SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória A

Školské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček a Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia: 80 minút

Úloha 1 (8 b)

1.1 V ktorých derivátoch molekuly H_2O, ktoré môžete pripraviť odobraním alebo pridaním ľubovoľného počtu H^+, očakávate veľkosť uhla H–O–H alebo E–O–E (E = voľný elektrónový pár) rovný 109,5°?

1.2 Pomocou teórie VSEPR odvoďte hybridizáciu a tvar nasledujúcich „teoretických" katiónov a odhadnite približné hodnoty ich uhlov H–O–H:

(a) H_3O^{3+}

(b) H_2O^{2+}

(c) H_2O^{4+}

1.3 S akým maximálnym počtom molekúl vody môže interagovať každý z katiónov H_3O^{3+}, H_2O^{2+} a H_2O^{4+} za vzniku vodíkových väzieb? V čom sa tieto agregáty od seba navzájom líšia?

Úloha 2 (10 b)

Ióny d-prvkov sa vo vodných roztokoch nachádzajú vo forme akvakomplexov. Vo vodných roztokoch tieto komplexy hydrolyzujú a v závislosti od povahy katiónu kovu sú tieto roztoky rôzne kyslé. Mierou hydrolýzy je konštanta hydrolýzy daného komplexu.

Laborant zabudol na stole na hodinovom sklíčku niekoľko gramov bezvodého $AlCl_3$. Keď si na to na druhý deň spomenul, našiel už len roztečenú zmes. Keďže ju nechcel vyhodiť, rozhodol sa, že z nej získa $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Zlial teda čo ostalo na hodinovom sklíčku do kadičky. Potom roztok prelial do trojhrdlej banky s miešadlom. Banku ponoril do ľadu a do roztoku začal zavádzať plynný HCl. Po nasýtení roztoku HCl a vyzrážaní hydrátu ho rýchlo odfiltroval, premyl éterom a vysušil.

2.1 Napíšte rovnicu hydrolýzy katiónu prítomného v roztoku do prvého stupňa.

2.2 Z ktorej molekuly H_2O (viazanej alebo voľnej) sa bude v reakcii 3.1 odštepovať hydrón (H^+) za vzniku H_3O^+ a prečo?

2.3 Vypočítajte, koľko $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ môže laborant teoreticky získať (pri vylúčení 100 % množstva), keď sa po rozpustení roztečeného $AlCl_3$ v destilovanej vode a doplnení na objem presne 100 cm^3 nameralo pH roztoku 2,75. Pri výpočte berte do úvahy len hydrolýzu do prvého stupňa, $K_a = 7{,}60.10^{-6}$.

$M(H_2O) = 18{,}015\ g\ mol^{-1}$, $M(AlCl_3) = 133{,}34\ g\ mol^{-1}$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

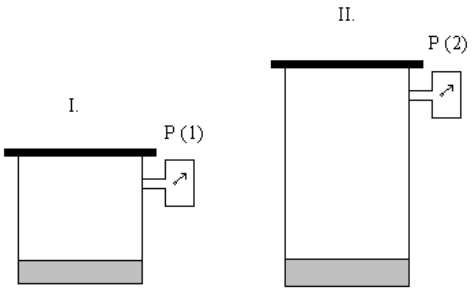
Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Školské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov, doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (6 bodov)

1.1 Na stole v laboratóriu pri teplote 25 °C sú položené dve nádoby. Každá z nich obsahuje 1 liter etanolu. Objemy nádob I a II sú 5 litrov, resp. 10 litrov. V oboch nádobách sa zmerali tlaky nasýtených pár kvapaliny.



Porovnajte tlak nasýtenej pary v oboch nádobách. Svoju odpoveď zdôvodnite.

Zníženie teploty tuhnutia rozpúšťadla v roztoku sa využíva pri posýpaní ulíc v zime soľou, aby sa roztopil ľad a chodci sa nešmýkali. Ako soľ sa používa chlorid sodný alebo chlorid vápenatý (alebo octan vápenatý).

1.2 Akú výhodu majú vápenaté soli oproti chloridu sodnému (pri použití rovnakého látkového množstva)?

Posypanie ľadu na chodníku soľou (NaCl) zníži teplotu tuhnutia vody a tým sa ľad na chodníku roztopí. Rozpúšťanie NaCl vo vode je ale endotermická reakcia, čo je zrejmé z toho, že keď do tepelne izolovanej nádoby so zmesou vody a ľadu prisypeme soľ, dokážeme významne znížiť teplotu zmesi.

1.3 Neprotirečia si tieto dve informácie? Odkiaľ si soľ na chodníku berie teplo potrebné na jej roztopenie?

1.4 Vypočítajte, koľko gramov sacharózy by sme potrebovali, aby sme dosiahli rovnaké zníženie teploty tuhnutia 1 kg vody, aké dosiahneme s pomocou 10 g NaCl. Aká teplota to bude? Kryoskopická konštanta vody má hodnotu 1,862 K kg mol^{-1}. (M_{sach} = 342,30 g mol^{-1}, M_{NaCl} = 58,44 g mol^{-1})

Úloha 2 (4 body)

Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu reakcie tvorby „vodného plynu“

$H_2O(l) + C(s) = CO(g) + H_2(g)$ (a)

Poznáme hodnoty štandardných tvorných entalpií

$C(s) + ½ O_2(g) = CO(g)$ $\Delta_f H°(CO, g) = – 110,5$ kJ mol^{-1} (1)

$H_2(g) + ½O_2(g) = H_2O(l)$ $\Delta_f H°$ (H_2O, l)= – 285,8 kJ mol^{-1} (2)

Vodný plyn sa používa ako palivo

$CO(g) + H_2(g) + O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(l)$ (b)

Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu spaľovania vodného plynu, ak je poznáme tvornú entalpiu oxidu uhličitého:

$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ $\Delta_f H°(CO_2, g)= –393,5$ kJ mol^{-1} (3)

Vodný plyn môže reagovať aj sám, pritom vzniká metán:

$3 H_2(g) + CO(g) = CH_4(g) + H_2O(l)$ (c)

Vypočítajte štandardnú entalpiu pre túto reakciu, ak navyše poznáte štandardnú spaľovaciu entalpiu metánu:

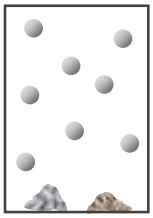
$CH_4(g) + 2 O_2(g) = CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ $\Delta_r H° = – 890,7$ kJ mol^{-1} (4)

Úloha 3 (4 body)

Disociačný tlak pary NH_4Cl má pri 459 °C hodnotu 1115 kPa. Vypočítajte rovnovážnu konštantu, štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu a štandardnú entropiu disociácie – t. j. reakcie $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$ $\Delta_r H° = +161$ kJ mol^{-1} (pre štandardný tlak 100 kPa). Predpokladajte, že para sa správa ako ideálny plyn.

Úloha 4 (3 body)

Nasledujúci obrázok znázorňuje rovnovážnu zmes tuhého $BaCO_3$, tuhého BaO a plynného CO_2, ktorá vznikla endotermickým rozkladom $BaCO_3$.



(a) Nakreslite obrázok, znázorňujúci rovnovážnu sústavu po pridaní ďalších štyroch molekúl CO_2. Pomôžte si vyjadrením vzťahu pre rovnovážnu konštantu.

(b) Nakreslite obrázok, znázorňujúci rovnovážnu sústavu pri vyššej teplote.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

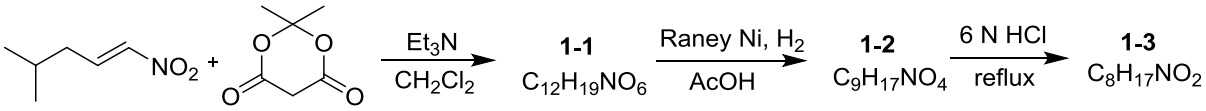
Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Školské kolo

Radovan Šebesta a Michal Májek

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia 60 min

Úloha 1 (2,0 b, 10 pb)

Pregabalín (**1**-**3**) je liečivo používané na potláčanie neuropatických bolestí. Túto relatívne jednoduchú zlúčeninu možno syntetizovať nasledovným sledom reakcií



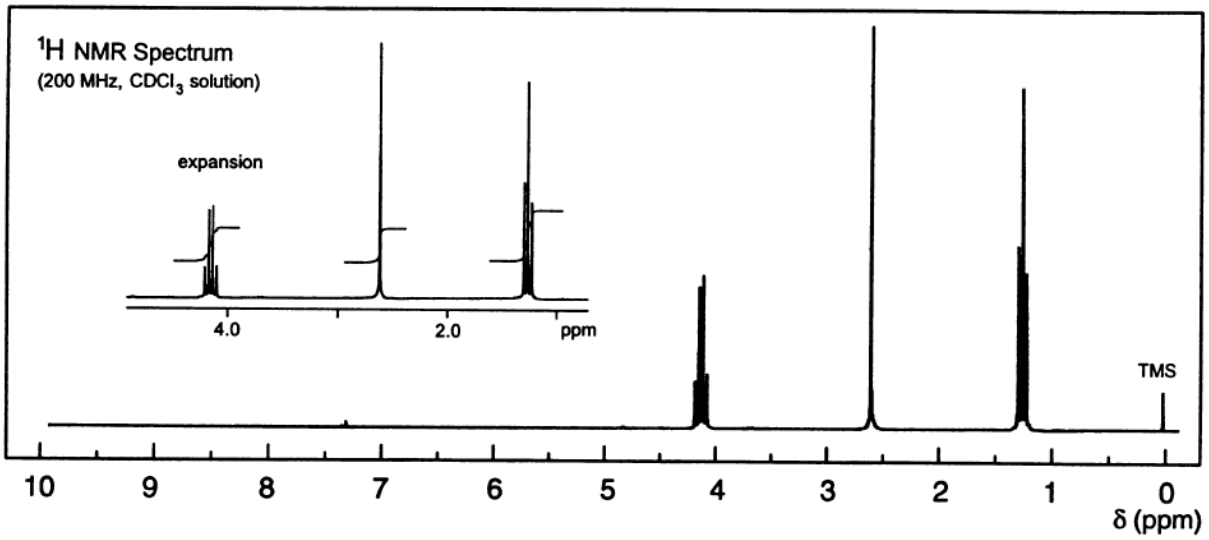
a) Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **1**-**1** až **1**-**3**. b) Pomenujte systematickým názvom výslednú zlúčeninu **1**-**3**, teda pregabalín. c) Pregabalín je účinný iba v enantiomérne čistej forme ako (S)-enantiomér. Nakreslite štruktúrny vzorec pregabalínu s vyznačením konfigurácie na stereogénnom centre. Poznámka: zlúčenina **1**-**3** v skutočnosti vzniká ako soľ s kyselinou chlorovodíkovou ($C_8H_{17}NO_2$.HCl) ale tento fakt nemusíte pri riešení brať do úvahy.

Úloha 2 (2,4 b, 12 pb)

Zlúčeniny **2**-**1** a **2**-**2** sú izoméry so sumárnym vzorcom $C_8H_{14}O_4$. V IČ spektre zlúčeniny **2**-**1** je silný pás pri 1735 cm^{-1} a zlúčenina **2**-**2** má v IČ silný pás pri 1743 cm^{-1}. NMR spektrá sú zobrazené na nasledujúcej strane. Navrhnite štruktúry zlúčenín **2**-**1** a **2**-**2** a priraďte signály v NMR spektrách.

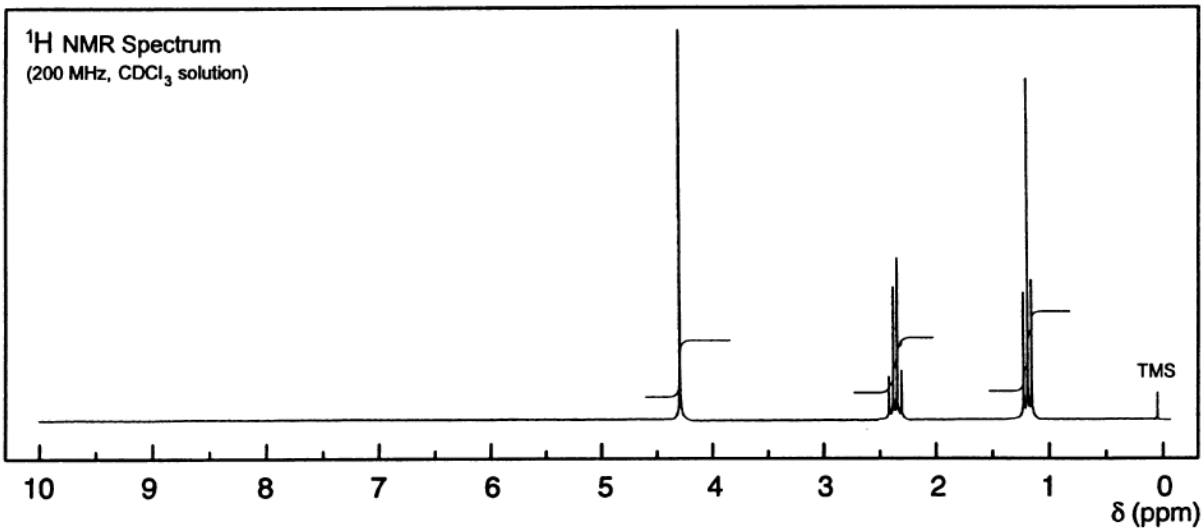
Spektrum **2-1**

^{1}H NMR δ: 1,25 (t, 6H); 2,60 (s, 4H); 4,15 (q, 4H).



Spektrum **2-2**

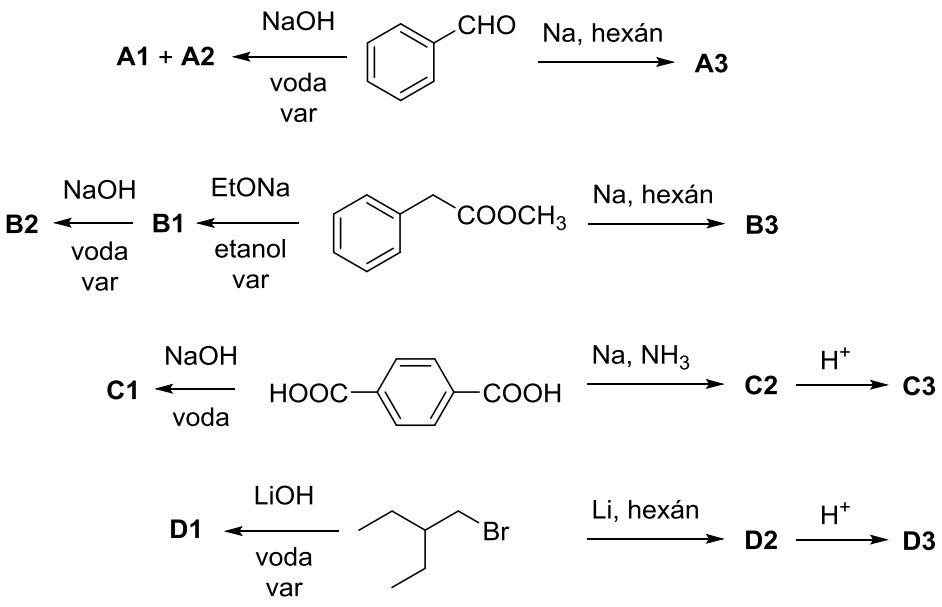
^{1}H NMR δ: 1,20 (t, 6H); 2,40 (q, 4H); 4,30 (s, 4H).



Úloha 3 (5,2 b; 26 pb)

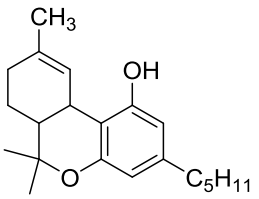
Voľba rozpúšťadla, v ktorom robíme reakciu je veľmi dôležitá. Sú reakcie, keď zmenou rozpúšťadla môžeme úplne zmeniť zloženie produktov. Pri práci s veľmi reaktívnymi, alebo energetickými reagentmi musíme voľbe rozpúšťadla venovať mimoriadnu pozornosť – aby sme sa nedočkali nepríjemných prekvapení. Zatiaľ čo v niektorých aprotických rozpúšťadlách môžeme pracovať aj s taveninou sodíka, pri kontakte s alkoholmi sodík prudko reaguje za vzniku alkoholátu a pri kontakte s vodou horí za vzniku NaOH. V nasledovnej reakčnej schéme porovnáme reaktivitu

alkalických kovov (alebo ich solvolytických produktov) v rôznych rozpúšťadlách. Doplňte produkty **A1**-**D3**.

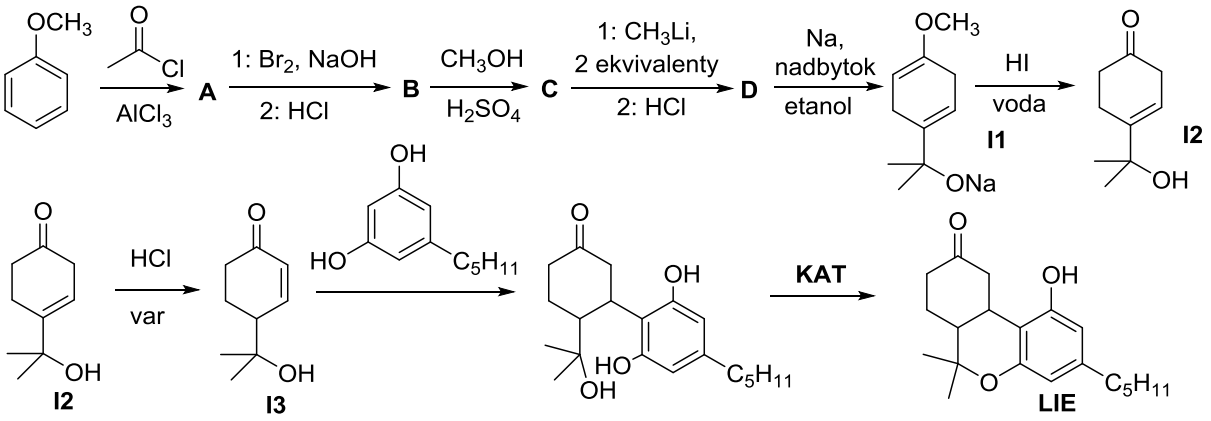


Úloha 4 (4,6 b; 23 pb)

Veľa liečiv je inšpirovaných prírodnými látkami. Použitie prírodných látok ako liečiv je často znemožnené ich nežiaducimi účinkami. Chemici tak hľadajú podobné deriváty, ktoré by boli stále aktívne, ale mali menej vedľajších účinkov. Látka **LIE** má podobnú štruktúru ako aktívna zložka marihuany – tetrahydrokanabinol (THC). Zatiaľ čo sa látka **LIE** dá použiť na zmiernenie nechutenstva a zvracania vyvolaného chemoterapiou, nemá podobné účinky na psychiku ako THC – a dá sa tak použiť na zlepšenie kvality života pacientov s rakovinou.



THC



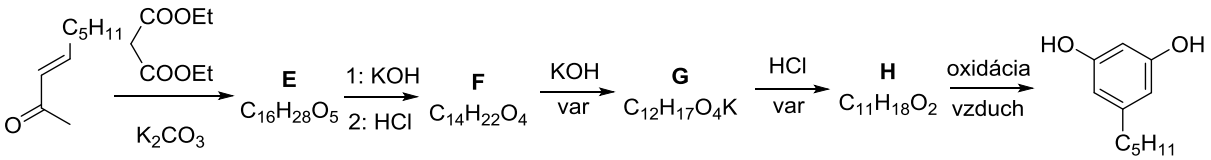
a) Doplňte medziprodukty **A**-**D**.

b) Navrhnite, akým mechanizmom sa premení intermediát **I2** na **I3**.

Alkylácia intermediátu **I3** derivátom rezorcínu funguje na podobnom princípe ako Friedel-Craftsova alkylácia (len namiesto karbokatiónu tu je iba čiastočne kladne nabitý uhlík α,β-nenasýteného ketónu). Ako však funguje ďalší krok?

c) Posledný krok syntézy vyžaduje katalýzu katalyzátorom **KAT**. Viete, že to je buď minerálna kyselina, alebo anorganický hydroxid. Ktorá z týchto dvoch možností je správna? Svoju voľbu podporte mechanizmom reakcie.

d) Derivát rezorcínu potrebný pre syntézu liečiva bol syntetizovaný nasledovnou reakčnou sekvenciou. Doplňte intermediáty **E**-**H**.



Úloha 5 (2,8 b; 14 pb)

Stonožka Apheloria corrugata vylučuje pri napadnutí zlúčeninu **5-1**. Pôsobením enzýmu (chemicky sa to dá v laboratóriu urobiť pomocou vodného roztoku minerálnej kyseliny) sa z tejto látky uvoľňuje aromatická zlúčenina **5-2** a jedovatý HCN, ktorý je samotnou obrannou zlúčeninou. V IČ spektre zlúčeniny **5-1** sa pozoruje intenzívny pás pri 3430 cm^{-1}, a slabý pás pri 2250 cm^{-1}. Oba tieto pásy však po spomínanej reakcii zmiznú a objaví sa pás pri 1700 cm^{-1}. Zlúčenina **5-2** reakciou s Tollensovým činidlom (vodný roztok, ktorý obsahuje $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ a NaOH) poskytuje pozitívnu reakciu za vylúčenia kovového striebra, tzv. strieborného zrkadla a organickej zlúčeniny **5-3**. Zlúčenina **5-2** tiež reakciou s tzv. Bradyho činidlom, čo je roztok 2,4-dinitrofenylhydrazínu v kyseline chlorovodíkovej, poskytuje oranžovú zrazeninu zlúčeniny **5-4** ($C_{13}H_{10}N_4O_4$). Napíšte a) štruktúrne vzorce zlúčenín **5-1** až **5-4**; b) všetky spomínané reakcie.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia 40 min

Úloha 1 (3 body)

Pre enzým, ktorý sa správa podľa uvedeného mechanizmu

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_{+2}} E + P$$

boli získané nasledujúce hodnoty rýchlostných konštánt:

$k_{+1} = 10^9\ M^{-1}s^{-1}$

$k_{-1} = 10^6\ s^{-1}$

$k_{+2} = 10^3\ s^{-1}$

$[E_t]$ – celková koncentrácia enzýmu = 1,0 nM

Vypočítajte hodnoty: Michaelis-Mentenovej konštanty – K_M,
Disociačnej konštanty komplexu ES – K_s,
a $V_{max.}$

Úloha 2 (5 bodov)

Deficiencia glukóza-6-fosfát dehydrogenázy (G6PD) je X-viazané recesívne dedičné ochorenie spôsobujúce hemolytickú anémiu ako odpoveď na množstvo rozličných podnetov. Enzým glukóza-6-fosfát dehydrogenáza (v prítomnosti Mg^{2+} a $NADP^+$) katalyzuje premenu glukóza-6-fosfátu (G6P) na δ-laktón kyseliny 6-fosfoglukónovej.

a1) Nakreslite priebeh reakcie so štruktúrnymi vzorcami substrátu a produktu.

a2) V ktorej metabolickej dráhe je G6PD zapojená?

Ak sa pri reakcii použije prebytok $NADP^+$ rovnováha sa posunie doprava a reakcia sa v podstate dokončí. U pacienta s podozrením na toto ochorenie stanovovali obsah glukóza-6-fosfátu nasledujúcim spôsobom:

Ku 1 ml roztoku obsahujúceho glukóza-6-fosfát bol pridaný 1 ml roztoku obsahujúci enzým G6PD, nadbytok $NADP^+$ a $MgCl_2$. Zmena absorbancie za čas bola sledovaná pri 340 nm v kyvete s hrúbkou 1 cm a dosiala maximum 0,61 po úplnej spotrebe glukóza-6-fosfátu.

b) Napíšte aká je funkcia Mg^{2+} a $NADP^+$.

c) Vypočítajte pôvodnú koncentráciu glukóza-6-fosfátu ak viete, že molárny absorpčný koeficient pre NADPH je $6{,}22.10^3$ $mol^{-1}dm^3cm^{-1}$ pri 340 nm.

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 Šípoš, PhD.

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2014