SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória A

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ CHÉMIE

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

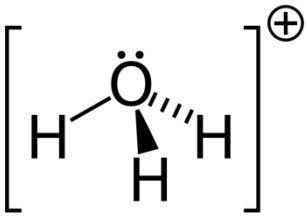
Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah: **b = pb × 0,25**

Úloha 1 (32 pb)

1.1

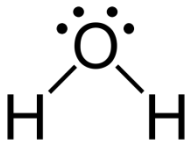
4 pb a) V katióne H_3O^+ sú tri jednoduché väzby a jeden voľný elektrónový pár.



(2 pb)

Hybridizácia je sp^3 (1 pb) a tvar častice je trigonálna pyramída (1 pb).

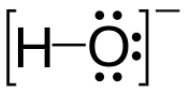
4 pb b) V molekule H_2O sú dve jednoduché väzby a dva voľné elektrónové páry.



(2 pb)

Hybridizácia je sp^3 (1 pb) a tvar častice je zalomený (1 pb).

4 pb c) V anióne OH^- je jedna jednoduchá väzba a tri voľné elektrónové páry.



(2 pb)

Hybridizácia je sp^3 (1 pb) a tvar častice je lineárny (1 pb).

8 pb 1.2 Voľný elektrónový pár a jednoduchá väzba sa odpudzujú viac ako dve jednoduché väzby (2 pb) a preto je uhol H–O–H v molekule H_2O menší než tetraedrický uhol 109,5° (2 pb). V molekule H_2O sú prítomné dva voľné elektrónové páry (relatívne väčšie odpudzovanie), zatiaľ čo v katióne H_3O^+ je prítomný len jeden voľný elektrónový pár (relatívne menšie odpudzovanie) a preto má uhol H–O–H v katióne H_3O^+ hodnotu v rozmedzí 104,5 – 109,5° (4 pb).

12 pb 1.3 Každá z častíc H_3O^+, H_2O a OH^- môže interagovať so štyrmi molekulami H_2O za vzniku vodíkových väzieb (6 pb). Zodpovedajúce tri agregáty sa od seba vzájomne líšia orientáciou molekúl vody interagujúcich s danými časticami. Molekula vody je orientovaná buď (1) jej kyslíkovým atómom k vodíkovým atómom častice alebo (2) jej vodíkovým atómom k voľnému elektrónovému páru častice. V agregáte katiónu H_3O^+ sú tri interakcie typu (1) a jedna interakcie typu (2) (2 pb), v agregáte molekuly H_2O sú dve interakcie typu (1) a dve interakcie typu (2) (2 pb) a v agregáte aniónu OH^- je jedna interakcia typu (1) a tri interakcie typu (2) (2 pb).

Úloha 2 (40 pb)

8 pb 2.1 $H_2CO_3\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$ $\quad K_{a1} = \dfrac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$

$HCO_3^-\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$ $\quad K_{a2} = \dfrac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$

20 pb 2.2 pH = 5,83 $\Leftrightarrow$ $[H_3O^+] = 10^{-5,83} = 0{,}000001479$ (2 pb)

Vychádzame z prvej rovnice v 2.1 a jej konštanty kyslosti. Pre danú rovnicu platia nasledovné bilancie:

bilancia náboja: $[HCO_3^-] = [H_3O^+]$ (2 pb)

bilancia celkového množstva kyseliny: $c_r(H_2CO_3) = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]$

(2 pb)

Po dosadení týchto vzťahov do rovnice pre konštantu kyslosti dostaneme vzťah: $K_{a1} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_r(H_2CO_3) - [H_3O^+]}$ (4 pb),

z ktorého vyjadríme $c_r(H_2CO_3)$:

$$c_r(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}} + [H_3O^+] = \frac{(1{,}479.10^{-6})^2}{4{,}46\ .\ 10^{-7}} + 1{,}479.10^{-6} = 6{,}384.10^{-6}$$

(4 pb)

Zo získanej koncentrácie rozpusteného CO_2 vo vode vypočítame parciálny tlak CO_2 v atmosfére pomocou Henryho konštanty. Pritom platí, že $c_r(H_2CO_3) = c_r(CO_2(aq))$

$$p(CO_2) = \frac{c(CO_2(aq))}{k_H(CO_2)} = \frac{6{,}384\ .\ 10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3}}{3{,}39\ .\ 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{atm}^{-1}} = 1{,}88.10^{-4}\ \text{atm}$$

(4 pb)

Medzi parciálnym tlakom $p(CO_2)$ a atmosférickým tlakom p_{atm} platí vzťah $p(CO_2) = p_{atm}\, x(CO_2)$. Z toho pre mólový zlomok $x(CO_2)$ v atmosfére vychádza:

$$x(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{p_{atm}} = \frac{1{,}88\ .\ 10^{-4}\ \text{atm}}{1\ \text{atm}} = 1{,}88\ .\ 10^{-4} = 188\ \text{ppm}$$ (2 pb)

8 pb 2.3 $SO_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOSO_2^{\bullet}$ (2 pb)

$HOSO_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + SO_3$ (2 pb)

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (2 pb)

${}^{\bullet}NO_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HNO_3$ (2 pb)

4 pb 2.4 $CaCO_3\ (s) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow CaSO_4\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O\ (l)$,

uznať aj rovnicu s HNO_3.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

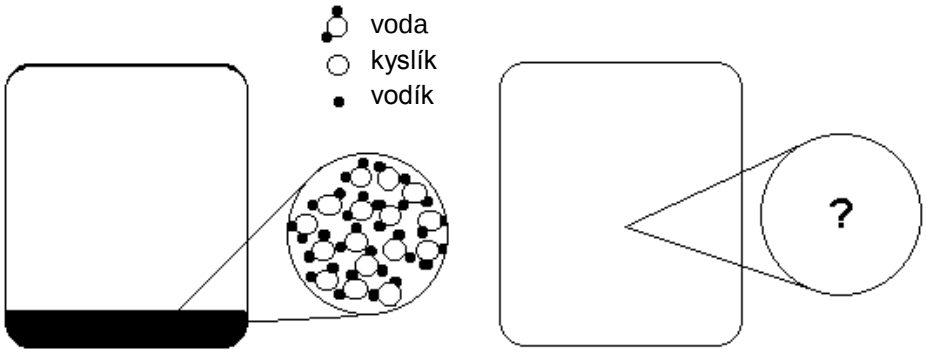
Úloha 1 (6 bodov)

1.1 Acetón má nižšiu teplotu varu ako voda, pri rovnakej teplote má teda vyšší tlak nasýtenej pary. T. j. po ustálení rovnováhy bude vyšší tlak v banke s acetónom.

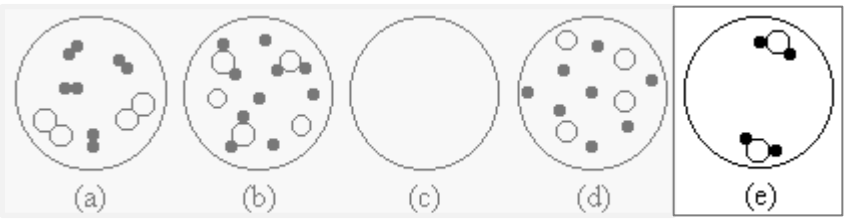
Ak do baniek pridáme príslušnú kvapalinu (acetón resp. vodu) a znovu počkáme na ustálenie rovnováhy, bude v nich tlak rovnaký ako bol pred doplnením, pretože pre danú kvapalinu hodnota tlaku nasýtenej pary závisí len od teploty. Ak sa v bankách pridaním kvapaliny zmenšil objem pary (čím
1 b sa zvýšil tlak), časť pary skondenzuje, čím sa tlak vráti na rovnovážnu hodnotu. Ak zvýšime v bankách teplotu, tlak sa v nich zvýši. Ak zvýšime teplotu na 100 °C, bude tlak v banke s vodou 101 325 Pa a v banke s acetónom bude tlak vyšší.

1.2 V úlohe 1.1 sme mali v bankách čistú látku, t. j. jednozložkovú dvojfázovú sústavu. Teraz máme otvorené banky pri normálnom atmosférickom tlaku. Otvorené banky s acetónom a s vodou budeme zahrievať rovnakou rýchlosťou. Skôr určite začne vrieť acetón, keďže má teplotu varu o 44 °C
1 b nižšiu ako voda. Ak budú vrieť obe kvapaliny, tlaky ich nasýtených pár sa budú rovnať atmosférickému tlaku. V bublinkách vo vriacich kvapalinách sú molekuly danej kvapaliny.

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



1 b Zväčšený pohľad na parnú fázu znázorňuje obrázok (e), keďže len na tomto obrázku sú len molekuly vody.



1.4 Hodnotu ebulioskopickej konštanty vody počítame zo vzťahu

1 b $$K_e = \frac{R\,T_e^2 M_A}{\Delta_{vap} H_A^*} = \frac{8{,}3145\,.\,373{,}15^2\,.\,18{,}02\,.\,10^{-3}}{40600} = 0{,}5138\ \mathrm{K\ kg\ mol^{-1}}$$

1.5 Ebulioskopickú konštantu benzénu vypočítame z rovnakého vzťahu

0,5 b $$K_e = \frac{R\,T_e^2 M_A}{\Delta_{vap} H_A^*} = \frac{8{,}3145\,.\,353{,}25^2\,.\,78{,}11\,.\,10^{-3}}{32266} = 2{,}5117\ \mathrm{K\ kg\ mol^{-1}}$$

Po rozpustení alkánu $C_{20}H_{42}$ (ktorého molárna hmotnosť je 282,56 g mol^{-1}) sa teplota varu benzénu zvýšila o

0,5 b $$\Delta T_e = K_e\, b_B = K_e\,\frac{n_B}{m_A} = K_e\,\frac{m_B}{m_A M_B} = 2{,}5117\,\frac{1{,}50}{0{,}300\,.\,282{,}56} = 0{,}0444\ \mathrm{K}$$

1.6 Koncentrácia častíc (iónov Na^+ a Cl^-) v roztoku NaCl je

$2\,c = 2\,.\,0{,}155 = 0{,}31\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

Osmotický tlak

1 b $\Pi = c\,R\,T = 0{,}31.10^3\,.\,8{,}3145\,.\,310{,}15 = 799\,411\ \mathrm{Pa}$

Úloha 2 (3 body)

2.1 Poznáme hodnoty štandardných tvorných entalpií a štandardných entropií, nasledovných látok

látka	$\Delta_f H°(298)$ / kJ mol^{-1}	$S°(298)$ / J K^{-1} mol^{-1}
CH_4 (g)	–74,4	186,3
H_2O (g)	–241,8	188,8
H_2 (g)	0	130,7
CO (g)	–110,5	197,7

Pre reakciu $CH_4(g) + H_2O(g) = 3\,H_2(g) + CO(g)$ (a) máme vypočítať hodnotu $\Delta_r G°$ a hodnotu rovnovážnej konštanty K_p pre 298 K.

Najprv vypočítame hodnotu štandardnej reakčnej entalpie z hodnôt štandardných tvorných entalpií

0,5 b $\Delta_r H° = \sum_i(\nu_i\, \Delta_f H_i^o) = \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(H_2O) - \Delta_f H°(CH_4) =$

$= -110{,}5 + 241{,}8 + 74{,}4 = 205{,}7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Analogicky dostaneme hodnotu štandardnej reakčnej entropie z hodnôt štandardných entropií daných látok

0,5 b $\Delta_r S° = \sum_i(\nu_i\, S_i^o) = S°(CO) + S°(H_2) - S°(H_2O) - S°(CH_4) =$

$= 197{,}7 + 130{,}7 - 188{,}8 - 186{,}3 = -46{,}7\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$

čo nám umožní vypočítať hodnotu štandardnej reakčnej Gibbsovej energie a z nej aj hodnotu rovnovážnej konštanty

1 b $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S° = 205700 - 298{,}15\ .\ (-46{,}7) = 219623{,}6\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = -R\,T \ln K_p$

0,5 b $K_p = e^{-\Delta_r G°/R\,T} = e^{-219623{,}6\,/(8{,}3145\,.298{,}15)} = e^{-88{,}59477} = 3{,}34.10^{-39}$

2.2 $\Delta_r H > 0$; je to endotermická reakcia, pri zvýšení teploty sa rovnováha posunie

0,5 b doprava, rovnovážna konštanta sa zväčší. Pri ochladení to bude naopak.

Úloha 3 (3 body)

3.1 Pre reakciu $A = ½\ P + R$ rovnovážna konštanta $K_c(c° = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})$ má hodnotu

0,5 b $K_c = (Vc°)^{-\sum \nu_i} \prod n_i^{\nu_i} = (Vc°)^{-1/2} \dfrac{n_P^{1/2} n_R}{n_A} = (1.1)^{-1/2} \dfrac{0{,}5^{0{,}5}\ .\ 1}{1} = \sqrt{0{,}5} = 0{,}7071$

3.2 Ak použijeme rovnicu $2\ A = P + 2\ R$ dostaneme

0,5 b $K_c = (Vc°)^{-\sum \nu_i} \prod n_i^{\nu_i} = (Vc°)^{-1} \dfrac{n_P\, n_R^2}{n_A^2} = (1.1)^{-1} \dfrac{0{,}5\ \ .\ 1^2}{1^2} = 0{,}5$

3.3 Rovnovážna konštanta reakcie opísanej rovnicou $A = P + R$ bude mať tvar

0,5 b $K_c = (Vc°)^{-\sum \nu_i} \prod n_i^{\nu_i} = (Vc°)^{-1} \dfrac{n_P n_R}{n_A} = 0{,}5$

Na výpočet rovnovážneho zloženia využijeme vzťah

$n_i = n_{0,i} + \Delta n_i = n_{0,i} + \nu_i \xi$

$n_A = n_{0,A} - \xi = 2 - \xi$

$n_P = n_{0,P} + \xi = \xi$

$n_R = n_{0,R} + \xi = \xi$

0,5 b $K_c = (Vc°)^{-1}\dfrac{n_\mathrm{P} n_\mathrm{R}}{n_\mathrm{A}} = (1.1)^{-1}\dfrac{\xi\,.\,\xi}{2-\xi} = 0{,}5$

$\xi^2 = 0{,}5(2-\xi) = 1 - 0{,}5\,\xi$

$\xi^2 + 0{,}5\,\xi - 1 = 0$

0,5 b Riešením tejto rovnice je $\xi = 0{,}78\ \mathrm{mol}$ (druhý koreň $\xi = -1{,}28\ \mathrm{mol}$ nemá zmysel, pretože rozsah reakcie nemôže byť záporný, keď sú vo východiskovej sústave prítomné len reaktanty).

Látkové množstvá reaktantov za rovnováhy budú

$n_\mathrm{A} = n_{0,\mathrm{A}} - \xi = 2 - 0{,}78 = 1{,}22\ \mathrm{mol}$

0,5 b $n_\mathrm{P} = n_{0,\mathrm{P}} + \xi = 0{,}78\ \mathrm{mol}$

$n_\mathrm{R} = n_{0,\mathrm{R}} + \xi = 0{,}78\ \mathrm{mol}$

Úloha 4 (2 body)

Rovnovážnu konštantu pre disociáciu tuhého NH_4HS si vyjadríme pre obe situácie – rozklad z vákua (pri ktorom je disociačný tlak súčtom rovnakých parciálnych tlakov NH_3 a H_2S) a disociáciu v prítomnosti amoniaku pri tlaku 25,0 kPa. Vtedy bude aj v rovnováhe parciálny tlak amoniaku o 25 kPa vyšší oproti parciálnemu tlaku sírovodíka. Aktivita tuhého NH_4HS sa rovná jednej.

1 b $K_p = \prod a_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{i}} = \dfrac{a_{\mathrm{NH_3}} a_{\mathrm{H_2S}}}{a_{\mathrm{NH_4HS}}} = \dfrac{p_{\mathrm{NH_3}} p_{\mathrm{H_2S}}}{(p°)^2} = \dfrac{(p_\mathrm{dis}/2)^2}{(p°)^2} = \dfrac{(66{,}8/2)^2}{(p°)^2} = \dfrac{(p_{\mathrm{H_2S}} + 25)p_{\mathrm{H_2S}}}{(p°)^2}$

$33{,}4^2 = (p_{\mathrm{H_2S}} + 25)\,p_{\mathrm{H_2S}} = (p_{\mathrm{H_2S}})^2 + 25\,p_{\mathrm{H_2S}}$

$(p_{\mathrm{H_2S}})^2 + 25\,p_{\mathrm{H_2S}} - 33{,}4^2 = 0$

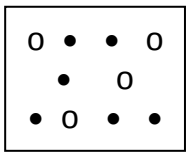
1 b $p_{\mathrm{H_2S}} = 23{,}16\ \mathrm{kPa}$ $\qquad p_{\mathrm{NH_3}} = (p_{\mathrm{H_2S}} + 25) = 48{,}16\ \mathrm{kPa}$

(záporný koreň kvadratickej rovnice nemá fyzikálny zmysel)

Úloha 5 (3 body)

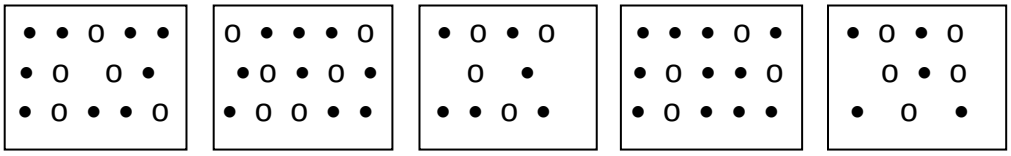
Obrázok 1 ukazuje rozloženie častíc v rovnováhe, ktorá nastala pri exotermickej reakcii (v smere zľava doprava)

o (g) ⇌ • (g)



Obr. 1

Novú situáciu rovnováhy znázorňuje niektorý z nasledovných obrázkov



A B C D E

Rovnovážnu sústavu charakterizuje hodnota rovnovážnej konštanty. Keďže ide o reakciu, kde $\Sigma\nu_i = 0$, hodnota rovnovážnej konštanty nezávisí od voľby štandardného stavu a môžeme si ju vyjadriť aj ako podiel množstva častíc produktu (•) a množstva častíc reaktanta (o). Pre jednotlivé sústavy máme:

Obr. 1 6 • / 4 o

A 9 • / 5 o | B 9 • / 6 o | C 6 • / 4 o | D 11 • / 4 o | E 5 • / 5 o

Pre reakciu o (g) ⇌ • (g) je v stave opísanom obrázkom 1 $K = 1{,}5$.

Správne odpovede na otázky sú 1. B 2. E 3. C

Zdôvodnenie:

1. Ak by sme do sústavy pridali niekoľko častíc produktu (•), časť z nich by sa musela premeniť na reaktant (o). V danom objeme by teda bolo viac častíc, pričom pomer počtu častíc produktov a počtu častíc reaktantov sa musí
1 b zachovať. Toto spĺňa len sústava **B**, pre ktorú je $K = 9 / 6 = 1{,}5$.
(V sústave C je síce tiež $K = 1{,}5$, tu ale nepribudli žiadne častice.)
2. Ak sme v pôvodnej rovnovážnej sústave zvýšili teplotu, v novej rovnovážnej sústave bude menej produktov, keďže reakcia v smere zľava doprava je exotermická. Hodnota rovnovážnej konštanty sa pritom zmenší. Tomuto
1 b zodpovedá len obrázok **E**.
3. Ak v pôvodnej rovnovážnej sústave zvýšime tlak pridaním inertného plynu, zloženie rovnovážnej sústavy sa nezmení, pretože pri izomerizácii A na B sa nemení počet častíc v sústave (ako sme už uviedli, $\Sigma\nu_i = 0$) a teda sa
1 b nemení ani tlak. Tomu zodpovedá obrázok **C**.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

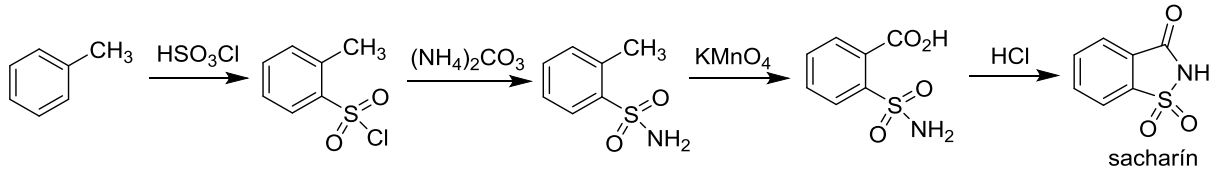
Chemická olympiáda – kategória A – 51. ročník – školský rok 2014/15
Domáce kolo

Radovan Šebesta a Michal Májek

Maximálne 17 bodov (b), resp. 150 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
pomocné body (pb) × 0,1134

Úloha 1 (8 pb)

4x2 pb

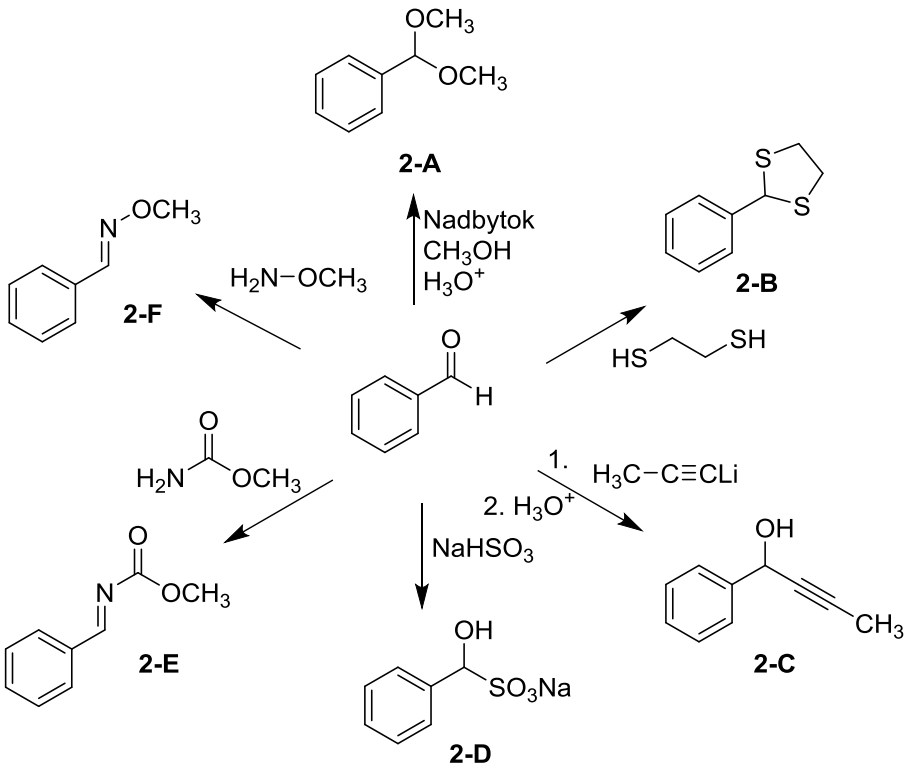


Alternatívy:

HSO_3Cl – (môže byť aj dvojstupňovo 1. H_2SO_4, 2. $SOCl_2$)
$(NH_4)_2CO_3$ – (môže byť aj NH_3)
HCl – akákoľvek kyselina

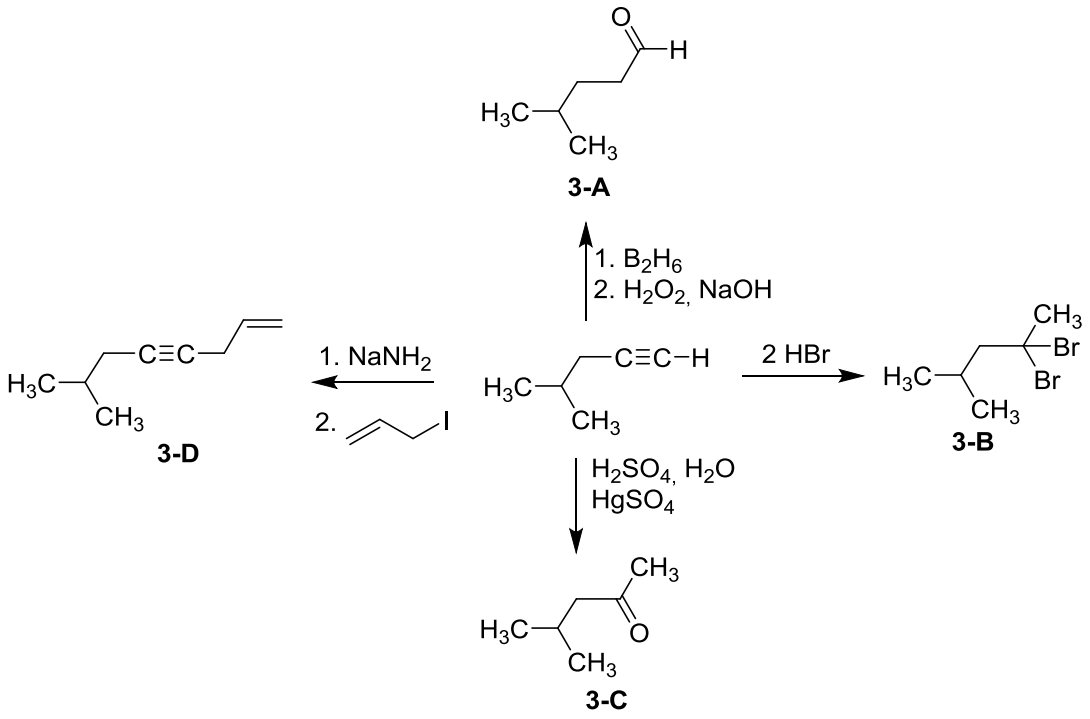
Úloha 2 (12 pb)

6x2 pb (za každú správnu štruktúru 2 pb)



Úloha 3 (8 pb)

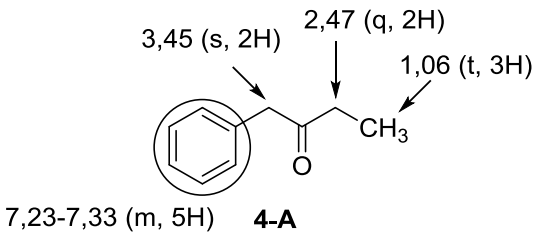
4x2 pb (za každú správnu štruktúru 2 pb)

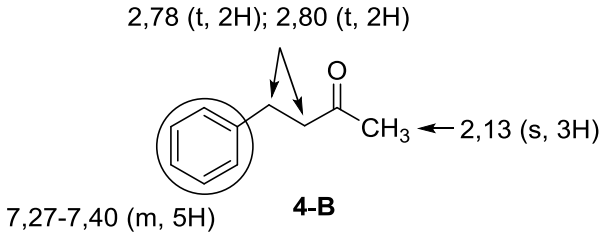


Úloha 4 (12 pb)

2x2 pb (za každú správnu štruktúru 2 pb)

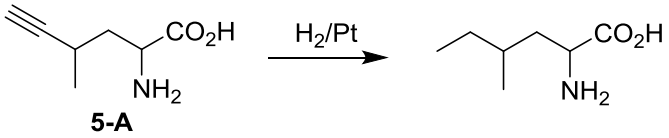
8x1 pb (za každý správne priradený signál 1 pb)

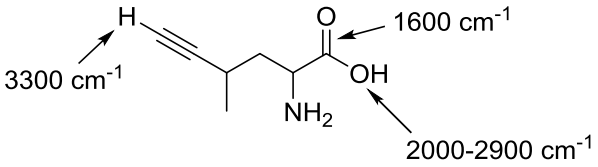


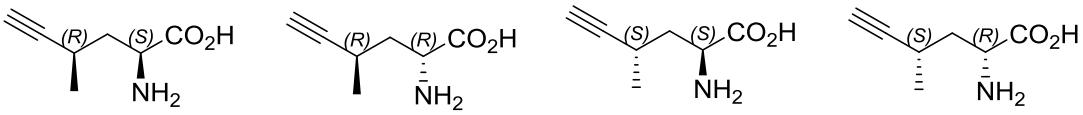


Úloha 5 (10 pb)

2 pb za správnu štruktúru 5-A
1 pb za reakciu
3x1 pb za priradenie signálov
4x1 pb za vzorce izomérov

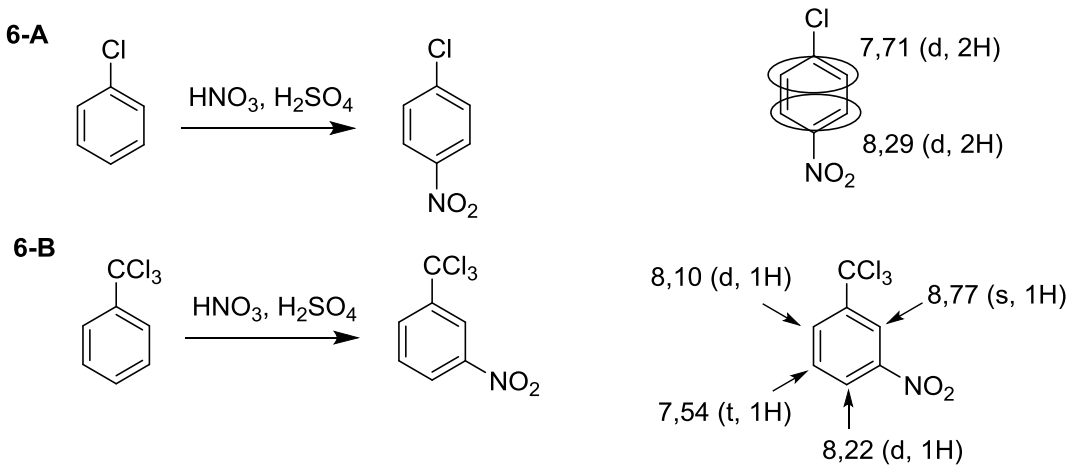






Úloha 6 (12 pb)

2x2 pb (za každý správny produkt 2 pb)
2x1 pb (za každú správnu reakciu 1 pb)
6x1 pb (za každý správne priradený signál 1 pb)



Úloha 7 (40 pb)

7-1 6x1 pb (za každý reagent 1 pb)

A = KOH, B = glycerín, C = HCl (alebo iná minerálna kyselina), D = palmitoyl chlorid, E, F = SO_2, HCl

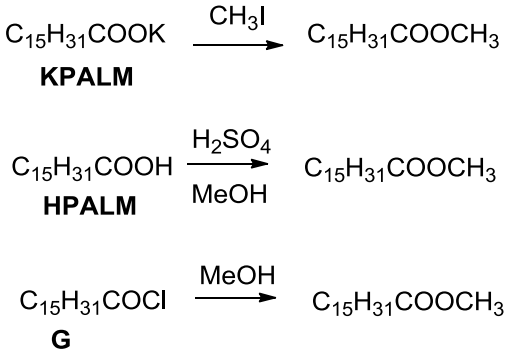
7-2 2x1 pb (za každý reagent 1 pb)

Napríklad $POCl_3$, PCl_5, PCl_3, SO_2Cl_2. (Stačia dva reagenty.

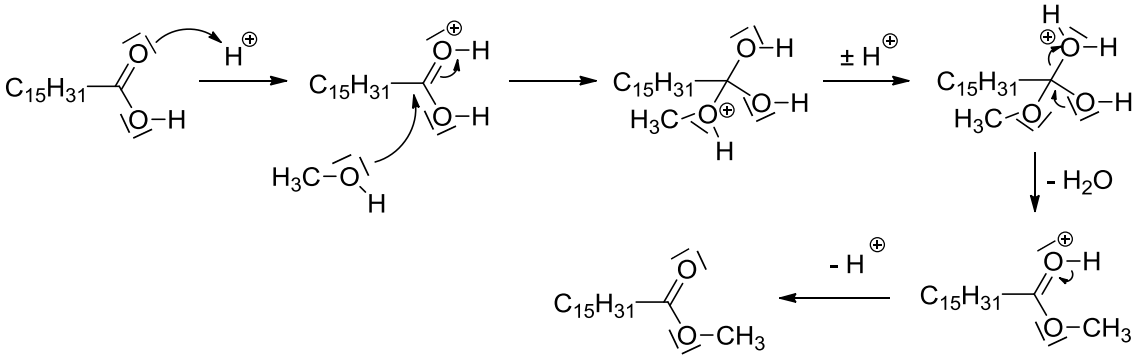
7-3 6 pb

Vieme, že látka **G** obsahuje 77,73 % C a 12,55 % H. Dopočítaním do 100 percent zistíme, že obsahuje 9,72 % O. Vydelením hmotnostných percent atómovými hmotnosťami dostaneme molárny pomer jednotlivých prvkov: C:H:O = (77,73/12):(12,55/1):(9,72/16) = 6,48:12,55:0,608 = 10,66:20,64:1, aby sme dostali celé čísla, vynásobíme celú rovnicu troma: C:H:O = 32:62:3, takže hľadaná látka má pravdepodobne vzorec $C_{32}H_{62}O_3$. Alkylový zvyšok palmitátu, ktorý sa pri reakcii nemenil má zloženie $C_{15}H_{31}$, takže dva takéto zvyšky (jeden z látky **KPALM** a druhý z látky **D**) budú mať zloženie $C_{30}H_{62}$. Po odpočítaní týchto zvyškov nám zostáva C_2O_3. Jediný rozumný spôsob, ako možno tieto atómy zoskupiť je anhydridová skupina –CO–O–CO–, látkou **G** je teda **anhydrid kyseliny palmitovej**. Z látky **HPALM** by sa dal priamo vyrobiť reakciou s oxidom fosforečným.

7-4 3 pb

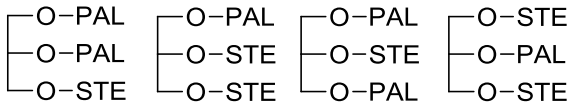


7-5 3 pb za mechanizmus



7-6 4x1 pb (za každý vzorec 1 pb)

Pre zjednodušenie sme označili acylové zbytky kyseliny palmitovej a steárovej PAL a STE. Poznámka: uznať, aj ak okrem triglyceridov na obrázku študent uvedie aj homotriglyceridy (PAL-PAL-PAL a STE-STE-STE)



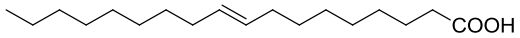
7-7 2 pb

Iba prvé dva triglyceridy sú chirálne. Ostatné nie sú chirálne, pretože majú centrum symetrie.

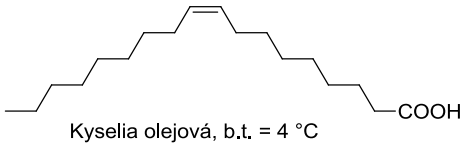
7-8 3 pb

Rozdiel medzi kyselinou olejovou a elaidovou je len E/Z izoméria na dvojitej väzbe. Kyselina elaidová tvorí vďaka E-konfigurácii kompaktnú molekulu, ktorá

môže efektívne interagovať s ďalšou molekulou celým jej povrchom. Naopak, lomená štruktúra kyseliny olejovej neumožňuje efektívny kontakt na celom povrchu molekuly. Veľkosť van der Waalsovej disperznej interakcie je závislá len na povrchu, ktorým dve molekuly spolu môžu interagovať – a tá je väčšia v prípade kyseliny elaidovej. Preto budú spolu molekuly kyseliny elaidovej v kryštálovej mriežke silnejšie priťahované než molekuly kyseliny olejovej – a kyselina elaidová tak bude mať vyššiu teplotu topenia.



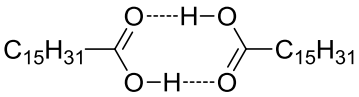
Kyselia elaidová, b.t. = 47 °C



Kyselia olejová, b.t. = 4 °C

7-9 2 pb

Kyselina palmitová tvorí pomocou vodíkových mostíkov veľmi stabilný dimér (viď obrázok), podobne ako iné karboxylové kyseliny. Metylester kyseliny palmitovej takéto mostíky tvoriť nemôže. Keďže dimér má výrazne vyššiu molekulovú hmotnosť než monomér (alebo ester), bude tuhý.

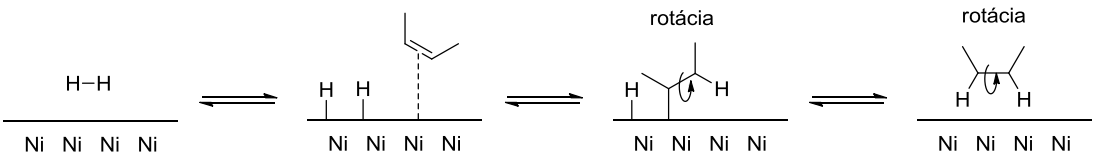


7-10 2 pb

Napríklad Pd, Pt, Rh, Ru.

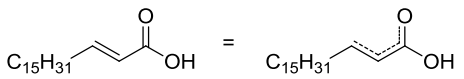
7-11 2 pb

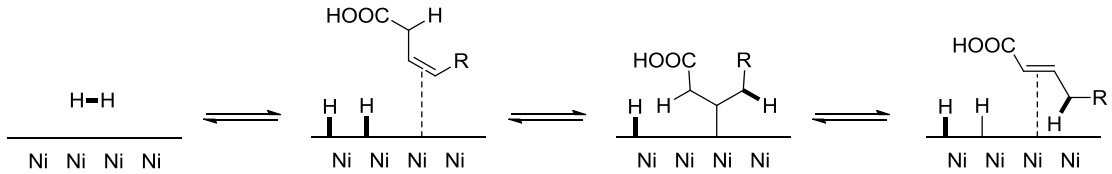
Ak sa pozrieme na mechanizmus hydrogenácie, všetky jeho kroky sú vratné. V posledných dvoch krokoch sú dva atómy uhlíka, ktoré spolu tvorili pôvodne dvojitú väzbu spojené len σ-väzbou. Tá môže voľne rotovať. Pri dostatočne nízkom tlaku vodíka bude dochádzať aj k spätnej reakcii – dehydrogenácii (keďže boli všetky kroky vratné). Trans-alkén je termodynamicky stabilnejší než cis-alkén, takže sa postupne jeho množstvo v zmesi bude zvyšovať. (Pozn.: Ak by sme dostatočne zvýšili tlak vodíka, všetok substrát by sa nahydrogenoval a kyselinu elaidovú by sme už v zmesi nedetegovali.)



2 pb

Pri nízkom tlaku vodíka nevznikala takmer žiadna kyselina steárová – produkt hydrogenácie. Podľa IČ spektroskopie vieme, že produkt reakcie LPP má rovnako ako kyselina elaidová skupinu –COOH a dvojitú väzbu, má aj rovnaký sumárny vzorec ako kyselina elaidová – $C_{18}H_{33}O_2$. Musí teda ísť o nejaký izomér kyseliny elaidovej. Vieme, že IČ signál pre dvojitú väzbu bol u látky **LPP** posunutý k nižšiemu vlnočtu – čo signalizuje oslabenie väzby C=C konjugáciou (a naopak posilnenie väzby medzi uhlíkom C=C väzby a CO väzby – viď obrázok). Takže látka **LPP** je zrejme kyselina oktadec-2-énová. Jej vznik môžeme vysvetliť nasledovne – v treťom kroku sa vytvorí intermediát, ktorý je viazaný ku katalyzátoru; v nasledovnom kroku dochádza (vďaka nízkemu tlaku vodíka) k opätovnej dehydrogenácii. Namiesto toho, aby sa z molekuly odštiepil vodík, ktorý sme na ňu v predchádzajúcom kroku naadovali, sa odštiepi vodík zo susednej CH_2 skupiny. Takto dvojitá väzba migruje o jeden uhlík, pričom tento krok sa môže viackrát opakovať (na obrázku je znázornená posledná migrácia k –COOH skupine). Keďže v kyseline oktadec-2-énovej je dvojitá väzba stabilizovaná konjugáciou, tento produkt bude termodynamicky stabilnejší než iné izoméry, kde je dvojitá väzba izolovaná (ako napríklad v kyseline olejovej, alebo elaidovej) – preto ani po dlhšom čase pri daných podmienkach nedochádza k ďalšej reakcii.





7-12 4 pb

Izolovaná dvojitá väzba C=C absorbuje pri 1640-1680 cm^{-1}, –CO– zoskupenie v karboxylovej kyseline absorbuje pri 1780-1710 1640-1680 cm^{-1} a –OH absorbuje pri 3000-2500 cm^{-1} (tvorba vodíkových mostíkov je zodpovedná za

veľmi široký signál). E a Z izoméry možno rozlíšiť pomocou NMR spektroskopie – Z izoméry majú interakčnú konštantu J_{H-H} okolo 6-12 Hz, zatiaľ čo E izoméry majú interakčnú konštantu J_{H-H} okolo 12-18 Hz.

7-13 4 pb

Jód sa aduje na dvojitú väzbu za vzniku vicinálneho dijódderivátu – kyseliny 9,10-dijódsteárovej. Spotreba jódu je tak jeden ekvivalent na jednu dvojitú väzbu. Spotrebovali sme 3,1 ml 0,2 molárneho roztoku, takže zmes obsahovala

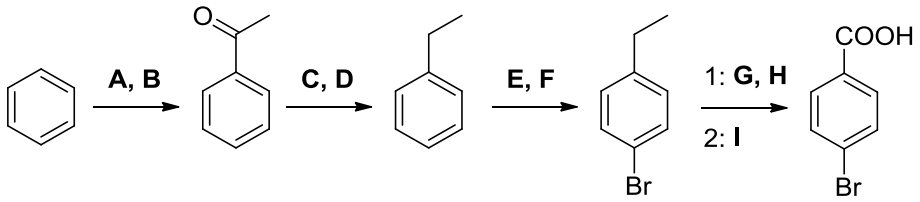
$$n = c \cdot V = 0{,}2 \ \cdot 3{,}1 \text{ mmol} = 0{,}62 \text{ mmol}$$

nenasýtenej kyseliny elaidovej. Molekulová hmotnosť kyseliny elaidovej je $M(C_{18}H_{33}O_2)$ = 281 g/mol, takže zmes obsahovala

$$m = n \cdot M = 0{,}62 \ \cdot 281 \text{ mg} = 274 \text{ mg}$$

kyseliny elaidovej. Zbytok do jedného gramu tvorí kyselina steárová – 726 mg. Percentuálne teda vzorka po hydrogenácii obsahovala **73% kyseliny steárovej** a **27% kyseliny elaidovej**.

Úloha 8 (38 pb)



8-1 9x1 pb

A, **B** = acetylchlorid, $AlCl_3$

C, **D =** hydrazín, KOH

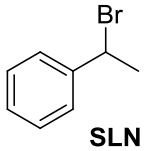
E, F = bróm, Fe

G, H = $KMnO_4$, OH^-

I = minerálna kyselina

8-2 2 pb

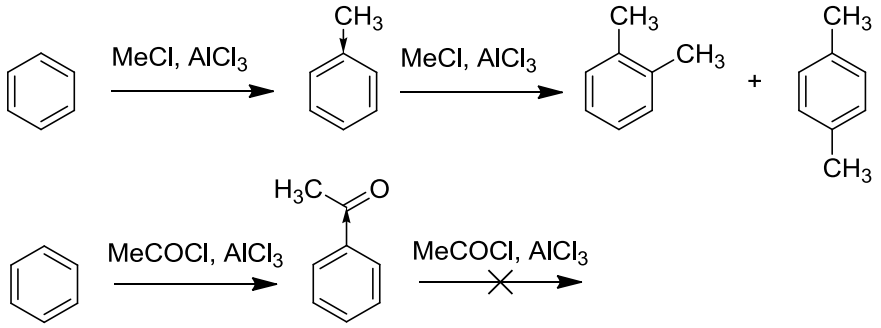
Ak sa reakčná zmes pri bromácii vystaví slnečnému žiareniu, bude dochádzať k homolýze Br–Br väzby (slnečné žiarenie obsahuje aj UV zložku) – a vzniknuté radikály budú reagovať v radikálovej substitúcii. Produkt **SLN** je tak zrejme (1-brómetyl)benzén.



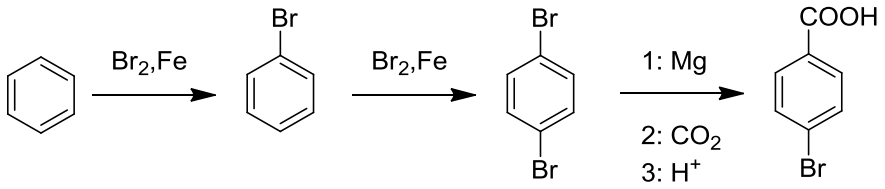
SLN

8-3 6 pb

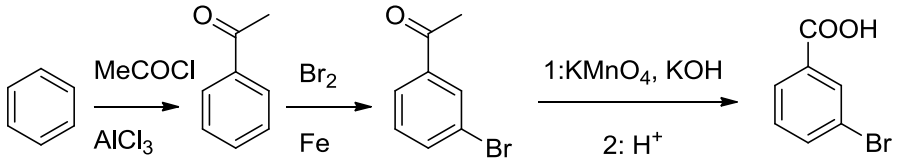
Chemik Fero v prvom kroku priamo metyloval benzén – reagenty **AX** a **BX** tak zrejme budú metylchlorid a chlorid hlinitý. Okrem toluénu mu vznikalo veľké množstvo ďalších dvoch produktov. Ak sa pozrieme na reaktivitu toluénu v elektrofilnej substitúcii, tá je vďaka elektrón-donornej schopnosti metylovej skupiny ešte väčšia než reaktivita benzénu. Zrejme tak bude vznikať okrem toluénu aj zmes o- a p-xylénu. Naopak, pri Emilovej syntéze v prvom kroku vzniká po acylácii acetofenón, ktorý je dezaktivovaný pre ďalšiu elektrofilnú substitúciu – takže žiadne ďalšie produkty nevznikajú, pretože acetofenón reaguje pomalšie než východiskový benzén.



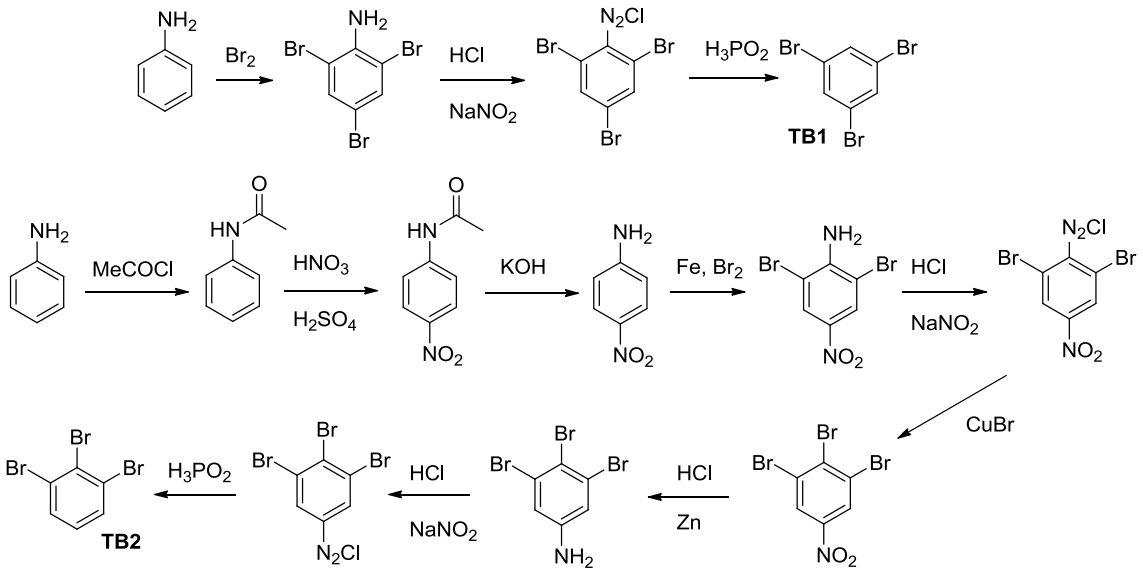
8-4 5 pb



8-5 4 pb

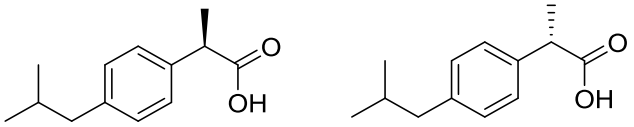


8-6 12 pb

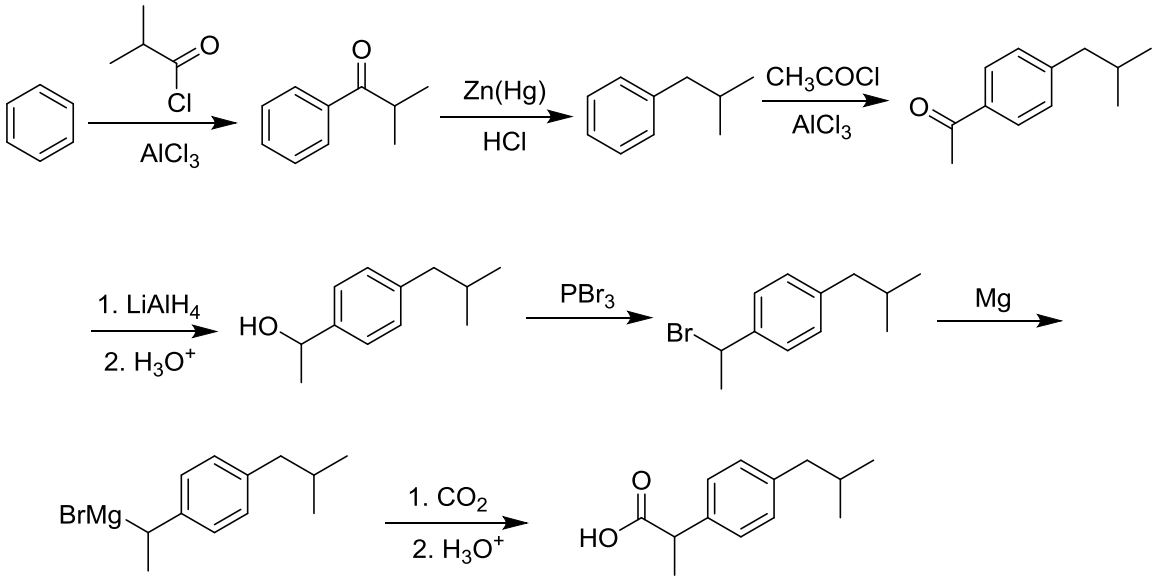


Úloha 9 (10 pb)

9-1 2x1 pb za každú štruktúru



9-2 8 pb za syntézu



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

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

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (32 pb)

Úloha 1 (2 b; 8 pb)

a) P	**1 pb**
b) N	**1 pb**
c) N	**1 pb**
d) P	**1 pb**
e) P	**1 pb**
f) P	**1 pb**
g) N	**1 pb**
h) N	**1 pb**

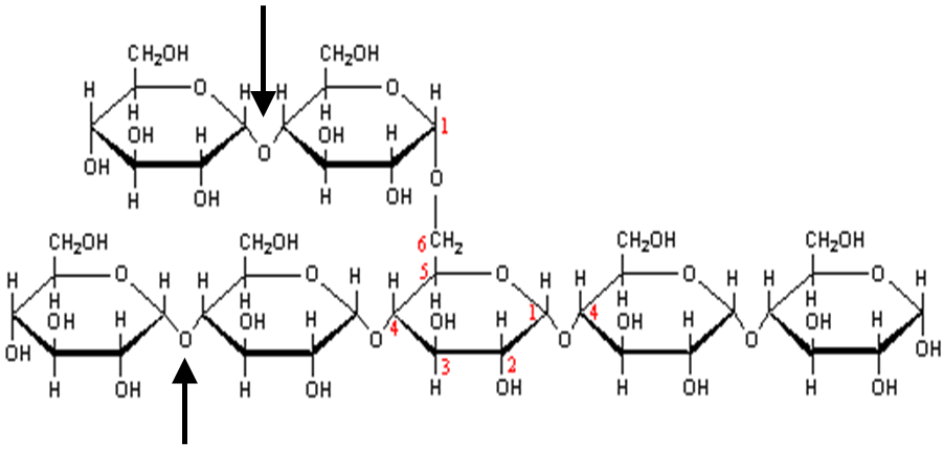
Úloha 2 (2 b; 8 pb)

Enzým	**Reakcia**	
a	E	**1 pb**
b	D	**1 pb**
c	B	**1 pb**
d	F	**1 pb**
e	A	**1 pb**
f	H	**1 pb**
g	C	**1 pb**
h	G	**1 pb**

(Poznámka: pb prideliť aj v prípade, že správna odpoveď je uvedená opačne, teda: Reakcia a k nej priradený Enzým)

Úloha 3 (4 b; 16 pb)

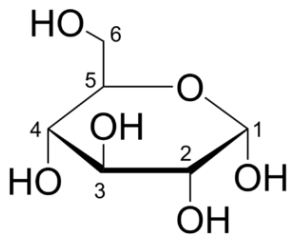
a) **2 pb**

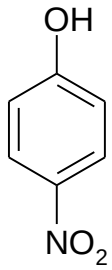


(1 pb udeliť za každé správne vyznačené miesto)

b) Hydrolázy **2 pb**

c) **4 pb**





α-D-glukóza p-nitrofenol

Prideliť 3 pb za α-D-glukózu 1 pb za p-nitrofenol;

za β-D-glukózu prideliť 1 pb, za vzorec glukózy vo Fischerovej projekcii 0 pb

d)

c_1 – 3 mmol.dm^{-3}

V_1 – uvedené v tabuľke

V_2 – 10 cm^3

c_2 – ?

Pre objem 0,1 cm^3

$c_1 * V_1 = c_2 * V_2 \Rightarrow c_2 = (c_1 * V_1)/V_2$

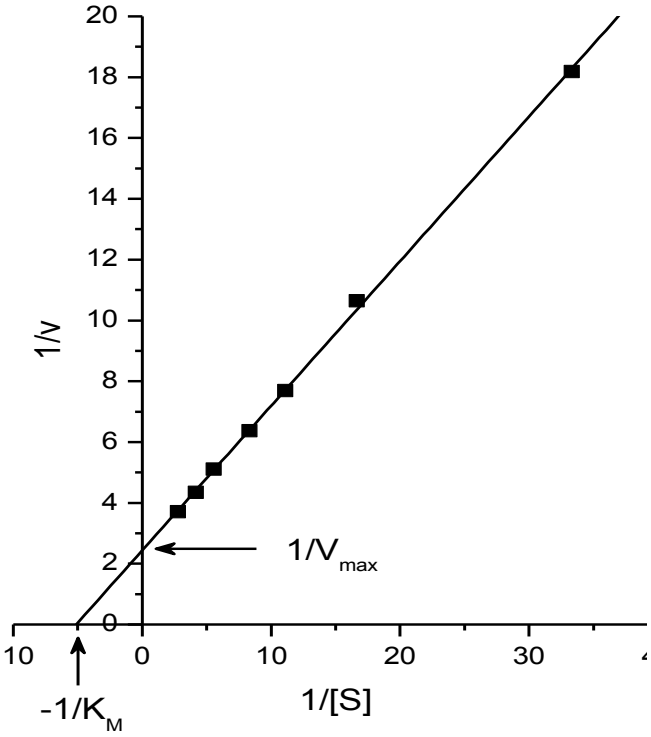
c_2 = (3 mmol.dm^{-3} * 0,0001 dm^3)/0,01 dm^3

c_2 = <u>0,03 mmol.dm^{-3}</u> **2 pb**

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 (PNPG), mmol.dm^{-3}	0,03	0,06	0,09	0,12	0,18	0,24	0,36

Za správne vyplnenú tabuľku **2 pb**

e) Vzorový L-B graf:



K_M = <u>0,2 ± 0,05 mmol.dm^{-3}</u> **2 pb**

V_{max} = <u>0,4 ± 0,05</u> **2 pb**

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