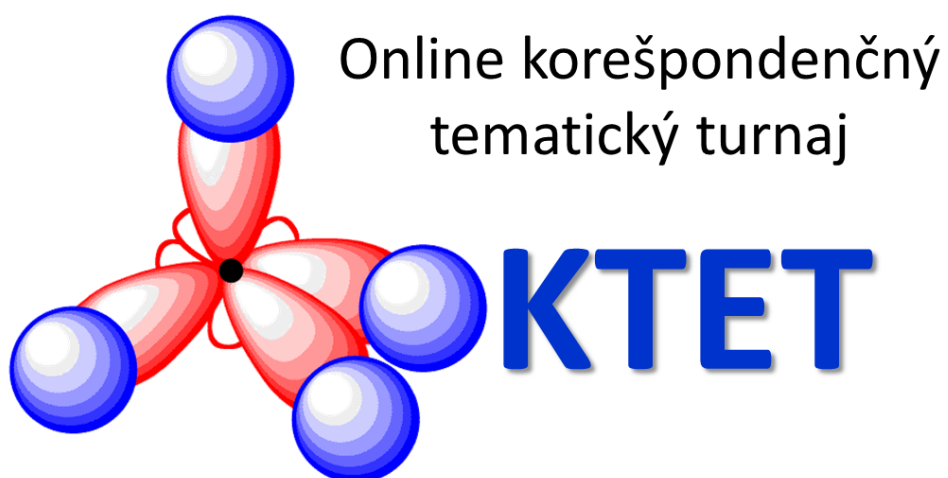




(KEGA 028UMB-4/2019)

Zadania a riešenia súťažných úloh
3. ročník, 2020-2021

Autori:

Mgr. Jela Nociarová
RNDr. Šimon Budzák, PhD.
doc. RNDr. Miroslav Iliaš, PhD.
doc. RNDr. Zuzana Melichová, PhD.
PharmDr. Jiří Zapletal

Recenzenti:

doc. RNDr. Marek Skoršepa, PhD.
RNDr. Elena Kupcová, PhD.

Miesto vydania: Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej
Bystrici

Dátum vydania: 26. máj 2021

Obsah

ÚVOD	4
MILÍ ŠTUDENTI, MILÍ MLADÍ CHEMICI!	4
AKO SA ZAPOJIŤ?	4
(TAK TROCHU INÉ) OKTETOVÉ PRAVIDLÁ	5
ZOZNAM ÚLOH	5
ÚLOHA 1: ZBIERKA PO STAROM OTCOVI	6
RIEŠENIE ÚLOHY 1.....	7
ÚLOHA 2: PYROFLATULENCIA V AKCII	8
RIEŠENIE ÚLOHY 2.....	9
ÚLOHA 3: KTORÝ ZÁSAH JE FALOŠNÝ?	12
RIEŠENIE ÚLOHY 3.....	12
ÚLOHA 4: ZVLÁŠTNÁ TEKUTINA – OCOT	14
RIEŠENIE ÚLOHY 4.....	15
ÚLOHA 5: PÄŤKRÁT C₁₀H₁₆O	18
RIEŠENIE ÚLOHY 5.....	19
ÚLOHA 6: ČO MÁ SPOLOČNÉ VANILKOVÝ STRUK A ČILI PAPRIČKY?	23
RIEŠENIE ÚLOHY 6.....	25
ÚLOHA 7: „CHEMISTRY OF A CAR CRASH“	27
RIEŠENIE ÚLOHY 7.....	28
ÚLOHA 8: GÚGLOVAČKA	29
RIEŠENIE ÚLOHY 8.....	31

Úvod

Milí študenti, milí mladí chemici!

OKTeT – Online Korešpondenčný Tematický Turnaj - je korešpondenčný seminár z chémie určený pre stredoškolákov, ktorý organizuje Katedra chémie na Fakulte prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici.

V úlohách tohto ročníka pomôžete kriminalistom identifikovať neznámy biely prášok nájdený v aute pri havárii, „pričuchnete“ si (našťastie, len teoreticky) k chémii flatusov, odhalíte podvod v letnom tábore, dozviete sa zaujímavosti o octe, uvidíte, čo sa skrýva za $C_{10}H_{16}O$ a zistíte, čo majú spoločné čili papričky a vanilka. Starostlivo sme (až na jednu výnimku) *zvážili* aj tému tohtoročnej gúglovačky. Ako tradične nebude chýbať ani skúsený kriminalista Tóno, mladý chemik Jožko a vždy profesionálna Lucka.

Dúfame, že sa vám pripravené úlohy budú páčiť a pri ich riešení sa opäť naučíte niečo nové. Veríme, že okolnosti budú priaznivé a s najúspešnejšími riešiteľmi sa stretneme na záverečnom sústreďení, kde sa spolu pozrieme na chémiu nielen teoreticky, ale aj v experimentálne – v laboratóriu. Sústreďenie predbežne plánujeme na máj 2021.

A to najlepšie na záver: keďže sme stále presvedčení, že *chemici by mali radšej spolupracovať než medzi sebou súťažiť* (čo platí v dnešnej dobe viac než kedykoľvek predtým), naše tradičné stretnutia Klubu mladých chemikov Homo Chemicus sa dočasne presúvajú do online priestoru! Veríme, že sa nám podarí zvládnuť všetky s tým súvisiace technické výzvy a aj v tomto roku sa spolu s Vami pozrieme na vybrané chemické témy a problémy, súvisiace (nielen) s úlohami chemickej olympiády.

Dost' bolo rozprávania, poďme riešiť!

Ako sa zapojiť?

- Prihlás sa do portálu <https://lms-ext.umb.sk>. Ak sa prihlasuješ prvýkrát, vytvor si nový účet. TIP: môžeš sa prihlásiť aj prostredníctvom vlastného konta na Facebook-u alebo pomocou Google identity.
- Potom priamo klikni na link e-kurzu OKTeT – Online korešpondenčný tematický turnaj: <https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>
- Prihlás sa ako študent do kurzu <https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>
- Tam vyplň registračný formulár pre 3.ročník OKTeT-u a zaraď sa do svojej riešiteľskej kategórie.
- Prečítaj si **Oktetové pravidlá**, vyrieš úlohy a svoje riešenia nahraj online do určených modulov najneskôr do konca marca 2021.
- Ak budeš patriť medzi najlepších riešiteľov, pozveme ťa na záverečné sústreďenie (predbežne v máji 2021, veríme, že tentokrát nám to už situácia dovolí).

(Tak trochu iné) Oktetové pravidlá

- OKTeT – Online Korešpondenčný Tematický Turnaj je korešpondenčný seminár určený pre študentov stredných škôl. V prípade záujmu sú vítaní aj mladší riešitelia.
- Korešpondenčný seminár OKTeT má tieto štyri kategórie:
 - „s“ – študenti prvého ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ,
 - „p“ – študenti druhého ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ,
 - „d“ – študenti tretieho ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ,
 - „f“ – študenti štvrtého ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ.
- Úlohy sú spoločné pre všetky kategórie, no výsledkové listiny sa vyhodnocujú v každej kategórii samostatne.
- Za každú z ôsmich úloh môžete získať maximálne 10 bodov. Neváhajte poslať aj čiastkové riešenia.
- Svoje riešenia môžete vkladať priamo do príslušných modulov v e-kurze OKTeT (<https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>) v podobe súborov s bežnými koncovkami (napr. pdf, docx a pod).
- Traja najúspešnejší riešitelia z každej kategórie budú pozvaní na záverečné sústredenie, ktoré sa uskutoční (pravdepodobne) v máji 2021.
- Organizátori si vyhradujú právo pozvať na záverečné sústredenie i ďalších študentov podľa vlastného uváženia, pre doplnenie optimálneho počtu účastníkov.

Zoznam úloh

- Úloha 1: Zbierka po starom otcovi
- Úloha 2: Pyroflatulencia v akcii
- Úloha 3: Ktorý zásah je falošný?
- Úloha 4: Zvláštna tekutina - ocot
- Úloha 5: Päťkrát $C_{10}H_{16}O$
- Úloha 6: Čo má spoločné vanilkový struk a čili papričky?
- Úloha 7: „Chemistry of a car crash“
- Úloha 8: Gúglovačka

V prípade akýchkoľvek otázok, nejasností, podozrení na chybu v zadaní alebo len tak, nás môžete kontaktovať emailom na adrese **homo.chemicus@umb.sk**. Tešíme sa na vaše riešenia ☺

Organizátori

Úloha 1: Zbierka po starom otcovi

(RNDr. Šimon Budzák, PhD.)



zmätene prepletali v pyžamových kraťasoch. „Ste obvinený z prečinu výroby a prechovávania omamných a psychotropných látok v súbehu s trestným činom ohrozenia životného prostredia“, zahlásil Tóno usrkávajúci z druhej rannej kávy. Na rozdiel od kukláčov nevstával rád skoro a čakala ho ešte dlhá cesta z týchto lazov do okresného mesta.

Zubaté lúče jesenného slnka zahrievali vyšetrovaciu miestnosť na teplotu sauny. Andrej vzdoroval, teda aspoň si to myslel. Zatiaľ pripustil držanie „malého množstva“ rastlín marihuany, ktorých semená „zafúkal vietor z neďalekého poľa“ na jeho jedinú udržiavanú hriadku v totálne zarastenej záhrade. Chemikálie, ktoré ešte o 12:00 stále vynášali pracovníci polície z jeho domčeka, označil za „zbierku po starom otcovi chemikovi“, ktorú nemal to srdce vyhodiť.

„No čo, prišijeme mu aj výrobu perníka?“, zahučal Tóno na chemika Jožka. Jožko práve naberal z neoznačenej fľaše bielu látku. Tóno odborne privoňal k látke a keď išla okolo mladá kolegyňa, dokonca znalecky olizol malý kúsok. Jožko zatiaľ postupoval štandardne. Začal zaznamenávaním infračerveného spektra, zalisoval vzorku do KBr a zaznamenal rovnú čiaru. „Fú, ešte skúsím GC-MS“, pokúsil sa zakryť paniku použitím odborných skratiek pre plynovú chromatografiu s hmotnostným detektorom. Krátke pretrepanie v n-hexáne nenaznačovalo dramatickú rozpustnosť. Po asi dvadsiatich minútach, t.j. dvoch cigaretách pre Tóna, tu bol výsledok. Pomerne rovná čiara, bez indikácie akejkoľvek zaujímavej látky. Jožko bol stratený, pokúsil sa použiť obranu typu „vyžaduje ďalšie skúmanie“, ale Tóno už mieril za niekým „kto tomu rozumie, dopekla!“ – t.j. Luckou.

„A jednoduchšie testy si skúšal?“, milo sa opýtala Lucka spoteného a červeného Jožka. „Pozri, vo vode sa dobre rozpúšťa, pH roztoku je okolo 7, s dusičnanom bárnatým sa zrazenina netvorí. Dusičnan strieborný vyzrážal žltobielu zrazeninu. A keď nasýtený roztok vzorky trochu okyslíme a pridáme roztok manganistanu“ – zo skúmavky sa v digestore začal uvoľňovať červenohnedý dym.

„Tak je to jasné“, povedala Lucka a doplnila chemický názov aniónu. „To je na čo dobré?“, opýtal sa zvedavo Tóno. „Na potenciu“ – „Ja som si lizol“, okamžite dopíňal dôležitú informáciu koketným hlasom Tóno. „Znižuje potenciu a upokojuje“, so smiechom dodala Lucka a neskôr vysvetlila staré hoaxy o použití v armáde a dávne použitie vo farmácii.

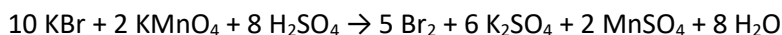
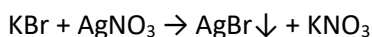
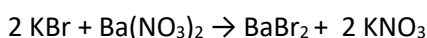
Úloha: Pomôžte Tónovi zorientovať sa vo výsledkoch.

- a) Aký anión dokázala Lucka sériou jednoduchých chemických reakcií? (4b)

- b) Zapište zodpovedajúce chemické rovnice reakcií z úlohy a). (3b)
 c) Ako sa v minulosti využívala draselná soľ dokázaného aniónu vo farmácii? (3b)

Riešenie úlohy 1

Lucke sa podarilo sériou jednoduchých reakcií dokázať prítomnosť bromidových aniónov. Vodný roztok bromidu draselného má hodnotu pH okolo 7, pretože ide o soľ silnej kyseliny (HBr) a silnej zásady (KOH, prípadne NaOH). Negatívna skúška bárnatými iónmi vylučuje sírany, ale aj siričitany, fosforečnany a tiosírany. Naopak, strieborné kationy vytvárajú s bromidovými aniónmi vo vode nerozpustný žltobiely bromid strieborný. Reakcia s manganistanom draselným v kyslom prostredí vedie k vývoju červeno-hnedých pár brómu – na rozdiel od jodidových aniónov, kde by plyn nevznikal.



Bromid draselný (KBr) sa používal ako jeden z prvých, novodobých liekov na epilepsiu. Jeho sedatívne účinky boli využívané aj na tlenie rôznych psychiatrických ochorení a ich prejavov. Vzhľadom na úzku hranicu medzi terapeutickými a toxickými účinkami bol postupne, s objavom účinnejších látok, stiahnutý z predaja. Dnes sa používa vo veterinárnej medicíne na liečbu epilepsie. Vzhľadom na všeobecne sedatívne účinky je s KBr spájaný starý vojenský hoax. V rôznych časoch sa periodicky objavovali správy, že armáda používa KBr na tlenie sexuálnych pudov mnohých mladých vojakov v službe. Takéto správy sa objavovali počas prvej svetovej vojny na západnom fronte, neskôr sa objavovali správy, že látka sa pridáva do čaju vojakom základnej služby v československej armáde. Informácia sa nikdy nepotvrdila a tlmivé účinky bromidu draselného by sa prejavili nielen v sexuálnej oblasti ale aj v zníženej pozornosti, únave až letargii – čo nie sú zmeny, ktoré by boli pre armádu prínosom.

Úloha 2: Pyroflatulencia v akcii

(doc. RNDr. Miroslav Iliaš, PhD.)

Flatusy sú horľavé. Na internete sú videá, ako „experimentátor“ priloží otvorený oheň k svojmu dolnému otvoru a vypustí útrobný plyn. A hľa, objaví sa plameň, niekedy s modrým zafarbením!

Zapáliť si svoj „vetrík“ vyskúšal aj pán M. Skoro sa pri tom popálil. Preto, milí priatelia, radšej takéto čísla neskúšajte.

Prejdime k našej úlohe. Horenie zápalných plynov s kyslíkom uvoľňuje teplo a jeho množstvo sa dá výpočtovo zistiť.

- Uvažujme, že dospelý jedinec za 4 hodiny - podľa práce (1) - priemerne „vyprdí“ 579 ml rektálnych plynov so zložením 34,3 obj. % vodíka, 5,6 obj. % metánu a $2,9 \cdot 10^{-3}$ obj. % sulfánu. Ak spaľovacia entalpia metánu $\Delta H_c(\text{CH}_4) = -891 \text{ kJ/mol}$, spaľovacia entalpia sulfánu $\Delta H_c(\text{H}_2\text{S}) = -519 \text{ kJ/mol}$ a spaľovacia entalpia vodíka je $\Delta H_c(\text{H}_2) = -286 \text{ kJ/mol}$, pri zahrnutí vyššie uvedeného zloženia flatusov, vypočítajte celkové uvoľnené teplo pri dokonalom zhorení všetkých troch plynov za 4 hodiny. Pomôžte si stavovou rovnicou ideálneho plynu pri atmosférickom tlaku 100 kPa a bežnej teplote 20 °C. (4b)
- Tzv. LEL (angl. Lower Explosive Limit, preložené ako dolný limit výbušnosti) metánu je 5 obj. %. Vypočítajte, za aký čas sa pri priemernom uvoľňovaní plynov z trávenia podľa a) a pri veľmi zlom vetraní izby s rozmermi 4 x 3 x 2,5 m dosiahne tento limit. Metán je ľahší ako vzduch a zvykne sa nahromadiť pod stropom. (2b)
- V článku denníka Independent z roku 2014 s neúplným názvom „...flatulent cows start fire at dairy farm in Germany“ sa píše o explózii nahromadenému metánu v kravíne. Vygúglite si ten článok a napíšte koľko kráv uvoľňujúcich metán „grganím a prdením“ bolo v tom kravíne. (0,5b)
- V práci (2) zistili, že jedna biologická prísada výrazne znižuje produkciu metánu v mikrobiológii tráviacej sústavy dobytka. Napíšte jej slovenský aj latinský názov. (1b)
- V práci (1) sú popri sulfáne zmienené ešte ďalšie dve látky, nachádzajúce sa vo flatusoch, označené skratkami MES a DMS. Vyhľadajte si na internete tento článok a uveďte ich anglické i slovenské názvy, ako aj štruktúrne vzorce. (1b)
- V zapálenom flatuse zhorí aj látka skatol (3-metylindol), ktorý spôsobuje charakteristický zápach „hovienok“. Nakreslite štruktúrny vzorec skatolu a napíšte rovnicu spaľovania 1 mólu tejto látky kyslíkom, pričom výsledným produktom horenia je okrem vody a oxidu uhličitého aj dusík. Pomôcka: použite neceločíselné koeficienty. (1b)
- A napokon: V roku 2016 došlo v japonskej nemocnici k nehode počas operácie pacientky, ktorá vypustila flatus. Ten sa zapálil, od toho sa zapálili aj ďalšie horľavé veci okolo a spôsobili žene popáleniny. Od akého operačného zariadenia sa zapálili črevné plyny? Vygúglite. Neúplný názov jedného článku je „Woman Farts During Surgery, Gets Badly Burned By Igniting...“ (0,5b)

Literatúra

(1) Suarez, F., Furne, J., Springfield, J. et al. Insights into human colonic physiology obtained from the study of flatus composition. *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, **272**(5), G1028–G1033 (1997). <https://doi.org/10.1152/ajpgi.1997.272.5.G1028>

(2) Machado, L., Tomkins, N., Magnusson, M. *et al.* In Vitro Response of Rumen Microbiota to the Antimethanogenic Red Macroalga *Asparagopsis taxiformis*. *Microbial Ecology*, **75**, 811–818 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00248-017-1086-8>

Riešenie úlohy 2

a) Objem plynov („prdov“), V (zmes) = 579 cm³ = 0,000579 m³

Atmosferický tlak, p = 100 kPa = 100000 Pa

Teplota, t = 20°C, t.j. T = 293,15 K

Plyn	Objemový zlomok (φ)	Štandardná spaľovacia entalpia (ΔH_c / kJ.mol ⁻¹)
Vodík (H ₂)	34,3 % = 0,343	-286
Metán (CH ₄)	5,6 % = 0,056	-891
Sulfán (H ₂ S)	2,9*10 ⁻³ % = 2,9*10 ⁻⁵	-519

Objemy jednotlivých plynov vo flatusoch vylúčených za 4 hodiny:

$$\varphi(\text{H}_2) = 34,3\% ; \quad V(\text{H}_2) = 579 \times 0,343 = 198,6 \text{ cm}^3$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = 5,6\% ; \quad V(\text{CH}_4) = 579 \times 0,056 = 32,42 \text{ cm}^3$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{S}) = 0,0029\% ; \quad V(\text{H}_2\text{S}) = 579 \times 0,000029 = 0,017 \text{ cm}^3$$

Pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu vypočítame látkové množstvo vodíka, metánu aj sulfánu:

$$n(A) = \frac{p * V(A)}{R * T} = \frac{p * V * \varphi(A)}{R * T}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p * V * \varphi(\text{H}_2)}{R * T} = \frac{100000 \text{ Pa} * 0,000579 \text{ m}^3 * 0,343}{8,3145 \text{ J} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1} * 293,15 \text{ K}} \cong 0,0081479 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_4) = \frac{p * V * \varphi(\text{CH}_4)}{R * T} = \frac{100000 \text{ Pa} * 0,000579 \text{ m}^3 * 0,056}{8,3145 \text{ J} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1} * 293,15 \text{ K}} \cong 0,001330 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{p * V * \varphi(\text{H}_2\text{S})}{R * T} = \frac{1,00 * 10^5 \text{ Pa} * 5,79 * 10^{-4} \text{ m}^3 * 2,9 * 10^{-5}}{8,3145 \text{ J} * \text{K}^{-1} * \text{mol}^{-1} * 293,15 \text{ K}} \cong 6,8889 * 10^{-7} \text{ mol}$$

Potom si pomocou štandardných spaľovacích entalpií a látkových množstiev vypočítame uvoľnené teplo pri spálení ako súčet tepiel pre každý plyn :

$$Q = Q(\text{H}_2) + Q(\text{CH}_4) + Q(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2) * \Delta H_c(\text{H}_2) + n(\text{CH}_4) * \Delta H_c(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2\text{S}) * \Delta H_c(\text{H}_2\text{S})$$

$$Q(\text{H}_2) = 0,00815 \times (-286) = -2,331 \text{ kJ}$$

$$Q(\text{CH}_4) = 0,00133 \times (-891) = -1,185 \text{ kJ}$$

$$Q(\text{H}_2\text{S}) = 0,000000697 \times (-519) = -0,000362 \text{ kJ}$$

$$Q(\text{spolu}) = -2,331 + (-1,185) + (-0,000362) = -3,516 \text{ kJ} \approx -3,52 \text{ kJ}$$

Celkové uvoľnené teplo pri spálení všetkých troch rektálnych plynov uvoľnených za 4 hodiny je teda - 3,52 kJ.

b) Objemový zlomok metánu v „prdoch“: $\phi(\text{CH}_3)=5,6\%=0,056$

Objemový zlomok metánu pri jeho dolnom limite výbušnosti (LEL): $\phi_{LEL}(\text{CH}_3)=5\%$

Rozmery miestnosti: 4 x 3 x 2,5 m

Čas dosiahnutia LEL: $t=?$

Celkový objem plynov vylúčených za 1 hodinu: $V_{1h}=0,000579 \text{ m}^3 / 4h=0,00014475 \text{ m}^3/h$

Objem miestnosti: $V=4m*3m*2,5m=30\text{m}^3$

Potom si vypočítame celkový čas dosiahnutia kritického množstva metánu :

$$t = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_{1h}(\text{CH}_4)} = \frac{\phi_{LEL}(\text{CH}_4) * V}{\phi(\text{CH}_4) * V_{1h}} = \frac{0,05 * 30\text{m}^3}{0,056 * 0,00014475\text{m}^3\text{h}^{-1}} = 185048.1125 \text{ h}$$

Pri priemernom uvoľňovaní plynov a pri veľmi zlom vetraní izby sa tento limit dosiahne za asi 185048.1 hodín, čo predstavuje viac ako 21 rokov.

c) V kravíne bolo **90** kráv.

News > World > Europe

Ninety flatulent cows start fire at dairy farm in Germany

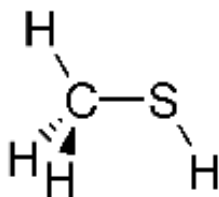
Methane gas build-up and a static charge created an explosion in a cow shed

Heather Saul | @heatheranne9 | Tuesday 28 January 2014 09:51 | comments

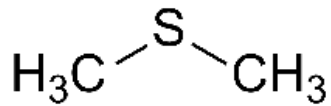


d) Je to riasa s latinským názvom *Asparagopsis taxiformis*. Dá sa nájsť slovenský názov: ružová riasa. V češtine je to *chřestoušek bromonosný*, čo by sa aj dalo preložiť ako šparglička brómonosná.

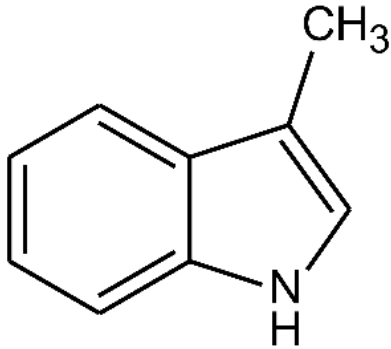
e) MES: metántiol, angl. Methanethiol



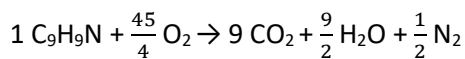
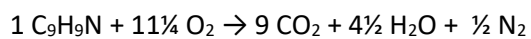
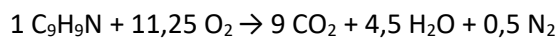
DMS: dimetylsulfid, dimethylsulfide



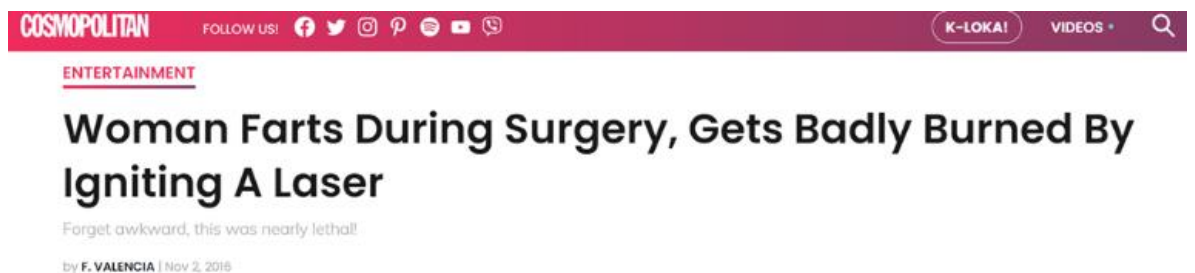
f) Štruktúrny vzorec skatolu:



Rovnica spaľovania 1 mólu skatolu, s rôznym zápisom stechiometrických koeficientov :



g) Črevné plyny operovanej pacientky sa zapálili od lasera.



Úloha 3: Ktorý zásah je falošný?

(PharmDr. Jiří Zapletal; doc. RNDr. Miroslav Iliaš, PhD.)

Počas prázdnin sa v mládežníckom tábore robila aj súťaž v streľbe zo vzduchovky. Účastníci mali k dispozícii päť rán do kruhového terča s desiatkou v strede.

Ferko, beťár, si nebol istý svojím okom. Preto si zvolil taktiku štyroch výstrelův, s tým, že piaty „zrealizuje“ hrotom ceruzky priamo do desiatky terča. Keď súťažiaci dostrieľali, Ferko pribehol chytko ku svojmu terču a ceruzkou, ktorú mal schovanú vo vrecku „dodal“ piatu ranu priamo do desiatky. Ostatným sa jeho výsledky nezdali a tak požiadali vedúceho o preskúmanie terča.

Zo vzduchovky sa strieľalo olovenými diabolkami. Vedúci mal kamaráta, ktorý vedel čo-to aj z chémie. Urobili teda „analýzu“ terča. Zobrali celofánovú fóliu a namočili ju do octu, čo mali v kuchyni. Takto pripravenú fóliu pritlačili na terč a nechali pôsobiť asi desať minút.

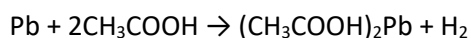
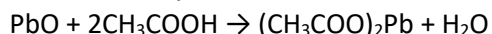
Potom celofán odniesli do laboratória. Poprosili o ošetrovanie celofánu vodným roztokom sulfidu sodného. Keď priložili celofán opäť na terč, zistili, že okolo štyroch zásahův sú čierno-hnedé kolieska chemickej zlúčeniny. Okolo piateho zásahu, ktorý bol v desiatke, takéto koliesko chýbalo. Tento zásah nebol spôsobený diabolkovým projektilom, používaným do vzduchoviek.

- Aká chemická látka umožnila rozoznať jednotlivé zásahy? (1b)
- Napíšte chemickú rovnicu vzniku tejto zlúčeniny a vyznačte skupenstvá reagentův a produktu. (2b)
- Priemyselne sa sulfid sodný vyrába karbotermickou redukcíou síranu sodného s použitím uhlia. Napíšte príslušnú chemickú rovnicu. (2b)
- Laboratórne sa sulfid sodný pripravuje reakciou síry a čistého sodíka v bezvodom prostredí. Napíšte príslušnú chemickú reakciu. (1b)
- Vysvetlite, aká je kryštálová štruktúra Na₂S. (1b)
- Pre všeobecnú zrážaciu reakciu $M(aq) + X(aq) = MX(s)$ vyjadrite súčin rozpustnosti tuhej látky MX, označený ako S. Ako je definovaná odvodená veličina pS ? (1b)
- Keď je sulfid sodný vystavený pôsobeniu vzdušnej vlhkosti, páchne po skazených vajciach. Vysvetlite, čím je to spôsobené a napíšte rovnicu hydrolýzy Na₂S. (2b)

Riešenie úlohy 3

- Jednotlivé zásahy umožnil rozpoznať práve vyzrážaný sulfid olovnatý (PbS).
- $(CH_3COO)_2Pb(aq) + Na_2S(aq) \rightarrow PbS(s) + CH_3COONa(aq)$

Pričom octan olovnatý, $(CH_3COO)_2Pb$, vznikol tak, že kúsok olova (resp. oxidu olovnatého, keďže na olove sa na vzduchu vytvára vrstvička tohto oxidu) zreagoval s octom. Rovnice týchto reakciův sú:



Albo sumárne $Pb(s) + 2CH_3COOH(aq) + Na_2S(aq) \rightarrow PbS(s) + 2CH_3COONa(aq) + H_2(g)$

- Rovnica reakcie je: $Na_2SO_4 + 2C \rightarrow 2CO_2 + Na_2S$, kde produktom je aj CO₂

- d) $2\text{Na} + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$
- e) Kubická (t.j. má základná bunka má tvar kocky iónový kryštál, kubická („krychlová“) štruktúra, tzv. 'antifluoritová štruktúra' (Na^+ na mieste fluoridu v rámci CaF_2 , a S^{2-} na miestach Ca^{2+}).
- f) $S = [\text{M}^+] \cdot [\text{X}^-]$; pS je záporný logaritmus súčinu rozpustnosti, $\text{pS} = -\log S$
- g) Pri hydrolýze Na_2S vzniká sulfán (H_2S), ktorý má charakteristický zápach po skazených vajciach. Rovnica hydrolýzy Na_2S : $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{NaOH}$

Úloha 4: Zvláštna tekutina – ocot

(doc. RNDr. Zuzana Melichová, PhD.)

*Jedna kvapka vína nevylepší pohár octu, ale jedna kvapka octu pokazí pohár vína.
(Tomáš Janovic, satirik, spisovateľ, textár, scenárista)*

*Nezačínaj deň pitím octu.
(malajské príslovie)*

Kyselina octová (systematický názov kyselina etánová) je bezfarebná chemická zlúčenina, ktorá sa vyznačuje intenzívnym ostrým zápachom. Je leptavá a jej pary spôsobujú podráždenie očí, poleptanie sliznice, bolesť v krku a upchanie pľúc. Čistá, nehydratovaná kyselina octová (ľadová kyselina octová) je bezfarebná hygroskopická kvapalina, ktorá zamrzá na bezfarebnú kryštalickú tuhú látku pri teplote pod 16,7 °C.

Zriedený roztok kyseliny octovej obsahujúci 5 - 10 % tejto kyseliny (ocot) sa používa na konzerváciu potravín už viac ako 5000 rokov. Vyrábala sa z datľového medu, vína, piva alebo jablčného muštu. Ľudia ocot skôr objavili, než vynašli, „vďaka“ nevyhovujúcim podmienkam skladovania niektorých potravín a nápojov. Už okolo roku 400 pred našim letopočtom predpísal slávny lekár Hippokrates ocot na všemožné zdravotné neduhy. Hannibal, slávny vojvodca a stratég, polieval kamene a skaly, ktoré mu stáli v ceste, vriacim octom - ten narušil ich štruktúru a tie sa dali rozlúpať na menšie kúsky. A vojsko mohlo pokračovať cez Alpy. V prvom storočí pred našim letopočtom rozpúšťala Kleopatra v octe perly, aby dokázala, že je schopná zjesť „imanie“. Počas 1. svetovej vojny používali lekári ocot na liečenie akútneho poranenia, na jeho čistenie a dezinfekciu. V roku 1986 boli v Japonsku a v Južnej Dakote (USA) otvorené hneď dve múzeá octu a v roku 2001 moderné múzeum octu v Číne.

Ocot sa využíva ako prísada pri výrobe omáčok, dresingov, majonézových výrobkov a pod. V súčasnosti sa bežne dajú kúpiť octy s rôznymi príchuťami, ktoré eliminujú jeho pomerne nepríjemnú chuť. Okrem kyseliny octovej a vody obsahuje roztok octu aj prímеси iných organických látok, napr. etanol, iné organické kyseliny, sacharidy, farbivá, vonné látky a pod. Farba octu závisí od suroviny použitej na výrobu, od spôsobu zrenia, od zámerne pridávaných prímесí a pod.

Kyselina octová je dôležitou surovinou v organickej syntéze. Možno z nej vyrobiť soli - octany, ktoré sa využívajú vo farmácii (octan hlinitý), estery ako vonné látky a náhrady prírodných aróm, estery schopné polymerizácie (napr. polyvinylacetát na výrobu tmelov, disperzných lepidiel, náterov a syntetického škrobu), acetylované zlúčeniny (napr. kyselina acetylsalicylová - ASPIRIN®), acetylované polyméry (napr. acetylovaná celulóza používaná na výrobu filmov a priehľadných materiálov).

Kyselina octová sa svojimi vlastnosťami zaraďuje medzi slabé kyseliny. Na rozdiel od silných kyselín nedisociuje úplne, ale podľa Brönstedovej teórie v súlade s rovnováhou, ktorá sa ustáli podľa hodnoty disociačnej konštanty. V laboratóriu sa spolu s octanom sodným používa aj na prípravu tlmivých roztokov.

- Vypočítajte percentuálne zastúpenie uhlíka a kyslíka v kyseline octovej. (1 b)
- Zapíšte chemickou rovnicou oxidáciu etanolu cez acetaldehyd na kyselinu octovú. (1 b)
- Zapíšte rovnicu chemickej reakcie, ktorá je podstatou odstraňovania vodného kameňa. (1 b)
- Tlmivý roztok obsahuje 0,5 mol/l kyseliny octovej ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) a 0,5 mol/l octanu sodného. Vypočítajte pH tohto roztoku. (2 b)

- Ako sa zmení pH, keď sa do 1 litra tohto roztoku pridá 0,01 mólu NaOH? (2 b)
 Čo sa stane, ak sa 0,01 mólu NaOH pridá do 1 litra vody? Budete pozorovať zmenu pH? (2 b)
 e) Aká je priemerná hodnota pH troch vzoriek roztokov kyseliny octovej, ak jednotlivé vzorky mali pH 4, 5, a 6? (1 b)

Riešenie úlohy 4

Vypočítajte percentuálne zastúpenie uhlíka a kyslíka v kyseline octovej. (1 b)

Hmotnostný zlomok uhlíka v kyseline octovej vypočítame podľa vzťahu:

$$w(C) = \frac{m(C)}{m(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Tento výraz upravíme tak, aby obsahoval molové hmotnosti (zistíme ich z tabuliek) a látkové množstvá uhlíka a kyseliny octovej. Hmotnosti daných látok vyjadríme preto ako:

$$m(C) = n(C) \cdot M(C)$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Po dosadení týchto vzťahov do rovnice pre hmotnostný zlomok dostávame:

$$w(C) = \frac{n(C) \cdot M(C)}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{2 \cdot 12}{1 \cdot 60} = 0,40$$

Vypočítanému hmotnostnému zlomku uhlíka zodpovedá hmotnostné percento podľa vzťahu:

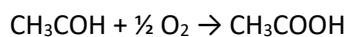
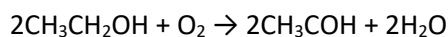
$$w(\%) = w_c \cdot 100 = 0,40 \cdot 100 = 40 \%$$

Podobným spôsobom vypočítame aj percentuálne zastúpenie kyslíka:

$$w(O) = \frac{n(O) \cdot M(O)}{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{2 \cdot 16}{1 \cdot 60} = 0,533 \text{ tj. } 53,3 \%$$

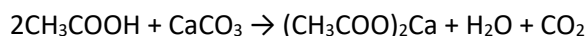
Vypočítali sme, že v kyseline octovej je 40 % uhlíka a 53,3 % kyslíka.

b) Zapište chemickú rovnicu oxidáciu etanolu cez acetaldehyd na kyselinu octovú. (1 b)



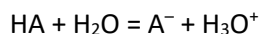
c) Zapište rovnicu chemickej reakcie, ktorá je podstatou odstraňovania vodného kameňa. (1 b)

Vodný kameň je v podstate vyžrážaný povlak uhličitanu vápenatého. Na jeho odstránenie sa často používa ocot (zriedená kyselina octová). Reakciu, ktorá prebieha, vyjadruje rovnica:



d) Tlmivý roztok obsahuje 0,5 mol/l kyseliny octovej ($K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$) a 0,5 mol/l octanu sodného. Vypočítajte pH tohto roztoku. (2 b)

V roztoku sa nachádza slabá kyselina HA a jej soľ NaA. Ak do roztoku slabej kyseliny HA s analytickou koncentráciou $c(\text{HA})$ pridáme v prebytku jej soľ NaA, v roztoku sa zväčší koncentrácia aniónov A^- a zmysle rovnice:



sa rovnováha posunie tak, že sa bude znižovať ionizácia kyseliny HA natoľko, že rovnovážna koncentrácia $[\text{HA}]$ sa prakticky rovná jej analytickej koncentrácii $c(\text{HA})$. Na druhej strane z pridaného množstva A^- sa zanedbateľná časť hydrolýzou premení na HA a preto rovnovážna koncentrácia $[A^-]$ sa rovná analytickej koncentrácii $c(A^-)$.

Hodnota pH takéhoto (tlmivého) roztoku sa vypočíta podľa vzťahu:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ktorý môžeme napísať vo forme: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log c(A^-) - \log c(\text{HA})$

tj. pre náš príklad:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log c(\text{CH}_3\text{COONa}) - \log c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\text{pH} = -\log K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log c(\text{CH}_3\text{COONa}) - \log c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\text{pH} = -\log (1,75 \cdot 10^{-5}) + \log 0,5 - \log 0,5 = 4,757$$

Hodnota pH tlmivého roztoku obsahujúceho 0,5 mol/l kyselinu octovú a 0,5 mol/l octan sodný je 4,757.

Ako sa zmení pH, keď sa do 1 litra tohto roztoku pridá 0,01 mólu NaOH? (2 b)

Prídavok NaOH: $n(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol} = n(\text{CH}_3\text{COONa})$

Po prídavku NaOH:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \text{ mol} - 0,01 \text{ mol} = 0,49 \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5 \text{ mol} + 0,01 \text{ mol} = 0,51 \text{ mol}$$

Keďže objem roztoku je 1 liter : $c'(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,49 \text{ mol/l}$ a $c'(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,51 \text{ mol/l}$.

Po dosadení do vzťahu pre výpočet pH tlmivého roztoku:

$$\text{pH} = -\log K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \log c'(\text{CH}_3\text{COONa}) - \log c'(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\text{pH} = -\log (1,75 \cdot 10^{-5}) + \log 0,51 - \log 0,49 = 4,757 + (-0,292) - (-0,310) = 4,775$$

Vypočítali sme, že po pridaní 0,01 mólu NaOH na hodnota pH zmení len nepatrne.

Čo sa stane, ak sa 0,01 mólu NaOH pridá do 1 litra vody? Budete pozorovať zmenu pH? (2 b)

NaOH je silná zásada, preto dochádza k jej úplnej disociácii: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

a rovnovážna koncentrácia $[\text{NaOH}]$ sa prakticky rovná jej analytickej koncentrácii $c(\text{NaOH})$.

$$c(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH})/V(\text{roztoku}) = 0,01 \text{ mol} / 1 \text{ l} = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$pOH = -\log c(\text{NaOH}) = -\log 0,01 = 2$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$$

Po pridaní 0,01 mólu NaOH do 1 litra vody budeme pozorovať výraznú zmenu pH.

e) Aká je priemerná hodnota pH troch vzoriek roztokov kyseliny octovej, ak jednotlivé vzorky mali pH 4, 5, a 6? (1 b)

Pretože hodnota pH je koncentrácia H^+ (resp. H_3O^+) iónov v logaritmicknej forme, nie je možné priemernú hodnotu pH vypočítať ako aritmetický priemer. Hodnoty pH je potrebné najprv prepočítať na koncentrácie H^+ iónov a ich priemer prepočítať na hodnotu pH.

Ak je pH jednotlivých vzoriek 4, 5 a 6, tak koncentrácie H^+ iónov sú 10^{-4} , 10^{-5} a 10^{-6} . Priemerná koncentrácia je teda $(10^{-4} + 10^{-5} + 10^{-6})/3$, čo je $3,7 \cdot 10^{-5}$ (resp. $10^{-4,43}$), čo po zlogaritmovaní zodpovedá hodnote pH 4,43.

Poznámka: Keby sme spriemerovali hodnoty pH, vychádzala by hodnota 5,0.

Úloha 5: Päťkrát C₁₀H₁₆O

(Mgr. Jela Nociarová)

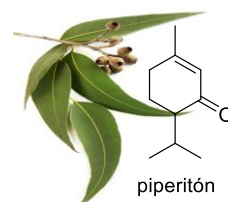
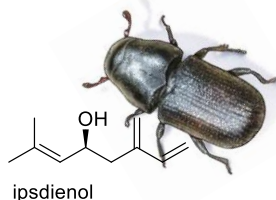
Karveol je monoterpenoidný alkohol, ktorý sa nachádza vo vonných olejoch získaných z mäty piepornej. Používa sa v kozmetike a v potravinárskom priemysle.

Pulegón bol izolovaný zo silíc mnohých rastlín, napríklad z mäty piepornej či kocúrnika obyčajného. Používa sa v potravinárstve, parfumérii a aromaterapii.

Geranial je vonná látka s výraznou citrusovou arómou získaná z rastlín, napr. medovky lekárskej, citrónov či pomarančov.

Ipsdienol je terpenoidný alkohol, je feromónom hmyzu.

Piperitón je monoterpenoid, ktorý sa získava z eukalyptového oleja a používa sa na výrobu syntetického mentolu.



V laboratóriu sa pomiešali fľaštičky s obsahom týchto látok. Na základe nasledovného opisu vlastností a reakcií látok A,B,C,D,E k nim priradte horeuvedené triviálne názvy (2,5 b) a napíšte rovnice všetkých spomínaných chemických reakcií (7,5 b).

Látka A :

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s tromi ekvivalentami brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mólu tejto látky (reakciou s ozónom v prítomnosti redukčného činidla, napríklad zinku) vznikajú dva móly formaldehydu, jeden mól acetónu a jeden mól 2-hydroxy-4-oxopentándiálu.
- Úplnou hydrogenáciou násobných väzieb vzniká 2,6-dimetyloktán-4-ol.
- V IČ spektre je výrazný široký signál pri 3550 – 3200 cm⁻¹.
- Roztok tejto zlúčeniny otáča rovinu polarizovaného svetla.

Látka B:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s jedným ekvivalentom brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mólu tejto látky vzniká 1 mól acetónu a 1 mól 4-metylcyklohexán-1,2-diónu.
- V IČ spektre je výrazný signál pri 1720 cm⁻¹.
- Reaguje s Bradyho činidlom (2,4-dinitrofenylhydrazínom v kyseline sírovej), ale nie

- s Tollensovým činidlom (roztok dusičnanu strieborného a amoniaku).
- Obsahuje exocyklickú dvojitú väzbu.

Látka C:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s dvomi ekvivalentami brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mólu tejto látky vzniká 1 mól acetónu, 1 mól etándiálu a 1 mól 4-oxopentanálu.
- V IČ spektre je výrazný signál pri 1720 cm^{-1} .
- Reaguje s Bradyho činidlom za vzniku výraznej farebnej zrazeniny a Tollensovým činidlom za vylúčenia striebra.

Látka D:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s jedným ekvivalentom brómu.
- Redukčnou ozonolýzou vzniká 3-izopropyl-2,6-dioxoheptanál.
- V IČ spektre je výrazný signál pri 1720 cm^{-1} .
- Reaguje s Bradyho činidlom, ale nie s Tollensovým činidlom.
- Obsahuje endocyklickú dvojitú väzbu.

Látka E:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s dvomi ekvivalentami brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mólu tejto látky vzniká 1 mól formaldehydu a 1 mól 3-acetyl-5-hydroxy-6-oxoheptanálu.
- V IČ spektre je výrazný signál pri $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$.
- Nereaguje s Bradyho ani s Tollensovým činidlom.
- Obsahuje endocyklickú dvojitú väzbu.

Riešenie úlohy 5

Hodnotenie:

- max. 5 x 0,5 b za správnu identifikáciu látok
- max. 15 x 0,5 b za správne rovnice chemických reakcií

Identifikácia látok:

Látka A – ipsdienol

Látka B – pulegón

Látka C – geranial

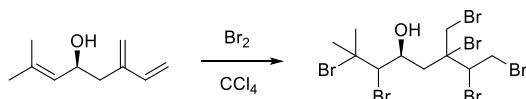
Látka D – piperitón

Látka E – karveol

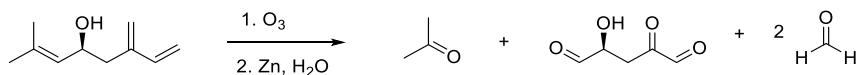
Rovnice chemických reakcií:**Reakcie látky A (ipsdienolu)**

Reakcia s brómom:

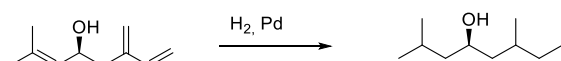
Poznámka: ak reakcia prebieha vo vodnom prostredí (v brómovej vode), v skutočnosti sa na násobnú väzbu aduje Br^+ (na ten atóm uhlíka dvojitej väzby, kde je viac atómov vodíka) a OH^- (na ten atóm uhlíka dvojitej väzby, kde je menej atómov vodíka). V nasledovnom vzorovom riešení ale pre jednoduchosť všade uvádzame len reakciu s brómom tak, ako by prebiehala v nepolárnom rozpúšťadle, napr. CCl_4 .



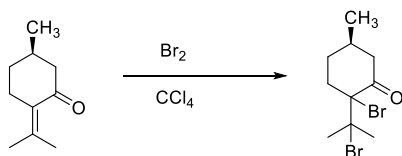
Redukčná ozonolýza:



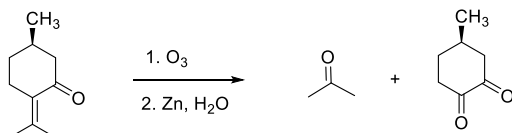
Úplná hydrogenácia:

**Reakcie látky B (pulegónu)**

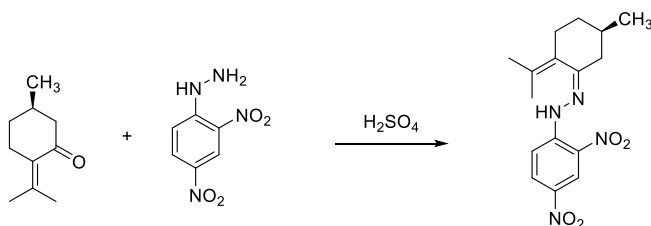
Reakcia s brómom:



Redukčná ozonolýza:



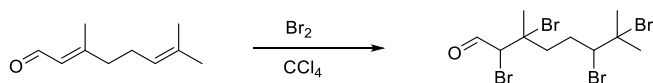
Reakcia s Bradyho činidlom (2,4-dinitrofenylhydrazínom v kyseline sírovej):



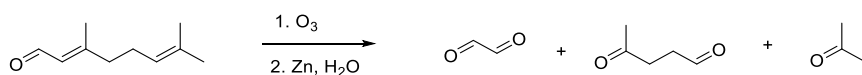
výrazná oranžová zrazenina

Reakcie látky C (geranialu)

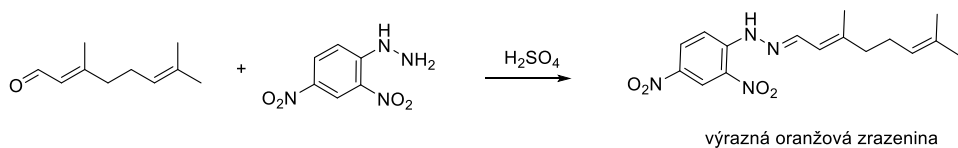
Reakcia s brómom:



Redukčná ozonolýza:

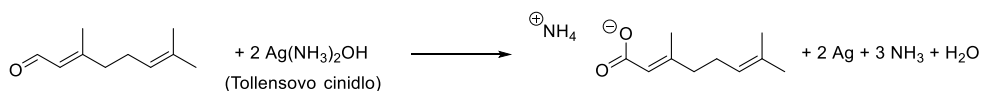


Reakcia s Bradyho činidlom:

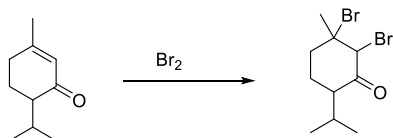


Reakcia s Tollensovým činidlom:

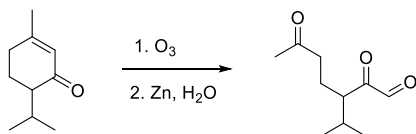
Poznámka: za plný počet bodov sme uznali aj riešenie, kde bola v reakčnej schéme ako produkt uvedená kyselina, nie amónna soľ.

**Reakcie látky D (piperitónu)**

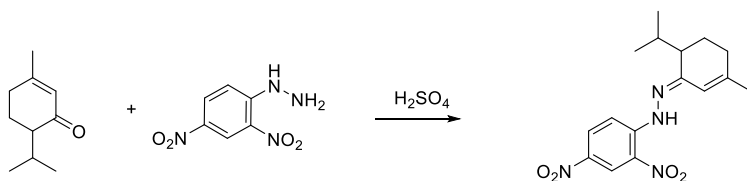
Reakcia s brómom:



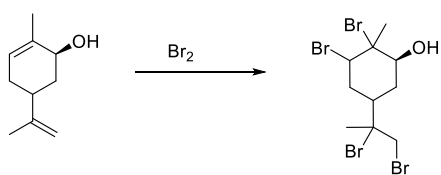
Ozonolýza:



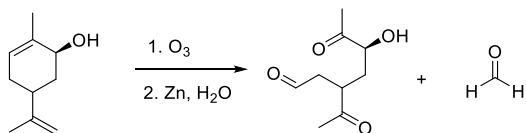
Reakcia s Bradyho činidlom:

**Reakcie látky E (karveolu)**

Reakcia s brómom:



Redukčná ozonolýza:



Úloha 6: Čo má spoločné vanilkový struk a čili papričky?

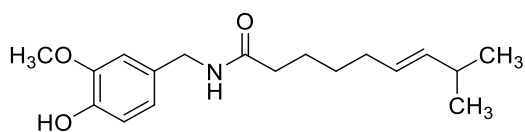
(Mgr. Jela Nociarová)

Máte radi štiplavú papriku? Za jej nezameniteľnú chuť je zodpovedný kapsaicín (*N*-(4-hydroxy-3-metoxymetyl)-8-metylnon-6-énamid), najmä jeho *E* (trans) izomér. Metódu na určenie miery štiplavosti papriek po prvý raz uskutočnil Wilbur L. Scoville v roku 1912. Zakladala sa na riedení roztoku, pripraveného zmixovaním papriek, vodou, až kým úplne vymizla štiplavosť papriky. Stupeň riedenia sa udáva na Scovilleho stupnici. Sladká paprika neobsahuje žiadny kapsaicín a na Scovilleho stupnici má hodnotu 0 (paprika je celá, neriedená a nepáli). Najpálivejšia odroda papriky Carolina Reaper má páliivosť viac než 2 200 000 SHU (Scovilleho jednotiek páliivosti Scoville heat units). Jej roztok musí byť teda zriedený až 2 200 000 krát, aby bol kapsaicín nedetegovateľný. Najväčším nedostatkom Scovilleho metódy je samozrejme ľudský faktor – každý človek pociťuje štiplavosť trochu inak a preto bolo potrebné, aby túto „chuťometriu“ opakovali viacerí analytici. Dnes sa štiplavosť stanovuje chemickými metódami, a to vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), ktorou sa presne stanoví obsah kapsaicínu. Experimentálne sa zistilo, že 1 SHU zodpovedá približne obsahu 12 µg kapsaicínu v 100 g paprikovej hmoty.

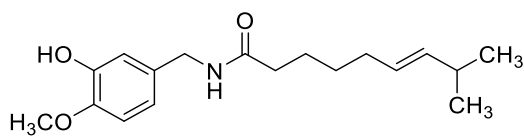


- Vypočítajte koľko mg kapsaicínu sa nachádza v paprike odrody Carolina Reaper s hmotnosťou 5,5 g. (1 b)
- 100 g čili omáčky, pripravenej z papriky odrody Carolina Reaper, obsahujúcej 10 g soli a 5 ml octu, sa omylom „podarilo“ vyliať do bazéna s hĺbkou 1,6 m, šírkou 2 m a dĺžkou 5 m. Výpočtom odhadnite, či (po dokonalom premiešaní) bude voda v bazéne štiplavá. (2 b)

Vznik kapsaicínu v paprike skúmali britskí vedci Bennet a Kirby v 60. rokoch 20. storočia. V tých časoch sa nielenže nevedelo takmer nič o jeho biosyntéze, no ani nebola úplne známa jeho štruktúra: do úvahy prichádzali dva izoméry **X** a **Y**.



izomér X



izomér Y

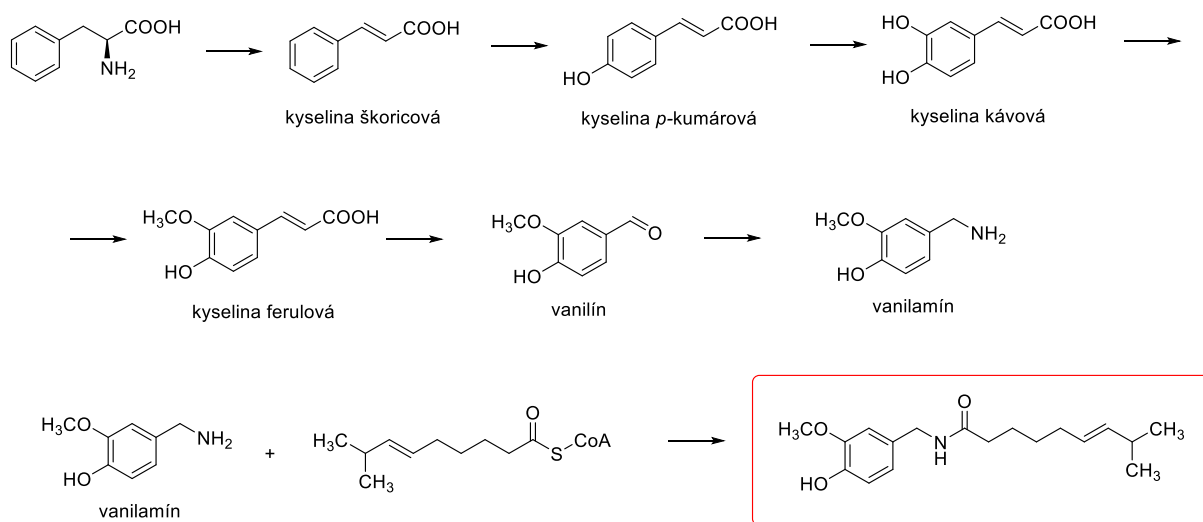
- Napíšte o akú izomériu sa jedná v prípade izomérov X a Y. (0,5 b)

Na zistenie štruktúry kapsaicínu uskutočnili Bennet a Kirby nasledovný experiment: 15 mg kapsaicínu získaného z prírody zahrievali v zmesi obsahujúcej ťažkú vodu (0,15 ml) a dimetylformamid (0,15 ml, slúži ako rozpúšťadlo). Pri tomto procese sa atómy vodíka na aromatickom jadre v polohách aktivovaných -OH skupinou nahradili atómami deutéria. Zatiaľ čo prírodný kapsaicín mal v ^1H NMR spektre v aromatickej oblasti 3 signály, takto izotopovo značený kapsaicín mal v ^1H NMR spektre už len dva signály.

- Nakreslite štruktúrny vzorec dimetylformamidu (*N,N*-dimetylaminu kyseliny mravčej). (0,5 b)

- e) Ktorý z izomérov X a Y zodpovedá štruktúre kapsaicínu na základe Bennetovho a Kirbyho experimentu? Zdôvodnite svoje riešenie. (1 b)
- f) Znázornite atómy vodíka, ktoré sa spomínaným postupom nahradili za atómy deutéria. (0,5 b)

Vráťme sa k otázke z nadpisu: čo má spoločné vanilkový struk a čili papričky? Nuž, chuť to určite nebude... ☺ Vanilín je v rastlinách syntetizovaný z aminokyseliny fenylalanín, ktorá sa postupne enzymaticky premieňa na kyselinu škoricovú, *p*-kumárovú, kávovú a ferulovú. Enzymatickou redukciou kyseliny ferulovej vzniká vanilín, ktorý sa vďaka enzýmu aminotransferáza premieňa na vanilamín. Ten následne reaguje s 8-metylnon-6-énolkoenzým A – a vzniká kapsaicín!



Zjednodušená biosyntéza kapsaicínu

8-metylnon-6-énolkoenzým A je reaktívny derivát karboxylovej kyseliny (tioester, podobne ako najznámejší acylkoenzým – acetylkoenzým A, ktorý má centrálnu postavenie v energetickom metabolizme rastlín a živočíchov). Organickí chemici v laboratóriách však na rozdiel od prírody používajú iné reaktívne deriváty kyselín.

- g) Z akého funkčného derivátu kyseliny by ste kapsaicín pripravili reakciou s vanilamínom najľahšie? Nakreslite štruktúrny vzorec. (1 b)

A ako sme sa vlastne dozvedeli, že biosyntéza kapsaicínu prebieha cez uvedené medziprodukty? Nuž, na pomoc nám opäť prichádza Bennet a Kirby – tí pripravili trícium značené kyseliny – fenylalanín, kyselinu škoricovú, *p*-kumárovú a ferulovú. Roztoky takto značených kyselín následne vpichli do zrejúcich plodov papriky. Po siedmich dňoch z plodov papriky izolovali kapsaicín. Keďže trícium je rádioaktívne, rádioaktivitou sa vyznačujú aj všetky molekuly, ktoré ho obsahujú. Vo všetkých prípadoch bol izolovaný kapsaicín rádioaktívny – čo potvrdilo, že fenylalanín, kyselina škoricová, *p*-kumárová a ferulová sú skutočne prekurzormi kapsaicínu.

- h) Napíšte značku trícia s vyznačením protónového a nukleónového čísla. (0,5 b)

Kyselinu škoricovú, kávovú, *p*-kumárovú a ferulovú je možné pripraviť reakciami vhodných organických zlúčenín s dimetylmalonátom (dimylesterom kyseliny propándiovej) a následnou hydrolýzou a dekarboxyláciou vzniknutého medziproduktu.

- i) Nakreslite vzorec medziproduktu, ktorý vznikne reakciou benzaldehydu a dimetylmalonátu. (1 b)

- j) Nakreslite štruktúrne vzorce a napíšte názvy zlúčenín, z ktorých je možné pripraviť kyselinu škoricovú, kávovú, *p*-kumárovú a ferulovú. (2 b)

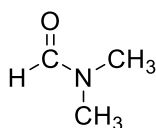
Riešenie úlohy 6

- a) Podľa zadania 1 SHU zodpovedá približne obsahu 12 ug kapsaicínu v 100 g paprikovej hmoty. 2 200 000 SHU teda zodpovedá približne 26,4 g kapsaicínu v 100 g paprikovej hmoty, čomu zodpovedá 1,452 g kapsaicínu v paprike s hmotnosťou 5,5 g. **(1 b)**
- b) Objem bazéna je $1,6 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 5 \text{ m} = 16 \text{ m}^3$. Obsah paprikovej hmoty v omáčke je približne 85 g (100 g omáčky – 10 g soli – cca 5 g octu). V takomto množstve paprikovej hmoty sa nachádza $85 \text{ g} / 100 \text{ g} \cdot 26,4 \text{ g} = 22,44 \text{ g}$ kapsaicínu. Množstvo 22,44 g kapsaicínu na 16 000 kg vody zodpovedá 1,4 mg na 1 kg vody, čo je cca 14 mg/100 g, čo je viac než 1 SHU (12 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ vody), voda v bazéne teda bude štiplavá.

Alternatívne riešenie: Na to, aby omáčka nebola štiplavá, ju treba zriediť 2 200 000 krát. V bazéne bude zriedená len cca 188 000 x (16 000 / 0,085), voda teda bude štiplavá. **(2 b)**

- c) Konštitučná izoméria (konkrétne polohová) **(1 b)**

- d) Dimetylformamid:



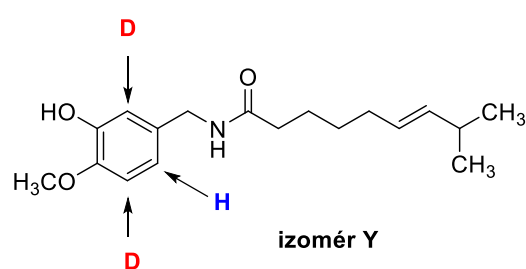
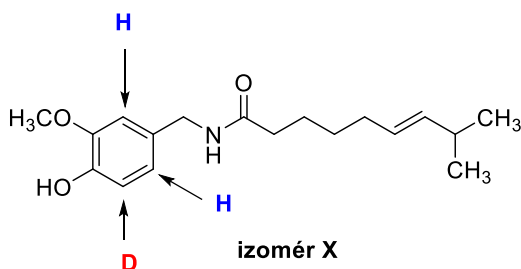
(0,5 b)

- e) Izomér X

Zdôvodnenie: -OH skupina aktivuje polohy *orto* a *para*. V štruktúre izoméru X je však *para* a jedna *orto* poloha obsadená, za atóm deutéria sa teda vymení len jeden atóm vodíka (vo voľnej *orto* polohe), a atómy vodíka v *meta* polohách vzhľadom na -OH skupinu ostanú nevymenené. V štruktúre izoméru Y sa vymení atóm vodíka v *para* polohe a v jednej *orto* polohe, atóm vodíka v *meta* polohe ostane nezamenený za deutérium. Izomér X teda má na benzénovom jadre dva atómy vodíka a jeden atóm deutéria, izomér Y má jeden atóm vodíka a dva atómy deutéria. Keďže signály atómov deutéria v ^1H NMR nie je možné pozorovať, skutočná štruktúra kapsaicínu zodpovedá izoméru X.

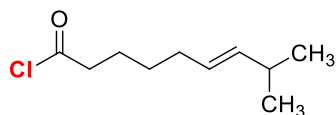
(0,5 b)

- f) atómy deutéria sú označené ako „D“. **(0,5 b)**



- g) najreaktívnejšie deriváty kyselín sú halogenidy, najbežnejšie halogenidy kyselín sú chloridy, preto je správna odpoveď z príslušného chloridu kyseliny.

(1 b)



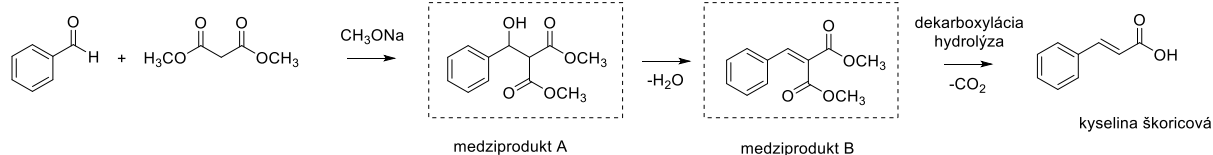
h) ${}^3_1\text{H}$

(0,5 b)

i)

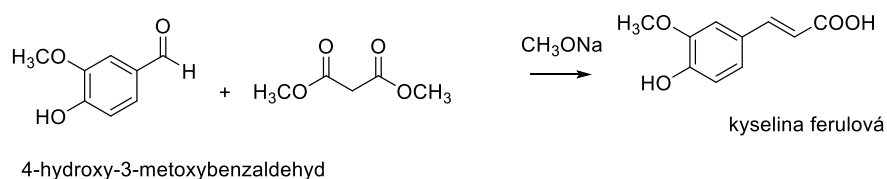
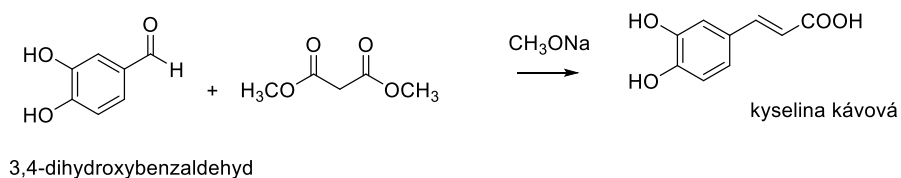
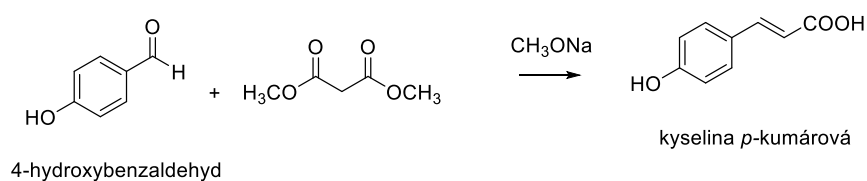
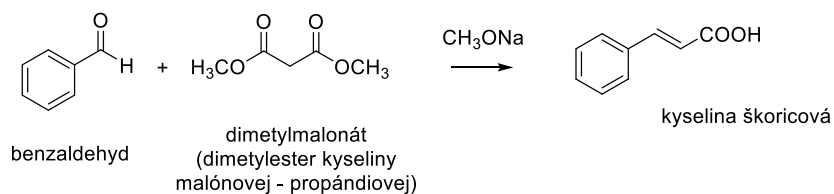
B)

(1 b za medziprodukt A alebo



- j) Po 0,5 b za každý správny vzorec + názov (substituovaného) benzaldehydu (uznávali sme aj iné správne návrhy syntéz).

(2 b)



Úloha 7: „Chemistry of a car crash“

(Mgr. Jela Nociarová)

„Končíme, je to vaše.“ Záchranári náhlivo zavreli zadné dvere sanitky a s hukotom sirény sa ponáhľali do nemocnice. Pacient, tridsaťdeväťročný muž pôvodom z východnej Európy, utrpel ťažké zranenie pri autonehode na južnej triede neďaleko námornej vojenskej základne vo Virgínii. „Ten muž prešiel do protismeru bez príčiny, nevedel som sa mu už vyhnúť...“ tvrdil vodič oprotiidúceho kamiónu, ktorý bol síce v šoku, no vyviazol bez zranení. „Čo to tu máme?“ spýtal sa Jetro Gibbs McGeeho pri pohľade na zničenú Volgu Siber. „Šéfe, čelná zrážka. Airbag vodiča je vystrelený, strechu a dvere poškodili záchranári, keď sa snažili toho muža dostať von. Ešteže mal zapnutý pás. V aute bol pravdepodobne sám. Vnútri je to značne od krvi, no na sedačkách je neznámy biely prášok. Už som to nafotil a vzorku beriem pre Abby do laboratória. Čo myslíš, drogy?“ „Uvidíme. Len aby to nebolo niečo horšie, otrava,“ znepokojene povedal Gibbs pri pohľade na zahraničnú ŠPZ-tku. „Odnies to Abby a odkazujem, že je to prioritá.“

„Tak Abby, čo máš?“ „Tvoja zmes je čisto anorganická, Jetro,“ povedala Abby dávajúc si dolu plynovú masku, ktorú použila v snahe zapôsobiť na mladého kolegu z odboru bezpečnosti pri práci. „Je to zmes kremičitanu sodného a draselného.“ „Kremičitany? Ako sa mohli dostať do auta a hlavne kto ich tam mohol dať?“ „Nuž, samotný výrobca. Súčasťou airbagov je totiž binárna anorganická zlúčenina **A** obsahujúca 35,354 % prvku **B** a 64,636 % prvku **C**. Tá je za bežných podmienok relatívne stabilná (dá sa taviť bez rozkladu), no pri zrážke elektrický detonátor spôsobí jej rozklad za vzniku reaktívneho kovového prvku **B** a netoxického plynného prvku **C**, ktorý spôsobí nafúknutie airbagu. Keďže prvok **B** je na rozdiel od prvku **C** veľmi reaktívny, musí sa okamžite viazať do stabilnejších anorganických látok: v prvom kroku jeho reakciou s dusičnanom draselným vznikajú oxidy **D** a **E** a plynná látka **C**. V druhom kroku reagujú oxidy **D** a **E** s oxidom kremičitým za vzniku kremičitanu sodného a kremičitanu draselného. Ľutujem Jetro, táto stopa vychladla.“

- Určte stechiometrický vzorec látky **A** a napíšte jej názov. (1 b)
- Napíšte rovnice všetkých chemických reakcií spomínaných v texte. (3 b)
- Vypočítajte, koľko g látky **A** je potrebných na nafúknutie airbagu s objemom 60 l pri normálnych podmienkach. (2 b)

Látka **A** sa priemyselne vyrába reakciou prvku **B** s amoniakom, pri ktorej vzniká horľavý plyn **H** a bázická zlúčenina **I**, z ktorej následnou reakciou s oxidom dusným vznikajú tri látky: látka **A**, amoniak a hydroxid sodný.

- Napíšte rovnice uvedených chemických reakcií. (2 b)
- Napíšte elektrónové štruktúrne vzorce látky **A**, látky **C**, amoniaku a oxidu dusného. (2 b)

Riešenie úlohy 7

1. Látka A je azid sodný, NaN_3 . (1 b)

2. (I) Rozklad azidu sodného: $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ (3 b)

(II) Reakcia sodíka s dusičnanom draselným: $10 \text{Na} + 2 \text{KNO}_3 \rightarrow 5 \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$

(III) Reakcia oxidov s oxidom kremičitým: $5 \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 6 \text{SiO}_2 \rightarrow 5 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3$

3. Airbag sa nafukuje vďaka dusíku uvoľnenému reakciou I a II. V reakcii I z 1 mol NaN_3 vznikne 1,5 mol N_2 . Reakciou II z 1 mol sodíka (ktorý vznikol z 1 mol NaN_3) vznikne 0,1 mol N_2 . Celkovo sa teda rozkladom 1 mol NaN_3 a následnou reakciou vzniknutého sodíka s KNO_3 uvoľní 1,6 mol N_2 .

Zistíme, koľko mol N_2 potrebujeme na nafúknutie 60 l airbagu:

$$V = V_{mn} \cdot n, \text{ teda } n = 60 \text{ l} / (22,4 \text{ l}) = 2,68 \text{ mol}$$

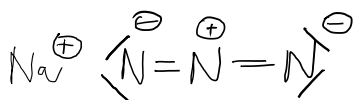
$$n(\text{N}_3) = 2,68 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad n(\text{NaN}_3) = 1,675 \text{ mol}$$

$$m(\text{NaN}_3) = n \cdot M(\text{NaN}_3) = 1,675 \text{ mol} \cdot 65,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 108,9 \text{ g} \quad (2 \text{ b})$$

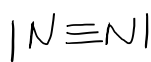
4. $2 \text{Na} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ (2 b)



5. Elektronové štruktúrne vzorce (2 b)



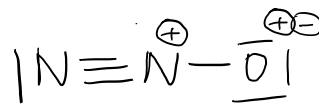
azid sodný



dusík



amoniak



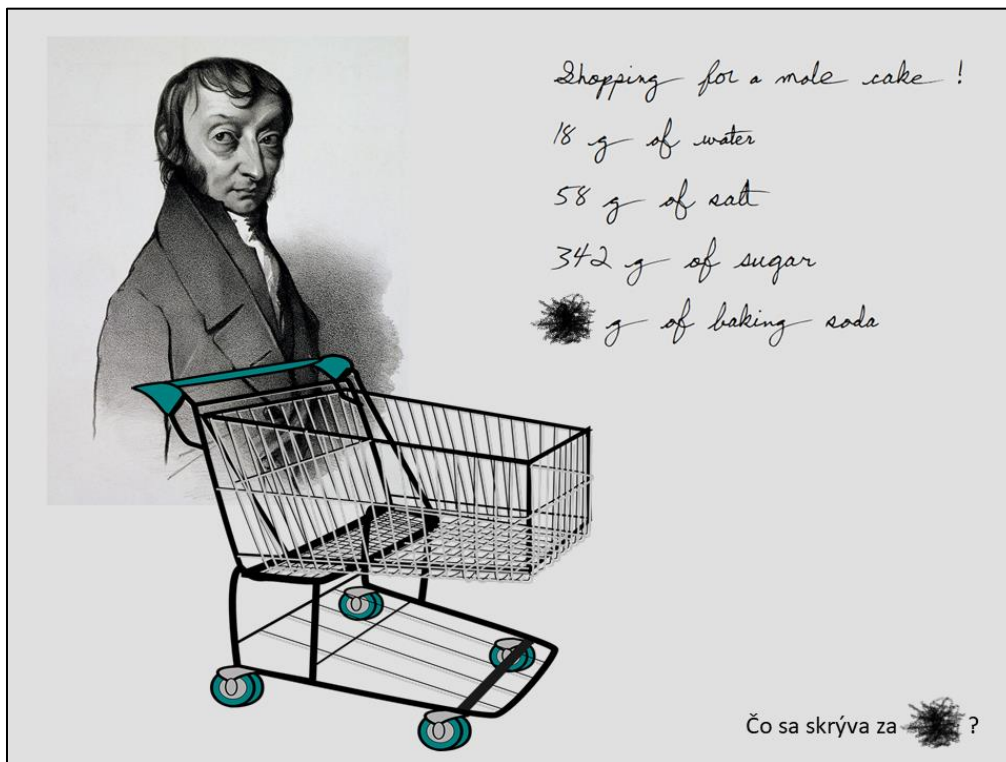
oxid dusný

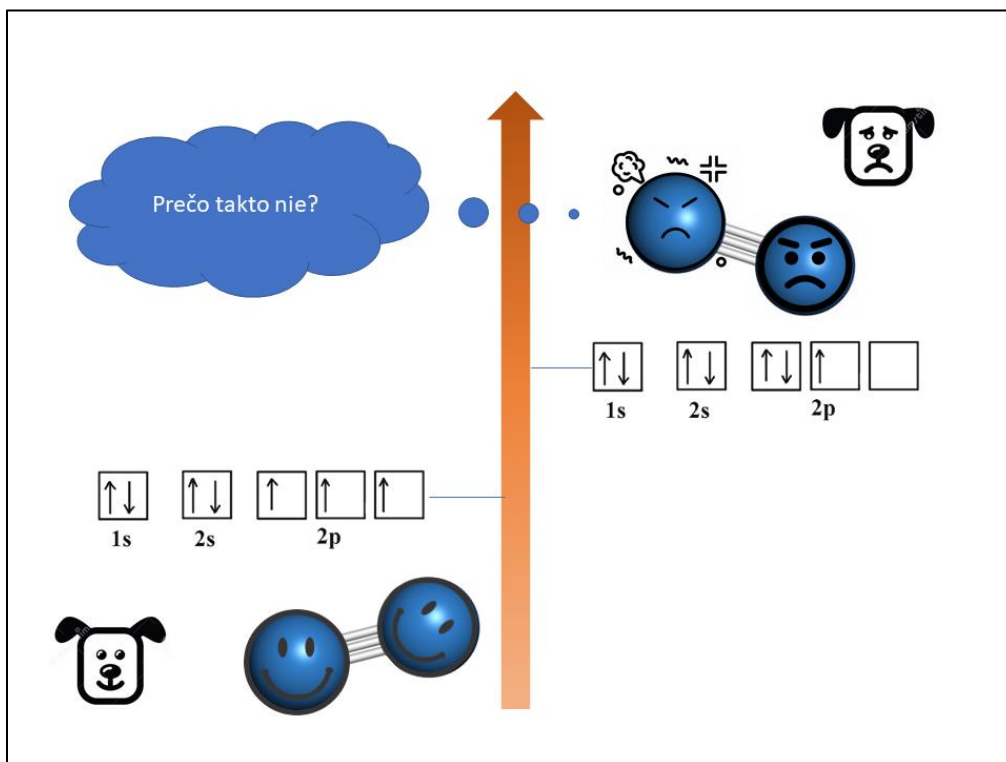
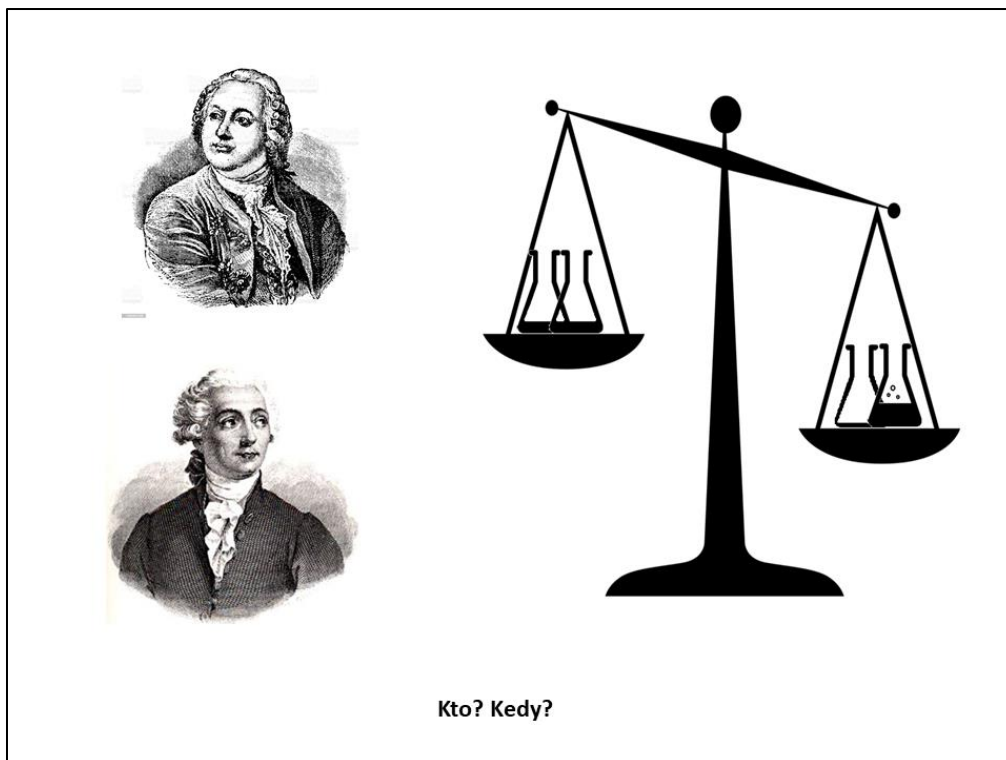
Poznámka: za plný počet sme uznali aj iné „rezonančné štruktúry“ so správnym počtom elektrónov a správne vyznačenými formálnymi nábojmi na jednotlivých atómov.

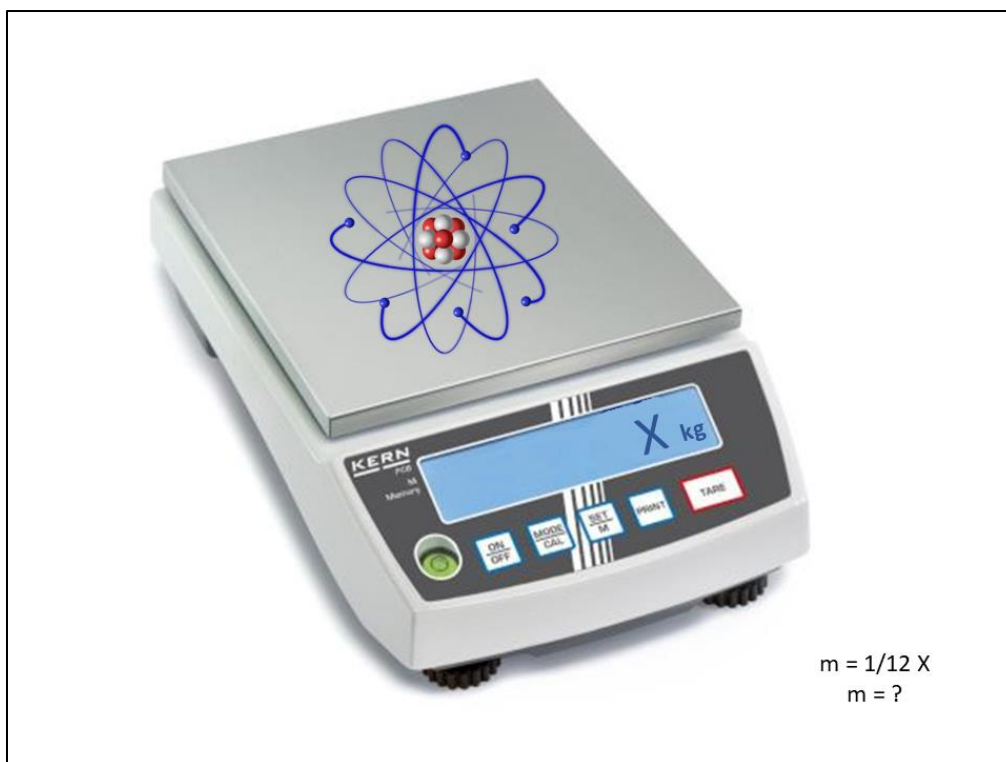
Úloha 8: Gúglovačka

(Mgr. Jela Nociarová)

V piatich obrázkoch tohtoročnej gúglovačky sa ukryli čísla, chemici, roky, názvy... za každú odpoveď môžete získať max. 2 b, spolu 10 b.







Riešenie úlohy 8

1. Zopár indícií: na obrázku je Amedeo Avogadro, podľa ktorého je pomenovaná Avogadrova konštanta – množstvo častíc, ktoré sa nachádza v 1 móle danej látky. Nakupujeme na „krtkovu tortu“ – po anglicky „mole cake“¹ a navyše hmotnosti látok na nákupnom zozname – soli, cukru

¹ Uznávam, že pečenie krtkovej torty podľa tohto receptu by nedopadlo dobre...

a vody – približne zodpovedajú 1 molu týchto látok. Za machuľou sa teda skrýva číslo 84, keďže 1 mól NaHCO_3 (alebo ak chcete, 1 mól sódy bikarbóny) váži približne 84 g.

(2 b)

2. Na obrázku je Antoine Lavoisier a Michail Lomosov, ktorí nezávisle od seba v roku 1748 (Lomonosov) a 1774 (Lavoisier) objavili zákon zachovania hmotnosti pri chemických reakciách. Na pravej strane obrázku sa mala nachádzať druhá indícia – ak sa počas reakcie z reakčnej zmesi uvoľňuje plynná látka, hmotnosť reakčnej zmesi klesá. Bohužiaľ sa do zadania dostala chyba a obrázky boli prehodené. Azda preto túto časť niektorí pochopili ako indíciu na objav kyslíka (keďže napr. horením kovov vznikajú látky, ktorých hmotnosť je vyššia než hmotnosť pôvodného kovu). Odpovede viažuce sa na objav kyslíka sme teda uznali za plný počet bodov.

(2 b)

3. Podľa elektrónovej konfigurácie vidíme, že sa jedná o atóm dusíka, o čom svedčí aj obrázok molekuly s trojitou väzbou medzi atómami. Horeuvedená elektrónová konfigurácia atómu N je nesprávna (má vyššiu energiu), keďže pri obsadzovaní orbitálov elektrónmi postupujeme tak, aby sa najprv obsadili rovnocenné orbitály aspoň 1 elektrónom a vznikol systém s čo najväčším počtom nespárených elektrónov. Povedané stručne – platí Hundovo pravidlo maximálnej multiplicity. Doplňujúca otázka pre jazykovo zdatných: viete, prečo tam bol ten pes? :)

(2 b)

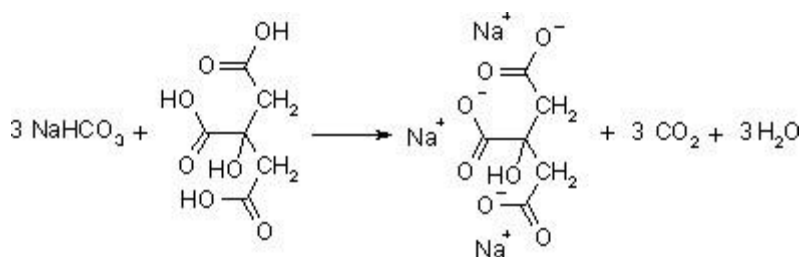
4. Také váhy, aby sme mohli odvážiť jeden atóm, ešte nevymysleli, ale skúsme: podľa počtu elektrónov v obale daného atómu zistíme, že je ich tam práve 6, je preto možné, že sa bude jednať o atóm uhlíka. $1/12$ hmotnosti atómu uhlíka je atómová hmotnostná konštanta – $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg.

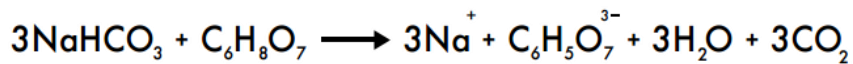
(2 b)

5. Reakciou sódy bikarbóny (10 g) a kyseliny citrónovej (50 g) vo vode vzniká soľ kyseliny citrónovej - citran (citrát) sodný, oxid uhličitý a voda. Na nafúknutí balónu sa podieľa najmä oxid uhličitý, preto musíme vypočítať jeho objem pri tlaku 760 Torr (101 325 Pa) a 30 °C (303 K). Napíšeme si rovnicu chemickej reakcie a určíme, ktorá látka je limitujúca (teda zreaguje úplne) a ktorá je v nadbytku (teda po reakcii ostane v reakčnej zmesi nezreagovaná).

(2 b)

Rovnica chemickej reakcie:





To môžeme urobiť dvomi spôsobmi:

Prvý spôsob: vypočítame objem uvoľneného CO_2 vzhľadom na kyselinu citrónovú a sódu bikarbónu, a vyberieme ten menší.

$$M_r(\text{NaHCO}_3) = 84,007 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = 0,119 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{NaHCO}_3) = 0,119 \text{ mol}$$

Stavová rovnica ideálneho plynu: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T / p$$

$$V(\text{CO}_2) = 0,119 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/K/mol} \cdot 303 \text{ K} / (101\,325 \text{ Pa}) = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \underline{\underline{2,93 \text{ l}}}$$

$$M_r(\text{kyselina citrónová}) = 192,124 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{kyselina citrónová}) = 0,260 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 3 \times n(\text{kyselina citrónová}) = 0,780 \text{ mol}$$

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T / p$$

$$V(\text{CO}_2) = \mathbf{19 \text{ l}}$$

Druhý spôsob: podľa rovnice na úplné zreagovanie 1 mólu kyseliny citrónovej potrebujeme 3 móly sódy bikarbóny. Na úplné zreagovanie 0,26 mol kyseliny citrónovej teda bude potrebné 0,78 mol sódy bikarbóny, my však máme k dispozícii len 0,119 mol. Preto je sóda bikarbóna limitujúcim reaktantom a ďalšie výpočty uskutočníme s týmto látkovým množstvom.

Objem balóna teda bude 2,93 l.