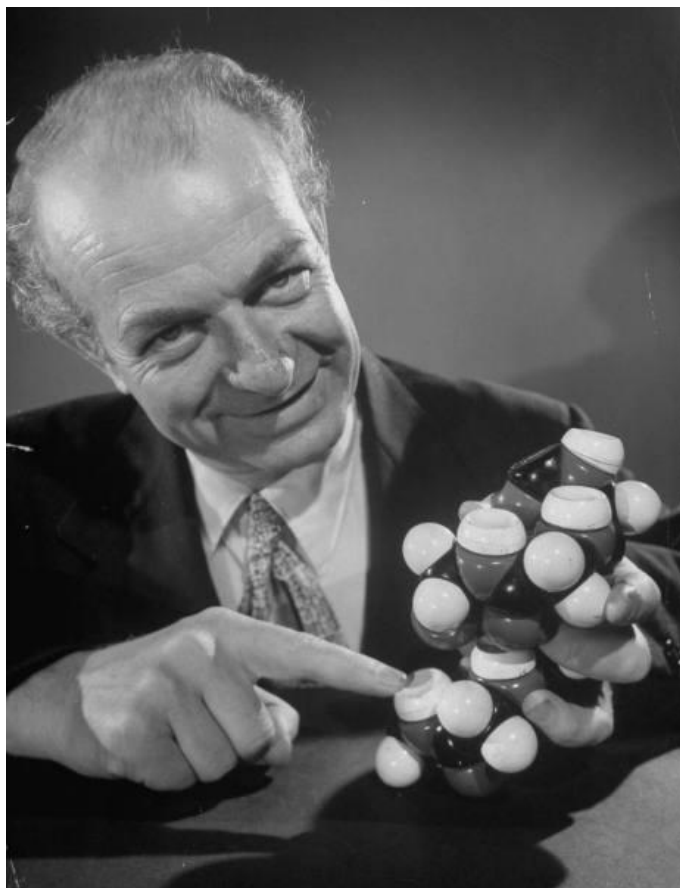


Korešpondenčný seminár z chémie



Linus Pauling (1901 - 1994)

Nositeľ Nobelovej Ceny za Chémiu, 1954: Za vypracovanie teórie chemickej väzby

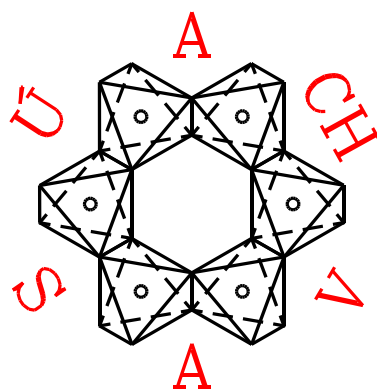
Nositeľ Nobelovej Ceny za Mier, 1962: Za boj proti jadrovým zbraňam

Ne(známy) fakt: Pauling veril, že extrémne dávky vitamínu C pôsobia preventívne proti rakovine. Do konca života (dožil sa 93 rokov) užíval denne niekoľko gramov vitamínu C.

2013/2014

1

**Korešpondenčný seminár z chémie
organizujú:**



**Prírodovedecká fakulta
Univerzity Komenského v Bratislave**

**Ústav anorganickej chémie
Slovenskej akadémie vied**

Slovo na začiatok:

Milí študenti, učitelia, priatelia chémie.

Vo svojich rukách držíte prvú sériu úloh 21. ročníka korešpondenčného seminára z chémie. Väčšina z vás nás už síce pozná, ak ste o nás ale dosiaľ nepočuli – tak sa vám v nasledovných odstavcoch predstavíme. Dúfame, že úlohy tohto ročníka sa vám budú páčiť a odporučíte nás aj svojim kamarátom. Takže – hor sa do riešenia!

Vaši autori.

Kto vlastne sme?

Korešpondenčný seminár je súťaž študentov stredných škôl, ktorí majú záujem o chémiu. História seminára siaha až do 80-tych rokov, pričom za týchto vyše dvadsať rokov sa počet riešiteľov vyšplhal k jednému tisícu. Takmer všetci účastníci slovenských delegácií na Medzinárodnej olympiáde z chémie v posledných rokoch (Rusko, USA, Turecko, Japonsko, UK, Maďarsko, J. Kórea, či Taiwan) boli zároveň riešitelia seminára. Autormi aktuálnych úloh sú jeho bývalí riešitelia - študenti a doktorandi na univerzitách v Bratislave, Banskej Bystrici, ale aj Prahe, Brne, Regensburgu, či Cambridge.

A načo mi to bude dobré?

Prinajhoršom sa len naučíš niečo nové! Z dlhodobej skúsenosti vieme, že vedomosti získané na seminári ti môžu veľmi pomôcť – či už v postupe na vyššie kolo chemickej olympiády, na prijímačkách na vysokú školu, alebo hoci aj počas prvých rokov na vysokej škole. Úlohy robíme zo všetkých „kútov“ chémie – takže si určite rozšíriš obzory. Navyše, úlohy korešpondenčného seminára si vyžadujú viac logického myslenia, než nejakých encyklopedických znalostí. Zoznámíš sa s ľuďmi, ktorí majú podobné záujmy ako ty. Slovensko je malá krajina – ľudia ktorých takto spoznáš budú pravdepodobne tvoji budúci kolegovia a dlhoroční kamaráti. Čerešnička nakoniec – **najlepší riešitelia získavajú certifikát, ktorý ich oprávňuje ku štúdiu na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave, odbor chémie, bez prijímacích skúšok.**

Ej, ale tie úlohy sú voľáke ťažké...

Úlohy rozhodne presahujú rozsah toho, čo sa učí na strednej škole. Často sa dokonca týkajú tém, ktoré sa na SŠ vôbec ani nespomenú. Netreba si ale zúfať. Sú väčšinou stavané tak, aby sa dali aplikáciou „chemického myslenia“ rozlúsknuť. Nebojte sa nám poslať aj neúplné riešenia – každá úloha má podotázky a na niektoré z nich určite poznáte odpoveď.

To, je ono, toto chcem vyskúšať!

Prečítaj si pravidlá na nasledovnej strane a hurá do toho!

Pravidlá (trocha paragrafov a strašenia na začiatok)

- § Súťaž má dve kategórie: juniorskú a seniorskú. Seniorská kategória je určená hlavne pre študentov posledných dvoch ročníkov stredných škôl, ale môžu ju riešiť aj mladší študenti. Juniorská kategória je určená pre mladších študentov (napr. študenti prvého a druhého ročníka štvorročného gymnázia).
- § V každej kategórii riešite štyri úlohy: J1-J4, alebo S1-S4. Maximálny počet bodov za úlohu je 10 – tj. celkovo 40 za sériu.
- § Každú úlohu píš na **osobitný papier** formátu A4. Ak potrebuješ na riešenie jednej úlohy viac papierov, zopni ich spolu sponkou a očísľuj ich.
- § Každý papier označ svojim menom, kategóriou, číslom úlohy, triedou a školou, ktorú navštevuješ. Tvoje riešenia posielame na opravu autorom úloh – takže ak svoj papier nesprávne označíš, môže sa stať, že odcestuje nesprávnemu autorovi do Anglicka, alebo Nemecka!
- § Pred zaslaním riešenia prvého kola sa **zaregistrujte**. Registrácia prebieha elektronicky na webovej adrese: <http://chem.korsemsk/>

- § Vyriešené úlohy zabaľ do obálky a pošli na adresu:
Korešpondenčný seminár z chémie
Ústav anorganickej chémie SAV
Dúbravská cesta 9
845 36 Bratislava IV

- § **Termín odovzdania úloh tohto kola je: 13.1.2014.** Rozhodujúci je dátum na pečiatke, ktorou na pošte opečiatkujú tvoju obálku.
- § Hodnotíme celý postup, nie len samotný výsledok. Ak v riešení neuvediete svoj postup, neočakávajte plný počet bodov.
- § Korešpondenčný seminár je súťažou jednotlivcov. **Opisovanie sa trestá delením bodov počtom ľudí ktorí danú úlohu odpísali.**
- § **Výsledky a ďalšie kolo** bude zverejnené na webovej adrese: <http://chem.korsemsk/>
- § Ak ste našli v úlohách nejasnosti, chyby, alebo sa chcete reklamovať opravu vašich úloh, neváhajte nás kontaktovať na Facebookovej stránke (KORSEM – Korešpondenčný seminár z chémie a biológie), prípadne na e-mailovej adrese chemia@korsemsk.

Zopár rád na záver:

Nevzdávajte to, ak neviete prísť na riešenie úlohy hneď na prvý šup. Možno stačí, ak sa do úlohy pustíte z opačného konca. Ak s úlohou ozaj nevieš pohnúť, tak to môže značiť že je naozaj ťažká – a že aj ostatní s ňou budú mať problémy. Ak si myslíte, že je vaše riešenie nesprávne, napíšte nám ho aj tak – za prázdny papier je totiž vždy nula bodov. Konzultujte svoje nápady so spolužiakmi, kamarátmi. Korsem je síce súťaž jednotlivcov, ale to vám nebráni sadnúť si nad úlohy spoločne – ak potom napíšete vlastné riešenie. A nie – neopisujte. Na opisovanie reagujeme podráždene – už nebrešeme, ale hryzieme (viď odstavec vyššie v pravidlách)! Nemýľte sa – po rokoch opravovania máme už toľko skúseností s opisovaním, že na to vždy prídeme. Empirické pozorovania ukazujú, že ideálne riešenie má 1-4 strany na jednu oblasť úloh (podľa hustoty písma daného človeka a rozsiahlosti úlohy). Rozhodne ale nemá strán 18 (aj takého riešiteľa sme už mali)! Využite obidve strany papiera – lesy máme len jedny.

Veľa šťastia pri riešení úloh!

Juniori

J1: Anorganická chémia (Marek Vician)

Úloha 1 Priemyselná chemikália

Pôsobením koncentrovanej kyseliny sírovej na chlorid sodný sa vyrába látka **X** s významným priemyselným využitím. Chemik Tóno chcel vo svojom laboratóriu pripraviť látku **Y**, ktorá je analógom látky **X**. K pevnému bromidu draselnému pridal koncentrovanú kyselinu sírovú. Priebeh reakcie ho však značne prekvapil. Namiesto látky **Y** zmes začala prudko uvoľňovať pary látky **Z**.

- Látky **X**, **Y** a **Z** identifikujte chemickým vzorcom alebo názvom. Aká je farba pár látky **Z**?
- Popíšte oba prebiehajúce deje vyčíslenými chemickými rovnicami.
- Prečo sa látka **Y** nedá pripraviť rovnakým spôsobom ako látka **X**?
- Uveďte aspoň dva spôsoby prípravy látky **Y**.

Úloha 2 Kyselina dusičná

Kyselina dusičná patrí medzi silné kyseliny a vďaka svojim oxidačným vlastnostiam dokáže rozpustiť i také kovy, ktoré sa v iných kyselinách nerozpúšťajú.

Pri týchto reakciách vždy vznikajú soli (dusičnany) daného kovu a podľa podmienok, predovšetkým charakteru daného kovu a koncentrácie použitej kyseliny, vznikajú pri reakcii rôzne ďalšie produkty.

- Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec kyseliny dusičnej a pomocou neho vysvetlite, prečo je kyselina dusičná silnou a oxidujúcou kyselinou. Zohľadnite pritom elektrónové pomery v jej štruktúre a taktiež stabilitu, resp. priestorovú štruktúru vznikajúceho aniónu.

Je logické, že čím je kyselina dusičná koncentrovanejšia, tým je silnejšia, ale i napriek tomu existujú kovy, ktoré nereagujú s koncentrovanou kyselinou dusičnou.

- Železo reaguje len so zriedenou kyselinou dusičnou, ale s koncentrovanou nereaguje. Vysvetlite prečo. Jedným z praktických významov tohto javu je, že je možné prevážať a skladovať koncentrovanú kyselinu v železných, resp. oceľových kontajneroch. Taktiež napíšte chemickú rovnicu reakcie železa so zriedenou kyselinou dusičnou.

Kyselina dusičná sa musí skladovať vo fľašiach z hnedého skla, pretože sa na vzduchu a svetle rozkladá, pričom mení farbu na žltú, hnedožltú až červenú. Jej rozklad podporuje aj zahrievanie.

- Napíšte chemickú rovnicu rozkladu kyseliny dusičnej a vysvetlite, prečo mení farbu na žltú.

Kyselina dusičná je komerčne dostupná ako 68 % roztok vo vode. Získava sa destiláciou zriedenejšej kyseliny pri jej výrobe.

- Vysvetlite, prečo môžeme destiláciou pripraviť maximálne 68 % kyselinu dusičnú.

Dá sa však pripraviť aj 100 % kyselina dusičná a to destiláciou pod inertným plynom (napr. dusíkom) s rovnakým množstvom koncentrovanej kyseliny sírovej. Avšak uvedený spôsob sa nedá použiť napríklad pri príprave 100 % kyseliny chlorovodíkovej.

e) Vysvetlite, akú úlohu má koncentrovaná kyselina sírová pri príprave bezvodkej kyseliny dusičnej. Prečo sa nedá uvedeným spôsobom pripraviť 100 % kyselina chlorovodíková?

V chemickom priemysle, najmä pri výrobe výbušnín, sa používa tzv. dymivá kyselina dusičná, ktorá obsahuje rozpustený oxid dusičitý. Táto kyselina je silne korozívna, preto sa k nej niekedy pridáva fluorovodík.

f) Vysvetlite, aký význam má pridávaný fluorovodík.

Šikovný chemik Tóno skúmal v laboratóriu reakciu kovového horčíka s kyselinou dusičnou, pričom dostal rôzne výsledky, ak použil rôzne koncentrácie kyseliny:

1. Keď použil koncentrovanú kyselinu, horčík veľmi búrlivo reagoval a vylučoval sa hnedočervený plyn (rovnica 1) s dusivými účinkami.
2. Pri použití 20 % roztoku kyseliny bola reakcia miernejšia, vznikal bezfarebný plyn (rovnica 2), ktorý sa pomerne rýchlo menil na hnedočervený plyn s rovnakými účinkami ako v predchádzajúcom prípade.
3. Pri rozpúšťaní horčíka v kyseline dusičnej zriedenej na 10 % vznikal bezfarebný plyn (rovnica 3). Chemik Tóno zistil, že tento plyn na neho pôsobí a vyvoláva v ňom pocity spánku.
4. Keď použil veľmi zriedenú kyselinu (5 %) nepozoroval vznik žiadneho plynu (rovnica 4). Do vzniknutého roztoku pridal hydroxid sodný až do zásaditej reakcie a obsah skúmavky zahrial (rovnica 5). Unikol plyn s dráždivými účinkami, pričom jeho účinkom vlhký lakmusový papierik zmodrel.

g) Napíšte chemické rovnice pre reakcie 1 až 5.

Chemik Tóno mal v prachovnici odložené stružliny horčíka, ktoré si ešte za gymnaziálnych čias pripravil na Grignardovu reakciu. Tento horčík už nebol taký lesklý ako nový, ktorý kúpil prednedávnom. Pri reakcii so zriedenou kyselinou dusičnou zistil, že starší horčík reaguje omnoho pomalšie ako nový.

h) Pokúste sa vysvetliť, prečo starší horčík reaguje pomalšie ako novo pripravený, či kúpený.

I keď kyselina dusičná patrí medzi silné kyseliny a reaguje s ňou väčšina kovov, i napriek tomu sa nájdu kovy, ktoré s ňou nereagujú ako napr. zlato, platina a iné ušľachtilé kovy. Avšak zmes koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej s koncentrovanou kyselinou dusičnou dokáže rozpustiť i tieto kovy.

h) Ako sa nazýva zmes týchto kyselín, zvyčajne v pomere 3:1 (HCl : HNO₃)? Taktiež napíšte chemickú rovnicu reakcie medzi týmito dvomi kyselinami.

J2: Fyzikálna chémia (Ľubica Krausková)

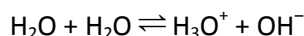
V jeden upršaný novembrový večer sedela Žofka v obývačke na gauči a dívala sa s mamou na obľúbený seriál. Ten seriál bol každú chvíľu prerušovaný reklamami, jedna z nich bola na známe žuvačky. Keď sa z obrazovky ozvalo, že „po každom jedle klesá hodnota pH v našich ústach“, Žofka hneď zbystrila pozornosť a pochválila sa mame: „Mami, ja už konečne viem, čo znamená to pH. Dnes sme sa o tom učili na hodine chémie. Je to záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových katiónov v roztoku.“ Mama na ňu pozrela a odvetila jej: „Žofka, vidím, že vieš definíciu naspamäť. Čo to však znamená? Ja vôbec neviem, čo si mi tým chcela povedať. Skús mi to vysvetliť ešte raz, ale tak, aby som to naozaj pochopila.“

Úloha 1: Vysvetlite Žofkinej mame vlastnými slovami, čo sa pod označením pH v skutočnosti skrýva (snažte sa, aby to skutočne pochopila a vedela si pod tým aj niečo predstaviť).

Úloha 2: Vysvetlite pojmy kyselina a zásada podľa Brønstedovej teórie. Uvedte 3 príklady látok, ktoré sa môžu správať ako Brønstedove kyseliny, avšak vo svojom názve nemajú slovo „kyselina“. Uvedte 3 príklady látok, ktoré sa môžu správať ako Brønstedove zásady, avšak vo svojom názve nemajú slovo „hydroxid“.

Úloha 3: Čo je to tá aktivita, ktorú spomínala Žofka, a aký je jej vzťah ku látkovej koncentrácii? Za akých podmienok môžeme namiesto aktivity vo výpočtoch použiť priamo koncentráciu?

Žofka sa chcela o pH dozvedieť čo najviac. Otvorila teda knihu, nalistovala kapitolu o pH a pozorne čítala. Dočítala sa napríklad, že rozsah stupnice pH je závislý na druhu rozpúšťadla a teplote. Toto zistenie ju prekvapilo. Doteraz si myslela, že stupnica pH má rozsah od 0 do 14 a pri pH = 7 je roztok neutrálny. Teraz však vidí, že tieto hodnoty platia iba pre vodu, ktorá má teplotou 25 °C. A odkiaľ sa tieto čísla vzali? Vzali sa z reakcie zvanej autoprotolýza. Voda vtedy reaguje „sama so sebou“, pričom jedna molekula vody sa správa ako kyselina a jedna molekula vody sa správa ako zásada:



Pre rovnovážnu konštantu tejto reakcie platí vzťah: $K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \times a(\text{OH}^-)}{a^2(\text{H}_2\text{O})}$. Aktivita H_2O vo vode je rovná jednej. Dostaneme zjednodušený vzťah pre tzv. iónový súčin vody:

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \times a(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}.$$

Ak je roztok veľmi kyslý, aktivita H_3O^+ je 1, teda pH = 0. Ak je roztok veľmi zásaditý, aktivita OH^- je 1 a aktivita H_3O^+ je 10^{-14} . Jeho pH teda bude 14. A kedy je roztok neutrálny? Predsa vtedy, keď sa aktivity H_3O^+ a OH^- rovnajú.

Úloha 4: Aké bude pH neutrálneho vodného roztoku pri teplotách 0 °C a 50 °C, ak $K_w(0 \text{ °C}) = 1,12 \cdot 10^{-15}$ a $K_w(50 \text{ °C}) = 5,50 \cdot 10^{-14}$.

Úloha 5: Aké bude pH neutrálneho roztoku tekutého amoniaku pri teplote -50 °C, ak $K_{\text{NH}_3}(-50 \text{ °C}) =$

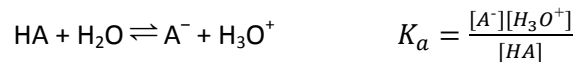
$1 \cdot 10^{-33}$? Aký bude rozsah stupnice pH v amoniaku pri tejto teplote? Napíšte rovnicu autoprotolýzy amoniaku.

Úloha 6: Dozvedeli sme sa, že aktivita „vody vo vode“ je rovná jednej. Aká je však látková koncentrácia molekúl H_2O v čistej vode pri teplote $20\text{ }^\circ\text{C}$?

Sila kyselín a pK_a

Keď do roztoku pridáme silnú kyselinu HA, táto vďaka odovzdá svoj protón rozpúšťadlu (vode). V roztoku už túto kyselinu budeme hľadať márne. Nájde tam iba jej anión A^- . Preto najsilnejšou kyselinou, ktorá môže vo vode existovať, je oxóniový kation H_3O^+ . Všetky silnejšie kyseliny ako H_3O^+ sa nám budú vo vode zdať rovnako silné. Toto sa nazýva nivelizačný efekt rozpúšťadla.

Keď bude kyselina HA slabšia, len časť molekúl HA odovzdá svoje protóny rozpúšťadlu. Zvyšné molekuly si svoje protóny ponechajú pre vlastnú potrebu. V roztoku teda nájde aj nedisociovanú formu kyseliny HA, aj jej anión A^- . Silu kyseliny môžeme číselne vyjadriť pomocou konštanty kyslosti K_a :



Častejšie sa používa jej logaritmická forma $pK_a = -\log K_a$. Čím je hodnota pK_a nižšia, tým je kyselina silnejšia.

Úloha 7: Vypočítajte hodnoty pK_a pre H_2O a H_3O^+ (pre výpočet použite $[H_2O]$ z úlohy 6).

Úloha 8: Už sme sa dozvedeli, že vo vode sa v nedisociovannej forme nikdy nenachádzajú silnejšie kyseliny ako H_3O^+ . Vždy tam nájde iba ich anióny. Napíšte aspoň tri také kyseliny, ktoré majú pK_a nižšie ako H_3O^+ , a teda sa vo vode nachádzajú len v disociovannej forme (hodnoty pK_a kyselín nájdete v tabuľkách).

Úloha 9: Nivelizačný efekt vody sa prejavuje aj pri bázických (zásaditých) látkach. Keď do vody pridáme silnú bázu B, táto odoberie vode protón a v roztoku nám ostane len v protonovanej forme BH^+ . Preto vo vodnom roztoku nenájde v bázickej (deprotonovanej) forme žiadnu takú látku, ktorá má pK_a vyššie ako je pK_a vody. Napíšte aspoň tri príklady takýchto látok.

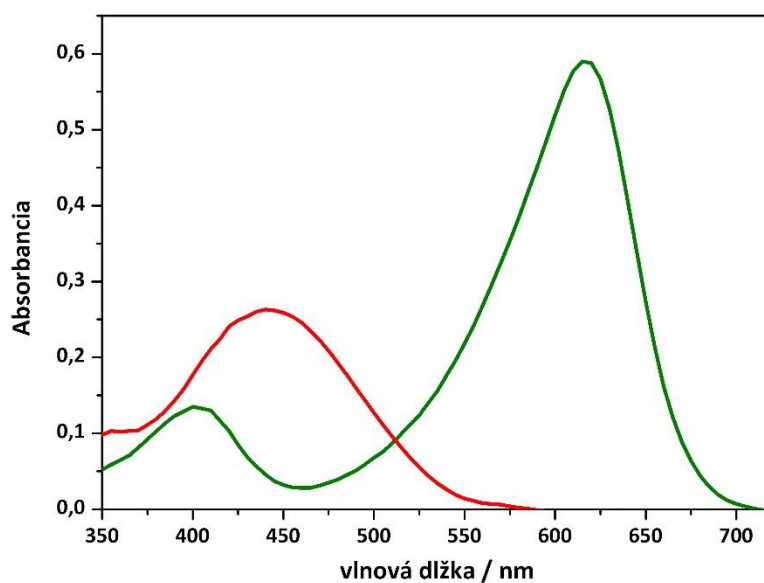
Acidobázický indikátor

Niektoré látky výrazne menia svoju farbu pri prechode z kyslého do zásaditého prostredia (a naopak). Takéto látky voláme aj acidobázické indikátory. Pomocou nich vieme približne určiť pH roztoku. Tieto indikátory sú z chemického hľadiska slabé kyseliny, ktoré pri odovzdaní protónu zmenia svoju štruktúru. Tým sa posunú aj energetické hladiny základného a excitovaného stavu molekuly (môžu sa k sebe energeticky priblížiť, ale aj vzdialiť) a zmení sa farba roztoku.

Žofka jeden acidobázický indikátor našla na polici v labáku. Na fľaštičke bol iba nápis „pH indikátor“. Žiaden bližší popis, žiaden konkrétny názov. Rozhodla sa teda, že zistí, aký indikátor to asi je. Na to potrebuje poznať farbu indikátora v kyslom a v zásaditom prostredí a potrebuje vedieť, v akej oblasti pH indikátor mení svoju farbu (potrebuje stanoviť pK_a indikátora; indikátor mení svoje sfarbenie približne v oblasti $pK_a \pm 1$).

Žofka teda vzala kadičku, naliala do nej zriedenú HCl a prikvapla trošku indikátora. Tak získala roztok A žltej farby, v ktorom bola prítomná len kyslá forma indikátora. Roztok B si Žofka zarobila tak, že vo vode rozpustila NaOH a pridala pár kvapiek indikátora (v roztoku bude prítomná iba jeho bázická forma). Roztok B sa ihneď sfarbil na modro. Žofka si odmerala aj absorpčné spektrá oboch roztokov (obr. 1) Keď si ich však chcela uložiť, zabudla, ktoré spektrum patrí ku ktorému roztoku.

Úloha 10: Pokúste sa priradiť absorpčné spektrá k správnym roztokom. Svoju odpoveď zdôvodnite!
 Pomôcka: V absorpčnom spektre vidíme, ktorá oblasť žiarenia (ktorá farba) je roztokom pohltená. Do nášho oka sa dostane svetlo tých farieb, ktoré **neboli** pohltené roztokom.



Obr. 1: Absorpčné spektrá kyslej a zásaditej formy Žofkinho indikátora

Žofka už pozná farbu indikátora v kyslom a bázickom prostredí. Už jej zostáva iba určiť pK_a indikátora. A to je pre ňu hračka, stačí použiť Henderson-Hasselbachovu rovnicu:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

kde $[A^-]$ je koncentrácia bázickej (modrej) formy indikátora a $[HA]$ je koncentrácia kyslej (žltej) formy indikátora v roztoku o danom pH. Žofka teda zmiešala roztok A a roztok B v takom pomere, aby sa vo výslednom roztoku C nachádzali obe formy indikátora (kyslá aj bázická). Výsledné pH roztoku C bolo 5,65. Aj tomuto roztoku odmerala Žofka absorpčné spektrum. Zo spektra zistila, že 85% indikátora sa nachádza v bázickej forme.

Úloha 11: Vypočítajte hodnotu pK_a Žofkinho indikátora.

Úloha 12: Zistite, aký indikátor to Žofka pravdepodobne objavila na policike v labáku.

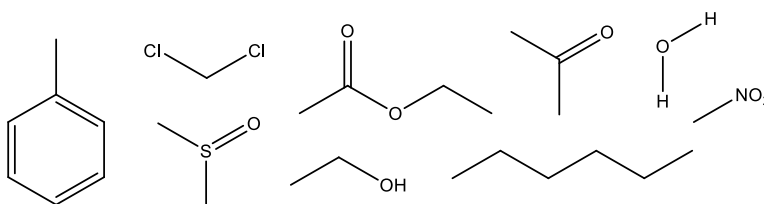
J3: Organická chémia (Juraj Malinčík)

Určite už každý z vás videl na papieri napísané rôzne reakcie. Zamýšľali ste sa ale niekedy nad tým či sa to, čo napíšete na papier v skutočnosti aj tak robí? Zaujímalo vás niekedy, čo si máte v skutočnosti predstaviť pod reakčnou schémou napísanou na papieri? To je jedna z otázok, ktorá zaujímala mnohých organických chemikov v ich mladosti. Takýmto ľuďom sa potom stávalo, že ostávali z mnohých vecí veľmi prekvapení. Prečo sa na reakciu používa práve takéto rozpúšťadlo? Prečo mám použiť takýto eluent? Prečo sa to musí zahrievať? Rovnako na tom bol aj chemik Juraj, ktorému sa naskytna príležitosť pracovať v organickom laboratóriu. Jedna z prvých otázok, ktorú sa pýtal svojho kantora bola: „Prečo sa mi môj produkt rozpúšťa v dichlórmetáne, ale vo vode nie?“ Ten mu na otázku odpovedal veľmi polopatisticky: „V chémii sa nájde veľa prípadov, kedy sa kamaráti len podobné s podobným. Polárne sa rozpúšťa v polárnom a nepolárne v nepolárnom, polárne s nepolárnym sa nechce dávať dohromady. Na druhej strane sa v chémii priťahujú protiklady, plus s plusom nespojíš, ale za to plus s mínusom veľmi jednoducho.“ Juraj ostal z odpovede veľmi zmätený. Prečo sa teda tie plusy nemôžu spájať, ale polárne rozpustím v polárnom?

1: Skúste Jurajovi pomôcť a odpovedať mu na jeho otázky. Aké vlastnosti musí mať Jurajov produkt reakcie? Čo je to vlastne rozpustnosť a polarita?

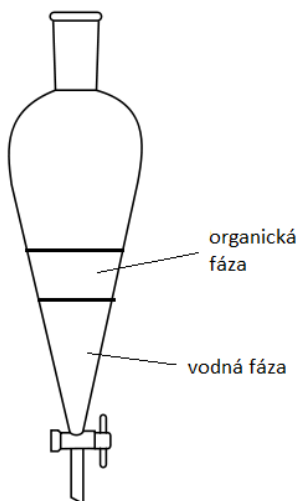
Polarita rozpúšťadla závisí aj od dipólového momentu. Čím je vyšší, tým býva molekula polárnejšia. Využíva sa to hlavne pri rozpúšťadlách. Ďalšou dôležitou vlastnosťou rozpúšťadiel je protickosť, tj. ako dobre odštiepuje vodík (protón, z toho protickosť).

2a: Rozdeľte nasledujúce molekuly rozpúšťadiel do troch skupín na polárne protické, polárne aprotické a nepolárne aprotické. Prečo nemôžu existovať nepolárne protické rozpúšťadlá? Zdôvodnite. Rozpúšťadlá pomenujte.



2b: Usporiadajte rozpúšťadlá v nasledovných skupinách podľa vzrastajúcej polaroty (znamienkom nerovnosti znázorníte, ktoré je polárnejšie): voda-hexán-etanol-dichlórmetán, toluén-etylacetát-dimetylsulfoxid, nitrometán-acetón-toluén.

Rôzna rozpustnosť sa dá využiť vo viacerých laboratórnych technikách, s ktorými sa Juraj počas svojich prvých dní v laboratóriu stretol. Prvá z nich bola extrakcia. Juraj potreboval zlikvidovať nezreagovaný nadbytok zásady - K_2CO_3 , ktorú použil vo svojej reakcii (reakciu robil v nepolárnom organickom rozpúšťadle). Tak to musel zmiešať so zriedenou minerálnou kyselinou. Veľmi ho zaujalo, že následne

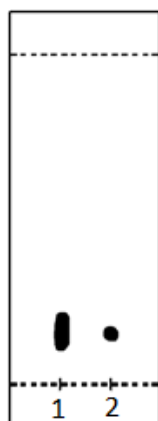


v nádobe pekne videl dve vrstvy kvapaliny. Ešte viac bol nadšený z toho, že to môže využiť pri čistení svojho produktu od nezreagovaných reaktantov, či vedľajších produktov. Bežne sa takéto extracie robia v tzv. deliacich lievikoch (viď. obrázok).

3: Ako je možné, že v nádobe videl dve vrstvy? Ako by to mohol využiť na čistenie produktu? Môžem mať vrstvy aj naopak ako je na obrázku? (organická fáza dole a vodná hore) Zdôvodnite.

Ďalšia technika, využívajúca rôznu rozpustnosť, je tenkovrstvová chromatografia (TLC). V skratke je to laboratórna technika, kedy sa na spodok platničky zo skla, hliníka, či plastu, pokrytú tenkou vrstvou silikagélu (aká je mimochodom jeho polarita?) naniesie kvapka látky alebo zmesi

látok. Platnička sa následne umiestni do nádoby s rozpúšťadlom (alebo zmesou rozpúšťadiel, tzv. eluent). Rozpúšťadlo začne zmáčať platničku a stúpať po platničke hore. To sa deje na základe kapilárnych síl v sústave. Látky nanesené na platničku sú teda v dôsledku týchto síl, rozpustnosti a interakcii s tzv. stacionárnou fázou (v našom prípade silikagél) rozdelené. To ako veľmi sa látky na TLC rozdelia závisí hlavne od eluentu.



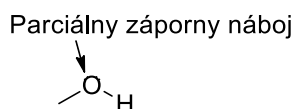
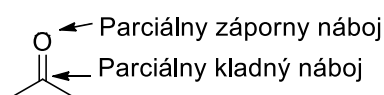
4a: Ako môžem voľbou eluentu ovplyvniť rozdelenie zmesi látok? Napíšte aké vlastnosti by mal mať eluent, aby vyniesol nepolárnu látku čo najvyššie.

Juraj si na platničku naniesol svoju reakčnú zmes. Zistil, že zvolený eluent etylacetát s hexánom v pomere 1:1 je nevhodný. Na platničke videl podlhovastú škvrnu v asi štvrtine výšky platničky a teda z toho nevedel nič vyčítať (viď. obrázok, škvrna naľavo je reakčná zmes a napravo je štandard reaktantu). Potreboval škvrnu naľavo dostať vyššie, aby sa rozťahla na väčšiu časť platničky a látky s rozdelili.

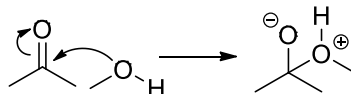
4b: Navrhните, ako má Juraj pozmeniť eluent, aby mu škvrna vystúpila na platničke vyššie.

Juraj ďalej zistil, že polarita molekuly mu dokáže značne pomôcť pri hľadaní produktu reakcie. Naučil sa vymyslieť, ako by asi mohla reakcia prebiehať, aj keď ju nikdy v živote nevidel. Návod je jednoduchý:

1. Nájsť na molekule dipóly a určiť parciálne náboje na jednotlivých atómoch (či je kladný alebo záporný). A samozrejme si nezabudnúť písať voľné elektrónové páry, tie mi niekedy môžu značne pomôcť. Napr. reakcia metanolu a acetónu:

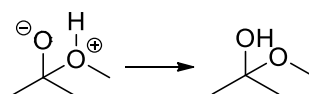


2. Znázorníte presun elektrónov pomocou šípky. V princípe je to veľmi jednoduché, spájate plus s mínusom. Takéto postupné kreslenie presunov elektrónov sa nazýva aj mechanizmus. Elektróny sa vždy presúvajú z miesta, kde je ich veľa na miesto, kde je ich nedostatok, tj. od mínusu k plusu. Napr. naša reakcia etanolu s acetónom:



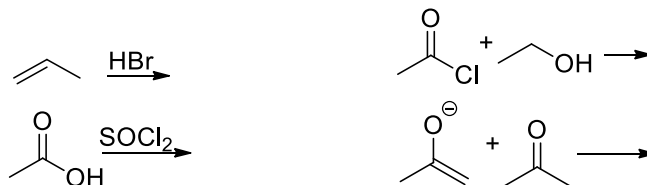
Tu samozrejme nemôže vzniknúť 5-väzbový uhlík, takže elektróny z dvojitej väzby kyslík-uhlík sa presunú na elektronegatívny kyslík.

3. Upravíť štruktúru, aby na nej neboli náboje, v našom prípade presun vodíka:



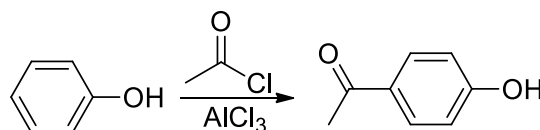
Pomôcka: Spomeňte si na slová Jurajovho kantora o priťahovaní protikladov v chémii. Plus s plusom nespojíš, ale plus s mínusom áno. Vždy skúste na molekulách nájsť parciálne náboje a spojiť spolu tie opačné, možno dostanete niečo rozumné.

5: Nakreslite produkty nasledujúcich reakcií, dajú sa samozrejme nájsť na internete, ale skúste na to prísť sami. ☺



5*: Bonusová úloha - Nakreslite aj mechanizmy týchto reakcií. (úloha nie je potrebná na získanie plného počtu bodov)

Keď Juraj skončil s platničkami a extrakciami, tak sa pustil do syntézy ďalšej látky. Potreboval naacetylovať fenol v *para* polohe:



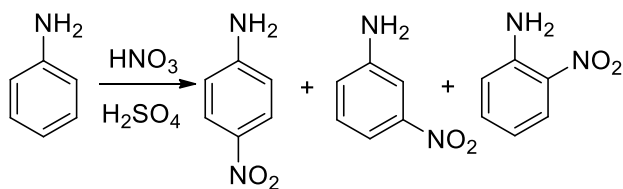
Tak zobral fenol, 1 ekvivalent chloridu hlinitého, rozpustil ich v dichlórmetáne a k tomu pridal 1.25 ekvivalentu acetyl chloridu a miešal tri hodiny pri izbovej teplote. Aké bolo ale jeho prekvapenie, keď z reakcie dostal zmes produktov. Dostal síce produkt, ktorý chcel, ale zaujímalo ho či by sa nedal zvýšiť výťažok.

6a: Čo sa mu v jeho reakčnej zmesi stalo? Napíšte aspoň jeden vedľajší produkt, ktorý mu mohol vzniknúť.

6b: Jeho kantor mu povedal, že to mal zahriať. Prídete na to prečo? Napíšte reakciu. Ako sa táto reakcia volá? (Pomôcka: súvisí to s predchádzajúcou podúlohou)

6c: Ďalšia rada od kantora bola dať tam viac chloridu hlinitého. Prečo?

Na záver Juraj išiel nitrovať anilín v očakávaní, že získa *p*-nitroanilín. Zobral anilín a nitroval ho zmesou koncentrovaných kyselín HNO₃ a H₂SO₄. Výsledok jeho reakcie ho však veľmi prekvapil. Dostal zmes produktov, a navyše mu ostalo veľa anilínu nezreagovaného, pričom majoritný produkt bol *meta* substituovaný anilín.



Toto sa mu vôbec nepáčilo. Išiel teda za svojim kantorom, že čo má urobiť aby dostal svoj vysnívaný *p*-nitroanilín. Z jeho odpovede ostal Juraj opäť veľmi zmätený: „Ochrana je dôležitá.“ Pripadalo mu, že rozpráva o niečom inom. Sadol teda za počítač a začal hľadať na internete. Pochopil, čo tou ochranou jeho kantor myslel. Chcel mu tým naznačiť, že musí použiť tzv. chrániacu funkčnú skupinu. V skratke ide o to, že necháme funkčnú skupinu zreagovať s nejakým „chrániacim“ činidlom, aby sme dostali pozmenenú funkčnú skupinu, ktorá už má inú reaktivitu.

7a: Prečo Juraj dostal takúto zmes produktov? Nakreslite medziprodukt reakcie a vysvetlite prečo je *meta* produkt hlavným produktom.

7b: Juraj zistil, že jeho reakcia sa dá spraviť na tri kroky, s takmer selektívnou nitráciou do *para* polohy. Navrhnite takúto syntézu aj vy.

J4: Štruktúra a reaktivita (Jela Nociarová)

Nádejný chemik Ivo, študent prvého ročníka na jednom z mnohých slovenských gymnázií, našiel na prvom laboratórnom cvičení v zásuvkách svojho (alchymisticky vyzerajúceho) pracovného stola hrubú ošúchanú knihu. Názov už dávno zmizol vďaka čiernym škvrnám, ktorými bola pokrytá, a tak keď chcel Ivo zistiť čo za poklad chemických dejín to drží v rukách, otvoril knihu a začal čítať.

Hneď na prvej strane bolo napísané:

Vitaj,

so záujmom čítaj,

ak úlohy vyriešiš,

na poslednej strane,

knihá táto vzácna tvojou sa stane.

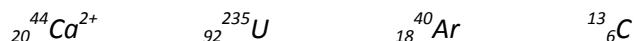
Keďže Ivo dlhodobo zápasil s nedostatkom literatúry (a internetu veľmi neveril, pretože predsa len, mať základné poznatky spísané na jednom mieste má svoje čaro), okamžite sa vrhol na túto výzvu.

Na nasledujúcej strane stálo:

A. Vývoj predstáv o štruktúre atómu.

Už grécki filozofi Leukippos a Demokritos sa zamýšľali nad tým, dokedy až možno nejakú látku deliť a dospeli k názoru, že musí existovať najmenšia častica látky, ktorú nazvali atóm (z gréckeho atomos – nedeliteľný). Túto myšlienku v novoveku podporoval hlavne John Dalton, ktorý sformuloval svoju slávnu atómovú teóriu. Na konci 19. storočia sa však zistilo, že tento názor nie je úplne správny, pretože atóm sa dá deliť prinajmenšom na jadro a obal, no a čoskoro boli nájdené ďalšie elementárne častice.

Úloha 1: Napíšte počet protónov, elektrónov a neutrónov v týchto atómoch a iónoch:



B. Elektrónová konfigurácia

Čoskoro sa zistilo, že elektróny sa v atómovom obale nevyskytujú len tak náhodne, ale v presne definovaných oblastiach – orbitáloch, ktoré sú charakterizované niekoľkými kvantovými číslami.

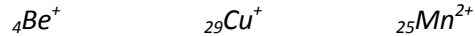
V knihe je napísané: Nech ti je odteraz nápomocné geniálne dielo¹ pána, ktorého meno skrýva táto „zvláštna šifra“. Pred zmäteným Ivom stál takýto zápis:



¹ Určite visí aj u vás v škole na stene v chemickej učebni...

Úloha 2: Čo predstavuje táto šifra? Stručne Ivovi vysvetlite, čo znamenajú jednotlivé písmená a čísla v horeuvedenom zápise, aké (tri) pravidlá musí Ivo dodržať, ak chce sám vytvoriť taký zápis, aký je maximálny počet elektrónov v jednotlivých orbitáloch? Poradte mu, nech sa môže vrhnúť do ďalších úloh!

Úloha 3: Napíšte elektrónovú konfiguráciu:



Prvky môžeme deliť podľa orbitálov, ktoré si dopĺňajú na svojich valenčných vrstvách na 4 skupiny. Bližšie sa pozrieme na prvky zo stredu periodickej tabuľky. Niektoré z nich zdanlivo porušujú jeden z princípov z úlohy 2 a to preto, že pokiaľ je d orbitál zaplnený piatimi alebo desiatimi elektrónmi, dochádza k dodatočnej stabilizácii.

Úloha 4a: Ďalšia Ivova úloha je napísať dva takéto prvky zo štvrtej periódy. Pomôžte mu.

Úloha 4b: Napíšte elektrónovú konfiguráciu železnateho a železitého katiónu. Čo myslíte, ktorý bude stabilnejší? Prečo?

Je známe, že roztoky obsahujúce katióny prvkov zo stredu periodickej sústavy sú farebné. Tento fenomén je spôsobený tvorbou komplexných zlúčenín kovu (predstavujúceho centrálny atóm) s molekulami vody (ligandy). Pod vplyvom ligandov sa pôvodne energeticky rovnocenné d orbitály rozštiepia. Prechody elektrónov medzi týmito hladinami podmieňujú farebnosť. Za niektorých okolností sa však môže stať, že tieto prechody nie sú možné.

Úloha 5: Vyberte bezfarebné ióny: Mn^{4+} , Cu^+ , Sc^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{6+} , Zn^{2+} . Čo spôsobuje, že sú bezfarebné? S akým katiónom d prvkov ste sa stretli (na laboratórnych cvičeniach, v bežnom živote...)? Akú mal farbu?

C. Chemická väzba

Klasická predstava chemickej väzby vychádza z predpokladu, že každý atóm má snahu doplniť si svoju valenčnú vrstvu tak, aby mal na nej oktet, teda osem elektrónov. Pri vzniku chemickej väzby sa uvoľňuje energia, preto je definovaná ako interakcia medzi atómami, ktoré vedie k zníženiu energie oboch z nich. Interakcia je sprostredkovaná väzbovým elektrónovým párom, ktorý vzniká spárením elektrónu valenčnej väzby jedného atómu s elektrónom valenčnej vrstvy druhého atómu.

Mierou schopnosti pútať tento väzbový pár je elektronegativita.

Úloha 6a: (Ne)bezpečná zlúčenina vodíka s kyslíkom, ktorá je všade okolo nás (DHMO^2) obsahuje dve kovalentné väzby. Rámčekovými diagramami znázorníte valenčné elektróny atómov tvoriacich DHMO a vyznačte, prekryvom ktorých orbitálov vzniká chemická väzba.

Pauling³ odvodil, že stupeň iónovosti kovalentnej väzby A–B (na koľko % je kovalentná väzba iónová) sa dá vypočítať podľa vzorca:

$$\text{stupeň iónovosti} = 1 - e^{-0,25 (x(A) - x(B))^2}, \text{ kde } x \text{ je elektronegativita.}$$

² <http://www.abicko.cz/clanek/casopis-abc/7123/toxicka-hloupost-proc-se-ne-bat-dhmo.html>

³ S čím sa vám spája jeho meno?

Úloha 6b: Aký je stupeň iónovosti väzby v molekule DHMO? Napíšte, aká hodnota rozdielu elektronegativít sa konvenčne pokladá za hranicu medzi polárnou kovalentnou a nepolárnou väzbou, aká je hodnota stupňa iónovosti pri tejto hodnote?

Úloha 7: Predstavte si molekulu SnCl_2 . Rámčekomým diagramom znázorníte vznik chemickej väzby v nej. Koľko nespárených elektrónov je vo valenčnej vrstve atómu cínu? Ktoré orbitály sa prekrývajú pri vzniku tejto väzby? Nakreslite prekryv týchto orbitálov. Ide o σ alebo π väzbu?

Úloha 8: Môže existovať aj iná zlúčenina cínu a chlóru? Ak áno, napíšte jej sumárny vzorec, ak nie, vysvetlite prečo.

Ivo vie, že určite existuje štruktúrne podobná zlúčenina uhlíka a chlóru, ktorá sa v minulosti napriek nepriaznivým zdravotným účinkom používala ako náplň hasiacich prístrojov.

Úloha 9: Napíšte sumárny vzorec a dva systémové názvy zlúčeniny. Znázorníte prekryvy orbitálov pri vzniku väzieb v danej zlúčenine (správne riešenie obsahuje minimálne dva obrázky). K náčrtom pripíšte, či sa jedná o σ alebo π väzbu.

Experimentálne sa zistilo, že všetky väzby v danej molekule sú ekvivalentné (dĺžka, väzbová energia), čo však nezodpovedá našim (doterajším) predstavám o ich vzniku...

Podobné paradoxy vysvetľuje teória hybridizácie, teda energetického zjednotenia rôznych, ale energeticky blízkych valenčných orbitálov. Pri hybridizácii platia nasledovné pravidlá:

- Počet orbitálov, ktoré sa hybridizujú, sa rovná počtu vznikajúcich hybridných orbitálov.
- Hybridné orbitály môžu vzniknúť len kombináciou energeticky blízkych orbitálov.
- Hybridné orbitály majú iný tvar, ako orbitály, z ktorých vznikli: väzby, ktoré tvoria, sú pevnejšie, pretože táto zmena tvaru umožňuje lepšiu prekryv orbitálov.
- Na hybridizácii sa okrem elektrónov tvoriacich σ väzby môžu podieľať aj voľné elektrónové páry.

Typ hybridizácie sa označuje podľa orbitálov, ktoré sa hybridizovali sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , dsp^3 , sp^3d^2 ...

Úloha 10: Aký typ hybridizácie by ste očakávali v molekule tohto nezdravého hasiaceho prostriedku a aký v molekule SnCl_2 ? Aký bude tvar týchto častíc? Nakreslite obrázok, odhadnite väzbové uhly v molekulách.

Seniori

S1: Anorganická chémia (Marek Vician)

Prvá časť: Princezná Titánka

Princ Skandík sa uchádzal o ruku krásnej, dobrej a milej princeznej Titánky. Ale jej otec ju nechcel princovi len tak jednoducho prenechať, preto princovi nachystal úlohu. Povedal:

„Princ Skandík, môj alchymista pre teba pripravil štyri rôzne vody. V každej vode je iné množstvo striebra. Pretože som ti sľúbil za tvoj čin odmenu, tak dostaneš tisícimilión krát toľko striebra ako je vo vode, ktorú si určíš. Pokiaľ ale vyberieš najlepšie, dám ti za ženu moju jedinú dcéru Titánku. Aby si nepovedal že som ti dal príliš ťažkú úlohu, tak tu máš napísané, ako alchymista vody pripravil.“

Kráľ dal princovi pergamen, na ktorom bol napísaný postup prípravy 4 rôznych vôd:

„Najprv som rozpustil strieborný toliar v kyseline. Roztok som rozdelil do troch baniek. Do prvej banky som prilial roztok chloridu draselného, do druhého roztok jodidu draselného a do tretieho roztok chrómanu draselného. Vo všetkých bankách sa objavil akýsi kal. Kaly som oddelil a premyl ich čistou vodou. Kal z prvej banky som dal do kadičiek 1 a 2, kal z druhej banky do kadičky 3 a kal z tretej banky do kadičky 4. Čistú vodu som prilial do kadičiek 2, 3 a 4. Ku kalu v kadičke 1 som prilial jeden liter vody, v ktorom bolo rozpustené malé množstvo – 60 mg halitu. Vyčkal som, až sa kaly usadia. Potom som z každej kadičky odobral jeden plný pohár vody a postavil ju na kráľov stôl.“ Tieto 4 poháre mal princ pred sebou. Pomôžte mu vyriešiť tieto úlohy:

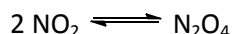
- V akej kyseline alchymista strieborný toliar rozpustil? Zapište chemickú reakciu prebiehajúcu pri jeho rozpúšťaní.
- Čo je to halit? Napíšte jeho chemický názov alebo vzorec.
- Aké látky tvorili kal v jednotlivých bankách? Akú farbu mali tieto kaly?
- Koľko gramov striebra bolo v každom roztoku (pohár má objem 200 ml)?
- Aký pohár mal Skandík zvoliť? Môžete predpokladať, že múdru, dobrú a krásnu Titánku chcel za ženu. Koľko dostal toliarov (toliar váži 21,7 g)?

A pokiaľ neumreli, tak spolu Skandík a Titánka žijú šťastne dodnes, nakoľko im veľkú lásku predznamenáva periodická sústava prvkov.

$$K_s(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}, K_s(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17}, K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 3 \cdot 10^{-12}$$

Úloha 2 Oxidy dusíka

Rozpustením medi v koncentrovanej kyseline dusičnej vzniká oxid dusičitý vo forme monoméru (hnedočervený plyn) a diméru (bezfarebný plyn). Medzi oboma formami sa ustanovuje rovnováha:



Zloženie rovnovážnej plynnej zmesi monoméru a diméru oxidu dusičitého závisí na tlaku a teplote, pričom uvedená reakcia je exotermická. V rovnovážnom stave za normálneho tlaku pri teplote 47 °C je disociovaných 40 % molekúl N_2O_4 . Pre nasledujúce úlohy uvažujte, že v koncentrovanej kyseline dusičnej bolo rozpustených 5,0 g medi.

- a) Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec monoméru aj diméru oxidu dusičitého. Na základe neho vysvetlite, prečo oxid dusičitý tvorí diméry.
- b) Napíšte chemickú rovnicu reakcie medi s koncentrovanou kyselinou dusičnou za vzniku diméru oxidu dusičitého.
- c) Vypočítajte hmotnosť monoméru a diméru oxidu dusičitého v rovnovážnej zmesi.
- d) Vypočítajte celkový objem rovnovážnej zmesi monoméru a diméru oxidu dusičitého za vyššie uvedených podmienok, t.j. za normálneho tlaku a teploty 47 °C e) Napíšte, či sa v rovnovážnej zmesi zväčší alebo zmenší množstvo monoméru alebo diméru oxidu dusičitého, ak sa:
 1. zvýši tlak z normálneho na 500 kPa,
 2. zníži teplota zo 47 °C na 5 °C.

S2: Fyzikálna chémia (Ladislav Hovan)

Spomínate si niektorí na Fera⁴? Jeho príbeh skončil zhruba tak, že nebolo jasné, či sa bude chémii venovať aj naďalej. My sa teraz vyberieme do alternatívneho vesmíru, kde sa tak naozaj stalo. Takže, Fero si podal prihlášku na chémiu na nemenovanú slovenskú univerzitu a zobrali ho. Napriek tomu v slabších chvíľkach uvažoval o tom, či si nemal radšej zaplatiť za titul. Jedna taká chvíľka nastala v nevhodnej chvíli – počas prednášky...

„Tak ako Vy, pán kolega, vedeli by ste mi povedať, ako pomocou spektroskopie určiť dĺžku väzby v molekule kyslíka?“ spýtal sa prednášajúci očividne duchom neprítomného Fera. Fero sa strhol, nechal si otázku zopakovať ešte raz a dal sa do premýšľania. Takže, celá táto prednáška je o rotáciách molekúl, no a matne sa mu javí niečo o tom, že z mikrovlnnej spektroskopie sa dá určiť dĺžka väzby v molekule HCl. Skúsil teda tipnúť: „Z mikrovlnnej spektroskopie?“ „Nie, pán kolega, naozaj by ste mali dávať väčší pozor. Skúste si doma znova prejsť snímky z tejto prednášky... To je na dnes všetko, môžete ísť.“

„Tak super, zápočet je o týždeň a ja nerozumiem ani základom!“ povedal si Fero. Radšej sa teda rozhodol, že poslúchne radu prednášajúceho...

1. Úloha: Mikrovlnná spektroskopia sa zaoberá prechodmi medzi rotačnými energetickými hladinami molekuly. Všetky molekuly rotujú⁵, ale pokiaľ nemajú aj permanentný dipólový moment, neuvidíme žiadne spektrum, pretože nebudú schopné interakcie s fotónmi za účelom zmeny energetickej hladiny. Určite, ktoré z týchto molekúl budú poskytovať mikrovlnné spektrum: HCl, O₂, O₃, H₃⁺, N₂O, CH₄, CH₃I, SF₆, CO₂, trans a cis izoméry 1,2-difluoroetylénu.

Teraz už Fero chápal, prečo bola jeho odpoveď nesprávna (a stačilo mu na to prvých pár snímkov – kedy vlastne prestal dávať pozor?). Rozhodol sa ale, že prestane až vtedy keď bude vedieť správnu odpoveď. Zistil, že pri infračervenej spektroskopii (kde je vidieť prechody medzi vibračnými energetickými hladinami), môžu nastať aj rotačné prechody – a to by mu umožnilo zistiť dĺžku väzby.

2. Úloha: Dvojatómové molekuly majú iba jednu vibráciu - a tá je, samozrejme, pozdĺž jedinej väzby. Ale, podobne ako pri mikrovlnnej spektroskopii, nie všetky prechody budú viditeľné. Podmienkou je, aby sa počas vibrácie menil dipólový moment molekuly.

a) Veľkosť dipólového momentu pre dva bodové náboje veľkosti q je definovaná ako $p = q d$, kde d je vzdialenosť medzi nábojmi. Čo to znamená pre existenciu infračerveného spektra dvojatómových molekúl zložených z rovnakých (N₂) a rôznych (CO) atómov? Rieši to Ferov problém?

Molekuly ktoré majú viac ako dva atómy, budú mať viac vibračných módov (to sú módy, z ktorých sa dá vyskladať ľubovoľná vibrácia molekuly). Ich počet určíme nasledovne: Najprv zoberieme tri stupne voľnosti pre každý atóm, potom odčítame tie ktoré patria pohybu celej molekuly (v smere osí x , y a z), no a nakoniec aj tie ktoré patria rotáciám okolo nezávislých osí. Molekula môže rotovať okolo ľubovoľnej osi

⁴ J4 – Chemická štruktúra v minulom ročníku

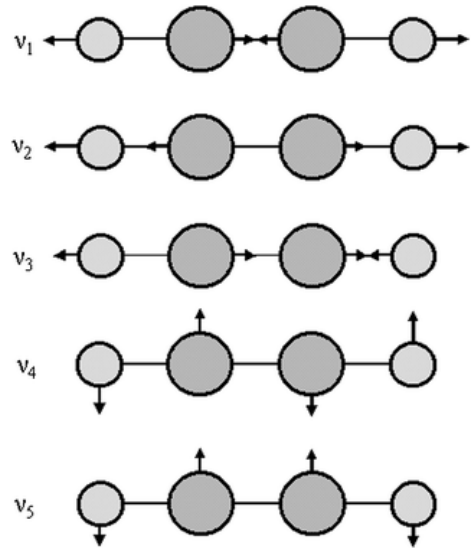
⁵ Pokiaľ nie sme blízko absolútnej nuly.

prechádzajúcej ťažiskom, ale akákoľvek rotácia sa dá vyskladať z týchto rotácií okolo nezávislých osí⁶. Viac ako tri nám nikdy nebude treba. Číslo ktoré dostaneme, je počet vibračných módov.

b) Koľko nezávislých osí rotácie má dvojitá molekula? Nakreslite náčrt, kde budú vyznačené.

c) Na obrázku vpravo sú nakreslené vibračné módy pre molekulu acetylénu. Ktoré z nich bude vidno v infračervenej spektroskopii? Vypočítajte koľko módov má mať táto molekula podľa hore uvedeného návodu. Zhoduje sa to s nakresleným počtom? Ak nie, prečo? (Rada: má tento papier aj tretiu dimenziu?)

Fero vyskúšal aj inú metódu, ktorú našiel v nejakej učebnici (človek, ktorý je verejne strápnový na prednáške, je veľmi motivovaný). Volala sa Ramanova spektroskopia.



3. Úloha: Ramanova spektroskopia je založená na zvláštnom princípe, keď sa sleduje svetlo vyžiarené od molekúl. Tento proces vyžiarovania tiež môže viesť k zmene rotačnej energetickej hladiny. Podmienky sú iné (a trochu komplikovanejšie), ale nám stačí vedieť že všetky dvojitá molekuly budú mať Ramanove spektrum.

a) Energia rotačnej hladiny je pre dvojitá molekuly určená vzťahom: $E = B J (J + 1)$, kde B je rotačná konštanta a J je rotačné kvantové číslo, ktoré nadobúda celočíselné hodnoty od 0 vyššie. Ak viete, že počas tejto interakcie sa môže J zmeniť o 0 alebo ± 2 , vyjadrite energiu týchto prechodov pomocou B a J. Ako vzdialené (v jednotkách B) sú najbližšie prechody o ± 2 od prechodu, ktorý má $\Delta J = 0$? Aké sú potom vzdialenosti medzi ďalšími prechodmi?

b) Pri akej frekvencii sa vlastne nachádza prechod, keď $\Delta J = 0$?

Ok, už sme skoro tam! Ramanove spektrum molekuly kyslíka si Fero vedel nájsť, akurát nevedel, ako z príslušnej konštanty B vyrátať dĺžku väzby. A tak sa vrátil ku snímkom v prezentácii...

4. Úloha: Pokiaľ sú všetky veličiny uvedené v základných jednotkách SI, platí tento vzťah: $B = \hbar^2 / (2 I)$, kde \hbar je redukovaná Planckova konštanta (definovaná ako $h / (2 \pi)$) a I je moment zotrvačnosti molekuly. Moment zotrvačnosti je definovaný ako $I = \sum m_i r_i^2$, kde m_i je hmotnosť jedného atómu a r_i je jeho kolmá vzdialenosť od osi, ktorá prechádza ťažiskom. Symbol \sum znamená, že treba sčítať príspevky od všetkých atómov.

a) Jednoduchšie vyjadrenie momentu zotrvačnosti pre dvojitá molekuly je $I = \mu R^2$, kde R je dĺžka väzby (áno, práve toto Ferovi udrelo do oka) a μ je redukovaná hmotnosť, pre ktorú platí: $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$. Vyjadrite z tohto vzorca μ a overte, že obe definície sú ekvivalentné pre dvojitá molekulu zloženú z rovnakých atómov (viete, kde je ťažisko!).

⁶ Dá sa to predstaviť ako rotácia okolo viacerých osí naraz alebo rotácia okolo osi, ktorá bola predtým otočená okolo inej osi

b) Na začiatku sme si povedali, že z rotačného spektra je možné určiť dĺžku väzby v HCl. Avšak „HCl“ nám nestačí na to, aby sme to plne definovali... vodík aj chlór majú totiž každý dva v prírode sa vyskytujúce izotopy. Ktoré to sú? Koľko rôznych molekúl HCl z nich vieme vyskladať? Ktorá sa bude v prírodnom HCl vyskytovať najčastejšie⁷? Vypočítajte pomer všetkých ostatných hodnôt rotačnej konštanty ku tej, ktorá patrí najbežnejšej molekule. Stačí používať celočíselné relatívne atómové hmotnosti (t.j. $A(^{235}\text{U}) = 235$).

5. Úloha: Namotivovaný Fero si myslel, že už vie všetko, a tak sa rozhodol, že vyráta tú dĺžku väzby v kyslíku (molekule $^{16}\text{O}_2$)! Údaje z Ramanovej spektroskopie sú takéto: Prvé dve spektrálne čiary napravo od tej, kde nie je žiadna rotačná zmena, boli pri 20472.60 cm^{-1} a 20461.08 cm^{-1} .

a) Využite tieto údaje a výsledky z 3. úlohy na to, aby ste získali dĺžku väzby v kyslíku. Dávajte pozor na jednotky, v akých uvádzate veličiny! Ako sa váš výsledok zhoduje so správnou hodnotou 121 pm ?

b) Fero si svoj výsledok neskontroloval, a to bola chyba. Nemohol totiž vedieť, že molekula kyslíka je trochu zvláštna. Kvôli efektom jadrového spinu totiž nemôže mať rotačné hladiny s párnou hodnotou J ⁸. Keďže Vy to už viete, opravte svoj výpočet. Ako sa výsledok zhoduje teraz?

Fero teda nakoniec ukázal prenášajúcemu zlý výsledok, ale ten bol príjemne prekvapený že sa do toho vôbec pozrel a povedal mu, že zápočet už má spravený. Teraz bol pre zmenu príjemne prekvapený Fero, takto teda zistil, že študovať aj mimo prednášok sa veľmi vyplatí. A tak s novo obnoveným entuziazmom pre chémiu, vykročil v ústrety radostiam študentského života⁹.

⁷ Dobre, v prírode zas tak veľa HCl nebude. Ale veď viete čo chcem povedať...

⁸ Spin je veľmi zvláštna vec... ale práve vďaka skutočným efektom ako je tento vieme, že naozaj existuje.

⁹ Rozumej: zápočtu z organiky

S3: Organická chémia (Michal Májek)

... Temné pukání plynových granátů mísí se s praskotem explosivních střel. Mezi explosemi řinčí zvon, gongy, kovové klapačky oznamují všudy - plyn - plyn - plyn. Za mnou to žbluňkne, jednou, dvakrát. Je to Kat, Kropp a ještě někdo. Ležíme čtyři v těžkém, číhavém napětí a dýcháme tak slabě, jak jen možno. Tyto první minuty v masce rozhodují o životě a smrti: přiléhá dobře? Znáám hrozné obrazy z lazaretů: otrávené plynem, kteří, dusíce se, vyvrhují celé dny po kusech své spálené plíce...

(E. M. Remarque: Na západní frontě klid)

Halogenácia je jedna z prvých organických reakcií s ktorými sa stretnete. Na papieri nevyzerá príliš zaujímavo, nejaký vodík sa v molekule vymení za halogén, prípadne sa k molekule pripojí halogénovodíková kyselina. Ale ako sa hovorí – papier znesie všetko. Kvôli istým „ťažkostiam“ (viď odstavec vyššie) pri realizácii týchto reakcií sa im niektorí chemici vyhýbajú ako čert krížu. O nebezpečí kontaktu s chlórrom povedal dosť Remarque. Ale čo taký fluór? Myslím, že stačí povedať, že chemici čo ho pripravili ako prví, kontakt s ním neprežili... Bróm je síce o poznanie menej toxický, ale aj tak spôsobuje ťažko sa hojace popáleniny (okrem iných, rovnako nepríjemných účinkov, ktoré má na mužskú populáciu).

1: Ak halogenujeme v laboratóriu, musíme dodržať isté bezpečnostné opatrenia, aby sme neotrávili okoloidúcich (a seba) – inak by sa náš labák mohol rýchlo premeniť na podobné peklo, aké bolo cez prvú svetovú pri Ypres. Navrhnite, ako by ste zneškodnili unikajúce plyny z reakcie ak viete, že sa jedná o:

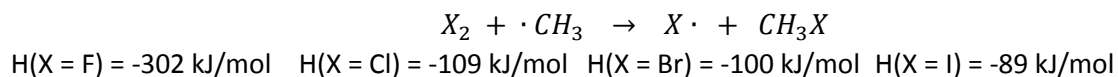
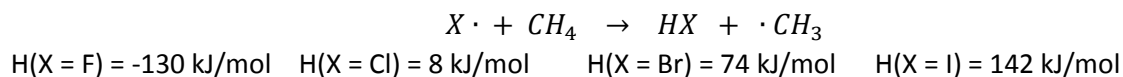
- a) chlór
- b) HCl

Organické odpady, ktoré obsahujú chlór sa musia separovať – a nesmú sa likvidovať spaľovaním. Vysvetlite prečo.

2: Predstavte si, že chlórujete 1,1,4-trimetylcyklohexán radikálovou chloráciou do prvého stupňa. Viete, že selektivita abstrakcie vodíka radikálom chlóru je pri daných podmienkach 5:4:1 (terciárne centrum : sekundárne centrum : primárne centrum). Napíšte, aké produkty dostanete a v akom pomere.

3: V predchádzajúcej úlohe ste si mohli všimnúť, že radikálová chlorácia nie je veľmi selektívna. Radikálová bromácia má omnoho vyššiu selektivitu (1500:1 terciárny/primárny uhlík). S radikálovou fluoráciou a jodáciou sa v praxi príliš nestretnete...

V nasledovnej tabuľke sú uvedené reakčné entalpie (teplá) pre propagačné kroky radikálových reakcií:



Na základe týchto dát sa pokúste odpovedať na nasledovné:

- Ktorý z radikálov F, Cl, Br, I bude najstabilnejší?
- Prečo nie je možné (za rozumných podmienok) v laboratóriu robiť radikálovú fluoráciu a jodáciu?
- Prečo je radikálová bromácia o toľko selektívnejšia než chlorácia?

4: Radikálová chlorácia sa dá v priemysle realizovať relatívne jednoducho. Dôvodom, prečo sa v praxi nepoužíva viac, je jej nízka selektivita. V realite sa používa len vtedy, keď môže vznikáť len jeden produkt.

Navrhните látku so sumárnym vzorcom:

- C_5H_{12}
- C_6H_{12}

ktorá poskytne v radikálovej chlorácii do prvého stupňa len jeden produkt. V oboch prípadoch sa okrem očakávaného produktu izolovalo malé množstvo (< 1%) nečistoty, ktorá neobsahovala žiaden halogén. Navrhните štruktúru týchto nečistôt.

5: Navrhните, ako by ste premenili hept-1-én na

- 1-brómheptán
- 2-brómheptán
- 3-brómheptán
- 4-brómheptán

Navrhnuté prípravy môžu mať aj viac než jeden krok.

V realite laboratória takéto reakcie často nefungujú tak "idylicky", ako sa to popisuje v učebniciach a chemik má niekedy čo robiť, aby vylúštil, čo to vlastne vzniklo v tom čiernom asfalte, ktorý mu zostal po reakcii. Slúžia mu na to všelijaké analytické pomôcky – tenkovrstvá chromatografia, NMR, IČ... V správnom modernom laboratóriu nesmie chýbať ani GC-MS: kombinácia plynového chromatografu a hmotnostného spektrometra (je to tá biela škatuľa do ktorej v seriáloch ako Kosti, CSI, Rizzoli&Isles... vopchajú čísi vlas a potom povedia – obeť vraždy bola závislá na heroíne). Ako to funguje: Plynový chromatograf rozdelí zmes na čisté látky. Tie potom postupne vchádzajú do hmotnostného spektrometra, ktorý určí ich molekulárnu hmotnosť. Ak by sme napríklad nastrekli do GC-MS čistý etanol, dostali by sme nasledovný výsledok:

Látka X (elučný čas 1.1 min): jediný signál, $M = 46$

6: Chemik Štefan sa rozhodol pripraviť 2,6-dibrómheptán reakciou hepta-1,6-diénu s HBr. Pišta zobral dién a pri laboratórnej teplote ním preháňal plynné HBr. Reakciu ukončil, keď odobratá vzorka už neodfarbovala brómovú vodu. Po skončení reakcie produkt prepral s trochou 30 % vodného roztoku KOH – aby zneutralizoval nadbytok HBr. Reakčnú zmes nakoniec nastrekol na GC-MS, aby sa uistil, že reakcia prebehla podľa očakávania. Tu sú výsledky analýzy:

Látka A (elučný čas 2.4 min): jediný signál, $M = 96$

Látka B (elučný čas 3.7 min): dva signály v pomere 1:1, $M = 178$, $M = 176$

Látka C (elučný čas 3.9 min): dva signály v pomere 1:1, $M = 178$, $M = 176$

Látka D (elučný čas 5.8 min): tri signály v pomere 1:2:1, $M = 260$, $M = 258$, $M = 256$

Pišta si zanádal, že namiesto jednej látky dostal štyri (čo pri reálnom „laborovaní“ nebýva nič výnimočné)... Rozhodol sa aspoň zistiť, čo to vlastne získal za produkty. Aby si lúštenie uľahčil, overil si ešte, či látky A,B,C,D odfarbujú brómovú vodu. Látky A a C ju odfarbili a látky B a D nie.

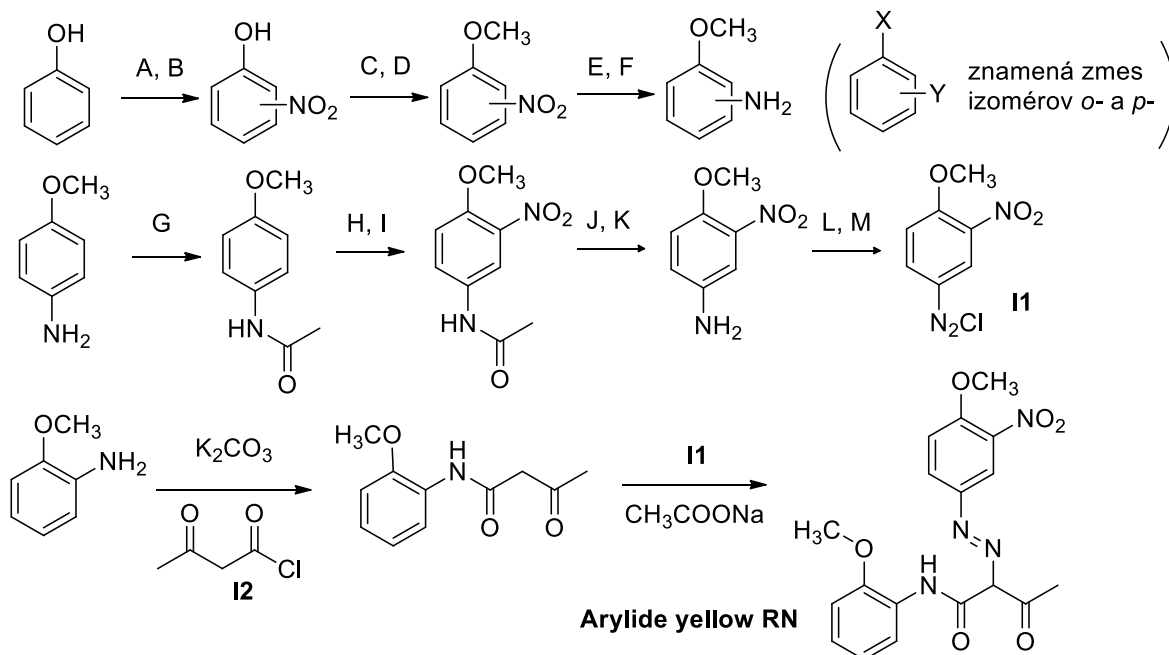
(Poznámka: pri riešení úlohy si treba uvedomiť, že bróm má dva stabilné izotopy – a to v pomere 1:1)

- Pomôžte Pištovi určiť štruktúru látok A,B,C,D.
- Pokúste sa vysvetliť, ako vznikli jednotlivé neočakávané produkty.
- Vysvetlite, prečo má látka D v hmotnostnom spektre tri signály v pomere 1:2:1

7: Strážnik Machovec zápasí s veľkým problémom! V jeho obci sa totiž rozmohol automobilizmus viac než by mu bolo milé. Poslednou kvapkou bol telefonát od pani starostovej – keď sa vybrala venčiť svojho miláčika (čičavu menom Drtič), nemohla pomaly ani dvere na obecnom úrade otvoriť, nieto ešte vyjsť na chodník. Priamo pred vchodom si totiž sedliak Hanák zaparkoval svoj zánovný Wartburg. Machovec nelenil a vytiahol Hanáka za ucho von z pohostinstva a vyžadoval od neho, aby zaplatil pokutu. Hanák sa však len usmial a krčil plecami – nikde totiž nebolo naznačené, žeby sa práve tu parkovať nesmelo. Strážnik sa preto rozhodol zakročiť. Od Anglickej firmy Heavy-Metal co. si objednal žltú farbu, ktorá mala podľa katalógu najvyššiu životnosť a vyznačil zónu, kde je zákaz parkovať. Už si mädlil ruky, ako všetko krásne vybavil. Problémy sa však neskončili. Ďalšie ráno – znovu telefón. A znovu starostová. Drtič vraj po rannej prechádzke ledva dýcha, pľzne a ani jesť mu nechutí. A to všetko po tom, ako len skúsil obliznúť nové pouličné značenie! (Firma Heavy-Metal evidentne zostala verná svojmu menu. Ako farbivo dodala chróman olovnatý – výborne stály, ale nie práve jedlý pigment)

V záujme Drtičovej (a aj vlastnej) budúcnosti musel Machovec nájsť nejaké ekologickejšie farbivo. Už si začal zúfať, ale tu mu prišiel pod ruku katalóg firmy BASF. Ich farbivo Igralite® bolo to pravé – nejedovaté a lacné. Od starostu dostal za rýchle riešenie situácie prémie a odišiel s Hanákom oslavovať do pohostinstva...

Ak si lepšie preštudujeme katalóg, z ktorého Machovec vyberal, zistíme že žlté farbivo ktoré použil je známejšie ako Arylidová žltá RN. Ako sa táto látka ale vyrába?



- a) Doplňte reagenty A-M do schémy.
- b) Navrhňte, ako by ste pripravili intermetiát **I2**. Ako uhlíkatý stavebný blok smiete použiť len octan etylový (etyl acetát).
- c) (riešia len štvrtáci) V katalógu BASF sa môžete dočítať, že toto farbivo je síce stabilné vo vodnom prostredí, ale nie pri vysokom pH (v prítomnosti alkálií). Navrhňte mechanizmus, akým sa rozkladá. Pomôcka: produktmi rozkladu sú octanová soľ a derivát fenyldiazónu (fenyldiazón).

S4: Biochémia (Michal Pozník)

Ujo Karol a Tóno sú bratia. Dobrí, treba podotknúť - o dedičstvo sa nehádali, do kapusty si navzájom neliezli a vždy si pomohli keď bolo treba. Taktiež ako (skoro všetci) iní bratia mali rovnakú mamu a tá mala sestru v Opave a jedného dňa sa stalo, ako časom u každého raz - že dovŕšila 80 rokov. Keďže bratia to neboli movití, rozhodli sa, že si nejaký ten zadarmo gulášik a krémeš v Opave nenechajú ujsť.

Obed to bol výdatný a Karol si aj do sáčku kosti nabral pre psov. Keď sa už schyľovalo k večeru, tetka otvorila fľašu rumu z likérky Drak¹⁰ a pojala sa ponúkať. Obaja si dali za jednu štamprlu u ktorej Tóno aj ostal, lebo je slušný a neopíja sa. Za to Karol už otvoril domácu a celý večer bujaro nasával, ako by nebolo zajtrajška (teda do pol noci, predsa len aj on už bol postarší pán).

Obaja si potom ľahli ale Tónovi začalo byť neskutočne zle a zvieral sa v ukrutných bolestiach, preto sa o šiestej ráno Karol s obrovskou opicou rozhodol ho odviešť do nemocnice. Tam po rýchlej prehliadke hneď vedeli čo sa stalo - a už ho brali. Chudák Tóno mal otravu metanolom.

1. Napíš aký enzým je zodpovedný za odbúravanie alkoholu v tele a aké sú produkty metabolizácie etanolu a metanolu. Je samotný metanol ako zlúčenina nebezpečný, v respektíve ako funguje jeho jedovatosť? Prečo Tóno dostal otravu metanolom a Karol iba ozrutnú opicu (cháp ako stav po opitosti, nie domáce zviera).
2. Enzymatická kinetika býva často znázorňovaná rovnicou Michelis-Mentenovej (presne tak, teraz nastáva moment, kedy otvárate Wikipédiu). Práve efekt etanolu na metabolizáciu metanolu je istý typ inhibície. Aký? Vymenujte aké typy inhibície ešte sú. Na ktorej z dvoch konštant M-M rovnice sa to číselne prejaví a prečo?
3. Teraz už chápeme ako funguje inhibícia a aký je blahodarný efekt etanolu na otravu metanolom, ale ešte stále sme nevysvetlili otázku ako sa teda telo zbaví metanolu?
4. Vždy sa hovorí že alkohol dehydratuje (nie ako kyselina sírová – ale tak, že pijan dostane „sušáky“). Čím je to spôsobené? Sú aspoň - dva jeden je viac biochemický druhý skôr prozaický.
5. Pomáha na odbúravanie alkoholu káva, alebo studená sprcha? (Prosím, nezisťovať experimentálne)
6. Ako vlastne alkohol v mozgu pôsobí? Napíšte, aký efekt majú na účinky alkoholu tieto látky: paracetamol, metamfetamín, rohypnol, vitamín C.
7. Energia v ľudskom tele sa v jednoduchosti sa dá vyjadriť ako množstvo ATP (berieme do úvahy iba vznik a zánik z ADP). Obsahuje etanol nejakú energiu, ktorú telo jeho degradáciu využije? Ak áno, koľko molekúl ATP to bude (dostali ste ma, asi by som sa nepýtal keby tomu tak nebolo)? Porovnajte to s energiou využitú z jednej molekuly glukózy. Poprosím aj postup ako sa k tým číslam dostanete, nie len výsledok.

Keď sa Karol vracal s autom z nemocnice čo by čert nechcel, zastavili ho policajti a dali mu fúkať. Síce prestrašený, ale fúkol im do mašiny a modlil sa.

¹⁰ Likérka Drak – vytře vám zrak...

8. V tomto zjednodušenom príklade použijeme vyššie spomínanú rovnicu M-M a tak trochu vymyslené čísla pre jednoduchosť. Detekčný limit policajného alkoholometru je 0.1 ‰ - na tejto hodnote sa považuje už test za negatívny a vodič môže veselo pokračovať v jazde. Karolovo telo je schopné odbúravať etanol s konštantami M-M rovnice (berieme teraz do úvahy, že pil len etanol), $K_m = 0.0003 \text{ ‰}$ a $V_{\max} = 0,241 \text{ ‰}\cdot\text{h}^{-1}$. Posledný pohárik si dal o polnoci (v krvi mal 2,5 ‰) a hliadka ho zastavila keď sa vracal z nemocnice o 10 ráno, s kávou a šunkovou bagetou. Skúste vypočítať, či sa Karol vracal na Slovensko vlakom, alebo autom.
 9. Karol vždy holdoval svojej záľube s kamošom Stanom, povedzme že obaja boli trénovaní rovnako a schopnosť ich tela odbúravať alkohol je rovnaká a priamo úmerná váhe. Karol má 100 kilo, zatiaľ čo pidižvík Stano len 55. Pokúste sa odhadnúť aké by asi boli konštanty M-M rovnice pre Stana (ak poznáte hodnoty pre Karola – z minulej úlohy).
 10. Karol a Tóno mávali svojho času ešte jedného brata a ten umrel podobne, na otravu pančovaným vínom, ale nebol to metanol čím sa otrávil. Napíš, akou zlúčeninou sa otrávil, ako sa daná látka metabolizuje a aké konkrétne spôsobuje zdravotné problémy. Pomôcka: Nemrznúca kvapalina.
- Bonusová otázka: Keby ste mali dve fľaše vodky a jedna by bola vyrobená zo zemiakov a druhá z technického etanolu (cháp z ropy), ako by ste ich dokázali odlíšiť?
 - Bonusová otázka 2: Tóno má krvnú skupinu AB, Karol A. Ich otec mal (keď žil) AB a matka O. Sú Karol a Tóno naozaj bratia? Ak nie, čo sa asi najpravdepodobnejšie stalo?

Mravné ponaučenie z príbehu: Keď idete do Opavy na párty, ak ide o alkohol, neplatí pravidlo „Menej je niekedy viac“ a tiež neplatí stará babská rada „Hlavne nemiešaj rôzne chlasy“.

Poznámka autora: Tóno sa plne zotavil a stal sa z neho náruživý pič zeleného čaju a voľný čas trávi prechádzkami v parku. Karol pre istotu pije už len pivo.

Korešpondenčný seminár z chémie 2013/2014
21. ročník, 1. séria

Autori: Ladislav Hovan, Ľubica Krausková, Michal Májek, Juraj Malinčík, Jela Nociarová, Michal Pozník,
Marek Vician

Recenzenti: Ladislav Hovan, Stanislav Kedžuch, Ľubica Krausková, Michal Májek, Juraj Malinčík, Barbora
Minichová, Jela Nociarová, Michal Pozník, Marek Vician

Editor: Michal Májek

Táto publikácia prešla odbornou recenziou, ale neprešla jazykovou úpravou.

<http://chem.korsemsk>

Vyšlo 24.11.2013

© 2013