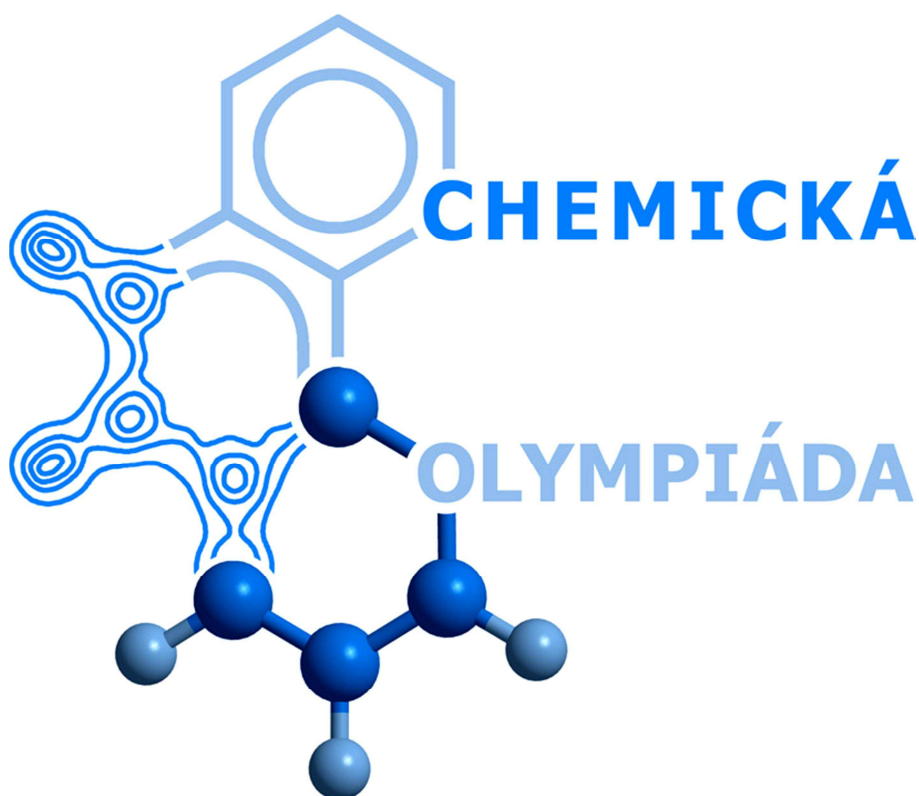




52. ročník
2015/2016

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

časová náročnost 120 min

ŘEŠENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

TEORETICKÁ ČÁST KRAJSKÉHO KOLA (60 BODŮ)

Vaše odpovědi a výsledky zapisujte do předtištěných rámečků – jen tyto výsledky budou hodnoceny!

Anorganická chemie**16 bodů**

Soutěžní číslo:

body celkem

16**Úloha 1 Oxid uhelnatý****7 bodů**

1. Slovně popište, jak byste v laboratoři připravili oxid uhelnatý a jeho přítomnost demonstrovali spolužákům (aniž byste ohrozili jejich zdraví)?

Oxid uhelnatý se připravuje dehydratací kyseliny mravenčí působením kyseliny sírové. Vznikající oxid zapálíme, tím neuniká do místnosti a jeho přítomnost dokážeme modrým plamenem, neboť CO hoří. Dříve se v dolech přítomnost nebezpečných plynů (nejen CO) dokazovala pozorováním životních funkcí citlivých živočichů (např. kanárků).

Za libovolnou správnou přípravu 0,25 bodu, za správný návrh důkazu 0,25 bodu.

body

0,5

2. Vypočítejte hustotu oxidu uhelnatého (v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) za normálních podmínek ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 101325\text{ Pa}$) a vysvětlete, proč má nižší hustotu než oxid uhličitý.

Výpočet hustoty CO:

$$M(\text{CO}) = 28,01\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m = 22,4\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m} = \frac{28,01\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{22,4\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,25\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} = 1,25\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

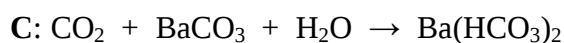
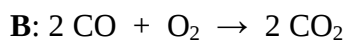
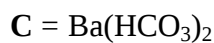
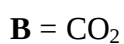
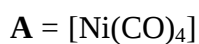
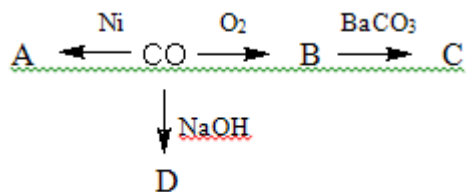
Hustota CO_2 je vyšší než CO, neboť CO_2 má vyšší molární hmotnost a ve stejném objemu má stejný počet částic.

Za správný výpočet 1 bod, za vysvětlení 0,25 bodu.

body

1,25

3. Zjistěte, jaké sloučeniny uhlíku se ukrývají pod vyznačenými písmeny. Chemické děje запиšte rovnicemi. Látka **A** vzniká za zvýšeného tlaku, látka **B** vzniká po iniciaci, látka **C** vzniká reakcí **B** s vodnou suspenzí BaCO_3 , látka **D** za vysoké teploty a tlaku.



Za každou látku 0,25 bodu (celkem 1 bod); za každou rovnici 1 bod (celkem 4).

body

5

4. Jaké chování očekáváte při zavádění oxidu uhelnatého do vody?

CO s vodou nereaguje (proto jej řadíme mezi neutrální oxidy).

body

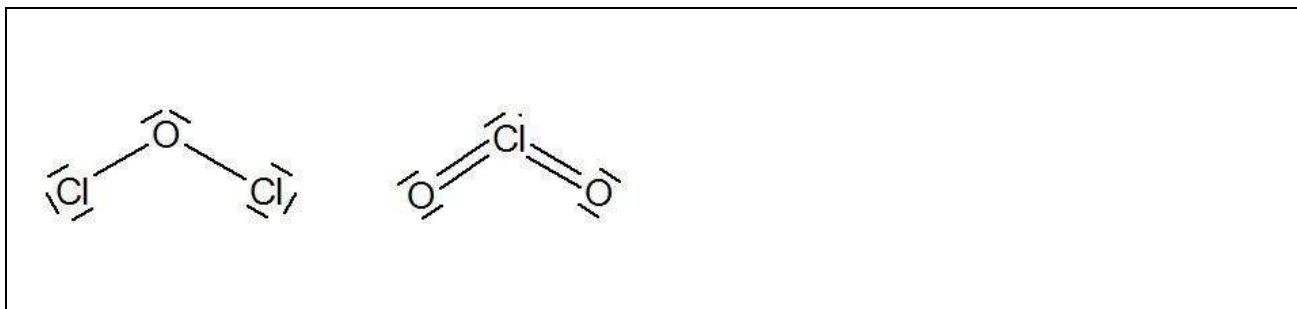
0,25

Úloha 2 Oxid chlorný a oxid chloričitý

7 bodů

Oxidy chlorný a chloričitý jsou zajímavé molekulové látky s „opačnou“ stechiometrií. Nelze je připravit přímou reakcí prvků a podobně jako ostatní oxidy chloru jsou to endotermické sloučeniny, které se mohou explozivně rozkládat.

1. Napište strukturní elektronové vzorce obou oxidů.



Za každý vzorec 0,5 bodu (v případě ClO_2 uznávat i správné vzorce s jednoduchou vazbou a formálními náboji).

body

1

2. Srovnajme si struktury těchto dvou látek: přiřaďte délky vazeb $r(\text{Cl}-\text{O}) = 147 \text{ pm}$ a $r(\text{Cl}-\text{O}) = 171 \text{ pm}$ k příslušnému oxidu. Podobně přiřaďte velikosti vazebných úhlů: 111° a 118° . Své rozhodnutí zdůvodněte.

Cl_2O : $r(\text{Cl}-\text{O}) = 171 \text{ pm}$, úhel $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl} = 111^\circ$.

ClO_2 : $r(\text{Cl}-\text{O}) = 147 \text{ pm}$, úhel $\text{O}-\text{Cl}-\text{O} = 118^\circ$.

Vazebné délky: vazba $\text{Cl}-\text{O}$ v Cl_2O je jednoduchá, proto bude delší než v ClO_2 , ve kterém je vazba $\text{Cl}=\text{O}$ dvojná.

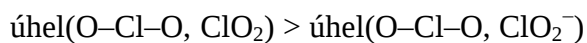
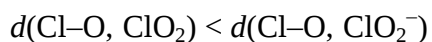
Vazebné úhly: v Cl_2O jsou na centrálním atomu O dva nevazebné elektronové páry, zatímco v ClO_2 je na centrálním atomu Cl jen jeden nevazebný elektronový pár a jeden nepárový elektron. Z toho plyne, že úhel $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$ v molekule Cl_2O bude mít velikost blízkou tetraedrickému úhlu a úhel $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ v ClO_2 bude větší, protože nepárový elektron je méně stericky náročný než celý elektronový pár.

Za přiřazení vazebných délek 0,25 bodu, za přiřazení vazebných úhlů 0,25 bodu, za zdůvodnění každého z těchto přiřazení po 0,5 bodu.

body

1,5

3. Srovnajte velikosti vazebných délek $r(\text{Cl}-\text{O})$ a vazebných úhlů $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ v částicích ClO_2 a ClO_2^- (bez hodnot, pouze ve které částici je větší/menší).



Oproti oxidu chloričitému dojde vlivem přítomnosti dalšího elektronu v chloritanovém aniontu k prodloužení vazby $\text{Cl}-\text{O}$ a ke zmenšení vazebného úhlu $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$.

Za každé srovnání 0,5 bodu (vysvětlení se nebuduje).

body

1

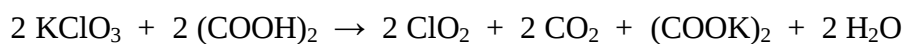
4. Který z uvedených oxidů chloru je paramagnetický? Proč?

Paramagnetický je ClO_2 vlivem přítomnosti nepárového elektronu.

body

0,25

5. Oxid chloričitý se připravuje redukcí chlorečnanu draselného kyselinou šťavelovou. Popište tento děj chemickou rovnicí.

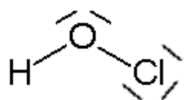


body

1

6. Oxid chlorný je anhydridem kyseliny chlorné. Na rozdíl od kyseliny chlorovodíkové, která je silnou kyselinou, je kyselina chlorná kyselinou slabou.

a) Napište strukturní elektronový vzorec kyseliny chlorné.



Za strukturní vzorec včetně nevazebných elektronových párů 0,5 bodu.

body

0,5

- b) Napište rovnici disociace kyseliny chlorné a vypočtěte, kolik % molekul kyseliny chlorné se bude disociovat v jejím vodném roztoku o látkové koncentraci $c_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $c_2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. $K_A = 3,18 \cdot 10^{-8}$



$$K_A = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$$

$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{HClO}] = 1 - x \approx 1$$

$$K_A = \frac{x^2}{1}$$

$$x = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = 1,78 \cdot 10^{-4} \Rightarrow 0,0178 \%$$

$$[\text{HClO}] = 0,1 - x \approx 0,1$$

$$K_A = \frac{x^2}{0,1}$$

$$x = 5,64 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = 5,64 \cdot 10^{-4} \Rightarrow 0,0564 \%$$

Pozn.: při nižší koncentraci slabé kyseliny obecně dochází k disociaci většího množství molekul.

Za rovnici disociace 0,25 bodu, za výpočet celkem 1,5 bodu (postup 1 bod, analogický výpočet pro druhou hodnotu koncentrace 0,5 bodu).

bodů

1,75

Úloha 3 Kyslík

2 body

„Skutečné hmotnosti atomů jsou velmi malé. Například atom nejlehčího prvku, vodíku, má klidovou hmotnost $1,67248 \cdot 10^{-27}$ kg. Počítat s obdobnými čísly by bylo velmi nepohodlné. Proto byly zavedeny relativní atomové hmotnosti.“¹ Tímto odstavečkem začíná ve středoškolské učebnici kapitola zabývající se hmotností atomu. Soutěžícího v Chemické olympiádě není třeba poučovat, že pro určení atomové relativní hmotnosti musela být zavedena atomová hmotnostní konstanta m_u , která byla definována jako 1/12 skutečné hmotnosti nuklidu uhlíku ^{12}C . Ovšem, nebylo tomu tak vždy.

Před rokem 1961 používali chemikové a fyzikové odlišnou definici atomové hmotnostní jednotky a jejich hodnoty se dokonce od sebe lišily! Základem byl tenkrát atom kyslíku, ale fyzikové konstantu vztahovali k izotopu kyslíku ^{16}O (pomocí kterého byl také definován 1 mol), zatímco chemikové vycházeli z přírodní směsi izotopů kyslíku.

1. Vypočtete, jaká je skutečná hmotnost jednoho atomu kyslíku ^{16}O , použijeme-li hodnotu konstanty $m_u = 1,660538921 \cdot 10^{-27}$ kg (hodnota z roku 2010) a $A_r = 15,994915$.

$$A_{r^{16}\text{O}} = \frac{m_{\text{skut}^{16}\text{O}}}{m_u}$$

$$m_{\text{skut}^{16}\text{O}} = A_{r^{16}\text{O}} \cdot m_u$$

$$m_{\text{skut}^{16}\text{O}} = 2,6560179 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

body
0,5

¹ A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia 1.díl, Nakladatelství Olomouc 1998, str. 33

2. Porovnejte molární hmotnost kyseliny sírové, je-li její relativní molekulová hmotnost definována pomocí m_u , ale zároveň byla-li by atomová hmotnostní konstanta am_u definována jako 1/16 skutečné hmotnosti nuklidu kyslíku ^{16}O (jak ji používali fyzikové před rokem 1961). K výpočtu použijte periodickou tabulku, která je v zadání Chemické olympiády.

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,072 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,072$ – číselně jsou oba údaje stejné, neboť jsou definovány na počet částic ve 12 g nuklidu uhlíku ^{12}C , případně 1/12 skutečné hmotnosti nuklidu uhlíku ^{12}C .

$$am_u = \frac{m_{\text{skut}^{16}\text{O}}}{16}$$

$$am_u = 1,6600112 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$M_r' = \frac{M_r \cdot m_u}{am_u}$$

$$M_r'(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,103$$

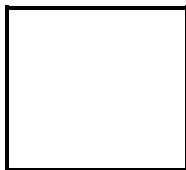
V případě, že by byl jeden mol definován jako počet částic v 16 g nuklidu kyslíku ^{16}O a atomová hmotnostní jednotka jako 1/16 skutečné hmotnosti nuklidu kyslíku ^{16}O , byla by molární hmotnost kyseliny sírové nepatrně vyšší – $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,103 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Za výpočet $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ včetně správného počtu platných číslic 0,25 bodu, za vysvětlení číselné shody M_r a M 0,5 bodu, za výpočet am_u 0,5 bodu, za výpočet $M_r'(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 0,25 bodu

body
1,5

Organická chemie**16 bodů**

Soutěžní číslo:

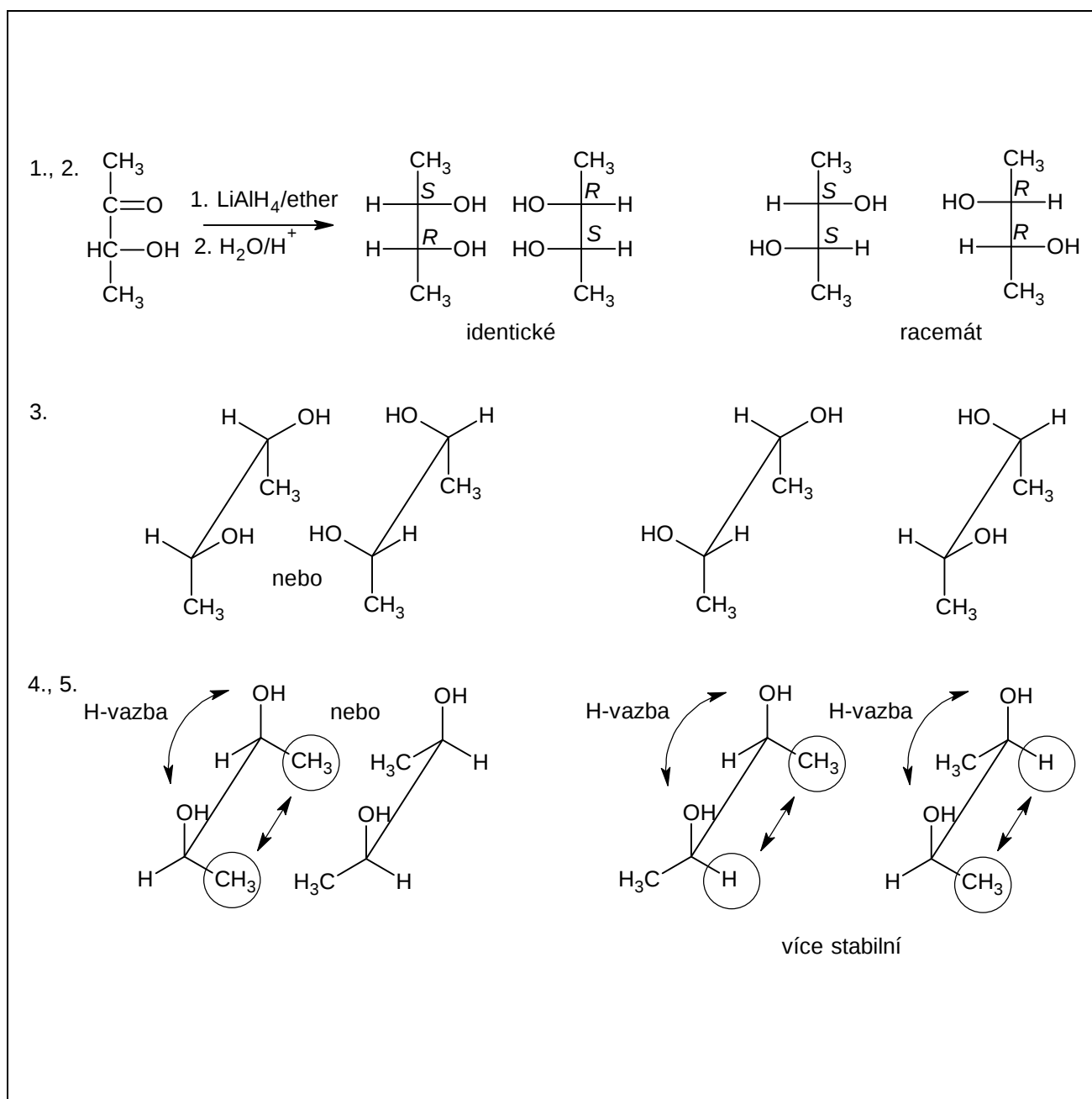


body celkem

16**Úloha 1 Stereochemie****10 bodů**

Redukcí racemického acetoinu (3-hydroxybutan-2-onu) nadbytkem tetrahydridohlinitanu lithného v etheru a následnou hydrolýzou vzniká směs stereoisomerních diolů.

1. Ve Fischerově projekci nakreslete vzorce všech neidentických produktů uvedené reakce,
2. na chirálních centrech vyznačte symboly *R* nebo *S* absolutní konfiguraci,
3. Fischerovy vzorce překreslete do perspektivní projekce,
4. z takto vytvořených konformerů odvoďte a nakreslete perspektivní vzorce nejstabilnějších konformerů; využijte přitom faktu, že dominantním stabilizujícím faktorem konformace je intramolekulární vodíková vazba,
5. porovnejte vzájemné prostorové uspořádání atomů a skupin nejstabilnějších konformerů u všech stereoisomerních diolů a určete, který (které) z nich budou stabilnější (k příslušnému vzorci připište více stabilní); svoji volbu zdůvodněte.



Za každý správný Fischerův vzorec podle otázky 1. 0,5 bodů, celkem 1,5 bodu,
 za každou správně určenou absolutní konfiguraci podle otázky 2. 0,5 bodů, celkem 3 body,
 za každý správný perspektivní vzorec podle otázky 3. 0,7 bodů, celkem 2,1 bodu,
 za každý správný perspektivní vzorec nejstabilnější konformace podle otázky 4. 1 bod, celkem 3 body,
 za zdůvodněné určení nejstabilnějšího konformeru podle otázky 5. 0,4 bodu,

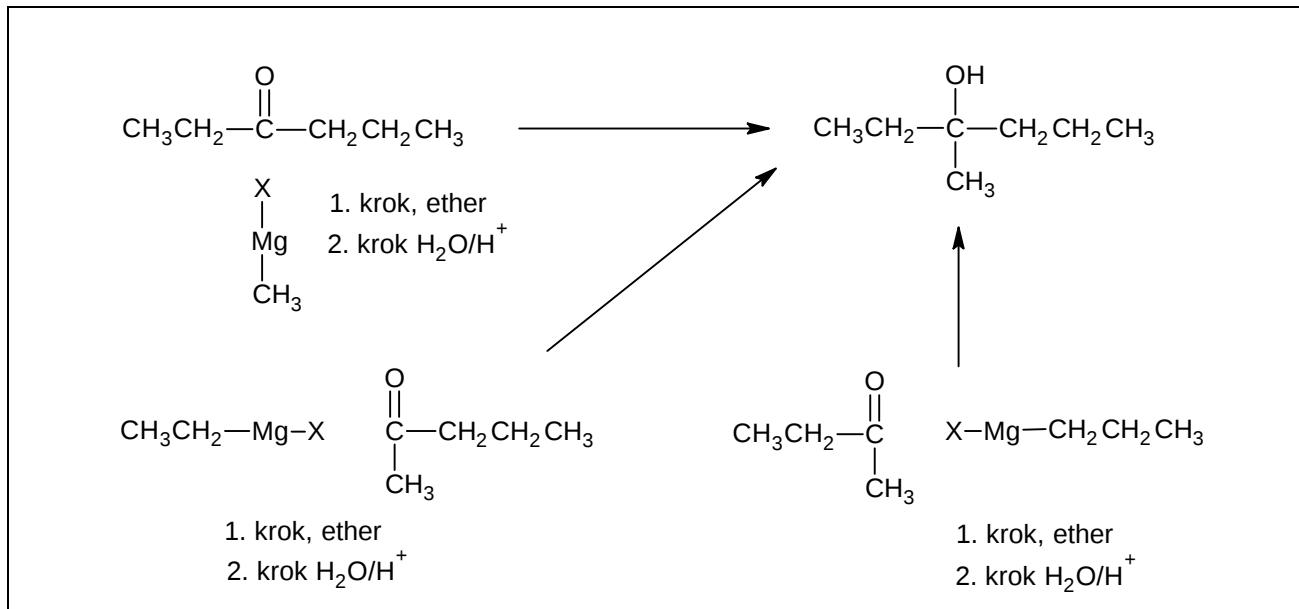
body

10

Úloha 2 Syntézy a výroby alkoholů

6 bodů

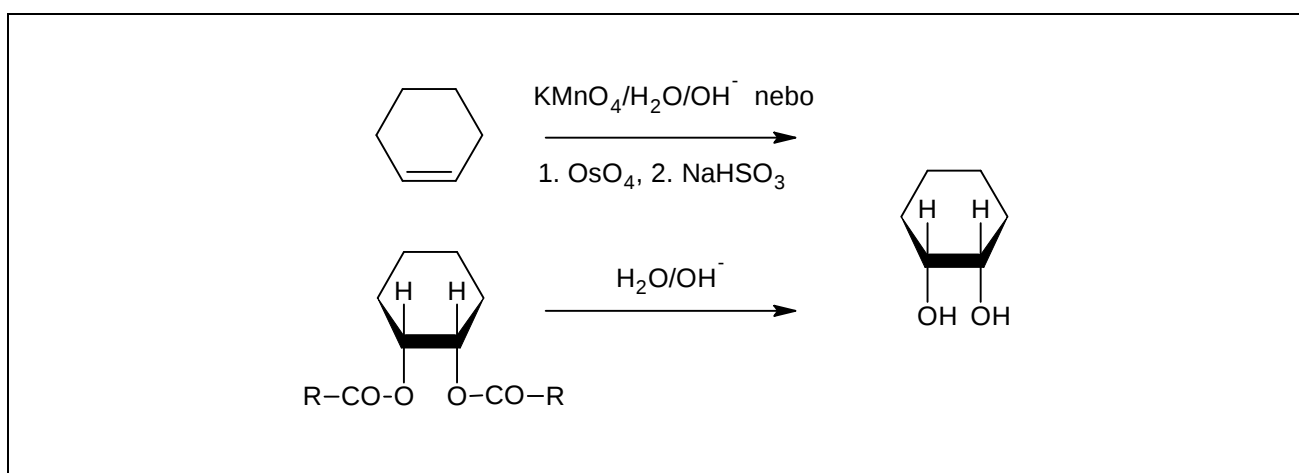
1. 3-Methylhexan-3-ol (jediná organická sloučenina jako produkt) lze syntetizovat z příslušné karbonylové sloučeniny a Grignardova činidla třemi způsoby. Chemickými rovnicemi popište alespoň jednu z možných syntéz; nezapomeňte uvést podmínky a činidla.



Za alespoň jednu správnou syntézu, včetně podmínek a činidel 2 body.

body
2

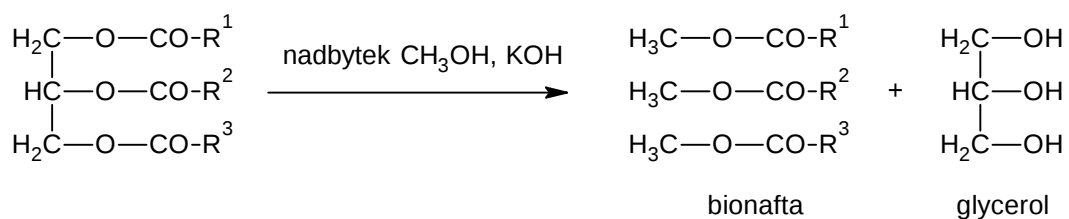
2. Navrhněte a chemickými rovnicemi popište syntézu čistého *cis*-cyklohexan-1,2-diolu (jediná organická sloučenina jako produkt) z libovolných výchozích sloučenin; nezapomeňte uvést podmínky a činidla.



Za alespoň jednu správnou syntézu, včetně podmínek a činidel 2 body.

body
2

3. Glycerol (propan-1,2,3-triol) je v současné době vedlejší produkt výroby jiného komerčně významného produktu, výchozí surovinou je přírodní materiál. Napište úplnou chemickou rovnici této reakce.



Za správnou chemickou rovnici, včetně podmínek, činidel a všech produktů 2 body.

body

2

Fyzikální chemie

16 bodů

Soutěžní číslo:

body celkem

16

Úloha 1 Dědictví

7 bodů

Hynek zdědil po strýci z Moravy pěkný vinný sklípek. Při důkladné obhlídce sklípku zjistil, že jedna zeď je falešná a ukrývá se za ní ještě jedna malá místnost. Na regálech ležely vyrovnané identické láhve. Podle etiket se jednalo o výborný *Chateau Latour*, ročník 1980. Hynkovi ale bylo jasné, že při prodeji by doložení stáří jen etiketou nemuselo stačit, přece jen by tomu nikdo nevěřil – *Chateau Latour*, 1980 a z Moravy? Proto se rozhodl, že jednu láhev obětuje pro datování pomocí izotopu olova. Izotop ^{210}Pb se v přírodě vyskytuje přirozeně a jeho poločas rozpadu je 22,3 let. Samotný rozpad se řídí kinetikou prvního řádu.

1. Napište rychlostní rovnici pro reakci s kinetikou prvního řádu v integrovaném tvaru a upravte ji tak, aby v ní vystupoval poločas rozpadu.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

Rychlostní rovnice:

$$[A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$$

Po úpravě:

$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-\frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot t}$$

Za každou rovnici po 0,5 bodu.

body

1

2. Určete stáří vína, pokud víte, že koncentrace izotopu ve víně je třetinová v porovnání s vínem ze sklizně 2015.

Stáří vína:

$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-\frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot t} = \frac{1}{3} \quad \text{a} \quad \tau_{1/2} = 22,3 \text{ let}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -\frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \cdot t$$

$$t = \frac{\ln \frac{[A]}{[A_0]}}{-\ln 2} \cdot \tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{1}{3}}{-\ln 2} \cdot 22,3 = 35,3 \text{ let}$$

Rok výroby vína:

$$2015 - 35,3 = 1979,7 \sim 1980$$

Za každý z požadovaných údajů po 1 bodu.

body

2

Na druhou stranu, pro samotnou analýzu stačilo zaslat pouhých 10 ml a zbývajíc část (0,69 l) proto mohl Hynek ochutnat. Alkohol se v těle odbourává kinetikou nultého řádu. Hynek vážil 80 kg a průměrný muž odbourává alkohol konstantní rychlostí 1 g na 10 kg tělesné váhy za hodinu. *Chateau Latour* obsahoval dle lihoměru 13 obj.% čistého alkoholu z celkového objemu roztoku, jehož hustota byla $\rho_{\text{vino}} = 0,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Hustota čistého alkoholu je $\rho_{\text{EtOH}} = 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zanedbejte dobu, po kterou Hynek víno pil.

3. Jak dlouho bude trvat, než Hynek nebude mít v krvi žádný alkohol?

Původní dávka alkoholu:

$$V_{\text{alkohol}} = \varphi_{\text{vino}} \cdot V_{\text{lahev}} = 0,13 \cdot 0,69 = 0,0897 \text{ l} = 89,7 \text{ ml}$$

$$m_{\text{alkohol}} = V_{\text{alkohol}} \cdot \rho_{\text{alkohol}} = 89,7 \cdot 0,79 = 70,9 \text{ g}$$

Čas na odbourání alkoholu:

Odbourání alkoholu se řídí kinetikou nultého řádu:

$$[A] = [A_0] - k \cdot t$$

Převedeno do hmotností pak můžeme rovnici upravit takto:

$$m_{\text{EtOH}}^{\text{čisto}} = 0 = m_{\text{alkohol}} - m_{\text{Hynek}} \cdot v \cdot t$$

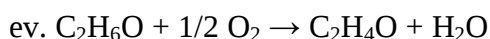
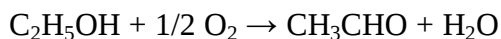
$$t = \frac{m_{\text{alkohol}} - m_{\text{EtOH}}^{\text{čisto}}}{m_{\text{Hynek}} \cdot v} = \frac{70,9 - 0}{80 \cdot 1/10} = 8,9 \text{ hod}$$

body

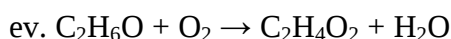
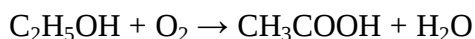
2

4. Odbourání alkoholu je oxidace. Zapište vyčíslenými chemickými rovnicemi tvorbu produktů oxidace alkoholu do 1. a 2. stupně.

1. stupeň:



2. stupeň:



Za každou z rovnic po 1 bodu.

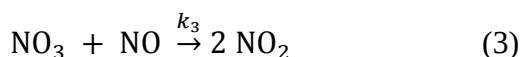
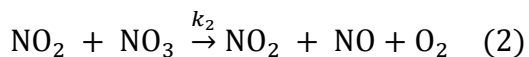
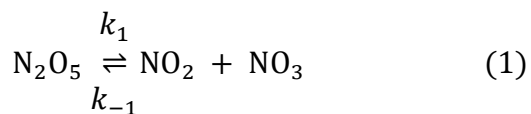
body

2

Úloha 2 Oxidy dusíku

9 bodů

Pro rozklad N_2O_5 na NO_2 a O_2 byl navržen trojstupňový mechanismus:



1. Určete molekularitů jednotlivých elementárních reakcí:

k_1 : monomolekulární; k_{-1} : bimolekulární; k_2 : bimolekulární; k_3 : bimolekulární

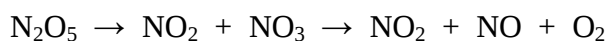
Po 0,25 bodu.

body

1

2. Sestavte souhrnnou rovnici rozkladu N_2O_5 a odhadněte z ní celkový řád reakce, za předpokladu, že by šlo o elementární reakci.

zkombinujeme (1) a (2):



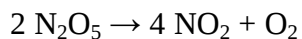
přidáme ještě jednu (1):



a zkombinujeme s (3)



a dojdeme k výsledku:



nebo se k němu můžeme jednoduše dostat vyčíslením rovnice přes oxidační čísla

řád reakce = 2

Celková rovnice 0,5 bodu, řád reakce 0,5 bodu.

body

1

3. Sestavte rychlostní rovnici pro rozklad N_2O_5 za předpokladu stacionárního stavu meziproduktů NO a NO_3 .

Podmínka pro stacionární stav meziproduktů:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_3][\text{NO}] = 0$$

$$[\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_3]}{k_3[\text{NO}_3]}[\text{NO}_2] = \frac{k_2}{k_3}[\text{NO}_2]$$

$$[\text{NO}] = \frac{k_2}{k_3}[\text{NO}_2]$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_3][\text{NO}] = 0$$

$$\begin{aligned} [\text{NO}_3] &= \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}]} = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2] + k_3 \frac{k_2}{k_3}[\text{NO}_2]} = \\ &= \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[\text{NO}_2]} \end{aligned}$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[\text{NO}_2]}$$

a následně můžeme přejít ke stanovení samotné rychlosti:

$$\begin{aligned} v &= - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{2 \cdot dt} = \frac{1}{2} (k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]) = \\ &= \frac{1}{2} \left(k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2] \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[\text{NO}_2]} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{k_1 k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)} + \frac{2k_1 k_2[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)} - \frac{k_{-1} k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)} \right) = \frac{k_1 k_2[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)} \end{aligned}$$

$$v = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{2 \cdot dt} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + 2k_2)} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Za každou rovnici v boxu 1 bod.

body

5

4. Určete celkový řád rovnice pro rozklad N_2O_5 podle navrženého mechanismu a porovnejte ho s řádem reakce dle bodu 2 (škrtněte špatnou odpověď).

řád reakce = 1

liši se / ~~neliši se~~

Po 0,5 bodu.

body

1

5. Který z následujících přístupů může poskytnout skutečný řád reakce rozkladu N_2O_5 (škrtněte špatnou/é odpověď/i)?

a) ~~experimentální studium počátečních rychlostí při různých teplotách~~

b) experimentální sledování závislosti poločasu reakce na koncentracích

c) ~~výpočet ze souhrnné rovnice dle stechiometrických koeficientů~~

d) ~~výpočet reakčního mechanismu pomocí kvantové mechaniky~~

Po 0,25 za pravdivost jednotlivých tvrzení.

body

1

Biochemie**12 bodů**

Soutěžní číslo:

body celkem

12

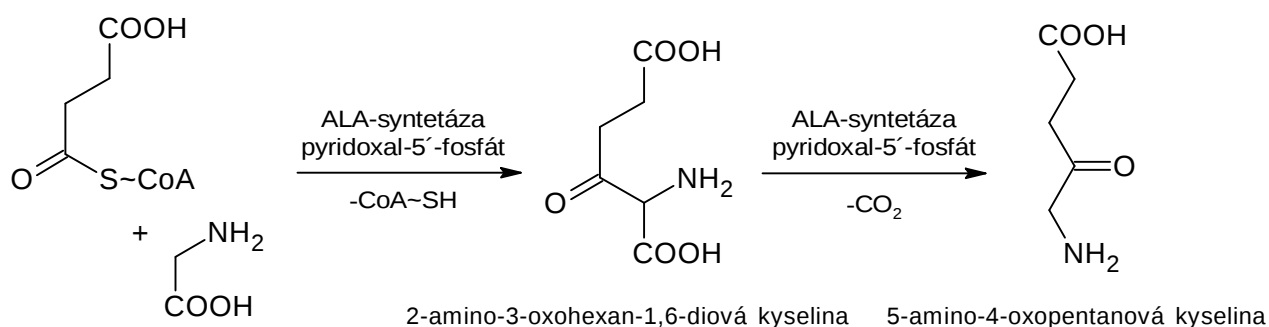
Úloha 1 Hem, hemoglobin, myoglobin**8 bodů**

Když se pánové Schulman a Richter roku 1957 rozhodli zkoumat vestavování glycinu a sukcinátu do hemu ptačích erytrocytů, zjistili, že při nedostatku vitamínu B₆ dochází ke sníženému využívání těchto substrátů, přestože vestavování δ-aminolevulové kyseliny do pyrrolového prekursoru zůstalo normální.



1. V kterém mezistupni je třeba pyridoxal-fosfát jako kofaktor reakce (uvažujte i intermediární produkt α-amino-β-ketoadipovou, resp. 2-amino-3-oxohexan-1,6-diovou kyselinu)?

Pánové Schulman a Richter roku 1957 přišli totiž na to, že při nedostatku vitamínu B₆ dochází ke snížené tvorbě δ-aminolevulové kyseliny, při jejím neporušeném vestavování do pyrrolového prekursoru. Zjistili, že pyridoxal-fosfát jako kofaktor reakce je nezbytný právě v prvních dvou stupních syntézy δ-aminolevulové kyseliny.



Správná odpověď – vitamin B₆ je třeba v prvních dvou krocích syntézy 2 body.

body

2

2. Jak dobře víte, probíhá vazba kyslíku na hemoglobin postupně a proto má vyjádření závislosti stupně nasycení hemoglobinu na parciálním tlaku kyslíku v krvi typický esovitý průběh. Vypočítejte, jaký je objem kyslíku, který je schopen se navázat na 1 g hemoglobinu při jeho 100% nasycení. Uvažujte pro výpočet $M_r(\text{Hb}) = 64\,000$ a normální podmínky ($V_m = 22,4\text{ dm}^3$).

Objem kyslíku za standardních podmínek: $V(\text{O}_2) = 4 \cdot 22,4 / 64000 = 1,4\text{ ml}$

Správný výpočet 1 bod.

body
1

3. Představte si, že si chcete ověřit předchozí případ experimentem a potřebujete zjistit, v jakém počtu červených krvinek je obsažen právě 1 g hemoglobinu. Zjistěte, jaký objem bude uvedený počet krvinek zaujímat, pokud víte, že objem erytrocytu je 85 fl a množství hemoglobinu v erytrocytu je přibližně 32 pg.

Počet erytrocytů: $1/32 \cdot 10^{-12} = 31,25 \cdot 10^9$ erytrocytů

Objem erytrocytů: $31,25 \cdot 10^9 \cdot 85 \cdot 10^{15} = 2,66\text{ ml}$

Za každý z výpočtů 1 bod.

body
2

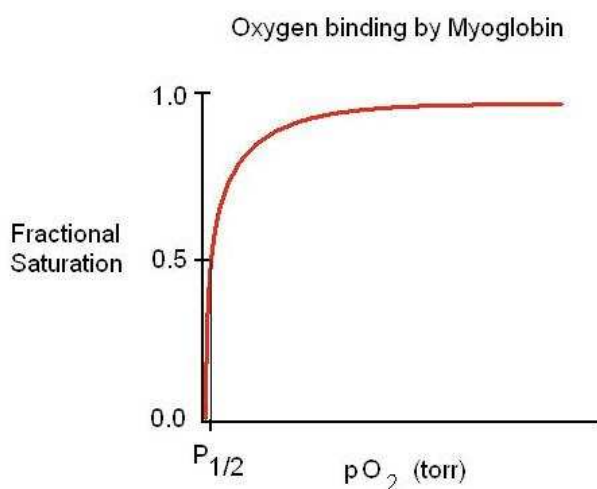
4. Působením manganistanu draselného na krev získáme derivát hemoglobinu, který vzniká např. při otravě nitrobenzenem, nebo u kojenců otravou vodou obsahující vysoký obsah dusičnanů (v těle se přeměňují na dusitany). Tento hemoglobinový derivát pozbývá svou schopnost přenášet kyslík a jeho vysoká koncentrace může vést až ke smrti. Jako první pomoc se podává nitrožilně roztok methylenové modři, která se po reakci s tímto hemoglobinem přeměňuje na svou bezbarvou leukoformu. Víte jak se tento hemoglobin nazývá?

Jde o methemoglobin.

body
1

5. Myoglobin obsažený ve svalovině srdce váže kyslík v poměru 1:1. Z toho co víte o vaznosti kyslíku na hemoglobin zkuste odvodit, jak bude vypadat disociační křivka myoglobinu. Disociační křivku kyslíku pro myoglobin nakreslete (nezapomeňte popsat osy grafu).

Myoglobin váže kyslík v poměru 1:1, disociační křivka má proto hyperbolický průběh, na rozdíl od esovitého průběhu hemoglobinové křivky.



Správně nakreslená křivka s popsányi osami 2 body.

body
2

Úloha 2 Fagocyty jdou do boje

4 body

1. Enzym NADPH-oxidáza je důležitý enzym ve fagocytujících buňkách, které mají čelit patogenní invazi do organismu. Katalyzuje reakci: $2 \text{O}_2 + \text{NADPH} \rightarrow 2 \text{O}_2^{\cdot -} + \text{NADP}^+ + \text{H}^+$. Zkuste přijít na to, jak se na nemocném projeví její nedostatek například u nemocného s chronickou granulomatózou, kdy jde o dědičnou poruchu způsobenou genetickou mutací právě některé z podjednotek genu pro NADPH-oxidázu? Co tito pacienti (resp. fagocyty) tak důležitého postrádají k obraně?



Nemocní s chronickou granulomatózou postrádají k obraně superoxidový radikál, který vytváří právě NADPH-oxidáza. Její nedostatek způsobuje u této dědičné poruchy, že nemocní trpí od narození opakovanými infekcemi.

Vysvětlení nedostatku superoxidového radikálu (možno uznat i peroxid vodíku) 1 bod.

Odpověď ve smyslu častějších infekcí, či závažnějších 1 bod.

body

2

2. Některé bakterie nejsou vůbec nevinné a jsou velmi dobře vybaveny různými enzymy. Například stafylokoky, gonokoky nebo meningokoky produkují enzym katalázu. Označují se pak jako „kataláza-pozitivní“. Pokud měl Pěť infekci kmenem kataláza pozitivního stafylokoka, jak tento kmen mohl ovlivnit funkci fagocytů? Bude mít infekce spíše mírný průběh, nebo naopak horší oproti infekci kataláza negativním kmenem? Svoje tvrzení se pokuste zdůvodnit.

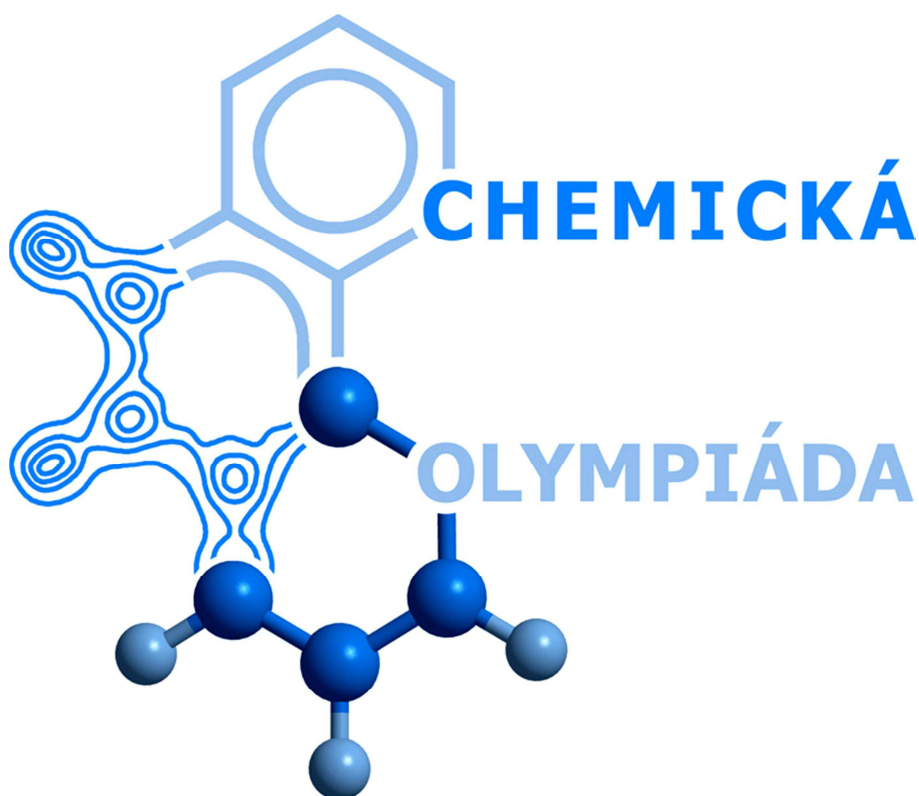
Fagocytující buňky využívají k likvidaci patogenů NADPH-oxidázu a superoxiddismutasu, která vytváří peroxid vodíku. Protože kataláza pozitivní bakterie jsou schopny rozkládat peroxid vodíku na vodu a kyslík a peroxid vodíku tak zneškodňovat, bude průběh infekce takovými bakteriemi komplikovanější.

Spojitosť s tvorbou peroxidu vodíku imunitními buňkami versus tvorba katalázy bakteriemi 1 bod.

Odpověď, že infekce budou spíše prudšího rázu 1 bod.

body

2



52. ročník
2015/2016

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

časová náročnost 120 min

ŘEŠENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI

PRAKTICKÁ ČÁST KRAJSKÉHO KOLA (40 BODŮ)

Úloha 1 Stanovení směsi silné a slabé kyseliny

40 bodů

Při titraci vícesytné kyseliny závisí průběh titrační křivky na rozdílu hodnot pK_A jednotlivých disociačních stupňů. Silná vícesytná kyselina, která je ve vodném roztoku úplně disociována, poskytne titrační křivku s jediným titračním skokem (jako silná jednosytná kyselina). Při dostatečném rozdílu hodnot pK_A jednotlivých stupňů vícesytného slabého protolytu (3 až 4 jednotky pK_A) se při titraci jednotlivé disociační stupně chovají jako samostatné kyseliny. Směs dvou různých kyselin dostatečně rozdílné síly lze titrovat podobně jako vícesytnou kyselinu s hodnotou ΔpK_A 3 až 4. Možnost titračního rozlišení dvou nebo více kyselin ve směsi však nezávisí nejen na rozdílu jejich pK_A , ale i na použitém rozpouštědle, přičemž v protofilnějším rozpouštědle než voda se snižuje rozdíl mezi slabou a silnou kyselinou. Souhrnně lze pro vizuální indikaci konce titrace formulovat pravidlo, že je-li na titrační křivce zřetelný skok v okolí bodu ekvivalence (ΔpH nejméně dvě jednotky) při přílivu 1 až 2 kapek titračního činidla, je vizuální indikace vhodná.

Pomůcky a chemikálie:

- 3 ks titrační baňka 250 ml
- byreta 25 ml + malá nálevka
- nedělené pipety 10 a 5 ml + pipetovací nástavec (popř. pipetovací balonek)
- kádinky 50 a 250 ml
- stříčka s destilovanou vodou
- odměrný roztok NaOH ($c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, přesnou koncentrací sdělí organizátoři)
- indikátor methyloranž
- indikátor fenolftalein
- vzorek směsi HCl a CH_3COOH v odměrné baňce 100 ml
- ochranné brýle a rukavice

Pracovní postup

Stanovovaný vzorek v odměrné baňce o objemu 100 ml doplňte destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchejte.

1. Postup titrace metodou A

Do titrační baňky odpipetujte 10,00 ml vzorku, přidejte několik kapek (cca 3–4) indikátoru methyloranže a zřeďte cca 50 ml dest. vody. Titrujte odměrným roztokem NaOH o koncentraci $\approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (přesná koncentrace bude udána organizátory) z červeného do cibulově žlutého zbarvení. Stanovení proveďte dle potřeby minimálně třikrát a uveďte průměrnou spotřebu odměrného roztoku NaOH.

2. Postup titrace metodou B

Do titrační baňky odpipetujte 5,00 ml vzorku, přidejte několik kapek indikátoru fenolftaleinu a zřeďte cca 50 ml dest. vody. Titrujte odměrným roztokem NaOH o koncentraci $\approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (přesná koncentrace bude udána organizátory) do prvního růžového zbarvení. Stanovení proveďte dle potřeby minimálně třikrát a uveďte průměrnou spotřebu odměrného roztoku NaOH.

Otázky a úkoly

Proveďte výpočty a zodpovězte otázky podle pokynů v pracovním listu.

PRACOVNÍ LIST

Vaše odpovědi a výsledky zapisujte do předtištěných rámečků – jen tyto výsledky budou hodnoceny!

Soutěžní číslo:

body celkem

40

1. Spotřeby titrace metodou A

Titrace číslo	1	2	3	4	Přijatá hodnota
Spotřeba NaOH [ml]					

Za spotřebu max. 10 bodů.

body

10

2. Spotřeby titrace metodou B

Titrace číslo	1	2	3	4	Přijatá hodnota
Spotřeba NaOH [ml]					

Za spotřebu max. 10 bodů.

body

10

Bodové hodnocení je stejné pro obě metody titrace. Při hodnocení je třeba brát v úvahu pouze přijatou spotřebu odměrného roztoku NaOH, a to dle následující tabulky:

Průměrná odchylka	Počet bodů
0,0 – 0,3 ml	10
0,3 ml – 1,3 ml	$10 \times (1,3 - \text{odchylka})$
$\geq 1,3$ ml	0

Odchylka se udává v absolutní hodnotě (v ml) od hodnoty experimentálně zjištěné organizátory, body se uvádí s přesností na 0,5 bodu.

Otázky a úkoly

1. Vypočítejte hmotnost kyseliny octové v předložené 100 ml odměrné baňce. Výsledek uveďte v $\text{mg} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ s přesností na 0,1 mg. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Při titraci metodou A byl použit indikátor methyloranž, jehož funkční oblast leží v rozmezí pH 3,1–4,4, což odpovídá indikaci bodu ekvivalence odpovídající silné kyselině, tedy HCl (spotřeba V_1). Při metodě B byl použit fenolftalein, jehož funkční oblast je při pH 8,2–10,0. Při jeho použití odpovídá nalezený bod ekvivalence titraci směsi obou kyselin (spotřeba V_2). Pro samotnou kyselinu octovou je tedy třeba použít rozdíl obou spotřeb, avšak s přihlédnutím na různá množství vzorku použité pro stanovení (výsledná spotřeba V_3). Platí tedy:

$$V_3 = 2 \cdot V_2 - V_1$$

Vzhledem ke stechiometrii reakce (1:1) pak lze psát pro výpočet hmotnosti CH_3COOH vztah:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_3 \cdot 60,05 \cdot 10$$

kde $c(\text{NaOH})$ je přesná koncentrace odměrného roztoku NaOH a faktor 10 udává poměr mezi celkovým objemem vzorku (100 ml) a objemem vzorku použitým pro jednu titraci (10 ml).

Při dosazení spotřeby v litrech (dm^3) je třeba výsledek ještě přepočítat z g na mg.

Pozn.: Analogicky lze použít i alternativní způsob, kdy platí rovnice:

$$V'_3 = V_2 - \frac{V_1}{2}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V'_3 \cdot 60,05 \cdot 20$$

kde faktor 20 představuje poměr mezi celkovým objemem vzorku (100 ml) a objemem vzorku použitým pro jednu titraci (v tomto případě to je 5 ml). Oba způsoby výpočtu pak musí vést ke stejnému výsledku.

Za správný postup výpočtu 6 bodů.

body
6

2. Vypočítejte hmotnost kyseliny chlorovodíkové v předložené 100 ml odměrné baňce. Výsledek uveďte v $\text{mg} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ s přesností na 0,1 mg. $M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Z výše uvedeného výpočtu plyne, že objem V_1 tedy odpovídá titraci silnější kyseliny, tedy HCl. Pro výpočet jejího obsahu ve vzorku lze opět vzhledem ke stechiometrii reakce 1:1 psát vztah:

$$m(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_1 \cdot 36,46 \cdot 10$$

Při dosazení spotřeby v litrech (dm^3) je třeba výsledek ještě přepočítat z g na mg.

Výsledek pak vyjde v jednotkách $\text{mg} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$.

Za správný postup výpočtu 4 body.

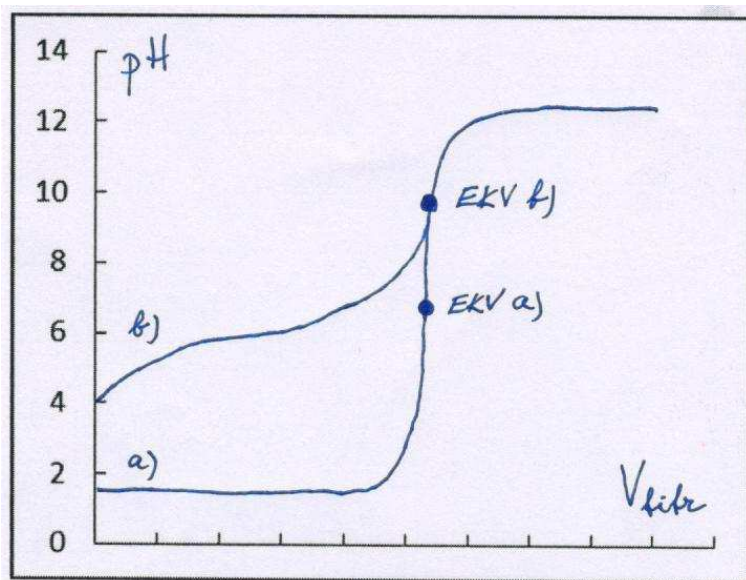
body
4

3. Do předkreslených grafů zakreslete průběh titračních křivek včetně popisu os a vyznačení příslušných bodů ekvivalence pro alkalimetrickou titraci (titračním činidlem je silný hydroxid):

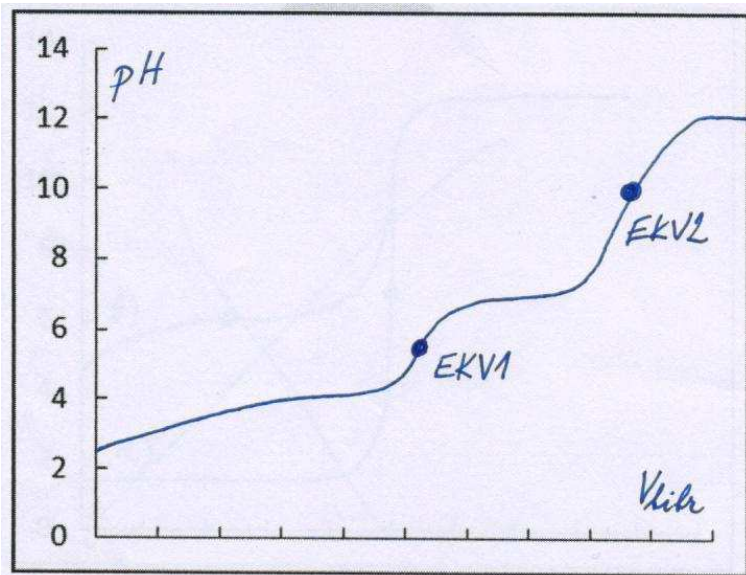
a) silné kyseliny

b) slabé kyseliny

(obě křivky označené a) a b) zakreslete do jednoho grafu)



c) směsi silné a slabé jednosytné kyseliny (jedna křivka)



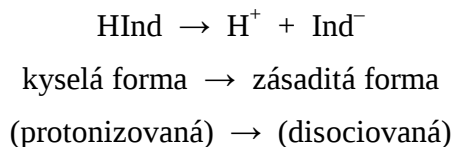
Při hodnocení bodů a) a b) je třeba zohlednit rozdíly v levé části daného grafu, kdy křivka silné kyseliny začíná u nízkých hodnot pH, zatímco v případě slabé kyseliny je to u hodnot pH blíže k neutrální oblasti (musí být z obrázků patrný rozdíl. Za správný obrázek k jednotlivým úkolům a), b) a c) po 2 bodech.

body

6

4. Co je to acidobazický indikátor?

V případě acidobazických indikátorů jde většinou o slabé kyseliny nebo zásady, jejichž disociovaná a nedisociovaná forma mají rozdílná zbarvení. Např. červeně zbarvená slabá kyselina HInd přechází odštěpením protonu ve svoji žlutě zbarvenou konjugovanou zásadu Ind⁻:



Za správnou odpověď 2 body.

body
2

5. Napište vztah sloužící pro výpočet (resp. odhad) tzv. funkční oblasti indikátoru (oblasti barevné přeměny).

Pozn.: Tento vztah vychází z předpokladu, že lidské oko postřehne počátek barevné změny roztoku (např. z červené na žlutou), když je množství vzniklé žluté formy asi desetinové ve srovnání s přítomnou červenou formou indikátoru, a konec barevné přeměny, když je množství žluté formy asi desetinásobné oproti množství červené formy.

Uvažovanému indikátoru přísluší rovnovážná disociační konstanta vyjadřující rovnováhu obou barevných forem:

$$K_A(\text{HInd}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Záporný dekadický logaritmus této disociační konstanty je označován jako indikátorový exponent:

$$\text{p}K_A(\text{HInd}) = \text{pH} + \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Z uvedeného výrazu je zřejmé, že změna pH roztoku vyvolá změnu poměru rovnovážných koncentrací [HInd] / [Ind⁻] a tím i změnu zbarvení roztoku. Člověk postřehne počátek barevné změny roztoku, např. z červené ve žlutou, při vzniku přibližně 10 % žluté složky vedle 90 % původní červené složky a konec barevné přeměny při převedení 90 % původně červené složky ve žlutou. Dosazením těchto poměrů do indikátorového exponentu a zaokrouhlením lze získat výraz pro tzv. funkční oblast indikátoru (oblast barevné přeměny):

$$\text{pH} = \text{p}K_A(\text{HInd}) \pm 1$$

Za správnou odpověď 2 body.

body
2

TUTO STRÁNKU SI UTRHNI A PŘEČTI!



Milí účastníci krajského kola ChO!

O prázdninách (konkrétně **2. – 16. 7. 2016**) se bude opět konat tradiční a populární **soustředění mladých chemiků a biologů**. Vzhledem k tomu, že od posledních ročníků nastaly některé organizační změny, rádi bychom vás o nich informovali.

- **CO JDE?**

Soustředění se konají dvě – **Běstvina** pro starší a **Běstvinka** pro mladší. Motivací bylo umožnit už mladším chemikům z kategorie D účast na letním odborném soustředění. Ale protože by se na tradiční Běstvinu už nevešli, tak vzniklo nové soustředění Běstvinka. Tím došlo také ke změně složení a počtu účastníků. Kapacita Běstviny je **80 chemiků z kategorií A (E), B a C** (+ 40 biologů kategorií A a B), kapacita Běstvinky je **40 chemiků z kategorie D** (+ 80 biologů kategorií C a D).

- **CO TO ZNAMENÁ?**

Znamená to hlavně to, že na Běstvinu může jet dohromady víc chemiků. Pro **kategorie A a E** se toho organizačně příliš nemění, podmínkou je pouze účast v krajském kole ChO a přihlášení se na Běstvinu na stránkách www.chemicka-olympiada.cz do **8. 2. 2016**.

- **JAK PROBÍHÁ VÝBĚR?**

Výběr na Běstvinu je založen výhradně **na výsledcích v krajském kole ChO**. Nezohledňuje se pouze celkový bodový zisk, ale přihlíží se i k dílčím výsledkům v teoretické a praktické části. Z kategorií A a E mají garantovanou účast pouze **vítězové v kategorii A**. Znamená to, že s účastí mohou počítat bez ohledu na bodový zisk, tedy pokud se včas přihlásí (po přihlašovacím termínu garantování účasti zaniká). Vítězové ale zdaleka nenaplní kapacitu oddílu, takže se vybírají další účastníci, a to podle bodových zisků. Pokud chceš na Běstvinu jet, **určitě stojí za to se přihlásit**, protože nikdo dopředu neví, kolik zájemců a s jakými bodovými zisky se přihlásí z ostatních krajů. V posledních letech se Běstviny v kategorii A (E) účastnilo **80–90 % přihlášených zájemců!** Výběr účastníků a náhradníků (skoro vždycky se stane, že někdo odřekne nebo onemocní) v kategorii A (E) bude zveřejněn **do 29. 2. 2016**, abyste si mohli včas naplánovat prázdniny.

Další informace o Běstvině najdete na www.bestvina.cz, a pokud máte jakýkoliv dotaz týkající se organizace nebo výběru – napište (zuzana.kotkova@vscht.cz).

Držíme palce při řešení úloh Chemické olympiády a těšíme se na viděnou na Národním kole a na Běstvině!

Organizační tým Běstvina 2016