SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória EF

Domáce kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória E – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Domáce kolo

Iveta Ondrejkovičová, Stanislav Kedžuch

Maximálne 15 bodov (b).....pre seniorov celkový počet pomocných bodov 30 pb, počet bodov b = 0,5 x pb

Úvod

Úlohy Chemickej olympiády v tomto ročníku sú zamerané na fyzikálno-chemické výpočty týkajúce sa ideálneho plynu, t.j. výpočtov podľa stavovej rovnice pre ideálny plyn. Tieto výpočty sú kombinované so stechiometrickými výpočtami. Z tohto dôvodu treba venovať pozornosť aj reakciám, pri ktorých vznikajú alebo reagujú plynné látky. Zloženie plynných zmesí je udávané viacerými spôsobmi (hmotnostné a mólové zlomky a pod.). Riešenie úloh vyžaduje základnú znalosť názvoslovia anorganických zlúčenín a zápisu chemických rovníc. Niektoré úlohy sú zamerané na deje prebiehajúce pri elektrolýze. V zadaniach úloh sú uvedené názvy zlúčenín (bez vzorcov) a chemické rovnice sú zadané slovne.

Odporúčaná literatúra

1. A. Sirota, J. Kandráč: *Výpočty v stredoškolskej chémii*. 2. vyd., SNP, Bratislava, 1995.
2. J. Široká: *Chémia pre 1. ročník SPŠCH*, Príroda, Bratislava, 1997.
3. A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkovičová, B. Papánková, D. Valigura: *Výpočty v anorganickej chémii.* Nakladateľstvo STU, Bratislava 2012.
4. J. Šima a kol.: *Anorganická chémia*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2009, kap. č. 1, 5.1.2, 12.2, 15.4.1, 16.4.1 a Dodatok A.
5. J. Gažo a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981, kap. č. 6 (str. 153 – 156), 8 (str.201 – 202), 9, 14 (str. 343, 348 – 349, 360 – 362).
6. J. Kohout, M. Melník: *Anorganická chémia I, Základy anorganickej chémie;* Vydavateľstvo STU v Bratislave, 1997, kap. č. 1, 2 (str. 21 – 24), 4 (str. 66 – 68) a 12.
7. D. Valigura a kol.: *Chemické tabuľky*, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2004.
8. A. Sirota, E. Adamkovič: *Názvoslovie anorganických látok*, Metodické centrum v Bratislave, Bratislava, 2002.

9. B. Papánková, I. Ondrejkovičová: *Používanie platných číslic v chemických výpočtoch, Biológia, ekológia, chémia*, **2** (1998), str. 15 – 18.

Poznámka: Úlohy určené pre juniorov riešia mladší študenti (2., prípadne 3.ročník štúdia – kategória E), úlohy určené pre seniorov riešia starší študenti (4.ročník štúdia, prípadne 3.ročník, ak si vyberie vyššiu úroveň – kategória F).

Úloha 1 (8 b) (JUNIOR, SENIOR)

Na prípravu 32,50 g bizmutu redukciou oxidu bizmutitého vodíkom pri zvýšenej teplote sa použil vodík z plynového zásobníka. Pri príprave bizmutu sa spotrebovalo 60,0 dm^3 vodíka s teplotou t = 25,0 °C a tlakom p = 120 kPa. Časť vodíka zreagovala s oxidom bizmutitým (rovnica 1) a ostatná časť vyplnila aparatúru, v ktorej prebiehala redukcia oxidu bizmutitého.

I. Napíšte rovnicu 1 v stavovom stave.

II. Vypočítajte:

a) objem vodíka, ktorý bol potrebný na zredukovanie oxidu bizmutitého na bizmut podľa rovnice 1 (t = 25,0 °C p = 120 kPa),

b) objem vodíka, ktorý slúžil na vyplnenie aparatúry pri uvedenej teplote a tlaku.

Úloha 2 (7 b) (JUNIOR, SENIOR)

V tlakovej nádobe o objeme 2,50 m^3 sa nachádza zmes plynov pri teplote 78,0 °C. Zmes obsahuje 40,0 g dusíka, 20,5 g kyslíka, 140,0 g oxidu uhličitého a 1,50 g argónu. Potom sa do nádoby natlačilo ešte 300,0 g kyslíka, pričom objem a teplota v nádobe sa nezmenila.

Vypočítajte:

a) pôvodný tlak plynnej zmesi v nádobe,

b) tlak plynnej zmesi v nádobe po pridaní ďalšieho množstva kyslíka.

c) mólové zlomky kyslíka v pôvodnej zmesi a po pridaní ďalšieho množstva kyslíka.

Údaje potrebné k riešeniu úloh

Plynová konštanta: 8,3145 J K^{-1} mol^{-1}

Značka prvku	Mólová hmotnosť prvku (g mol^{-1})
Ar	39,948
Bi	208,98037
C	12,011
H	1,00794
N	14,00674
O	15,9994

Úloha 3 (7 b) (SENIOR)

Tepelným rozkladom 77,8 g neznámeho uhličitanu XCO_3 vznikne 50,0 dm^3 oxidu uhličitého pri tlaku 100 kPa a teplote 500,0 °C.

a) Určte neznámy kov X.

b) Napíšte chemickú rovnicu tepelného rozkladu.

Úloha 4 (8 b) (SENIOR)

Úplnou elektrolýzou 129,1 g neznámeho halogenidu XCl vzniklo 27,0 dm^3 plynného chlóru pri teplote 25,0 °C a tlaku 101 325 Pa.

a) Určte neznámy kov X.

b) Chemickou rovnicou popíšte dej prebiehajúci pri elektrolýze.

c) Vypočítajte hustotu vzniknutého chlóru.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Domáce kolo

Alena Dolanská

Maximálne 10 bodov , resp. 65 pomocných bodov

Úvod

Karboxylové kyseliny a ich deriváty tvoria rozšírenú a veľmi dôležitú skupinu organických zlúčenín. V prírode sa vyskytujú v ovocí a v zelenine, ale napr. kyselina mravčia je obsiahnutá aj v telách mravcov, včiel a ôs. Vo forme aminokyselín (bielkovín) a esterov (tukov) sa nachádzajú v rastlinných i živočíšnych bunkách a predstavujú ich nevyhnutnú zložku.

Karboxylové kyseliny a ich deriváty sú tiež nenahraditeľné v priemyselnej výrobe. Využívajú sa vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle, v potravinárstve ako dochucovadlá alebo konzervačné látky a tiež v textilnom priemysle.

V 51. ročníku CHO sa teda budeme zaoberať práve karboxylovými kyselinami, ich názvoslovím, vlastnosťami, reaktivitou a prípravou. Pozrieme sa aj na praktické využitie niektorých kyselín a využitie produktov reakcií, ktorých sa zúčastňujú.

Odporúčaná literatúra

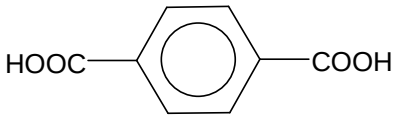
1. Š. Poláček, J. Puškáš: *Chemické názvoslovie a základné chemické výpočty*, Príroda, Bratislava, 2009, s. 91 – 93.
2. J. Široká: *Chémia pre 2. ročník SPŠCH*, Proxima Press, Bratislava, 2010, s. 168 – 179.
3. R. Kucler, J. Svoboda: *Organická chémia*, Alfa, Bratislava, 1969.
4. J. Hohoš, M. Hrabovec: *Organická chémia pre 2. ročník SPŠ chemických*, Alfa, Bratislava, 1979.
5. Súčasné učebnice organickej chémie používané na školách.

Úloha 1 (12 pb)

Napíšte vzorec a systémový názov alebo pomenujte nasledujúce karboxylové kyseliny systémovým a triviálnym názvom

a) H-COOH

b)



c) CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH

d) kyselina citrónová

e) kyselina nikotínová

f) kyselina salicylová

Úloha 2 (7 pb)

Karboxylové kyseliny sú vo všeobecnosti menej kyslé ako anorganické kyseliny. Zoraďte nasledujúce kyseliny od najsilnejšej po najslabšiu a svoje zoradenie zdôvodnite

a)	octová	akrylová	maslová
b)	mliečna	chlóroctová	salicylová
	pKa = 3,86	pKa = 2,85	pKa = 2,97

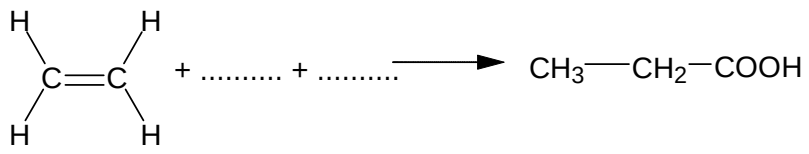
c) Od čoho závisí sila kyseliny?

Úloha 3 (1 pb)

Nižšie karboxylové kyseliny majú vyššiu teplotu varu, ako by sa dalo predpokladať vzhľadom na ich molekulovú hmotnosť. Ako by ste to vysvetlili?

Úloha 4 (2 pb)

Doplňte východiskové látky reakcie hydrokarbonylácie eténu, pri ktorej vzniká kyselina propánová



Úloha 5 (13 pb)

Estery vyšších karboxylových kyselín s glycerolom nazývame tuky. Tie môžu vo svojej molekule obsahovať jeden alebo viacero druhov kyselín.

a) Napíšte rovnicu esterifikácie glycerolu s kyselinou palmitovou

b) Nakreslite vzorec triacylglycerolu s kyselinou steárovou, olejovou a myristovou

Ak necháme tuky reagovať s hydroxidom sodným alebo draselným, vznikne mydlo.

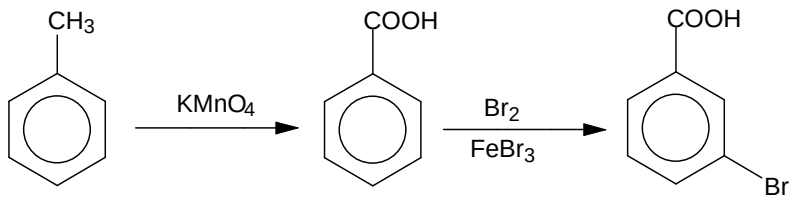
c) Ako sa nazýva táto reakcia?

d) Napíšte rovnicu prípravy mydla z tuku zakresleného v bode b) s hydroxidom sodným.

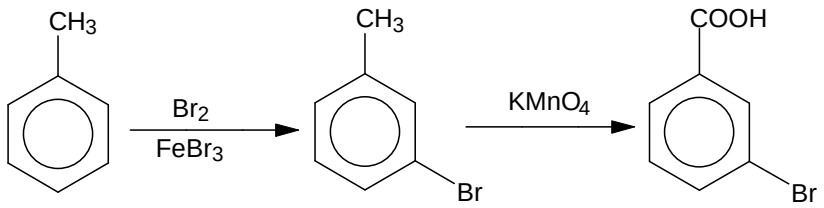
Úloha 6 (2 pb)

Vyberte správnu možnosť

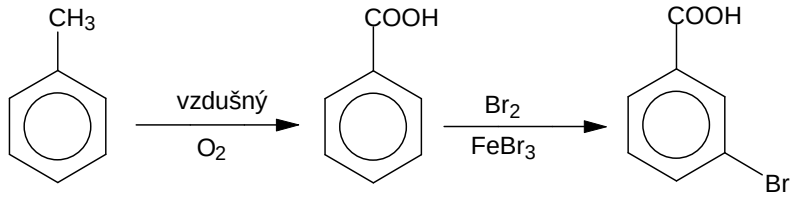
a)



b)



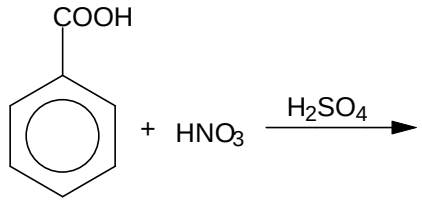
c)



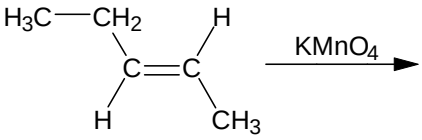
Úloha 7 (12 pb)

Doplňte reakcie:

a)

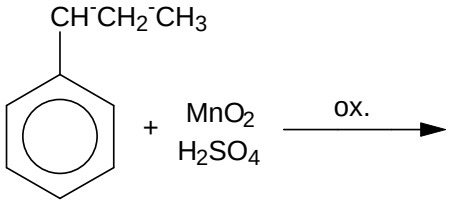


b)

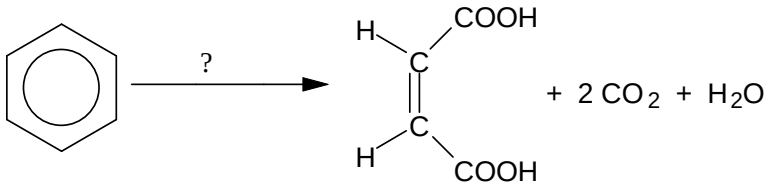


c) CO_2 + ... $\xrightarrow{H_2O}$ CH_3-CH_2-COOH + ...

d)

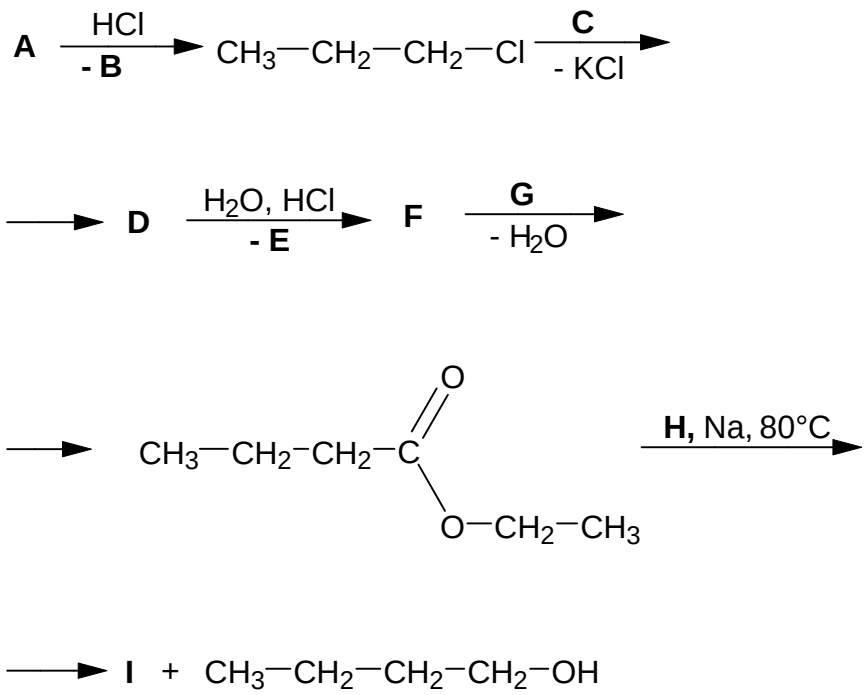


e)



Úloha 8 (16 pb)

Doplňte reakčnú schému a pomenujte všetky medziprodukty, východiskovú látku a produkty:



ÚLOHY Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Domáce kolo

Miloslav Melník

Maximálne 15 bodov

Úvod

V tomto ročníku sa zameriame na aminokyseliny z hľadiska výživy a tvorby biologicky aktívnych látok, primárnu štruktúru proteínov a kinetiku enzýmových reakcií.

Aminokyseliny sú organické kyseliny, v ktorých je jeden alebo viac atómov vodíka v uhľovodíkovom zvyšku nahradených aminoskupinou. Podieľajú sa na tvorbe viacerých dôležitých zlúčenín (hlavne ako zdroje dusíka) a sú stavebnými zložkami proteínov. Nie všetky potrebné aminokyseliny si ľudský organizmus dokáže syntetizovať, preto proteíny v potrave sú hlavným zdrojom aminokyselín (predovšetkým esenciálnych).

Proteíny (bielkoviny) patria spolu s nukleovými kyselinami k najdôležitejším biopolymérom v prírode. Určenie ich primárnej štruktúry, t. j. poradia aminokyselín v polypeptidovom reťazci umožňuje pochopiť pôsobenie proteínov na molekulovej úrovni a tiež objasniť ich vyššie štruktúry, porovnať sekvencie analogických proteínov v rámci druhu a tak uľahčiť objasnenie funkcie proteínov a evolučné vzťahy medzi proteínmi a organizmami. Zároveň pomáha pri vývoji klinických testov v súvislosti s dedičnými chorobami spôsobenými zámenou aminokyselín v proteínoch.

Enzýmy sú biochemické katalyzátory (spravidla proteíny), ktoré sa vyznačujú výraznou špecifickosťou účinku a vysokou katalytickou účinnosťou za fyziologických podmienok. Aktivita enzýmov je ovplyvnená rôznymi faktormi, napr. koncentráciou substrátu, prítomnosťou inhibítorov, teplotou, pH prostredím. Koncentrácia enzýmov, ich aktivita sa zvyčajne stanovuje meraním rýchlosti príslušných katalyzovaných reakcií.

V literatúre a pri štúdiu je potrebné zamerať sa predovšetkým na tieto oblasti:

1. Esenciálne aminokyseliny (pre človeka) – názvy a skratky, biologicky dôležité látky odvodené od esenciálnych aminokyselín (predovšetkým biogénne amíny

– ich vznik, biologická funkcia), esenciálne aminokyseliny vo výžive (plnohodnotné a neplnohodnotné proteíny, zdroje proteínov). (**JUNIOR**)

2. Primárna štruktúra proteínov – triviálne názvy a skratky proteinogénnych aminokyselín, zápis primárnej štruktúry, metódy určovania primárnej štruktúry. (**JUNIOR** + **SENIOR**)

3. Kinetika enzýmových reakcií – rovnica Michaelisa a Mentenovej (kinetická rovnica) a jej lineárne úpravy, grafické znázornenie, význam Michaelisovej konštanty, určovanie Michaelisovej konštanty a maximálnej rýchlosti enzýmovej reakcie, kompetitívna a nekompetitívna inhibícia a jej určenie na základe kinetických parametrov a grafického znázornenia. (**SENIOR**)

Odporúčaná literatúra

1. M. Ferenčík, B. Škárka, M. Novák, L. Turecký: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000, s. 53 – 66, 199 – 208, 214 – 234, 241 – 243.
2. J. Kmeťová, M. Skoršepa, M. Vydrová: *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Vydavateľstvo Matice slovenskej, Martin, 2011, s. 34 – 43, 54 – 62, 77 – 86.
3. D. Voet, J. Voetová: *Biochemie*, Victoria Publishing, Praha, 1995, s. 61 – 76, 115 – 134, 367 – 378, 793 – 794, 799.
4. D. Dobrota a kol.: *Lekárska biochémia*, Osveta, Martin, 2012, s. 65 – 76, 143 – 150, 257 – 268, 279 – 298.
5. R. K. Murray, D. K. Granner, P. A. Mayes, V. W. Rodwell: *Harperova biochemie*, Nakladatelství H+H, Jinočany, 2002, s. 24 – 31, 35 – 43, 77 – 91, 300 – 305, 342 - 353.
6. Manuál ku kalkulačke (nepovinné) – štatistické spracovanie nameraných hodnôt, lineárna regresia.

Úloha 1 (8 b) (JUNIOR)

Aminokyseliny možno rozdeliť podľa ich výskytu ako stavebných zložiek proteínov na proteinogénne aminokyseliny a ostatné aminokyseliny. Proteinogénne aminokyseliny delíme z hľadiska ich tvorby a možnosti získania na esenciálne a neesenciálne.

1.1 Uveďte triviálny názov, systémový názov, trojpísmenovú skratku a vzorec jednej opticky neaktívnej proteinogénnej aminokyseliny a najjednoduchšej opticky aktívnej proteinogénnej aminokyseliny.

1.2 Charakterizujte pojem esenciálne aminokyseliny.

1.3 Napíšte triviálny názov a vzorec jednej esenciálnej aminokyseliny (pre človeka), ktorá:

a) je zásaditá a je esenciálna pre dospelého človeka;

b) je aromatická (obsahuje benzénové jadro);

c) má rozvetvený bočný nasýtený alifatický reťazec;

d) je esenciálna pre rastúci organizmus (deti), ale nie pre dospelého človeka;

e) obsahuje atóm síry.

Katecholamíny sú látky, ktoré ovplyvňujú prakticky všetky tkanivá a väčšinu funkcií organizmu. Vo väčšine situácií sa spoločne s inými hormónmi a ďalšími zložkami nervového systému zúčastňujú na regulácii fyziologických procesov. Jedným z katecholamínov je aj dopamín, ktorý má funkciu neurotransmitera v CNS.

1.4 Nakreslite zjednodušenú reakčnú schému vzniku dopamínu z fenylalanínu (enzýmy a podmienky nie je potrebné uvádzať) a napíšte názov látky, z ktorej vzniká dopamín dekarboxyláciou.

1.5 Aminokyselina tyrozín nepatrí medzi esenciálne aminokyseliny. Za akých podmienok sa stane Tyr esenciálnou aminokyselinou?

Putrescín spolu s ďalším diamínom sú páchnuce organické zlúčeniny, ktoré vznikajú rozkladom určitých aminokyselín v živých aj mŕtvych organizmoch a pri vyšších koncentráciách sú toxické. Obe zlúčeniny sú z veľkej časti zodpovedné za nepríjemný zápach skazeného mäsa (a mŕtvolného zápachu), ale tiež prispievajú napr. k zápachu z úst.

1.6 Aký má triviálny názov príslušný diamín? Dekarboxyláciou ktorej esenciálnej aminokyseliny (napíšte jej názov) vzniká tento diamín?

Za fyziologických podmienok sú hlavným zdrojom aminokyselín (nielen esenciálnych) pre organizmus proteíny privádzané potravou. Podľa obsahu esenciálnych aminokyselín ich rozdeľujeme na plnohodnotné a neplnohodnotné proteíny.

1.7 Čo musia obsahovať proteíny (z hľadiska obsahu aminokyselín), aby mohli byť označené ako plnohodnotné?

1.8 Želatína (živočíšny proteín), ak by bola jediným zdrojom aminokyselín pre človeka, by mala prakticky nulovú biologickú hodnotu (neplnohodnotný proteín). Vysvetlite.

Úloha 2 (7 b) (JUNIOR, SENIOR)

Určenie poradia aminokyselín konkrétneho proteínu predstavuje v podstate samostatný problém, ale vo všeobecnosti sa používajú nasledujúce kroky:

1. Príprava proteínu na určenie poradia aminokyselín (sekvenovanie) – ide o určenie počtu podjednotiek (reťazcov), z ktorých sa proteín skladá, ich rozdelenie a prečistenie, prípadne rozštiepenie disulfidových väzieb (oxidačné alebo redukčné štiepenie).
2. Stanovenie aminokyselinového zloženia podjednotiek (totálna hydrolýza).
3. Sekvenovanie podjednotiek, ktoré zahŕňa určenie N- a C-koncovej aminokyseliny, štiepenie podjednotiek (chemicky, enzymaticky) na rozličných miestach reťazca, rozdelenie a vyčistenie vzniknutých fragmentov a určenie poradia aminokyselín každého fragmentu.
4. Zostavenie celej primárnej štruktúry.

Na rozdelenie reťazcov a aminokyselín a ich identifikáciu sa najčastejšie používajú chromatografické metódy (ionexová, papierová, tenkovrstvová a gélová chromatografia) a elektroforéza.

Na identifikáciu N-koncových aminokyselín sa môže použiť Sangerova metóda, reakcia s dansylchloridom a Edmanova metóda (posledná metóda sa dá automati-

zovať a je podstatou automatických sekvenátorov, ktoré sú schopné stanoviť aminokyselinovú sekvenciu peptidov obsahujúcich 40 – 60 aminokyselín).

2.1 Napíšte vzorce a systémové názvy činidiel použitých pri jednotlivých metódach.

Aminokyselinu na C-konci možno určiť pomocou hydrazinolýzy alebo s použitím enzýmov karboxypeptidázy A a karboxypeptidázy B, ktoré postupne uvoľňujú aminokyseliny z C-konca reťazca.

2.2 Určte špecifickosť karboxypeptidázy B, t. j. napíšte triviálne názvy a trojpísmenové skratky aminokyselín, ktoré tento enzým odštiepuje z C-konca peptidového reťazca a za akých podmienok.

2.3 Aká je nevýhoda použitia karboxypeptidáz?

Pri určovaní poradia aminokyselín sa väčšinou peptidový reťazec čiastočne hydrolyzuje (štiepi) na kratšie úseky, ktoré možno ďalej oddeliť a identifikovať. Hlavnou požiadavkou tejto čiastočnej hydrolýzy je štiepenie na definovaných miestach reťazca (to umožňuje po určení sekvencie každého peptidu usporiadať všetky fragmenty správnou orientáciou). Najčastejšie sa používajú tráviace enzýmy (endopeptidázy) trypsín, chymotrypsín a pepsín. Z chemických činidiel brómkyán.

2.4 Zadný lalok hypofýzy (neurohypofýza) obsahuje dva aktívne hormóny, nonapeptidy vazopresín a oxytocín. Vazopresín (antidiuretický hormón) stimuluje spätnú resorpciu vody v obličkách, oxytocín stimuluje uvoľňovanie mlieka z mliečnych žliaz. Aj keď oba hormóny majú veľmi podobnú primárnu štruktúru, majú výrazne rozdielny biologický účinok.

a) Vyhľadajte v literatúre a pomocou trojpísmenových skratiek napíšte primárnu štruktúru vazopresínu a oxytocínu. Podčiarknite rozdielne aminokyseliny.

b) Na koľko častí sa rozštiepi vazopresín a na koľko oxytocín po pôsobení trypsínu (po redukcii disufidovej väzby)?

c) Na koľko častí sa rozštiepi vazopresín po pôsobení pepsínu (po redukcii disufidovej väzby)?

Čiastočnou hydrolýzou antikoagulačného toxínu (ktorý je možné perspektívne použiť pri liečbe trombóz) izolovaného z jedného druhu štrkáča ste získali zmes polypeptidov. Jeden z polypeptidov ste izolovali a prečistili.

2.5 Určte a zdôvodnite primárnu štruktúru (poradie aminokyselín) v izolovanom oligopeptide na základe nasledujúcich informácií:

a) úplnou hydrolýzou reťazca ste zistili, že obsahuje nasledujúce aminokyseliny (ide o početnosť výskytu aminokyseliny v reťazci, resp. molový pomer): Ala, Arg, Lys, Met, Phe, Pro, 2x Ser, Trp;

b) pôsobením Sangerovho činidla na pôvodný polypeptid a jeho následnou hydrolýzou ste identifikovali dinitrofenylalanín a ε-dinitrofenyllyzín ako jediné dinitrofenylderiváty;

c) pôsobením karboxypeptidázy A ani pôsobením karboxypeptidázy B ste nezískali žiadne voľné aminokyseliny;

d) brómkyánom ste rozštiepili reťazec na dva menšie reťazce – jeden obsahoval prolín, serín a tryptofán, druhý zvyšné aminokyseliny (vrátane druhého serínu);

e) pôsobením chymotrypsínu ste získali tri kratšie reťazce – jeden obsahoval Pro a Ser, druhý Met a Trp a nakoniec tretí Ala, Arg, Lys, Phe a Ser;

f) pôsobením trypsínu ste opäť získali tri kratšie reťazce – jeden obsahoval Ala a Arg, druhý Lys a Ser a nakoniec tretí Met, Phe, Pro, Ser a Trp.

Úloha 3 (8 b) (SENIOR)

Kataláza (EC 1.11.1.6) je bežný enzým vyskytujúci sa takmer vo všetkých aeróbnych organizmoch. Katalyzuje rozklad peroxidu vodíka na vodu a molekulový kyslík a patrí k najaktívnejším enzýmom vôbec – jediná molekula *katalázy* dokáže za 1 sekundu rozložiť viac ako milión molekúl peroxidu vodíka. *Kataláza* je zložená zo štyroch polypeptidových reťazcov (každý reťazec má viac ako 500 aminokyselín) a každý reťazec obsahuje hémovú skupinu, ktorá umožňuje enzýmu reagovať s peroxidom vodíka.

Kataláza je veľmi dôležitý enzým pri ochrane bunky pred oxidačným poškodením spôsobeným reaktívnymi formami kyslíka (*reactive oxygen species – ROS*: $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2, OH^-).

$$O_2 \xrightarrow{e^-} O_2^{\bullet-} \xrightarrow{e^- + 2H^+} H_2O_2 \xrightarrow{e^- + H^+} H_2O + HO^{\bullet} \xrightarrow{e^- + H^+} 2\,H_2O$$

Tvorba týchto reaktívnych častíc je za normálnych podmienok pod kontrolou

antioxidačných obranných mechanizmov, kam patria antioxidačné enzýmy (*superoxiddismutáza*, *kataláza*, *glutatiónperoxidáza*) a antioxidanty ako vitamíny C, E, A a iné rastlinné látky.

Hromadenie reaktívnych častíc vedie k poškodeniu buniek, ktoré je spôsobené oxidáciou proteínov, lipidov, nukleových kyselín a iných biomolekúl. Zvýšená tvorba *ROS* priamo alebo nepriamo súvisí s mechanizmami rozličných ochorení, ako aj s normálnym procesom starnutia. Podľa nedávnych vedeckých štúdií sa predpokladá, že nízke hladiny *katalázy* môžu zohrať úlohu v procese šedivenia ľudských vlasov. Peroxid vodíka je prirodzene produkovaný v ľudskom tele a rozkladaný *katalázou*. Ak klesne hladina *katalázy*, nerozložený peroxid vodíka môže ako silné oxidačné činidlo reagovať s farbivom vo vlasoch a oxidovať ho (odfarbiť vlas – zjednodušene povedané).

Základné kinetické parametre pre dvojicu *kataláza*-peroxid môžeme určiť napr. na základe merania množstva vzniknutého plynného kyslíka (manometricky), prípadne stanoviť množstvo rozloženého peroxidu manganometricky.

$$2\ H_2O_2(aq) \xrightarrow{\text{kataláza}} 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Vašou úlohou je určiť hodnoty Michaelisovej konštanty a maximálnej rýchlosti rozkladu peroxidu vodíka *katalázou* bez inhibítora a s inhibítorom. S pomocou zistených hodnôt máte určiť typ inhibície.

Stanovenie K_M a V_{max} ste uskutočnili meraním objemu vzniknutého kyslíka pri rozklade peroxidu vodíka *katalázou* za presne definovaných podmienok počas 5 minút s rôznou koncentráciou peroxidu v neprítomnosti inhibítora a v prítomnosti 3-amino-1,2,4-triazolu (jeden z viacerých známych inhibítorov *katalázy*). Namerané experimentálne údaje sú uvedené v tabuľke:

Č. m.	**$c(H_2O_2)$ [mol dm^{-3}]**	**$\frac{1}{c(H_2O_2)}$**	**objem vzniknutého O_2 [cm^3/5 min]**			
			bez inhibítora		**s inhibítorom**	
			v	**$\frac{1}{v}$**	**v_{inh}**	**$\frac{1}{v_{inh}}$**
1.	0,005		0,054		0,036	
2.	0,007		0,073		0,048	
3.	0,013		0,128		0,084	
4.	0,020		0,182		0,121	
5.	0,040		0,303		0,200	
6.	0,080		0,435		0,300	

3.1 Doplňte chýbajúce údaje v tabuľke. Prevrátenú hodnotu koncentrácie zaokrúhlite na celé číslo, prevrátené hodnoty rýchlostí zaokrúhlite na jedno desatinné miesto.

3.2 Napíšte vzťah vyjadrujúci závislosť rýchlosti enzýmovej reakcie od koncentrácie substrátu pre jednosubstrátové reakcie (rovnicu Michaelisa a Mentenovej, kinetickú rovnicu).

3.3 Ako je definovaná Michaelisova konštanta?

3.4 Napíšte upravenú rovnicu Michaelisa a Mentenovej podľa Lineweavera a Burka (dvojnásobná recipročná úprava).

3.5 Na základe údajov z tabuľky zostrojte na milimetrový papier spoločný graf závislosti $v = f(c(\mathrm{H_2O_2}))$ a $v_{inh} = \mathrm{f}(c(\mathrm{H_2O_2}))$. Krivku závislosti v prítomnosti inhibítora označte ***INH***.

3.6 Na základe údajov z tabuľky zostrojte na druhý milimetrový papier spoločný graf závislosti $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{c(\mathrm{H_2O_2})}\right)$ a $\frac{1}{v_{inh}} = f\left(\frac{1}{c(\mathrm{H_2O_2})}\right)$. Krivku závislosti v prítomnosti inhibítora označte ***INH***.

3.7 Z lineárnej grafickej závislosti určte hodnotu K_M (mol dm^{-3}; zaokrúhliť na tri desatinné miesta) a V_{max} (maximálny objem vzniknutého kyslíka za daných podmienok v cm^3/5 min; zaokrúhliť na dve desatinné miesta) pre reakciu bez prítomnosti inhibítora.

3.8 Z lineárnej grafickej závislosti určte hodnotu K_M (mol dm^{-3}; zaokrúhliť na tri desatinné miesta) a V_{max} (maximálny objem vzniknutého kyslíka za daných podmienok v cm^3/5 min; zaokrúhliť na dve desatinné miesta) pre reakciu v prítomnosti inhibítora.

Poznámka k spracovaniu nameraných údajov:

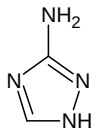
Z nameraných údajov a grafickej závislosti môžete určiť požadované hodnoty dvojakým spôsobom:

1. Predĺžením priamky v grafickom znázornení zistite hodnoty priesečníkov priamky s príslušnými osami a z nich vypočítate príslušné údaje.
2. Po zostrojení grafu spracujete údaje pomocou kalkulačky (väčšina súčasných vedeckých kalkulačiek umožňuje štatisticky spracovať namerané hodnoty – v tomto prípade lineárnou regresiou), pričom výsledkom bude rovnica priamky

(parametre priamky získané z kalkulačky), ktorú napíšete a z nej vypočítate príslušné údaje.

3.9 Charakterizujte kompetitívnu a nekompetitívnu inhibíciu.

3.10 Získane hodnoty K_M a V_{max} a grafické znázornenie priamok (bez inhibítora aj s inhibítorom) porovnajte a určte, či je 3-amino-1,2,4-triazol kompetitívny alebo nekompetitívny inhibítor.



ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF –51. ročník – šk. rok 2014/2015

Domáce kolo

Elena Kulichová

Maximálne 60 bodov
Doba riešenia nie je obmedzená

Úvod

Medzi najpoužívanejšie oddeľovacie metódy patrí v období posledných desaťročí ionexová chromatografia. Uplatňuje sa ako separačná metóda v organickej syntéze, analytickej chémii, v biochémii i v technologických aplikáciách.

Veľký rozvoj ionexovej chromatografie nastal po roku 1989, kedy teoretické základy metódy podložil svojimi prácami americký vedec Hamish Small. Rozšírenie metódy podporil aj vývoj v oblasti makromolekulovej chémie, kde sa podarilo syntetizovať polymérne živice schopné vymieňať katióny i anióny. Medzi najčastejšie používané patrí sulfonovaný polystyrén.

Výmenu katiónov na ionexe obsahujúcom aktívnu sulfo-skupinu možno zapísať zjednodušene nasledujúcou rovnicou:

$$x\ Kat\text{-}SO_3H + Me^{x+} \leftrightarrow (Kat\text{-}SO_3)_xMe + x\ H^+$$

Reakcia je vratná a jej smer závisí od koncentrácie kovových iónov c (Me^{x+}) resp. od koncentrácie H^+. To sa využíva pri regenerácii ionexu. Účinkom dostatočne koncentrovaného roztoku H^+ možno katex znova previesť do tzv. vodíkového cyklu.

V súťažných úlohách sa sústredíme na správnu techniku stĺpcovej chromatografie, opis chemických premien na ionexoch a súvisiace výpočty. Zvládnuť treba aj odmerné stanovenia založené na protolytických reakciách.

Pri analýze vzoriek, ktoré obsahujú zmesi viacerých katiónov, možno využiť aj spektrofotometrické stanovenia. V podmienkach školských laboratórií je rozšírená fotometria vo viditeľnej a blízkej ultrafialovej oblasti. Dajú sa ňou selektívne stanoviť farebné látky, alebo ióny poskytujúce reakciu, ktorá kvantitatívne prevedie stanovovaný ión na farebný komplex. Postupy sú založené na platnosti Lambertovho – Beerovho zákona.

Pre úspešné riešenie súťažných úloh je okrem laboratórnej techniky vlastného merania potrebné zvládnuť aj výpočty súvisiace s prípravou a riedením roztokov pre fotometrické stanovenia, zostrojením a vyhodnotením absorpčnej a kalibračnej čiary.

Základné pojmy a terminológiu metód odporúčame naštudovať si zo základnej literatúry. Vhodným zdrojom poznatkov sú príslušné kapitoly zo starších učebníc. Tieto poznatky je potrebné doplniť aktuálnejšími informáciami z elektronických zdrojov.

Odporúčaná literatúra:

Čermáková, L. a kol.: Analytická chémia 1, 2. vydanie, Bratislava ALFA 1990, s. 211 - 284

Hohoš, J., Hrabovec, M.: Analytická chémia pre 4. ročník SPŠ chemických Bratislava ALFA 1987 s.118 - 143

Hercegová, A. a kol.: Praktikum z analytickej chémie. Bratislava, STU 2011 s. 134 – 140

S.N: http://kchbi.chtf.stuba.sk/upload_new/file/PaloS/Ionova_vymena_Studenti.pdf

Kolektív: http://www.chtf.stuba.sk/kalch/pld.php

Úlohou študijného kola je nacvičiť si využitie ionexovej chromatogtafie a fotometrie na analýzu roztokov obsahujúcich viaceré katióny na príklade roztoku železitých a vápenatých iónov.

Úloha 1 Príprava roztokov

1.1 Vypočítajte hmotnosť dihydrátu kyseliny šťaveľovej, ktorú potrebujete na prípravu 100 cm^3 štandardného roztoku s koncentráciou blízkou c = 0,05 mol dm^{-3}. Vypočítanú hmotnosť navážte a pripravte štandardný roztok.

1.2 Vypočítajte hmotnosť hydroxidu sodného a pripravte 250 cm^3 odmerného roztoku NaOH s koncentráciou blízkou c = 0,1 mol dm^{-3}.

1.3 Vypočítajte hmotnosť nonahydrátu síranu železitého, ktorý potrebujete na prípravu 500 cm^3 štandardného roztoku s hmotnostnou koncentráciou blízkou c_m = 0,1 mg Fe cm^{-3}.

Roztok pripravte podľa nasledujúceho postupu: odváženú hmotnosť síranu železitého rozpusťte v demineralizovanej vode, pridajte 10 cm^3 roztoku kyseliny dusičnej (w = 0,1). Rozpúšťanie síranu železitého môžete urýchliť zahriatím. Číry a ochladený roztok prelejte do odmernej banky, doplňte po rysku a dôkladne zhomogenizujte.

Úloha 2 Stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku hydroxidu sodného

2.1 Do titračnej banky pipetujte 10,0 cm^3 štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej, ktorý ste pripravili v úlohe 1.1. Titrujte odmerným roztokom hydroxidu sodného na metyloranž. Pred koncom titrácie pridajte 5 cm^3 roztoku chloridu vápenatého (w=0,1), dotitrujte a zaznamenajte ekvivalentný objem titrácie. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. Zapíšte rovnice chemických reakcií a vypočítajte presnú koncentráciu hydroxidu sodného v odmernom roztoku.

Úloha 3 Úprava vzorky

3.1 Kolónu naplňte silne kyslým katexom tak, aby výška stĺpca bola 12 – 15 cm. Pri plnení kolóny dbajte, aby vrstva katexu bola vždy ponorená pod roztokom.

3.2 Kolónu preveďte do H^+ cyklu: do kolóny pridajte 50 cm^3 kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciou c = 2 mol dm^{-3}. Kyselina má kolónou pretekať rýchlosťou 2 kvapky za sekundu. Potom kolónu rovnako rýchlo premývajte demineralizovanou vodou až do neutrálnej reakcie eluátu.

3.3 Vzorka obsahujúca železitú a vápenatú soľ je pripravená v liekovke. Pripravte z nej 100 cm^3 zásobného roztoku.

Úloha 4 Stanovenie uvoľnenej kyseliny

4.1 Pod chromatografickú kolónu si pripravte odmernú banku s objemom 250 cm^3 na zachytávanie eulátu. Do kolóny dávkujte 10,0 cm^3 zásobného roztoku vzorky. Vzorka má kolónou pretekať rýchlosťou 2 kvapky za sekundu. Po pretečení vzorky premývajte kolónu demineralizovanou vodou.

4.2 Po naplnení odmernej banky do polovice objemu skontrolujte *pH* eluátu. V prípade, že je neutrálny, považujte výmenu Fe^{3+} a Ca^{2+} iónov za ukončenú. V prípade, že eluát je ešte kyslý, pokračujte v premývaní kolóny.

Doplnením objemu roztoku po rysku získate zásobný roztok eluátu na titračné stanovenie.

4.3 Do troch titračných baniek pipetujte po 50,0 cm^3 zásobného roztoku eluátu.

4.4 Každý podiel titrujte odmerným roztokom hydroxidu sodného na metylčerveň ako indikátor.

4.5 Vypočítajte látkové množstvo H^+ iónov, ktoré sa z katexu uvoľnili. Prepočítajte uvoľnené množstvo na celú vzorku Fe^{3+} a Ca^{2+} iónov.

Úloha 5 Meranie kalibračnej čiary pre fotometrické stanovenie

5.1 Vypočítajte skutočnú hmotnostnú a molárnu koncentráciu železitých iónov v roztoku, ktorý ste pripravili v úlohe 1.3

5.2 Do piatich odmerných baniek s objemom 100 cm^3 pipetujte postupne 1,2, 3, 4 a 5 cm^3 zásobného roztoku železitej soli, ktorú ste pripravili v úlohe 1.3.

5.3 Každý štandardný roztok pripravte bezprostredne pred meraním absorbancie: do roztoku v odmernej banke pridajte 5 cm^3 kyseliny dusičnej (w = 0,1) a 10 cm^3 roztoku KSCN. Doplňte po rysku, zhomogenizujte a ihneď merajte absorbanciu roztoku pri 470 nm voči demineralizovanej vode. Na meranie vzorky použite stále rovnakú kyvetu s presne známou hrúbkou blízkou 1 cm. Pre každý štandardný roztok vykonajte aspoň jedno paralelné stanovenie.

5.4 Vypočítajte skutočnú koncentráciu roztokov pripravených v úlohe 5.2.

5.5 Z vypočítaných a nameraných hodnôt zostrojte kalibračnú čiaru.

Úloha 6 Fotometrická analýzy vzorky

6.1 Zo zásobného roztoku vzorky, ktorý ste pripravili v úlohe 3.3 pipetujte 1 cm^3 do odmernej banky s objemom 250 cm^3. Pridajte 10 cm^3 kyseliny dusičnej (w (HNO_3) = 0,1), 10 cm^3 tiokyanatanu draselného (*w* (KSCN) = 0,1) a dôkladne zhomogenizujte.

6.2 Fotometer nastavte na meranie pri vlnovej dĺžke 470 nm. Vzorkou naplňte kyvetu, ktorú ste použili na meranie kalibračnej čiary a merajte absorbanciu voči destilovanej vode.

6.3 Z nameranej hodnoty absorbancie vzorky určte pomocou kalibračnej krivky koncentráciu železitých iónov vo vzorke.

Úloha 7 Spracovanie nameraných výsledkov

7.1 Vypočítajte hmotnosť železitých iónov vo vzorke

7.2 Vypočítajte hmotnosť vápenatých iónov vo vzorke

Pri výpočtoch použite nasledujúce hodnoty mólových hmotností:

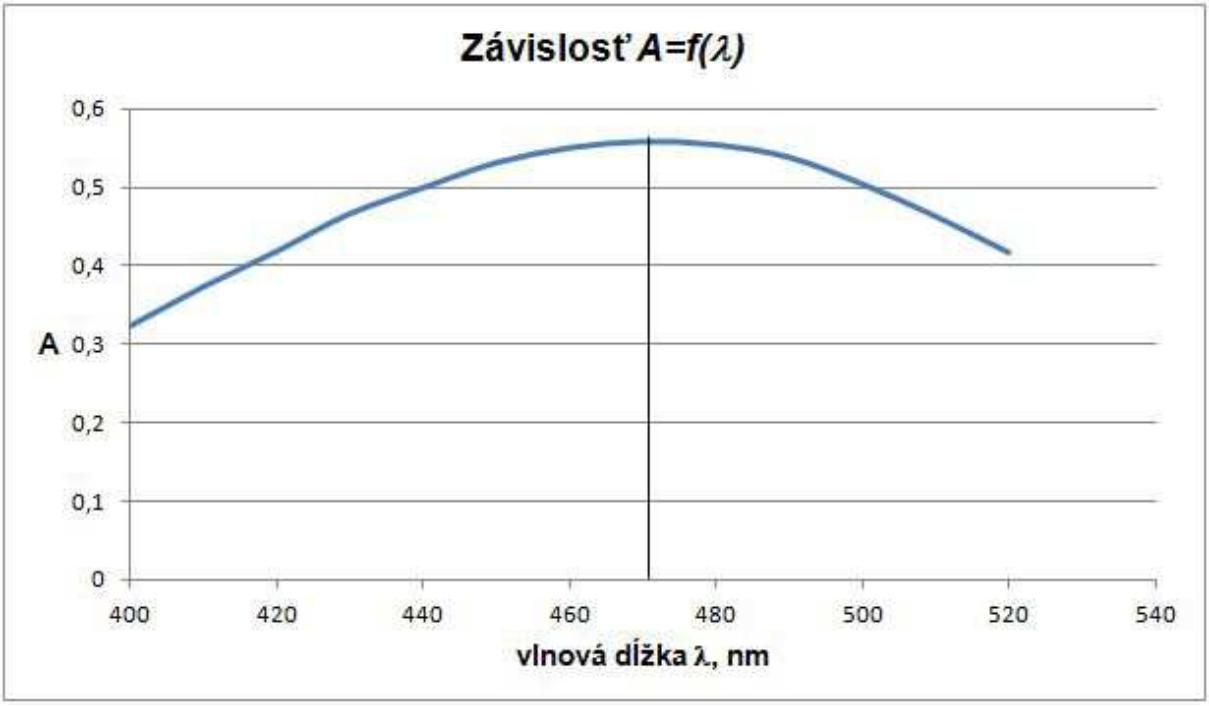
$M(H_2C_2O_4 \cdot 2\ H_2O)$ = 126,07 g mol^{-1}	$M(Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O)$ = 562,02 g mol^{-1}
M(NaOH) = 40 g mol^{-1}	M(Fe) = 55,85 g mol^{-1}
	M(Ca) = 40,08 g mol^{-1}

Úloha 8 Doplnkové teoretické úlohy

8.1 Vysvetlite, akú odchýlku stanovenia spôsobí nedostatočné vypláchnutie ionexu demineralizovanou vodou pred nanesením vzorky

8.2 Vysvetlite, akú odchýlku stanovenia spôsobí nedostatočné vypláchnutie ionexu demineralizovanou vodou po nanesení vzorky

8.3. Vlnová dĺžka, pri ktorej sa uskutočnilo meranie (λ = 470 nm) za zistila z grafickej závislosti, ktorá je na obrázku.



8.3.1 Uveďte názov závislosti A = f (λ)

8.3.2 Uveďte názov, ktorým sa označuje maximum závislosti A = f (λ)

8.3.3 Uveďte, akú farbu má doplnkové žiarenie, pri ktorom sa uskutočnilo meranie železitanových komplexov

8.4 Zo smernice kalibračnej čiary, ktorú ste zostrojili v úlohe 5.4, vypočítajte mólový absorpčný koeficient ε hexatiokyanátoželezitanu draselného.

Všetky výpočty a odpovede uveďte v odpoveďovom hárku.

Odpoveďový hárok z analytickej PRAXE

<table>
<tr><td colspan="3">Škola:</td></tr>
<tr><td colspan="3">Meno súťažiaceho:</td></tr>
<tr><td colspan="2">Celkový počet
pridelených bodov:</td><td>Podpis hodnotiteľa:</td></tr>
<tr><td>Úloha

1.1</td><td colspan="2">Výpočet hmotnosti dihydrátu kyseliny šťaveľovej:</td></tr>
<tr><td>Úloha

1.2</td><td colspan="2">Výpočet hmotnosti NaOH:</td></tr>
<tr><td>Úloha

1.3</td><td colspan="2">Výpočet hmotnosti nonahydrátu síranu železitého:</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Úloha

2</td><td>Hmotnosť kyseliny šťaveľovej, použitá na prípravu štandardného roztoku:</td><td>m_{ST1} =</td></tr>
<tr><td colspan="2">Rovnice, ktoré vystihujú chemické premeny pri štandardizácii:</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
</table>

Úloha 2	Spotreba odmerného roztoku na štandardizáciu:		
	Výpočet priemeru:		
	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku :		
Úloha 4.1	Rovnica iónovej výmeny pre železité ióny:		
	Rovnica iónovej výmeny pre vápenaté ióny:		
Úloha 4.4	Spotreba odmerného roztoku na stanovenie:		
Úloha 4.5	Výpočet priemeru:		
	Výpočet látkového množstva H^+ iónov, ktoré sa z katexu uvoľnili		
	Prepočet látkového množstva H^+ iónov na celý objem vzorky:		

Úloha 5.1	Hmotnosť nonahydrátu síranu železitého, ktorý sa použil na prípravu štandardného roztoku	m_{ST2} =
	Výpočet presnej hmotnostnej koncentrácie štandardného roztoku c_m (Fe^{3+}):	

Úloha 5.4

Vzorový výpočet hmotnostnej a molárnej koncentrácie zriedeného štandardného roztoku pre pipetovaný objem 5 cm^3

pipetovaný objem štandardného roztoku, cm^3	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
c_m (Fe^{3+}):					
c (Fe^{3+}):					
A_1					
A_2					
A (priem)					

Úloha 5.5

<table>
<tr><td rowspan="3">Úloha 6.2</td><td colspan="4">Namerané hodnoty absorbancie vzorky:</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4">Výpočet priemeru</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Úloha 6.3</td><td colspan="2">Odčítaná hodnota hmotnostnej koncen-trácie železitých iónov vo vzorke</td><td colspan="2">c_m (Fe^{3+}):</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hodnota koncentrácie železitých iónov vo vzorke</td><td colspan="2">c (Fe^{3+}):</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Úloha 7</td><td colspan="4">Výpočet celkovej hmotnosti železitých iónov vo vzorke:</td></tr>
<tr><td colspan="4">Výpočet hmotnosti vápenatých iónov vo vzorke:</td></tr>
</table>

Riešenie doplnkových teoretických úloh

<table>
<tr><td colspan="4">Škola:</td></tr>
<tr><td colspan="4">Meno súťažiaceho:</td></tr>
<tr><td colspan="3">Celkový počet pridelených bodov:</td><td>Podpis hodnotiteľa:</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>Úloha 8.1</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>Úloha 8.2</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td rowspan="2">Úloha 8.3</td><td>8.3.1 Názov závislosti
A = f (λ)</td><td>8.3.2 Názov maxima závislosti A = f (λ)</td><td>Farba doplnkového žiarenia</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Úloha 8.4</td><td colspan="3">Výpočet mólového absorpčného koeficienta ε</td></tr>
</table>

Autori: Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, PhD., Mgr.Stanislav Kedžuch, PhD., Ing. Alena Dolanská, Mgr.Miloslav Melník, Ing.Elena Kulichová

Recenzenti: Mgr.Stanislav Kedžuch,PhD., Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, PhD., RNDr.Viera Mazíková,PhD., Ing.Daniel Vašš, Pavlína Gregorová, Ing.Boris Lakatoš, PhD., Ing.Anna Ďuricová, PhD. Ing. Martina Gánovská,

Redakčná úprava: Ing.Ľudmila Glosová (vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2014