SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória EF

Domáce kolo

TEORETICKÉ A PRAKTICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 52. ročník – školský rok 2015/2016

Domáce kolo

Iveta Ondrejkovičová, Daniel Vašš

Maximálne 15 bodov (b), pre seniorov 30 pomocných bodov(pb), celkovo 15 bodov

Úvod

Dosiahnutie rovnováhy v prírode (nielen chemickej rovnováhy) má veľký význam a jej dlhodobé narušovanie človekom môže viesť k vzniku globálnych problémov. Chemická olympiáda je v tomto školskom roku orientovaná na fyzikálno-chemické výpočty týkajúce sa chemickej rovnováhy.

Úlohy sú zamerané na výpočty zahrňujúce rovnovážnu konštantu a zloženie rovnovážnych sústav. Pozornosť je venovaná aj protolytickým rovnováham (silné kyseliny a zásady, neutralizácia, výpočet pH). Tieto výpočty sú kombinované s jednoduchými chemickými výpočtami. Zloženie rovnovážnych sústav je udávané viacerými spôsobmi. Riešenie úloh vyžaduje základnú znalosť názvoslovia anorganických zlúčenín a zápisu chemických rovníc. V zadaniach úloh sú uvedené názvy zlúčenín (bez vzorcov) a chemické rovnice sú zadané slovne.

poznámka: Úlohy označené ako JUNIOR riešia mladší žiaci (2.a 3.ročník – kategória E) a úlohy označené ako SENIOR riešia starší žiaci (3. a 4.ročník – kategória F).

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, 7.1, 7.3.5, 8.2.1 a Dodatok A.
5. J. Gažo a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981, kap. č. 7 (Chemická rovnováha), 8 (Kyseliny a zásady), 43 (Prílohy).

6. J. Kohout, M. Melník: *Anorganická chémia I, Základy anorganickej chémie;* Vydavateľstvo STU v Bratislave, 1997, kap. č. 1, 5 (str. 85 – 87), 7.1 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.

Úloha 1 (8 b) (JUNIOR, SENIOR)

Na prípravu plynného fosgénu (dichlorid-oxidu uhličitého) sa použil plynný chlór a oxid uhoľnatý (rovnica 1). V reaktore sa za určitých podmienok ustálila chemická rovnováha charakterizovaná hodnotou rovnovážnej konštanty K_c = 9,00·10^4. V rovnovážnej zmesi bola koncentrácia chlóru 4,11·10^{-5} mol dm^{-3} a koncentrácia oxidu uhoľnatého 1,54·10^{-3} mol dm^{-3}.

a) Napíšte rovnicu 1 v stavovom zápise.
b) Napíšte výraz pre rovnovážnu konštantu K_c (rovnica 1) a pomenujte jednotlivé členy.
c) Vypočítajte koncentráciu fosgénu v rovnovážnej zmesi.
d) Vypočítajte hmotnosť fosgénu v rovnovážnej zmesi, ak reaktor mal objem 350 cm^3.

Úloha 2 (7 b) (JUNIOR, SENIOR)

Zriedený vodný roztok kyseliny chloristej má *pH* = 2,15. Vo vodnom roztoku sa správa ako silná jednosýtna kyselina (rovnica 1).

a) Napíšte rovnicu ionizácie kyseliny chloristej vo vodnom roztoku v stavovom zápise (rovnica 1).
b) Napíšte vzťah pre ionizačnú konštantu kyseliny chloristej K_k („konštantu kyslosti“) a pomenujte jednotlivé členy.
c) Vypočítajte relatívne rovnovážne koncentrácie oxóniových a hydroxidových iónov v uvedenom roztoku kyseliny.

Údaje potrebné k riešeniu úloh

K_c	nazývaná aj koncentračná rovnovážna konštanta – vyjadruje sa pomocou relatívnych rovnovážnych koncentrácií látok
K_v	iónový súčin vody; $K_v = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ pri 25 °C
K_k	pre ionizačnú konštantu kyseliny sa tiež používa symbol K_a
Značka prvku	mólová hmotnosť prvku (g mol^{-1})
C	12,011
O	15,9994
Cl	35,453
O	15,9994

Úloha 3 (8 b) (SENIOR)

Rovnovážnou reakciou oxidu dusnatého s kyslíkom vzniká oxid dusičitý (rovnica 1). V reakčnej nádobe sa ustálila chemická rovnováha charakterizovaná rovnovážnou konštantou K_c. Koncentrácia látok počas rovnováhy je pre oxid dusičitý $4{,}83 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}, pre kyslík $7{,}36 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} a pre oxid dusnatý $2{,}12 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}.

a) Napíšte rovnicu 1 v stavovom zápise.

b) Napíšte výraz pre rovnovážnu konštantu K_c uvedenej reakcie

c) Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty.

d) Vypočítajte hmotnosť oxidu dusičitého v rovnovážnej zmesi, v reaktore objemu 3 000 cm^3.

e) Oxid dusičitý je medziproduktom pri výrobe dôležitej chemikálie, hromadne vyrábanej. Uveďte, o ktorú chemikáliu ide.

Úloha 4 (7 b) (SENIOR)

Reakciou silnej, jednosýtnej kyseliny bromičnej s hydroxidom lítnym (rovnica 1) vznikol roztok s výsledným *pH* = 0,95.

a) Napíšte rovnicu reakcie v stavovom zápise (rovnica 1).

b) Vypočítajte koncentráciu oxóniového iónu H_3O^+ vo výslednom roztoku.

c) V akom nadbytku (v gramoch a moloch) bola látka určujúca *pH* roztoku, ak celý objem roztoku bol 2 dm^3

d) Vypočítajte hmotnosť vzniknutej soli ak sa na reakciu použilo 15 g hydroxidu lítneho.

Údaje potrebné k riešeniu úloh

Značka prvku	mólová hmotnosť prvku (g mol^{-1})
Li	6,941
O	15,9994
N	14,0067
H	1,0079
Br	79,904

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 52. ročník – školský rok 2015/2016

Domáce kolo

Alena Olexová

Maximálne 10 bodov

Úvod

V 52. ročníku CHO sa budeme zaoberať zlúčeninami, ktorých molekuly obsahujú dusík.

Dusík patrí k najrozšírenejším látkam v prírode, atmosfére, ale aj v ľudskom tele, kde tvorí až 3% chemického zloženia organizmu. Pre život je nepostrádateľný vzhľadom na jeho obsah v bielkovinách, ktoré sú nevyhnutnou súčasťou živej hmoty. Jeho zlúčeniny majú tiež vysoké zastúpenie v rôznych odvetviach priemyslu a v poľnohospodárstve. Napríklad v poľnohospodárstve sa využívajú dusíkaté hnojivá, amoniak ako chladiace médium, oxid dusný ako hnací plyn v sprejoch, najčastejšie v šľahačkách v potravinárskom priemysle. V medicíne je známy ako anestetikum rajský plyn. Amíny sa využívajú v gumárenskom priemysle ako urýchľovače vulkanizácie, v kozmetickom priemysle pri výrobe krémov, ďalej ich nájdeme pri výrobe lepidiel, polyuretánov a v mnohých ďalších odvetviach.

Úlohy tohto ročníka CHO budú zamerané na organické zlúčeniny obsahujúce dusík, na názvoslovie dusíkatých derivátov uhľovodíkov, kyselín a heterocyklických zlúčenín, na ich vlastnosti, reaktivitu a prípravu. Predovšetkým sa zameriame na nitrozlúčeniny a amíny.

Odporúčaná literatúra

1. Š. Poláček, J. Puškáš: *Chemické názvoslovie a základné chemické výpočty*, Príroda, Bratislava, 2009.
2. J. Široká: *Chémia pre 2. ročník SPŠCH*, Proxima Press, Bratislava, 2010.
3. R. Kucler, J. Svoboda: *Organická chémia*, Alfa, Bratislava, 1969, s. 115 – 137 a s. 250.
4. J. Hohoš, M. Hrabovec: *Organická chémia pre 2. ročník SPŠ chemických*, Alfa, Bratislava, 1979, s. 186 – 202.
5. Súčasné učebnice organickej chémie používané na školách.

Úloha 1 (1 b)

Napíšte vzorec a systémový názov alebo pomenujte nasledujúce zlúčeniny

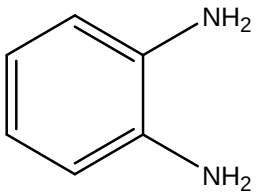
a) kyselina nikotínová

b) α - alanín

c) kyselina pikrová

d) $H_3C-C\equiv N$

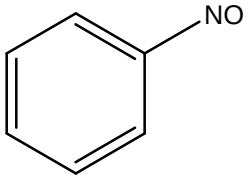
e)



f)

$CH_3\overset{\oplus}{N}H_3\overset{\ominus}{Cl}$

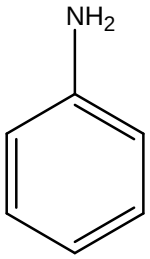
g)



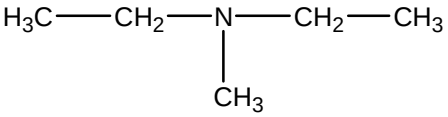
Úloha 2 (0,5 b)

Uveďte, či ide o primárny, sekundárny alebo terciárny amín a svoje tvrdenie odôvodnite.

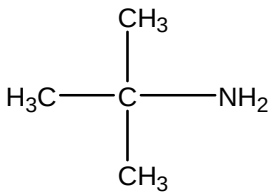
a)



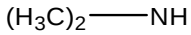
b)



c)



d)



Úloha 3 (0,4 b)

a) Koľko väzieb je schopný vytvoriť atóm dusíka v organickej zlúčenine? Vysvetlite prečo.

b) Obsahuje atóm dusíka v derivátoch uhľovodíkov voľný elektrónový pár?

c) O aký typ chemickej väzby ide v prípade väzby C-N, ak hodnota elektronegativity je pre atóm uhlíka 2,5 a pre dusík 3,0 ?

Úloha 4 (0,8 b)

Ako sa nazýva vratná reakcia, ktorou sa z naftolov pomocou hydrogensiričitanu amónneho a amoniaku získavajú aminonaftalény? Napíšte túto rovnicu vrátane reakčných podmienok.

Úloha 5 (0,5 b)

Bielkoviny sú základnou zlúčeninou živej hmoty, pretože sa vyskytujú v tkanivách všetkých živých organizmov. Sú to makromolekulové látky, ktoré vznikajú spájaním – polykondenzáciou aminokyselín. Bielkoviny v ľudskom tele sú zväčša zložené až z niekoľko sto aminokyselín, pričom vlastnosti vzniknutej bielkoviny závisia od poradia, v akom sú aminokyseliny pospájané.

a) Ako sa nazýva chemická väzba typická pre viazanie aminokyselín v bielkovine?

b) Zakreslite túto väzbu.

c) Napíšte rovnicu jednostupňovej kondenzácie serínu.

Úloha 6 (0,5 b)

Nitráciou pentaerytritolu vzniká biela kryštalická látka nerozpustná vo vode nazývaná pentrit. Pentrit je veľmi citlivá výbušná látka používaná predovšetkým v armáde. Napíšte rovnicu reakcie prípravy pentritu.

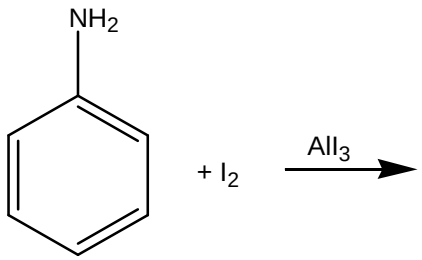
Úloha 7 (2,3 b)

Doplňte reakcie a pomenujte všetky dusíkaté produkty:

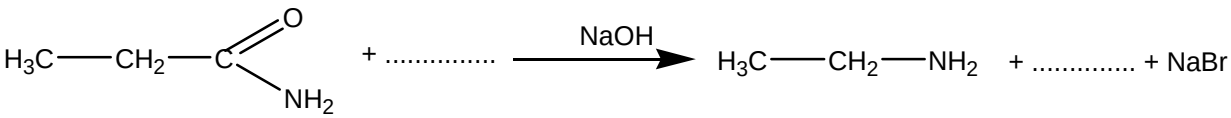
a)

$CH_3Cl + CH_3CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow$

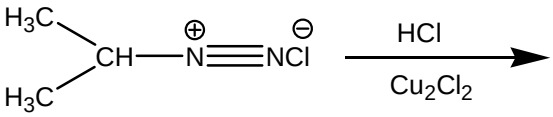
b)



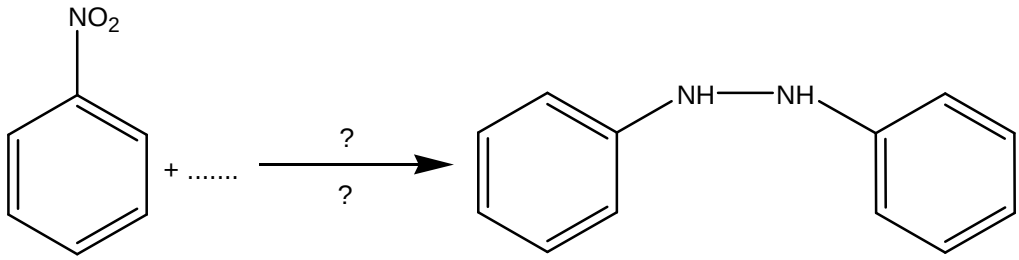
c)



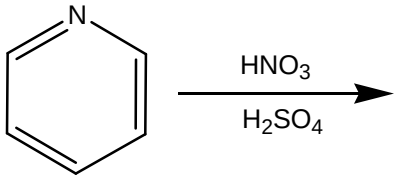
d)



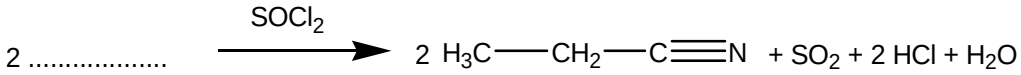
e)



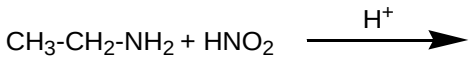
f)



g)

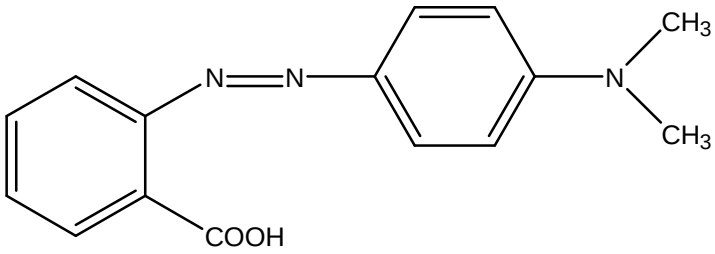


h)



Úloha 8 (4 b)

Správnou reakciou primárnych aromatických amínov možno pripraviť diazóniové soli, ktoré tvoria dôležitý prekurzor pri príprave azozlúčenín. Azozlúčeniny sú farebné látky, z ktorých mnohé sa využívajú ako farbivá. Jedným z takýchto azofarbív je aj metylčerveň, ktorá sa používa ako indikátor pri acidobázických titráciách. Jej vzorec je nasledovný:



Pripravte metylčerveň z dvoch zlúčenín, pre ktoré je východiskovou látkou benzén.

ÚLOHY Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória **EF** – 52. ročník – školský rok 2015/2016

Domáce kolo

Miloslav Melník

Maximálne 15 bodov

Úvod

V tomto ročníku sa zameriame na heterocyklické dusíkaté zásady vyskytujúce sa v nukleových kyselinách, na primárnu a sekundárnu štruktúru nukleových kyselín, na vlastnosti DNA a na princípy proteosyntézy.

Heterocyklické zlúčeniny sú cyklické zlúčeniny, ktoré obsahujú okrem atómov uhlíka aj jeden alebo viac iných viacväzbových atómov, predovšetkým N, O alebo S zaradených do cyklickej štruktúry. Heterocyklické zlúčeniny vyskytujúce sa v živých organizmoch sú dôležitými stavebnými zložkami napr. proteínov, biokatalyzátorov, nukleových kyselín, alkaloidov a prírodných farbív.

Nukleové kyseliny sú základnými zložkami živej hmoty, bez ktorých neexistuje nijaký živý organizmus. Napriek tomu, že ich percentuálne zastúpenie v bunke v porovnaní s inými zložkami je nízke, spolu s proteínmi sú nositeľmi genetickej kontinuity. Nukleové kyseliny sa v živých organizmoch vyskytujú v dvoch typoch (DNA, RNA), ktoré sa od seba odlišujú chemickou stavbou a biologickou funkciou. Tieto rozdiely sú popisované (podobne ako pri proteínoch) primárnou a sekundárnou štruktúrou.

Gén je úsek molekuly DNA, ktorý určuje tvorbu určitého druhu RNA, pričom genetická informácia je uložená v poradí zásad (deoxynukleotidov) molekuly DNA. Využitie tejto informácie vyžaduje prepis tejto informácie do štruktúry RNA a následne preklad pomocou genetického kódu do primárnej štruktúry peptidového reťazca. Počas prepisu (ale aj vplyvom vonkajších činiteľov) dochádza k oddeľovaniu reťazcov molekuly DNA od seba. Toto oddeľovanie spolu so spätnými procesmi je základom techník rekombinantnej DNA (tvorba knižníc DNA, sekvenovanie genómu, PCR, DNA-fingerprinting, DNA-čipy a pod.)

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

1. Purínové a pyrimidínové dusíkaté heterocyklické zásady (vrátane minoritných) vyskytujúce sa v nukleových kyselinách, nukleozidy, nukleotidy – názvy,

vzorce, najznámejšie biologicky aktívne látky odvodené od purínu, biologická funkcia, štruktúra a význam nukleozidov a nukleotidov. (**JUNIOR**)

2. Molekuly DNA, RNA – primárna a sekundárna štruktúra, komplementarita. (**JUNIOR** + **SENIOR**)

3. Vlastnosti DNA a proteosyntéza – teplota topenia nukleových kyselín vrátane praktického využitia (hybridizácia), rovnica priamky a jej grafické znázornenie, základné princípy transkripcie a translácie, genetický kód (nie mechanizmy a názvy enzýmov). Tabuľka genetického kódu bude vo vyšších kolách súťaže súčasťou zadania. (**SENIOR**)

Odporúčaná literatúra

1. M. Ferenčík, B. Škárka, M. Novák, L. Turecký: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000, s. 281 – 288, 291 – 296, 301 – 317, 332 – 337, 345 – 362, 392 – 396.
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. 46 – 53, 110 – 113.
3. D. Voet, J. Voetová: *Biochemie*, Victoria Publishing, Praha, 1995, s. 827 – 830, 849 – 853, 883 – 908, 953 – 968, 1005 – 1017.
4. D. Dobrota a kol.: *Lekárska biochémia*, Osveta, Martin, 2012, s. 81 – 95, 303, 317 – 318, 397 – 404, 421 – 446.
5. R. K. Murray, D. K. Granner, P. A. Mayes, V. W. Rodwell: *Harperova biochemie*, Nakladatelství H+H, Jinočany, 2002, s. 369 – 378, 388 – 391, 395 – 404, 425 – 427, 438 – 449.
6. Ľubovoľné učebnice organickej chémie, biochémie a biológie (resp. internetové zdroje) a v nich časti týkajúce sa uvedených okruhov.

Úloha 1 (8 b) (JUNIOR)

Diazíny patria medzi šesťčlánkové heterocykly obsahujúce dva atómy dusíka.

1.1 Nakreslite vzorce a napíšte zodpovedajúce systémové a triviálne názvy troch polohových izomérov *diazínov* (šesťčlánkový cyklus, konjugovaný systém dvojitých väzieb).

1.2 Napíšte triviálny názov *diazínu*:

a) ktorého deriváty sú súčasťou nukleových kyselín;

b) ktorý je nosnou štruktúrou liečiv proti vysokému krvnému tlaku (*antihypertenzíva*) – hydralazínu a dihydralazínu.

1.3 Jednou z tzv. *minoritných* zásad vyskytujúcich sa najmä v ribonukleových kyselinách je 5-metylcytozín. Nakreslite vzorce *enol*-formy a *oxo*-formy 5-metylcytozínu a *enol*-formu pomenujte systémovým názvom.

Medzi fyziologicky aktívne látky a významné liečivá patria deriváty purínu. Purín môže vytvárať štyri tautomérne formy, ktoré sa odlišujú polohou atómu vodíka na jednom zo štyroch dusíkov purínu.

1.4 Nakreslite vzorce všetkých štyroch tautomérov purínu a pomenujte ich. V jednom zo vzorcov očíslujte jednotlivé atómy.

1.5 Ktorý z tautomérov purínu (napíšte jeho názov) prevláda v nukleových kyselinách?

1.6 Rozklad purínových zásad (adenín, guanín) poskytuje cez hypoxantín a xantín kyselinu močovú. Nakreslite vzorce *oxo*-formy hypoxantínu a xantínu.

Spojením dusíkatých zásad so sacharidmi vznikajú nukleozidy. Ak sa na sacharid nukleozidu viaže kyselina trihydrogenfosforečná, vzniká nukleotid – základný monomér DNA a RNA.

1.7 Nakreslite Haworthove vzorce dvoch pentóz, ktoré sú základnými zložkami nukleotidov. Uvedené pentózy pomenujte.

1.8 Ako sa volá väzba medzi dusíkatou zásadou a sacharidom? Ktorý atóm dusíka derivátu purínu a ktorý atóm dusíka derivátu pyrimidínu vytvára túto väzbu?

1.9 Akou väzbou sa viaže kyselina trihydrogenfosforečná na sacharid?

1.10 Nakreslite vzorec deoxynukleotidu obsahujúceho adenín a jeden zvyšok kyseliny trihydrogenfosforečnej viazaný na piaty uhlík sacharidu.

1.11 V nasledujúcej tabuľke doplňte príslušné **názvy**:

skratka	***zásada***	***sacharid***	***nukleozid***	***nukleotid***
A				
dT				
GMP				
dCTP				

Úloha 2 (7 b) (JUNIOR, SENIOR)

Nukleové kyseliny sú dlhé nerozvetvené polyméry mononukleotidov. Aj keď chemické zloženie nukleových kyselín (DNA) bolo známe už pred koncom roka 1943, trojrozmerná štruktúra DNA vysvetľujúca jej pozorované vlastnosti bola zostavená neskôr.

2.1 V ktorom roku a kým bol zostrojený trojrozmerný model molekuly DNA, ktorý umožnil vysvetliť všetky dovtedy známe fyzikálne a chemické vlastnosti DNA? Ktorá zložka nukleových kyselín je zodpovedná za ich kyslé vlastnosti?

Na zostrojení modelu mali podiel viacerí vedci, predovšetkým R. E. Franklinová, M. H. F. Wilkins a E. Chargaff.

2.2 Aké je znenie tzv. Chargaffových pravidiel?

2.3 Vzorka dvojreťazcovej molekuly DNA izolovaná z *Mycobacterium tuberculosis* (bakteriálny pôvodca tuberkulózy) obsahuje 15,1 mol % adenínu. Aké je zastúpenie ostatných zásad v mol % vo vzorke DNA?

Molekula DNA je tvorená dvoma pravotočivými polynukleotidovými reťazcami špirálovito stočenými okolo spoločnej osi. Tieto reťazce sú antiparalelné a komplementárne. Molekula RNA je väčšinou tvorená jedným reťazcom.

2.4 V nasledujúcej tabuľke doplňte údaje týkajúce sa primárnej štruktúry nukleových kyselín:

	DNA	**RNA**
názov nukleovej kyseliny		
názov sacharidu		
názvy purínových zásad		
názvy pyrimidínových zásad		
komplementárne dvojice zásad (používajte skratky zásad)		

2.5 Čím je určená primárna štruktúra nukleových kyselín?

2.6 Aké konce rozlišujeme v reťazci nukleovej kyseliny?

2.7 Aké sily stabilizujú sekundárnu štruktúru nukleových kyselín?

2.8 Molekula DNA môže existovať v troch formách (konformáciách).

a) Ako sa označujú jednotlivé formy DNA?

b) Ktorá forma DNA prevažuje v živých organizmoch?

c) Uveďte základné charakteristiky prevažujúcej formy DNA – priemer molekuly (nm), výška jedného závitu (nm), počet párov nukleotidov (zásad) (bp) pripadajúcich na jeden závit.

d) Lineárna dvojreťazcová molekula DNA izolovaná z bakteriofága T7 (bakteriofágy sú vírusy baktérií) má relatívnu molekulovú hmotnosť $2{,}472.10^6$. Vypočítajte počet párov nukleotidov (bp) a na základe údajov o štruktúre DNA z úlohy **c)** vypočítajte počet závitov uvedenej molekuly DNA. Priemerná relatívna molekulová hmotnosť zvyšku deoxynukleotidu je 309.

Úloha 3 (8 b) (SENIOR)

Genetická informácia bunky, tvorená súborom génov (*genotyp*), predstavuje hlavnú zložku bunkovej pamäte. V génoch uložená informácia môže byť transformovaná na konkrétne vlastnosti bunky (*fenotyp*). Táto transformácia sa označuje ako génová expresia. Jej prvým krokom je prepis informácie z DNA do RNA (**1**), po ktorom pri tvorbe proteínov nasleduje preklad informácie v RNA do primárnej štruktúry proteínov (**2**).

3.1 Napíšte odborné názvy dejov **1** a **2**.

3.2 V ktorej časti eukaryotickej bunky predovšetkým prebiehajú uvedené deje?

3.3 Na akú molekulu RNA je naviazaná aminokyselina, ktorá bude počas proteosyntézy pripojená k vznikajúcemu peptidu?

3.4 Ktorým smerom (5´→3´ alebo 3´→5´) sa „číta“ mRNA pri syntéze proteínu? Ktorým smerom narastá peptidový reťazec?

Informácie sú v molekule RNA (DNA) zapísané (zakódované) vo forme poradia jednotlivých nukleotidov. Táto informácia sa prekladá pomocou genetického kódu do poradia aminokyselín v polypeptidovom reťazci. Podľa genetického kódu je každej z 20 aminokyselín vyskytujúcich sa v proteínoch priradená trojica nukleotidov (kodón) v nukleovej kyseline.

3.5 Pomocou tabuľky genetického kódu z odporúčanej literatúry vypíšte kodóny mRNA ukončujúce proteosyntézu.

3.6 Aký význam má kodón AUG?

3.7 V peptidovom reťazci má byť umiestnená aminokyselina Trp (tryptofán). Ktorá trojica nukleotidov v mRNA (5´→3´) určuje uvedenú aminokyselinu? Ako sa volá komplementárna trojica v príslušnej tRNA? Aké by mohlo byť poradie nukleotidov komplementárnej trojice v tRNA (5´→3´)?

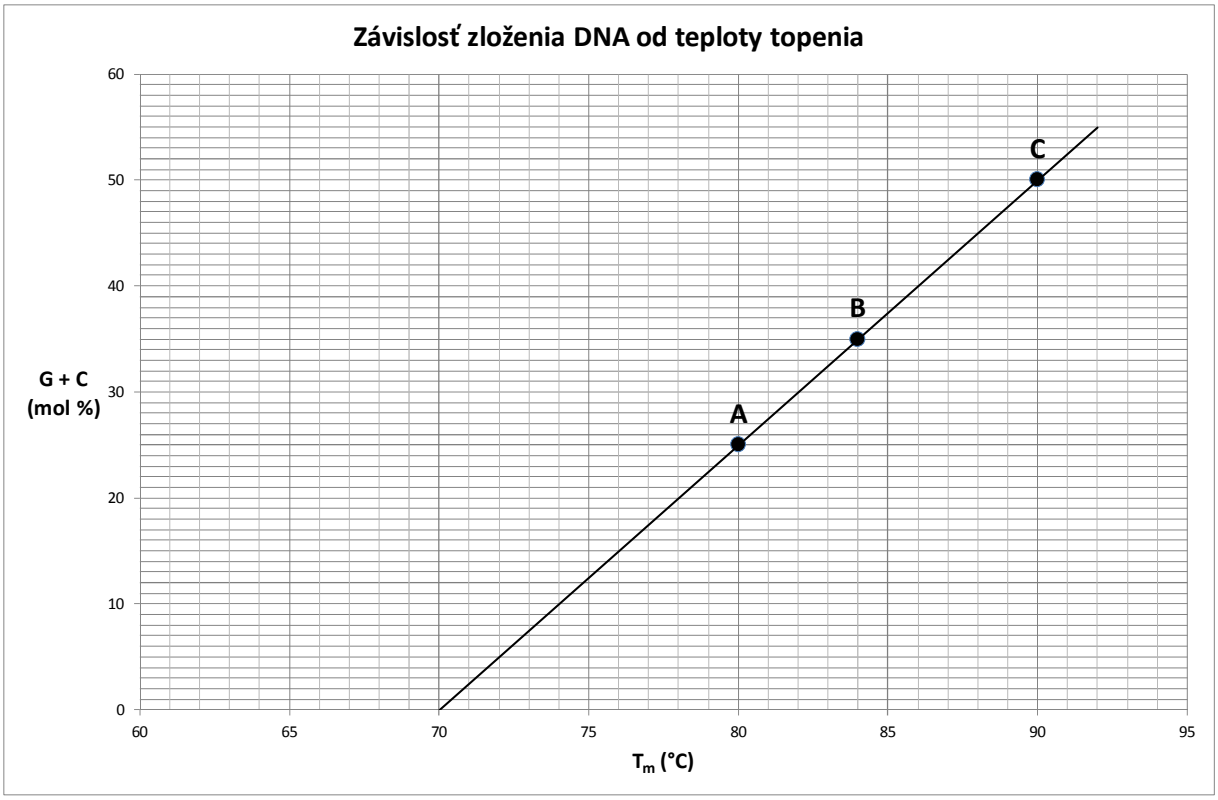
3.8 Dvojreťazcová molekula DNA bakteriofága T4 obsahuje $2{,}1.10^5$ párov nukleotidov (bp). Koľko molekúl aminokyselín môže byť teoreticky kódovaných uvedenou molekulou DNA? Ak je priemerná relatívna molekulová hmotnosť aminokyseliny 120, koľko rozličných proteínov s M_r = 54840 by mohlo byť teoreticky syntetizovaných?

Ak zahrejeme vodný roztok DNA na teplotu okolo 100 ºC, dôjde k oddelenie oboch reťazcov od seba (**1**). Tento proces je vratný a postupným ochladením roztoku sa oba reťazce spoja na základe komplementarity (**2**). Ak je v roztoku prítomná aj iná jednoreťazcová molekula nukleovej kyseliny, môže medzi rôznymi molekulami dôjsť k spojeniu ich komplementárnych úsekov (**3**). Teplota, pri ktorej je polovica DNA v pôvodnej dvojzávitnicovej štruktúre a druhá polovica je vo forme jednoreťazcových úsekov sa označuje ako teplota topenia DNA – T_m (ºC). Na základe hodnoty T_m je možné určiť obsah zásad v nukleovej kyseline.

3.9 Napíšte odborné názvy dejov **1**, **2** a **3**.

3.10 Vzorka DNA izolovaná z teľacieho týmusu má T_m = 86,0 ºC. Pomocou kalibračnej krivky určte obsah G+C (mol %) vo vzorke DNA. Odvoďte jednoduchú rovnicu popisujúcu závislosť medzi obsahom (G+C) a T_m (typ priamky $y = k \times x$).

Kalibračná krivka obsahuje tri vzorky DNA (**A**, **B** a **C**) so známym obsahom guanínu a cytozínu.


Závislosť zloženia DNA od teploty topenia
G + C
(mol %)
60
50
40
30
20
10
0
60
65
70
75
80
85
90
95
T_m (°C)
A
B
C

ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória **EF** –52. ročník – školský rok 2015/2016

Domáce kolo

Elena Kulichová, Martina Gánovská

Maximálne 60 bodov

Úvod

Ovocné šťavy, mušty a vína obsahujú pestrú paletu organických kyselín, ktoré vznikajú biochemickými premenami vo vstupnej prírodnej surovine (ovocí, zelenine) ale aj v samotnom výrobku (šťave, mušte, víne) počas jeho spracovania a skladovania. Nižšie monokarboxylové alifatické kyseliny a hydroxykyseliny (mravčia, octová, propánová, mliečna) sa vyznačujú výraznou a skôr nepríjemnou chuťou a vôňou. Nevítaná je prítomnosť jednosýtnych kyselín a hydroxykyselín so štyrmi až desiatimi atómami uhlíka, ktoré sa vyznačujú výrazným nepríjemným zápachom (maslová).

Do skupiny kyselín, ktorá sa označuje pojmom „neprchavé kyseliny“ patria najmä dikarboxylové a trikarboxylové kyseliny a hydroxykyseliny. Ich triviálne názvy sú odvodené najčastejšie od názvu suroviny, z ktorej boli izolované (šťaveľová, malónová, jantárová, jablčná, vínna, citrónová).

Výkonné analytické metódy nám dnes umožňujú presnejšie opísať zloženie výrobkov a nájsť súvislosti medzi obsahom kyselín a senzorickými vlastnosťami. Presná analytická kontrola pomáha porozumieť procesom, ktoré prebiehajú počas pestovania a dozrievania plodín, ich spracovania a skladovania výrobkov. Je vítaným pomocníkom pri riadení výroby a stabilizácii kvality v potravinárskom priemysle.

Jednou z oblastí, ktorej sa budeme venovať v praktických úlohách 52. ročníka chemickej olympiády sú možnosti alkalimetrického a potenciometrického (pH metrického) stanovenia karboxylových kyselín. Z hľadiska uplatnenia tejto skupiny chemikálií nás budú zaujímať jednoduché syntézy, ich bilancia, izolácia produktov a opis ich vlastností.

Medzi základné analýzy muštov, štiav i vína patrí stanovenie hmotnostnej koncentrácie kyseliny vínnej a hmotnostnej koncentrácie všetkých tzv. titrovateľných kyselín.

Ciele práce:

Stanoviť hmotnostnú koncentráciu kyseliny vínnej vo vzorke bieleho vína

Stanoviť hmotnostnú koncentráciu titrovateľných kyselín vo vzorke bieleho vína.

Porovnať výsledok vizuálneho a potenciometrického stanovenia.

Odporúčaná literatúra:

Príbela, A.: Analýza potravín: Cvičenie. 2.vyd. Bratislava: STU, 1991, s. 87 – 103

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

https://en.wikipedia.org/wiki/Britton-Robinson_buffer

Úloha 1 Príprava roztokov

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

1.2 Pripravte zásobný roztok hydroxidu sodného (w = 0,4). Do kadičky s objemom 150 – 200 cm^3 nalejte približne 60 cm^3 demineralizovanej vody. Odvážte 40 g granulovaného hydroxidu sodného. Návažok NaOH vsypte pomaly a za stáleho miešania do kadičky s vodou. Roztok ochlaďte na laboratórnu teplotu, nalejte ho do uzavierateľnej polyetylénovej fľaše a nechajte postáť aspoň 24 hodín, aby sa prítomné uhličitany mohli usadiť na dne fľaše.

1.3 Vypočítajte objem zásobného roztoku NaOH, (pripraveného v úlohe 1.2), ktorý treba na prípravu 500 cm^3 odmerného roztoku NaOH s koncentráciou c = 0,1 mol dm^{-3}. Odmerný roztok potom pripravte podľa nasledujúceho postupu: 500 – 600 cm^3 demineralizovanej vody nechajte prevariť a následne ochladiť na laboratórnu teplotu. Do odmernej banky s objemom 500 cm^3 nalejte asi 50 cm^3 prevarenej vody, a pomocou dielikovanej pipety pridajte vypočítaný objem zásobného roztoku NaOH. Dbajte, aby ste zo zásobného roztoku odobrali číry podiel (bez usadeného uhličitanového kalu). Doplňte po značku prevarenou demineralizovanou vodou a dôkladne prmiešajte.

1.4 Pripravte roztok octanu draselného (w = 0,2). Na dvojmiestnych váhach odvážte 20 g octanu draselného a rozpustite ho v 80 cm^3 deionizovanej vody.

1.5 Pripravte roztok na premytie vínneho kameňa: 15 g KCl sa zmieša s 20 cm^3 96% etanolu a 10 cm^3 deionizovanej vody.

1.6 Pripravte tlmivé roztoky s vhodnou hodnotou *pH*, ktoré budete potrebovať na potenciometrické stanovenie. Použite kalibračné tlmivé roztoky (kalibračné pufre) dodávané komerčne, alebo si pripravte tlmivé roztoky s hodnotami *pH* blízkymi 10, 7 a 3 podľa tabuliek (napríklad univerzálne tlmivé roztoky podľa Brittona Robinsona, ktorých zloženie možno nájsť v tabuľkách).

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 bezuhličitanového hydroxidu sodného na indikátor fenolftaleín. Zaznamenajte ekvivalentný objem titrácie. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení. Zapíšte rovnicu chemickej reakcie a vypočítajte presnú koncentráciu hydroxidu sodného v odmernom roztoku.

Úloha 3 Stanovenie hmotnostnej koncentrácie kyseliny vínnej vo vzorke vína

3.1 Zo vzorky vína sa odoberte do dvoch porcelánových misiek (kadičiek) 100,0 cm^3 a odparovaním upravte objem na polovicu. Každú vzorku kvantitatívne preneste do kadičky s objemom 250 cm^3. Do každej vzorky pridajte 2 cm^3 koncentrovanej kyseliny octovej a 0,5 cm^3 20% roztoku octanu draselného. Odvážte po 15 g KCl pridajte ho do reakčnej zmesi v každej kadičke a za intenzívneho miešania ho nechajte rozpustiť. Napokon pridajte do oboch paralelných vzoriek 20 cm^3 96% etanolu. Trením tyčinky o stenu kadičky začne vypadávať vínny kameň (hydrogénvínan draselný). Pomocou chemickej rovnice opíšte prebiehajúci chemický dej.

3.2 Zmes nechajte stáť na chladnom mieste (10 až 15°C) a po približne 90 minútach odfiltrujte vínny kameň (hydrogénvínan draselný). Na každú vzorku použite osobitný filtračný téglik. Každý filtračný koláč premyte roztokom, ktorý ste pripravili v úlohe **1.5**.

3.3 Fritu s filtračným koláčom vložte do vysokej kadičky s horúcou demineralizovanou vodou, tak aby sa filtračný koláč kvantitatívne rozpustil. Získaný roztok titrujte za horúca odmerným roztokom hydroxidu sodného na indikátor fenolftaleín.

3.4 Z výsledku titrácie vypočítajte hmotnostnú koncentráciu kyseliny vínnej a uveďte ju v gramoch kyseliny na liter vzorky.

Úloha 4 Stanovenie hmotnostnej koncentrácie titrovateľných kyselín vo vzorke vína pHmetrickou titráciou

4.1 Zostrojte aparatúru na pH metrické stanovenie podľa návodu k pH metru, ktorý máte k dispozícii. Jedna z možností je na obrázku 1 (www.lab-kits.com):

Obrázok 1 príklad aparatúry na pH-metrickú titráciu

4.2 pH meter nastavte tak, aby jeho meranie bolo najcitlivejšie v slabo zásaditej oblasti. (použite tlmivé roztoky s hodnotou *pH* = 8,8 – 9,6)

4.3 Do vyššej kadičky pipetujte 20,0 cm^3 vzorky bieleho vína a pridajte toľko demineralizovanej vody tak, aby bola elektróda (elektródy) prístroja ponorené do meraného roztoku podľa návodu. Kadičku umiestnite na magnetickú miešačku a nad vzorku upevnite byretu s odmerným roztokom.

4.4 Do vzorky pridajte za pomalého miešania presne známy objem (napr. 0,5 cm^3) bezuhličitanového odmerného roztoku hydroxidu sodného. Pridaný objem (resp. stav byrety) a hodnotu pH po ustálení prístroja si zapíšte do tabuľky.

4.5 Postup v bode 4.4 opakujte dovtedy, kým nameriate celú *pH* metrickú titračnú krivku, alebo aspoň dovtedy, kým *pH* na prístroji dosiahne hodnotu 9,6.

4.6 Určte ekvivalentný objem titrácie jednou z možných metód:

- graficky z integrálnej krivky
- graficky z diferenciálnej krivky
- výpočtom
- podľa očakávanej hodnoty *pH* soli.

4.7 Určenú hodnotu ekvivalentného objemu použite na výpočet hmotnostnej koncentrácie titrovateľných kyselín vo víne a uveďte ju v gramoch kyseliny vínnej na liter vzorky.

Úloha 5 Stanovenie hmotnostnej koncentrácie titrovateľných kyselín vo vzorke vína vizuálnou titráciou

5.1 Do titračnej banky dávkujte 20,0 cm^3 vzorky bieleho vína, pridajte asi 30 cm^3 demine-ralizovanej vody a dve – tri kvapky indikátora fenolftaleín. Titrujte bezuhličitanovým odmerným roztokom hydroxidu sodného z bezfarebnej do stabilnej ružovej farby. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

5.2 Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu titrovateľných kyselín vo víne a uveďte ju v gramoch kyseliny vínnej na liter vzorky.

5.3 Porovnajte výsledok pH-metrického a vizuálneho stanovenia.

5.4 Porovnajte výsledok stanovenia hmotnostnej koncentrácie kyseliny vínnej a stanovenia titrovateľných kyselín. Opíšte a vysvetlite možné zdroje odchýlky oboch stanovení

5.5 Uveďte triviálne a systematické názvy a vzorce aspoň troch ďalších kyselín, ktoré sa vyskytujú vo víne a podieľajú sa na kyslom charaktere nápoja.

Úloha 6 Doplnkové teoretické úlohy

6.1 Hodnota *pH* vína sa pohybuje okolo 3,6 a spôsobuje ju prítomnosť slabých organických kyselín ako napríklad vínnej, jablčnej alebo aj mliečnej.

6.1.1 Vypočítajte koncentráciu $[H_3O^+]$ iónov a *pH* roztoku slabej kyseliny vínnej, ak jej koncentrácia je 0,1 $mol.dm^{-3}$. (*pK*a = 3,036)

6.1.2 Vypočítajte *pH* roztoku kyseliny jablčnej, ak sme si pripravili roztok o objeme 250 cm^3 navážením 0,7892 g kyseliny.

(*pK*a = 3,458, *M*(kys.jablčná) = 134,087 g mol^{-1})

6.1.3 Vypočítajte koncentráciu kyseliny mliečnej, ak je stupeň disociácie 2% (α = 0,02) a *pK*a = 3,862.

Vo výpočtoch pri viacsýtnych kyselinách uvažujte iba o disociácii do prvého stupňa. Zapíšte rovnicami disociáciu.

6.2 Pri stanovení kyseliny vínnej sme kyselinu vyzrážali ako hydrogénvínan draselný, ktorý sme následne rozpustili v horúcej vode. Aké by bolo *pH* roztoku hydrogenvínanu draselného, ktorý vznikol rozpustením 0,4133 g bezvodej zlúčeniny v 100 cm^3. Vypočítajte koncentráciu $[H_3O^+]$.

disociačné konštanty kyseliny vínnej pK_1 = 3,036, pK_2 = 4,366 ,

M(hydrogenvínan) = 188,2 g mol^{-1}

6.3 Univerzálne tlmivé roztoky podľa Britton Robinsona sa používajú v rozmedzí *pH* 2-12 a obsahujú zmes kyseliny octovej, kyseliny fosforečnej a boritej, s určitým množstvom hydroxidu sodného.

Jednoduchším, ale nie univerzálnym tlmivým roztokom je octanový tlmivý roztok pre *pH* 3,6 – 5,6. Tlmivý roztok sme pripravili rozpustením 10 g octanu sodného a 40 cm^3 kyseliny octovej (ρ = 1,0498 g cm^{-3}, w = 1,00) do 500 cm^3.

$K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$

6.3.1 Vypočítajte *pH* tlmivého roztoku. (M_{kys} = 60,05 g mol^{-1}, M_{soli} = 82,04 g mol^{-1})

6.3.2 Rovnicami opíšte reakcie, ktoré prebehnú po pridaní kyseliny chlorovodíkovej k tlmivému roztoku.

6.3.3 Vypočítajte, ako sa zmení *pH* po pridaní 20 cm^3 HCl o c = 0,1 mol dm^{-3}.

6. 4 Kyselina šťaveľová reaguje s anorganickými látkami za vzniku farebných zrazenín. Napríklad šťaveľan vápenatý je biely, šťaveľan železnatý žltý a šťaveľan meďnatý svetlo modrý. Konštanty rozpustnosti týchto zrazenín sú: $pK_s(FeC_2O_4)$ = 6,68, $K_s(CuC_2O_4) = 2{,}9 \times 10^{-8}$ $pK_s(CaC_2O_4)$ = 8,58

6.4.1 Z hodnôt konštánt rozpustnosti vypočítajte rozpustnosť zrazenín.

6.4.2 Z vypočítaných hodnôt určte, ktorá zo zrazenín je najmenej rozpustná.

6.4.3 Zrazeninu šťaveľanu vápenatého s hmotnosťou 0,1 g sme premyli 200 cm^3 vody. Vypočítajte straty a uveďte ich v percentách, ktoré mohli vzniknúť rozpustením zrazeniny pri premytí.

$M(CaC_2O_4)$ = 128 g mol^{-1}

Odpoveďový hárok z analytickej PRAXE

<table>
<tr><td colspan="4">Škola:</td></tr>
<tr><td colspan="4">Meno súťažiaceho:</td></tr>
<tr><td>Celkový počet pridelených bodov:</td><td></td><td>Podpis hodnotiteľa:</td><td></td></tr>
<tr><td>Úloha 1.1</td><td colspan="3">Výpočet hmotnosti dihydrátu kyseliny šťaveľovej:</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Úloha 1.3</td><td colspan="3">Výpočet objemu zásobného roztoku NaOH:</td></tr>
<tr><td colspan="3">Vysvetlite, prečo možno postup opísaný v úlohe 1.2 a 1.3 použiť na prípravu bezuhličitanového odmerného roztoku NaOH.</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Úloha 2</td><td colspan="2">Hmotnosť kyseliny šťaveľovej, použitá na prípravu štandardného roztoku:</td><td>m_{ST1} =</td></tr>
<tr><td colspan="3">Rovnica štandardizácie:</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="3">Spotreba odmerného roztoku na štandardizáciu:</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">Výpočet priemeru:</td></tr>
</table>

	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku :
Úloha 3.1	Chemická rovnica vyjadrujúca vznik vínneho kameňa:
Úloha 3.3	Rovnica chemického deja, ktorý prebieha pri stanovení:
	Spotreba odmerného roztoku na stanovenie:
	Výpočet priemeru:
Úloha 3.4	Výpočet hmotnostnej koncentrácie kyseliny vínnej vo víne:

Úloha 4.4 4.5	*V*, cm^3																	
	pH																	

Úloha 4.6	Ekvivalentný objem:
Úloha 4.7	Výpočet hmotnostnej koncentrácie titrovateľných kyselín vo víne z pH-metrického stanovenia:

Úloha 5.1	Spotreba odmerného roztoku na vizuálne stanovenie:			
	Výpočet priemeru:			
Úloha 5.2	Výpočet hmotnostnej koncentrácie titrovateľných kyselín vo víne z vizuálneho stanovenia:			
Úloha 5.3	Porovnanie výsledku pH-metrického a vizuálneho stanovenia			
Úloha 5.4	Porovnanie výsledku stanovenia hmotnostnej koncentrácie kyseliny vínnej a stanovenia titrovateľných kyselín:			
Úloha 5.5	Názvy a vzorce ďalších kyselín:			
	triviálny názov			
	systematický názov			
	názov solí			
	vzorec			

Úloha 6	**Doplnkové teoretické úlohy:**
Úloha 6.1.1	Zápis disociácie kyselín do prvého stupňa : Všeobecne : Pre konkrétne kyseliny
	Výpočet [H_3O^+] iónov a *pH* kyseliny vínnej :
Úloha 6.1.2	Pre výpočet *pH* slabej kyseliny jablčnej:
Úloha 6.1.3	Výpočet koncentrácie kyseliny mliečnej

Úloha 6.2	Výpočet *pH* roztoku hydrogenvínanu draselného:
Úloha 6.3.1	Výpočet *pH* tlmivého roztoku:
Úloha 6.3.2	Rovnice:

Úloha 6.3.3	Výpočet *pH* po pridaní HCl
Úloha 6.4.1	Výpočet rozpustnosti:
Úloha 6.4.2	
Úloha 6.4.3	

Autori: Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, Ing.Daniel Vašš, Ing. Alena Dolanská, Mgr.Miloslav Melník, Ing.Elena Kulichová, Ing.Martina Gánovská

Recenzenti: Ing.Anna Ďuricová, PhD., Mgr.Stanislav Kedžuch,PhD., RNDr.Viera Mazíková, PhD., Pavlína Gregorová, Bc. Doc.Ing.Boris Lakatoš, PhD., Ing. Martina Gánovská, Ing.Eva Ludvigová

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2015