

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/2020

Kategória EF

Celoštátne kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 56. ročník – školský rok 2019/2020

Celoštátne kolo

Ing. Daniel Vašš

Maximálne 15 bodov (b)

Doba riešenia : 30 minút

Úloha 1 (JUNIOR) (7,5 b)

Rozpúšťaním 74g oxidu železitého v kyseline dusičnej vzniká príslušná soľ.

- Napíšte rovnicu reakcie v stavovom tvare.
- Vypočítajte hmotnosť potrebnej kyseliny dusičnej na rozpustenie oxidu železitého. Kyselina dusičná má hmotnostnú koncentráciu 60%.
- Vypočítajte obsah dusíka vo vzniknutej soli v hmotnostných percentách.
- Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu c_{hm} v $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dusičnanu železitého, ak objem roztoku po reakcii je $1,5 \text{ dm}^3$.

Úloha 2 (JUNIOR, SENIOR) (7,5 b)

Vodná para o hmotnosti 150 kg má teplotu 154°C a pretlak voči atmosfére $428,07 \text{ kPa}$. Predpokladajte, že má správanie ideálneho plynu.

- Vypočítaj objem vodnej pary.
- Vypočítajte hustotu vodnej pary za uvedených podmienok.
- Porovnajte vypočítanú hodnotu hustoty vodnej pary s tabuľkovou hodnotou, ak tabuľková hodnota uvádza hodnotu špecifického objemu pary $0,354067 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Zdôvodnite, prečo sú reálna a vypočítaná hodnota rozdielne.

Úloha 3 (SENIOR) (7,5 b)

Esterifikáciou kyseliny octovej s etylalkoholom vzniká ich ester etylacetát. Etylacetát má nižšiu teplotu varu ako reaktanty, preto sa často pripravuje zmiešaním reaktantov a priamou destiláciou z reakčnej zmesi, čím zároveň dochádza k posúvaniu rovnováhy v smere produktov.

- Napíšte rovnicu reakcie.
- Vypočítajte uvoľnené reakčné teplo, ak zreagovalo 459 g etylalkoholu a reakčná entalpia ΔH má hodnotu $-0,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- c) Vypočítajte množstvo odpareného etylacetátu, ak jeho výparná entalpia $\Delta H_{\text{výp}} = 1477 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zároveň sa do reakčnej sústavy priviedlo 1211 kJ tepla z externého zdroja.
- d) Aké je všeobecné praktické využitie obdobných esterov vyšších alkoholov a organických kyselín?

Údaje potrebné k riešeniu úloh

Značka prvku	mólová hmotnosť prvku [g mol^{-1}]
O	15,999
N	14,007
H	1,008
C	12,011
Fe	55,85

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 56. ročník – školský rok 2019/2020

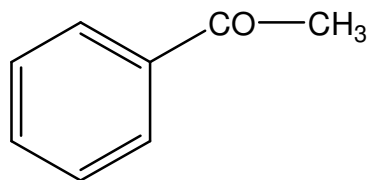
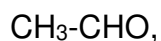
Celoštátne kolo

Ing. Alena Olexová

Maximálne 10 bodov
Doba riešenia: 30 minút

Úloha 1 (3,2 b)

Zoradte nasledujúce zlúčeniny od najreaktívnejšej po najmenej reaktívnu. Zlúčeniny pomenujte:



Úloha 2 (4,4 b)

Pripravte kyselinu 2-hydroxypropánovú z etanolu 3-krokovou syntézou s použitím kyanovodíka. V reakciách píšete aj vedľajšie produkty.

Úloha 3 (2,4 b)

Tento bezfarebný plyn sa používa pri výrobe plastov, živíc, farbív i liečiv. Je veľmi ľahko rozpustný vo vode. Jeho vodný roztok, nazývaný formalín, sa využíva na konzervovanie biologických preparátov a ako dezinfekčný prostriedok.

- Určte, o akú karbonylovú zlúčeninu ide?
- Táto zlúčenina sa vyrába oxidáciou metanolu vzduchom na medenej sieťke pri teplote 650 °C. Napíšte rovnicu tejto reakcie.
- Doplňte reakciu:
 $\text{Zlúčenina z bodu a) + H}_2\text{O} \rightarrow \dots\dots\dots$
- Doplňte reakcie:
 $\text{Zlúčenina z bodu a) + } \dots\dots\dots \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-MgCl}$
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-MgCl + H}_2\text{O} \rightarrow \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$

ÚLOHY Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 56. ročník – školský rok 2019/2020

Celoštátne kolo

Mgr.Ladislav Blaško

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (JUNIOR, 7b)

Primárna štruktúra peptidov(bielkovín) je určená poradím aminokyselín v reťazci. Aminokyseliny sú vzájomne viazané peptidovou väzbou. Všetky atómy tvoriace peptidovú väzbu ležia v jednej rovine. To sa dá vysvetliť pomocou rezonančných štruktúr peptidovej väzby.

1.1 Nakreslite rezonančné štruktúry peptidovej väzby.

1.2 Napíšte triviálny názov a vzorec opticky inaktívnej proteinogénnej aminokyseliny.

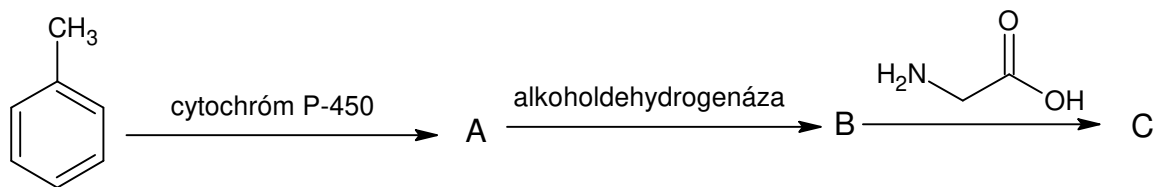
1.3 Napíšte triviálny názov a vzorec proteinogénnej aminokyseliny, ktorá má dva chirálne uhlíky.

Kvalitu bielkovín určujeme obsahom esenciálnych aminokyselín v strave. Veľmi kvalitné sú bielkoviny mlieka, mäsa a vajec. Bielkoviny rastlinného pôvodu obsahujú veľmi málo určitých esenciálnych aminokyselín čo môže vyvolať aj nedostatok neesenciálnych aminokyselín.

1.4 Napíšte triviálny názov esenciálnej aminokyseliny, ktorá chýba v pšenici a triviálny názov esenciálnej aminokyseliny, ktorá chýba v strukovinách.

1.5 Ak v potrave bude chýbať fenylalanín, organizmu bude chýbať, najmä pri jednostrannej výžive aj jedna neesenciálna aminokyselina. Ktorá? Prečo?

Toluén je bežne používané laboratórne rozpúšťadlo a je zložkou riedidiel náterových hmôt. Okrem toho, že je to horľavá látka, je aj mutagénna a nenávratne poškodzuje centrálnu nervovú sústavu. Dnes je jeho predaj obmedzený na zvláštne povolenie, pretože je zneužívaný narkomanmi u ktorých vyvoláva euforické pocity. Do organizmu sa dostane najčastejšie nadýchaním a resorbciou cez pokožku. Časť toluénu sa vydýcha a zvyšok sa detoxikuje nasledovným spôsobom:



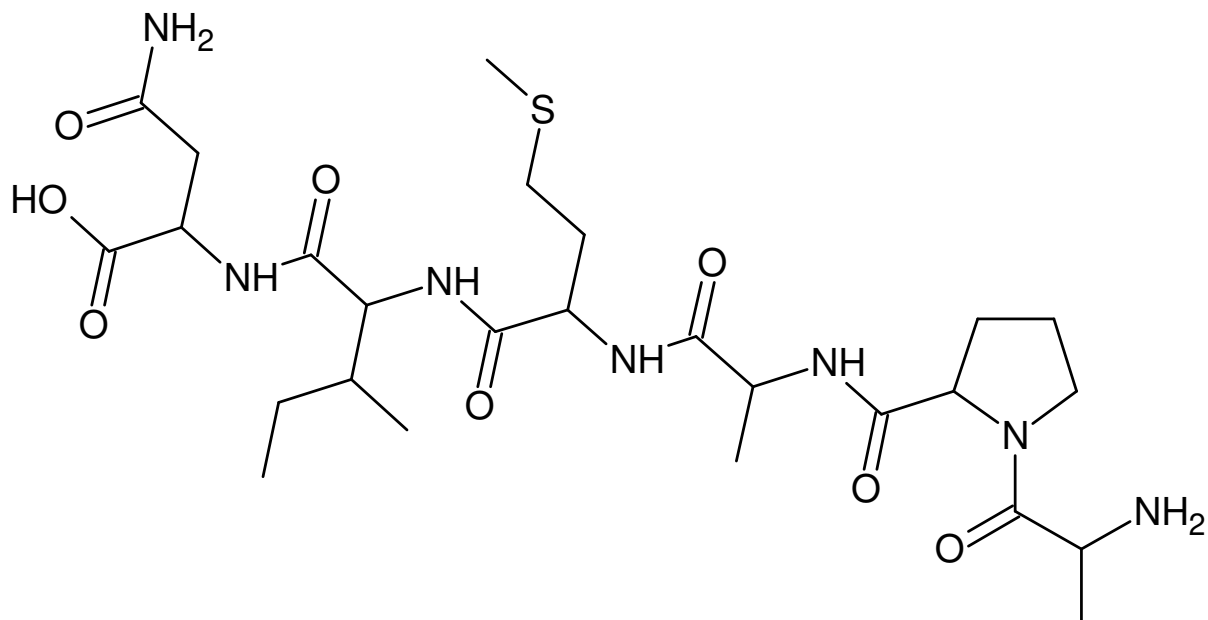
Toluén sa účinkom cytochrómu P-450 zoxiduje na zlúčeninu A. Účinkom alkoholdehydrogenázy z nej vznikne zlúčenina B. Reakciou zlúčeniny B s glycínom vznikne zlúčenina C, ktorá sa vylúči močom.

1.6 Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín A, B, C a ich triviálny názov.

1.7 Napíšte triviálny názov zlúčeniny C.

Úloha 2 (JUNIOR + SENIOR, 8b)

Z prírodného materiálu bol izolovaný peptidový reťazec:



2.1 Úplnou hydrolýzou peptidu získame zmes aminokyselín. Rozdelením uvedenej zmesi chromatografiou na papieri a zviditeľnením aminokyselín ninhydrínom vzniknú farebné škvry. Jedna škvry bude žltá. Ktorú aminokyselinu sme dokázali?

2.2 Prepisom peptidového reťazca pomocou jednopísmenkových symbolov objavíte názov živočíšneho toxínu bodavého hmyzu spôsobujúceho dlhotrvajúce dráždenie centrálnej nervovej sústavy. Napíšte názov toxínu.

V peptidoch a bielkovinách je pre biologickú účinnosť veľmi dôležité poradie aminokyselín v reťazci.

2.3 Napíšte všetky možné tripeptidy, ktoré môžu vzniknúť z aminokyselín Ala, Gly, Cys. (Stačí pomocou trojpísmenových symbolov)

2.4 Bežne používanou metódou na rozdelenie aminokyselín aj peptidov pri rôznom pH je elektroforéza. Napíšte princíp elektroforézy.

2.5 Hydrolýzou proteínu sme získali zmes aminokyselín: Gly, Ala, Glu, Lys, Arg, Ser, Asp, Asn, Phe, Met. Zmes aminokyselín sme podrobili elektroforéze pri pH = 3. Napíšte a zdôvodnite ako sa rozdelia uvedené aminokyseliny.

2.6 Za uvedených podmienok sa dve aminokyseliny budú pohybovať menšou rýchlosťou ako ostatné aminokyseliny. Ktoré a prečo?

Do laboratória sme dostali dva peptidy.

Peptid A: Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Gly-Ala,

Peptid B: Val-Cys-Phe-Glu-Ala-Lys-Leu-Gln-Gly-Gly.

2.7 Vyznačte náboje na aminokyselinových zvyškoch v peptide A pri pH = 9 a vypočítajte celkový náboj na peptide A.

2.8 Vyznačte náboje na aminokyselinových zvyškoch v peptide B pri pH = 9 a vypočítajte celkový náboj na peptide B.

Úloha 3 (SENIOR, 7b)

Glukagón je hormón produkovaný α -bunkami Langerhansových ostrovčekov. V organizme funguje ako antagonist inzulínu, čím pomáha udržiavať vyrovnanú hladinu glukózy v krvi. Je to peptid s nasledovnou sekvenciou aminokyselín:

His-Ser-Gln-Gly-Thr-Phe-Thr-Ser-Asp-Tyr-Ser-Lys-Tyr-Leu-Asp-Ser-Arg-Arg-Ala-Gln-Asp-Phe-Val-Gln-Trp-Leu-Met-Asn-Thr

3.1 Určte počet fragmentov, ktoré vzniknú účinkom chymotripsínu na glukagón.

3.2 Napíšte triviálny názov N-koncovkej aminokyseliny najdlhšieho fragmentu.

3.3 Napíšte vzorec najkratšieho fragmentu. (Stačí pomocou trojpísmenových symbolov).

3.4 Určte počet fragmentov, ktoré vzniknú účinkom brómkyánu na glukagón.

3.5 Nakreslite štruktúrny vzorec kratšieho fragmentu po štiepení brómkyánom v jeho izoelectickom bode.

3.6 Úplnou hydrolýzou nonapeptidu sme získali aminokyseliny Ser, 2xCys (2 moly alebo 2 molekuly), Lys, Phe, Ala, Leu, Arg, Trp. Napíšte a zdôvodnite poradie aminokyselín v neznámom nonapeptide, ak viete, že:

- Účinkom 2-sulfanyletanolu vznikol jeden nonapeptidový reťazec.
- Pôsobením trypsínu na peptid získaný v bode **a)** vznikli fragmenty Phe-Ser-Cys-Lys, Trp-Leu, Ala-Cys-Arg.
- Pôsobením chymotrypsínu na peptid získaný v bode **a)** vznikli fragmenty Ser-Cys-Lys-Trp, Leu, Ala-Cys-Arg-Phe.

Príloha

Tabuľka 1: Hodnoty pI a pKa aminokyselín

Názov aminokyseliny	pI	pK _{A1} (α-COOH)	pK _{A2} (α-NH ₃ ⁺)	pK _{A3} (R)
Alanín	6,11	2,35	9,87	-
Cysteín	5,05	1,92	10,70	8,37
Kyselina asparágová	2,85	1,99	9,90	3,90
Kyselina glutámová	3,15	2,10	9,47	4,07
Fenylalanín	5,49	2,20	9,31	-
Glycín	5,97	2,34	9,60	-
Histidín	7,60	1,80	9,33	6,04
Izoleucín	6,05	2,32	9,76	-
Lyzín	9,60	2,16	9,06	10,54
Leucín	6,01	2,33	9,74	-
Metionín	5,74	2,13	9,28	-
Asparagín	5,41	2,14	8,72	-
Prolín	6,30	1,95	10,64	-
Glutamín	5,65	2,17	9,13	-
Arginín	10,76	1,82	8,99	12,48
Serín	5,68	2,19	9,21	-
Treonín	6,53	2,63	10,43	-
Valín	6,00	2,39	9,74	-
Tryptofán	5,89	2,46	9,41	-
Tyrozín	5,64	2,20	9,21	10,46

Tabuľka 2: Štiepiace enzýmy a činidlá

Enzým/činidlo	Štiepi
Karboxypeptidáza A	Z voľného C-konca peptidu všetky AK okrem arginínu, lyzínu a prolínu, ak predposlednou AK nie je prolín
Karboxypeptidáza B	Z voľného C-konca peptidu arginín, lyzín, ak predposlednou AK nie je prolín
Karboxypeptidáza C	Z voľného C-konca peptidu všetky AK
Brómkyán	Peptidový reťazec na C-strane metionínu
Chymotrypsín	Peptidový reťazec na C-strane fenylalanínu, tyrozínu a tryptofánu (nesmie za nimi nasledovať prolín)
Trypsín	Peptidový reťazec na C-strane lyzínu a arginínu (nesmie za nimi nasledovať prolín)
Elastáza P1	Peptidový reťazec na C-strane alanínu, glycínu, serínu a valínu (nesmie za nimi nasledovať prolín)
Termolyzín	Peptidový reťazec na N-strane izoleucínu, metionínu, fenylalanínu, tryptofánu, tyrozínu, valínu (pred nimi nesmie byť prolín)
Pepsín	Peptidový reťazec na N-strane leucínu, fenylalanínu, tryptofánu a tyrozínu (pred nimi nesmie byť prolín)

DOPLNKOVÉ TEORETICKÉ ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – 56. ročník – šk. rok 2019/2020

Celoštátne kolo

Ing. Martina Gánovská

Maximálne **10 bodov**

Doba riešenia : 50 minút

Úloha 1 (5b)

Najbežnejšou aplikáciou využitia ionexov v úprave vody je ich použitie na odstránenie tvrdosti. Tvrdosť vody spôsobujú horečnaté a vápenaté katióny a stanovuje sa chelatometricky. Toto stanovenie je v laboratórnych podmienkach možné použiť aj na stanovenie úžitkovej kapacity silne kyslého katexu. Pracovníci laboratória sa rozhodli stanoviť látkové množstvo Ca^{2+} , ktoré bolo zachytené na ionexe a následne ho prepočítať na látkové množstvo H^+ iónu. Pri tomto stanovení postupovali pracovníci laboratórií nasledovne: 30 cm^3 silne kyslého katexu sa v kolóne zregenerovalo roztokom HCl (1:3) s dávkou 100 cm^3 . Potom sa na ionex pridávala upravovaná voda s presne známym látkovým množstvom vápnika. Z eluátu sa v priebehu pracovnej fázy priebežne odoberal rovnaký objem v ktorom sa stanovoval obsah vápenatých katiónov iónovo selektívnou kombinovanou vápnikovou elektródou. Pokus pracovníci ukončili, keď koncentrácia vápnika bola väčšia ako $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (čo postačovalo pre dané využitie vody). V tom čase objem eluátu bol 4100 cm^3 .

- 1.1 Zapište rovnicu vyjadrujúcu priebeh iónovej výmeny na ionexe.
- 1.2 Na stanovenie vápenatých katiónov pracovníci laboratórií pripravili odmerný roztok chelatónu 3 riedením roztoku o koncentrácii $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vypočítajte objem pôvodného roztoku potrebný na prípravu odmerného roztoku o $c=0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a objeme 200 cm^3 .

1.3 Takto pripravený roztok je roztok o približnej koncentrácii, ktorý je potrebné následne štandardizovať napríklad na heptahydrát síranu horečnatého $M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pracovníci laboratórií si zvolili nasledujúci postup:

Navážili 0,6887 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a., rozpustili v malom objeme vody, kvantitatívne preniesli do 50 cm³ odmernej banky a doplnili po značku destilovanou vodou. Na titráciu použili 10 cm³ tohto roztoku, pridali amoniakálny tlmivý roztok na udržanie *pH* a indikátor eriochromová čerň T. Priemerná spotreba chelatónu bola 11,3 cm³. Zapište rovnicu štandardizácie, vypočítajte presnú koncentráciu roztoku chelatónu 3.

1.4 Zapište rovnicu stanovenia vápenatých iónov chelatometricky a vypočítajte ich koncentráciu vo vzorke (mmol.dm⁻³). Na stanovenie pracovníci odobrali 50 cm³ vzorky vody do ktorej pridali na úpravu *pH* roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 2 mol.dm⁻³ a indikátor murexid. Spotreba odmerného roztoku o koncentrácii vypočítanej v úlohe 1.3 bola 3,2 cm³.

1.5 Vypočítajte objemovú kapacitu ionexu.

Úloha 2 (5b)

Sulfán a jeho iónové formy (HS^- , S^{2-}) sa nachádzajú vo vodách využívaných na kúpeľnú liečbu na Slovensku, hlavne pri liečbe kožných chorôb, ale aj chorôb tráviaceho a pohybového ústrojenstva. Na druhej strane sulfán je nepríjemne zapáchajúca látka a jeho prahová koncentrácia pachu je cca 10 μg/l. Plynný sulfán je veľmi toxický pre ľudí a atakuje kovy a to buď priamo alebo nepriamo cez biologickú oxidáciu. Chemickým rozborom je možné stanoviť celkové sulfidy a voľný sulfán jodometricky.

Pri stanovení je možné postupovať nasledovne:

Sulfán a jeho iónové formy sa vo vzorke vody s objemom 100 cm³ vyzrážajú roztokom octanu kademnatého. Vzniknutá zrazenina sa prefiltruje a spolu s filtračným papierom vloží do jódovej banky. Následne sa zrazenina v jódovej banke rozpustí kyselinou chlorovodíkovou a pridá sa presne 10 cm³ odmerného roztoku jódu s presnou koncentráciou. Jódová banka sa uzavrie, premieša a nechá stáť 5 minút v tme. Ekvivalentné množstvo jódu zreaguje so sulfánom a nespotrebovaný jód je potrebné dotitrovať spätnou titráciou odmerným roztokom tiosíranu sodného

na indikátor škrobový maz až do úplného odfarbenia roztoku. Spotreba takého roztoku bola $7,2 \text{ cm}^3$.

2.1 Zapište rovnice reakcií stanovenia

2.2 Na určenie presnej koncentrácie jódu sa môže používať oxid arzenitý $M(\text{As}_2\text{O}_3)=197,84 \text{ g.mol}^{-1}$, ktorý sa rozpúšťa v hydroxide sodnom za vzniku arzenitanu trisodného. Po následnej neutralizácii roztok je dlho stabilný, v čom je jeho prednosť. Nevýhodou samozrejme sú toxické a karcinogénne účinky arzenu a jeho zlúčenín, preto sa táto štandardizáciu používa veľmi zriedkavo. Arzenitan trisodný sa následne titruje pripraveným roztokom jódu v mierne alkalickom prostredí. Zapište rovnicu reakcie štandardizácie jódu na arzenitan trisodný a vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného roztoku jódu, ak koncentrácia použitého zásobného roztoku arzenitanu trisodného bola $0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$, na jednu titráciu sa použilo 10 cm^3 tohto roztoku a spotreba pripraveného roztoku jódu bola $15,0 \text{ cm}^3$.

2.3 Odmerný roztok tiosíranu sodného sa zvyčajne štandardizuje na bromičnan draselný $M(\text{KBrO}_3)=167 \text{ g.mol}^{-1}$. Na štandardizáciu je vhodné si pripraviť 250 cm^3 roztoku navážením $0,1051 \text{ g}$ bromičnanu draselného. Na jednu titráciu sa zvyčajne pipetuje 25 cm^3 do jódovej banky, pridá sa tuhý jodid draselný, okyslí sa kyselinou chlorovodíkovou a nechá stáť v tme cca 5 minút. Pri takto realizovanej titracii bola spotreba roztoku tiosíranu sodného na uvoľnený jód $8,7 \text{ cm}^3$. Zapište rovnice reakcií štandardizácie. Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku tiosíranu sodného.

2.4 Na základe popísaného stanovenia a s použitím vypočítanej koncentrácie tiosíranu sodného v úlohe 2.3 a vypočítanej koncentrácie jódu v úlohe 2.2 vypočítajte hmotnostnú koncentráciu sulfánu ($\text{mg H}_2\text{S. dm}^{-3}$) vo vzorke vody. $M(\text{H}_2\text{S})=34,08 \text{ g.mol}^{-1}$

2.5 Zrazeninu sulfidu kademnatého s hmotnosťou $0,01 \text{ g}$ sme premývali 25 cm^3 vody. Vypočítajte hmotnosť sulfidu kademnatého rozpusteného počas premývania a percentuálny úbytok zrazeniny. $K_s (\text{CdS}) = 3,8 \cdot 10^{-12}$, $M(\text{CdS})=144,46 \text{ g.mol}^{-1}$

Autori: Ing.Daniel Vašš, Ing. Alena Dolanská, Mgr.Ladislav Blaško,
Ing.Elena Kulichová, Ing.Martina Gánovská

Recenzenti: Ing.Daniel Vašš, Ing.Alena Olexová, Ing.Juraj Malinčík
Mgr.Pavλίna Gregorová., Ing. Martina Gánovská,
Ing.Anna Ďuricová, PhD.

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2020