

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

49. ročník, školský rok 2012/2013

Kategória A

Krajské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 49. ročník – školský rok 2012/2013
Krajské kolo

Anton Sirota

Maximálne 18 bodov
Predpokladaná doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (11,4 b)

Dusík sa v ľudskom organizme nachádza predovšetkým v aminokyselinách a v dusíkatých produktoch, ktoré vznikajú z aminokyselín. Zvyšný dusík, tzv. nebielkovinový, sa nachádza v dusíkatých zlúčeninách, ktoré sú prítomné v biologických tekutinách po vyzrážaní bielkovín. V medicínskej literatúre sa za normálnu pokladá zistená hodnota 20 až 35 mg% nebielkovinového dusíka v krvi. (mg% = 1 mg látky v 100 ml roztoku.)

Nebielkovinový dusík možno stanoviť podľa Kjeldahlovej metódy, pri ktorej z nebielkovinového dusíka N v reakčnej zmesi, obsahujúcej koncentrovanú kyselinu sírovú a vhodné katalyzátory, vznikajú amónne katióny. V nasledujúcom kroku sa z amónnych katiónov pôsobením koncentrovaného roztoku silného hydroxidu vylúči plynný amoniak (reakcia 1). Amoniak sa pomocou vodnej pary predestiluje do nadbytku zriedenej kyseliny sírovej, pričom vzniká síran amónny (reakcia 2) a množstvo nezreagovanej kyseliny sírovej sa presne stanoví spätnou titráciou s odmerným roztokom hydroxidu sodného (reakcia 3). Pri výpočte nebielkovinového dusíka si treba uvedomiť, že látkové množstvá dusíka a amónnej soli sú rovnaké.

1.1 Napíšte rovnice chemických reakcií 1 až 3.

V istom biochemickom laboratóriu sa stanovoval nebielkovinový dusík vo vzorke pacienta. Vo vzorke sa zistilo 14 mg% nebielkovinového dusíka. Tento výsledok sa však nepozdával vedúcemu laboratória, a preto sa rozhodol, že preverí, či sa dodržiaval správny postup pri experimente a vo výpočte.

Z laboratórneho denníka bolo jasné, že postup sa pri experimente dodržiaval. Preto sa vedúci laboratória rozhodol skontrolovať výpočet. Vašou úlohou je kontrolovať výpočty spolu s ním.

Zápis stanovenia tak, ako bol uvedený v laboratórnom denníku:

Pri analýze sa použili tieto chemikálie a ich roztoky:

- 30% roztok NaOH,

- odmerný roztok NaOH s koncentráciou $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,
- zriedený roztok H_2SO_4 , ktorého koncentrácia sa stanovila titráciou s odmerným roztokom NaOH nasledovne:

Z odmerného roztoku NaOH sa na titráciu so zriedeným roztokom kyseliny sírovej odobralo $20,00 \text{ cm}^3$. Urobili sa tri titrácie a spotreby roztoku kyseliny sírovej pri tom boli nasledovné (v cm^3): 21,10; 21,30; 21,20.

Postup stanovenia:

Pre analýzu sa odobralo 1,00 ml krvi, z ktorej sa po úprave získala vzorka pre mikrokjeldahlizáciu. Uvoľnený amoniak sa zavádzal do absorpčnej banky s roztokom kyseliny sírovej, ktorý sa pripravil tak, že sa z roztoku kyseliny sírovej so známou koncentráciou odpipetovalo do banky $5,00 \text{ cm}^3$ a roztok sa zriedil asi so 45 ml destilovanej vody. Pri spätnej titracii sa na neutralizáciu nezreagovanej kyseliny sírovej použilo $2,79 \text{ cm}^3$ odmerného roztoku NaOH.

- 1.2. Skontrolujte správnosť výsledku uvedeného v protokole (14 mg% nebielkovinového dusíka), prípadne vypočítajte správnu hodnotu koncentrácie (v mg%) nebielkovinového dusíka v krvi pacienta.

Úloha 2 (6,6 b)

Teória lokalizovaných elektrónových párov je schopná na jednoduchom elektrostatickom princípe predpovedať nielen všeobecný tvar molekúl, ale aj niektoré detailné stránky molekulovej geometrie. V tom tkvie jej oprávnenosť a význam aj pre súčasnú stereochemiu.

- 2.1 Fluór tvorí s kyslíkom plynnú zlúčeninu (označme ju **A**), v ktorej je pomer látkových množstiev fluóru a kyslíka v pomere 2 : 1. Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec zlúčeniny **A** a uveďte jej názov. Symbolmi δ^+ alebo δ^- vyznačte čiastkové náboje na jednotlivých atómoch.
- 2.2 Vodík tvorí s kyslíkom štruktúrne podobnú zlúčeninu **B**. Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec tejto zlúčeniny a symbolmi δ^+ alebo δ^- vyznačte čiastkové náboje na jednotlivých atómoch.
- 2.3 Vychádzajúc čisto z elektrostatických predstáv odhadnite a zdôvodnite, v ktorej z týchto zlúčení možno očakávať väčší uhol medzi navzájom viazanými atómami.

Hodnoty elektronegativity niektorých prvkov v Paulingovej stupnici:

Prvok	Hodnota elektronegativity v Paulingovej stupnici
F	4,0
O	3,5
H	2,1

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 49. ročník – školský rok 2012/13

Krajské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (6 b)

V banke s objemom 2 dm^3 je vzduch (správajúci sa ako ideálny plyn) pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 100 kPa .

1.1 Vypočítajte hustotu vzduchu v banke, ak predpokladáte, že obsahuje 78% (mol.) dusíka, 21% (mol.) kyslíka a 1% (mol.) argónu

$$M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$$

1.2 K banke so vzduchom sme cez kohút pripojili evakuovanú banku s objemom presne 1 dm^3 a kohút sme otvorili. Aký tlak sa ustálil v bankách?

1.3 Následne sme druhú banku ochladili na $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na akú teplotu musíme zohriať prvú banku, aby bolo v oboch bankách rovnaké množstvo vzduchu? Aký tlak sa ustáli v bankách teraz?

Úloha 2 (8 b)

2.1 Pri teplote 300 K sa parciálny tlak rozpustenej látky nad roztokom rovnal $p_B = 166,1 \text{ kPa}$, ak mal jej mólový zlomok hodnotu $x_B = 0,02$. Aký je parciálny tlak tejto látky nad roztokom s molalitou $b_B = 0,25 \text{ mol kg}^{-1}$? Molárna hmotnosť rozpúšťadla je $74,1 \text{ g mol}^{-1}$.

2.2 Benzén a toluén tvoria takmer ideálne roztoky. Tlaky nasýtenej pary čistého benzénu a čistého toluénu pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sú $9,8657 \text{ kPa}$ a $2,933 \text{ kPa}$. Kvapalina vrie, ak sa zníži vonkajší tlak pod hodnotu tlaku nasýtenej pary. Vypočítajte tlak, pri ktorom pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ začína var roztoku, obsahujúceho 1 mol benzénu a 1 mol toluénu. Aké bude zloženie parnej fázy v mólových i hmotnostných zlomkoch oboch zložiek?

$$M_B = 78,11 \text{ g mol}^{-1}, M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$$

2.3 Prchavejšou je tá zložka dvojzložkovej sústavy, ktorá pri danej teplote

- a) má menší tlak nasýtenej pary,
- b) má väčší tlak nasýtenej pary,
- c) je v roztoku v nadbytku,
- d) má menšiu hustotu.

Úloha 3 (3 b)

V laboratóriu sme pri teplote 25 °C v 50 ml odmernej banke rozpustili 10 g sacharózy vo vode. Pripravený roztok sacharózy sme pridali k 50 cm³ roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm⁻³. Sacharóza reaguje s vodou na glukózu a fruktózu. (Túto reakciu poznáme ako „inverziu sacharózy“.)

3.1 Aká je počiatočná koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody – v reakčnej zmesi? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)

$$M_{\text{sach}} = 342,03 \text{ g mol}^{-1}, M_{\text{voda}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$$

3.2 Načo sa do reakčnej zmesi pridáva HCl? Prečo rýchlosť reakcie závisí len od koncentrácie sacharózy (t. j. prečo je to reakcia prvého poriadku)?

3.3 Rýchlostná konštanta tejto reakcie má hodnotu $k = 0,004269 \text{ min}^{-1}$. Na akú hodnotu poklesne koncentrácia sacharózy po hodine priebehu reakcie?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 49. ročník – školský rok 2012/13
Krajské kolo

Radovan Šebesta a Marta Sališová

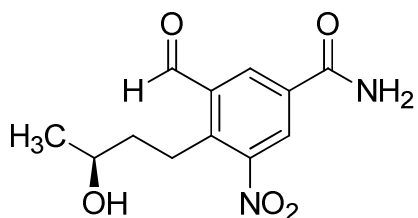
Maximálne **17 bodov** (80 pb × 0,213 (koeficient) = 17 b)

Doba riešenia: 60 min

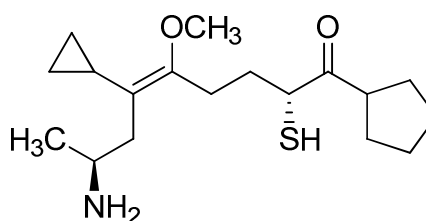
Úloha 1 (2,56 b, 12 pb)

Pomenujte substitučným názvom zlúčeniny **1a** a **1b**, pomocou deskriptorov označte aj konfiguráciu zlúčenín.

1a)

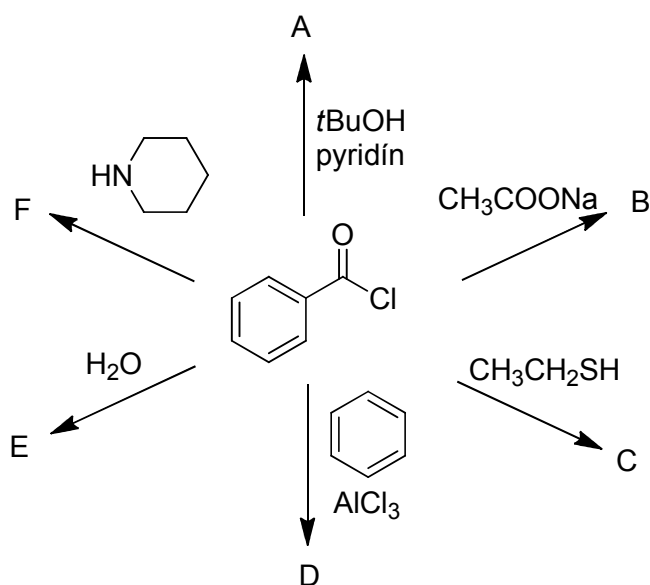


1b)



Úloha 2 (2,56 b, 12 pb)

Chloridy kyselín sú užitočné východiskové látky v syntéze derivátov karboxylových kyselín. Doplňte produkty reakcií A – F benzoylchloridu s činidlami uvedenými v schéme.



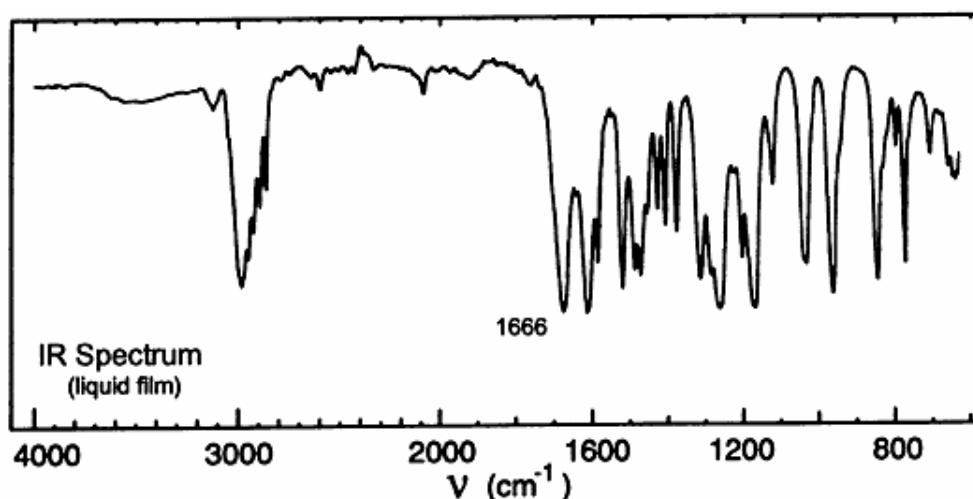
Úloha 3 (3,20 b, 15 pb)

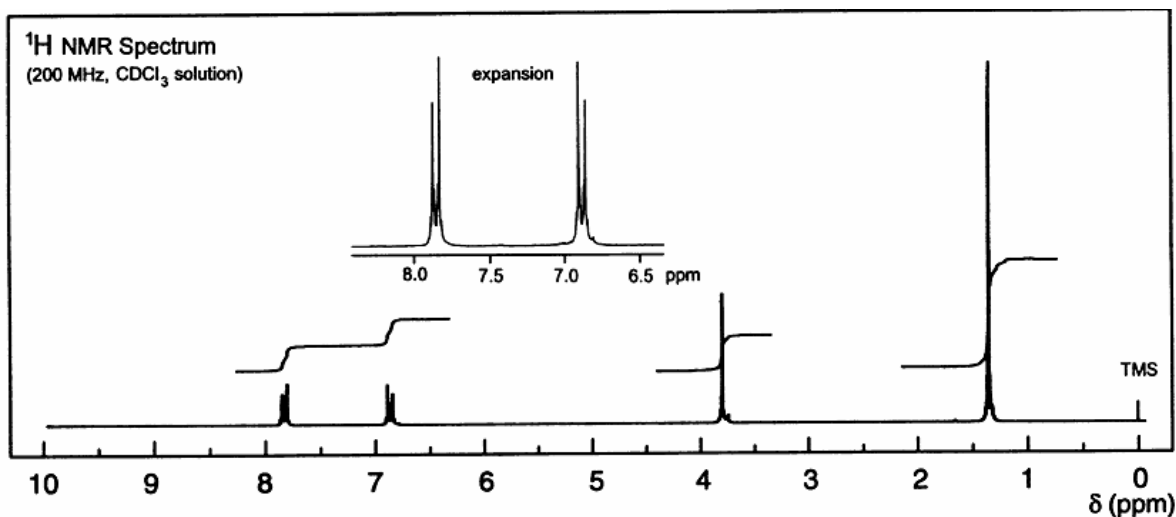
Metyl kyanoakrylát (metyl ester kyseliny 2-kyanopropénovej) je známy ako „superglue“ alebo sekundové lepidlo. V prítomnosti vzdušnej vlhkosti (najmä hydroxidových iónov) rýchlo polymerizuje za vytvorenia dlhých a pevných reťazcov, ktoré pevne spoja prakticky akékoľvek povrchy. Napíšte reakciu polymerizácie metyl kyanoakrylátu. Ako počiatočné reagenty použite vodu a postupne 3 molekuly metyl kyanoakrylátu, napíšte aj štruktúru medziproduktu (aniónu) ktorý vznikne reakciou hydroxidového iónu, s prvou molekulou metyl kyanoakrylátu. Poznámka: kyano skupina a karboxylová skupina polarizujú dvojitú väzbu.

Úloha 4 (3,20 b, 15 pb)

Zlúčenina **A** ($C_{12}H_{16}O_2$) má doleuvedené IČ a 1H NMR spektrá. Zlúčenina **A** poskytuje reakciou s 2,4-dinitrofenylhydrazínom oranžovú zrazeninu. Určte štruktúru látky **A**. Priradte signály v NMR spektre. Spektrum zapíšte v tvare "2,60 (m, 2H)" a priradenie vyznačte v obrázku spektra.

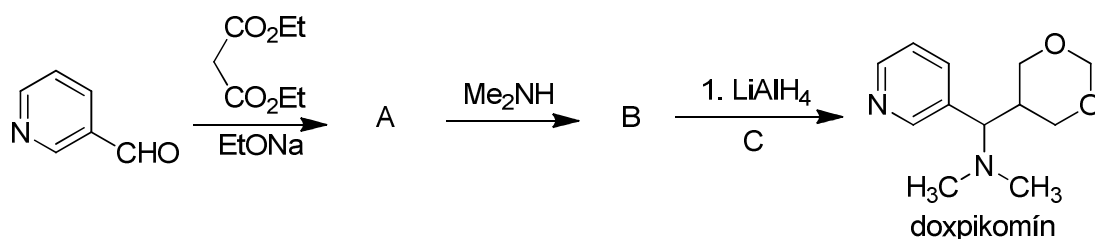
Pomôcka: Relatívne pomery signálov v NMR sú 2 : 2 : 3 : 9. Napíšte reakciu s 2,4-dinitrofenylhydrazínom.





Úloha 5 (10 pb, 2.13 b)

Analgetikum doxpikomín možno pripraviť troma postupnými reakciami z pyridín-3-karbaldehydu. Doplňte v schéme činidlá a medziprodukty syntézy **A - C**.



Úloha 6 (2,13 b, 10 pb)

Navrhnite chemické reakcie, pomocou ktorých vizuálne rozlíšite hexán, hexan-1-ol, hexanál, hexan-2-ón. Napíšte chemické reakcie aj vizuálny prejav.

Úloha 7 (1,28 b, 6 pb)

Navrhnite syntézu 1-etyl-3-chlór-4-nitrobenzénu ak máte k dispozícii : benzén, chlór, kyselinu dusičnú, chlorid hlinitý, chlorid kyseliny etánovej, chlorid železitý, vodík, paládiový katalyzátor a kyselinu sírovú.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 49. ročník – školský rok 2012/13

Krajské kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: 40 min
--

Úloha 1 (8 b)

Mastné kyseliny (MK), ktoré slúžia ako zdroj energie v bunkách sa musia pred vstupom do metabolizmu najskôr „aktivovať“. Aktivácia MK sa uskutočňuje prostredníctvom enzýmu acyl-CoA syntáza, ktorá sa nachádza na vonkajšej membráne mitochondrií. Ide o dvojkrovú reakciu, ktorá si vyžaduje energiu a ktorej dôsledkom je zvýšená reaktivity vodíkov susediacich s karboxylovou skupinou.

- a) Uveďte aká molekula slúži ako zdroj energie pre aktiváciu MK.

Po prvom kroku aktivácie vzniká medzi acylovým zvyškom a molekulou poskytujúcou energiu medziprodukt, ktorý sa v druhom kroku rozpadá a vzniká acyl-CoA. Okrem toho vzniká aj ďalší medziprodukt, ktorý poskytuje energiu pre druhý krok aktivácie.

- b) Uveďte názov molekuly, ktorá vznikne z kyseliny palmitovej po prvom kroku aktivačnej kaskády.
- c) Napíšte aký typ väzby vzniká medzi acylovým zvyškom a molekulou poskytujúcou energiu.

Druhý krok v aktivácii MK je hnaný hydrolýzou jedného z medziproduktov vzniknutého v prvom kroku a vyžaduje prítomnosť ďalšieho enzýmu, ktorý tento medziprodukt štiepi.

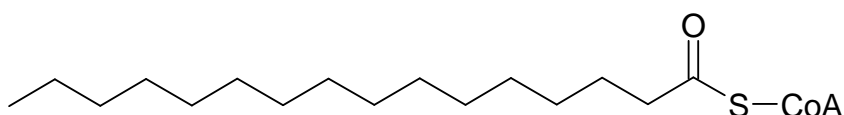
- d) Napíšte o aký medziprodukt a enzým ide v tejto reakcii.

Po aktivácii sa kyselina palmitová konečne môže dostať do mitochondrie, v ktorej prebieha jej oxidačná degradácia. Do mitochondrie však bez pomoci vstupujú len MK s krátkym reťazcom (do 10 uhlíkov). MK s dlhým reťazcom na vstup do mitochondrie využívajú „sprievodcu“, ktorý sa volá **karnitín** (β -hydroxy- γ -trimetylamóniumbutyrát, kyselina 3-hydroxy-4-(trimetylamónium)maslová). Karnitín

sa vyskytuje v dvoch optických izoméroch: D-karnitín a L-karnitín. Fyziologický je však len L-karnitín. D-karnitín nemá žiadnu fyziologickú funkciu a pri vysokých koncentráciách môže byť toxický, pretože potláča funkciu L-karnitínu.

- e) Nakreslite štruktúrny vzorec karnitínu a hviezdičkou vyznačte stereogénne centrum.

Kyselina palmitová sa po úspešnom vstupe do matrixu mitochondrie opäť napojila na koenzým A a zapojila do β -oxidácie.



- f) Na štruktúre palmitoyl-CoA vyznačte miesto, na ktorom dôjde k prvému štiepeniu acylového reťazca. Uvedte koľko molekúl acetyl-CoA vznikne úplnou degradáciou molekuly kyseliny palmitovej.
- g) Okrem acetyl-CoA vzniká v každej obrátke β -oxidácie 1 molekula NADH a rovnaký počet $FADH_2$. Uvedte reakčné schémy krokov, v ktorých tieto redukované ekvivalenty vznikajú.
- h) Predpokladajte, že všetok acetyl-CoA vzniknutý v β -oxidácii vstúpi do Krebsovho cyklu a následne vzniknuté redukované redukčné ekvivalenty vstúpia do dýchacieho reťazca spriahnutého so syntézou ATP v oxidačnej fosforylácii. Vypočítajte aký je energetický výťažok β -oxidácie kyseliny palmitovej. Výsledok uveďte počtom molekúl ATP vzniknutých z jednej molekuly kyseliny palmitovej. Energiu potrebnú na aktiváciu MK do úvahy neberte!

Pre zjednodušenie výpočtu berte do úvahy, že jedna molekula NADH poskytne prechodom cez dýchací reťazec tri molekuly ATP a jedna molekula $FADH_2$ poskytne dve molekuly ATP.

Autori: Ing. Boris Lakatoš, PhD., Doc. Ing. Ján Reguli, PhD., Doc. RNDr. Marta Sališová, PhD., RNDr. Anton Sirota, PhD. (vedúci autorského kolektívu), Doc. RNDr. Radoslav Šebesta, PhD.

Recenzenti: Doc. Ing. Erik Klein, PhD., Martin Lukačičin, Michal Májek, Prof. Ing. Viktor Milata, DrSc., Ing. Rastislav Šipoš, PhD., Ing. Miroslav Tatarko, PhD., Prof. RNDr. Ľudovít Varečka, DrSc.

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2012