

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/20

Kategória A

Školské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 60 minút

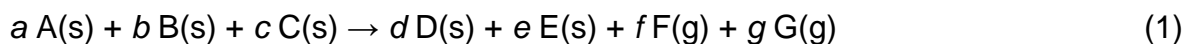
Úloha 1 (18 bodov)



Vzorec pušného prachu z textu Wujing Zongyao čínskej dynastie Song, 1044 n. l.

Zdroj: <https://en.wikipedia.org/wiki/Gunpowder>

Čierny strelný prach (známy aj ako pušný prach) je najstaršou známou chemickou výbušninou. Bol objavený v 9. storočí v Číne a do konca 13. storočia sa rozšíril do väčšiny Eurázie. Táto tuhá zmes sa skladá z anorganickej zlúčeniny A, ktorá má funkciu okysličovadla, a dvoch prvkov B a C, ktoré plnia funkciu tuhého paliva. Reakciou týchto troch komponentov, pri ktorej sa uvoľňuje množstvo tepla, vznikajú zlúčeniny D, E a F a prvok G (reakcia 1).



(a, b, c, d, e, f, g sú stechiometrické koeficienty)

1. Zlúčenina A je anorganická soľ. Jej katión patrí prvku prvej skupiny. Jej anión je tvorený atómami dvoch prvkov, obsahuje 77,41 hm. % kyslíka a má planárny trigonálny tvar. Celkový obsah kyslíka v tejto zlúčenine je 47,47 hm. %.

- Identifikujte túto zlúčeninu, pomenujte ju a napíšte jej vzorec. Svoje riešenie podložte výpočtom.
- Zlúčenina F je oxidom prvku B a za normálnych podmienok existuje vo forme trojatómového plynu. Má lineárny tvar a obsahuje 72,71 hm. % kyslíka. Identifikujte túto zlúčeninu, pomenujte ju a napíšte jej vzorec. Svoje riešenie podložte výpočtom.
 - Prvok C je prvkom tretej periódy a za normálnych podmienok existuje vo forme tuhej látky tvorenej z monocyklických osematómových molekúl. Identifikujte tento prvok.
 - Zlúčeniny D a E sú taktiež anorganické soli. Obe obsahujú rovnaký katión ako zlúčenina A. Anióny zlúčenín D a E sú tvorené atómami dvoch prvkov. Spoločným prvkom je kyslík, druhým prvkom je v jednom prípade B a v druhom prípade C. Anión zlúčeniny D má planárny trigonálny tvar, zatiaľ čo anión zlúčeniny E má tetraédrický tvar. Napíšte vzorce a názvy zlúčenín D a E.
 - Prvok G za normálnych podmienok existuje vo forme dvojatómového plynu. Napíšte jeho názov a vzorec. Svoje riešenie zdôvodnite.
 - Napíšte rovnicu reakcie (1).
 - Pomocou štandardných tvorných entalpií ($\Delta_f H^\ominus$) uvedených nižšie vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu ($\Delta_r H^\ominus$) reakcie (1).

Zlúčenina A, ako dôležitá zložka pušného prachu a hnojív, sa spočiatku vyrábala Birkelandovým-Eydeovým procesom v troch krokoch. Tento proces bol však extrémne energeticky náročný a nemeckí chemici vyvinuli nový spôsob výroby. Najprv sa vyrobila zlúčenina H Haberovým-Boschovým procesom, kde jedným z reaktantov je G. Zo zlúčeniny H sa trojkrokovým Ostwaldovým procesom vyrobila zlúčenina I v zriedenom roztoku, ktorý sa následne zahustil destiláciou. Zo zlúčeniny I sa už následne jednoduchou neutralizačnou reakciou s hydroxidom J vyrobila zlúčenina A.

- V stavovom tvare napíšte reakciu Haberovho procesu.
- Napíšte názvy a vzorce zlúčenín I a J.

10. Opíšte tromi reakciami v stavovom tvare Ostwaldov proces výroby zlúčeniny I. V prvej reakcii sa využíva ako katalyzátor oxidácie zlúčeniny H nekorodujúca zliatina platiny s 10 % obsahom ródia. Druhá oxidačná reakcia prebieha bez katalyzátora za vzniku látky so zalomenými molekulami, tretia reakcia je disproporcionačná.
11. V stavovom tvare napíšte prvú reakciu Birkelandovho-Eydeovho procesu, ak viete, že k nej dochádza aj v atmosfére napr. počas búrky (nasledujúce dve reakcie sú spoločné s Ostwaldovým procesom).
12. Potrebujete vyrobiť 10,0 ton zlúčeniny A, ktorú získate kryštalizáciou ochladením nasýteného roztoku pri teplote 90 °C na teplotu 20 °C. Vypočítajte koľko m³ 46,0 % roztoku zlúčeniny J potrebujete, jej hmotnosť a objem vody potrebnej na prípravu tohto roztoku. Koľko m³ 70,0 % roztoku zlúčeniny I potrebujete vyrobiť Ostwaldovým procesom, keď výťažnosť prvej reakcie je 98 % a ostatných dvoch 100 %.

Modifikovaná reakcia (1) sa používa aj v ohňostrojoch, bengálskych ohňoch a pod. Úprava spočíva v nahradení látok B a C, napríklad za sacharózu a zlúčeninu spôsobujúcu sfarbenie plameňa.

13. Prečo sa nahrádzajú látky B a C?
14. Aké zlúčeniny by ste použili na sfarbenie plameňa na červeno a zeleno?

$M(\text{O}) = 15,9994 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,00794 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Li}) = 6,941 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M(\text{Na}) = 22,98977 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{K}) = 39,0983 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Rb}) = 85,4678 \text{ g mol}^{-1}$,
 $M(\text{Cs}) = 132,9055 \text{ g mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(\text{A}) = -494,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(\text{D}) = -1151,0 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\ominus(\text{E}) = -1437,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(\text{F}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\rho(70,0 \% \text{ I}) = 1,4061 \text{ g cm}^{-3}$,
 $\rho(46,0 \% \text{ J}) = 1,4560 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$, $s(\text{A}, 90 \text{ }^\circ\text{C}) = 202,0 \text{ g A} / 100,0 \text{ g}$
vody, $s(\text{A}, 20 \text{ }^\circ\text{C}) = 31,60 \text{ g A} / 100,0 \text{ g}$ vody.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov, doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (3 body)

V ocelevej tlakovej fľaši s objemom 50 litrov je vodík pri tlaku 20 MPa pri teplote 25 °C. Poistný ventil na fľaši je nastavený na 22 MPa. Na akú teplotu sa môže tlaková fľaša zohriať?

Z tlakovej fľaše sme pri 25 °C naplnili 50 balónov s objemom 10 litrov, v ktorých je tlak 150 kPa. O koľko poklesol tlak v ocelevej fľaši? Aká je hustota vodíka v balónoch? Aké závažie udrží jeden takýto balón (t. j. balón sa bude vznášať vo vzduchu), ak je hustota okolitého vzduchu 1,185 kg m⁻³? (Hmotnosť balóna zanedbajte.)

Úloha 2 (2 body)

V sústave tvorenej dvoma bankami s objemom 2 litre a 3 litre (prepojenými gumenou hadičkou) je dusík pri teplote 25 °C a tlaku 150 kPa. Jednu z baniek vychladíme na 0 °C. Na akú teplotu musíme zohriať druhú banku, aby sa tlak v oboch bankách nezmenil? Vypočítajte obe verzie – keď vychladíme menšiu aj keď vychladíme väčšiu banku.

Úloha 3 (6 bodov)

Rovnovážna konštanta $K_p(p^\circ = 101325 \text{ Pa})$ pre reakciu $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ má pri 100 °C hodnotu 11,02. Na začiatku sme mali v sústave NO_2 pri tlaku 101325 Pa. Na akú hodnotu klesol tlak v sústave za rovnováhy? Pri akom rovnovážnom tlaku by dimerizovali dve tretiny NO_2 na N_2O_4 ?

Úloha 4 (6 bodov)

Rovnovážna konštanta $K_p(p^\circ = 101325 \text{ Pa})$ pre reakciu $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ má pri 100 °C hodnotu 11,02. Na začiatku sme mali v sústave NO_2 pri tlaku 101325 Pa. Na akú hodnotu klesol tlak v sústave za rovnováhy? Pri akom tlaku by dimerizovali dve tretiny NO_2 na N_2O_4 ? Skúste, či dostanete rovnaký výsledok ako v **Úlohe 3**, ak dej v sústave opíšete chemickou rovnicou v tvare $2 \text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a na výpočet použijete túto rovnicu.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

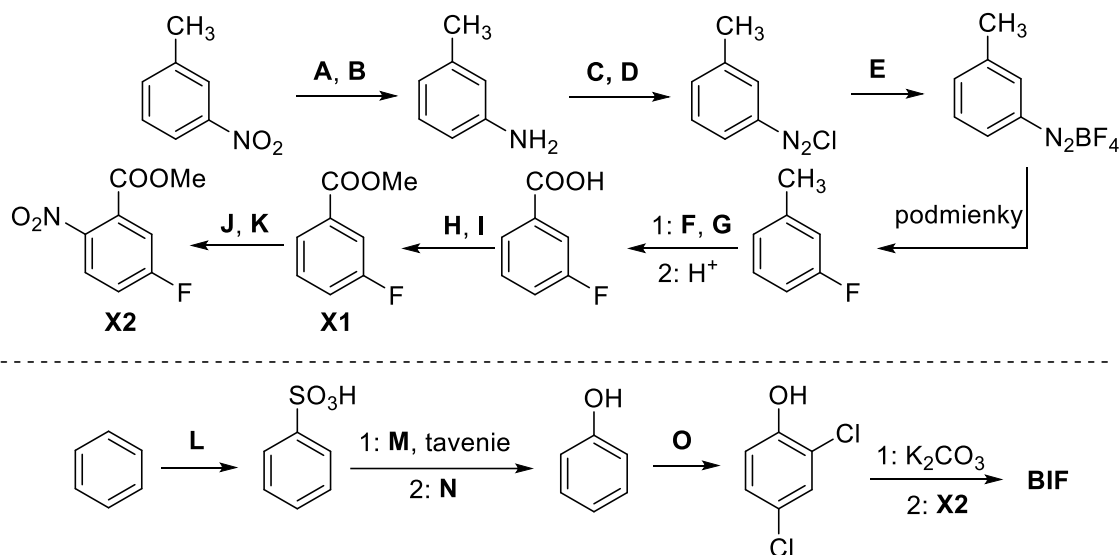
Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (6,25 bodov)

Bifenox (**BIF**) je pesticíd, ktorý sa v Európe používa na ničenie buriny na poliach s repkou a obilninami. Inhibuje syntézu porfyrínov, ktoré sú nevyhnutné súčasti hému či chlorofylu, z protoporfyrínu. V zasiahnutých rastlinách tak rastie koncentrácia protoporfyrínu, ktorý je silný fotosenzitizátor – absorbuje slnečné žiarenie a touto získanou energiou aktivuje kyslík. Táto aktívna forma kyslíka (singletový kyslík) je extrémne reaktívna a vedie k rýchlej degradácii rastlinných tkanív.



a) Doplňte činidlá **A – O**.

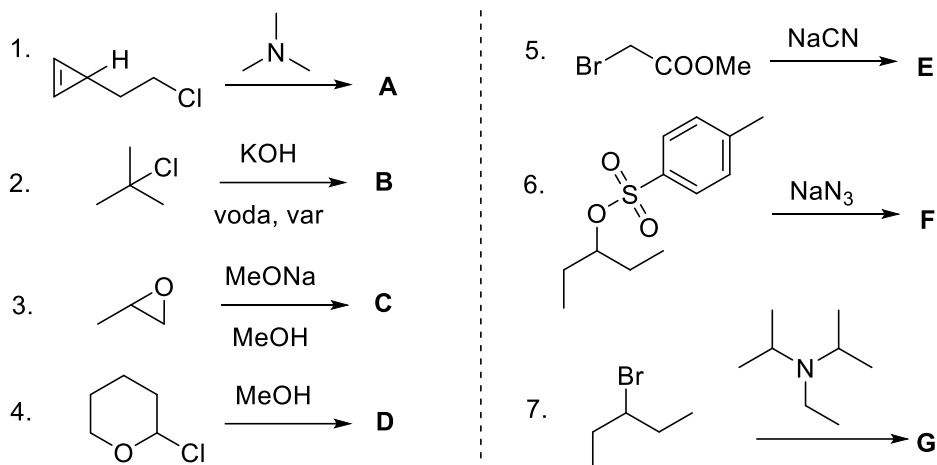
b) Pri preмене tetrafluóroborátu diazóniovej soli sú potrebné špecifické podmienky. Vyberte, aké (správna je iba jedna odpoveď): A – nízka teplota; B – vysoká teplota; C – UV žiarenie; D – reakcia bez prístupu vzdušného kyslíka

c) Aká je štruktúra bifenoxu **BIF**?

d) Selektivita pri preмене látky **X1** na **X2** vás možno prekvapila, keďže obe funkčné skupiny F a CO₂R sú elektrón-akceptorné. Fluór je však dobrý tzv. π-donor, keďže jeho p-orbitály majú veľmi podobnú energiu a veľkosť ako p-orbitály uhlíka. Nakreslite rezonančnú štruktúru, ktorá je zodpovedná za selektivitu premeny **X1** na **X2**.

Úloha 2 (5,25 bodov)

Nukleofilné substitúcie a eliminácie sú úzko späté, pretože nukleofilné činidlá majú zároveň aj bázické vlastnosti. Naopak, bázy potrebné pre eliminácie majú aj nukleofilné vlastnosti. Šikovnou voľbou reakčných podmienok, činidiel alebo substrátov možno reakciu viesť cielene jedným smerom.

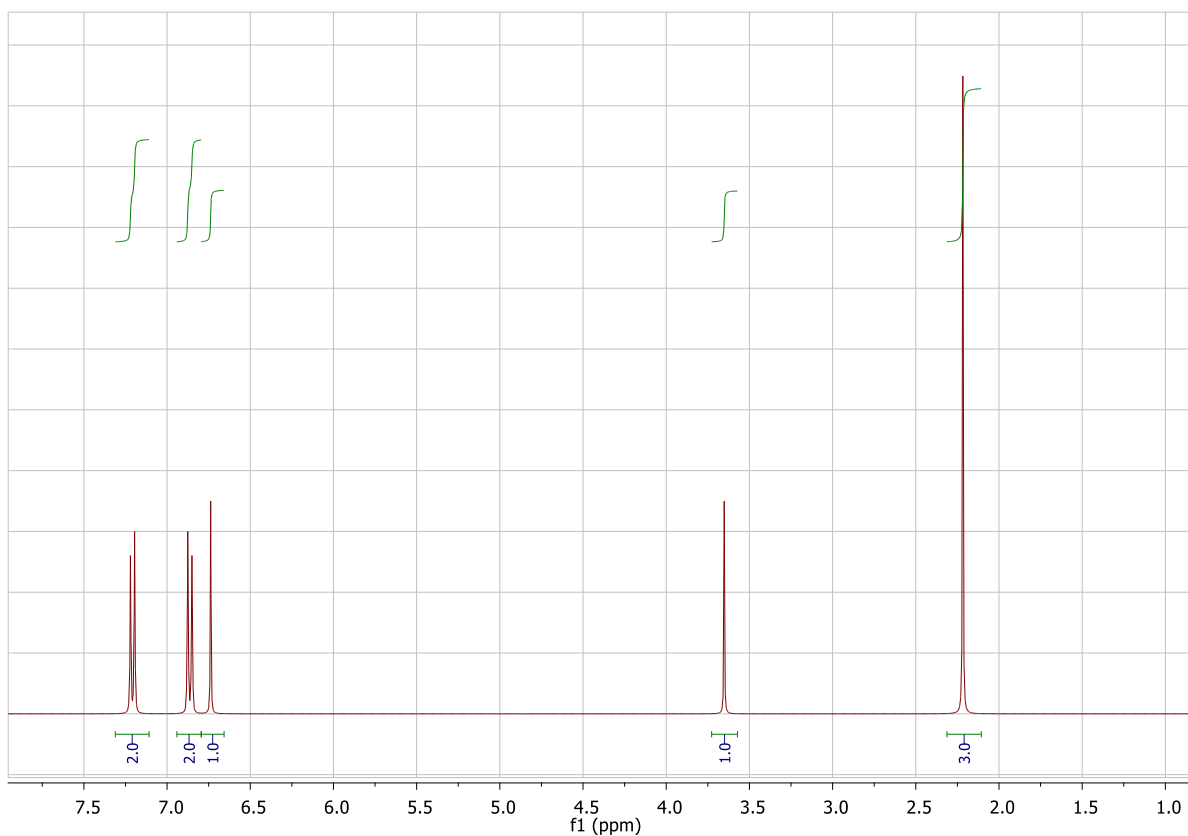


a) Doplňte produkty reakcií **A – G**.

b) Napíšte, akými mechanizmami budú reakcie 1 – 7 prebiehať. Stačí určiť typ reakcie (napr. S_N1).

Úloha 3 (3 body)

Zlúčenina **A**, ktorej ^1H NMR spektrum je vyobrazené nižšie, sa získava reakciou acetanhydridu (anhydrid kyseliny octovej) a zlúčeniny **B** so sumárnym vzorcom $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ v prítomnosti NaOH . Určte štruktúry zlúčenín **A** a **B**, priradte signály v NMR spektre δ^{H} : 7,21 (d, 2H); 6,86 (d, 2H); 6,74 (s, 1H); 3,65 (s, 1H); 2,22 (s, 3H); zlúčeninu **A** pomenujte systematickým názvom.

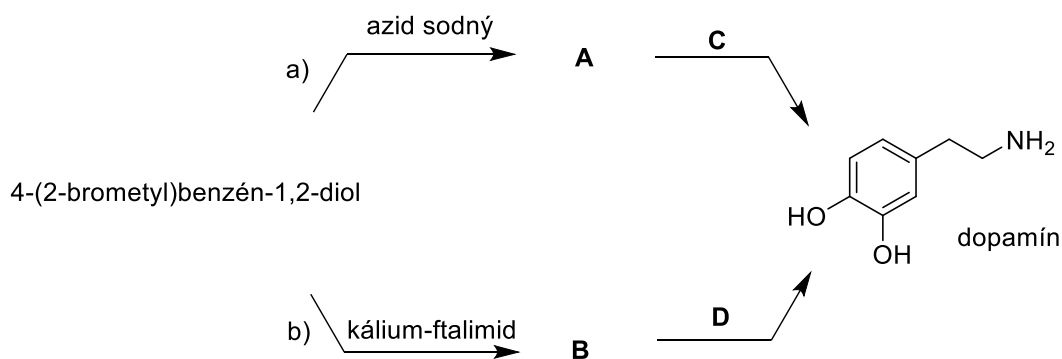


Úloha 4 (2,5 bodov)

Dopamín, prenášač nervových impulzov v našom tele, možno pripraviť dvoma spôsobmi z 4-(2-brometyl)benzén-1,2-diolu:

- pomocou azidu sodného
- pomocou kálium ftalimidu.

Nakreslite štruktúry medziproduktov **A** a **B**, ktoré v týchto reakciách vznikajú. V každom prípade treba na dokončenie syntézy ešte jeden reakčný krok; navrhnite vhodné činidlá **C** a **D**. Vysvetlite, prečo nie je vhodné na prípravu dopamínu použiť priamu reakciu s amoniakom.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – šk. rok 2019/20

Školské kolo

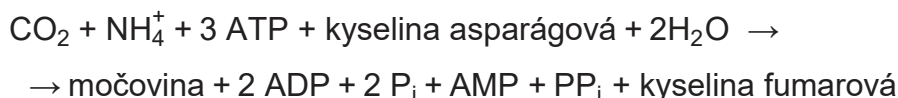
Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 30 min

ÚLOHA 1 (5 b)

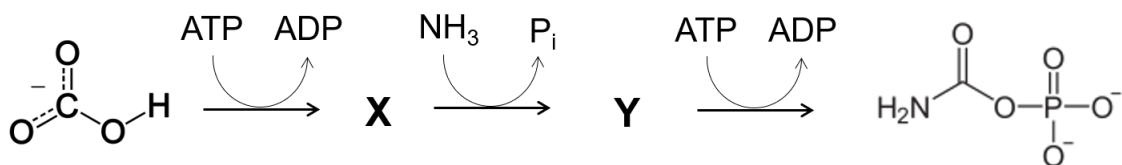
Amoniak (NH_3), ako ste už zistili, je pre organizmy pri vyšších koncentráciách toxický. Živočíchy si v priebehu evolúcie vyvinuli viacero spôsobov ako sa tejto toxickej molekuly z organizmu zbaviť. Človek a iné primáty pre odstraňovanie amoniaku z organizmu využívajú metabolickú dráhu, ktorej priebeh objasnili páni Hans Krebs a Kurt Henseleit v roku 1932 a v tom čase to bola prvá opísaná cyklická metabolická dráha.

Produktom tejto metabolickej dráhy je močovina a sumárna rovnica celej dráhy je nasledovná:



a) Nakreslite štruktúrny vzorec močoviny.

Prvým krokom v syntéze močoviny v tomto cykle je vznik karbamoylfosfátu. Priebeh reakcie je na nasledujúcej schéme:



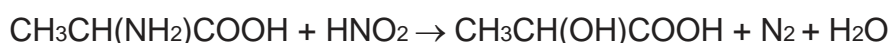
b) Nakreslite štruktúrne vzorce medziproduktov X a Y a pomenujte ich.

Syntéza karbamoylfosfátu prebieha aj v mitochondriách aj cytoplazme. V mitochondriách je priebeh syntézy katalyzovaný enzýmom karbamoylfosfát-syntetáza 1 (CPS1) a tento enzým využíva voľný NH_4^+ . V cytoplazme táto reakcia prebieha tiež, ale jej priebeh je katalyzovaný enzýmom karbamoylfosfát-syntetáza 2 (CPS2). Zdrojom amoniaku je v cytoplazme L-glutamín. Aj táto reakcia prebieha viackrokovovo.

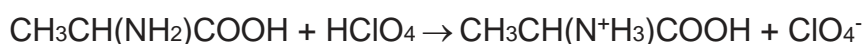
- c) Nakreslite štruktúrny vzorec L-glutamínu.
d) Napíšte sumárnu rovnicu syntézy karbamoylfosfátu v cytoplazme.

ÚLOHA 2 (3 b)

Aminokyseliny možno stanoviť viacerými metódami. Jednou z nich je napríklad manometrické stanovenie (van Slykeova metóda), pri ktorom kyselina dusitá premieňa α -aminokyseliny na α -hydroxykyseliny a súčasne dochádza k uvoľneniu ekvimolárneho množstva dusíka a množstvo dusíka sa určí z nárastu tlaku. Príklad reakcie je uvedený nižšie:



Ďalšia metóda je založená na reakcii aminokyselín s odmerným roztokom kyseliny chloristej, príklad reakcie je nižšie:



Nadbytok kyseliny chloristej sa potom stanovuje titráciou odmerným roztokom octanu sodného (uskutočňuje sa v nevodnom roztoku).

50,0 cm³ roztoku kyseliny chloristej (0,100 M) sa pridalo ku vzorke obsahujúcej len aminokyselinu glycín v roztoku ľadovej kyseliny octovej. Nadbytok kyseliny chloristej sa po reakcii stanovil titráciou s 0,150 M odmerným roztokom octanu sodného. Pričom spotreba bola 16,0 cm³.

a) Vypočítajte objem nezreagovanej kyseliny chloristej. Výpočtom zistíte, aký by bol objem dusíka uvoľneného pri tlaku 102 658 Pa a teplote 20 °C za predpokladu, že rovnaké množstvo vzorky by ste analyzovali van Slykeovou metódou.

b) Nakreslite štruktúru stanovovanej aminokyseliny a produktov z nej vzniknutých pri oboch metódach stanovenia. Produkty pomenujte.

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

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2019