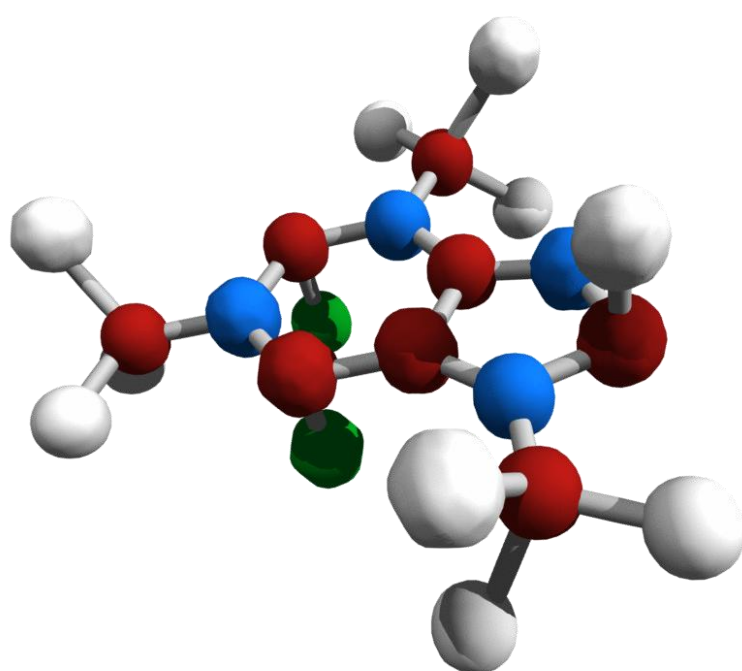


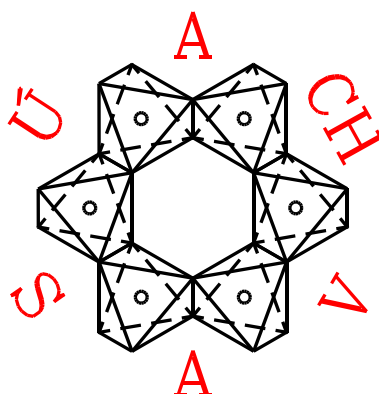
Korešpondenčný seminár z chémie



2012/2013

1

Korešpondenčný seminár z chémie organizuje



**Prírodovedecká fakulta
Univerzity Komenského v Bratislave**

**Ústav anorganickej chémie
Slovenskej akadémie vied**

Korešpondenčný seminár z chémie podporuje



**AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA**

Milí priatelia chemici!

Aj v tomto školskom roku vám ponúkame možnosť zapojiť sa do riešenia úloh Korešpondenčného seminára z chémie. Keďže úlohy riešite doma, sú zostavené aj z oblastí, ktoré sa bežne na stredných školách nevyučujú a môžu vyzeráť na prvý pohľad ťažké. Ale ak porozmýšľate, pohľadáte v literatúre, na internete, poradíte sa s vyučujúcimi, zistíte, že sa dajú ľahko vyriešiť. Okrem toho na úspešný postup v súťaži nie je ani zďaleka potrebné mať správne vyriešené všetky úlohy, preto sa nebojte zapojiť do seminára vyriešením len časti zadaných úloh.

Cenou pre najlepších študentov je letné sústredenie, ktorého náplňou sú prednášky, cvičenia, exkurzie, múzeá, turistika. Tam spoznáte nových kamarátov, v budúcnosti možno spolužiakov na vysokej škole. Úspešní riešitelia získajú aj certifikát, ktorý ich oprávňuje k štúdiu odboru chémie na Prírodovedeckej fakulte UK bez prijímacích skúšok.

Koncepcia súťaže v princípe umožňuje opisovanie. Chceme poprosiť, aby ste boli čestní. Podľa vašich riešení je úplne jasné vidieť, kto opisoval. Pritom je normálne, ak riešia seminár viacerí študenti z jednej školy, hľadajú informácie spolu, problematiku rozkonzultujú. Ale aj keď problematiku rozoberáte spoločne, čo je dobre, tak samotné úlohy už vyriešite samostatne. Verte, že aj keď ste informácie hľadali spolu, riešenia budú odlišné, aj keď budú viesť k rovnakému výsledku. Takto je to správne, len tak môžete mať úprimnú radosť z výsledku súťaže.

Aj v tomto ročníku kvôli zrýchleniu opravy úloh používame **elektronickú registráciu**. Preto sa najneskôr v deň, kedy odošlete svoje riešenia 1. kola, zaregistrujte na internetovej stránke **chem.korsemsk**. Ak riešite aj korešpondenčný seminár z biológie, zaregistrujte sa pre každú súťaž zvlášť.

Pravidlá korešpondenčného seminára:

- Úlohy sú rozdelené do dvoch kategórií:
Juniori pre 1. a 2. ročník stredných škôl
Seniori pre 3. a 4. ročník stredných škôl
- Za každú správne vyriešenú oblasť úloh (napr. fyzikálna chémia) získava riešiteľ 10 bodov, za neúplné, alebo čiastočne správne riešenie primerane menej.
- Riešenia úloh musia byť odoslané najneskôr v deň, ktorý je uvedený pri zadaniach úloh daného kola.
- Súťaž pozostáva z 3 kôl, v ktorých študenti vyriešia zadané úlohy a svoje riešenia zašlú na opravu. Jednotlivé kolá nie sú postupové, teda úlohy vyšších kôl rieši študent bez ohľadu na výsledok predchádzajúcich kôl. Poradie sa určuje až na záver súťaže.

Pokyny pre riešiteľov:

- Úlohy riešte samostatne!
- Riešenie píšete výhradne na papier formátu A4.
- Riešenie každej oblasti úloh **musí byť na osobitnom papieri**, pretože ich opravujú vždy ich autori.
- Každý papier musí mať hore viditeľne uvedenú **oblasť úloh** (kód v pravom hornom rohu, napr. J-1), **meno riešiteľa, školu a triedu**. Ak je riešenie jednej oblasti úloh na viacerých listoch papiera, tieto musia byť očíslované.
- Spolu s riešením prvého kola sa zaregistrujte na internetovej stránke **chem.korsemsk**.
- Zadania úloh 2. a 3. kola budú uverejnené v elektronickej verzii najneskôr v posledný deň odovzdania riešení predchádzajúceho kola na adrese chem.korsemsk .**
- Pokiaľ máte nejaké nejasnosti v zadaniach úloh, reklamácie k opravám, otázky k riešeniam, neváhajte sa nás opýtať. Kontaktujte nás na telefónnom čísle 02/59 410 487 alebo napíšte na korsemsk@korsemsk.

Vyriešené úlohy posielajte do **3.12.2012** na adresu:

**Korešp. seminár z chémie
Prírodovedecká fakulta UK
Mlynská dolina
842 15 Bratislava 4**

Veľa úspechov Vám prajú autori a organizátori

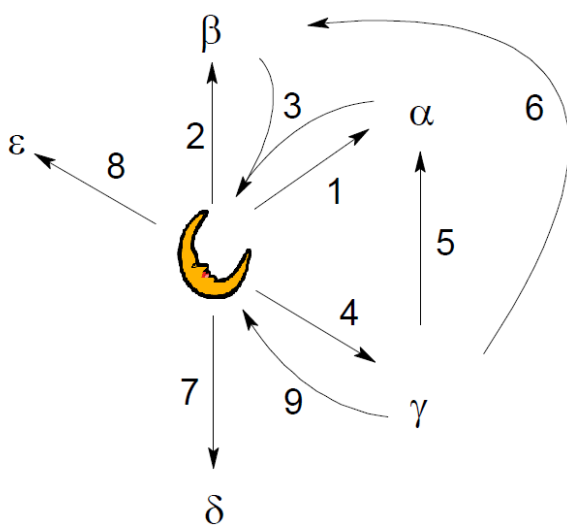
JUNIORI

J1 – Všeobecná chémia

Alchymistov dôkaz

Pri jednom upratovaní našiel pán T. starú almaru. Otvoril ju a našiel dva pergameny. Na prvom pergamene bol nasledujúci text:

1. Vezmi Mesačný kov a ponor ho do roztoku bromidu draselného a červenej soli krvnej. Pokryje sa svetlo žltou Alfou.
2. Pust' chlórové vetry na Mesačný kov. Bielu Betu získaš.
3. Nenechávaj Alfu ani Betu na svetle. Mesačný kov tak dostaneš.
4. Roztok Gammy, volajúci sa i Lápis, získaš lúčavkou dusičnou z Mesačného kovu.
5. Alfu z Gammy získaj roztokom bromidu draselného.
6. Betu z Gammy potom soľou obyčajnou získaš.
7. Deltu nepripravuj. Pripraví sa sama v smradľavom prostredí páchnucom po vajciach. Poznáš ju sčernením povrchu Mesačného kovu.
8. Horúcu lúčavku sírovú si priprav a Mesačný kov v nej rozpusti. Epsilon získaš.
9. Cukor z hrozna s Gammou a čpavkom var v pohári, až na stene uvidíš svoju tvár v jase zrkadla stvoreného z Mesačného kovu.



Pána T. napadlo, že pôjde o dômyselnú chemickú schému, ktorá tu ostala po nejakom alchymistovi. Prišiel na to, že náčrtok na druhom pergamene odpovedá textu na prvom pergamene a dal sa teda do lúštenia tohto odkazu.

Pomôžete mu? Určte neznámy kov a všetky deje popíšte chemickými rovnicami. Vysvetlite praktický význam javov 3., 7. a 9.

J2 – Fyzikálna chémia

Pokiaľ na alkalický roztok organickej látky fluoresceín zasvietime bielym svetlom, môžeme pozorovať zaujímavý jav. Svetlo, ktoré priamo prechádza cez roztok, vnímame ako oranžové. Avšak keď sa na roztok pozeráme kolmo vzhľadom na zdroj svetla, roztok žiari výrazným zeleným svetlom.

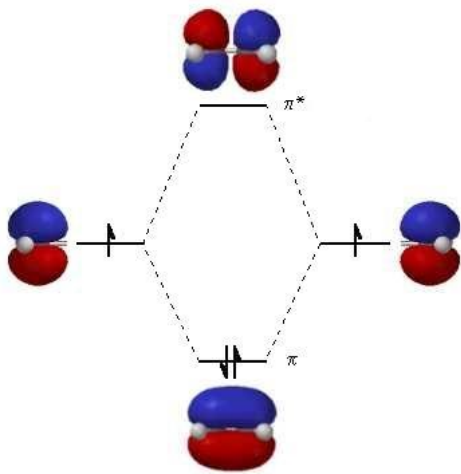
V prvom prípade sa jedná o absorpciu elektromagnetického žiarenia s vlnovou dĺžkou 490 nm, ktoré vnímame ako modro-zelené svetlo. Keďže roztok podstatnú časť z neho pohltí a červené a žlté svetlo prepustí, vidíme jeho farbu ako oranžovú.

Molekulové orbitály, ktoré vzniknú lineárnou kombináciou atómových p-orbitálov (Obr. 1) označujeme znakom π a π^* . Absorpcia žiarenia v molekulách s násobnými väzbami je spôsobená prechodom elektrónov práve z π do π^* - z najvyššieho obsadeného väzbového do najnižšieho neobsadeného protiväzbového molekulového orbitálu uvažovanej molekuly (Obr. 2).

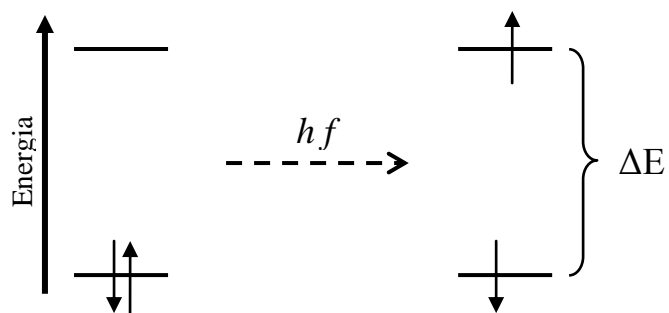
1. Akými anglickými skratkami sa tieto dva orbitály (najvyšší obsadený a najnižší neobsadený) označujú?

Energia absorbovaného žiarenia je rovná rozdielu energií (ΔE) týchto dvoch orbitálov, takže z toho vyplýva, že tento rozdiel môžeme ľahko vypočítať z frekvencie svetla, ktoré je najviac absorbované.

2. Aký je energetický rozdiel medzi väzbovým a protiväzbovým orbitálom molekuly fluoresceínu? Výsledok uveďte v eV.



Obr. 1: Schéma vzniku väzbového a protiväzbového molekulového orbitálu kombináciou dvoch p



Obr. 2: Schéma prechodu elektrónu z najvyššieho obsadeného π orbitálu, do najnižšieho neobsadeného π orbitálu pôsobením elektromagnetického žiarenia s frekvenciou f

Spektrofotometrom bolo zmerané absorpčné spektrum roztoku fluoresceínu s pH = 8 v kyvete s optickou dráhou 2,00 cm. Absorpčné maximum bolo pri vlnovej dĺžke 490nm a absorbanca pri tejto hodnote bola 0,843.

3. Aká je koncentrácia fluoresceínu v tomto roztoku, keď vieme, že jeho molárny absorpčný koeficient pri pH= 8 je $8,00 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4. Koľko percent žiarenia s vlnovou dĺžkou 490 nm bude pohltené týmto roztokom v kyvete s optickou dráhou 1,00 cm?

V druhom prípade sa jedná o fluorescenciu pri vlnovej dĺžke 520 nm.

5. Čo je fluorescencia?

6. Ako vizuálne rozlíšite či sa jedná o fluorescenciu alebo fosforescenciu?

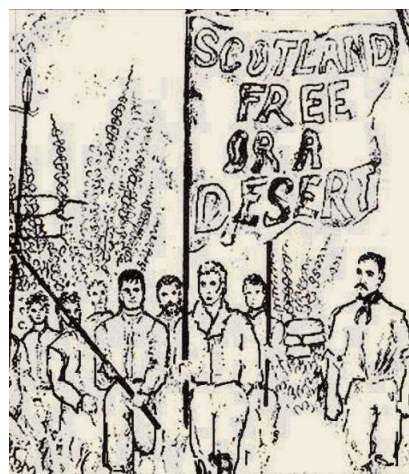
7. Aký je rozdiel medzi fluorescenciou a fosforescenciou z elektronického hľadiska? Nakreslite Jablonskiho diagram a vyznačte v ňom absorpciu, fluorescenciu a fosforescenciu.

J3 – Organická chémia



Obr. 1: Radikál, 2010

Povedal vám už niekto, že ste príliš radikálni? V televízii stále počujeme, že radikáli urobili to či ono, či že sa voľakto zasa radikalizuje... (obr. 1) Tuším po prvý krát sa svet pred radikálmi triasol voľakedy pred 200



Obr. 2: Radikáli, 1820

rokmi, keď sa na pochod dali Škótski tkáči (teda, lepšie povedané bývalí tkáči – vďaka vynálezu priemyselnej výroby...). Ich návrhy boli vsutku *radikálne* (obr. 2) a nie je preto prekvapením, že z nich vtedajšia moc príliš radosti nemala. Poradila si s nimi ale naozaj šalamúnsky: namiesto policajnej kúpeľnej kúry (masáž obuškom a obstruk vodným delom – riešenie s obľubou používané dnes) im dali prácu na stavbe cesty. Tak vznikla Radical Road v Edinburghu, cesta na pekný výhľad na Earl's Seat, ktorá stojí dodnes. Teraz slovo radikálny zaznieva (okrem správ) najmä z reklamy – radikálne zníženie úrokov... radikálne čierny odtieň farby na vlasy... alebo rozhodnite sa pre radikálnu zmenu účesu ☺ Ale čo také radikály v chémii?

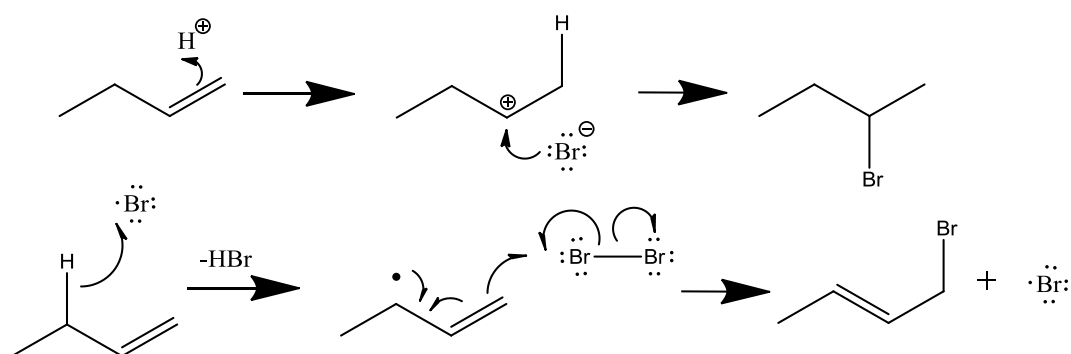
1: Organické radikály môžu mať rôznu geometriu. V $\text{CH}_3\cdot$ radikáli je uhol HCH približne 120° , zatiaľčo u radikálu $\text{CF}_3\cdot$ je uhol FCF približne 111° . Akú hybridizáciu má uhlík v jednom a v druhom radikáli? V ktorom orbitáli je umiestený nepárový elektrón v jednom a druhom radikáli?

„Radikály sú látky s nepárovým elektrónom“ – toľko suchá definícia. Vo vašej organicko-chemickej kariére ste sa asi už stretli s radikálovými reakciami: S_R (substitúcia radikálová). Tento typ reakcií sa stal populárnym takých 60 rokov dozadu, keď veľmi klesla cena chlóru (vyrobeného z elektrolýzy soli). Chemici skúsili nachlórvať niektoré uhľovodíky – a čuduj sa svete – produkty zabíjali muchy a komáre! Tak vznikli *zaručene neškodné* a účinné insekticídy ako DDT, toxafén, či u nás populárny gamexán.

2: Chemici zo Spolany v Neratoviciach mali čierny deň. Do fabriky im vtrhli akísi chlapíci v plynových maskách a zaliali im do betónu celú linku na výrobu gamexánu! Spomínali pritom čosi o nejakých dioxínoch... Súdruhovia družstevníci sa

však dožadujú nejakej alternatívy, ktorou by mohli ničiť amerického chrobáka (mandelinka zemiaková)! Naši chemici sa tak pokúsili nachlórovať 2,2,4-trimetylpentán – aby zistili, či niektorý z produktov nebude účinný a bezpečný insekticíd. Napíšte všetky produkty radikálovej chlorácie 2,2,4-trimetylpentánu do prvého stupňa, ktoré chemici získali a pomenujte ich. Ak viete, že selektivita radikálovej chlorácie na primárnom / sekundárnom / terciárnom uhlíku je 1:4:5, spočítajte aké bude zastúpenie produktov v zmesi?

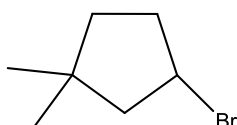
Ak sa chceme rozprávať o tom, akým mechanizmom bežia radikálové reakcie, musíme sa pozrieť na to, ako sa tie mechanizmy zapisujú. Možno ste sa už stretli so zápisom mechanizmov pomocou šípok *curly arrows* (obr. 3 hore): šípka vždy reprezentuje presun elektrónového páru v reakčnom kroku. Na obrázku sa môžete pokochať mechanizmom elektrofilnej adície HBr na dvojitú väzbu. Ale čo s tými radikálovými mechanizmami? Zápis je veľmi podobný (obr. 3 dole), ale používajú sa polovičné šípky *fishhook arrows*, ktoré reprezentujú presuv len jedného elektrónu. Nepárový elektrón sa značí jednou bodkou. Presunom dvoch elektrónov na jedno miesto dochádza, tak ako ste zvyknutí, k tvorbe väzby – na obrázku vidíte zápis mechanizmu radikálovej bromácie.



Obr. 3: Zápis mechanizmov

3a: Štyridsať rokov predtým, čo sa naši chemici v Spolane trápili s novou úlohou, prichádza doktorand Jim k svojmu tajomnému šéfovi M. S. K. s novými, vzrušujúcimi výsledkami! Jim adoval HBr na 5-metylhex-1-én. Keď adíciu urobil v prítomnosti malého množstva benzoylperoxidu, dostal iný produkt, ako keď reakciu robil bez peroxidu. Napíšte, aký produkt izoloval Jim v prvom a druhom prípade.

3b: Vedúci skupiny M. S. K. Jimovej práci príliš neveril a prikázal preto mladej asistentke Janis, aby pokusy s benzoylperoxidom zopakovala. Janis ale dostávala zmesi produktov... Po mesiaci opakovaných pokusov vysvitlo, že je rozdiel, či pokus robí cez deň (vtedy dostávala čistý produkt ako Jim s benzoylperoxidom), alebo v noci (vtedy dostala zmes oboch Jimových produktov). Vysvetlite, ako to je možné!



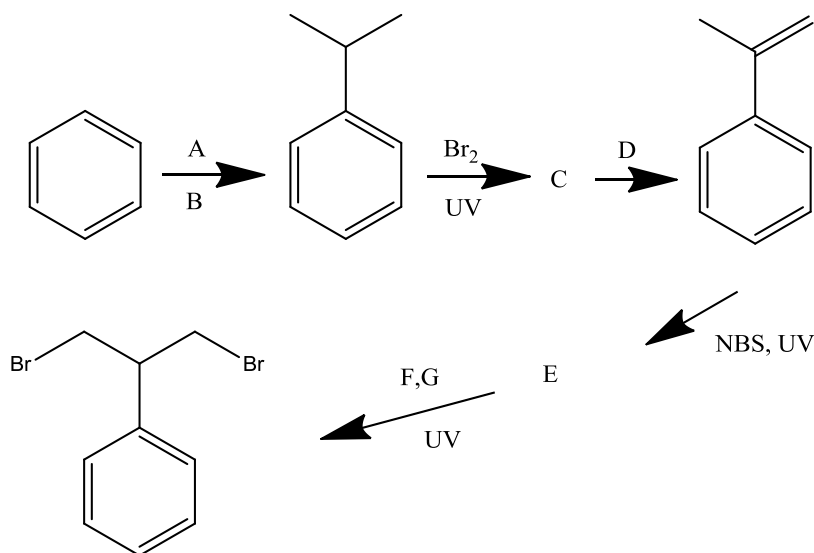
Obr. 4: Jimmyho produkt

3c: M. S. K. bol tak unesený 5-metylhex-1-énom, že svojmu najmladšiemu bakalárovi Jimmymu zadal ako tému radikálovú bromáciu tejto látky. Jimmy naplnil banku 5-metylhex-1-énom, prikvapkal bróm a svietil na to všetko vysokotlakou ortuťovou

výbojkou (zdrojom UV žiarenia). Izoloval veľa produktov, okrem iného aj produkt na obrázku 4. Napíšte mechanizmus, ktorým tento produkt môže vzniknúť. Bonusová otázka: viete už, kto to bol M. S. K.?

4: Asi prvým organickým radikálom, ktorý človek sledoval voľným okom bol ketyl, ktorý uzrel svetlo sveta už voľakedy okolo roku 1820. Dá sa pripraviť tak, že v acetóne pomaly rozpúšťame sodík, pričom sodík odovzdá acetónu jeden elektrón. Dostaneme tmavomodrý produkt - ketyl. Ak zmes zohrejeme na vyššiu teplotu, znovu sa odfarbí a vypadnú z nej biele kryštáliky – dochádza k dimerizácii ketylu. Napíšte obidve reakcie, ktoré prebehli v zmesi. (poznámka: ak prichádza do úvahy viac rôznych štruktúr, obvykle je správne tá, kde je záporný náboj na tom elektronegatívnejšom atóme)

5: (úlohu riešia len druháci) Nakoniec vás ešte čaká viacstupňová syntéza. Na obr. 5 je návrh viacstupňovej syntézy zaujímavého symetrického dibromderivátu. Doplňte látky A-G. Prečo nemožno vyrobiť produkt priamou radikálovou bromáciou kuménu?



Obr. 5: Syntéza dibromderivátu

J4 – Chemická štruktúra

Jedného krásneho letného prázdninového dňa (ráno už dávno nebolo) sa mladý chemik Fero zobudil s pocitom, že má chuť spoznávať ďalšie tajomstvá chémie, čo bolo niečo, čomu sa už mesiac úspešne vyhýbal. Našťastie, rýchlo toto nutkanie zahnal. Ale chémia človeku nedá pokoj, a tak o pár dní už sedel za počítačom a klikal na náhodnú stránku na Wikipedii. Pravda, nie je to veľmi účinný spôsob učenia, ale keďže nevedel, čo by chcel vedieť, rozhodol sa pre túto alternatívu. Na svoje prekvapenie narazil na stránku opisujúcu orbitály. Keďže nikdy predtým toto slovo nepočul (špecializoval sa samozrejme ako každý mladý nadšený chemik na výbušniny a preferoval prax pred teóriou), pustil sa rozbiť svoje predstavy o chemickej väzbe.

Zo školy samozrejme vedel, že molekuly tvoria atómy, ktoré sú spojené chemickou väzbou. Vedel aj to, že atómy sú zložené z jadra a elektrónov, pričom chemikov jadro takmer nezaujíma a za väzbu sú zodpovedné elektróny. Po pravde, doteraz si ich predstavoval trochu ako planéty krúžiace okolo jadra, ale stránka tvrdila niečo iné...

Úloha 1: Zistil, že elektróny sa správajú nielen ako častice, ale ako vlny. Ako sa to môže prejavovať? Tiež bol prekvapený, že poloha elektrónov sa nedá v atóme presne určiť. Ako by ste vlastnými slovami definovali pojem orbitál?

Tento začiatok jeho výskumu ho celkom prekvapil, a tak sa rozhodol, že si radšej zistí ešte niečo nové o elektrónoch. Hoci o riešení diferenciálnych rovníc nikdy ani nechyroval, už zachytil názov Schrödingerova rovnica (alebo to bola mačka?). Pasáž opisujúcu riešenie preskočil s vydeseným výrazom a len sa mrkol na koniec. Keďže vedel, že elektróny sa správajú aj ako vlny, ani ho príliš neprekvapilo, že riešením tejto rovnice je vlnová funkcia.

Úloha 2: Hoci s riešením Fero nič nevymyslel, všimol si, že rovnica pre vodíkový atóm predpovedá tri celé čísla, ktoré jednoznačne opisujú orbitál – kvantové čísla. Keďže každý orbitál môže obsahovať dva elektróny, na jednoznačné určenie potrebujeme ešte jedno číslo, takže dokopy má každý elektrón v atóme štyri. Ktoré to sú, ako sa označujú, aké hodnoty môžu nadobúdať a čo ovplyvňujú (energiu, tvar orbitálu...)? Akými písmenami označujeme orbitály rôznych tvarov? (stačia prvé štyri)

Teraz sa mohol bližšie pozrieť na to, prečo vlastne elektróny ostávajú pri jadre. Hoci to nie sú družice a po tom všetkom už ani nevedel, za čo ich považuje, k jadru a predovšetkým protónom v ňom ich púta najmä elektrostatická interakcia.

Úloha 3: Jednou z klasických fyzikálnych rovníc je Coulombov zákon, ktorý opisuje elektrostatickú silu. Analogickou k nemu je rovnica, ktorá opisuje inú silu – takú, ktorá sa už oddávna usiluje rozbiť hlavy jablkami. O akú silu ide? Zapíšte obidve rovnice a skúste vyrátať sily, ktoré pôsobia medzi elektrónom a protónom na vzdialenosť jeden Angström. Príslušné konštanty isto ľahko nájdete. Ktorá z týchto síl je dominantná?

Samozrejme, keďže sme si práve povedali, že elektrón nie je len taká guľka, tento výpočet je veľmi silnou aproximáciou. Ale na ilustráciu to bohato stačí. :)

A tak pokračoval v štúdiu ďalej. Hoci hlava zúfalo protestovala proti návalu nových faktov, z ktorých niektoré išli proti zdravému rozumu, nezodpovedané otázky sa tlačili do hlavy. Ak elektróny môžu len „zapíňať“ orbitály a orbitály majú danú energiu, znamená to, že elektróny v atóme môžu mať len istú energiu? Áno, a táto bude závisieť od kvantových čísiel a hovoríme, že energia je kvantovaná.

Úloha 4: Pre atóm, kde je len jeden elektrón, energia tohto elektrónu sa dá vyrátať pomocou tohto vzorca:

$$E = - \frac{R_H Z^2}{n^2}$$

kde R_H je 13,6 eV, Z je náboj jadra (iba číslo, nie v Coulomboch) a n hlavné kvantové číslo. Závisí v tomto prípade energia od tvaru orbitálu? Prečo je vo vzorci znamienko mínus? Ionizačná energia sa dá definovať ako energia potrebná na oddelenie elektrónu od atómu v plynnom stave. Vyrátajte ionizačnú energiu pre atóm vodíka a časticu He^+ .

Fero čoskoro zistil, že veci sú oveľa zložitejšie, ak do hry príde viac elektrónov – a to až tak, že bez aproximácií sa nedajú riešiť. Našťastie, niektoré aproximácie sú celkom jednoduché.

Úloha 5: Jedna z jednoduchších aproximácií predpokladá, že ostatné elektróny tienia daný elektrón od náboja jadra a to tak cíti len slabší náboj, označovaný ako Z_{eff} . V rovnici potom tento efektívny náboj nahrádza skutočný. Skúste vyrátať prvú ionizačnú energiu pre atóm lítia bez uvažovania tienenia a potom s tým, že každý elektrón v 1s orbitále tieni 2s orbitál o 0,86. Ktorá z týchto hodnôt sa lepšie zhoduje so skutočnou?

Úloha 6: Tienenie závisí tiež od toho, ako ďaleko sa nachádza väčšia časť elektrónovej hustoty od orbitálu, ktorý ho tieni, ako aj iných faktorov, ktoré ale nebudeme rozoberať. V praxi to znamená napríklad to, že hoci 2s orbitál je tienený elektrónom v 1s orbitále len o 0,86; 3s orbitál, ktorý je ďalej, už je tienený úplne (t.j., o 1). Skúste teda vyrátať vlnové dĺžky prechodov medzi 2s a 3s orbitálom a potom medzi 3s a 4s. Zodpovedá niektorý z týchto prechodov absorpcii vo viditeľnom spektre? Ak áno, akej farby by sa javilo plynné lítium po ožiarení bielym svetlom?

Hoci pôvodne chcel Fero skúmať taje chemickej väzby, nakoniec sa rozhodol dať si pauzu. Koniec koncov si ju zaslúžil, a tak zaľahol do postele a zaspal spánkom unavených. Na druhý deň si síce na chémiu nespomenul, ale to nevadí. Ona vie, že jej čas ešte príde...

SENIORI

S1 – Všeobecná chémia

Tepelným rozkladom (pri 550 °C) látky A, ktorá obsahuje dusík, vzniká plyn B a látka C. Látka C reaguje so zriedenou kyselinou sírovou za vzniku slabšej kyseliny D, ktorá sa rozkladá za vzniku silnej kyseliny E a plynu F. Plyn F sa vo vode nerozpúšťa a uniká zo sústavy. Plyn F reaguje s plynom B za vzniku plynu G. Plyn G je hrdzavo hnedý až červený. Pri rozpúšťaní plynu G vo vode vzniká kyselina E a plyn F. Plyn F sa dá získať i reakciou zriedenej kyseliny E s meďou. Kov obsiahnutý v látke A je tiež prítomný v najrozšírenejšom halogenide na Zemi.

Vašou úlohou je určiť látky A až G a napísať všetky chemické rovnice reakcií, ktoré sú tu opísané.

S2 – Fyzikálna chémia

Infračervená spektroskopia je metóda, pomocou ktorej môžeme zistiť niekoľko zaujímavých informácií o molekule a väzbách v nej. Je založená na interakciách študovanej molekuly s elektromagnetickým žiarením v infračervenej oblasti.

Pre jednoduchosť uvažujme dvojatómovú molekulu. Keď ožiarime túto molekulu infračerveným žiarením, môžeme pozorovať jeho absorpciu pri určitých frekvenciách. Energia pohlcovaného žiarenia zodpovedá energiám potrebným na prechod medzi vibračnými a v niektorých prípadoch aj rotačnými hladinami molekuly. Tieto hladiny označujeme vibračnými (v) a rotačnými (J) kvantovými číslami, ktoré nadobúdajú hodnoty 0, 1, 2,... Pre tieto energie platí:

$$E_{\text{rot}} = h c B J (J + 1)$$

$$E_{\text{vib}} = h f (v + 0,5)$$

kde h je Planckova konštanta, c je rýchlosť svetla vo vákuu, B je rotačná konštanta danej molekuly a f je vibračná frekvencia.

Molekula sa z vibračného hľadiska správa ako mechanický netlmený oscilátor a teda jej harmonická vibračná frekvencia závisí od silovej konštanty väzby a svojej redukovanej hmotnosti. Z rotačného hľadiska sa správa ako rotor, ktorého rotačná konštanta závisí od momentu zotrvačnosti danej molekuly, teda aj od rovnovážnej medziatómovej vzdialenosti.

Pomocou infračervenej spektroskopie bolo zmerané vibračno- rotačné spektrum molekuly $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. Maximum absorpcie, spôsobenej prechodom medzi vibračnými energetickými hladinami $v=0 \rightarrow v=1$ tejto molekuly bolo zaznamenané pri žiarení s vlnčtom $\omega = 2886 \text{ cm}^{-1}$. Tiež boli zaznamenané signály zodpovedajúce prechodom medzi rotačnými stavmi tejto molekuly a bola určená rotačná konštanta $B = 10,70 \text{ cm}^{-1}$.

1. Vypočítajte vibračnú energiu tejto molekuly v stave $v=1$
2. Vypočítajte rotačnú energiu tejto molekuly v stave $J=3$
3. Vypočítajte silovú konštantu väzby v tejto molekule.
4. Vypočítajte rovnovážnu dĺžku väzby v tejto molekule.

5. Vypočítajte veľkosť rotačnej konštanty B molekuly $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$ za predpokladu, že rovnovážna dĺžka väzby sa oproti predchádzajúcemu prípadu nezmení?

Pri výpočtoch použite nasledovné konštanty:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$M_r(^1\text{H}) = 1,008$$

$$M_r(^2\text{D}) = 2,014$$

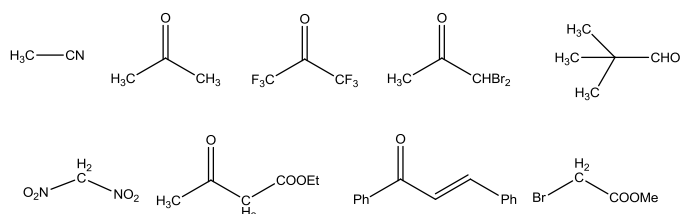
$$M_r(^{35}\text{Cl}) = 34,969$$

$$1 \text{ amu} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

S3 – Organická chémia

Túto sériu začnem tak trochu filozoficky. Zamysleli ste sa už nad tým, ktoré reakcie sú naozaj dôležité, keď vymýšľate stratégiu, ako sa dostať k nejakej látke? Ako seniori ste sa už asi stretli s hromadou organických reakcií a navrhli ste už aj nejakú tú viacstupňovú syntézu. Organické zlúčeniny sú uhlíkaté reťazce sem-tam ozdobené voľákymi funkčnými skupinami. Poznáte reakcie ako zmeniť alkohol za halogén, ako niekde zaviesť nitro skupinu, či urobiť ester. Ale tieto reakcie nie sú nič viac než také zdobenie vianočného stromčeka guľami a girlandami. Na to, aby sme mohli vôbec niečo vešať, najprv musíme ten stromček kúpiť na trhu, či potiahnuť kdesi v lese. A tak je to aj v organickej chémii – pri vymýšľaní syntetickej stratégie je najdôležitejšie to, ako budeme stavať uhlíkatý skelet molekuly. Na to nám slúžia reakcie tvoriace C-C väzby, ktorým sa chcem v tejto sérii venovať.

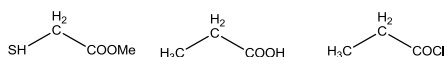
Okolo roku 1830 sa organická a anorganická chémia podobali len málo na to, čo dnes zvykneme nazývať vedou. Laboratóriá stále pripomínali viac alchymistické brlohy než čokoľvek iné a o nejakých teoretických základoch radšej nehovorili... Ale práve vtedy sa vo veľkom Rusku narodili dvaja muži, čo to mali čoskoro zmeniť: Dimitrij Mendelejev a Alexander Borodin. Po vyštudovaní obaja absolvovali stáž v Nemecku, kde sa spolu stretli v Heidelbergu. Zanedlho po ich družných debatách nad rýnskym rizlingom a ruskou vodkou ohlásili obaja dôležité objavy, po ktorých sa chémia navždy zmenila. Ten Mendelejevov poznáte, ale čo Borodin? Ten objavil aldolovú kondenzáciu – jednu z prvých reakcií, ktorá umožnila selektívnu konštrukciu C-C väzieb. Potom sa cesty našich dvoch priateľov rozišli – Borodin sa dal na skladanie muziky a zložil operu *Princ Igor*, asi najlepšiu ruskú operu. A čo Mendelejev? Ten sa venoval aj výskumu vodky a zistil, že optimálny pomer vody a alkoholu je 60:40 – čo môžeme oceniť dodnes.



Obr. 1: Enolizujúce a neenolizujúce látky

1: Pri aldolovej kondenzácii a príbuzných reakciách musíme najprv generovať karbanión (obvykle enolát), ktorý potom reaguje s karbonylovým centrom. Podmienky týchto reakcií sú veľmi rôzne práve vďaka tomu, že ochota tvoriť anión

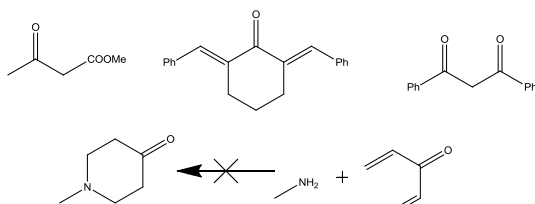
sa u látok veľmi rôzni. Aby sme vedeli použiť správne podmienky pri reakcii, musíme vedieť odhadnúť reaktivitu látok pri tomto odštepovaní protónu. Rozdeľte látky na obr. 1 podľa ich ochoty tvoriť karbanión na tri skupiny: na tie, čo majú pKa do 15, tie čo majú pKa medzi 20 a 25 a tie, čo za normálnych okolností nebudú enolizovať vôbec. (pamätajte, že na stabilitu aniónov vplyva najmä prítomnosť elektrón deficitných skupín v okolí a existencia rezonančných štruktúr). Ak by ste potrebovali kvantitatívne vytvoriť karbanión, akú bázu by ste použili pre prvú a akú pre druhú skupinu? A nakoniec – pomenujte všetky látky z obr. 1.



Obr. 2: Neenolizujúce látky

2: Nasledovné látky (obr 2.) neposkytujú po pridaní vodného hydroxidu enolát. Napíšte, čo sa s nimi deje namiesto vzniku enolátu.

3: Aldolová kondenzácia, Claisenova kondenzácia a pod. nám umožňujú syntetizovať skutočne širokú paletu látok. Všetky látky na obr. 3 sa dajú takto syntetizovať. Navrhňte, z akých východiskových látok by sme mali vychádzať. Syntéza poslednej



Obr. 3: Produkty kondenzácií

látky – aminoketónu nie je jednostupňová. Zdanlivo najjednoduchšia cesta – dvojnásobná konjugovaná adícia metylamínu na divinylketón nie je možná vďaka tomu, že divinylketón je nestály (tak nestály, že neexistuje...) Navrhňte iný postup, ak ako východiskovú látku použijete metyl akrylát.

... Ďalšie sprepadené horúce ráno na kriminálnej ústredni Sever. Pekelne teplý vzduch na všetkých dopadá ako prepotený vankúš. V miestosti sa nič nehýbe, len tučná mäsiarka naráža v nepravidelnom rytme na špinavú okennú tabuľku. Kancelária sa halí do dymu z ručne balenej cigarety kapitána Sekeru, ktorá pomaly dohára v popolníku. Mladý strážnik vojde dovnútra a hádže na zaprášený Sekerov stôl štós obálok – rannú poštu. Kapitán znudene odhadzuje neprečítané obálky do koša, až sa pristaví pri jednej – s hlavičkou Rozhlasu. Odrazu vyskočí zo stoličky: „Ha, a máme ho! Rozhlas zistil, že náš nepolapiteľný starý známy – Sergej



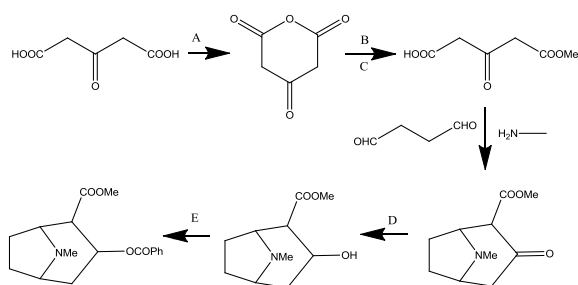
Obr. 4: Kpt. Sekera vypočúva mafiánov

Pistolnikov – neplatí koncesionárske poplatky. Máme od nich povolenie preskúmať jeho dom, či v ňom nie je nelegálne rádio. Pozrieme sa vtáčikovi na zúbok – chlapi, ideme!“

Po obligátnej prestrelke (pri ktorej sa zasekli dva erárne policajné samopaly a ďalšie tri *mysteriózne* zmizli...) má nakoniec Sekera v hrsti dvoch Pistolnikovych kumpánov – ich šéf im vďaka informátorovi znova zmizol. Prehliadka domu však priniesla zaujímavé dôkazy – nielenže sa našlo neprihlásené rádio, ale po prehliadke chladničky môžu Pistolnikova obviniť aj z obchodu so zeleným mäsom. Napálené CD-čka s hitmi skupiny MODUS

dokazujú zasa internetové pirátstvo. Kapitán sa navyše obzvlášť potešil dvom kilovým vreckám práškoveho cukru, čo našiel v kuchyni: „Konečne bude čím sladiť ten hnusný patok, čo v kantýne vydávajú za kávu...“

Kapitán si pri písaní správy dožičil poriadneho turka a osladil ho dvoma lyžičkami cukru – „to je ono, to je zabijak !“, pochvaľuje si kvalitu kávy... Strih, ďalšie ráno... Kapitán sa zobúdz na chodníku pred podnikom „Lussy Pussy“ a ukrutne ho bolí hlava. Vo vrecku baloňáku nachádza namiesto odznaku podpivník s telefónnym číslom a nápisom – „Ja viem, že sa ešte uvidíme, ty starý lišiačik“...



Obr. 5: Syntéza Dr. Bráňanovej

4: S kapitánovým cukrom evidentne nebolo nič v poriadku. Forezné oddelenie sa rozhodlo, že si naň posvieti. Vedúca – Dr. Bráňanová má podozrenie, že by mohlo ísť o kokaín. Na to, aby vedela zaručene potvrdiť výskyt kokaínu, musí mať štandard, s ktorým vzorku porovná (porovná elučný čas na HPLC chromatograf). Syntéza, ktorú navrhla doktorka je na obrázku 5.

- Doplňte reagenty A-E
- (Riešia len štvrtáci) Tretia reakcia v schéme má zaujímavý viacstupňový mechanizmus. Navrhnite aký.
- Koľko stereoizomérov bude mať produkt (stabilných pri laboratórnej teplote vo vode)?

5: Dr. Bráňanová potvrdila výskyt kokaínu v oboch balíkoch „cukru“. Jeho obsah je ale menší než 5 %... Doktorka má podozrenie, že v prvom balíku je kokaín zmiešaný s kyselinou benzoovou. Ako by ste od seba najjednoduchšie oddelili tieto dve zložky?

6: Doktorka zistila, že v druhom balíku je kokaín pančovaný benzokoaínom (etyléster k. *p*-aminobenzoovej). Jeho štandard si nemusela syntetizovať – ale kúpila si ho v lekární. Ale ako ten benzokoaín asi vyrábajú farmaceutické firmy? Navrhnite jeho syntézu z dostupnej látky – toluénu! (Ak s úlohou neviete pohnúť: pri reakčnej sekvencii možno s výhodou využiť dve redoxné reakcie: oxidáciu alkylového zbytku na karboxylovú kyselinu a redukciu nitro skupiny na amino skupinu.)

S4 – Biochémia

„A víťazom sa opäť po štyroch rokoch stáva Bolt...“ ozvalo sa z televízora. Vika nad tým len nechápavo krútila hlavou. Veď prejsť 100 metrov za menej ako desať sekúnd – vedela si ľahko spočítať, že na taký výkon treba priemernú rýchlosť niečo pod 40 kilometrov za hodinu, a toľko by ona nezašla ani na bicykli. Vlastne si ani nebola istá, či by bola schopná tých sto metrov prebehnúť v ľubovoľnom čase. Faktom bolo, že od začiatku olympiády sa venovala športu viac očami ako nohami, ale keď vonku

bolo tak horúco... Ale keďže sa cítila veľmi previnilo, rozhodla sa rozvíjať aspoň svoj mozog a začala rozmýšľať, ako taký šprint vôbec funguje.

1. Úloha: Už aj vrabce na streche si čvrikajú, že hlavným zdrojom energie pre biochemické procesy bunky je hydrolýza ATP. Energia, ktorá sa uvoľní pri reakcii, sa označuje ako Gibbsova voľná energia reakcie, $\Delta_r G$. Pre ňu platí vzťah:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

kde $\Delta_r G^\circ$ je štandardná Gibbsova voľná energia danej reakcie. Čo znamenajú ostatné symboly? V biológii sa často používajú tieto energie s dodatočným apostroфом, napríklad $\Delta_r G^\circ$. Aký je rozdiel oproti bežnej forme? Ak aplikujeme túto rovnicu na hydrolýzu ATP na ADP a fosfát (P_i), aká je zmena voľnej energie v bunke? Uvažujte štandardnú zmenu voľnej energie $-30,5$ kJ/mol, koncentráciu ATP 1850 μ M, koncentráciu ADP 138 μ M, koncentráciu fosfátu $1,2$ mM a podmienky v ľudskej pečeni.

Vika všetko zrákala a uvažovala nad tým, čo to znamená, ale vtom jej oči padli na niečo iné. ATP sa nemusí meniť len na ADP, ale aj na niečo iné...

2. Úloha: Ak sa v ATP štiepi druhá fosfoanhydridová väzba, vzniká AMP a ešte jedna zlúčenina. Ako sa táto volá? Štandardná zmena voľnej energie pre tento proces je $-45,6$ kJ/mol. Napriek tomu sa v istých situáciách preferuje tento rozpad. Čo ho robí v konečnom dôsledku energeticky výhodnejším ako dve hydrolýzy na ADP?

A tak, keď boli zvládnuté základy, rozhodla sa pozrieť na koreň procesom, ktoré ATP vytvárajú. Hoci ona sledovala preteky so zaťatým dychom, zistila, že aj samotným pretekárom je dýchanie počas šprintu prakticky nanič. Pri takej krátkej intenzívnej záťaži totiž nastupuje len anaerobický mechanizmus získavania ATP.

3. Úloha: Energia sa v ľudskom tele prednostne získava z glukózy. Výsledkom glykolýzy, teda jej spracovania, sú dve molekuly pyruvátu. Tieto sa potom pri nedostatku kyslíka redukovujú pomocou NADH, ktorý vznikol predtým. Čo je produktom tejto reakcie? Prečo je nutné použiť toto NADH na redukciu, miesto aby mohlo ďalej pokračovať inde v metabolizme?

Vike samozrejme napadlo, že anaerobický mechanizmus nemôže v tele fungovať donekonečna – inak by sme ani nepotrebovali dýchať! Získava sa ním len veľmi málo energie v porovnaní s aerobickým, ale predovšetkým veľmi mení pomery v organizme.

4. Úloha: Skúste odhadnúť, ako hromadenie sa produktu z tretej úlohy ovplyvní pH organizmu. Stúpne, klesne, alebo sa nezmení? Telo má proti výkyvom pH poistku – krv funguje ako tlivý roztok, alebo pufor, ktorý tlmí účinok takýchto zmien. Ktoré zložky krvi sú predovšetkým zodpovedné za tento efekt? (jedná sa o veľmi jednoduché zlúčeniny uhlíka) Pufor je zložený zo slabej kyseliny a jej soli. Ak je koncentrácia soli v krvi asi 20 mM, aká je koncentrácia jej konjugovanej kyseliny, ak pH krvi je $7,4$?

Ak si neviete rady s výpočtom, skúste si pohľadať Hendersonovu-Hasselbalchovu rovnicu :). A tiež si všimnite, že výsledok nemusí presne sedieť na skutočné hodnoty, pretože skutočnosť je zložitejšia (ako to neraz býva...)

A tak je jasné, že telo sa musí snažiť udržiavať v tele dostatok kyslíka. Hoci kyslík vchádza do obehu v pľúcach s obrovským povrchom, pokiaľ by sa len rozpúšťal v krvi, nikdy by ho nebolo dosť.

5. Úloha: Ktoré telieska v krvi sú prevažne zodpovedné za prenos kyslíka? Ktorý proteín v nich viaže kyslík, aké kofaktory vyžaduje a aká je jeho farba a kvartérna štruktúra? Tento proteín má možnosť viazať aj iné plyny. Napíšte aspoň dva a tiež to, či sa viažu na to isté miesto ako kyslík.

V krvi však neputujú len zásoby dýchacích plynov! Predovšetkým je nutné, aby v nich prúdila aj glukóza. Ako si však Vika uvedomila, pokiaľ by sa glukóza v tele neskladovala, jej hladina by po jedle rýchlo klesala a my by sme museli čoskoro opäť jesť. Je teda samozrejmé, že v tele existujú aj jej zásoby.

6. Úloha: Zásobnou látkou glukózy v tele je predovšetkým glykogén, ktorý je jej polymérom. Glukóza ich má ale viac! Aká je štruktúra glykogénu a aké väzby sú medzi jednotkami glukózy? Ktorý rastlinný polymér má podobnú štruktúru ako glykogén a rovnaký typ väzieb? Ktorý rastlinný polymér využíva druhý anomér glukózy? Ako toto ovplyvňuje vlastnosti týchto polymérov a napomáha ich účelu?

Nakoniec si Vika povedala, že si musí určiť priority. Predovšetkým nechce zomrieť od hladu. Okrem toho, menší výlet do tajov biochémie spôsobil, že zmeškala celý zvyšok dnešného prenosu hier a bude musieť pozerieť zstrihy. A keďže v žiadnom prípade nechcela zmeškať mužské plávanie, rozhodla sa nechať biochémiu tak. Pocit viny už predsa prešiel, a nahradil ho iný pocit – pocit hladu! Ale na toto už predsa nebudem robiť ďalšiu úlohu, nebojte sa. Veď mi idú olympijské hry :)

Korešpondenčný seminár z chémie 2012/2013

Úlohy prvého kola, 20. ročník

Vydal: Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

Autori: Peter Horváth, Ladislav Hovan, Michal Májek, Marek Vician

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0277-09.

<http://chem.korsemsk>

Náklad 300 ks

Vyšlo 10. septembra 2012

