

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

60. ročník, školský rok 2023/24

Kategória A

Školské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Školské kolo

Martin Brokeš, Michal Juríček

Maximálne 18 bodov Doba riešenia 70 minút
--

Úloha 1 (18 bodov)

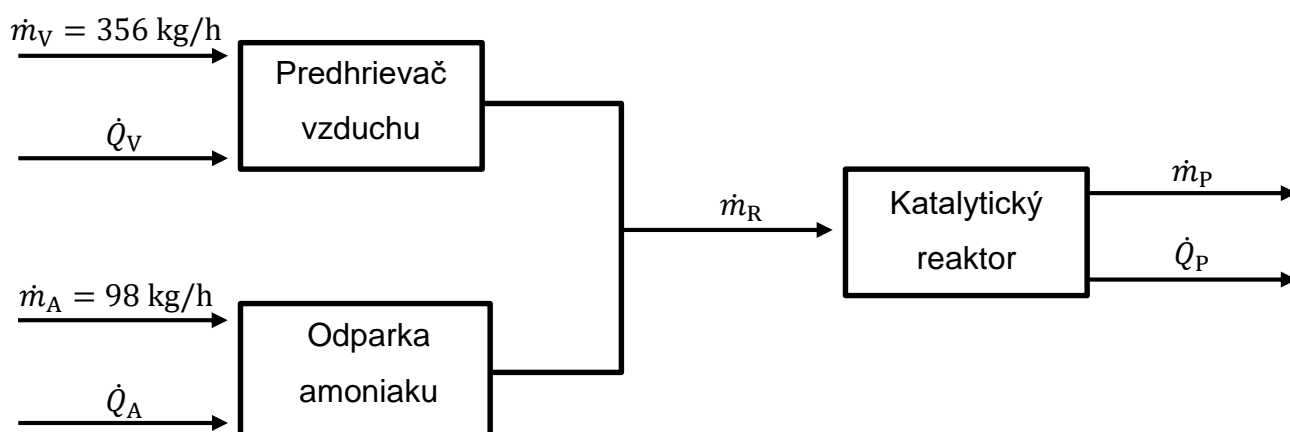
Prvé písomné zmienky o kyseline dusičnej sa objavujú už v dobe európskych alchymistov (12. – 18. storočie). Niektoré zdroje však uvádzajú, že prvýkrát bola kyselina dusičná pripravená v arabskom svete (8. storočie), keďže návod na jej získanie sa objavuje v diele Schránka múdrosti (arab. *Ṣundūq al-ḥikma*), pod ktorým je podpísaný islamský alchymista a vedec Jābir ibn Ḥayyān. Postup prípravy kyseliny dusičnej z jeho diela znie:

Zmiešajte kúsky kvetov nitrárie (lat. *Nitraria*, rastlina rastúca v oblasti Blízkeho východu s bohatými zásobami dusičnanov), tri kusy cyperského vitriolu (zmes síranu železnatého, železitého a síranu meďnatého) a dva kusy jemenského kamenca (hydratovaný síran hlinito-draselný). Pomeľte ich separátne až kým nebudú ako prach a následne ich nasypťte do banky. Zazátkujte ju palmovým vláknom a pripojte k nej sklenený zachytávač. Potom aparatúru prevráťte a nad jemným ohňom zahrejte hornú časť banky obsahujúcu zmes. Olej podobný kravskej masti bude stekať dole.

V súčasnosti priemyselná výroba kyseliny dusičnej začína oxidáciou plynného amoniaku predhriateho a vysušeného stlačeným vzduchom (zmes dusíka, kyslíka a argónu) pri asi 900 °C. Ako katalyzátor tejto reakcie sa používa sieťková zliatina platiny (90 %) a ródia (10 %). Veľkou nevýhodou tohto procesu je nedostatočná konverzia amoniaku, veľké množstvo vznikajúceho oxidu dusného ako vedľajšieho produktu a strata 0,05 – 0,3 g platiny pri vyrobení tony kyseliny dusičnej. Preto je v súčasnosti veľká pozornosť venovaná výskumu nových katalyzátorov, ktoré by mohli fungovať na princípe chemicko-cyklickej oxidácie amoniaku (angl. *chemical looping ammonia oxidation*), pri ktorej dochádza ku katalyzovanej oxidácii bez nutnosti kontaktu amoniaku s kyslíkom.

1. Napíšte v stavovom tvare vyčíslenú rovnicu chemickej reakcie oxidácie amoniaku stlačeným vzduchom.

Reakcia z úlohy 1 je extrémne exotermická, takže produkuje veľké množstvo tepla. Ako to už pri priemyselných výrobách býva, produkované teplo sa vždy čo najviac využíva v iných častiach výrobného procesu. V prípade tejto výroby sa teplo využíva na ohrev vzduchu a kvapalného amoniaku, ktoré vstupujú do výroby. Začiatok procesu výroby HNO_3 je znázornený pomocou zjednodušenej bilančnej schémy na Obrázku 1.



Obrázok 1: Zjednodušená bilančná schéma vstupnej časti procesu výroby kyseliny dusičnej. Dolné indexy označujú V – vzduch, A – amoniak, P – produkt.

2. Vypočítajte hmotnostný tok reaktantov \dot{m}_R a teplo, ktoré vznikne z reakcie v katalytickom reaktore počas dvojhodinovej nepretržitej prevádzky v prípade 95 % konverzie amoniaku. Reakčná entalpia pri teplote prebiehajúcej reakcie je $\Delta H_R = -905,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Molárne hmotnosti sú $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. Na základe informácií, poskytnutých v úvode, napíšte chemické vzorce všetkých zložiek vystupujúcich z katalytického reaktora v prúde \dot{m}_P . Produkty reakcie z úlohy 1 neuvažujte.

Prúd \dot{m}_P je v ďalšom postupe prečistený od všetkých vedľajších produktov. V tomto momente obsahuje prúd \dot{m}_P len najdôležitejšiu zložku. Tá sa vedie do nádoby s množstvom zadržiavacích komôr, v ktorých sa plyn ochladzuje na konečnú teplotu $38 \text{ }^\circ\text{C}$. V komorách sa plyn ďalej voľne oxiduje už bez prítomnosti katalyzátora za vzniku dvoch produktov **A** a **B**, ktoré sú navzájom v rovnováhe.

4. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce produktov **A** a **B**.

Plyny **A** a **B** sa v poslednom kroku procesu vedú do absorpčnej kolóny. Proces absorpcie je tým účinnejší, čím menšiu teplotu majú vstupujúce zložky. Absorpčná kolóna je v protiprúdovom usporiadaní, voda steká zvrchu a plyny stúpajú zospodu hore. Pri rozpúšťaní plynov už vzniká samotná kyselina dusičná s koncentráciou medzi 50 % a 60 %, ktorá sa odvádza na päte kolóny. Kolóna je počas pracovného cyklu udržiavaná pri nízkej teplote pomocou chladiacej vody, ktorá ju obteká.

5. Napíšte v stavovom tvare vyčíslenú rovnicu chemickej reakcie, ku ktorej dochádza v absorpčnej kolóne.
6. Napíšte, ktoré čiastkové deje prispievajú k ohrievaniu absorpčnej kolóny počas procesu prípravy kyseliny dusičnej.

Takto získaná kyselina dusičná sa ešte zakoncentrováva na komerčne dostupnú, tzv. koncentrovanú 68 % kyselinu dusičnú. Procesom zakoncentrovávania je okamžitá destilácia. Do destilačného bubna sa redukčným ventilom vťahuje zmes 60 % HNO₃. Redukčný ventil zabezpečí, že sa zníži tlak nad zmesou a zmes začne ihneď vriieť. Z destilačného bubna sa odvádzajú dva podiely – destilát a zvyšok. Destilát je obohatený o prchavejšiu zložku, v tomto prípade vodu a vo zvyšku je zakoncentrovaná HNO₃. Rovnováhu kvapalina–para opisujú dáta v Tabuľke 1.

Tabuľka 1: Rovnovážne hmotnostné zloženie HNO₃ v kvapalnej (*w*) a plynnej (*u*) fáze.

<i>w</i> (HNO ₃)	0,00	0,20	0,40	0,52	0,64	0,68	0,76	0,83	0,87	0,89	1,00
<i>u</i> (HNO ₃)	0,00	0,01	0,11	0,27	0,55	0,68	0,87	0,96	0,98	0,99	1,00

7. Zvoľte si rozumnú hodnotu pre jeden dielik, následne vyneste dáta z Tabuľky 1 na milimetrový papier a preložte ich krivkou. Popíšte osi. Na rysovanie použite pentelku. V prípade použitia tupej ceruzky bude bodová penalizácia.
8. Pracovná priamka bilancie destilácie je opísaná rovnicou $u(\text{HNO}_3) = -0,52 \cdot w(\text{HNO}_3) + 0,912$. Narysujte túto priamku a z priesečníka krivky rovnováhy a pracovnej priamky bilancie určte hmotnostný zlomok HNO₃ v destilačnom zvyšku. Bude jedna destilácia stačiť na dosiahnutie 68 % HNO₃?

Takto získaná kyselina dusičná je vhodná na množstvo rôznych účelov. Nitrácie aromatických systémov však vyžadujú použitie 95–98 % HNO_3 , ktorú nie je možné získať uvedeným spôsobom, pretože HNO_3 tvorí s vodou azeotrop pri 68 %. Práve preto sa používa špeciálna destilácia s prímiesou 92–95 % H_2SO_4 . Kyselina sírová v tomto procese slúži ako sušidlo a produktom je tzv. dymivá kyselina dusičná, v ktorej je rozpustený dimér oxidu dusičitého zodpovedný za jej červenú farbu.

Kyselina dusičná sa bežne využíva v analytickej chémii, konkrétne pri volumetrických stanoveniach kovov, prípadne ich zliatin. Na rozpustenie väčšiny kovov totiž postačí už 68 % HNO_3 , ktorá ako jediná z mála reaguje so všetkými neušľachtilými a mnohými ušľachtilými kovmi. Navyše dusičnany sú vo všeobecnosti veľmi dobre rozpustné vo vode, napríklad jediná soľ striebra dobre rozpustná vo vode je práve dusičnan strieborný.

9. Napíšte v stavovom tvare vyčíslenú rovnicu chemickej reakcie striebra a zinku s kyselinou dusičnou.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Školské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov, doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (3 body)

Pri teplote 25 °C máme dvadsaťlitrovú tlakovú nádobu, naplnenú vzduchom na tlak 1 MPa. Na akú teplotu musíme nádobu zohriať, aby tlak stúpol na 1,5 MPa? Ak predpokladáme, že izochorická molárna tepelná kapacita vzduchu je $C_{V,m} = 5/2 R$, aké teplo sme pritom sústave dodali?

Následne sme nádobu tepelne izolovali a do nádoby sme natlačili ďalších 5 mólov vzduchu s teplotou 25 °C. Na akej hodnote sa ustálili teplota a tlak v nádobe?

Úloha 2 (2 body)

5 mólov ideálne sa správajúceho dusíka sme zohriali z 300 na 400 K. Plyn pritom izobaricky expandoval pri tlaku 101,325 kPa. Akú prácu plyn vykonal? Ak izobarická molárna tepelná kapacita tohto plynu je $C_{p,m} = 7/2 R$, ako sa zmenila vnútorná energia plynu?

Úloha 3 (4 body)

Východisková sústava obsahovala 1 mól I_2 a 2 móly C_5H_8 . V dôsledku priebehu reakcie v ideálnej plynnej fáze $I_2(g) + C_5H_8(g) = 2 HI(g) + C_5H_6(g)$ rovnovážna sústava pri tlaku 80 kPa obsahuje 0,5 mólu I_2 . Vypočítajte teplotu, pri ktorej je rovnovážna sústava, keď závislosť rovnovážnej konštanty reakcie od teploty v intervale od 175 do 415 °C vyjadruje rovnica $\ln K_p(T, p^\circ = 101325 \text{ Pa}) = 6,4768 - 4844/T$. Vypočítajte pre túto teplotu hodnotu štandardnej reakčnej Gibbsovej energie $\Delta_r G^\circ$.

Úloha 4 (5 bodov)

V uzavretej nádobe s konštantným objemom pri zvýšenej teplote prebieha termický rozklad fosfánu $4 PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6 H_2(g)$. Ide o reakciu 1. poriadku. Počiatočný tlak v nádobe, v prítomnosti čistého PH_3 , bol 100 kPa. Vypočítajte parciálny tlak a

mólový zlomok vodíka v sústave v polčase reakcie. Všetky plynné zložky sa správajú stavovo ideálne. Aký tlak je v sústave po rozložení všetkého fosfánu (ktorý sa v minulosti volal aj fosfín)?

Úloha 5 (3 body)

Termický rozklad dimetyléru v plynnej fáze $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ sa sledoval meraním celkového tlaku v sústave pri teplote 504 °C. Počiatočný tlak v prítomnosti čistého dimetyléru bol 41,80 kPa. Po 20 minútach tlak stúpol na hodnotu 75,00 kPa. Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie 1. poriadku za predpokladu, že všetky plynné zložky sa správajú stavovo ideálne.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Školské kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

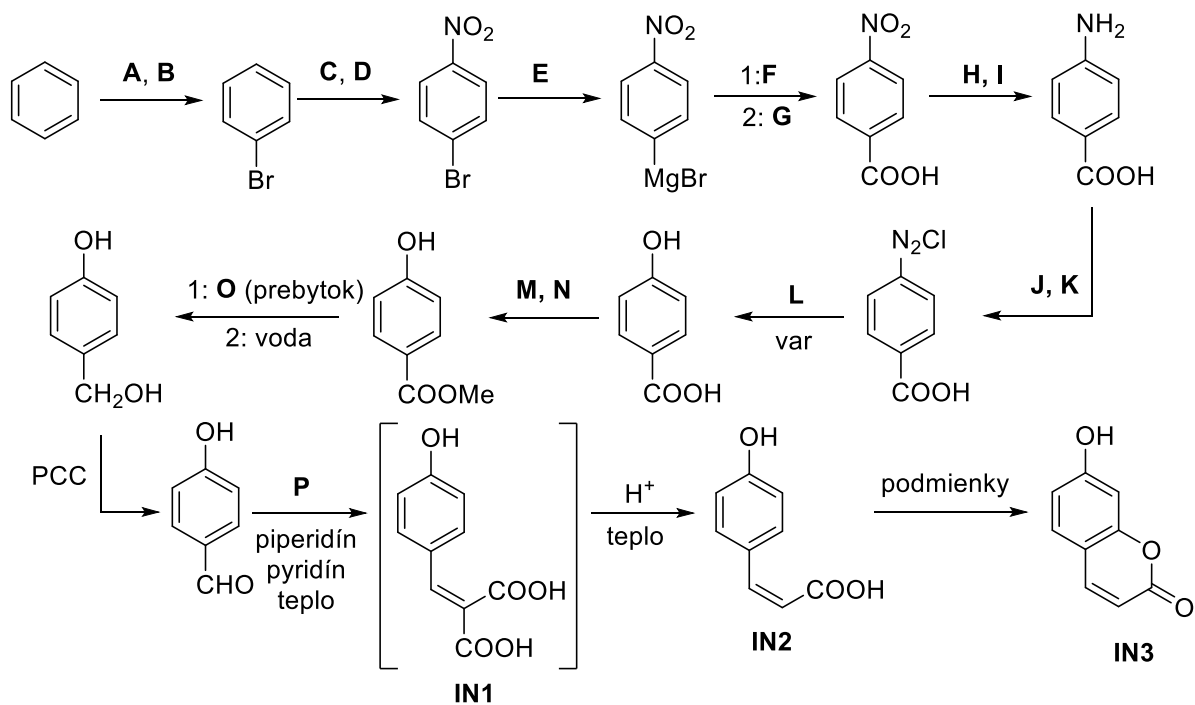
Maximálne 17 bodov
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (6,8 bodov)

Medzi moderné techniky organickej chémie patrí aj enzýmová katalýza – využitie izolovaných prírodných alebo metódami genetického inžinierstva pripravených enzýmov pri chemickej syntéze. Aktivita pripravených enzýmových preparátov sa charakterizuje na modelových substrátoch. Pre stanovenie aktivity enzýmov z radu epoxid-hydroláz sa využíva látka **X**:

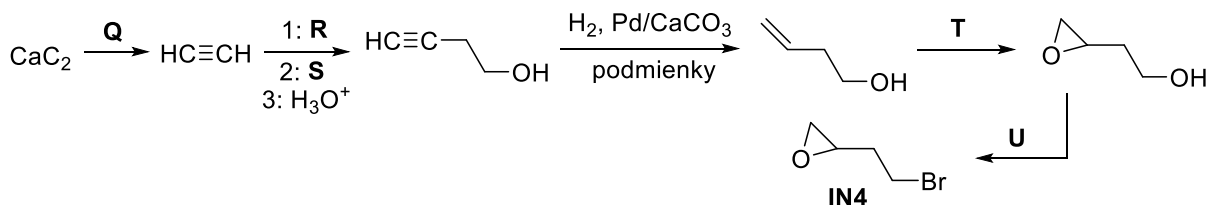
a) Doplňte reagenty **A – P**

b) Pre premenu látky **IN2** na **IN3** treba charakteristické podmienky. Vyberte aké z možností: I – pH vyššie než 10; II – prítomnosť Lewisovej bázy (napr. trifenyfosfín); III – prítomnosť minerálnej kyseliny (napr. kyselina sírová); IV – prítomnosť alkalického kovu (Na, Li); V – ožarovanie UV žiarením.

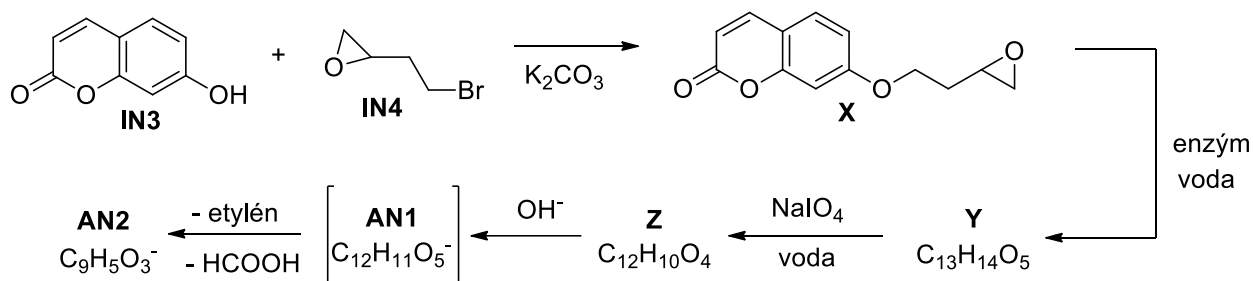


c) Doplňte reagenty **Q – U**.

- d) Aké podmienky boli potrebné v prípade premeny alkínu na alkén (okrem použitia vodíka a Pd/vápenec) v nasledovnej syntéze (vyberte jednu možnosť):
 I – vysoká teplota; II – nízka teplota; III – ožarovanie UV žiarením; IV – prítomnosť katalytického aktivátora (amalgám AlHg); V – prítomnosť katalytického jedu (chinolín alebo síran olovnatý)



Intermediáty **IN3** a **IN4** spolu poskytnú za opatrnej reakcie v mierne bázickom prostredí produkt **X**. Ten v prítomnosti vody a enzýmu reaguje na produkt **Y**. Podobný účinok ako enzymatická katalýza by v tomto prípade mala aj katalýza anorganickou kyselinou. Reakcia s enzýmom sa vykonáva v prítomnosti NaIO_4 a mierne bázickom prostredí. Látka **Y** sa v takomto prostredí postupne premení na nestabilný intermediát – anión **AN1**. Ten sa spontánne rozkladá za vzniku etylénu, kyseliny mravčej a aromatického aniónu **AN2**. Ten silne fluoreskuje a umožňuje tak spektroskopickú detekciu aktivity enzýmu.



- e) Doplňte štruktúry **Y** – **AN2**.

- f) Látka **AN2** fluoreskuje preto, lebo je v nej náboj silne delokalizovaný. Nakreslite rezonančnú štruktúru látky **AN2**, kde bude záporný náboj umiestnený na inom kyslíku.

Úloha 2 (3,2 bodov)

Látky s vzorcom C_5H_{10} vznikajú pri krakovaní ropy. Dajú sa rozdeliť pomocou frakčnej destilácie C_5 frakcie, pričom sa potom používajú pri výrobe vysokooktánových palív. Ale ktorá látka je ktorá?

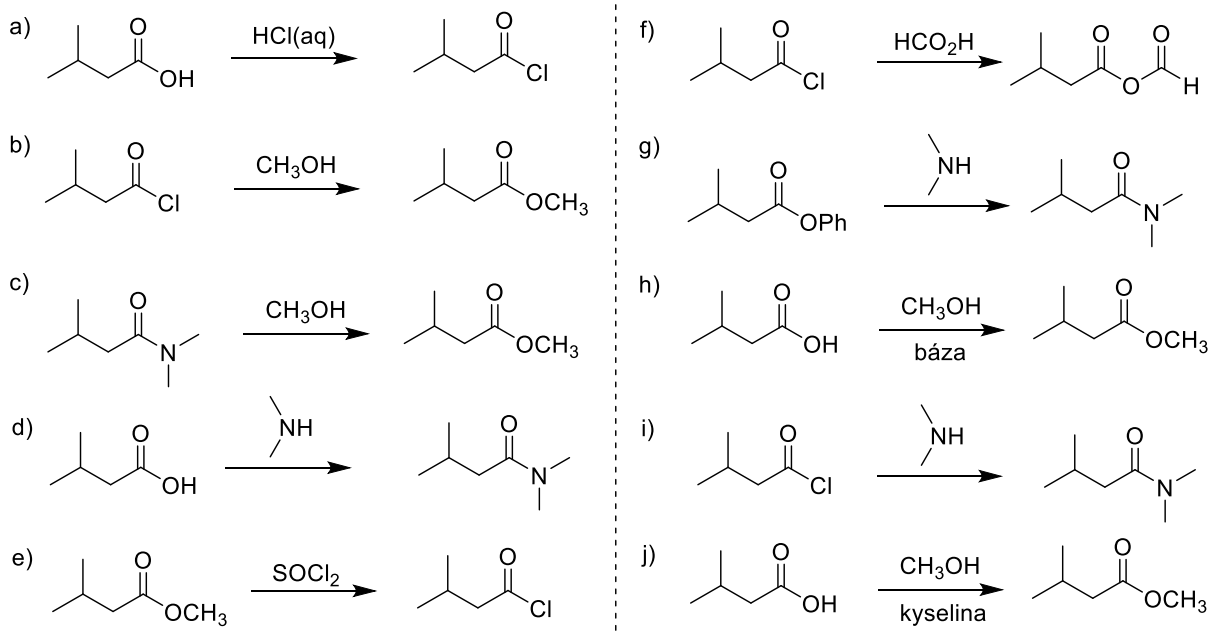
Zmes látok s vzorcom C_5H_{10} ste rozdelili na 6 čistých látok **A** – **F**. Viete, že:

- Všetky látky **A – F** reagujú s vodíkom v prítomnosti paládiového katalyzátora za miernych podmienok na látku s vzorcami C_5H_{12} .
- Látky **A, C, E** reagujú s vodíkom v prítomnosti paládiového katalyzátora za miernych podmienok na tú istú látku **G** s vzorcom C_5H_{12} .
- Látka **A** je E-izomér a látka **C** je Z-izomér.
- Látky **B** a **D** poskytnú pri reakcii s HBr ten istý produkt **H**.
- Po reakcii látky **F** s NBS v prítomnosti benzoylperoxidu za zvýšenej teploty vznikne produkt **I**, ktorý po reakcii s vodíkom v prítomnosti paládiového katalyzátora za miernych podmienok poskytne tiež látku **H**.
- Látka **B** poskytne s NBS v prítomnosti benzoylperoxidu za zvýšenej teploty zmes až troch produktov, ktoré budú mať približne rovnaké zastúpenie.

Navrhňte štruktúru látok **A – H**.

Úloha 3 (4,0 bodov)

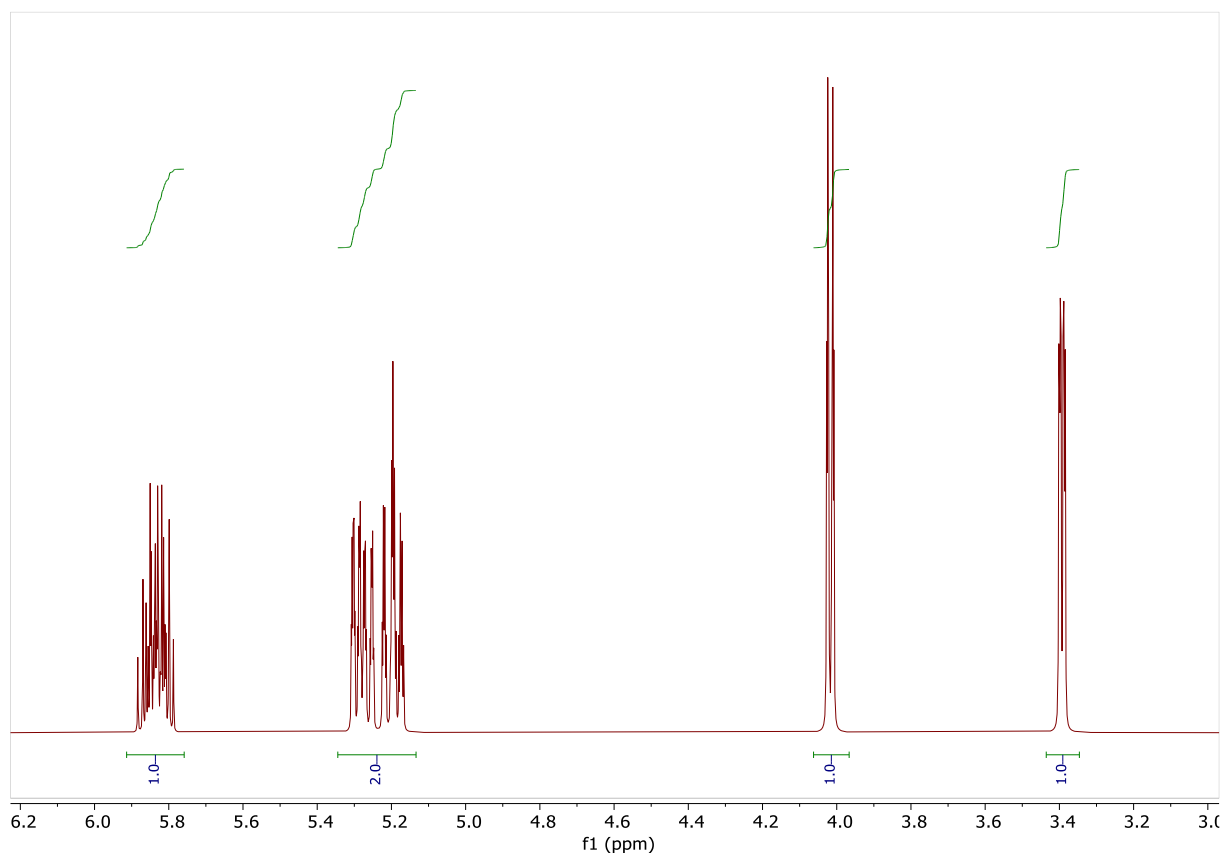
Skúsený chemik Lime, ktorý možno už pozabudol na niektoré svoje znalosti organickej chémie a ako to už býva, nechcelo sa mu otvoriť jeho zaprášenú učebnicu organickej chémie, uskutočňoval v laboratóriu sériu reakcií na derivátoch kyseliny 3-metylbutánovej. Niektoré reakcie sa podarilo uskutočniť a získať žiadaný produkt. Niektoré reakcie však nefungovali. Určte, ktoré z reakcií **3a – j** by mali fungovať, a ktoré nie. Pre neúspešné reakcie napíšte krátke (1 veta) zdôvodnenie neúspechu alebo napíšte reakciu, aká sa udeje namiesto napísanej. Navrhňte tiež, ako inak by sa z daného derivátu dal produkt pripraviť.



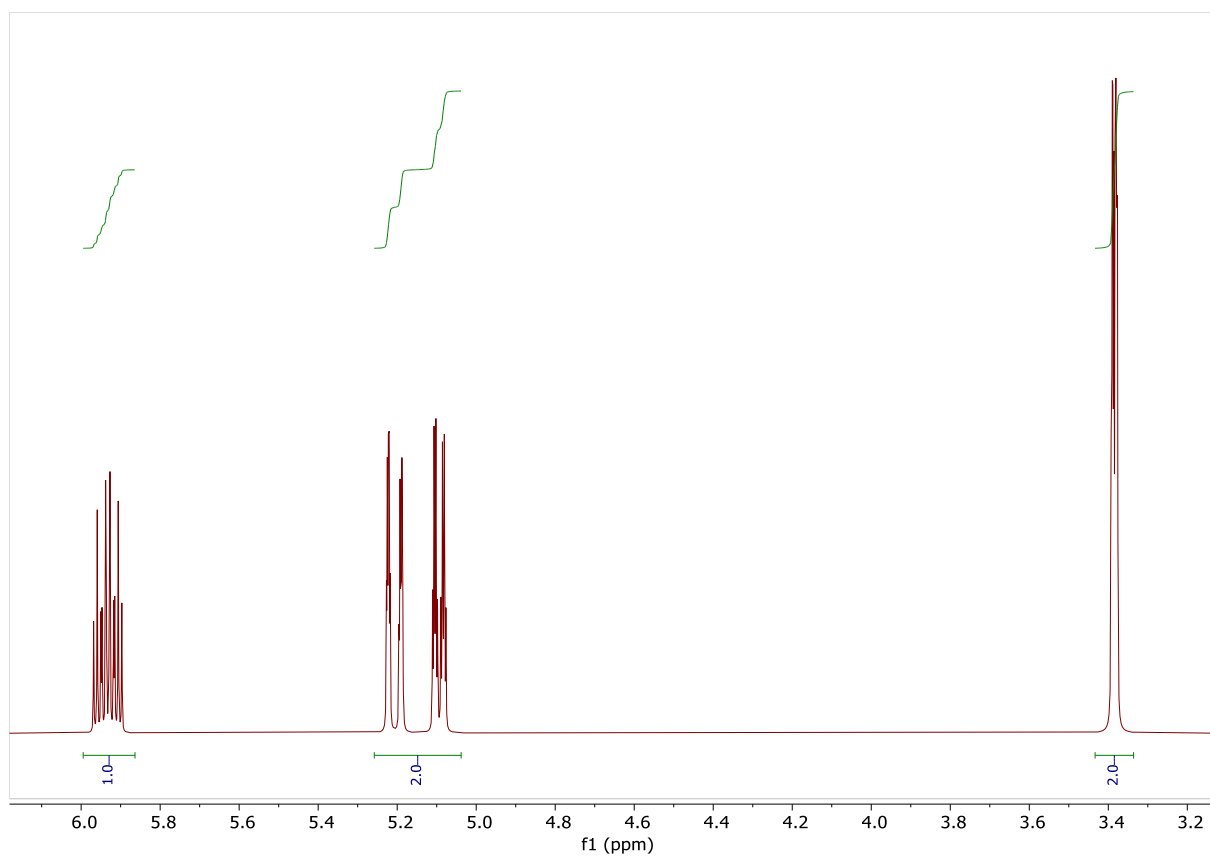
Úloha 4 (3,0 bodov)

Moderné spektroskopické metódy patria k základným vedeckým nástrojom, pomocou ktorých študujeme zlúčeniny. Na univerzite pre upírov sa taktiež rozhodli aktualizovať svoj hlavný študijný program „Aplikovaná vampiroológia“ aby aj budúci upíri vedeli používať najnovšie vedecké metódy. Rozhodli sa teda zaviesť nový predmet „Základy NMR spektroskopie pre upírov“. V dnešnej úlohe sa pozrieme na spektroskopickú analýzu zlúčenín, ktoré sú zodpovedné za chuť a vôňu cesnaku, čo ako uznáte, je pre upírov mimoriadne dôležité. Zlúčenina **A** sa nazýva alicín a jej ^1H NMR spektrum je vyobrazené nižšie. V hmotnostnom spektre sa pre túto látku nameral molekulový pík m/z 162. Z elementovej analýzy vieme, že zlúčenina obsahuje C (44,4 %), H (6,21 %), a ešte kyslík a síru. Pre zlúčeninu **B** taktiež poznáme ^1H NMR spektrum a v hmotnostnom spektre je molekulový pík m/z 179 a elementová analýza ukázala prítomnosť prvkov C (40,4 %), H (5,65 %) a síru. Určte štruktúry zlúčenín **A** a **B** a priradte signály NMR spektier.

^1H NMR – Zlúčenina **A**



¹H NMR – Zlúčenina B



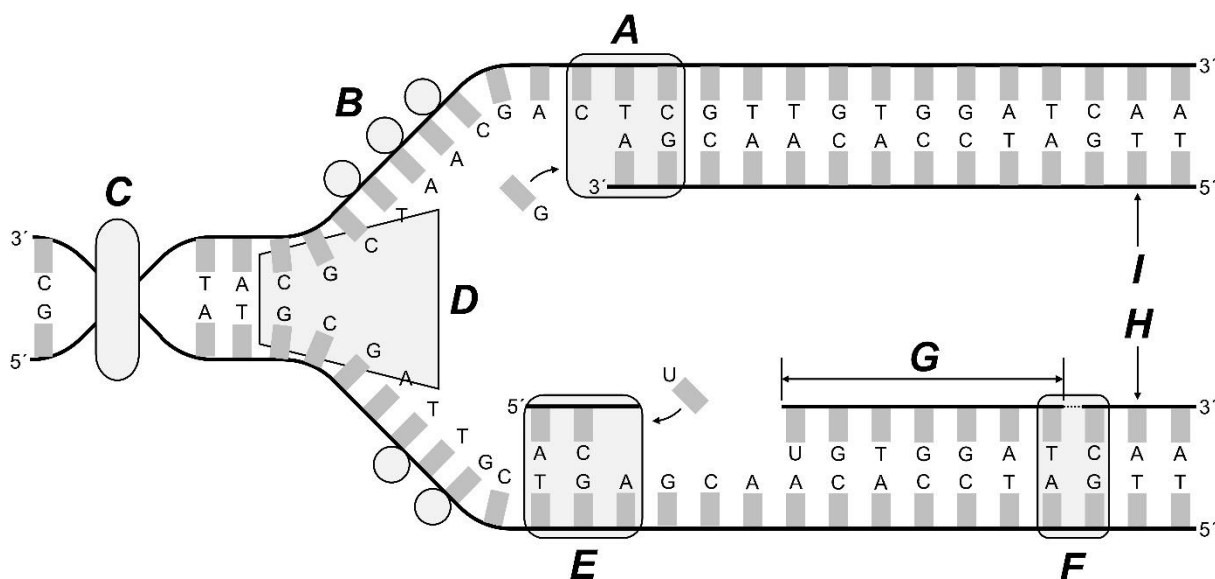
ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – šk. rok 2023/24
Školské kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 30 minút

Replikácia DNA je proces esenciálny pre zachovanie genetickej informácie bunky, ktorú počas delenia odovzdáva do dcérskej bunky. Na obrázku 1 je schematicky znázornený proces replikácie DNA.



Obrázok 1: Schematické znázornenie procesu replikácie DNA.

1. K písmenám **A – I** na obrázku 1 správne priradte nasledujúce pojmy: DNA ligáza, proteín stabilizujúci jednovláknovú DNA, topoizomeráza, DNA primáza, Okazakiho fragment, vedúce vlákno, DNA polymeráza, oneskorené vlákno, DNA helikáza.

Enzým **D** z obrázku 1 využíva na rozrušenie vodíkových mostíkov medzi komplementárnymi dusíkatými bázami DNA energiu z hydrolyzy ATP. Stabilita dvojzávitnice DNA vyjadrená ako energia potrebná na rozrušenie vodíkových mostíkov medzi určitým počtom bázových párov je 7,3 kJ/mol bázových párov. Na rozrušenie vodíkových mostíkov enzýmom **D** z obrázku 1 medzi jedným párom báz je potrebná energia z hydrolyzy 2 molekúl ATP, pričom hydrolyzou jedného molu ATP sa uvoľní 30,5 kJ energie.

2. Vypočítajte účinnosť (v %) využitia energie z hydrolýzy ATP enzýmom **D** pri rozrušovaní vodíkových mostíkov medzi komplementárnymi dusíkatými bázami v molekule DNA.

Enzým **A** z obrázku 1 využíva na syntézu komplementárneho vlákna DNA štyri nukleotidy (2'-deoxynukleozid-5'-trifosfáty). Vznik kovalentnej väzby medzi dvoma nukleotidmi je spojený s uvoľnením pyrofosfátu (difosfátu).

3. Nakreslite štruktúrny vzorec 2'-deoxyguanozín-5'-trifosfátu.
4. Pri Sangerovej metóde sekvenovania DNA (t. j. určovania poradia nukleotidov v molekule DNA) sa využívajú 2',3'-dideoxynukleozid-5'-trifosfáty, ktorých inkorporácia do vlákna DNA vedie k zastaveniu syntézy vlákna DNA. Vysvetlite prečo.

Diploidná somatická ľudská bunka obsahuje DNA, ktorá pozostáva z 6×10^9 bázových párov. Rýchlosť replikácie DNA v ľudskej bunke je 100 bázových párov za sekundu.

5. Za predpokladu, že kompletná replikácia DNA v ľudskej bunke trvá 8 hodín, vypočítajte, koľko počiatkov replikácie sa musí vytvoriť v molekulách ľudskej DNA a aký minimálny počet molekúl enzýmu **A** z obrázku 1 je potrebný na tento proces?

Autori: Martin Brokeš, 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. Pavol Štefík

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, PhD., doc. Ing. Ján Pavlík, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD., Mgr. Barbora Zahradníková

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023