



54. ročník

2017/2018

KRAJSKÉ KOLO

kategorie A

ZADÁNÍ TEORETICKÉ ČÁSTI (60 BODŮ)

časová náročnost: 120 minut

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Pavouk

9 bodů

Vzorek kovu **A** o hmotnosti 0,072 g byl vhozen do vody. Bouřlivou (ne však výbušnou) **reakcí 1** vznikla sloučenina **B** a plyn **C**. Roztok látky **B** je bazický a k jeho neutralizaci (titrací) bylo potřeba 20,5 ml HCl o koncentraci 0,505 mol·dm⁻³. Látka **B** reaguje s nadbytkem peroxidu vodíku (který se při reakci chová jako kyselina) za vzniku sloučeniny **D** (**reakce 2**), která při zahřívání podléhá reakci:



Vznikající sloučenina **E** se používá zejména ve vesmírném průmyslu k vychytávání oxidu uhličitého, protože **reakcí 3** s ním vzniká i plyn **F**.

Rozžhavený kov **A** reaguje s dusíkem za vzniku rudofialového produktu **G** (**reakce 4**). Sloučenina **G** byla hydrolyzována vodou za vzniku látky **B** a uvolnění plynu **H** (**reakce 5**). Plyn **H** byl následně zaváděn do vodného roztoku Lugolova činidla (roztok jodu a jodidu draselného, tj. trijodidu draselného). Z roztoku se vysrážela tmavá pevná látka **I** (**reakce 6**), která je po usušení třaskavá. Její opatrně provedená elementární analýza odhalila složení 0,73 % H, 6,80 % N a 92,46 % I.

1) Určete látky A–H (napište jejich názvy i vzorce).

Určení kovu **A**:Kov **A** (název; vzorec):Látka **B** (název; vzorec):Látka **C** (název; vzorec):Látka **D** (název; vzorec):Látka **E** (název; vzorec):Látka **F** (název; vzorec):Látka **G** (název; vzorec):Látka **H** (název; vzorec):**body:**

2) Určete sumární vzorec látky I. Určete její molekulový vzorec. Jaký je název této sloučeniny?

Určení sumárního vzorce:

Molekulový vzorec:

Název sloučeniny:

body:

3) Napište vyčíslené rovnice reakcí 1-6.

Rovnice 1:

Rovnice 2:

Rovnice 3:

Rovnice 4:

Rovnice 5:

Rovnice 6:

body:

Úloha 2 Vodní plyn**3 body**

Výroba vodního plynu byla jedna z nejdůležitějších a nejméně nákladných cest vedoucích k zisku elementárního vodíku důležitého pro další syntézy. Při jeho výrobě je vodní pára prohnána skrz vrstvu rozžhaveného koksu za vzniku směsi vodíku s oxidem uhelnatým. Ten pak při následné reakci s vodní parou za vysoké teploty poskytuje vodík a oxid uhličitý, který lze ze směsi snadno odstranit. Výsledný vodní plyn je tak nestechiometrickou směsí vodíku a oxidu uhelnatého – obsah oxidu uhelnatého dosti záleží na účinnosti druhé reakce.

Vzorek vodního plynu o objemu 1,000 dm³ (při teplotě 25 °C a tlaku 98500 Pa) byl řízeně spálen při postupném smíšení s 1,000 dm³ kyslíku (měřeno za stejných podmínek). Ze směsi produktů byla ochlazením zkondenzována voda a zbylá směs plynů po reakci zaujímala za dané teploty a tlaku (25 °C, 98500 Pa) objem 0,731 dm³.

- 1) Určete poměr látkových množství H₂ a CO ve výchozím vodním plynu. Při řešení předpokládejte ideální chování všech zúčastněných plynů.**

Výpočet:

Molární poměr:

body:

Úloha 3 Molekulové diagramy: dikyslík**4 body**

V minulé úloze jste počítali spotřebu dikyslíku při spálení vodního plynu.

- 1) **Zakreslete MO molekuly O_2 . Obsadte je elektrony, запиšte symboly popisující symetrii překryvů a protivazebný charakter orbitalu označte hvězdičkou.**

Diagram MO:

body:

- 2) **Nalezněte a opravte případné nepravdivosti v následujících tvrzeních, či označte, zda se jedná o tvrzení pravdivé:**

- a) Základní stav molekuly dikyslíku (tripletový kyslík) má biradikální charakter, což je v rozporu s Hundovými pravidly, a má tedy vyšší energii, než pokud by měl elektrony spárované (singletový dikyslík).

body:

- a) Singletový dikyslík je výrazně více reaktivní než dikyslík tripletový.

body:

- b) Singletový a tripletový dikyslík od sebe nelze oddělit pomocí magnetického pole, protože singletový dikyslík je takovým polem odpuzován, stejně tak jako tripletový kyslík.

body:

c) Peroxidový anion má všechny elektrony spárovány. Je tedy paramagnetický a je magnetickým polem přitahován.

body:

3) Pohledem na sestavený diagram určete pořadí, ve kterém bude klesat vazebná délka v následujících částicích: kation dioxygenylový(1+), dikyslík, peroxidový anion, superoxidový anion.

Pořadí:

body:

ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Friedel s Craftsem

5 bodů

Friedelova-Craftsova alkylace a acylace se používají pro zavedení uhlíkatého skeletu na aromatické jádro. Jako katalyzátor těchto reakcí slouží látky, které souhrnně označujeme jako Lewisovy kyseliny.

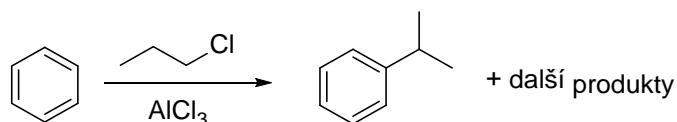
1) Jaká základní vlastnost definuje Lewisovu kyselinu?

Odpověď:

body:

Friedelovou-Craftsovou alkylací můžeme připravit řadu substituovaných aromatických jader. Selektivita reakce však není příliš veliká, obvykle dochází ke vzniku směsi více produktů. Například při reakci benzenu s propylchloridem v přítomnosti Lewisovy kyseliny vzniká mimo jiné isopropylbenzen.

2) Napište, proč dochází ke vzniku tohoto produktu. Jaké mohou vznikat další produkty? Uveďte strukturu alespoň dvou dalších.

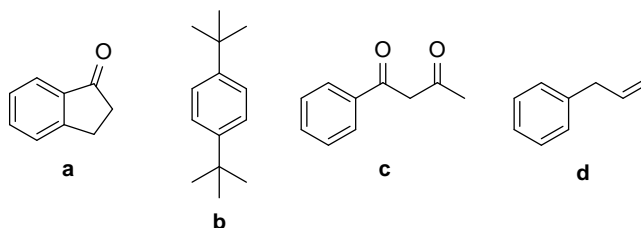


Zdůvodnění:

Struktury dalších produktů reakce:

body:

3) Z jakých výchozích látek (aromát, alkylační či acylační činidlo, reakční podmínky) připravíte Fridelovou-Craftsovou alkylací či acylací následující produkty?



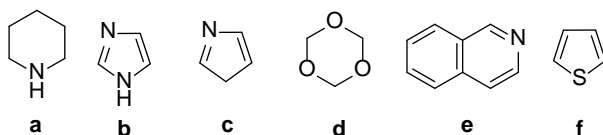
a)	
b)	
c)	
d)	
body:	

Úloha 2 Aromatické heterocykly

6 bodů

Aromatické heterocyklické sloučeniny patří mezi velmi významnou skupinu látek. Jsou součástí nukleových kyselin, vyskytují se v mnoha přírodních látkách a nacházejí uplatnění jako léčiva či barviva.

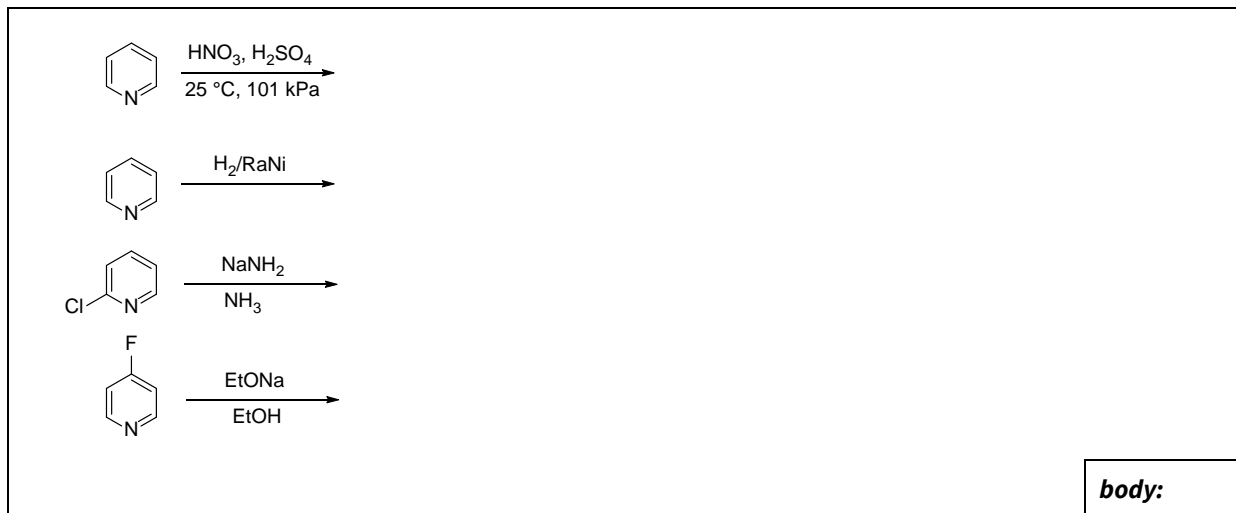
1) Určete u každého heterocyklu, jestli je aromatický, nebo není.



Aromatické jsou sloučeniny (uvedte jen písmena):	
Aromatické nejsou sloučeniny (uvedte jen písmena):	body:

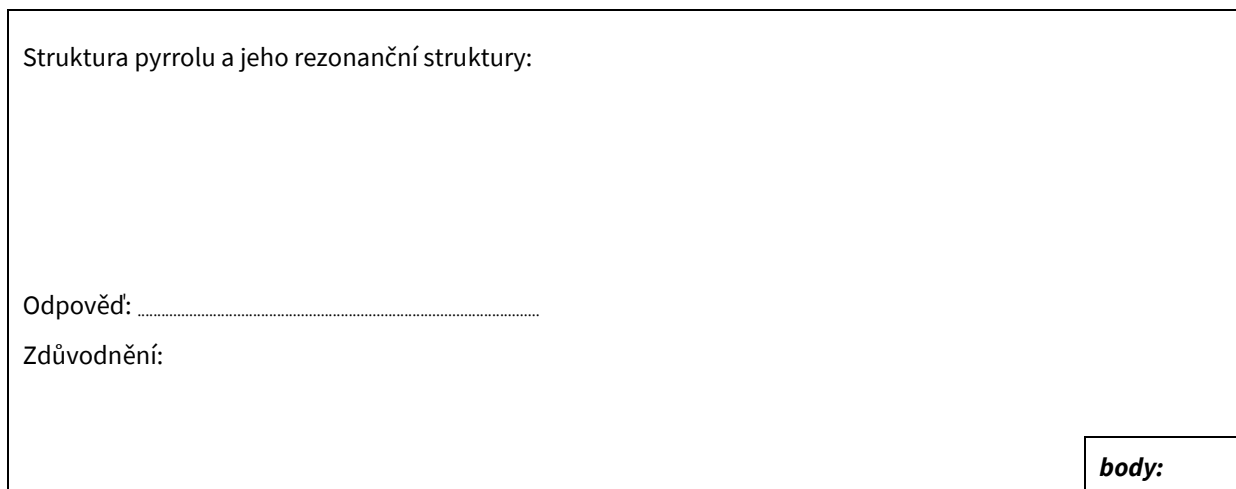
Pyridin, C_5H_5N , je šestičlenný aromatický heterocyklus s jedním atomem dusíku. Jedná se o bezbarvou kapalinu s nepříjemným zápachem. Dusík v cyklu vykazuje bazické vlastnosti a zároveň přítomnost elektronegativního atomu deaktivuje jádro, čímž se snižuje reaktivita vůči elektrofilní aromatické substituci, ale naopak usnadňuje nukleofilní aromatická substituce.

2) Napište produkty následujících reakcí.

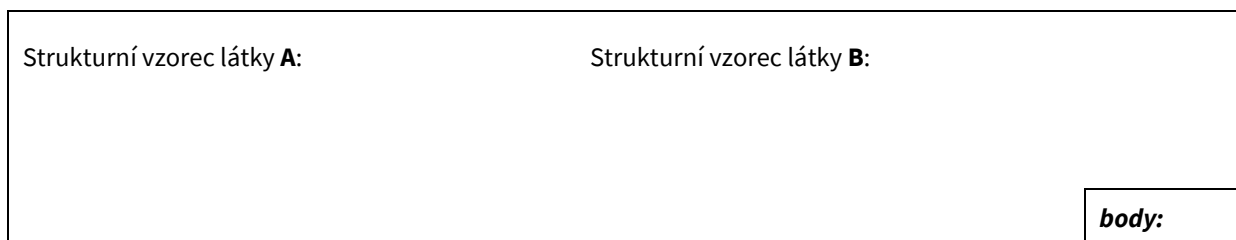
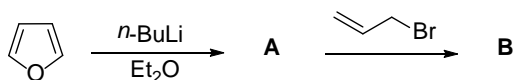


Naproti tomu pětičlenné heterocykly podléhají elektrofilní substituci snadněji než benzen a reakce se často provádějí při nižších teplotách.

3) Nakreslete strukturu pyrrolu (C_4H_5N) a jeho další čtyři rezonanční struktury. Je pyrrol silnější nebo slabší bázi než pyridin? Odpověď zdůvodněte.



4) Doplňte následující sekvenci reakcí.

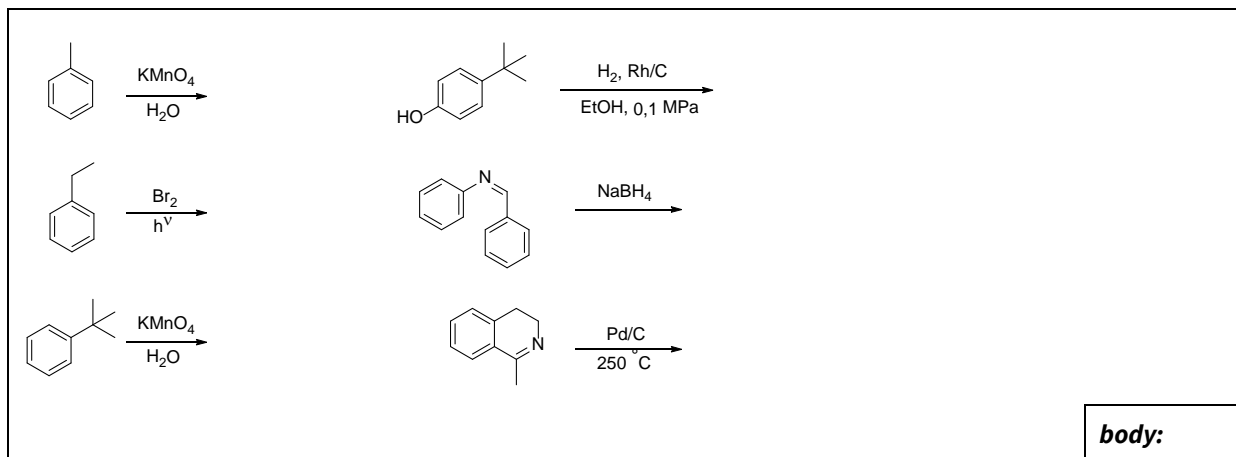


Úloha 3 Zoxidovat, zredukovat!

5 bodů

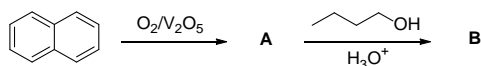
Benzenové jádro je díky konjugovanému systému neobyčejně stabilní, neprobíhají na něm téměř žádné reakce typické pro alkeny. Kupříkladu benzen za normálních podmínek nereaguje s běžnými oxidačními ani redukčními činidly. Pokud je na benzenu přítomná oxidovatelná skupina, lze použít běžná oxidační činidla, aniž by se s jádrem cokoliv stalo. Jestliže chceme z nějakého důvodu narušit benzenové jádro, je třeba mít tvrdší reakční podmínky či účinnější katalyzátor.

1) Doplňte produkty následujících reakcí.



Kondenzované aromáty podléhají oxidacím snadněji, ostatně i na to jsme se vás ptali ve školním kole. Parciální oxidací naftalenu vzniká derivát karboxylové kyseliny, který po reakci s *n*-butanolem poskytuje sloučeninu, která byla dříve hojně používaná jako změkčovadlo plastů, kvůli její toxicitě se ovšem zakázalo její používání v předmětech, které přijdou do styku s potravinami.

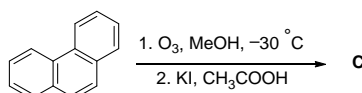
2) Doplňte následující schéma a pojmenujte látky A a B.



Strukturní vzorec látky A :	Strukturní vzorec látky B :
Název látky A :	Název látky B :
.....
body:	

Aromáty s větším počtem kondenzovaných cyklů všeobecně nemají tak silně aromatický charakter, na některých místech mohou podléhat reakcím typickým pro nenasycené uhlovodíky. Fenanthren podobně jako alkeny podstupuje ozonólýzu za vzniku symetrické sloučeniny se dvěma karboxylovými skupinami.

3) Doplňte následující schéma.



Struktura látky C :	
body:	

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Relativní zlomky

3 body

Kromě běžných hmotnostních zlomků jsou ve výpočtech pro průmyslovou praxi často používanou formou vyjádření složení směsí i tzv. relativní zlomky. Relativní zlomek vyjadřuje podíl množství látky, pro niž tento zlomek počítáme a množství ostatních látek ve směsi. Mějme směs tvořenou 28 g látky **A** a 47 g látky **B**.

1) Vypočítejte (běžný) hmotnostní zlomek látky **A** ve směsi a označte jej w_A .

Výpočet:

Hmotnostní zlomek: %

body:

2) Vypočítejte relativní hmotnostní zlomek látky **A** ve směsi a označte jej W_A .

Výpočet:

Relativní hmotnostní zlomek:

body:

3) Uvedte obecný vzorec pro přepočítání hmotnostního zlomku látky **A** na relativní hmotnostní zlomek látky **A** ve dvousložkové směsi. (Dodržte značení z bodů 1 a 2.)

Vzorec:

body:

4) Uvedte rozmezí hodnot, kterých může relativní zlomek nabývat.

Rozmezí hodnot:	body:
-----------------------	--------------

5) Vyberte všechna správná tvrzení:

- a) Relativní zlomek je vždy větší nebo roven běžnému zlomku pro určitou směs.
- b) Relativní zlomek je vždy menší nebo roven běžnému zlomku pro určitou směs.
- c) Pro plynné ideální směsi přechází relativní zlomek v běžný.
- d) Abychom znali úplné složení n složkové směsi musíme znát $(n - 1)$ relativních zlomků.
- e) Ze znalosti n relativních hmotnostních zlomků v n složkové směsi můžeme vypočítat hmotnost směsi.

Správná tvrzení (uvedte pouze písmena):	body:
---	--------------

Úloha 2 *Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure Synthese* 8 bodů

V článku publikovaném pod tímto názvem roku 1885 Rudolf Wilhelm Schmitt podrobně rozebírá podmínky Kolbeho syntézy kyseliny salicylové z fenolu. Jak víte z domácího kola, jde o reakci zásadního významu pro syntézu kyseliny acetylsalicylové, běžně prodávané pod názvem Aspirin®.

V závěru článku se můžeme dočíst, že reakce byla provedena tak, že do autoklávu s 199 g fenolátu sodného bylo vloženo ekvimolární množství pevného oxidu uhličitého. Autokláv byl uzavřen a zahříván na teplotu 125 °C po dobu několika hodin. Po proběhnutí reakce byla reakční směs okyselená a bylo získáno 228 g kyseliny salicylové.

$M(\text{fenolát sodný}) = 116,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{kyselina salicylová}) = 138,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{oxid uhličitý}) = 44,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1) Vypočítejte rozsah reakce.

Výpočet:	
Rozsah reakce:	body:

Množství chemikálií bylo voleno tak, aby tlak v autoklávu na začátku reakce byl 100 atm.

- 2) **Jaký byl vnitřní průměr kulové nádoby, ve které byl prováděn experiment? Uvažujte, že v reakční nádobě byl při reakci jediný plyn – oxid uhličitý.**

Výpočet:

Vnitřní průměr kulové nádoby: m

body:

Můžeme si dovolit předpokládat, že reakce po několika hodinách při teplotě 125 °C dospěla do termodynamické rovnováhy.

- 3) **Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce fenolátu sodného s oxidem uhličitým za vzniku salicylátu sodného při této teplotě.**

(Pro zjednodušení uvažujte, že pevné látky přítomné v reaktoru se nemísí. Předpokládejte dále, že následující krok, kterým je okyselení za vzniku kyseliny salicylové, proběhl kvantitativně.)

Výpočet:

Rovnovážná konstanta reakce:

body:

- 4) Vypočítejte reakční Gibbsovu energii pro situaci krátce po rozběhnutí reakce, kdy tlak oxidu uhličitého v autoklávu poklesl na 99 atm a teplota je již 125 °C.

Pokud jste nevyočítali bod 3), použijte $K = 1$.

Výpočet:

Reakční Gibbsova energie:

body:

Úloha 3 Ekonomika provozu

5 bodů

V domácím kole jste se seznámili s uspořádáním zařízení pro výrobu technické kyseliny salicylové, jehož pořizovací cena je typicky 350 000 amerických dolarů (údaj pochází z článku vydaného v roce, kdy byly vypuštěny družice Sputnik a Sputnik 2, Nobelovu cenu za literaturu získal Albert Camus a československým prezidentem se stal Antonín Novotný).

Tentokrát se na Kolbeho-Schmittovu reakci podíváme podruhé, s přihlédnutím k jejímu hospodářskému významu.

Surovina	Cena (USD·kg ⁻¹)	M (g·mol ⁻¹)
fenolát sodný	0,36	116,1
oxid uhličitý	0,09	44,0
koncentrovaná kyselina chlorovodíková	0,02*	36,5

* vztaženo na hmotnost čisté kyseliny

- 1) Vypočítejte cenu surovin potřebných pro výrobu 1 kg kyseliny salicylové (molární hmotnost 138,1 g·mol⁻¹). Uvažujte použití CO₂ v 30% nadbytku a kvantitativní průběh srážecí reakce.

Výpočet:

Cena surovin:

body:



Zdroj:
<http://chestofbooks.com/science/chemistry/>

Kromě materiálu tvoří významnou součást výrobních nákladů mzdy pracovníků v celkové výši 120 USD za každý den, kdy je linka v provozu, dále je třeba počítat s ročními náklady na údržbu zařízení a výměnu jeho opotřebovaných součástí ve výši 15 % celkové počáteční investice.

- 2) **Vypočtete celkové náklady na výrobu jedné tuny kyseliny salicylové, víte-li, že roční produkce činí 450 tun a linka je v provozu 250 dnů v roce. Nemáte-li výsledek otázky č. 1, uvažujte náklady na suroviny pro výrobu 1 kg kyseliny salicylové ve výši 70 centů.**

Výpočet:

Celkové náklady:

body:

- 3) **Vypočtete ziskovost výroby jako podíl částky, která zůstane výrobcí po odečtení výrobních nákladů, a prodejní ceny. Technická kyselina salicylová je dodávána odběrateli ve 150librových barelech po 80 USD (1 lb = 0,45 kg).**

Výpočet:

Ziskovost:

body:

- 4) **Určete, z jakého roku pochází zmíněný článek.**

Rok vydání článku:

body:

BIOCHEMIE

12 BODŮ

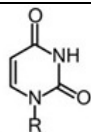
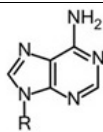
Úloha 1 **Struktura nukleových kyselin zblízka**

5 bodů

Struktura nukleových kyselin významně ovlivňuje jejich funkci. Porozumění jejím zákonitostem je proto často klíčem k pochopení způsobu, kterým tato komplexní molekula v těle pracuje a jak dokonale je celý aparát kolem nukleových kyselin vytvořen.

Základy struktury jsme prošli v průběhu školních kol, proto se nyní můžeme směle pustit o kus dál v poznávání strukturních detailů obou nukleových kyselin.

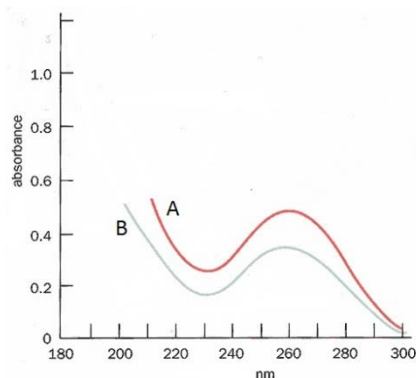
- 1) **Všechny nukleové báze se mohou vyskytovat ve více tautomerních formách. Co je to tautomerie? Nakreslete alespoň jednu tautomerní formu pro níže uvedené nukleosidy (R je ribóza). O jaký typ tautomerie se v uvedených příkladech jedná?**

Tautomerie:		
název	uridin	adenosin
nejstabilnější forma		
tautomerní formy (vzorec)		
typ tautomerie		
		body:

DNA absorbuje světlo v UV oblasti ($\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$). Toho se také využívá ke stanovení její koncentrace.

- 2) **Které části molekuly jsou příčinou této absorpce?**

Na obrázku jsou uvedena absorpční spektra dvojřetězcové (ds) a jednořetězcové (ss) DNA o stejné délce a molární koncentraci.



Označte, jaký graf (A, B) přísluší dsDNA a jaký ssDNA.

Co to je hyperchromní efekt a čím je způsoben?

Příčina absorpce:

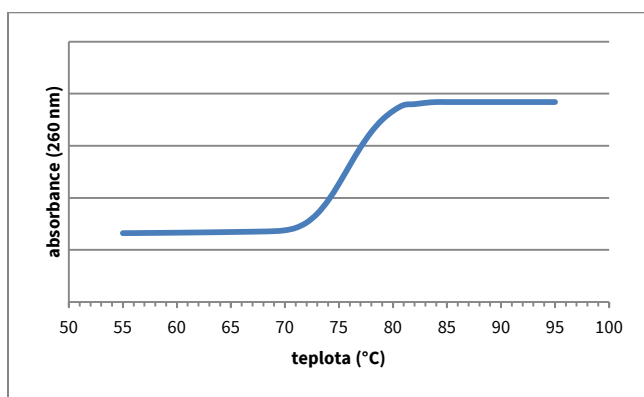
dsDNA:

ss DNA:

Hyperchromní efekt:

body:

Graf znázorňuje absorpanci DNA při 260 nm v závislosti na teplotě (denaturační křivka).



3) Z grafu odečtěte hodnotu teploty tání. Jak jinak lze ještě DNA denaturovat (uvedte alespoň jeden příklad)? K čemu při denaturaci DNA dochází? Je tento proces vratný (nehodící se škrtněte)?

Teplota tání: °C

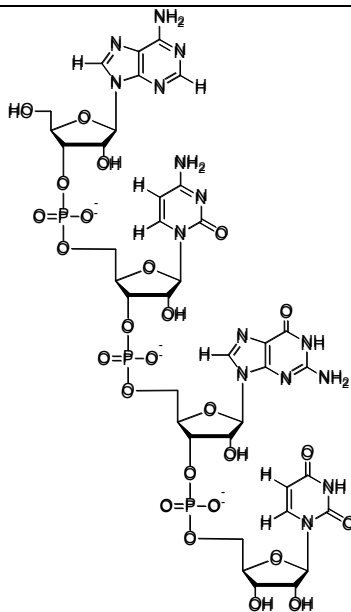
Další způsoby denaturace:

Při denaturaci dochází k:

Denaturace je proces VRATNÝ NEVRATNÝ.

body:

- 4) Na obrázku je vzorec krátkého úseku RNA. Označte přímo ve vzorci všechny atomy, které byste museli nahradit za jiné, aby vznikl vzorec DNA. Proč je RNA méně stabilní než DNA? Proč je pro buňku výhodné, že DNA je stálejší než RNA?



Odůvodnění menší stability RNA:

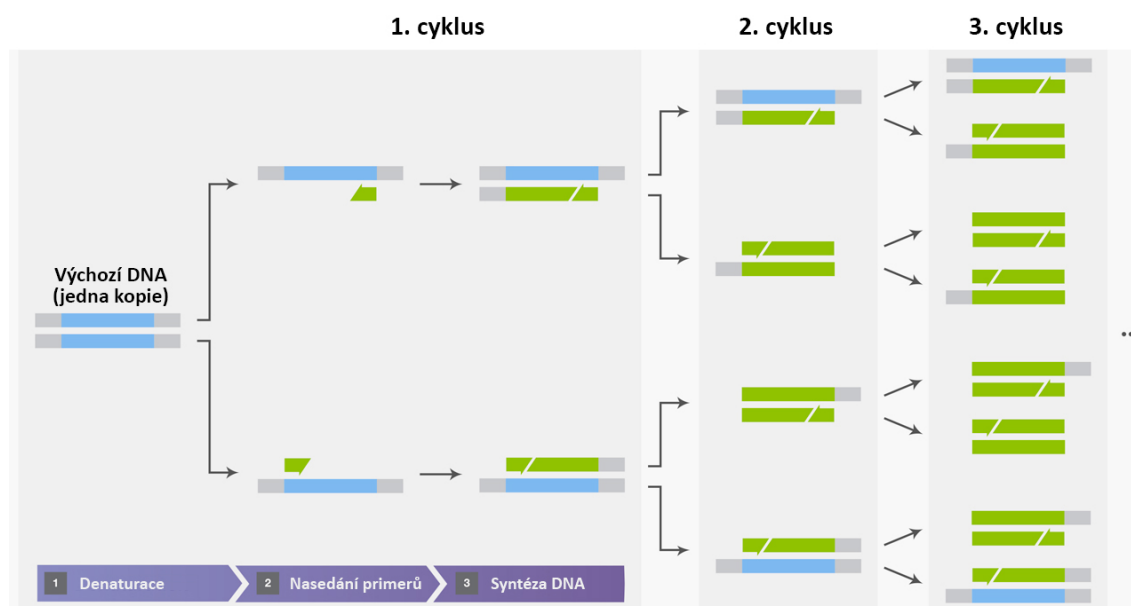
Výhoda větší stability DNA:

body:

Úloha 2 Královna technik molekulární biologie – PCR**7 bodů**

V osmdesátých letech jel v USA Kary Mullis na motorce při západu slunce, přemýšlel nad metodami množení DNA a dostal nápad, který radikálně změnil svět molekulární genetiky. Napadlo ho, jak namnožit DNA, aby byl nárůst exponenciální. Polymerázová řetězová reakce (z angl. *polymerase chain reaction*) je metoda množení úseků DNA založená na stejném principu jako replikace. Kromě DNA, která slouží jako předloha a obsahuje kýžený úsek určený k namnožení, jsou potřeba jen krátké oligonukleotidy ohraničující tuto oblast (tzv. primery), termostabilní DNA polymerasa a relativně jednoduché přístrojové vybavení. Teoreticky stačí pro výchozí stav pouze jediná molekula DNA, kterou lze dále množit. Proto si tato metoda našla uplatnění v řadě odvětví, velký přelom způsobila především v kriminalistice, kde významně usnadnila identifikaci osob.

V roce 1993 (přesně deset let po osudné cestě na motorce) dostal Kary Mullis za vyvinutí této techniky Nobelovu cenu za chemii.



1) Kolik ampliconů teoreticky vznikne ze 100 kopií dvouřetězcové DNA po 10 teplotních cyklech PCR?

Výpočet:

Počet ampliconů:

body:

- 2) O kolik teplotních cyklů musíte teoreticky navýšit Vaši reakci z předchozí úlohy, aby produkt PCR byl detekovatelný na agarosovém gelu?

Uvažujte, že na gelu lze detekovat 10 ng DNA, Váš amplikon má délku 800 bp (párů bází), průměrná molekulová hmotnost jednoho páru bází je 650 g/mol. Předpokládejte, že PCR reakce probíhá s účinností 100 %. Hodnota Avogadrovy konstanty je $6,022 \cdot 10^{23}$.

Výpočet:

Počet teplotních cyklů:

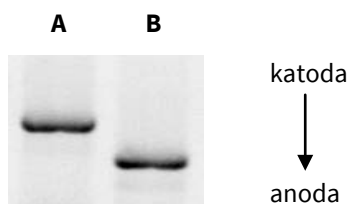
body:

- 3) Pokud budeme uvažovat, že PCR probíhala dle úvodního obrázku a netvořily se v reakci žádné nespecifické produkty, jsou všechny namnožené amplikony (po navýšení teplotních cyklů z otázky 2 a po nezbytném barvení) detekovatelné na agarosovém gelu? Vysvětlete.

Odpověď a vysvětlení:

body:

- 4) Na obrázku je výsledek gelové elektroforézy nukleových kyselin. Jaký je princip této metody? Je delší fragment A nebo B?

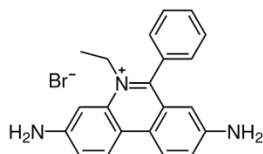


Princip metody:

Delší fragment:

body:

K vizualizaci DNA se na agarosovém gelu používá např. ethidium bromid (na obrázku níže).



- 5) Vysvětlete, jak vizualizace pomocí ethidium bromidu funguje a proč se tato látka považuje za potenciální mutagenní činidlo?

Vysvětlení principu:

Vysvětlení mutagenity:

body:

Genetický kód je často přirovnáván k písmu. Mutací v kódující DNA může dojít při translaci i ke změně výsledného proteinu.

- 6) Pokud ve slově „olympiáda“ představuje každé písmeno jednu aminokyselinu, pojmenujte, jaké typy mutací v DNA mají za následek následující „zmutovaná“ slova?

Zmutované slovo

Typ mutace

olampiáda

.....

olympida

.....

olympiádka

.....

olynqíedá

.....

body:



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A											
1 H 1 1,00794 Vodík											5 B 10,811 2,00 Bor	6 C 12,011 2,50 Uhlík	7 N 14,007 3,10 Dusík	8 O 15,999 3,50 Kyslík	9 F 18,998 4,10 Fluor	10 Ne 20,179 Helium											
2 II. A	3 Li 6,941 0,97 Lithium	4 Be 9,0122 1,50 Beryllium											13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
3	11 Na 22,990 1,00 Sodík	12 Mg 24,305 1,20 Hořčík	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
4	19 K 39,098 0,91 Draslík	20 Ca 40,078 1,00 Vápník	21 Sc 44,956 1,30 Skandium	22 Ti 47,867 1,30 Titan	23 V 50,942 1,50 Vanad	24 Cr 51,996 1,60 Chrom	25 Mn 54,938 1,60 Mangan	26 Fe 55,845 1,60 Železo	27 Co 58,933 1,70 Kobalt	28 Ni 58,693 1,70 Nikl	29 Cu 63,546 1,70 Měď	30 Zn 65,38 1,70 Zinek	31 Ga 69,723 1,80 Gallium	32 Ge 72,61 2,00 Germanium	33 As 74,922 2,20 Arzen	34 Se 78,971 2,50 Selen	35 Br 79,904 2,70 Brom	36 Kr 83,798 Krypton									
5	37 Rb 85,468 0,89 Rubidium	38 Sr 87,62 0,99 Stroncium	39 Y 88,906 1,10 Yttrium	40 Zr 91,224 1,20 Zirkonium	41 Nb 92,906 1,20 Niob	42 Mo 95,95 1,30 Molybden	43 Tc -98 1,40 Technecium	44 Ru 101,07 1,40 Ruthenium	45 Rh 102,91 1,40 Rhodium	46 Pd 106,42 1,30 Palladium	47 Ag 107,87 1,40 Stříbro	48 Cd 112,41 1,50 Kadmium	49 In 114,82 1,50 Indium	50 Sn 118,71 1,70 Cín	51 Sb 121,75 1,80 Antimon	52 Te 127,60 2,00 Tellur	53 I 126,90 2,20 Jod	54 Xe 131,29 Xenon									
6	55 Cs 132,91 0,86 Cesium	56 Ba 137,33 0,97 Baryum											72 Hf 178,49 1,20 Hafnium	73 Ta 180,95 1,30 Tantal	74 W 183,84 1,30 Wolfram	75 Re 186,21 1,50 Rhenium	76 Os 190,23 1,50 Osmium	77 Ir 192,22 1,50 Iridium	78 Pt 195,08 1,40 Platina	79 Au 196,97 1,40 Zlato	80 Hg 200,59 1,40 Rtuť	81 Tl 204,38 1,40 Thallium	82 Pb 207,20 1,50 Olovo	83 Bi 208,98 1,70 Bismut	84 Po -209 1,80 Polonium	85 At -210 1,90 Astat	86 Rn -222 Radon
7	87 Fr -223 0,86 Francium	88 Ra 226,03 0,97 Radium											104 Rf 261,11 Rutherfordium	105 Db 262,11 Dubnium	106 Sg 263,12 Seaborgium	107 Bh 262,12 Bohrium	108 Hs 270 Hassium	109 Mt 268 Meitnerium	110 Ds 281 Darmstadtium	111 Rg 280 Roentgenium	112 Cn 277 Kopernicium	113 Nh -287 Nihonium	114 Fl 289 Flerovium	115 Mc -288 Moskovium	116 Lv -289 Livermorium	117 Ts -291 Tennessin	118 Og 293 Oganesson

Diagram illustrating the structure of a periodic table element cell for Vanadium (V):

- 50,942: Relativní atomová hmotnost
- V: Značka
- 23: Protonové číslo
- 1,50: Elektronegativita
- Vanad: Název

6	LANTHANOIDY														
	57 La 138,91 1,10 Lanthan	58 Ce 140,12 1,10 Cer	59 Pr 140,91 1,10 Praseodym	60 Nd 144,24 1,10 Neodym	61 Pm -145 1,10 Promethium	62 Sm 150,36 1,10 Samarium	63 Eu 151,96 1,00 Europium	64 Gd 157,25 1,10 Gadolinium	65 Tb 158,93 1,10 Terbium	66 Dy 162,50 1,10 Dysprosium	67 Ho 164,93 1,10 Holmium	68 Er 167,26 1,10 Erbium	69 Tm 168,93 1,10 Thulium	70 Yb 173,04 1,10 Ytterbium	71 Lu 174,97 1,10 Lutecium
7	AKTINOIDY														
	89 Ac 227,03 1,00 Aktinium	90 Th 232,04 1,10 Thorium	91 Pa 231,04 1,10 Proaktinium	92 U 238,03 1,20 Uran	93 Np 237,05 1,20 Neptunium	94 Pu {244} 1,20 Plutonium	95 Am -243 1,20 Americium	96 Cm -247 1,20 Curium	97 Bk -247 1,20 Berkelium	98 Cf -251 1,20 Kalifornium	99 Es -252 1,20 Einsteinium	100 Fm -257 1,20 Fermium	101 Md -258 1,20 Mendělevium	102 No -259 1,20 Nobelium	103 Lr -260 1,20 Lawrencium



54. ročník

2017/2018

KRAJSKÉ KOLO

kategorie A

ZADÁNÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI (40 BODŮ)

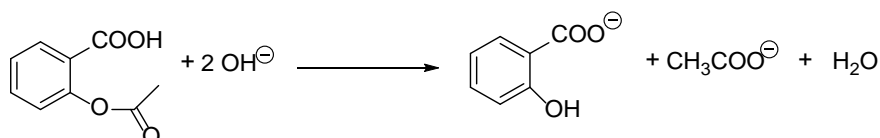
časová náročnost: 120 minut

Úloha 1 Stanovení kyseliny acetylsalicylové v Acylpyrinu**40 bodů**

Acylpyrin, jehož účinnou látkou je *kyselina acetylsalicylová*, je známé léčivo používané jako analgetikum a antipyretikum. Ve farmaceutické praxi se obvykle požaduje co nejpřesnější charakterizace výsledné lékové formy – stanovení obsahu účinné látky a ověření její čistoty. Proto budete mít v praktické části krajského kola za úkol stanovit množství účinné látky v tabletě Acylpyrinu.

Stanovení budete provádět pomocí zpětné acidimetrické titrace po alkalické hydrolyze kyseliny acetylsalicylové přítomné v tabletě. Před samotným stanovením provedete standardizaci odměrného roztoku NaOH, který použijete pro hydrolyzu.

Kyselina acetylsalicylová hydrolyzuje v alkalickém prostředí na salicylát podle rovnice:



Tato reakce probíhá poměrně pomalu, proto ji nemůžeme použít pro přímé alkalimetrické stanovení. S výhodou však můžeme využít nepřímé stanovení, při kterém kyselinu hydrolyzujeme za horka roztokem hydroxidu a jeho nadbytek zjistíme acidimetricky pomocí silné kyseliny.

Úkoly:

Provedte standardizaci roztoku NaOH pomocí odměrného roztoku HCl na fenolftalein.

Stanovte zpětnou acidimetrickou titrací obsah kyseliny acetylsalicylové v Acylpyrinu.

Pomůcky:

- byreta 25 ml ve stojanu
- nedělená pipeta 25 ml
- nedělená pipeta 10 ml
- 2× titrační baňka 250 ml
- 2× odměrná baňka 100 ml
- odměrný válec 50 ml
- kádinka 250 ml
- malá kádinka (na pipetování vzorku)
- kádinka na odpad (cca 250–400 ml)
- hodinové sklo
- tyčinka
- malá nálevka na doplnění byrety
- pipetovací balónek
- kahan, trojnožka, sítko, zápalky
- kousky gumové hadice na uchopení horké kádinky
- bílá podložka (papír)
- stříčka s destilovanou vodou
- lihový fix

Chemikálie:

- roztok NaOH o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- roztok HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, přesnou koncentraci obdržíte od pořadatelů
- roztok fenolftaleinu o koncentraci 0,5 % (v lahvičce s kapátkem)
- vzorek – 2 tablety Acylpyrinu (Slovakofarma)

$M_r(\text{kys. acetylsalicylová}) = 180,16$

Pracovní postup:

Přečtěte a rozmyslete si postup práce.

a) Standardizaci roztoku NaOH:

- Do 100ml odměrné baňky odpipetujte 10,00 ml 1 mol·dm⁻³ roztoku hydroxidu sodného a doplňte po rysku.
- Do titrační baňky odpipetujte 10,00 ml takto připraveného zásobního roztoku NaOH. Přidejte 40 ml vody a několik kapek roztoku fenolftaleinu.
- Titrujte odměrným 0,1 mol·dm⁻³ roztokem kyseliny chlorovodíkové do odbarvení. Titraci opakujte alespoň třikrát, spotřeby zapište do pracovního listu.

b) Stanovení kyseliny acetylsalicylové:

- Do 250ml kádinky vložte dvě tablety Acylpyrinu a přidejte 25 ml vody. Do kádinky přidejte pipetou 25,00 ml 1 mol·dm⁻³ roztoku hydroxidu sodného. Opatrně zahřejte na kahanu, až se tablety rozpustí (Acylpyrin obsahuje malá množství pojiv, která neruší stanovení, avšak mohou zůstat nerozpuštěna). Rozpad tablety můžete urychlit tyčinkou.
- Přikryjte kádinku hodinovým sklem a zahřívejte k varu cca 5 minut. Při přehřátí roztok pění, dávejte proto pozor, aby reakční směs vařila jen velmi mírně! Poté roztok (suspenzi) ponechte vychladnout a opláchněte hodinové sklo do kádinky. Roztok převedte kvantitativně do 100ml odměrné baňky a doplňte po rysku.
- Do titrační baňky odpipetujte 10,00 ml zásobního roztoku vzorku. Přidejte 40 ml vody, několik kapek roztoku fenolftaleinu a titrujte odměrným 0,1 mol·dm⁻³ roztokem kyseliny chlorovodíkové do odbarvení. Titraci opakujte alespoň třikrát, spotřeby zapište do pracovního listu.

Úkoly (odpovědi zapište do pracovního listu):

- 1) **Napište iontovou rovnici reakce probíhající při standardizaci NaOH.**
- 2) **Vypočítejte přesnou koncentraci roztoku NaOH.**
- 3) **Vypočítejte obsah kyseliny acetylsalicylové v jedné tabletě Acylpyrinu v mg.**
- 4) **Pokud přidáme ke kyselině salicylové roztok železité soli, vznikne intenzivně fialově zbarvený komplex. Kyselina acetylsalicylová tuto reakci neposkytuje. Co je příčinou tohoto rozdílu v koordinačním chování?**
- 5) **Uvažujte kyselinu salicylovou a 4-hydroxybenzoovou. Která z nich je kyselejší? Zdůvodněte a nakreslete strukturu jejich konjugovaných bází.**
- 6) **Co je to antipyretikum, analgetikum, antiagregancium?**

PRACOVNÍ LISTSoutěžní
číslo:

Body celkem:

Úloha 1 Stanovení kyseliny acetylsalicylové v Acylpyrinu**40 bodů****a) Standardizace roztoku NaOH:**

Číslo stanovení	1	2	3	4	5	Průměr
Spotřeba / ml						
						body:

b) Stanovení kyseliny acetylsalicylové

Číslo stanovení	1	2	3	4	5	Průměr
Spotřeba / ml						
						body:

1) Napište iontovou rovnici reakce probíhající při standardizaci NaOH.

Standardizace NaOH (chemická rovnice):

body:**2) Vypočítejte přesnou koncentraci roztoku NaOH.**Přesná koncentrace roztoku HCl: mol·dm⁻³

Výpočet přesné koncentrace roztoku NaOH:

Přesná koncentrace roztoku NaOH: mol·dm⁻³**body:**

3) Vypočítejte obsah kyseliny acetylsalicylové v jedné tabletě Acylpyrinu v mg.

Výpočet:

$m(\text{kys. acetylsalicylová}) = \dots\dots\dots \text{mg}$

body:

4) Pokud přidáme ke kyselině salicylové roztok železité soli, vznikne intenzivně fialově zbarvený komplex. Kyselina acetylsalicylová tuto reakci neposkytuje. Co je příčinou tohoto rozdílu v koordinačním chování?

Odpověď:

body:

5) Uvažujte kyselinu salicylovou a 4-hydroxybenzoovou. Která z nich je kyselější? Zdůvodněte a nakreslete struktury jejich konjugovaných bází.

Kyselější kyselina:

Zdůvodnění:

Struktury:

body:

Co je to antipyretikum, analgetikum, antiagregancium?

antipyretikum:

analgetikum:

antiagregancium:

body:



54. ročník

2017/2018

KRAJSKÉ KOLO

kategorie A

ŘEŠENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Pavouk

9 bodů

- 1) Určení kovu A: Vznikající látka B je zjevně hydroxid kovu A. Z neutralizační reakce s odměrným roztokem HCl lze odvodit, že:

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,505 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 20,5 \text{ ml} = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Za předpokladu, že vznikající hydroxid je jednosytný, vychází:

$$M(\text{A}) = m(\text{A})/n(\text{OH}^-) = 0,072 \text{ g} / 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 6,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Při dvojsytnosti vznikajícího hydroxidu vychází molární hmotnost kovu A dvakrát vyšší, tj. 13,90 g·mol⁻¹, při případné trojsytnosti pak 20,86 g·mol⁻¹. Z těchto hodnot dává při pohledu do periodické tabulky prvků smysl jedině výsledek pro jednosytnost. Kovem A je lithium, Li.

kov A: lithium, Li

látka B: hydroxid lithný, LiOH

látka C: vodík, H₂

látka D: hydrogenperoxid lithný, LiHO₂

látka E: peroxid lithný, Li₂O₂

látka F: kyslík, O₂

látka G: nitrid lithný, Li₃N

látka H: amoniak, NH₃

Za určení lithia 1 bod (0,5 bodu za výpočet, 0,25 bodu za název, 0,25 bodu za značku), za každou další správně určenou sloučeninu 0,5 bodu (0,25 za název a 0,25 bodu za vzorec), celkem 4,5 bodu.

- 2) Určení sumárního vzorce:

$$n(\text{H}) = w(\text{H})/A_r(\text{H}) = 0,73/1,01 = 0,723$$

$$n(\text{N}) = w(\text{N})/A_r(\text{N}) = 6,80/14,01 = 0,485$$

$$n(\text{I}) = w(\text{I})/A_r(\text{I}) = 92,46/126,90 = 0,728$$

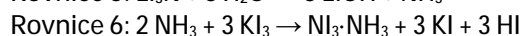
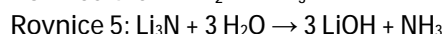
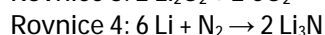
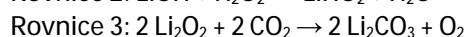
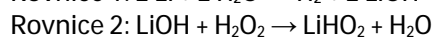
poměr $n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{I}) = 0,723:0,485:0,728 \approx 3:2:3$, tj. jedná se o sloučeninu sumárního vzorce H₃N₂I₃.

Molekulový vzorec: NI₃·NH₃

Název sloučeniny: amoniakát jodidu dusitého, jododusík

Za výpočet sumárního vzorce 0,5 bodu, za určení molekulového vzorce 0,5 bodu, za název 0,5 bodu, celkem 1,5 bodu.

- 3) Rovnice 1: $2 \text{ Li} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ LiOH}$



(lze též uznat např. $2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ I}_2 \rightarrow \text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3 + 3 \text{ HI}$ nebo $5 \text{ NH}_3 + 3 \text{ I}_2 \rightarrow \text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{I}$ atp.)

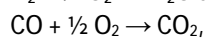
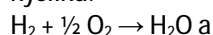
Za každou správně vyčíslenou rovnicí po 0,5 bodu, celkem 3 body.

Úloha 2 Vodní plyn

3 body

- 1) Výpočet:

Vzhledem k tomu, že obě složky vodního plynu – H₂ i CO – reagují s polovinou látkového množství kyslíku:



je při uvažování ideálního chování všech plynů spotřebované množství kyslíku přesně 0,500 dm³, nezávisle na poměru H₂/CO. V konečné směsi tak je obsaženo zbylých 0,500 dm³ O₂, a zbytek 0,731 dm³ – 0,500 dm³ = 0,231 dm³ je objemem vzniklého oxidu uhličitého, který je jediným plynným produktem.

Látkové množství CO_2 je zjevně stejné jako látkové množství CO , tj. oxid uhelnatý zaujímal ve výchozím vzorku vodního plynu objem $0,231 \text{ dm}^3$. Objem příslušející vodíku je tedy $1,000 \text{ dm}^3 - 0,231 \text{ dm}^3 = 0,769 \text{ dm}^3$. Podle stavové rovnice je látkové množství plynu přímo úměrné jeho objemu, a proto je molární poměr H_2/CO roven $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 0,769 \text{ dm}^3 / 0,231 \text{ dm}^3 = 3,33$.

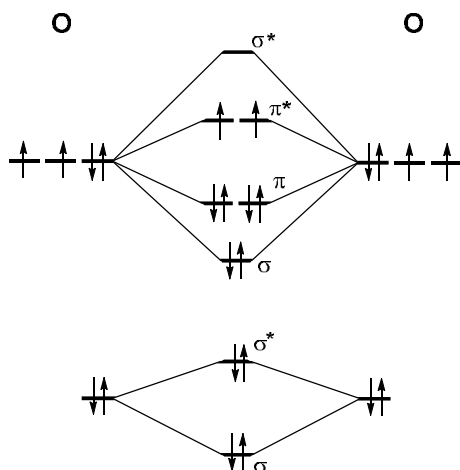
Při řešení lze samozřejmě postupovat i jinými cestami, např. v dané situaci poněkud těžkopádným výpočtem: látkové množství plynů ve výchozí směsi H_2 a CO je $n(\text{H}_2+\text{CO}) = p \cdot V / (R \cdot T) = 98500 \text{ Pa} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}) = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, látkové množství kyslíku na počátku je vzhledem ke stejnému objemu stejné, $n(\text{O}_2, \text{ poč.}) = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, a látkové množství plynů v konečné směsi $n(\text{O}_2+\text{CO}_2) = p \cdot V / (R \cdot T) = 98500 \text{ Pa} \cdot 7,31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}) = 2,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Vzhledem ke stechiometrii reakcí je v konečném produktu obsažena polovina výchozího množství kyslíku, tj. $n(\text{O}_2, \text{ kon.}) = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 2 = 1,985 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Látkové množství CO_2 je tedy $n(\text{CO}_2) = 2,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol} - 1,985 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. To je zjevně shodné s výchozím látkovým množstvím CO a pro výchozí látkové množství H_2 tak vychází: $n(\text{H}_2) = 3,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol} - 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,055 \cdot 10^{-2}$. Molární poměr H_2/CO je tedy $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 3,055 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 3,34$, což je – v rámci chyb vznikajících zaokrouhlováním – shodné s výsledkem předchozí úvahy.

Za určení množství spotřebovaného kyslíku 1 bod, za úvahu o rovnosti látkových množství $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ a CO/CO_2 1 bod, za dotažení výpočtu ke správnému výsledku 1 bod (při jiných způsobech výpočtu udělovat adekvátní parciální bodové zisky), celkem 3 body.

Úloha 3 Molekulové diagramy: dikyslík

4 body

1) Diagram MO:



Za sestavení diagramu 0,5 bodu, za správné označení symetrie překryvu σ/p a jeho vazebnosti/antivazebnosti 6x0,25 bodu, za zaplnění elektrony 0,5 bodu, celkem 2,5 bodu.

2)

- Základní stav molekuly dikyslíku (tripletový kyslík) má biradikální charakter, což je v rozporu v souladu s Hundovými pravidly, a má tedy vyšší nižší energii, než pokud by měl elektrony spárované (singletový dikyslík).
- Singletový dikyslík je výrazně více reaktivní než dikyslík tripletový. (správné tvrzení)
- Singletový a tripletový dikyslík od sebe nelze oddělit pomocí magnetického pole, protože singletový dikyslík je takovým polem odpuzován, stejně tak jako tripletový je však přitahován.
- Peroxidový anion má všechny elektrony spárované. Je tedy paramagnetický a je magnetickým polem přitahován diamagnetický a je z magnetického pole vypuzován.

Za správně (ne)opravená tvrzení a)–d) 4 x 0,25 bodu, celkem 1 bod.

3) peroxidový anion O_2^{2-} (ř.v. = 1) > superoxidový anion O_2^- (ř.v. = 1,5) > dikyslík O_2 (ř.v. = 2) > kation dioxigenylový O_2^+ (ř.v. = 2,5)

Za správné pořadí 0,5 bodu, při správném relativním pořadí třech molekul/iontů (tj. při jedné chybě) 0,25 bodu, při více chybách v pořadí 0 bodů.

ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Friedel s Craftsem

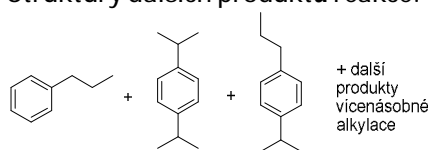
5 bodů

- 1) **Odpověď:** Lewisova kyselina je taková sloučenina, která má volný orbital, do kterého může přijmout elektronový pár reakcí s Lewisovou bází.

0,5 bodu

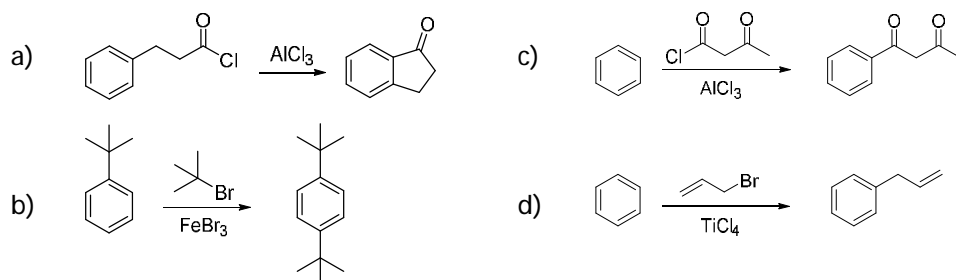
- 2) **Zdůvodnění:** Isopropylbenzen (triviálně kumen) vzniká proto, že při reakci dochází k přesmyku primárního karbokationtu na stabilnější sekundární, který poté reaguje ve smyslu elektrofilní aromatické substituce. Jelikož alkylová skupina patří mezi aktivující skupiny, výsledný produkt Friedel-Craftsovy alkylace je vůči SEAr reaktivnější než samotná výchozí látka, a bude proto obtížné vyhnout se vícenásobným alkylacím.

Struktury dalších produktů reakce:



Za zdůvodnění 0,5 bodu, za každý další produkt 0,5 bodu, celkem maximálně 1,5 bodu.

- 3) Příprava zadaných látek:



Za každé kompletní reakční schéma 0,75 bodu, celkem 3 body.
Možno uznat i jiná reakční schémata vedoucí k zadaným produktům.

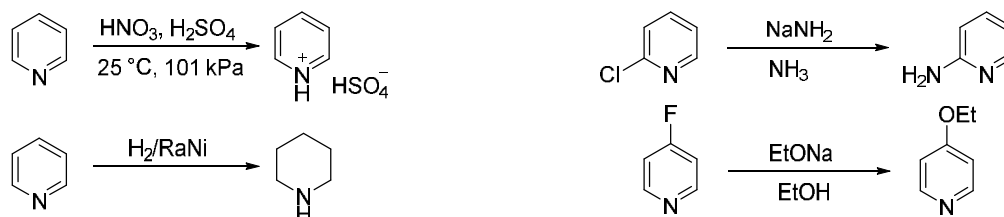
Úloha 2 Aromatické heterocykly

6 bodů

- 1) Aromatické jsou sloučeniny: b, e, f
Aromatické nejsou částice: a, c, d

Za každé správné určení 0,25 bodu, celkem 1,5 bodu.

- 2) Pyridin je vůči elektrofilní aromatické substituci téměř nereaktivní, proto nitrace za běžných podmínek neproběhne a dojde pouze k neutralizační reakci. Hydrogenací vodíkem na Raneyově niklu vzniká nasycený heterocyklus piperidin. Nukleofilní aromatická substituce probíhá naopak snadno jak s amidem sodným, tak ethoxidem sodným.

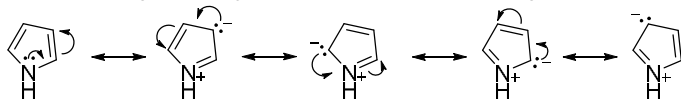


Za každý produkt 0,5 bodu, celkem 2 body.

3) **Odpověď:** Pyrrol je slabší bázi než pyridin

Zdůvodnění: Volný elektronový pár se zapojuje do konjugace a není volný jako v případě pyridinu.

Struktura pyrrolu a jeho rezonanční struktury:



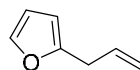
Za zdůvodnění bazicity 0,5 bodu, za každou strukturu 0,2 bodu, celkem 1,5 bodu.

4)

Strukturní vzorec látky A:



Strukturní vzorec látky B:

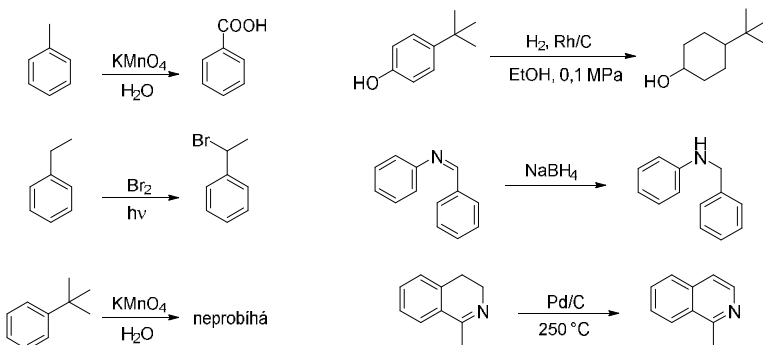


Za každou strukturu 0,5 bodu, celkem 1 bod.

Úloha 3 Zoxidovat, zredukovat!

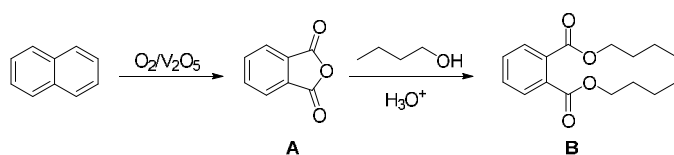
5 bodů

1) Doplněná reakční schémata:



Za každý produkt 0,5 bodu, celkem 3 body.

2) Strukturní vzorce látek A a B (viz schéma):

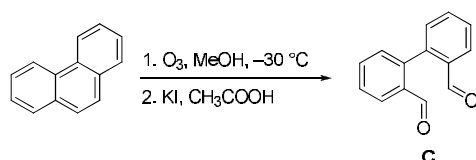


Název látky A: ftalanhydrid, anhydrid kyseliny ftalové

Název látky B: dibutyl-ftalát, dibutylester kyseliny ftalové

Za každou látku 0,5 bodu, za každý název 0,25 bodu, celkem 1,5 bodu.

3) Strukturní vzorec látky C (viz schéma):



0,5 bodu

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Relativní zlomky

3 body

- 1) Výpočet: Hmotnostní zlomek látky A ve směsi:

$$w_A = \frac{m_A}{(m_A + m_B)} = \frac{28 \text{ g}}{28 \text{ g} + 47 \text{ g}} = 0,373 = 37,3 \%$$

Hmotnostní zlomek: 37,3 %

Za číselný výsledek 0,5 bodu (nelze dále dělit).

- 2) Relativní hmotnostní zlomek látky A ve směsi:

$$W_A = \frac{m_A}{m_B} = \frac{28 \text{ g}}{47 \text{ g}} = 0,596$$

Relativní hmotnostní zlomek: 0,596

Za číselný výsledek 0,5 bodu (v případě uvedení výsledku v procentech 0,25 bodu).

- 3) Vzorec: Obecný vzorec dostaneme úpravou vzorce pro hmotnostní zlomek:

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot \frac{1}{m_B}$$

$$w_A = \frac{\frac{m_A}{m_B}}{\frac{m_A}{m_B} + \frac{m_B}{m_B}} = \frac{W_A}{W_A + 1}$$

$$W_A = \frac{w_A}{1 - w_A}$$

Za správný vzorec 1 bod (nelze dále dělit).

- 4) Úloha lze vyřešit například zvážením obou krajních možností. V případě čisté látky B nabývá relativní zlomek nulové hodnoty:

$$W_A = \frac{m_A}{m_B} = \frac{0}{m_B} = 0$$

V případě čisté látky A je relativní hmotnostní zlomek roven:

$$W_A = \frac{m_A}{m_B} = \lim_{m_B \rightarrow 0} \frac{m_A}{m_B} = \infty$$

Rozmezí hodnot mezi 0 a ∞ .*Za správné řešení 0,5 bodu (nelze dále dělit).*

- 5) Správná tvrzení: a, d

Za správný výběr odpovědí 0,5 bodu, za výběr 1 odpovědi a), nebo d) 0,25 bodu, za výběr 3 odpovědí, z toho 2 správných 0,25 bodu, 0 bodů ve všech ostatních případech.

Úloha 2 Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure Synthese

8 bodů

- 1) Výpočet: Rozsah reakce vypočítáme nejnadhěji pro kyselinu salicylovou:

$$x = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} = \frac{n_{\text{k.s.}}}{1} = \frac{m_{\text{k.s.}}}{M_{\text{k.s.}}} = \frac{228 \text{ g}}{138,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,65 \text{ mol}$$

Rozsah reakce: 1,65 mol

Za postup výpočtu 0,5 bodu, za výsledek s jednotkou 0,5 bodu (nelze dále dělit), celkem 1 bod.

- 2) Výpočet: Ze stavové rovnice ideálního plynu vypočítáme objem autoklávu:

$$V = \frac{n_{\text{CO}_2}^0 \cdot R \cdot T}{p} = \frac{n_{\text{fenolát}}^0 \cdot R \cdot T}{p} = \frac{m_{\text{fenolát}}^0 \cdot R \cdot T}{M_{\text{fenolát}} \cdot p} = \frac{199 \text{ g} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398,15 \text{ K}}{116,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 100 \cdot 101325 \text{ Pa}} = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,56 \text{ dm}^3$$

Dále ze vzorce pro objem koule vypočteme průměr autoklávu:

$$V = \frac{1}{6} p \cdot d^3$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{6V}{p}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{p}} = 0,10 \text{ m}$$

Vnitřní průměr: 0,10 m

0,5 bodu za použití stavové rovnice, 0,5 bodu za použití vztahu pro objem koule,
1 bod za správný výsledek, celkem 2 body.

- 3) Výpočet: Jelikož fenolát sodný i salicylát sodný jsou nesmíšené pevné látky, závisí rovnovážná konstanta pouze na rovnovážném tlaku oxidu uhličitého. Dosadíme do vztahu pro rovnovážnou konstantu:

$$K = \frac{1}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\text{st}}}} = \frac{p^{\text{st}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

Dále víme, že látkové množství kyseliny salicylové je rovno látkovému množství zreagovaného oxidu uhličitého.

$$K = \frac{p^{\text{st}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{p^{\text{st}}}{p_{\text{CO}_2, \text{celk}} - p_{\text{CO}_2, \text{reag}}} = \frac{p^{\text{st}}}{p_{\text{CO}_2, \text{celk}} - \frac{m_{\text{k.s.}} \cdot R \cdot T}{M_{\text{k.s.}} \cdot V}} = \frac{101325 \text{ Pa}}{100 \cdot 101325 \text{ Pa} - \frac{228 \text{ g} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398,15 \text{ K}}{138,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}} = 0,27$$

K výsledku lze dojít i následující úvahou: chová-li se oxid uhličitý jako ideální plyn, platí u obou reaktantů (fenolát sodný, oxid uhličitý) rovnost poměrů

$$\frac{n_{\text{fenolát}}}{n_{\text{fenolát}}^0} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^0}$$

Vyjádříme látkové množství fenolátu sodného z rozsahu reakce a vypočítáme tlak oxidu uhličitého na konci reakce.

$$x = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} = \frac{n_{\text{fenolát}} - n_{\text{fenolát}}^0}{-1}$$

$$n_{\text{fenolát}} = n_{\text{fenolát}}^0 - x = \frac{m_{\text{fenolát}}^0}{M_{\text{fenolát}}} - x = \frac{199 \text{ g}}{116,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} - 1,65 \text{ mol} = 0,064 \text{ mol}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{fenolát}}}{n_{\text{fenolát}}^0} \cdot p_{\text{CO}_2}^0 = \frac{n_{\text{fenolát}} \cdot M_{\text{fenolát}}}{m_{\text{fenolát}}^0} \cdot p_{\text{CO}_2}^0 = \frac{0,064 \text{ mol} \cdot 116,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{199 \text{ g}} \cdot 100 \text{ atm} = 3,73 \text{ atm}$$

Dosazením vypočteného tlaku do vztahu pro rovnovážnou konstantu dostaneme stejný výsledek jako prvním postupem.

Rovnovážná konstanta reakce: 0,27

Za vyjádření rovnovážné konstanty jako funkce tlaku oxidu uhličitého 0,5 bodu, za postup řešení 1 bod,
za správný výsledek 1 bod (nelze dále dělit), celkem 2,5 bodu.

- 4) Výpočet: Reakční Gibbsovu energii vypočteme ze vztahu uvedeného v přehledu jako závislost Gibbsovy energie na složení. Reakční kvocient vypočítáme z tlaku oxidu uhličitého obdobně jako rovnovážnou konstantu:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{p^{\text{st}}}{p_{\text{CO}_2}} - \ln K \right) = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398,15 \text{ K} \cdot \left(\ln \frac{1 \text{ atm}}{99 \text{ atm}} - \ln 0,27 \right) = -10,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reakční Gibbsova energie: $-10,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (v případě použití hodnoty $K = 1$ je výsledkem $-15,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Za použití správného vzorce 0,5 bodu, za vyjádření reakčního kvocientu Q 0,5 bodu, za správné dosazení za $\Delta_r G^\circ$ 0,5 bodu, za správný výsledek 1 bod, celkem 2,5 bodu.

Úloha 3 Ekonomika provozu

5 body

- 1) Výpočet: Při molární hmotnosti $138,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ představuje 1 kg kyseliny salicylové látkové množství 7,24 mol. Stechiometrie Kolbeho-Schmittovy reakce i následné acidobazické reakce je 1:1, bude tedy třeba 7,24 mol fenolátu sodného, 9,41 mol oxidu uhličitého (30% nadbytek) a 7,24 mol kyseliny chlorovodíkové. Vynásobením těchto množství molárními hmotnostmi a jednotkovými cenami uvedených surovin:

Surovina	n (mol)	m (kg)	cena (USD)
fenolát sodný	7,24	0,841	0,30
oxid uhličitý	9,41	0,414	0,04
koncentrovaná kyselina chlorovodíková	7,24	0,264	0,01

Cena surovin: 35 centů (součet posledního sloupce).

Za správná látková množství surovin 0,5 bodu, za správné hmotnosti surovin 0,5 bodu, za správný výsledek 0,5 bodu, celkem 1,5 bodu.

- 2) Denní produkce linky je $450\,000 \text{ kg} / 250 \text{ d} = 1800 \text{ kg}$. Suroviny pro výrobu tohoto množství kyseliny salicylové stojí $1800 \cdot 0,35 \text{ USD} = 630 \text{ USD}$ a mzdové náklady činí 120 USD. Při provozu linky 250 dnů v roce je třeba připočítat náklady na údržbu ve výši $350\,000 \text{ USD} \cdot 0,15 / 250 = 210 \text{ USD}$. Náklady na výrobu jedné tuny kyseliny salicylové jsou tedy $((630+120+210)/1,8)\text{USD} = 533,33 \text{ USD}$.
Celkové náklady: Při výpočtu bez zaokrouhlení nákladů na suroviny 528,55 USD.

Při výpočtu na základě nákladů na suroviny 0,70 USD 883,33 USD.

Za správný postup výpočtu 0,5 bodu, za správný výsledek 1 bod (i zaokrouhlený; body nelze dále dělit), celkem 1,5 bodu.

- 3) Prodejní cena je $\frac{80\text{USD}}{150\text{lb}} \cdot \frac{1\text{lb}}{0,45\text{kg}} = 1,19\text{USD}\cdot\text{kg}^{-1}$, náklady na výrobu 1 kg dle otázky 2 činí $\frac{528,55\text{USD}}{1\text{t}} \cdot \frac{1\text{t}}{1000\text{kg}} = 0,52855\text{USD}\cdot\text{kg}^{-1}$. Náklady tedy představují $0,52855/1,19 = 44,60\%$ výrobní ceny, zbytek je zisk, tj. 55,40 %.

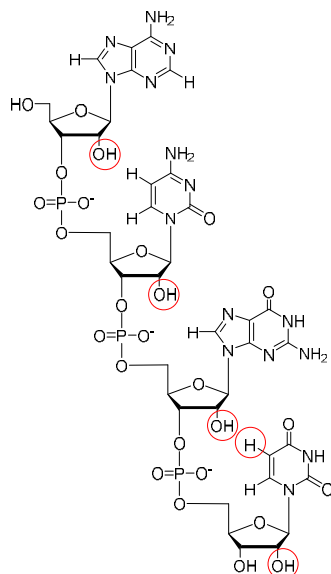
Ziskovost: Při výpočtu na základě výrobních nákladů na suroviny 0,70 USD 25,47 %.

Při celkových nákladech 880 USD na 1 tunu 25,75 %.

Za správný postup výpočtu 0,5 bodu, za správný výsledek 1 bod (body nelze dále dělit), celkem 1,5 bodu.

- 4) Rok vydání článku: 1957, kdy se také uskutečnilo celkem 189 pokusů o suborbitální let a svou první hudební skupinu založil John Lennon. (Tolerance ± 5 let.)

0,5 bodu



Za vysvětlení nestability RNA 0,5 bodu, za vysvětlení výhod stability DNA 0,25 bodu, za označení všech atomů 0,75 bodu, celkem 1,5 bodu.

Úloha 2 Královna technik molekulární biologie – PCR

7 bodů

- 1) m – počet amplikonů
 n – počet cyklů
 x – počet kopií templátu
 $m = 2^n \cdot x$
 $m = 2^{10} \cdot 100$
 $m = 102\,400$ amplikonů
 Počet amplikonů: 102 400

1 bod

- 2) Výpočet: m – hmotnost DNA detekovatelné na gelu

$$m = 10 \text{ ng} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

$$M(800\text{bp DNA}) = 800 \cdot 650 = 5,2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

V prvním kroku je třeba spočítat, kolik DNA představuje detekční limit:

$$n = \frac{m}{M}, \quad n = \frac{N}{N_A}$$

$$N = m \cdot \frac{N_A}{M}$$

$$N = 1 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{5,2 \cdot 10^5}$$

$$N = 1,158 \cdot 10^{10}$$

V druhém kroku se spočítá, v jakém cyklu dojde k překročení detekčního limitu:

$$2^n \cdot x = N$$

$$2^n \cdot 100 = 1,158 \cdot 10^{10}$$

$$2^n = 1,158 \cdot 10^8$$

$$n \cdot \log 2 = \log(1,158 \cdot 10^8)$$

$$n = \frac{\log(1,158 \cdot 10^8)}{\log 2} = 26,8 \sim 27$$

27. cyklus překročí detekční limit na gelu, reakci je proto nutné navýšit o dalších 17 cyklů.

Počet teplotních cyklů: 17

Za výpočet detekčního limitu 0,5 bodu, za vyřešení rovnice 1 bod, za určení počtu cyklů, o které je třeba navýšit, 0,5 bodu, celkem 2 body.

- 3) **Odpověď** a vysvětlení: Nejsou. V PCR se exponenciální řadou množí jen úseky DNA o velikosti přesně definované oběma primery. Pokud je templátová DNA delší, vznikají v každém cyklu dva delší amplikony. Jejich množství ale není dostatečné, aby byly detekovatelné na gelu.

1 bod

- 4) **Princip metody:** Záporně nabitě nukleové kyseliny se ve stejnosměrném elektroforetickém poli pohybují ke kladně nabitě anodě. Při průchodu gelovou (agarosovou nebo polyakrylamidovou) maticí dochází k dělení fragmentů dle velikosti (vyšší pohyblivost mají menší fragmenty).

Delší fragment: fragment A

Za vysvětlení principu metody 0,5 bodu, za určení většího fragmentu 0,5 bodu, celkem 1 bod.

- 5) Ethidium bromid je planární molekula, která se interkaluje mezi jednotlivé nukleové báze do nukleových kyselin a tvoří fluorescenční komplex, který se snadno detekuje pomocí UV záření. Ethidium bromid se interkaluje do DNA a může tak změnit její strukturu a může docházet ke špatnému zařazení bází, tedy k mutacím.

Za vysvětlení principu 0,5 bodu, za vysvětlení možné karcinogenity 0,5 bodu, celkem 1 bod.

- 6) Výsledné slovo (olympiáda – protein), každé písmeno (= aminokyselina) vzniká translací 3 unikátních nukleotidů (resp. bází):

Zmutované slovo	Typ mutace v DNA
olampiáda	bodová mutace (záměna jedné báze)
olympida	delece (ztráta tří bází)
olympiádka	inserce (inserce tří bází)
olynqíedá	posun čtecího rámce (inserce nebo delece počtu nukleotidů nedělitelného třemi)

Za každou správně určenou mutaci 0,25 bodu, celkem 1 bod.



54. ročník

2017/2018

KRAJSKÉ KOLO

kategorie A

ŘEŠENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI (40 BODŮ)

Úloha 1 Stanovení kyseliny acetylsalicylové v Acylpyrinu

40 bodů

a) Standardizace roztoku NaOH:

Při koncentraci roztoku hydroxidu sodného $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ je teoretická spotřeba $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny chlorovodíkové 10 ml.

odchylka:	počet bodů:
0,0 – 0,2 ml	8
0,2 – 1,2 ml	$8 \times (1,2 - \text{odchylka})$
$\geq 1,2 \text{ ml}$	0

Odchylka se udává v absolutní hodnotě v ml od hodnoty experimentálně zjištěné organizátory soutěže. Body se udávají s přesností na 0,25 bodu.

Celkem za přesnost práce maximálně 8 bodů.

b) Stanovení kyseliny acetylsalicylové:

Pokud tableta obsahuje 500 mg kyseliny acetylsalicylové, je teoretická spotřeba $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny chlorovodíkové 13,9 ml.

odchylka:	počet bodů:
0,0 – 0,2 ml	16
0,2 – 1,2 ml	$16 \times (1,2 - \text{odchylka})$
$\geq 1,2 \text{ ml}$	0

Odchylka se udává v absolutní hodnotě v ml od hodnoty experimentálně zjištěné organizátory soutěže. Body se udávají s přesností na 0,25 bodu.

Celkem za přesnost práce maximálně 16 bodů.

1) Standardizace NaOH (chemická rovnice): $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

1 bod

2) Výpočet přesné koncentrace roztoku NaOH:

$$c(\text{NaOH}) = 10 \cdot \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

Po dosazení získáme např.:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,100 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

2 body

3) Pokud uvažujeme 500 mg kyseliny acetylsalicylové v jedné tabletě a koncentrace přesně dle návodu, bude spotřeba $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové 13,9 ml.

Výpočet:

Dle rovnice připadají na jednu molekulu kys. acetylsalicylové dva ekvivalenty hydroxidu, proto látkové množství kyseliny v původním roztoku $n(\text{AS})$ vypočteme podle vztahu:

$$n(\text{AS}) = \frac{1}{2} \cdot \left(c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - \frac{V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot V_1}{V_{\text{odpip}}} \right)$$

kde $c(\text{NaOH})$ je koncentrace roztoku NaOH použitého k hydrolyze ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), $V(\text{NaOH})$ objem tohoto roztoku (dm^3), $V(\text{HCl})$ spotřeba roztoku HCl (dm^3), $c(\text{HCl})$ její koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), V_1 objem odměrné baňky (dm^3) a V_{odpip} objem zásobního roztoku vzorku odpipetovaného pro jednu titraci (dm^3).

Po dosazení získáme např.

$$n(\text{AS}) = \frac{1}{2} \cdot \left(1,00 \cdot 0,025 - \frac{0,0139 \cdot 0,1000 \cdot 0,1}{0,010} \right) = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Pro analýzu byly použity dvě tablety, proto hmotnost kyseliny acetylsalicylové $m(\text{AS})$ v jedné tabletě je:

$$m(\text{AS}) = \frac{n(\text{AS}) \cdot M_r(\text{AS})}{2} = \frac{5,55 \cdot 10^{-3} \cdot 180,16}{2} = 500 \text{ mg}$$

$m(\text{kys. salicylová}) = 500 \text{ mg}$

*Za výpočet látkového množství AS v zásobním roztoku 4 body,
za výpočet obsahu AS v jedné tabletě 2 body, celkem 6 bodů.
Lze uznat jakýkoliv jiný správný způsob výpočtu.*

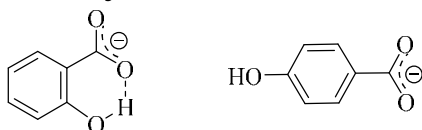
- 4) **Odpověď:** Hydroxyskupina, která vznikne hydrolyzou, se může koordinovat za vzniku intenzivně zbarvených chelátů. Kyselina acetylsalicylová má tuto skupinu chráněnou acetylem, proto koordinace není možná.

1 bod

- 5) **Kysejší kyselina:** kyselina salicylová

Zdůvodnění: Přítomná intramolekulární vodíková vazba zvyšuje stabilitu aniontu kyseliny a usnadňuje odštěpení protonu kyseliny.

Struktury:



Za správné odvození kyselosti 1 bod, za každou strukturu 1 bod, celkem 3 body.

- 6) antipyretikum: léčivo snižující tělesnou teplotu
analgetikum: léčivo tlumící bolest
antiagregancium: léčivo potlačující agregaci (shlukování) krevních destiček a tedy bránící tvorbě krevních sraženin

Za každý správně vysvětlený pojem 1 bod, celkem 3 body.



54. ročník

2017/2018

KRAJSKÉ KOLO

kategorie A

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Úloha 1 Stanovení kyseliny acetylsalicylové v Acylpyrinu

Pomůcky pro 1 pracovní místo:

- byreta 25 ml ve stojanu
- nedělená pipeta 25 ml
- nedělená pipeta 10 ml
- 2× titrační baňka 250 ml
- 2× odměrná baňka 100 ml
- odměrný válec 50 ml
- kádinka 250 ml
- malá kádinka (na pipetování vzorku)
- kádinka na odpad (cca 250 – 400 ml)
- hodinové sklo
- tyčinka
- malá nálevka na doplnění byrety
- pipetovací balónek
- kahan, trojnožka, síťka, zápalky
- kousky gumové hadice na uchopení horké kádinky
- bílá podložka (papír)
- stříčka s destilovanou vodou
- lihový fix

Chemikálie pro 1 pracovní místo:

- 100 ml roztoku NaOH o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 250 ml roztoku HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyselina chlorovodíková s uvedenou přesnou koncentrací¹
- 0,5% ethanolový roztok fenolftaleinu (v lahvičce s kapátkem)
- vzorek – 2 tablety Acylpyrinu (Slovakofarma)

Postup přípravy roztoků:

- Pro přípravu 1 dm^3 roztoku NaOH o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ rozpustíte v odměrné baňce 40 g NaOH a doplňte po rysku.
- Pro přípravu 1 dm^3 roztoku HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ odměřte $8,3 \text{ cm}^3$ koncentrované kyseliny (~37 %) do odměrné baňky a doplňte po rysku.
- Pro přípravu 100 cm^3 roztoku fenolftaleinu o koncentraci 0,5 % rozpustíte 0,5 g indikátoru a doplňte po rysku.

¹ Přesnou koncentraci není potřeba stanovovat, protože se hodnotí odchylka od spotřeby experimentálně zjištěné organizátory soutěže za použití stejných roztoků a vybavení, s jakým pracují soutěžící.