

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

55. ročník, školský rok 2018/2019

Kategória EF

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Domáce kolo

Daniel Vašš

Maximálne 15 bodov

Úvod

Úlohy zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (kategória E - JUNIOR) sú v tomto školskom roku zamerané na výpočty týkajúce sa stavovej rovnice ideálneho plynu a výpočtom pH. Tieto výpočty sú kombinované s jednoduchými chemickými výpočtami a premenou základných jednotiek SI sústavy. Riešenie úloh vyžaduje základnú znalosť názvoslovia anorganických zlúčenín, zápisu chemických rovníc a výpočtu objemu jednoduchých geometrických tvarov. V zadaniach úloh sú uvedené názvy zlúčenín (bez vzorcov) a chemické rovnice sú zadané slovne.

Úlohy zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (kategória F - SENIOR) sú v prvej časti zamerané na Faradayov zákon v spojení s protikoróznou ochranou. Pre ochranu ocele sa často využíva vylúčenie tenkej vrstvy iného kovu, ktorý zabezpečuje ochranu voči atmosférickým vplyvom a plní aj dekoračnú úlohu. Druhá časť príkladov je zameraná na výpočty pH slabých kyselín tak isto ako v úlohách pre kategóriu E..

Použitá 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. Ondrejkočová, B. Papánková, D. Valigura: *Výpočty v anorganickej chémii*. Nakladateľstvo STU, Bratislava 2012.
4. J. Schlemmer, V. Valter: *Fyzikálna chémia pre priemyselné školy chemické*, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava, 1957, kap. č. 8,10.
5. J. Gažo a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, Alfa, Bratislava, 1981, kap. č. 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. Ondrejkočová: *Používanie platných číslíc v chemických výpočtoch*, *Biológia, ekológia, chémia*, **2** (1998), str. 15 – 18.

10. Predošlé ročníky chemickej olympiády..

Úloha 1 (7,5 b) JUNIOR

Vypočítajte priemer gule vytvorenej plynným vodíkom o hmotnosti 0,2kg za atmosférického tlaku pri teplote 15°C.

Úloha 2 (7,5 b JUNIOR, SENIOR

Kyselina kyanovodíková je slabá kyselina s $pK_a = 9,22$.

- Napíšte rovnicu disociácie kyseliny vo vode v stavovom tvare.
- Vypočítajte pH 0,5% roztoku.
- Akému orechu sa pripisuje charakteristický zápach kyanovodíku?

Úloha 3 (7,5 b) SENIOR

Nanášanie zinku na oceľ sa nazýva pozinkovanie. Je viacero spôsobov ako naniest' zinok na povrch ocele. Úloha je zameraná na pozinkovanie pomocou elektrického prúdu v pozinkovacom kúpeli.

- Napíšte elektrochemickú rovnicu vylučovania zinočnatých katiónov z roztoku v stavovom tvare pri prechode elektrického prúdu.
- Vypočítajte množstvo vylúčeného zinku pri prechode prúdu 10A po dobu 7 minút. Vylučovanie zinku prebieha kvantitatívne.
- Vypočítajte, akú plochu pokryje vylúčený zinok, ak hrúbka vrstvy je 30 μ m.
- Akým spôsobom chráni pozinkovanie oceľ, ak viete, že zinok je menej ušľachtilý kov ako železo?

Údaje potrebné k riešeniu úloh

Značka prvku	mólová hmotnosť prvku [g mol ⁻¹]
Zn	65,38
N	14,007
C	12,011
H	1,0079
Hustota Zn	7,14 kg/l
F (Faradayova konš.)	9,6485 .10 ⁴ C mol ⁻¹

ÚLOHY Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTKOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Domáce kolo

Miloslav Melník

Maximálne 15 bodov.

Úvod

V tomto ročníku sa zameriame na základné dusíkaté heterocyklické zlúčeniny, ktoré tvoria základ biologicky aktívnych látok (alkaloidov, koenzýmov a nukleotidov) a na metabolizmus nukleotidov.

Pyridín, pyrimidín, purín a pteridín sú heterocyklické zlúčeniny, ktorých deriváty tvoria súčasť koenzýmov potrebných pre priebeh enzýmovo katalyzovaných reakcií metabolizmu. Deriváty purínu a pyrimidínu sú zložkou nukleotidov a nukleových kyselín. Deriváty pyridínu a purínu patria medzi najznámejšie alkaloidy s fyziologickými účinkami na ľudský organizmus.

V bunkách prebieha syntéza nukleotidov dvoma rozdielnymi mechanizmami. Pri tvorbe nukleotidov *de novo* sú základnými substrátmi oxid uhličitý, amoniak a niektoré aminokyseliny. Pri druhom spôsobe tvorby nukleotidov „záchrannými reakciami“ (angl. *salvage reactions*, *salvage pathways*) sa voľné zásady, nukleozidy a nukleozidmonofosfáty (ide o látky vznikajúce rozkladom nukleových kyselín) znovu premieňajú na nukleozidtrifosfáty, čím sa zabráni ich úplnému rozkladu a vylúčeniu z bunky. Voľné zásady, ak sa záchrannými reakciami nepoužijú na tvorbu nukleozidov a nukleotidov, podliehajú v bunkách ďalšiemu rozkladu. Látky zasahujúce do metabolizmu nukleotidov sa využívajú pri liečbe rozličných ochorení.

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

1. Dusíkaté heterocyklické zlúčeniny (pyridín, pyrimidín, purín, pteridín) a ich deriváty – charakteristika, štruktúra (vzorce), názvoslovie (systémové aj triviálne), purínové a pyridínové alkaloidy, koenzýmy obsahujúce deriváty uvedených zásad – názvy, skratky, funkcia v organizme, štruktúra (z hľadiska obsahu zásad, nie kreslenia vzorcov), purínové a pyrimidínové zásady, názvoslovie nukleozidov a nukleotidov. (**JUNIOR, SENIOR**)
2. Metabolizmus pyrimidínových nukleotidov – vzorce, triviálne a systémové názvy zásad, názvoslovie nukleozidov a nukleotidov, syntéza nukleotidov *de novo*

vo a záchrannými reakciami, rozklad nukleotidov, regulácia syntézy, inhibícia enzýmov (názvy enzýmov nie je potrebné ovládať), využitie inhibítorov v medicíne. (**JUNIOR, SENIOR**)

3. Metabolizmus purínových nukleotidov – vzorce, triviálne a systémové názvy zásad, názvoslovie nukleozidov a nukleotidov, syntéza nukleotidov *de novo* a záchrannými reakciami, rozklad nukleotidov, regulácia syntézy, inhibícia enzýmov (názvy enzýmov nie je potrebné ovládať), využitie inhibítorov v medicíne. (**SENIOR**)

Poznámka ku vzorcom: Vo všetkých úlohách je potrebné kresliť zjednodušené štruktúrne alebo racionálne vzorce.

Poznámka k funkcii koenzýmu – stačí uviesť jeho „typickú“ úlohu, čiže úlohu najčastejšie uvádzanú v literatúre (napr. typ katalyzovanej reakcie alebo metabolickej dráhy, uplatnenie v metabolizme konkrétnej skupiny látok a pod.) – nerozlišujeme koenzýmy, prostetické skupiny a kofaktory.

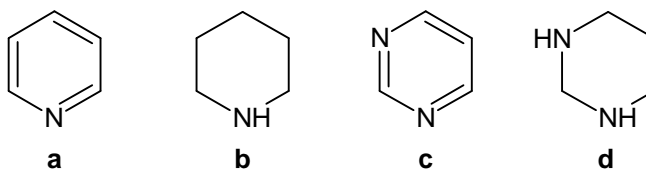
Použitá literatúra

1. M. Ferenčík, B. Škárka, M. Novák, L. Turecký: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000, s. 77 – 81, 281 – 290, 613 – 615, 814 – 816.
2. D. Dobrota a kol.: *Lekárska biochémia*, Osveta, Martin, 2012, s. 81 – 85, 167 – 168, 303 – 323.
3. R. K. Murray, D. K. Granner, P. A. Mayes, V. W. Rodwell: *Harperova biochemie*, Nakladatelství H+H, Jinočany, 2002, s. 66 – 67, 369 – 393.
4. F. Devínsky a kol.: *Organická chémia*, Osveta, Martin, 2013, s. 610 – 613, 641 – 642, 647 – 648, 653 – 656.
5. Ľubovoľné učebnice organickej chémie a biochémie (resp. internetové zdroje) a v nich časti týkajúce sa uvedených okruhov.

Úloha 1 (6 b - JUNIOR; 3,75 b - SENIOR)

Dusíkaté heterocyklické zlúčeniny tvoria základ liečiv, alkaloidov a fyziologicky významných látok, predovšetkým nukleotidov.

1.1 Nižšie sú znázornené štyri dusíkaté heterocyklické zlúčeniny:



- (a) Všetky štyri zlúčeniny pomenujte systémovými názvami.
- (b) Zlúčeniny **a** a **c** pomenujte triviálnymi názvami.
- (c) Ktorého návykového alkaloidu tvorí štruktúrny základ látka **a**? Napíšte jeho názov. Uveďte aspoň dva účinky tohto alkaloidu na ľudský organizmus.
- 1.2 Jeden z koenzýmov obsahuje súčasne derivát purínu a derivát pteridínu (s kondenzovaným benzénom).
- (a) Nakreslite vzorec pteridínu.
- (b) Nakreslite vzorce štyroch tautomérnych foriem purínu a pomenujte ich. Ktorý izomér je bežnou súčasťou nukleotidov?
- (c) Napíšte skratku a názov koenzýmu obsahujúceho súčasne derivát purínu a derivát pteridínu (s kondenzovaným benzénom). Akých typov reakcií sa zúčastňuje uvedený koenzým?

Medzi koenzýmy prenášajúce skupiny atómov zaraďujeme aj niektoré nukleotidy, predovšetkým ATP, UTP a CTP.

- 1.3 Napíšte názvy uvedených nukleotidov.
- 1.4 Nakreslite vzorec zásady v ATP a zásadu pomenujte triviálnym a systémovým názvom.
- 1.5 Medziproduktom rozkladu ATP je xantín. (a) Nakreslite *enol*-formu a *oxo*-formu xantínu a *enol*-formu pomenujte systémovým názvom. (b) Xantín tvorí štruktúrny základ pravdepodobne najrozšírenejšej povzbudzujúcej látky (stimulancium) na svete. Nakreslite jej vzorec a pomenujte ju triviálnym a systémovým názvom.

Úloha 2 (9 b - JUNIOR; 5,625 b - SENIOR)

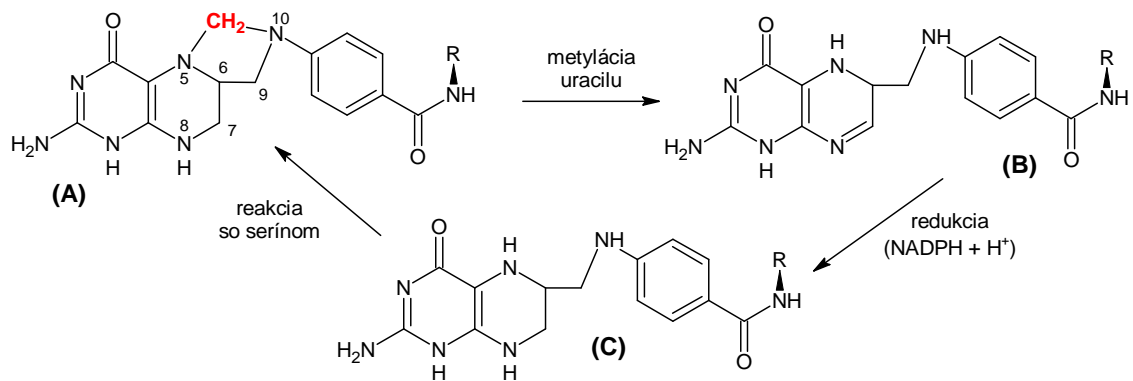
Pri tvorbe pyrimidínových nukleotidov *de novo* vzniká najprv pyrimidínová kos- tra, na ktorú sa viaže ribózafosfát.

- 2.1 Napíšte triviálne názvy troch základných pyrimidínových zásad vyskytujúcich sa v nukleových kyselinách.

- 2.2** Ktorá z vyššie uvedených zásad (napíšte jej triviálny názov) sa bežne vyskytuje v DNA aj RNA? Nakreslite vzorce jej *enol*-formy a *oxo*-formy a *enol*-formu pomenujte systémovým názvom (*enol*-forma je pre túto zásadu veľmi zriedkavá).
Poznámka: Okrem *oxo-enol*-tautomérie je v prípade aminoderivátov známa aj *imín-enamín*-tautoméria. V tohtoročných úlohách budeme uvažovať výhradne *oxo-enol*-tautomériu dusíkatých zásad.
- 2.3** Prvou reakciou tvorby pyrimidínových nukleotidov *de novo* je vznik karbamoylfosfátu. (a) Z ktorých látok vzniká v cytoplazme bunky karbamoylfosfát? (b) Na molekule pyrimidínu (jednotlivé atómy očísľujte) označte tie atómy, ktoré pochádzajú z karbamoylfosfátu. (c) Vznik karbamoylfosfátu v živočíšnych bunkách katalyzuje regulačný enzým. Vysoké koncentrácie ktorého nukleotidu inhibujú spomínaný enzým?
- 2.4** Z karbamoylfosfátu a Asp vzniká sledom reakcií kyselina orotová, ktorá reaguje s fosforibozylidifosfátom za vzniku nukleotidu OMP. Z OMP dekarboxyláciou vzniká UMP. Napíšte názov nukleotidu OMP a nakreslite jeho vzorec.
- 2.5** Pomocou skratiek nukleotidov nakreslite schému vzniku cytidíntrifosfátu z uridínmonofosfátu.

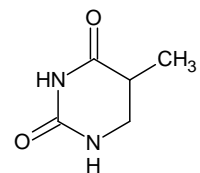
Deoxyribonukleotidy vznikajú redukciou príslušných ribonukleoziddifosfátov. Výnimkou je vznik deoxytymidínových nukleotidov.

- 2.6** Pomocou skratiek nukleotidov nakreslite schému vzniku deoxytymidíndifosfátu z uridínmonofosfátu.
- 2.7** Pri vzniku deoxytymidínových nukleotidov dochádza k metylácii uracilu za vzniku tymínu. Donorom metylovej skupiny je látka (A), pričom zároveň dochádza k oxidácii na látku (B). Po redukcii látky (B) na látku (C) a následnej reakcii s aminokyselinou serín sa obnoví látka (A) potrebná na ďalšiu metyláciu. Napíšte názvy látok A, B a C. (Vzorce znázorňujú len hlavnú časť príslušných molekúl.)



Pyrimidínové nukleotidy sa štiepia na príslušné nukleozidy, ktoré po odstránení sacharidu poskytujú voľné zásady. Rozkladom pyrimidínových zásad vznikajú produkty veľmi dobre rozpustné vo vode.

2.8 Vpravo je uvedený vzorec jedného z medziproduktov rozkladu pyrimidínovej zásady. Napíšte názov príslušnej pyrimidínovej zásady, z ktorej vznikol uvedený medziprodukt a názov tohto medziproduktu.



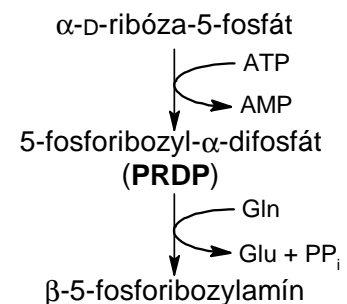
2.9 V uvedenom vzorci označte miesto štiepenia cyklu a nakreslite vzorec produktu po rozštípení cyklu. Napíšte názov produktu štiepenia cyklu.

Úloha 3 (5,625 b – SENIOR)

Na rozdiel od syntézy pyrimidínových nukleotidov sa v prípade syntézy purínových nukleotidov *de novo* vytvára dusíkatá zásada priamo na molekule sacharidu zo základných molekúl, ktoré poskytujú jednotlivé atómy uhlíka a dusíka tvoriace výslednú molekulu purínu.

3.1 Napíšte triviálne názvy dvoch základných purínových zásad vyskytujúcich sa v nukleových kyselinách.

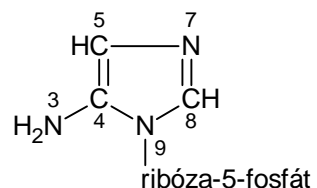
3.2 Východiskovou látkou na syntézu purínov je α -D-ribóza-5-fosfát, ktorý vzniká v pentóзовom cykle. Vpravo sú znázornené prvé dve reakcie syntézy purínov. Nakreslite vzorce PRDP a 5-fosforibozylamínu.



3.3 Reakciu PRDP s glutamínom Gln katalyzuje jeden zo základných alostericky regulovaných enzýmov. Ktoré látky inhibujú tento enzým? Ktorá látka aktivuje tento enzým?

3.4 Ktoré ďalšie metabolické procesy nukleotidov, okrem syntézy purínov, využívajú PRDP?

3.5 Na molekule PRDP sa najprv z glutamínu, glycínu a jednouchlíkového zvyšku (viazaného na tetrahydrofolát) zostaví imidazolový heterocyklus (vzorec vpravo). **(a)** K číslam jednotlivých atómov (číslovanie zodpovedá výslednej molekule purínu) priradíte látku, ktorá bola ich zdrojom. **(b)** Napíšte poradie látok poskytujúcich jednotlivé atómy pri tvorbe druhého cyklu tak, aby z imidazolového heterocyklu vznikol nukleotid IMP.



3.6 Od IMP dochádza k vetveniu metabolickej dráhy, pričom vznikajú konečné produkty syntézy purínových nukleotidov *de novo*. **(a)** Napíšte názov nukleotidu IMP. **(b)** Ktoré reakcie sú potrebné na vznik AMP z IMP? Ktoré látky sa ich zúčastňujú a ktorá látka poskytuje energiu na priebeh reakcie? **(c)** Ktoré reakcie sú potrebné na vznik GMP z IMP? Ktoré látky sa ich zúčastňujú a ktorá látka poskytuje energiu na priebeh reakcie?

Purínové nukleotidy sa štiepia na príslušné nukleozidy, ktoré po odstránení sacharidu poskytujú voľné zásady. Na rozdiel od rozkladu pyrimidínových zásad vznikajú pri rozklade purínov produkty málo rozpustné vo vode.

3.7 Pomocou názvov jednotlivých látok nakreslite schému rozkladu GMP na kyselinu močovú.

Kyselina močová je konečným produktom metabolizmu purínov v ľudskom organizme. Pri niektorých poruchách purínového metabolizmu dochádza k zvýšeniu koncentrácie kyseliny močovej v krvi (*hyperurikémia*). *Primárna hyperurikémia* je spôsobená poruchou vylučovania kyseliny močovej močom (asi 75 % prípadov) alebo nadprodukciou kyseliny močovej. *Sekundárna hyperurikémia* môže byť spôsobená zvýšeným obratom (rozkladom) nukleových kyselín pri viacerých ochoreniach, predovšetkým pri leukémii („rakovina krvi“) a hemolytickej anémii.

3.8 Kyselina močová existuje v dvoch tautomérnych formách – nakreslite vzorce oboch tautomérov kyseliny močovej.

3.9 Disociačná konštanta pK_a pre hydroxylovú skupinu na uhlíku č. 8 kyseliny močovej má hodnotu 5,4. Preto sa kyselina močová vyskytuje v krvi ($pH = 7,4$)

hlavne vo forme svojej sodnej soli, ktorá je asi 20x rozpustnejšia ako nedisociovaná kyselina močová. **(a)** Nakreslite vzorec soli kyseliny močovej.

Hodnota pH moču je väčšinou menšia ako 7. **(b)** Pri akej hodnote pH moču začne prevládať málo rozpustná nedisociovaná kyselina močová, čo spôsobí zvýšenie rizika tvorby niektorých močových kameňov?

3.10 *Hyperurikémia* je vždy indikovaná pri metabolickom ochorení, ktoré sa nazýva **dna** (pakostnica, lámka). Riziko ochorenia vzniká pri koncentrácii kyseliny močovej (jej soli) vyššej ako 7 mg/100 ml krvnej plazmy (normálna koncentrácia je 4 až 6 mg). K akým procesom (z hľadiska kyseliny močovej) dochádza v ľudskom organizme pri dlhotrvajúcej *hyperurikémii* a aké sú príznaky tohto ochorenia?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 55. ročník – školský rok 2018/2019

Domáce kolo

Alena Olexová

Maximálne 10 bodov

Úvod

V 55. ročníku CHO sa budeme zaoberať fenolmi, teda hydroxyderivátmi aromatických uhľovodíkov. Pozrieme sa na ich názvoslovie a fyzikálne vlastnosti, ale predovšetkým sa budeme zaoberať ich reaktivitou, spôsobom prípravy a využitím.

V praxi, v chemickom priemysle sa fenoly využívajú ako východiskové látky pre prípravu množstva ďalších produktov. Svoje uplatnenie našli vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle, využívajú sa pri výrobe polymérov, farbív, výbušnín a mnohých ďalších látok. V jednotlivých kolách tohto ročníka CHO sa oboznámime s najvýznamnejšími a najpoužívannejšími fenolmi.

Použitá 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, s. 127 – 138.
3. R. Kucler, J. Svoboda: *Organická chémia*, Alfa, Bratislava, 1969, s.146 – 150.
4. J. Hohoš, M. Hrabovec: *Organická chémia pre 2. ročník SPŠ chemických*, Alfa, Bratislava, 1979, s. 163 – 169.
5. Súčasné učebnice organickej chémie používané na školách.

Úloha 1 (0,546 b)

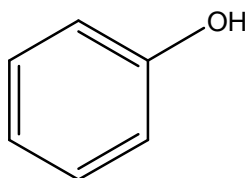
Nakreslite nasledujúce zlúčeniny:

- a) β -naftol
- b) Kys. pikrová
- c) Pyrokatechol

Úloha 2 (1,456 b)

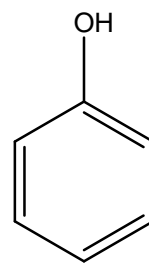
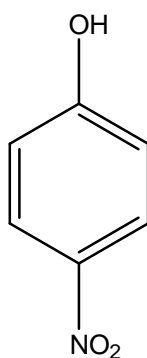
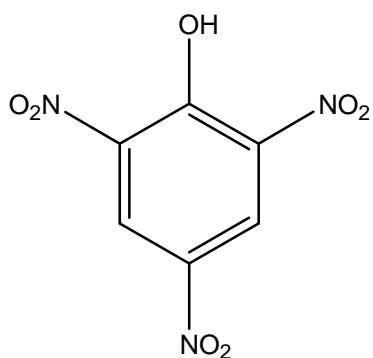
Zoradte nasledujúce zlúčeniny podľa kyslosti od najmenej kyslej po najkyslejšiu.

a)



, $\text{CH}_3\text{-OH}$, H_2O , $\text{CH}_3\text{-COOH}$, H_2CO_3

b)



Úloha 3 (0,546 b)

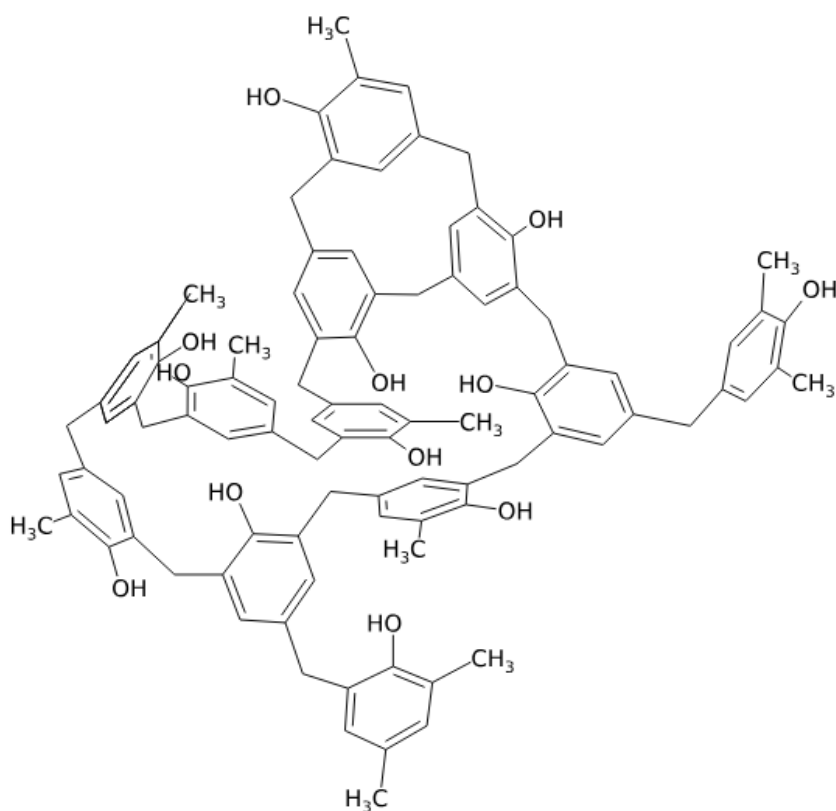
Vyberte, ktorými názvami je možné pomenovať o – krezol.

- a) 3 – metylfenol
- b) 2 – metylfenol
- c) 2 – hydroxy – 1 – metylbenzén
- d) 2 – metyltoluén
- e) 2 - hydroxytoluén

Úloha 4 (2,184 b)

Fenol je najjednoduchší aromatický hydroxyderivát. Je to jedovatá bezfarebná kryštalická látka s charakteristickým zápachom a so silným leptacím účinkom. Má silné dezinfekčné účinky, preto bol v minulosti využívaný ako dezinfekčné činidlo. V súčasnosti sa na tieto účely už nepoužíva vzhľadom na jeho toxicitu a zápach. Priemyselne je však veľmi dôležitý, tvorí základnú surovinu pri výrobe plastických hmôt a umelých vlákien, výbušnín, farbív a antioxidantov.

- Nakreslite fenol a napíšte jeho racionálny vzorec.
- Vysvetlite, prečo je fenol kyslejší ako jeho alifatický analóg – cyklohexanol.
- Do ktorej polohy aromatického jadra budú orientované substituenty elektrofilnej reakcie?
- Napíšte rovnicu prípravy fenolu kuménovým procesom.
- Fenol tvorí základnú surovinu pri výrobe fenolformaldehydového polykondenzátu, ktorý sa nazýva bakelit. Bakelit bola prvá priemyselne vyrábaná umelá hmota. Jeho štruktúra vyzerá takto:



Zdroj obrázka: https://sk.wikipedia.org/wiki/Bakelit#/media/File:Bakelit_Struktur.svg

Napíšte **prvý krok** syntézy bakelitu – reakcia fenolu s formaldehydom.

Úloha 5 (0,91 b)

Kyselina galová sa nachádza v orechoch, dubovej kôre, čajových lístkoch i iných rastlinách. Reakciou so železnatými soľami sa používala na výrobu atramentu. V prvej polovici 19. storočia sa využívala ako fotografická vývojka. V súčasnosti sa využíva na konzervovanie železných predmetov – redukuje koróziu, lebo na povrchu kovu vytvorí čiernu nerozpustnú vrstvu, ktorá zabraňuje ďalšej oxidácii.

- Nakreslite kyselinu galovú.

- b) Napíšte jej systémový názov.
- c) Odštiepením oxidu uhličitého z kyseliny galovej vzniká pyrogalol, ktorý sa používa na meranie kyslíka pri plynových analýzach a farbenie tkanín. Napíšte rovnicu tejto reakcie.

Úloha 6 (0,364 b)

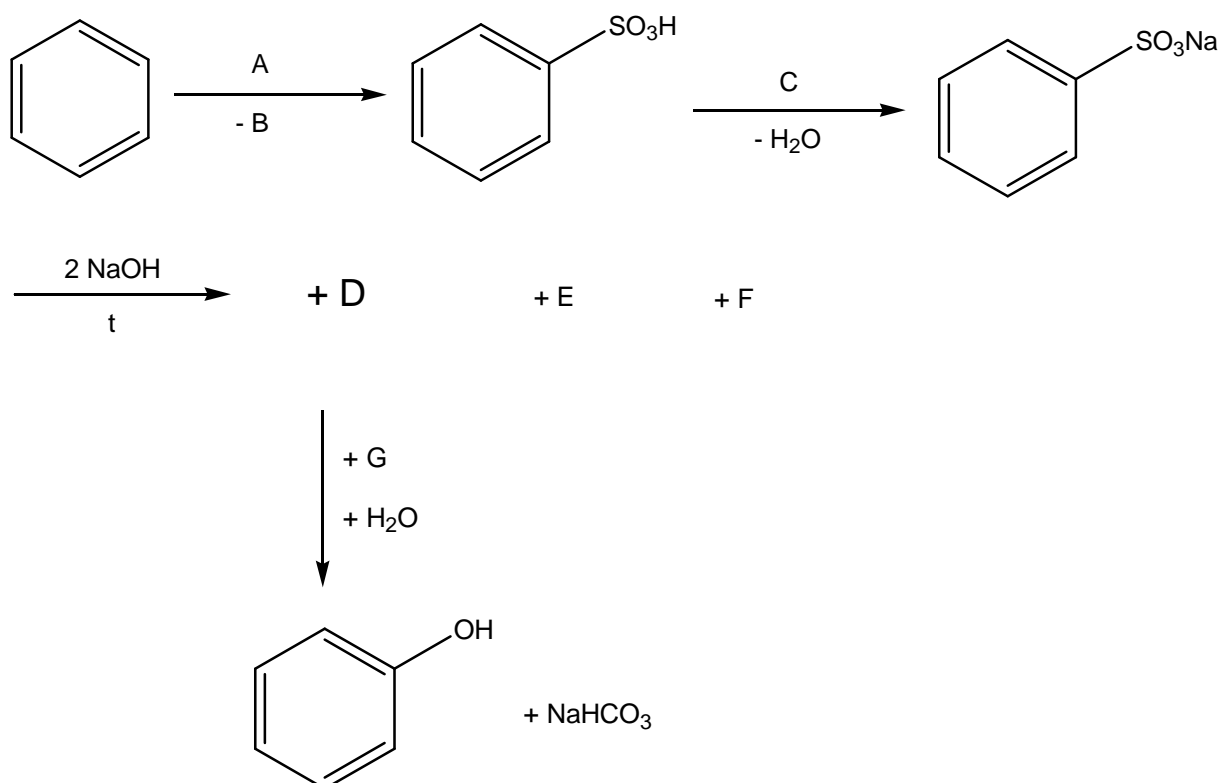
Tento aromatický hydroxyderivát má veľmi príjemnú vôňu a silné antiseptické účinky. Používa sa ako prísada do ústnych vôd, ako súčasť obkladov na kožné infekcie a drobné zranenia. Na jeho označenie sa používa skratka IPMP. Napíšte názov tejto zlúčeniny – triviálny aj systémový.

Úloha 7 (1,274 b)

Kyselina salicylová našla svoje využitie v organickej syntéze. Je dôležitá v medicíne, pretože slúži na prípravu kyseliny acetylsalicylovej,, ktorú poznáme ako Aspirin alebo Acylpyrín. Pripravte kyselinu salicylovú z fenolu Kolbeho syntézou.

Úloha 8 (1,274 b)

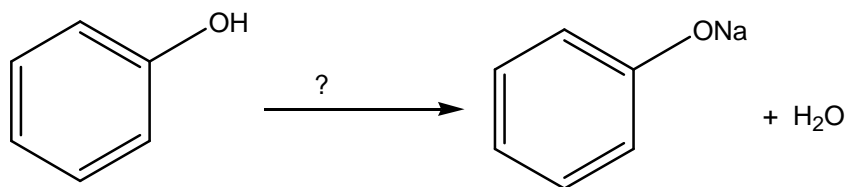
Doplňte reakčnú schému:



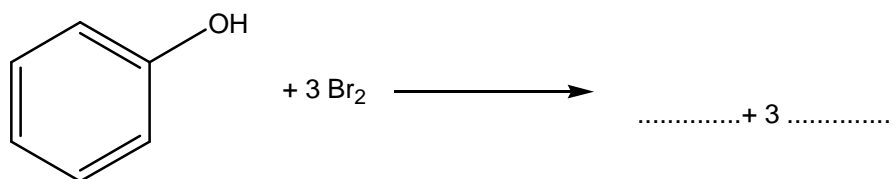
Úloha 9 (1,456 b)

Doplňte reakcie:

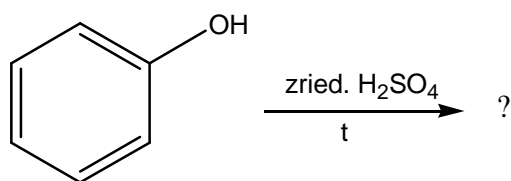
a)



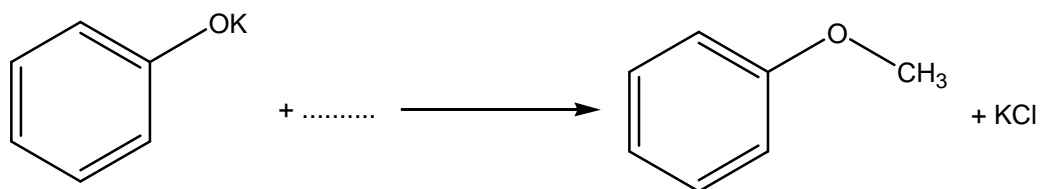
b)



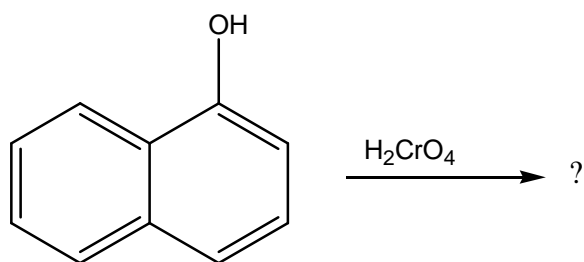
c)



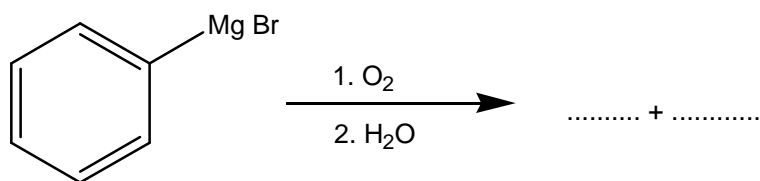
d)



e)



f)



DOPLNKOVÉ TEORETICKÉ ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – 55. ročník – šk. rok 2018/2019

Domáce kolo

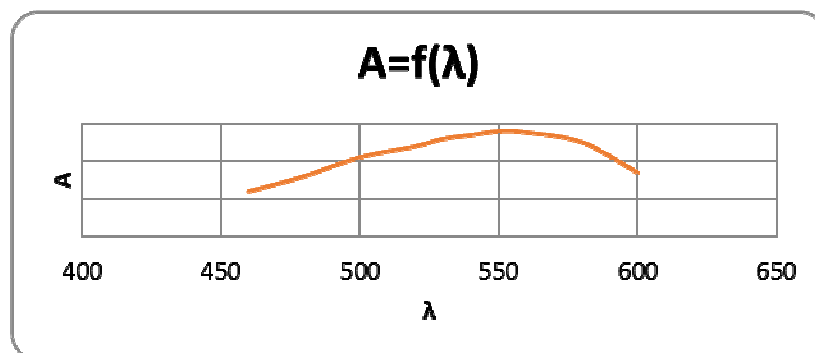
Martina Gánovská

Maximálne 20 pb = 10 bodov

Úloha 1 (12pb)

Hoci minerálne prvky sú pre organizmus človeka nenahraditeľné, naše vedomosti o ich úlohe v ľudskom tele nie sú staršie ako 100 rokov. Napríklad až v roku 1957 vedci zistili, že chróm spolu s kyselinou nikotínovou a niektorými aminokyselinami tvorí v živočíšnych organizmoch tzv. glukózový tolerančný faktor. Jeho deficit zvyšuje pravdepodobnosť výskytu ochorenia diabetes mellitus II. typu u 60–70-ročných ľudí. Pomáha obmedziť chuť na sladké a preto sa stal obľúbeným pomocníkom pri chudnutí. V doplnkoch výživy sa chróm nachádza ako hexahydrát chloridu chromitého, pikolinát chromitý alebo ako aminokyselinový chelát chrómu. Zatiaľ čo chróm v oxidačnom čísle III je biogénnym prvkom, chróm v oxidačnom čísle VI je pre človeka vyslovene toxický.

V škole sa spolužiaci rozhodli stanoviť obsah chrómu v tabletkách, ktoré si kúpila Jana cez internet ako zaručený prostriedok na chudnutie. V literatúre zistili možnosti stanovenia chrómu v oxidačnom stupni III a VI. Rozhodli sa stanoviť chróm v oxidačnom stupni VI a to fotometricky. Pri stanovení postupovali nasledovne: pripravili si štandardný roztok nonahydrátu dusičnanu chromitého $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M = 400,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) o koncentrácii $c_m = 10 \text{ mg}$ v 100 cm^3 navážením a rozpustením potrebného množstva dusičnanu. Pomocou peroxidu vodíka zoxidovali chromité soli na chromany a úpravou pH získali dichroman. Ten presne podľa návodu vyfarbili 1,5-difenyلكarbazidom a doplnili do požadovaného objemu. Absorbanciu takto vzniknutého červenofialového komplexu merali pri rôznej vlnovej dĺžke v kvete s hrúbkou 1 cm a vytvorili grafickú závislosť graf 1



Graf 1

Následne si riedením pripravili štyri roztoky štandardov o presnej koncentrácii, zmerali ich absorbanciu a namerané údaje zapísali do tabuľky.

Koncentrácia (mg (Cr(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O)/dm ⁻³)	1,5	1	0,5	0,1
Absorbancia	0,162	0,106	0,054	0,011

- 1.1 Nájdite v literatúre aspoň štyri analytické metódy, ktorými môžeme stanoviť chróm.
 - 1.2 Nájdite v literatúre aspoň štyri činidlá a uveďte ich názvy a vzorce, používané na vyfarbenie Cr(III) pri stanovení molekulovou absorpčnou spektrometriou.
 - 1.3 Zapište iónové zápisy reakcií prípravy dichromanu reakciou Cr³⁺ katiónu s peroxidom vodíka.
 - 1.4 Zapište rovnicu reakcie 1,5-difenyلكarbazidu s dichromanom.
 - 1.5 Na základe nameraných údajov z grafu 1 určte rezonančnú vlnovú dĺžku.
 - 1.6 Vypočítajte transmitanciu pripravených štandardov, hmotnostnú koncentráciu chrómu (mg .dm⁻³) a koncentráciu (mmol.dm⁻³).
- (M_{Cr}= 51,996 g.mol⁻¹)
- 1.7 Vypočítajte hodnotu molárneho absorpčného koeficienta ϵ_{λ} .
 - 1.8 Zostrojte kalibračnú čiaru – závislosť $A = f(c)$.

- 1.9 Aká je hmotnostná koncentráciu chrómu v tabletke, ak si spolužiaci pripravili zásobný roztok vzorky rozpustením tablety a doplnením do 1000 cm³ odmernej banky. Vzorku merali za rovnakých podmienok ako štandard a nameraná hodnota absorbanca $A_{VZ} = 0,040$ (odčítajte z kalibračnej čiary a výsledok si overte výpočtom z molárneho absorpčného koeficientu).
- 1.10 Ak by roztok absorboval 89% pôvodného žiarenia, aká by bola transmitancia a absorbanca roztoku.
- 1.11 Ak je pozorovaný roztok fialovej farby, akú farbu absorbuje.
- 1.12 Aké najmenšie množstvo Cr ($M = 51,996 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) v μg vo vzorke môžeme stanoviť, ak pri meraní absorbanca je minimálna nameraná hodnota 0,005, meranie robíme v kvete s hrúbkou 1 cm a objem roztoku je 50 cm³.

Poznámka: Zadanie úlohy je fiktívne, lebo vzhľadom na bezpečnostné predpisy platné pre prácu v stredoškolskom laboratóriu je žiakom zakázané pracovať s látkami, ktoré majú karcinogénne účinky, ako je napr. dichroman didraselný.

Úloha 2 (8pb)

Vo vzorkách, ktoré obsahujú vyššiu koncentráciu Cr³⁺ ako je bežné v doplnkoch výživy, možno okrem fotometrického stanovenia využiť na stanovenie Cr³⁺ metódu odmernej analýzy. Jankini spolužiaci sa rozhodli pre komplexometrické stanovenia. Zo vzorky o objeme 150 cm³ odpipetovali 25 cm³ a titrovali v kyslom prostredí pri pH 2-3 s použitím indikátora xylenolovej oranže roztokom chelatónu 3, pričom spotreba bola 8,7 cm³. Pre porovnanie urobili ešte jedno komplexometrické stanovenie spätnou titráciou. Opäť zo vzorky odpipetovali 25 cm³ pridali odmerný roztok chelatónu 3 o objeme 20 cm³ a titrovali roztokom síranu horečnatého s použitím amoniakálneho tlmivého roztoku a indikátora eriochromovej čerň T. Spotreba bola 11 cm³. Roztok chelatónu 3 štandardizovali na pripravený štandardný roztok heptahydrátu síranu horečnatého.

2.1 Zapište rovnice štandardizácie a stanovenia.

- 2.2 Vypočítajte presnú koncentráciu štandardného roztoku heptahydrátu síranu horečnatého ($M=246,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ak bol pripravený navážením $0,4979 \text{ g}$ a doplnením do objemu 200 cm^3 .
- 2.3 Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3, ak si na jednu titráciu odpipetovali 25 cm^3 pripraveného roztoku heptahydrátu síranu horečnatého, pridali amoniakálny tlmivý roztok a indikátor EČT. Titrovali do stáleho modrého sfarbenia a spotreba chelatónu 3 bola $26,1 \text{ cm}^3$.
- 2.4 Vypočítajte návažok chelatónu 3 ($M = 372,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ktorý sme potrebovali na prípravu 250 cm^3 odmerného roztoku o koncentrácii $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 2.5 Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu Cr^{3+} ($M= 51,996 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) stanovených priamou titráciou a výsledok vyjadrite v mg Cr v 1 cm^3 .
- 2.6 Vypočítajte koncentráciu Cr^{3+} solí stanovených spätnou titráciou a výsledok vyjadrite v mg Cr v 1 cm^3 .
- 2.7 Pri stanovení použili tlmivý roztok. Určte pH amoniakálneho tlmivého roztoku, ak 200 cm^3 tlmivého roztoku obsahuje $12 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ ($M= 53,491 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a 88 cm^3 25% NH_4OH ($\rho = 0,907 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $M(\text{NH}_3)=17,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

Odpoveďový hárok z doplnkových teoretických úloh

Škola													
Meno súťažiaceho													
Celkový počet pridelených bodov		Podpis hodnotiteľa											
Úloha 1.1	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><thead><tr><th style="width: 30%;">metóda</th><th style="width: 70%;">Stanovíme Cr(III) alebo Cr(VI)</th></tr></thead><tbody><tr><td style="height: 20px;"></td><td></td></tr><tr><td style="height: 20px;"></td><td></td></tr><tr><td style="height: 20px;"></td><td></td></tr><tr><td style="height: 20px;"></td><td></td></tr></tbody></table>			metóda	Stanovíme Cr(III) alebo Cr(VI)								
	metóda	Stanovíme Cr(III) alebo Cr(VI)											
Úloha 1.2	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><thead><tr><th style="width: 50%;">názov</th><th style="width: 50%;">vzorec</th></tr></thead><tbody><tr><td style="height: 40px;"></td><td></td></tr><tr><td style="height: 40px;"></td><td></td></tr><tr><td style="height: 40px;"></td><td></td></tr><tr><td style="height: 40px;"></td><td></td></tr></tbody></table>			názov	vzorec								
	názov	vzorec											
Úloha 1.3	Zápis reakcií prípravy dichromanu reakciou Cr ³⁺ kationu s peroxidom vodíka												

Úloha 1.4	Rovnica reakcie 1,5-difenyلكarbazidu s dichromanom																									
Úloha 1.5	Rezonančná vlnová dĺžka $\lambda_{\text{REZ}} =$																									
Úloha 1.6	<p>Výpočet transmitancie pripravených štandardov, hmotnostnej koncentrácie chrómu ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) a koncentrácie ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)</p> <table border="1"> <tr> <td>Koncentrácia ($\text{mg} (\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})/\text{dm}^{-3}$)</td> <td>1,5</td> <td>1</td> <td>0,5</td> <td>0,1</td> </tr> <tr> <td>Koncentrácia ($\text{mg} (\text{Cr})/\text{dm}^{-3}$)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Koncentrácia ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Absorbancia</td> <td>0,162</td> <td>0,106</td> <td>0,054</td> <td>0,011</td> </tr> <tr> <td>Transmitancia</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Koncentrácia ($\text{mg} (\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})/\text{dm}^{-3}$)	1,5	1	0,5	0,1	Koncentrácia ($\text{mg} (\text{Cr})/\text{dm}^{-3}$)					Koncentrácia ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)					Absorbancia	0,162	0,106	0,054	0,011	Transmitancia				
Koncentrácia ($\text{mg} (\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})/\text{dm}^{-3}$)	1,5	1	0,5	0,1																						
Koncentrácia ($\text{mg} (\text{Cr})/\text{dm}^{-3}$)																										
Koncentrácia ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)																										
Absorbancia	0,162	0,106	0,054	0,011																						
Transmitancia																										
Úloha 1.7	Výpočet priemernej hodnoty molárneho absorpčného koeficienta ϵ_λ																									
Úloha 1.8	<p>Kalibračná čiara – závislosť $A=f(c)$</p> <p>(Na zakreslenie grafu môžete použiť milimetrový papier alebo počítačový program, napr. Excel)</p>																									
Úloha 1.9	<p>Odčítanie z kalibračnej čiary</p> <p>Výpočet cez ϵ_λ</p>																									

Úloha 1.10	Výpočet absorbancie a transmitancie
Úloha 1.11	
Úloha 1.12	Výpočet množstva Cr, ktoré môžeme stanoviť
Úloha 2.1	Zápis reakcií
Úloha 2.2	Výpočet presnej koncentrácie štandardného roztoku
Úloha 2.3	Výpočet presnej koncentrácie chelatónu 3
Úloha 2.4	Výpočet návažku chelatónu 3

Úloha 2.5	Výpočet hmotnostnej koncentráciu Cr^{3+} stanovenej priamou titráciou
Úloha 2.6	Výpočet hmotnostnej koncentráciu Cr^{3+} stanovenej spätnou titráciou
Úloha 2.7	Výpočet pH

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

Recenzenti: Ing.Daniel Vašš, Ing.Juraj Malinčík
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 2019