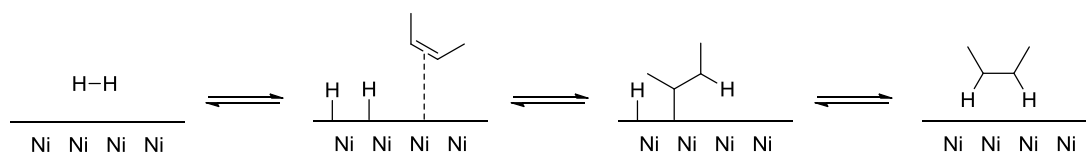
7-6 Navrhните všetky možné triacylglyceroly, ktoré obsahujú len kyselinu palmitovú a steárovú (môžu obsahovať niektorú z nich aj viackrát).

7-7 Sú niektoré z triacylglycerolov z úlohy f) chirálne? Ak áno, tak ich vypíšte.

7-8 E- izomér olejovej kyseliny sa volá elaidová kyselina. Zatiaľ čo elaidová kyselina je za laboratórnych podmienok tuhá, olejová kyselina je kvapalná. Vysvetlite, ako je to možné.

7-9 Metylester palmitovej kyseliny z úlohy d) je kvapalný, zatiaľ čo palmitová kyselina je za laboratórnych podmienok tuhá. Vysvetlite, ako je to možné.

Hydrogenáciou oleja, ktorý obsahuje veľa kyseliny olejovej môžeme vyrobiť tuhý tuk. Toto sa nazýva stužovanie olejov. V priemysle sa obvykle ako katalyzátor pre túto reakciu používa nikel, alebo oxidy medi. Predpokladaný mechanizmus hydrogenácie je na nasledovnom obrázku:



Na povrch katalyzátora sa najprv adsorbuje vodík. Následne dochádza k priblíženiu alkénu (π -elektróny alkénu interagujú s kovom), π -väzba alkénu sa rozpadá a alkén tvorí jednu σ -väzbu s kovom a jednu s vodíkom. Nakoniec sa tvorí druhá σ -väzba C-H a vzniknutý alkán sa vzdáva od katalyzátora. Všetky tieto kroky sú vratné.

7-10 Aké iné katalyzátory, ktoré by boli vhodné pre katalytickú hydrogenáciu alkénov ešte poznáte? (vymenujte aspoň dva).

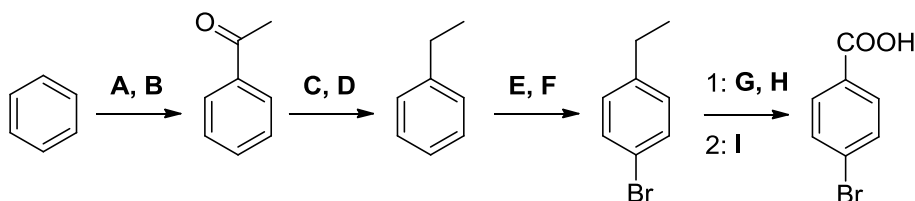
7-11 Hydrogenovali sme kyselinu olejovú na steárovú pri tlaku vodíka 1 atm a 120 °C na niklovom katalyzátore. Keď sme reakciu ukončili, v reakčnej zmesi bolo okrem kyseliny steárovej aj značné množstvo kyseliny elaidovej. Vysvetlite, ako je to možné. Keď sme zmenili podmienky reakcie na 0,1 atm vodíka (celkový tlak bol 1 atm, zbytok atmosféry tvoril inertný dusík) pri 180 °C na niklovom katalyzátore, ani po veľmi dlhom čase sme nepozorovali vznik takmer žiadnej kyseliny steárovej. Naopak, skoro výlučne sme pozorovali vznik látky **LPP** so sumárnym vzorcom $C_{18}H_{33}O_2$. Rovnaký sumárny vzorec majú aj kyseliny olejová a elaidová, NMR však ukázalo, že produkt **LPP** sa od nich líši. IČ spektroskopcia ukázala, že látka **LPP** obsahuje dvojitú väzbu aj $-COOH$ skupinu. Absorpcia dvojitej väzby v látke **LPP** bola však posunutá k menším vlnočtom oproti dvojitej väzbe v kyseline olejovej. Navrhnete štruktúru látky **LPP**. Vysvetlite akým mechanizmom táto látka vznikla a prečo už nedochádza k jej premene ani po dlhšom reakčnom čase pri daných reakčných podmienkach.

7-12 Pri akom vlnočte približne absorbuje dvojitá väzba, $-CO-$ zoskupenie a $O-H$ väzba v IČ spektre kyseliny olejovej? Akou spektrálnou metódou by ste od seba odlíšili kyselinu olejovú a elaidovú?

7-13 Stupeň nenasýtenia olejov sa dá stanoviť titráciou roztokom jódu (jódomové číslo). Produkt po reakcii I) (obsahujúci len kyselinu elaidovú a steárovú) sme titrovali 0,2 molárnym roztokom jódu v etanole. Spotreba roztoku bola 3,1 ml na 1,0 g produktu. Aký je produkt reakcie kyseliny elaidovej a jódu? Koľko hmotnostných percent kyseliny elaidovej obsahoval produkt?

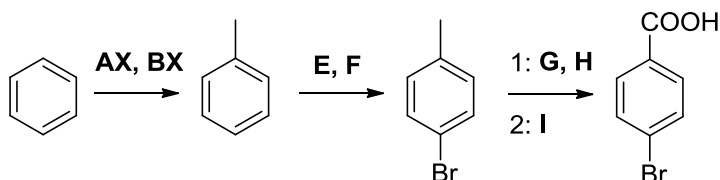
Úloha 8 (38 pb)

Pri syntéze často existujú paralelné cesty, ktorými sa dá dopracovať k produktu. Vybrať si tú správnu niekedy nie je jednoduché – niekedy sa rozhodujeme len podľa toho, či máme dané chemikálie na sklade, inokedy sa produkt ľahšie čistí od nečistôt, či pri syntéze nevznikajú nežiaduce produkty.

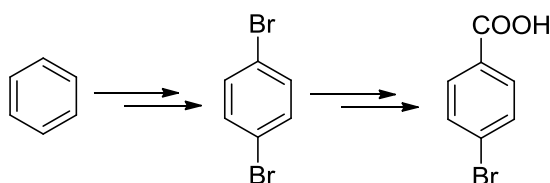


8-1. Doplňte reagenty **A** až **H**.

8-2 Chemik Emil pozoroval, že ak bromáciu (tretí krok) robil na silnom augustovom slniečku, okrem žiadaného p-etylbrómbenzénu získal aj nežiaduci produkt **SLN**. Navrhnite jeho štruktúru.

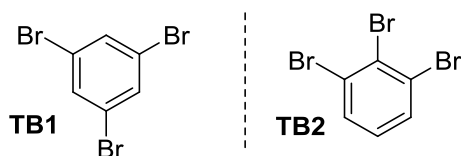


8-3 Chemik Fero si myslel, že dokáže zjednodušiť Emilovu syntézu. Na jeho nemilé prekvapenie však v prvom kroku (reagenty **AX, BX**) okrem kýženého toluénu získal vo veľkej koncentrácii ďalšie dva produkty a v menšej koncentrácii rad ďalších produktov. Navrhnite štruktúru dvoch majoritných vedľajších produktov v tejto reakcii. Vysvetlite, prečo v Emilovej syntéze (prvý krok, reagenty **A, B**) nedochádzalo k podobnému javu.



8-4 Chemička Gabriela navrhla alternatívnu syntézu, kde ako medziprodukt figuroval p-dibrómbenzén. Navrhnite celú reakčnú sekvenciu, kde vychádzajúc z benzénu budete mať ako medziprodukt p-dibrómbenzén.

8-5 Navrhnite, ako by ste modifikáciou Emilovej syntézy vedeli získať z benzénu m-brómbenzoovú kyselinu.



V syntéze sa niekedy vyplatí aj pridať funkčné skupiny, ktoré potom z molekuly odstránime. Príkladom takejto stratégie je použitie diazóniových solí v organickej syntéze – Sandmeyerova reakcia nám umožňuje transformáciu diazónia na iné

funkčné skupiny, redukcia fosfornou kyselinou zasa nahrádza diazónium vodíkom (tzv. defunkcionalizácia).

8-6 Symetrické tribrómbenzény **TB1** a **TB2** sa nedajú vyrobiť z benzénu priamou bromáciou. Navrhnite, ako by ste ich z anilínu syntetizovali využitím diazóniovej chémie. Pomôcka: V prípade **TB2** možno s výhodou použiť ako medziprodukt syntézy p-nitroanilín.

Úloha 9 (10 pb)

Ibuprofen – kyselina 2-(4-izobutylfenyl)propánová sa používa ako protizápalové liečivo.

9-1 Napíšte štruktúrne vzorce oboch enantiomérov.

9-2 Navrhnite syntézu ibuprofenu, ak máte k dispozícii benzén, chlorid kyseliny 2-metylpropánovej, acetylchlorid, oxid uhličitý a všetky potrebné anorganické činidlá.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Domáce kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

ÚVOD

V tomto roku sa v biochemickej časti chemickej olympiády zameriame na enzýmy, ich vlastnosti a možnosti stanovenia ich aktivity.

Enzýmy sú bielkoviny, ktoré majú schopnosť katalyzovať (akcelerovať, urýchľovať) chemické reakcie prebiehajúce v živých systémoch, ale pri dodržaní správnych podmienok si svoju aktivitu zachovávajú aj v podmienkach in vitro. V enzýmom katalyzovaných reakciách stoja na začiatku procesu molekuly, ktoré voláme **substráty**, a ktoré enzým premieňa na iné molekuly nazývané **produkty**.

Ako všetky katalyzátory aj enzýmy pracujú na princípe znižovania aktivačnej energie reakcie čím dramaticky urýchľujú jej priebeh. Väčšina rýchlostí enzýmových reakcií je asi $10^6 - 10^8$ krát vyššia v porovnaní s rýchlosťami nekatalyzovaných reakcií. V priebehu reakcií sa konformácia enzýmov môže meniť, ale na začiatku a po skončení reakcie je štruktúra enzýmu nezmenená. Súčasne platí, že enzýmy nemenia ani rovnováhu reakcií, ktoré katalyzujú. Od iných katalyzátorov sa však líšia tým, že sú omnoho viac špecifické, t. j. jeden enzým katalyzuje premenu jedného substrátu (alebo skupiny podobných substrátov). Je známe, že enzýmy v organizmoch katalyzujú približne 4000 biochemických reakcií.

Aktivita enzýmu (teda schopnosť premieňať substrát na produkt) môže byť ovplyvnená prítomnosťou niektorých molekúl alebo iónov. **Inhibitory** sú molekuly znižujúce aktivitu enzýmu, zatiaľ čo **aktivátory** sú molekuly, ktoré aktivitu enzýmu zvyšujú. Mnohé drogy a jedy sú inhibitory enzýmov. Aktivita enzýmu je taktiež ovplyvnená teplotou, pH prostredia a koncentráciou substrátu.

Niektoré enzýmy sú komerčne využívané, napr. pri syntéze antibiotík, ale tiež pri výrobe glukózových sirupov z kukuričného škrobu, pri výrobe pracích práškov atď.

Pre úspešné zvládnutie úloh je potrebné naštudovať nasledujúce oblasti: všeobecné vlastnosti enzýmov, aktivita a špecifická aktivita enzýmov, rýchlosť enzýmovej reakcie a kinetické parametre, spôsoby inhibície enzýmových reakcií – kompetitívna, nekompetitívna, alosterická inhibícia. Potrebné bude zvládnuť aj základy spektrofotometrie.

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.

Harperova biochemie, 4. české vydanie, Robert K. Murray a kolektív, Vydavateľstvo: H & H, 2002.

Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002.

Kmeťová J., Skoršepa M., Vydrová M.: *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Vydavateľstvo Matice slovenskej, Martin, 2011.

Voet D., Voet. J.G.: *Biochemistry*, 4th Edition, Wiley, 2011.

Úloha 1 (2 body)

Rozhodnite, ktoré z nasledujúcich tvrdení sú pravdivé (P), a ktoré nepravdivé (N).

- a) Bez enzýmov by prakticky neprebiehali biochemické reakcie.
- b) Enzým pôsobí celým povrchom svojej makromolekuly a preto je špecifický.
- c) Enzým biochemické procesy urýchľuje, ale nereguluje.
- d) Inhibícia enzýmov môže byť reverzibilná alebo nevratná.
- e) Rýchlosť enzýmovej reakcie sa už nebude zvyšovať ak teplota reakcie dosiahne denaturačnú teplotu enzýmu.
- f) Kompetitívna inhibícia enzýmovej reakcie sa dá odstrániť zvýšením koncentrácie substrátu.
- g) Alosterické centrum enzýmu je miesto kde sa môže naviazať len inhibítor, ale nie aktivátor.
- h) Aktivácia enzýmov je spôsobená kationmi ťažkých kovov.

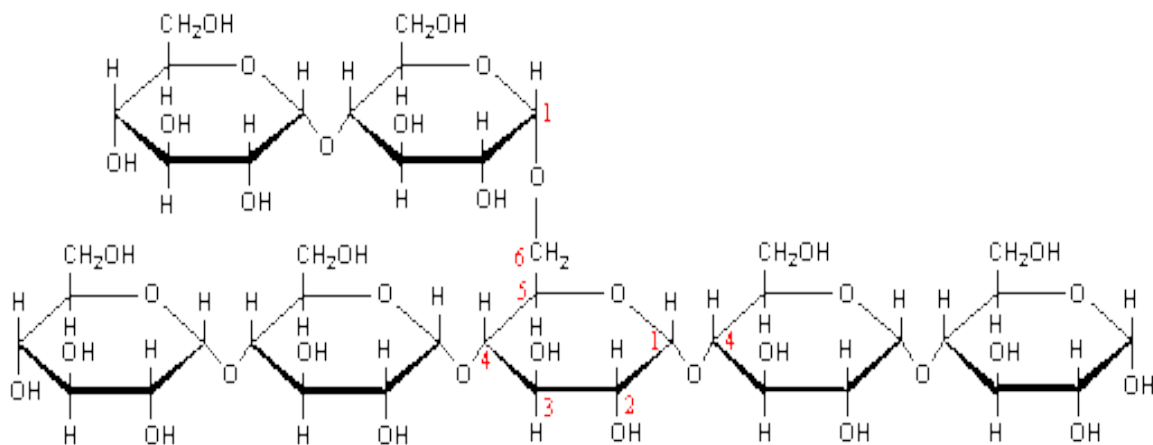
Úloha 2 (2 body)

Priradte ku enzýmu reakciu, ktorú katalyzuje.

- | | |
|-------------------------|---|
| a) α -amyláza | A) premena pyrohroznanu na mliečnan |
| b) izomeráza | B) prenos $-\text{NH}_2$ skupiny pri transaminácii |
| c) transferáza | C) štiepenie peptidovej väzby |
| d) ligáza | D) premena glukóza-6-P na fruktóza-6-P |
| e) laktát dehydrogenáza | E) štiepenie α -glykozidových väzieb škrobu |
| f) lyáza | F) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{ATP}} \text{HOOC} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ |
| g) hydroláza | G) štiepenie esterovej väzby acylglycerolu |
| h) lipáza | H) dekarboxylácia glycínu |

Úloha 3 (4 body)

α -glukozidáza je jedným z enzýmov, ktoré človeku ale aj iným živočíchom umožňujú využívať energiu uloženú v zásobnom polysacharide glykogéne. Tento enzým pôsobí na glykogén tak, že na jeho neredukujúcom konci štiepi α -1,4-glykozidovú väzbu (Obrázok 1).



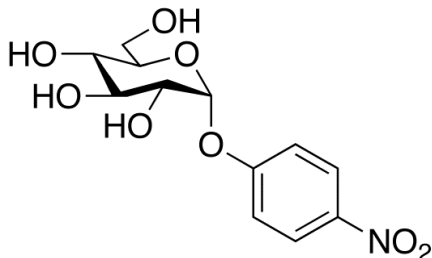
Obrázok 1: Schéma štruktúry glykogénu.

- a) Na štruktúre uvedenej na Obrázku 1 vyznačte väzbu, ktorá bude pôsobením α -glukozidázy štiepená ako prvá.

Pre katalytické pôsobenie tohto enzýmu je nevyhnutná prítomnosť vody.

- b) Do ktorej triedy enzýmov α -glukozidáza patrí?

V laboratórnych podmienkach bola aktivita tohto enzýmu izolovaného zo svalu potkana sledovaná pomocou syntetického substrátu p-nitrofenyl- α -D-glukopyranozid (PNPG, pozri Obrázok 2), ktorý je účinkom tohto enzýmu rozkladaný pričom sa uvoľní p-nitrofenol.



Obrázok 2: Štruktúra p-nitrofenyl- α -D-glukopyranozidu

Uvoľnený p-nitrofenol je v alkalickom roztoku žltý a meranie absorbancie pri 400 nm bolo použité na sledovanie priebehu reakcie. Pri podmienkach experimentu platil Lambert-Beerov zákon. Na meranie bol použitý roztok PNPG s koncentráciou 3 mmol.dm⁻³, z ktorého boli na sledovanie účinku koncentrácie substrátu na počiatočnú rýchlosť reakcie odoberané objemy uvedené v tabuľke.

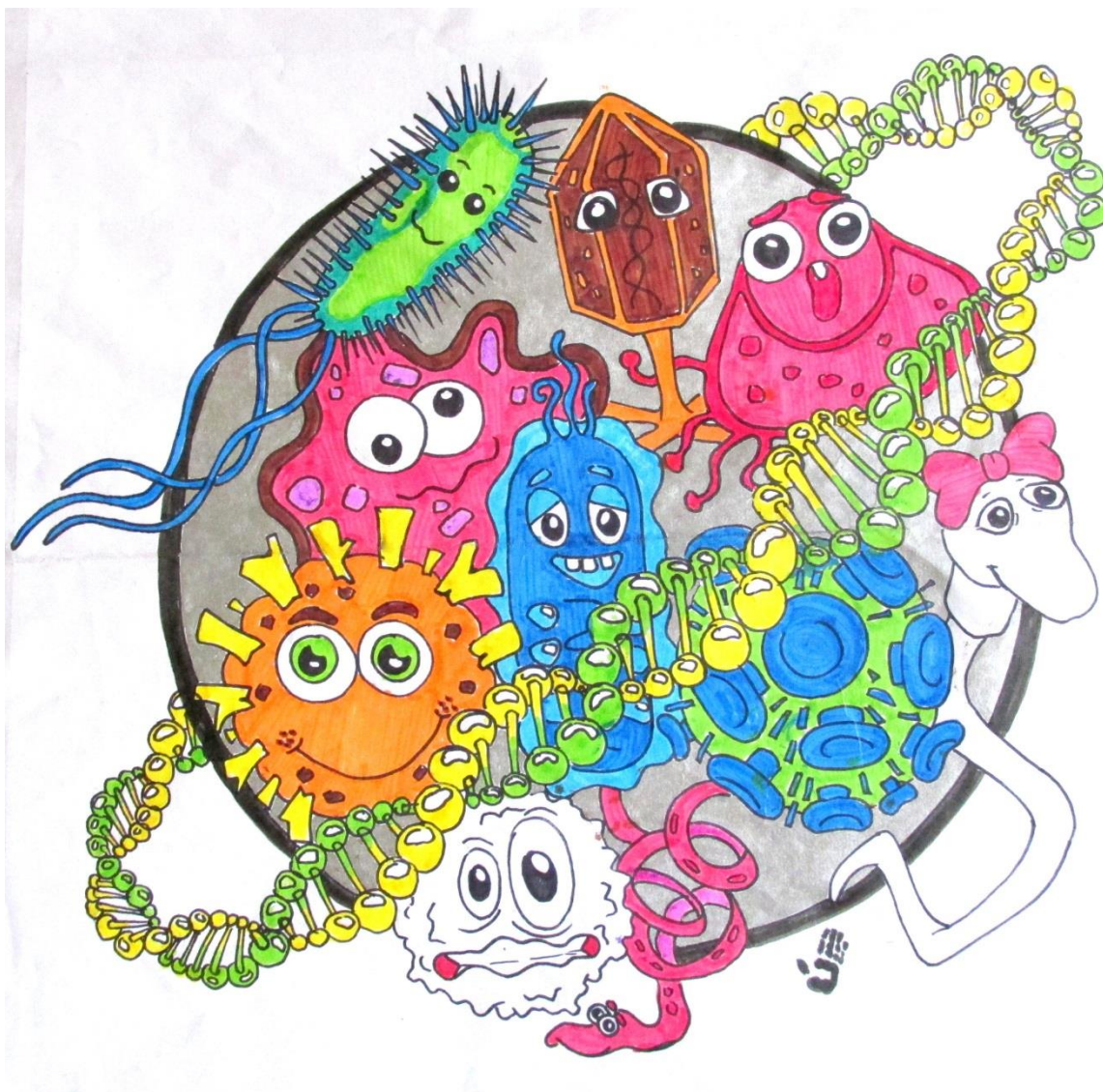
PNPG (cm ³)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,2
Počiatočná rýchlosť	0,055	0,094	0,130	0,157	0,196	0,230	0,270

c) Nakreslite štruktúry produktov vzniknutých pôsobením α -glukozidázy na syntetický substrát.

Celkový objem reakčnej zmesi bol 10 cm³. Počiatočná rýchlosť bola vyjadrená ako zmena absorbancie pri 400 nm spôsobená uvoľnením p-nitrofenolu.

d) Vypočítajte a do tabuľky doplňte koncentráciu PNPG. Výpočet uveďte pre jeden zvolený objem PNPG.

e) Na milimetrový papier zostrojte Lineweaver-Burkov graf a s jeho pomocou určite hodnoty kinetických parametrov K_M a V_{max} s povolenou toleranciou $\pm 0,05$.



Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Michal Májek, doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), doc. RNDr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Rastislav Šipoš, PhD.,

Recenzenti: Mgr. Stanislav Kedžuch, PhD., Martin Lukačišin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., doc. RNDr. Marta Sališová, CSc., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2014