

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/20

Kategória A

Krajské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Krajské kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov Doba riešenia 60 minút
--

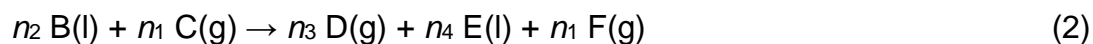
Úloha 1 (18 bodov)



Interkontinentálna balistická raketa Titan II

Zdroj: https://en.wikipedia.org/wiki/LGM-25C_Titan_II

Aerozín 50 je vysoko energetické kvapalné palivo, ktoré bolo vyvinuté koncom 50-tych rokov spoločnosťou Aerojet General pre pohon interkontinentálnej balistickej rakety Titan II. Ide o zmes dvoch anorganických zlúčenín A a B v hmotn. pomere 1 : 1. Toto palivo sa v kombinácii s okysličovadlom C i naďalej používa pre pohon rakiet a vesmírnych sond. Reakciou A a C vzniká prvok D a zlúčenina E (reakcia 1), zatiaľ čo reakciou B a C vzniká navyše aj zlúčenina F (reakcia 2). V každej z týchto exotermických reakcií vystupujú iba prvky prvej alebo druhej periódy.



(n_1 – n_4 sú stechiometrické koeficienty)

Binárne zlúčeniny A a C majú spoločný jeden prvok, D, ktorý za normálnych podmienok existuje vo forme dvojatómového plynu. Každá zo zlúčenín A a C je tvorená dvoma atómami prvku D a štyrmi atómami ďalšieho prvku. Zlúčenina A obsahuje 12,58 hm. % vodíka. Jej disubstituovaným derivátom je zlúčenina B. Molekuly binárnych trojatómových zlúčenín E a F majú jeden spoločný prvok. Obsah tohto prvku v zlúčenine E je 88,81 hm. % a v zlúčenine F 72,71 hm. %. Za normálnych podmienok je zlúčenina E kvapalina a zlúčenina F plyn.

1. Identifikujte všetky zlúčeniny, pomenujte ich a napíšte ich sumárny vzorec. Svoje riešenie podložte výpočtom a logickými argumentmi.
2. Napíšte rovnice reakcií (1) a (2).
3. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec okysličovadla C a jeho monoméru.
4. Nakreslite dva štruktúrne izoméry molekuly B.
5. Pomocou štandardných tvorných entalpií (ΔH_f^\ominus) uvedených nižšie vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu (ΔH_r^\ominus) reakcií (1) a (2).
6. Ktoré raketové palivo, aerezín 50 alebo vodík, uvoľní pri spálení jedného kilogramu viac tepla? Okysličovadlom pre aerezín 50 je zlúčenina C. Pre vodík je okysličovadlom kyslík. Svoje riešenie podložte výpočtom.

Zlúčenina A sa v súčasnosti vyrába 2 rôznymi spôsobmi – modernejším peroxidovým spôsobom za tvorby ketazínu, kde sa recykluje metyletylketón (butanón). Starší a v súčasnosti ešte stále využívaný v Ázii je Olin Raschigov proces. Tento proces sa dá opísať dvoma reakciami. V prvom kroku dochádza k čiastočnej oxidácii amoniaku roztokom chlórnanu sodného pri 5 °C za vzniku dvoch bázických zlúčenín G a H. Používa sa 3-násobné množstvo amoniaku voči stechiometrii reakcie. V druhom kroku sa k tomuto roztoku pridá ďalší amoniak pri teplote 130 °C a zvýšenom tlaku, tento raz v 30-násobku oproti stechiometrii reakcie. Vznikajú 3 zlúčeniny A, E a I. Pri štandardných podmienkach je zlúčenina H biela tuhá látka a zlúčenina G bezfarebná kvapalina.

Jedným z priemyselných spôsobov výroby chlórnanu sodného je disproportionačná reakcia chlóru v studenom roztoku hydroxidu sodného.

7. Dvoma reakciami v stavovom tvare opíšte priemyselnú výrobu zlúčeniny A Olin Raschigovým spôsobom.
8. V stavovom tvare napíšte reakciu výroby chlórnanu sodného.
9. Vypočítajte, aký objem amoniaku pri teplote 25 °C a tlaku 101,5 kPa, aká hmotnosť chlóru a aká hmotnosť hydroxidu sodného a vody (používa sa 40,0%-ný roztok) sú potrebné na prípravu 1000 t zlúčeniny A. Straty sú 5 % pri procese výroby chlórnanu sodného a 10 % pri výrobe zlúčeniny A.
10. Vysvetlite buď tromi následnými, alebo jednou sumárnou rovnicou v stavovom tvare, prečo sa pri oxidácii amoniaku musí používať jeho obrovský nadbytok.

Jedna z prvých analytických metód (rok 1924) stanovenia zlúčeniny A bola založená na jej oxidácii ako slabého redukčného činidla nadbytkom manganistanu draselného. Tento sa následne spätne titroval v kyslom prostredí pomocou jodidu draselného a tiosíranu sodného. V roku 1948 bola publikovaná metóda priameho stanovenia zlúčeniny A pomocou jodičnanu draselného v prostredí kyseliny chlorovodíkovej.

11. Napíšte v stavovom tvare reakciu A s manganistanom draselným.
12. Napíšte v stavovom tvare reakciu stanovenia A jodičnanom draselným, ak viete, že vznikajú dva chloridy a zlúčeniny D a E.

$M(\text{H}) = 1,00794 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{He}) = 4,002602 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Li}) = 6,941 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Be}) = 9,012182 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{B}) = 10,811 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12,0107 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0067 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 15,9994 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{F}) = 18,998403 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ne}) = 20,1797 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Na}) = 22,98977 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$.

Štandardné tvorné entalpie pre zlúčeniny A, B, C, E a F: $\Delta H_f^\circ(\text{A(l)}) = 50,63 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{B(l)}) = 48,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{C(g)}) = 9,16 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{E(l)}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(\text{F(g)}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Krajské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (5 bodov)

Do ocelevej 25 litrovej tlakovej fľaše sme pri teplote 300 K natlačili vzduch (obsahujúci 78 % dusíka, 21 % kyslíka a 1 % argónu – ide o objemové alebo mólové percentá) na tlak 1,00 MPa. Aká je hmotnosť tohto vzduchu?

K ocelevej tlakovej fľaši sme pripojili balón obsahujúci 0,1 mol hélia a z fľaše sme balón nafúkli na objem 5 litrov a tlak 200 kPa. Teplota sa nezmenila. Koľko mólov vzduchu sme do balóna napustili? Na akú hodnotu sa znížil tlak v ocelevej fľaši? Aká je hustota plynnej zmesi v balóne?

Molárne hmotnosti uvedených plynov majú hodnoty $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{He}) = 4,00 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 2 (2 body)

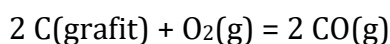
2.1 Syntéza amoniaku je exotermická reakcia. Amoniak sa priemyselne vyrába v katalytických reaktoroch pri vysokých tlakoch a zvýšených teplotách. Z termodynamického hľadiska sú pre túto syntézu optimálne takéto podmienky:

- a) nízky tlak, vysoká teplota
- b) vysoký tlak, vysoká teplota
- c) nízky tlak, nízka teplota
- d) vysoký tlak, nízka teplota

2.2 Číselná hodnota rovnovážnej konštanty reakcie $\text{C}(\text{grafit}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ je

- a) polovičná
- b) druhá odmocnina
- c) rovnaká
- d) dvojnásobná
- e) druhá mocnina

v porovnaní s číselnou hodnotou rovnovážnej konštanty reakcie



2.3 Reakcia $3 A(s) + BC(g) = A_3B(s) + C(g)$ má pri danej teplote $K_p = 2,5$. Ak bez zmeny teploty zvýšime tlak na dvojnásobok, výťažok reakcie

- a) stúpne štyrikrát
- b) stúpne dvakrát
- c) nezmení sa
- d) klesne na polovicu
- e) klesne na štvrtinu

2.4 Ako sme už povedali, amoniak sa priemyselne vyrába v katalytických reaktoroch pri vysokých tlakoch a zvýšených teplotách, napriek tomu, že pri týchto podmienkach má rovnovážna konštanta tvorby amoniaku veľmi malú hodnotu. Ekonomicky prijateľný výťažok reakcie sa dosahuje:

- a) nadbytkom vodíka v reakčnej zmesi
- b) vychladením plynnej zmesi za reaktorom pod teplotu varu amoniaku
- c) väčšou plochou povrchu katalyzátora

Úloha 3 (5 bodov)

Reakciu tvorby amoniaku z prvkov (prebiehajúcu v stavovo ideálnej plynnej fáze) môžeme opísať rovnicou $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$ $\Delta_r H^\circ = -92,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Rovnovážna konštanta K_p tejto reakcie má pre 25°C a štandardný tlak $101\,325 \text{ Pa}$ hodnotu $K_p = 5,805 \cdot 10^5$.

Určte smer priebehu reakcie (výpočtom reakčného kvocientu) pri 25°C v okamihu, keď východisková reakčná zmes pri tlaku 1 MPa obsahovala 2 mol. % N_2 , 6 mol. % H_2 a 92 mol. % NH_3 .

Vypočítajte teplotu, pri ktorej by uvedená východisková sústava už ďalej nereagovala. Akým smerom posunie chemickú rovnováhu zvýšenie tlaku na 2 MPa ?

Úloha 4 (5 bodov)

Vypočítajte pre teplotu 225°C rovnovážnu konštantu $K_p(p^\circ = 101325 \text{ Pa})$ reakcie $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$. Vo východiskovej zmesi pri tlaku $1\,013\,250 \text{ Pa}$ máme dusík s vodíkom v stechiometrickom pomere $1 : 3$ pri teplote 225°C . Rovnovážny stupeň premeny dusíka má hodnotu $0,5566$.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Krajské kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov Doba riešenia: 60 minút

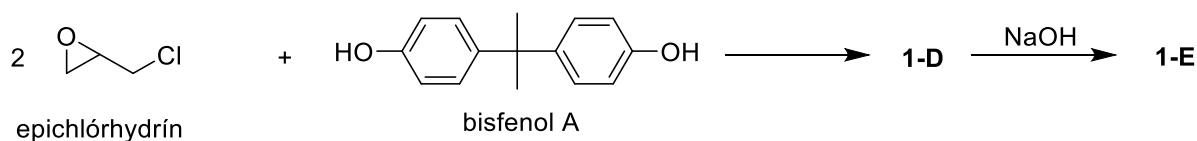
Úloha 1 (4,0 body)

Metyl kyanoakrylát (metyl ester kyseliny 2-kyanopropénovej) je hlavnou súčasťou tzv. sekundových lepidiel. V prítomnosti vzdušnej vlhkosti (najmä hydroxidových iónov) rýchlo polymerizuje za vytvorenia dlhých a pevných reťazcov, ktoré pevne spoja takmer akékoľvek povrchy.

- a) Napíšte reakciu polymerizácie metyl kyanoakrylátu. Ako počiatočné činidlo použite hydroxidový anión z vody a postupne 3 molekuly metyl kyanoakrylátu. Napíšte aj štruktúru medziproduktu (aniónu, **1-A**) ktorý vznikne reakciou hydroxidového iónu s prvou molekulou metyl kyanoakrylátu. Nakreslite štruktúry s ďalšou jednou (**1-B**) a dvomi molekulami kyanoakrylátu (**1-C**). *Poznámka:* kyano skupina a karboxylová skupina polarizujú dvojité väzbu.

Iným typom reakcie vznikajú tzv. epoxidové živice, ktoré majú široké použitie ako izolátory, náterové hmoty alebo lepidlá. Ako východiskové suroviny sa používajú epichlórhydrín (2-(chlórmetyl)oxirán) a tzv. bisfenoly. Napríklad bisfenol A, o ktorom sa dnes vedú mnohé diskusie pre jeho zdravotnú škodlivosť, sa veľmi často používa na prípravu tzv. bisfenol A diglycidyl éterov a z nich potom polymerizáciou rôzne polyepoxydy.

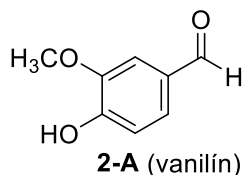
- b) Napíšte štruktúru produktu **1-D** reakcie 2 mólov epichlórhydrínu s 1 móлом bisfenolu A. Keď sa na zlúčeninu **1-D** pôsobí hydroxidom sodným, získa sa zlúčenina **1-E**, ktorá je východiskovou surovinou pre výrobu epoxy polymérov.



- c) Bisfenol A sa vyrába z dvoch jednoduchých organických zlúčenín, ktoré určite dobre poznáte. Navrhňte prípravu bisfenolu A a pomenujte ho systematickým názvom.

Úloha 2 (5,5 bodov)

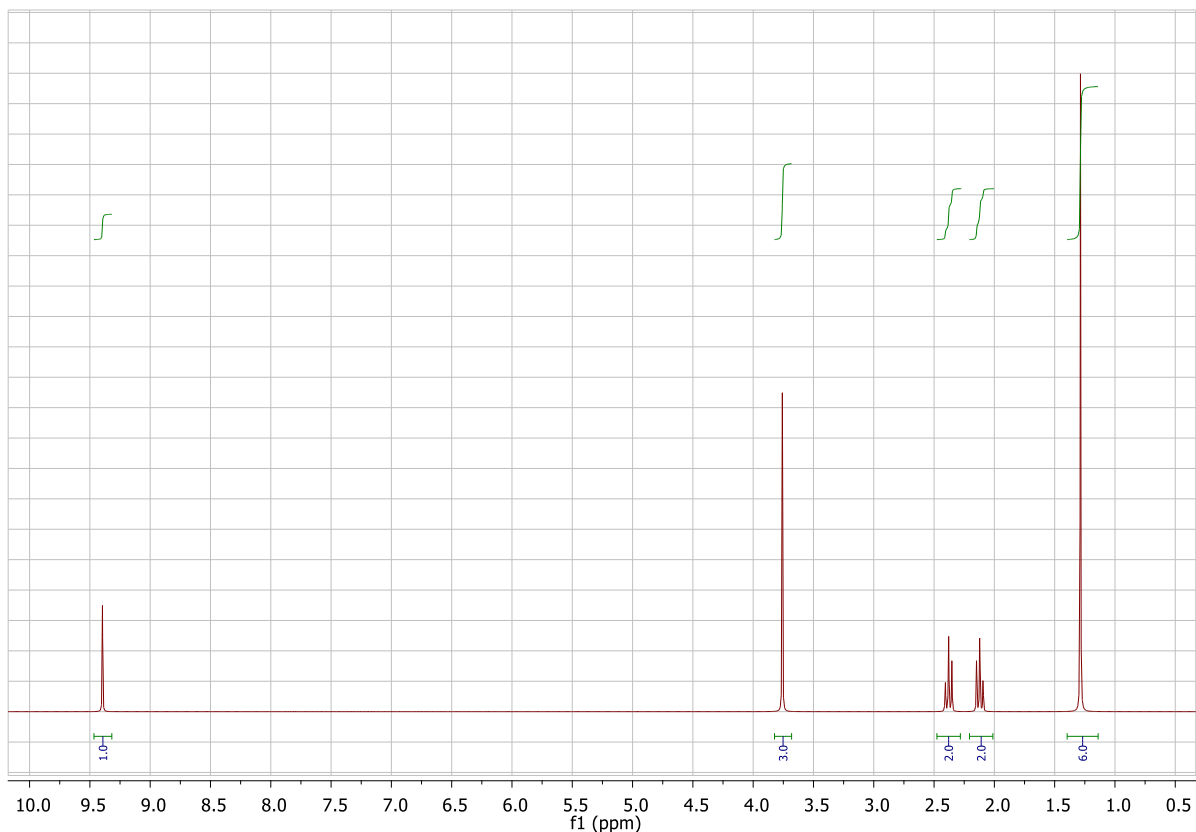
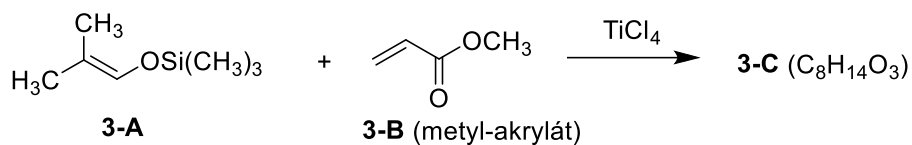
Vanilín (**2-A**) je hlavnou arómou nachádzajúcou sa vo vanilke. Tradične sa extrahuje z bôbov Vanilky pravej (*Vanilla planifolia*).



- a) Napíšte aspoň jednu dôkazovú reakciu na prítomnosť aldehydickej skupiny vanilínu a opíšte aj príslušný vizuálny prejav pozitívnej reakcie.
- b) Napíšte aspoň jednu dôkazovú reakciu na prítomnosť hydroxylovej skupiny vanilínu a opíšte aj príslušný vizuálny prejav pozitívnej reakcie.
- c) Nakreslite štruktúru produktu **2-B**, ktorý vznikne pri reakcii vanilínu s acetofenónom (fenyl metyl ketónom) za katalýzy NaOH. Produkt pomenujte systematickým názvom.
- d) Napíšte ako sa volá reakcia vanilínu s acetofenónom.
- e) Pomenujte vanilín systematickým názvom.
- f) Vanilín sa používa aj na vyfarbovanie škvŕn pri tenkovrstvovej chromatografii, pretože ochotne reaguje s množstvom aldehydov, ketónov, ale aj alkoholov a amínov, často za vzniku farebných produktov. Nakreslite produkt (**2-C**) reakcie vanilínu s aminobutánom.

Úloha 3 (4,0 body)

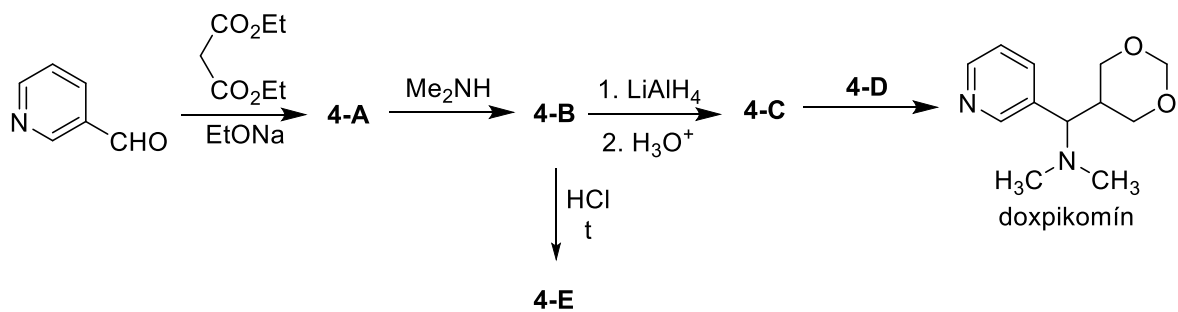
Reakciou silyl enol éteru (**3-A**) s metyl-akrylátom (**3-B**, metyl ester kyseliny propénovej) za katalýzy TiCl_4 vzniká zlúčenina **3-C**. V hmotnostnom spektre má táto zlúčenina molekulový pík pri m/z 158,1. Jej ^1H NMR spektrum obsahuje tieto signály δ^{H} : 1,29 (s, 6H), 2,12 (t, 2H), 2,38 (t, 2H), 3,76 (s, 3H), 9,40 (s, 1H); pozri obrázok na ďalšej strane. V infračervenom spektre sú dôležité signály pri 1745 a 1730 cm^{-1} . Určte štruktúru zlúčeniny **3-C** a priradte signály v jej ^1H NMR a IČ spektra. Pomenujte zlúčeninu **3-C** systematickým názvom. Ako sa volá reakcia medzi reaktantmi **3-A** a **3-B**?



Úloha 4 (3,5 bodov)

Analgetikum doxipikomín možno pripraviť sledom 4 reakcií z pyridín-3-karbaldehydu.

- Doplňte činidlá a medziprodukty syntézy **4-A** – **4-D**.
- Doxipikomín je chirálna molekula; nakreslite štruktúru jeho (*R*)-enantioméru.
- Ak by ste produkt **4-B** zahrievali v kyseline chlorovodíkovej, dostali by ste zlúčeninu **4-E**. Nakreslite jej štruktúru a nazvite ju systematickým názvom.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

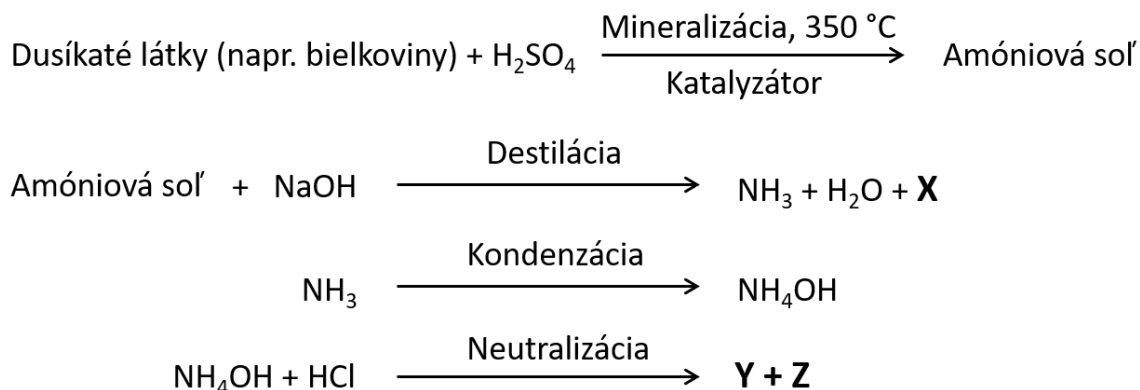
Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Krajské kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: 30 min
--

ÚLOHA 1 (6,5 b)

Na stanovenie množstva bielkovín v potravinách sa využíva stanovenie dusíka Kjeldahlovou metódou. Toto stanovenie si vyžaduje mineralizáciu vzorky pôsobením koncentrovanej kyseliny sírovej, ktorá premení organicky viazaný dusík na amóniové ióny. Pre lepší výsledok mineralizácie reakcia prebieha v prítomnosti katalyzátora (napr. Se, Se+K₂SO₄, bezvodý CuSO₄). Po ukončení mineralizácie sa pridá koncentrovaný hydroxid sodný a vytvorený amoniak sa destiluje vodnou parou do kyseliny chlorovodíkovej so známou koncentráciou a objemom. Na stanovenie obsahu dusíka sa využije nadbytok kyseliny chlorovodíkovej, ktorý sa spätne titruje štandardným roztokom hydroxidu sodného. Schéma tohto stanovenia je nižšie:



- a) Napíšte vzorec amóniovej soli. V schéme nahradte písmená **X**, **Y**, **Z** vzorcami zodpovedajúcich látok.

Využitie tejto metódy je univerzálne a s miernymi obmedzeniami sa dá použiť na akúkoľvek vzorku s obsahom dusíka viazaného do organických molekúl (organický dusík).

Predstavte si, že pracujete v laboratóriu Výskumného ústavu potravinárskeho a vašou úlohou je stanoviť množstvo organického dusíka vo vzorke pšenice.

- b) Na stanovenie ste použili vzorku s hmotnosťou 0,2515 g. Po mineralizácii a prídavku NaOH ste amoniak destilovali do 50,00 cm³ kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,1010 mol.dm⁻³. Nadbytok kyseliny ste spätne titrovali hydroxidom sodným s koncentráciou 0,1050 mol.dm⁻³ a jeho spotreba bola 19,30 cm³. Vypočítajte koncentráciu dusíka vo vzorke a vyjadrite ju v hmotnostných percentách.
- c) Vypočítajte pH titrovaného roztoku z predchádzajúcej úlohy po prídavku 0 cm³; 9,65 cm³; 19,3 cm³ a 28,95 cm³ NaOH. Zmenu objemu počas reakcie amoniaku s HCl ignorujte. K_a pre amóniový ión je $5,7 \cdot 10^{-10}$. Uvádzajte aj výpočty.
- d) Pomocou Kjeldahlovej metódy je možné stanoviť aj molárnu hmotnosť aminokyselín. V danom experimente bola molárna hmotnosť prirodzene sa vyskytujúcej aminokyseliny stanovená mineralizáciou 0,2345 g čistej aminokyseliny a vydestilovaný amoniak bol uvoľnený do 50,00 cm³ kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou 0,1010 mol.dm⁻³. Objem hydroxidu sodného použitého na titráciu nadbytku HCl bol 17,50 cm³ a jeho koncentrácia 0,1050 mol.dm⁻³. Vypočítajte molárnu hmotnosť aminokyseliny, ak viete, že v jej štruktúre je prítomná jedna aminoskupina.

ÚLOHA 2 (1,5 b)

Kyselina močová, ktorej systémový názov (podľa IUPAC) je 7,9-dihydro-1H-purín-2,6,8(3H)-trión, je u cicavcov vrátane človeka koncovým produktom metabolizmu purínových báz prítomných v nukleotidoch. Avšak u vtákov a plazov (teda vajcorodých organizmov) je táto molekula aj koncovým produktom odbúravania dusíka všeobecne, teda aj koncovým produktom pri odstraňovaní amoniaku pochádzajúceho z degradácie bielkovín.

- a) Nakreslite štruktúrne vzorce purínových báz prítomných v nukleotidoch a štruktúru kyseliny močovej.
- b) Pokúste sa vysvetliť, prečo je pre vtáky a plazy výhodnejšie odstraňovať dusík vo forme kyseliny močovej a nie vo forme močoviny.

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

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Martin Lukačičin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2020.