

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**58. ročník, školský rok 2021/22**

**Kategória A**

**Školské kolo**

**TEORETICKÉ ÚLOHY**



# ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22  
Školské kolo

**Michal Juríček, Rastislav Šípoš**

---

Maximálne 18 bodov  
Doba riešenia 60 minút

## Úloha 1 (18 bodov)

Chróman draselný je žltá kryštalická látka, ktorá sa používa ako oxidačné činidlo v organickej syntéze. Pripravuje sa reakciou oxidu chrómového s hydroxidom draselným alebo reakciou oxidu chromitého s oxidačným činidlom v prítomnosti hydroxidu draselného. Oxid chrómový sa takisto používa ako oxidačné činidlo v organickej syntéze, kde je známy pod názvom Jonesovo činidlo. V prítomnosti kyseliny oxiduje alkoholy na aldehydy a ketóny, v prípade aldehydov dochádza často k oxidácii až na karboxylovú kyselinu. Oxid chromitý sa v minulosti používal ako zelené farbivo v bankovkách amerického dolára a československej koruny (obr. 1).



Obrázok 1. Americká dolárová (1928–1934) a československá stokorunová (1961) bankovka. Zdroje: [https://en.wikipedia.org/wiki/United\\_States\\_one-dollar\\_bill](https://en.wikipedia.org/wiki/United_States_one-dollar_bill), [https://cs.wikipedia.org/wiki/Koruna\\_československá](https://cs.wikipedia.org/wiki/Koruna_československá)

1. Napíšte rovnicu prípravy chrómanu draselného z oxidu chrómového v bázičkom prostredí v stavovom tvare.
2. Napíšte rovnicu prípravy chrómanu draselného z oxidu chromitého a dusičnanu draselného v bázičkom prostredí v stavovom tvare.
3. Počas prípravy chrómanu draselného z oxidu chromitého použil laborant omylom namiesto hydroxidu draselného hydroxid sodný. Výsledný izolovaný chróman obsahoval 29,57 hm. % chrómu. Vypočítajte mólový pomer draslíka a sodíka v izolovanom chrómane.

Vizuálne zaujímavým experimentom so zlúčeninou chrómu je tzv. chemická sopka. Ide o tepelný rozklad oranžovej soli dichrómanu (obr. 2).



Obrázok 2. Chemická sopka. Zdroj: <https://www.youtube.com/watch?v=Kg-jNwjKaEE>

4. Dichróman, ktorý sa používa v experimente chemická sopka, obsahuje 41,26 hm. % chrómu a jeden druh katiónu s nábojom +1 alebo +2. Identifikujte tento katión a svoje riešenie podložte výpočtom.
5. Napíšte rovnicu chemickej sopky v stavovom tvare a vysvetlite prečo dochádza k „sopečnému prejavu“ tejto reakcie.

Pri čistení starej pivnice sa našla debnička, v ktorej bolo 6 fliaš archívneho vína zakúpeného československou stokorunou ešte v čase jej platnosti. Nálezcovia sa najprv báli, či tam nebude metanol, ale spektrálna analýza nepreukázala jeho

prítomnosť, tak sa rozhodli ho ochutnať. Víno bolo silné a sladké, len nevedeli, koľko etanolu vlastne obsahuje. Kvôli vyššiemu obsahu cukru sa nedalo množstvo alkoholu jednoducho zistiť liehomerom (čo je vlastne špeciálne kalibrovaný hustomer). Vo vedeckom článku z roku 1896 našli metódu, ako stanoviť etanol vo vzorke pomocou titrácie. Zobrali teda jednu 0,75 litrovú fľašu, z ktorej odliali 100,0 cm<sup>3</sup> a z tohto množstva sa oddestiloval etanol. Po destilácii sa tento objem doplnil v odmernej banke deionizovanou vodou na výsledný objem 500,0 cm<sup>3</sup>. Do titračnej banky sa odpipetovalo 25,00 cm<sup>3</sup> štandardizovaného roztoku dichrómanu didraselného, ku ktorému sa pridalo 3 cm<sup>3</sup> koncentrovanej kyseliny sírovej. Tento roztok sa premiešal a nechal ochladiť na izbovú teplotu. Do tohto roztoku sa následne pridalo 10,00 cm<sup>3</sup> zo zásobného roztoku etanolu, banka sa zazátkovala a nechala stáť 15 minút. K tomuto roztoku sa po uplynutí daného času pridalo 25,00 cm<sup>3</sup> roztoku bis(síranu) amónno-železnatého (Mohrova soľ) s koncentráciou 0,3063 mol dm<sup>-3</sup>. Nadbytok bis(síranu) amónno-železnatého sa potom stanovil reakciou s manganistanom draselným s koncentráciou 0,05575 mol dm<sup>-3</sup>.

6. V stavovom a potom aj v časticovom tvare napíšte reakciu etanolu s dichrómanom didraselným ak viete, že reagujú v pomere tri ku dvom a jedným z produktov je kyselina octová.
7. Rovnicami v časticovom zápise vyjadrite reakciu nadbytočného množstva dichrómanu didraselného s Mohrovou soľou a potom stanovenie nadbytočného množstva Mohrovej soli pomocou manganistanu draselného.
8. Vypočítajte hmotnosť etanolu vo fľaši vína, ak viete, že priemerná spotreba štandardného roztoku manganistanu draselného bola 5,85 cm<sup>3</sup>. Koncentrácia štandardizovaného roztoku dichrómanu didraselného bola 0,2887 mol dm<sup>-3</sup>.

Pomôcky:

$$A(\text{O}) = 15,9994 \text{ g mol}^{-1}, A(\text{Na}) = 22,98977 \text{ g mol}^{-1}, A(\text{K}) = 39,0983 \text{ g mol}^{-1},$$

$$A(\text{Cr}) = 51,996 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$$

# ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22  
Školské kolo

Ján Reguli

---

Maximálne 17 bodov,  
doba riešenia 60 minút

## Úloha 1 (5 bodov)

- 1.1** Vypočítajte zmenu teploty topenia AgCl spôsobenú zvýšením tlaku o  $10^5$  Pa. Molárna entalpia topenia AgCl pri jeho normálnom bode topenia 728,00 K je  $\Delta_{\text{fus}}H = 12\,874,4 \text{ J mol}^{-1}$ . Objemová zmena pri topení je  $\Delta_{\text{fus}}V = 2,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Predpokladajte, že  $\Delta_{\text{fus}}H$  a  $\Delta_{\text{fus}}V$  nezávisia od teploty a tlaku.
- 1.2** Tlak nasýtenej pary vody nad ľadom pri 263,15 K je 260 Pa a pri 271,16 K je 517,3 Pa. Pomocou Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte entalpiu sublimácie ľadu. Predpokladajte, že entalpia sublimácie v danom teplotnom intervale nezávisí od teploty.

## Úloha 2 (6 bodov)

- 2.1** Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku:  $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{HCl(aq)} | \text{Cl}_2(\text{g})(\text{Pt})$  pri 298 K vo vodnom roztoku, ak štandardné elektromotorické napätie  $E^\circ = 1,136 \text{ V}$ . Napíšte rovnicu tejto reakcie.
- 2.2** Aké pH má roztok HCl, ak článok  $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl(aq}, c = ?) || \text{HCl(aq}, c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}) | \text{H}_2(\text{g}) (\text{Pt})$  má elektromotorické napätie 0,118 V pri 25 °C? Tlak vodíka na oboch elektródach bol 101325 Pa. (Aktivitné koeficienty považujte za jednotkové.)

## Úloha 3 (6 bodov)

- 3.1** Hydrolýza etylesteru kyseliny octovej v roztoku hydroxidu sodného je reakciou 2. poriadku. Počiatočné koncentrácie oboch reaktantov boli  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Úbytok koncentrácie esteru v čase 2220 s bol  $x = 0,0272 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty.
- 3.2** Východisková koncentrácia  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  je  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  a  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$   $2,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Po 4 hodinách reakcie pri 98 °C zostalo 74,2 % pôvodnej koncentrácie arzenitanu. Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{produkty}$  druhého poriadku.

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22  
Školské kolo

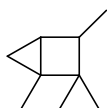
**Radovan Šebesta, Michal Májek**

---

Maximálne 17 bodov  
Doba riešenia: 50 minút

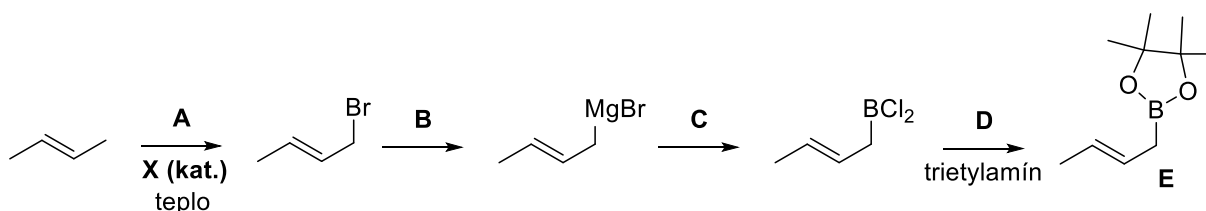
## Úloha 1 (6,4 bodov)

Naši kolegovia v ČR sa dlhoročne venujú špecifickej oblasti organickej chémie – chémii porkánov. Porkány sa vyznačujú prítomnosťou charakteristických štruktúrnych motívov (štruktúra norporkánu nižšie, pre ďalšie informácie vid' napr.: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Porkan>)



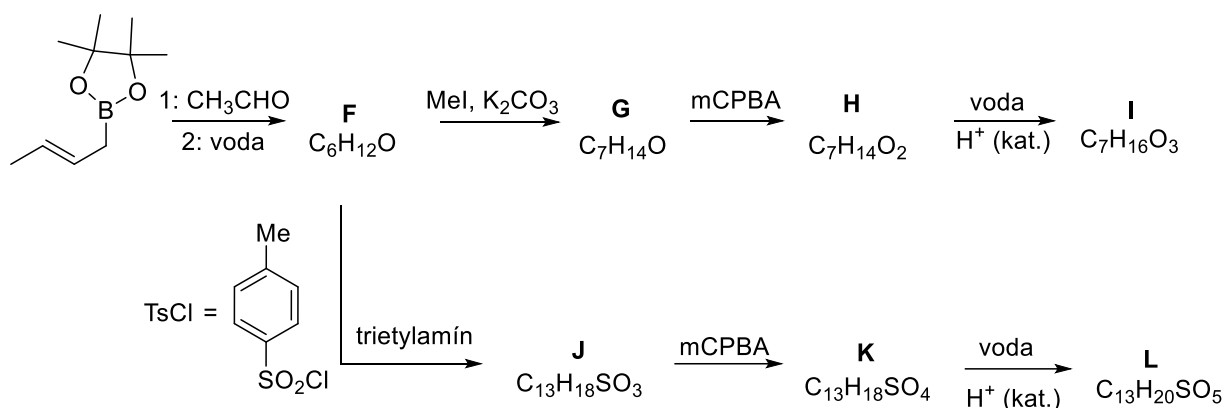
norporkán

Po neúspechu pri iných syntézach sa chemik Emil rozhodol rozšíriť svoju pôsobnosť do chémie oxa-porka derivátov. Chemik Emil si pre svoju syntézu oxa-porkánu najskôr pripravil medziprodukt **E**.



- Doplňte činidlá **A – D**.
- Akú zlúčeninu **X** v katalytickom množstve navrhujete použiť?
- V prípade, že pri syntéze zlúčeniny **E** použijete len činidlo **D** bez prítomnosti trietylamínu, reakcia síce pobeží, ale budú pri nej vznikať aj nežiadúce vedľajšie organické produkty, čím dôjde k zníženiu výťažku. Navrhnite štruktúru aspoň jedného takéhoto produktu.
- Navrhnite syntézu alkoholu **D** z 2,3-dimetylbutánu.

Emil zistil, že reaktivita derivátu **E** sa výrazne zmení podľa toho, či sa pred nasledovnými reakciami nechá zreagovať s metyliodidom, alebo s tozylchloridom. Zatiaľ čo v jednom prípade vzniká stabilný produkt **I**, v druhom prípade je vznikajúci produkt **L** nestabilný a v reakčnom prostredí sa samovoľne rozpadá na oxa-porka derivát **M**.

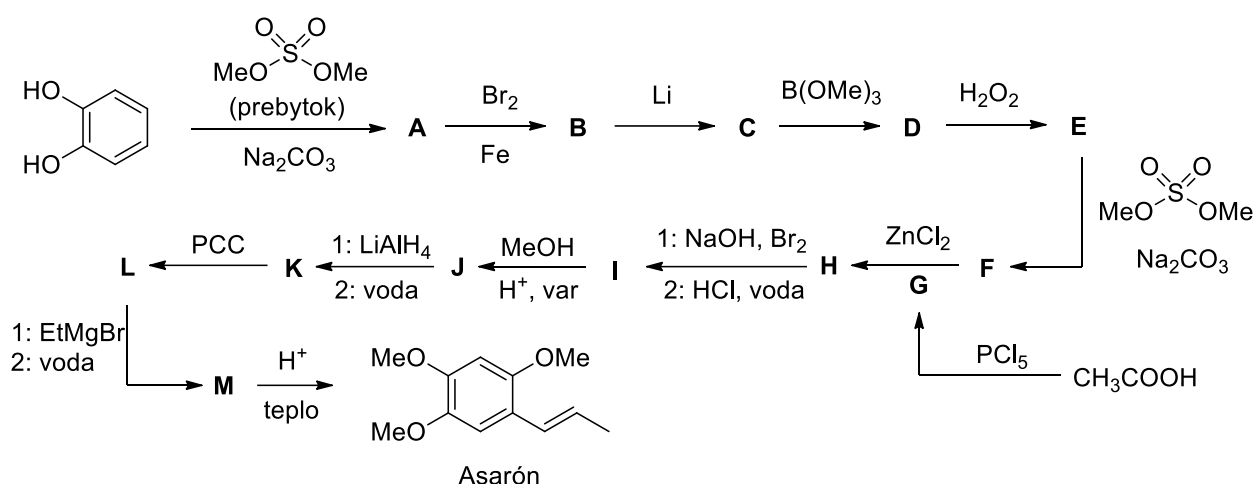


e) Uvedte štruktúry intermediátov **F** – **L**.

f) Napíšte, aký je mechanizmus premeny **K** na **M** (cez **L**).

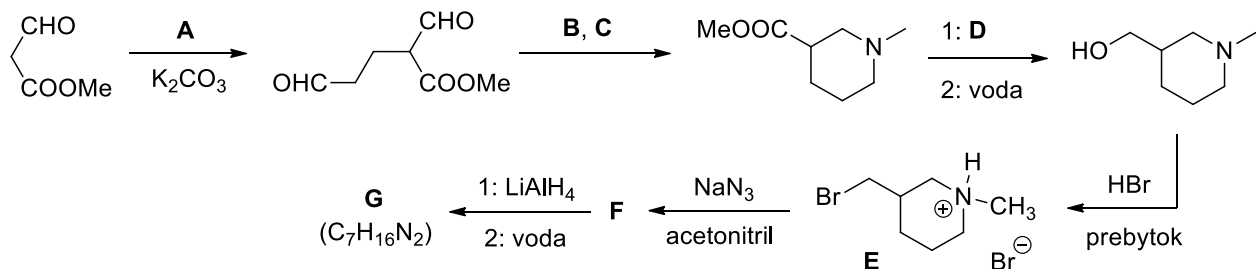
## Úloha 2 (5,6 bodov)

Koreň puškvorca sa dlhoročne používal v tradičnej medicíne pri výrobe rôznych čajov, či kvapiek. Jeho horká chuť dodávala príchuť aj známemu likéru vyrábanému v benediktínskych kláštoroch – benediktínka. Od 60-tych rokov boli dokonca pokusy ho užívať ako halucinogén, avšak puškvorec takéto vlastnosti nemá. Navyše, vo väčších množstvách spôsobuje silné žalúdočné ťažkosti. Následne pri skúmaní bezpečnosti rôznych tradičných receptov bolo zistené, že puškvorec obsahuje značné množstvo asarónu – vonnej, avšak rakovinotvornej, látky. Existujú druhy puškvorca, ktoré asarón neobsahujú – a tie sa dodnes v tradičnej medicíne smú používať. V každom doplnku stravy obsahujúcom puškvorec pred jeho uvedením na trh sa tak dnes musí stanoviť obsah asarónu. Vašou úlohou je navrhnúť syntézu autentického štandardu asarónu, ktorý sa využije pri analýzach, pričom ako východiskovú látku použijete katechol (1,2-dihydroxybenzén):



- Doplňte štruktúru intermediátov **A – M**. Pomôcka: Pri reakcii s brómom vzniká zo stérických dôvodov jediný produkt **B**.
- Reakciou katecholu s formaldehydom v kyslom prostredí vzniká látka **N** ( $C_7H_8O$ ), ktorá je základnou stavebnou jednotkou viacerých prírodných vonných látok (napríklad safrolu). Navrhňte štruktúru látky **N**.

### Úloha 3 (2,8 bodov)



- Doplňte činidlá **A – D**.
- Doplňte produkty **F** a **G**.
- Látka **E** je nestabilná, ak sa k nej pridá báza. Takouto rozkladnou reakciou vznikajú z **E** vo vode rozpustné diméry, triméry... až polyméry. Uvedte štruktúru diméru **X**, ktorý z látky **E** vzniká za takýchto podmienok.
- Reakcia **E** s azidom sodným poskytuje monomérený produkt **F**, pričom nevzniká žiaden dimér **X**. Naopak, ak zmiešame látku **E** s MeONa, vznikne zmes diméru **X** a komplikovanejších produktov s vyššou molekulovou váhou. Na základe tohto pozorovania uveďte, čo musí platiť o pKa nasledovných látok (vyberte vždy jednu z možností vyššie/nížšie/rovnaké):



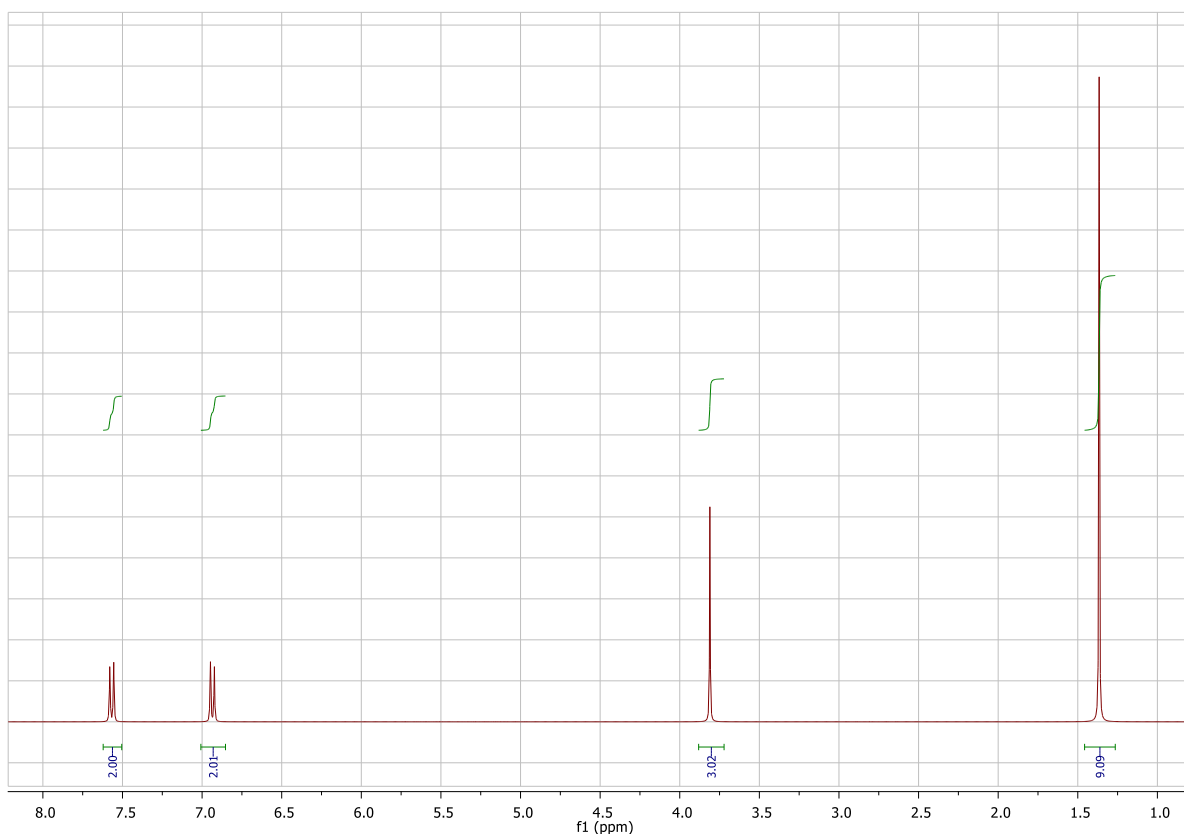
pKa kyseliny azidovodíkovej ( $\text{HN}_3$ ) je vyššie/nížšie/rovnaké v porovnaní s pKa látky **E**.

pKa metanolu je vyššie/nížšie/rovnaké v porovnaní s pKa látky **E**.

#### Úloha 4 (2,2 bodov)

Metoxybenzén reakciou so zlúčeninou **A** ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$ ) a  $\text{AlCl}_3$  ako katalyzátorom poskytuje ako hlavný produkt zlúčeninu **B-1**, ktorej  $^1\text{H}$  NMR spektrum je vyobrazené nižšie. Zlúčenina **A** má v  $^1\text{H}$  NMR len jediný signál pri 1,3 ppm ale má 3 signály v  $^{13}\text{C}$  NMR. Reakciou metoxybenzenu s látkou **A** vzniká ešte jeden produkt **B-2** v menšom množstve, ktorý má v aromatickej oblasti  $^1\text{H}$  NMR spektra tieto signály: 7,55 (d, 1H), 7,30 (t, 1H), 6,98 (t, 1H), 6,94 (d, 1H). Určte štruktúry zlúčenín **A**, **B-1** a **B-2**. Zlúčeniny **A** a **B-1** pomenujte systematickými názvami.

$^1\text{H}$  NMR zlúčeniny **B-1**



## ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – šk. rok 2021/22  
Školské kolo

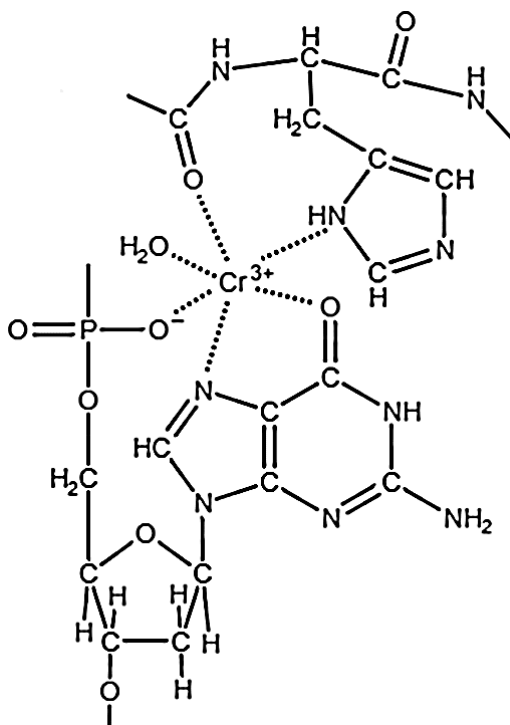
**Pavol Štefík, Boris Lakatoš**

---

Maximálne 8 bodov  
Doba riešenia: 40 minút

### ÚLOHA 1

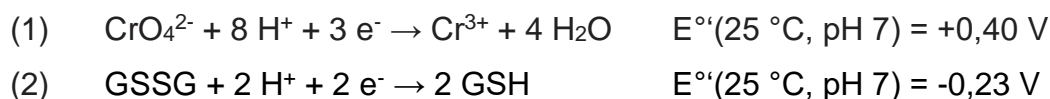
Za hlavný mechanizmus genotoxického pôsobenia zlúčenín chrómu je považovaný vznik kineticky inertných komplexov  $\text{Cr}^{\text{III}}$  s dusíkatými bázami v DNA, prípadne aj aminokyselinami asociovaných proteínov (obrázok 1).



Obrázok 1: Možná tvorba komplexu  $\text{Cr}^{\text{III}}$  s dusíkatou bázou deoxyribonukleovej kyseliny a aminokyselinou proteínu.

1. Pomenujte nukleozid a aminokyselinu na obrázku 1.
2. Uvážte, ako môže ovplyvniť tvorba komplexov  $\text{Cr}^{\text{III}}$  s dusíkatými bázami replikáciu a transkripciu DNA.

Chróm sa v rozpustnej forme môže dostať do buniek vo forme chrómanových aniónov, ktoré prechádzajú cez aniónové transportné kanály v cytoplazmatickej membráne. V bunke sa chrómany odstraňujú redukciami pomocou kyseliny askorbovej alebo glutatiónu. Redukciu chrómanu na chromitú soľ a glutatióndisulfidu (GSSG) na glutatión (GSH) opisujú nasledujúce rovnice:



3. Napíšte sumárnu rovnicu redukcie chrómanu glutatiónom.
4. Napíšte vzťah pre rovnovážnu konštantu tejto reakcie a vypočítajte jej hodnotu pri teplote 25 °C a pH = 7. Hodnota Faradayovej konštanty  $F = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## ÚLOHA 2

Chromodulín je oligopeptid viažuci  $\text{Cr}^{3+}$  ióny, ktorý posilňuje signály sprostredkované inzulínovým receptorom. Tie vedú k začleneniu glukózových transportérov do cytoplazmatickej membrány buniek, ktoré im pomáhajú zvýšiť príjem glukózy. Tá sa môže zapojiť do glykolytickej dráhy. Jednu z reakcií glykolýzy katalyzuje enzým aldoláza, schéma tejto reakcie je uvedená na obrázku 2. Produkt B tejto reakcie sa v rámci glykolýzy premieňa na produkt C, pričom túto reakciu katalyzuje enzým E.



Obrázok 2: Schéma reakcie katalyzovanej aldolázou.

1. Napíšte názvy a nakreslite štruktúrne vzorce látok A, B a C vo Fischerovej projekcii.
2. Zmena štandardnej Gibbsovej energie  $\Delta G^\circ$  reakcie katalyzovanej aldolázou je  $+23,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Predpokladajte, že v erytrocytoch je koncentrácia látky A  $33 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , koncentrácia látky B je  $0,13 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrácia látky C je  $17 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Vypočítajte zmenu Gibbsovej energie tejto reakcie pri teplote 25 °C a pH 7 a určte smer jej priebehu.
3. Do ktorej triedy enzýmov patrí enzým E? Uveďte názov enzýmu E.

Okrem glykolýzy sa môže glukóza využiť aj na syntézu glykogénu v bunkách pečene a kostrových svalov.

4. Napíšte názov nukleotidu, ktorý sa využíva na metabolickú aktiváciu glukózy pri syntéze glykogénu.
5. Nakreslite dve molekuly  $\alpha$ -D-glukózy v Haworthovej projekcii spojené  $\alpha$ -1,4-glykozidovou väzbou a  $\alpha$ -1,6-glykozidovou väzbou. Uvedte, ktorý typ z uvedených väzieb je prítomný v lineárnych častiach a ktorý v miestach vetvenia glykogénu.

---

**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., Ing. Pavol Štefík

**Recenzenti:** Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

**Slovenská komisia Chemickej olympiády**

**Vydal:** IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2021