

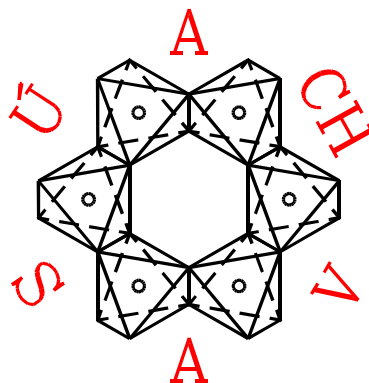
Korešpondenčný seminár z chémie

AUTORSKÉ RIEŠENIA

2011/2012

2

Korešpondenčný seminár z chémie organizuje



**Prírodovedecká fakulta
Univerzity Komenského v Bratislave**

**Ústav anorganickej chémie
Slovenskej akadémie vied**

Korešpondenčný seminár z chémie podporuje



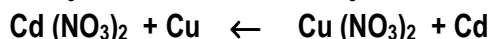
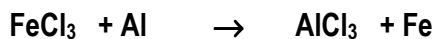
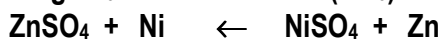
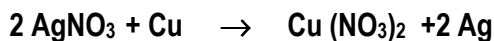
**AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA**

JUNIORI

J1 – Všeobecná chémia

Riešenie úlohy 1:

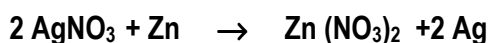
Jednotlivé reakcie prebiehajú v smere, ktorý naznačujú šípky:



Za správne určenie smeru každej reakcie 0,5 b, spolu 2 b

Riešenie úlohy 2a:

Po ponorení zinkového pliešku do roztoku AgNO_3 prebehla táto reakcia:



Dochádza teda k rozpúšťaniu pliešku a vylučovaniu elementárneho striebra. Predpokladáme, že striebro sa na zinkovom pliešku nenavrstvuje (to by sme museli povrch starostlivo upraviť) a môžeme ho pozorovať na dne nádoby ako usadeninu. Ak sme po reakcii pliešok starostlivo opláchli, došlo k rozpusteniu určitej hmotnosti zinku a vzniku dusičnanu zinočnatého.

Hmotnosť vylúčeného zinku zistíme z hmotnosti pliešku pred a po reakcii:

$$m_{\text{Zn}} = m_1 - m_2$$

Látkové množstvo zinku, ktorý zoxidoval, možno jednoducho vypočítať:

$$n = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \text{ po dosadení } n = \frac{m_1 - m_2}{M_{\text{Zn}}}$$

Z reakcie vyplýva, že oxidácia 1 mólu zinku znamená redukciu 2 mólov strieborných katiónov.

$$\frac{n_{\text{Ag}}}{n_{\text{Zn}}} = \frac{2}{1} \text{ takže } n_{\text{Ag}^+} = 2 n_{\text{Zn}}$$

Po dosadení:

$$n = \frac{2 \times (m_1 - m_2)}{M_{\text{Zn}}}$$

$$\frac{2 \times (m_1 - m_2)}{M_{\text{Zn}}}$$

Pre koncentráciu dusičnanu strieborného teda: $c = \frac{M_{\text{Zn}}}{V}$ po úprave $c = \frac{2 \times (m_1 - m_2)}{M_{\text{Zn}} \times V}$

Po dosadení môžeme vyčíslieť:

$$c = \frac{2 \times (38,45 - 31,33) \text{ g}}{65,38 \text{ g mol}^{-1} \times 0,15 \text{ dm}^3} = 1,45 \text{ mol dm}^{-3}$$

Za správny postup riešenia 2 body
Za numericky správny výsledok 2 body
Za všeobecné riešenie 0,5 b

Za uvedenie jednotiek vo výpočtoch 0,5

Riešenie úlohy 2b:

Najrýchlejším spôsobom, ako sa presvedčiť, či reakcia prebehla, je odobrať malé množstvo roztoku z reakčnej zmesi (napríklad 1 ml) a pridať k nemu vhodné skúmadlo, napríklad roztok NaCl, KBr, KI alebo KSCN s koncentráciou aspoň 1 mol dm⁻³.

V prípade, že sa v roztoku ešte nachádza dusičnan strieborný, prebehne reakcia so skúmadlom za vzniku charakteristickej zrazeniny:

$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$	vzniká biela zrazenina AgCl
$\text{AgNO}_3 + \text{KBr} \rightarrow \text{AgBr} + \text{KNO}_3$	vzniká žltá zrazenina AgBr
$\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$	vzniká žltlooranžová zrazenina AgI
$\text{AgNO}_3 + \text{KSCN} \rightarrow \text{AgSCN} + \text{KNO}_3$	vzniká biela zrazenina AgSCN

Za správne uvedenie skúmadiel 0,5 b

Za správy zápis rovníc 1b

Riešenie úlohy 3

Na odolnosti olova voči koncentrovanej kyseline sírovej sa podieľajú dva faktory:

a) Koncentrovaná kyselina sírová má oxidačné účinky na povrch olova. Vznikajú ťažko rozpustné oxidy, prípadne aj síran olovnatý, ktoré chránia kov pred ďalšou oxidáciou.

b) Kto si bližšie preštudoval, ako súvisí elektrochemický potenciál kovov s ich oxidačnými resp. redukčnými schopnosťami, stretol sa aj s poznatkom, že na jednoznačný priebeh reakcií (aké sú opísané napr. v úlohe 1) treba, aby rozdiel štandardných redoxných potenciálov reaktantov bol aspoň 0,3 V, čo v prípade olov nie je splnené.

Za vysvetlenie len podľa bodu a) 1b

Za vysvetlenie aj s využitím elektrochemického princípu 0,5 b

J2 – Fyzikálna chémia

Za každú otázku boli udelené 2 body.

a) Energiu prvých siedmych orbitálov vypočítame pomocou uvedeného vzorca

$$E = \frac{-13,6\text{eV}}{n^2}$$

n	E/eV
1	-13.60
2	-3.40
3	-1.51
4	-0.85
5	-0.54
6	-0.38
7	-0.28

b) Pre energiu prechodu platí $\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, kde $\Delta E = E_n - E_m$. Pre vlnovú dĺžku potom

platí $\lambda = \frac{hc}{E_n - E_m}$. Keďže ide o prechody z prvej hladiny, $m = 1$. Pri výpočte použijeme prepočet $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

n	λ/nm
2	121.6
3	102.6
4	97.3
5	95.0
6	93.8
7	93.1
∞	91.2

c) Najmenšia vlnová dĺžka (teda najväčšia energia) danej série prechodov zodpovedá prechodu elektrónu z danej hladiny m do neviazaného stavu (hrana série, formálne $n = \infty$). Najväčšia vlnová dĺžka zodpovedá prechodu elektrónu z danej hladiny m do najbližšej hladiny $n = m+1$. V tabuľke sú vypočítané tieto prechody pre prvé hladiny.

m	$\lambda/\text{nm}, n = \infty$	$\lambda/\text{nm}, n = m+1$
1	91.2	121.6
2	364.7	656.5
3	820.6	1875.6
4	1458.8	4052.2
5	2279.3	7459.7
6	3282.3	12371.6

Z výsledkov vyplýva, že vo viditeľnom spektre sú pozorovateľné prechody spojené s druhou energetickou hladinou. Táto séria prechodov sa nazýva Balmerova séria a jej hrana zodpovedá vlnovej dĺžke 364,7 nm.

d) Ak sa objekt vysielajúci elektromagnetické vlnenie pohybuje vzhľadom na pozorovateľa, ten pozoruje zmenenú frekvenciu – Dopplerov jav. Typický príklad je zmena zvuku rýchlo sa pohybujúceho auta smerom k nám a smerom od nás.

Pre pozorovanú frekvenciu f vzhľadom na vysielanú frekvenciu f_0 platí

$$f = f_0 \frac{c}{c - v}, \text{ kde } c \text{ je rýchlosť šírenia vln, } v \text{ je rýchlosť zdroja voči pozorovateľovi (je kladná,}$$

ak sa zdroj približuje, vtedy sa frekvencia zvyšuje – pre pochopenie – akoby približovanie zdroja zrýchľovalo prijímanie vlnenia). Ak teda poznáme frekvenciu zdroja a vieme namerať zmenenú frekvenciu, vieme určiť vzájomnú rýchlosť objektov. Na tomto princípe funguje radar.

Vzťah medzi frekvenciou a vlnovou dĺžkou elektromagnetického žiarenia je $f = \frac{c}{\lambda}$, potom

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} \frac{c}{c - v}$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{c - v}{c} = 1 - \frac{v}{c}$$

$$v = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)c = \left(1 - \frac{474,5 \text{ nm}}{364,7 \text{ nm}}\right)3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} = (1 - 1,3)3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} = -9 \cdot 10^7 \text{ m.s}^{-1}$$

Znamienko je záporné, teda objekt sa vzdialuje rýchlosťou $9 \cdot 10^7 \text{ m.s}^{-1}$.

Často ste túto úlohu riešili použitím de Broglie vzťahu $m \cdot v = h/\lambda$, za m ste dosadzovali hmotnosť elektrónu. Svetelné žiarenie sa šíri prostredníctvom fotónov, ktoré sú nehmotné, nie prúdom elektrónov, čo by zodpovedalo tomuto riešeniu.

e) Podľa Hubblovho zákona je rýchlosť vzdialovania galaxií priamo úmerná ich vzdialenosti $v = H \cdot r$

Ak je hodnota Hubblovej konštanty $70 \text{ km.s}^{-1} \cdot \text{Mpc}^{-1}$, vzdialenosť objektu je 1285 Mpc.

Úloha pri správnom postupe bola uznaná, aj keď vychádzala zo zlého výsledku úlohy d)

J3 – Organická chémia

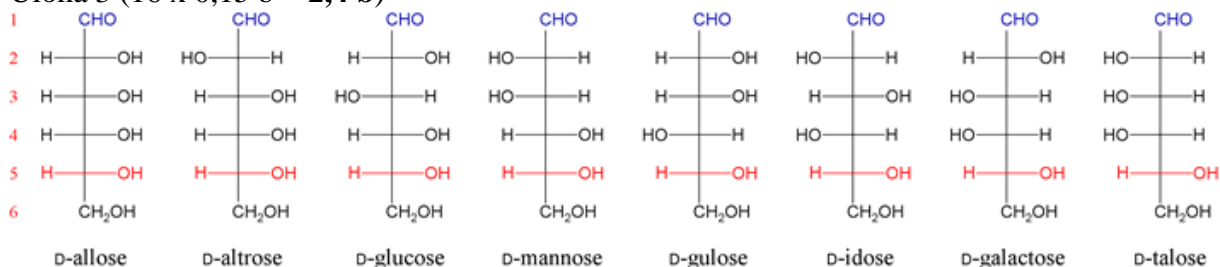
Úloha 1 (10 x 0,5 b = 5 b)

Úloha 2 (13 x 0,2 b = 2,6 b)

Aldohexózy majú sumárny vzorec $C_6H_{12}O_6$. V ich molekule sa nachádzajú 4 stereogénne centrá, preto existuje 16 možných stereoisomérov. Stereoizoméry sa dajú prehľadne zakresliť lineárne vo Fischerovej alebo cyklicky v Haworthovej projekcii. Podľa polohy hydroxylovej skupiny na atóme uhlíka v polohe 5 vo Fischerovej projekcii sa delia do dvoch radov: D_- a L_- . Podľa polohy hydroxylovej skupiny na atóme uhlíka v polohe 1 v Haworthovej projekcii sa delia na α_- a β_- anoméry.

Najznámejšou je glukóza. Vzniká napr. v rastlinách pri fotosyntéze z oxidu uhličitého a vody. Hormonálne ochorenie, ktoré sa prejavuje jej zvýšenou hladinou v krvi sa nazýva hyperglykémia alebo diabetes mellitus.

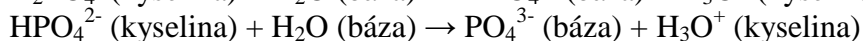
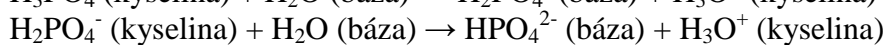
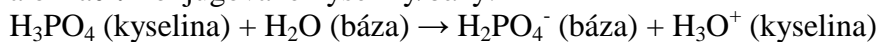
Úloha 3 (16 x 0,15 b = 2,4 b)



L-rad: príslušné zrkadlové obrazy

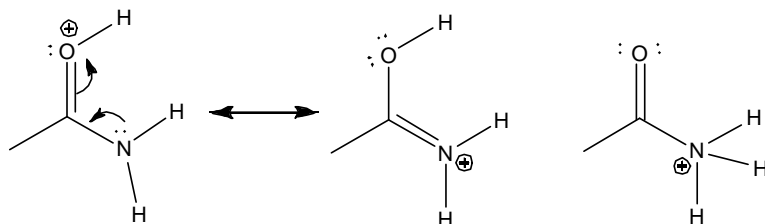
J4 – Chemická štruktúra

1: Prvou časťou úlohy bolo napísať disociáciu kyseliny trihydrogénfosforečnej do všetkých stupňov a označiť konjugované kyseliny/bázy:



Ďalej ste mali zvoliť konjugované kyseliny/bázy k určitým časticiam. Kúzlo Brønstedtovej teórie je v tom, že jediný rozdiel v konjugovanej kyseline a báze je jediný protón (ktorý nesie náboj 1+):

Kyseliny: H_2S (sulfán / sírovodík); H_2CO_3 (kyselina uhličitá); NH_4^+ (amónny kation); HNO_3 (kyselina dusičná).

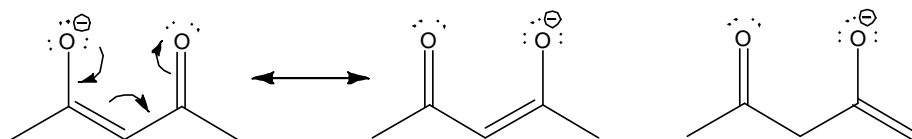


Konjugovanú kyselinu k acetamidu vidíte vľavo. Vy ste však skoro všetci uviedli štruktúru vpravo. Prečo je zle? Pretože štruktúra vľavo je schopná rezonancie – takže bude stabilnejšia ako tá vpravo. Aj keď spravíme exaktný (kvantovochemický) výpočet,

zistili by sme, že kyslík v acetamide je čiastočne nabitý záporne a dusík kladne, (tiež vďaka podobnej rezonancii) – a protonácia preto prebehne prednostne na tom kyslíku.

Bázy: S^{2-} (sulfidový anión); CO_3^{2-} (uhličitánový anión); NH_2^- (amidový anión); HSO_4^- (hydrogénsíranový anión).

Konjugovaná báza k acetylacetónu je vľavo. Niektorí z vás ale zvolili štruktúru vpravo. Prečo to nie



je správne? Zasa je na vine rezonancia, čo stabilizuje štruktúru vľavo, ako vidíte na obrázku. Ak by ste chceli počuť nejaké čísla, tak pK_a

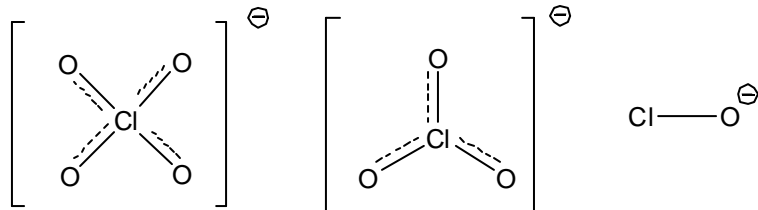
protónu na strednom uhlíku je asi 13, zatiaľ čo pK_a protónu na terminálnom uhlíku je asi 26. Tá potvora rezonancia dokáže urobiť až taký rozdiel!

Okrem už spomenutých chýb bolo najčastejšou chybou, že ste zabudli/nevedeli pomenovať niektoré častice. Ja sám moc názvoslovie nemusím, ale aspoň trochu sa ho treba naučiť, inak sa proste v chémii nedohovoríme... Inak úloha dopadla dobre.

2: Porovnanie síl kyselín sa celé dalo založiť na fakte, že čím väčšia stabilizácia aniónu, ktorý vznikne po odtrhnutí protónu, tým väčšia sila kyseliny.

a) K. chloristá > K. chlorečná > K. chlórna.

Dôvod je na obrázku vľavo – celkový náboj (1-) je raz rozdelený na 4, raz na 3 a posledný krát len na 1 kyslík. Čím je náboj



delokalizovanejší, tým je logicky aj anión stabilnejší.

b) K. chlór sírová > K. sírová > K. amidosírová.

Kyselina chlór sírová je silnejšia, než k. sírová. Kyslík je síce elektronegatívnejší než chlór, takže by sa dalo očakávať, že silnejšia bude kyselina sírová. Ten kyslík v kyseline sírovej ale na sebe má ešte jeden protón, ktorý mu čiastočne dopĺňa elektrónovú hustotu. Jeho chuť prijať nové elektróny je preto nižšia, než by bola u samotného atómu O. Amidosírová kyselina je vôbec najslabšia, dusík

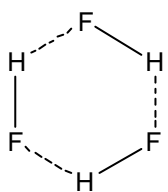
v nej má nielenže najmenšiu elektronegativitu, ale ešte aj dva ďalšie atómy H, ktoré mu dodávajú elektróny.

c) K. *p*-nitrobenzoová > K. benzoová > K. cyklohexánkarboxylová.

Dôvod: nitro skupina silno priťahuje elektróny, dokáže ich stiahnuť z delokalizovaného benzénového jadra. Aromatický systém sám o sebe dokáže delokalizáciou prijať nejaký záporný náboj. No a kyselina cyklohexánkarboxylová nemá vedľa funkčnej skupiny vôbec nič, čo by mohlo stabilizovať záporný náboj.

Často ste v úlohe stratili body za to, že ste vôbec nevysvetlili, ako ste dospeli k výsledku. Veľa z vás si myslelo, že kyselina cyklohexánkarboxylová je silnejšia než je a zdôvodňovali ste to indukčným efektom. Ale ten práveže destabilizuje vzniknutý anión – pridáva len ďalšie elektróny tam, kde už je ich priveľa.

3: Kyselina sírová je silné dehydratačné činidlo. Až tak silné, že pri kontakte s organickou hmotou vytrháva H₂O z biomolekúl. Ak si napíšeme vzorec celulózy (čo je v papieri) ako (CH₂O)_n, tak prebieha reakcia: (CH₂O)_n + H₂SO₄ → nH₂O + nC + H₂SO₄. Kyselina sírová sa pri tomto procese chemicky nemení, len sa zriedi. Vylúčený uhlík sa prejaví ako sčernaný papier. Kyselina dusičná je nitračné činidlo. Je schopná pripojiť skupinu NO₂ na aromatické jadrá. V živej hmote (pokožke) sú to napríklad aminokyseliny tryptofán, fenylalanín a tyrozín. Aromatické nitrolátky sú obvykle silno sfarbené (často na žltu). Preto pokožka zožltne. Anorganické kyseliny nedokážu dobre prenikať cez vrstvu mastnoty (pretože sú disociované na H⁺ a A⁻, ióny sú dobre rozpustné vo len vo vode, nie v tuku), čo máme na povrchu kože, vďaka čomu nám poliatie kyselinou neublíži, ak sa rýchlo umyjeme. Výnimkou je kyselina fluorovodíková – tá tvorí medzi sebou také silné vodíkové mostíky, že skoro nie je disociovaná. (viď obrázok). Tento hexamér ľahko preniká cez kožu. Fluoridový anión



má veľkú afinitu k vápniku – vďaka čomu môže spôsobovať odvápnenie kostí, ale aj poruchy nervovej sústavy (na spoji nerv – sval sa signál prenáša pomocou Ca²⁺). Preto sa po poliatí HF pristupuje niekedy až k amputáciám, aby sa zabránilo prieniku F⁻ ďalej do tela. Celkovo ste sa úlohy chopili dobre, niekedy ste však ne otázku prečo zožltne, prečo amputácia? odpovedali nič nehovoriacim lebo je to žieravé, lebo to je leptadlo. Za takúto odpoveď ste body nedostali.

4: NH₃ + NH₃ → NH₄⁺ + NH₂⁻ Túto úlohu ste zvládli na výbornú ☺

5: NH₃ + HCOOH → NH₄⁺ + HCOO⁻

NH₃ + LiOH → NH₂⁻ + H₂O + Li⁺

V prvej reakcii vznikol stabilný katión NH₄⁺. Že je katión stabilnejší než katión H₃O⁺, to poznáme zo života – keď rozpustíme salmiak vo vode, tak sa iba rozpustí, nereaguje za vzniku kyseliny chlórovodíkovej a čpavku. Preto bude kyselina mravčia v kvapalnom amoniaku silnejšia než vo vode. Oproti tomu, pri disociácii LiOH by vznikala voda a nestabilný amidový anión. Zo života opäť vieme, že amidy reagujú (a veru hodne agresívne) s vodou. Inak, stabilita je v tomto prípade daná elektronegativitou – O je elektronegatívnejšie, a preto stabilizuje záporný náboj lepšie než N. LiOH je preto slabšia báza v kvapalnom amoniaku než vo vode.

Celkovo som bol s úrovňou riešení spokojný, len ste mohli menej opisovať. Ale to opisovanie už asi na niektorých školách patrí ku koloritu, alebo čo... Do budúcnosti by bolo dobré keby ste aj vždy každú odpoveď zdôvodnili – ak sa totiž pomýlite a odpoveď nie je spojená s nejakým vysvetľovacím pokcom – tak dostanete 0...

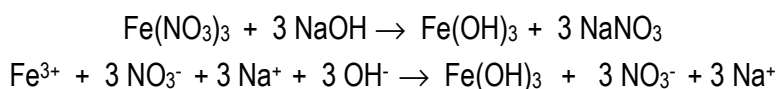
SENIORI

S1 – Všeobecná chémia

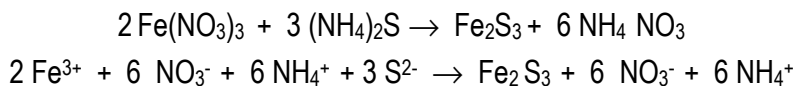
Riešenie úlohy 1:

Za dôkazové reakcie možno považovať také deje, pri ktorých sa prídanie vybraného reaktantu k vzorke prejaví očakávanou vizuálnou zmenou (vznik sfarbenia, zrazeniny, vývoj plynu a pod.). Preto skutočnosť, že reakcia prebehne, ešte nemusí znamenať dôkaz železnatého alebo železitého katiónu. Takže napríklad reakciu síranu železitého s kyselinou dusičnou nemožno pokladať za dôkaz Fe^{3+} .

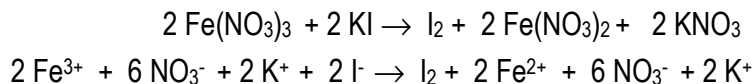
- a) Na dôkaz prítomnosti železitých iónov sa najčastejšie používa typická zrážacia reakcia s hydroxidovým aniónom. Skúmadlom môže byť napríklad hydroxid sodný, draselný, amónny a pod., ktorý zráža hrdzavo hnedý hydroxid (resp. hydratovaný oxid) železitý. Stechiometrický zápis uvidíme pre zrážanie dusičnanu železitého hydroxidom sodným:



K typickým zrážacím reakciám sa často zaraďuje aj reakcia so sulfidovým aniónom. Typická čierna zrazenina však vzniká len pri nízkych teplotách a v prítomnosti amoniaku a chloridu amónneho. Inak nastáva hydrolyza a pozorujeme hrdzavú zrazeninu $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



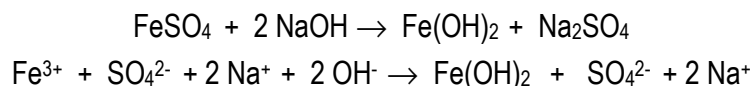
Železité ióny majú oxidačné účinky, takže na ich dôkaz možno použiť aj jodid, ktorý sa účinkom železitej soli oxiduje na elementárny jód (možno ho vytrepať napríklad do chloroformu). Jód vypadne ako zrazenina, takže napriek tomu, že ide o oxidačno-redukčnú reakciu, akceptovali sme aj toto riešenie.



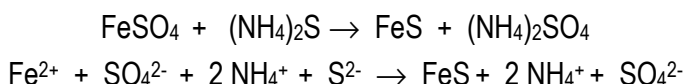
Za správny stechiometrický zápis jednej reakcie 0,5 b

Za správny iónový zápis jednej reakcie 0,5 b

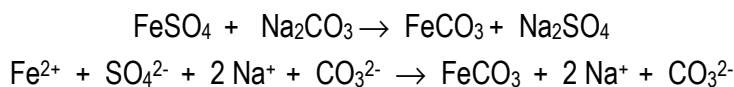
- b) Na dôkaz prítomnosti železnatých iónov možno tiež použiť zrážanie hydroxidovým aniónom: sa najčastejšie používa typická zrážacia reakcia s hydroxidovým aniónom. Skúmadlom môže byť napríklad hydroxid sodný, draselný, amónny a pod., ktorý zráža bledo zelený hydroxid železnatý. Stechiometrický zápis uvidíme pre zrážanie síranu železnatého hydroxidom sodným:



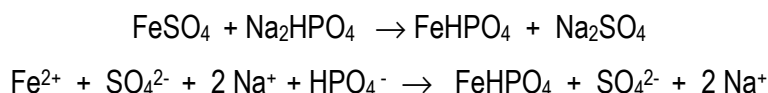
K typickým zrážacím reakciám sa zaraďuje aj reakcia so sulfidovým aniónom.



S uhličitanmi (napríklad so sódou) sa zráža biely uhličitan železnatý, ktorý postupne hnedne:



Ďalšie vhodné zrážadlá sú napr. hydrogénfosforečnany:



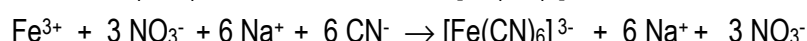
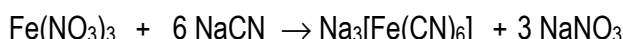
Reakcie väčšinou zelených železnatých solí s oxidačnými činidlami vedú k žltu až hnedo sfarbeným železitým soliam, ktoré sú ale väčšinou rozpustné vo vode. Keďže úlohou bolo napísať zrážaciu reakciu, bolo treba doplniť aj zrážanie železitej soli a komentár.

Za správny stechiometrický zápis jednej reakcie 0,5 b, spolu 1b

Za správny iónový zápis jednej reakcie 0,5 b, spolu 1b

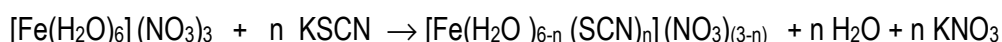
- c) Železitý kation vystupuje viaže takmer výlučne 6 ligandov. Ak sú ligandy elektricky neutrálne, vznikajú komplexné železité kationy. Ak ako ligandy vystupujú anióny, vznikajú príslušné železitaný.

Typickým ligandom, s ktorým tvorí železitý kation komplex, je kyanidový anión:

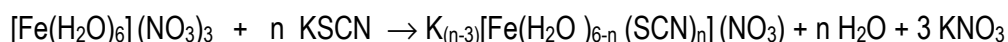


Ďalšie reakcie hexakyanoželezitanového komplexu so železnatou soľou (vznik berlínskej modrej) sú svojou povahou už skôr zrážacie, pretože nedochádza k zmene ligandov v komplexe.

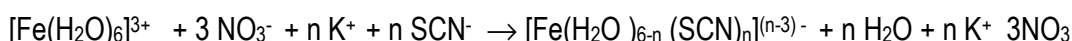
Viazanie väčšiny ligandov namiesto vody v príslušných aquakomplexoch je postupné (podľa stechiometrického podielu ligandu v reakčnej zmesi), čo možno vystihnúť rovnicou pre $n < 3$:



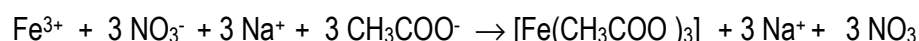
a pre $n = 3$ a $n > 3$



v iónovom tvare je zápis spoločný:



Železité ióny tvoria červenohnedý vo vode slabo rozpustný komplex s octanovým aniónom:



Z ďalších komplexných zlúčenín je pre dôkaz Fe^{3+} významný tzv. zásaditý octan železitý, ktorého zloženie možno vystihnúť vzorcom $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$

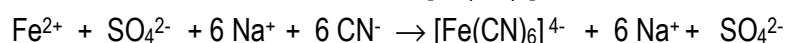
Napokon za správne riešenie boli uznané aj organické komplexy Fe^{3+} (s fenantrolínom, bipyridylom, šťavelanovým a etanolátovým aniónom).

Pokiaľ ide o komplexy s kyselinou salicylovou, tento reaktant je vo vode (za studena) slabo rozpustný, takže správnejšie bolo zvoliť kyselinu sulfosalicylovú. Tu mohlo byť riešiteľom nápomocné zadanie úlohy 2, kde je komplex kyseliny sulfosalicylovej a Fe^{3+} indikátorom chelátometrického stanovenia.

Za správny stechiometrický zápis jednej reakcie 0,5 b, spolu 1b

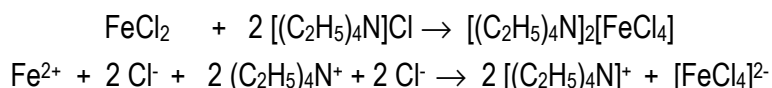
Za správny iónový zápis jednej reakcie 0,5 b, spolu 1b

- d) Aj železnaté ióny tvoria niekoľko zaujímavých komplexov. Z nich určite najznámejšia je obdoba hexakyanoželezitanového aniónu - hexakyanoželezitanový komplex:



Aj v tomto prípade má ďalšia reakcia komplexného aniónu so železitou soľou (vznik Turnbullovej modrej) povahu zrážacej reakcie a je vhodná ako riešenie úlohy 1.

Zaujímavé sú komplexy železnatého aniónu s tetraetylamóniumchloridom:



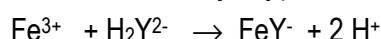
Za správny stechiometrický zápis aspoň jednej reakcie 0,5 b

Za správny iónový zápis aspoň jednej reakcie 0,5 b

Úloha 2:

Pri stanovení sa najprv účinkom peroxidu vodíka kvantitatívne zoxidovali všetky formy ióny železa na Fe^{3+}

Potom už šlo o výpočet výsledku klasického odmerného stanovenia, preto prvou podmienkou úspešnosti riešenia bol zápis rovnice stanovenia minimálne v nasledujúcej podobe:



Za správny zápis rovnice stanovenia 0,5 b

Aj keď niektorí zbehlejší riešitelia automaticky predpokladali $n(\text{EDTA}) = n(\text{Fe}^{3+})$, nezískali body. Verím, že si takto lepšie zapamätajú zlaté pravidlo (bez stechiometrickej správnej rovnice sa nedá získať výsledok odmernej analýzy) a uplatnia ho na súťažiacich CHO.

Všeobecne možno potom stanovenie spočítať nasledujúcim postupom:

$$w(\text{Fe v ruda}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{ruda})}$$

Pre hmotnosť železa dosadíme výsledok chelátometrickeho stanovenia, pričom zohľadníme pre jednu titráciu:

$n_i(\text{Fe}) = n_i(\text{EDTA})$ a pre celkové látkové množstvo železa v zásobnom roztoku vzorky:

$$n(\text{Fe}) = n(\text{EDTA}) \times \frac{V_{\text{ZAS}}}{V_{\text{PIP}}}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \times M(\text{Fe}) = n_i(\text{EDTA}) \times \frac{V_{\text{ZAS}}}{V_{\text{PIP}}} \times M(\text{Fe})$$

Po dosadení:

$$w(\text{Fe v ruda}) = \frac{n_i(\text{EDTA}) \times \frac{V_{\text{ZAS}}}{V_{\text{PIP}}} \times M(\text{Fe})}{m(\text{ruda})} = \frac{c_i(\text{EDTA}) \times V_i(\text{EDTA}) \times \frac{V_{\text{ZAS}}}{V_{\text{PIP}}} \times M(\text{Fe})}{m(\text{ruda})}$$

Za odvodenie všeobecného vzťahu 0,5 b

Po dosadení

$$w(\text{Fe v ruda}) = \frac{0,0502 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,00932 \text{ dm}^3 \times \frac{500 \text{ cm}^3}{25 \text{ cm}^3} \times 55,85 \text{ g mol}^{-1}}{1,6453 \text{ g}} = 0,317$$

Za správny postup výpočtu 3 b

Za numericky správny výsledok 0,5 b

S2 – Fyzikálna chémia

a) 1b

Pre reakciu $2 A \leftrightarrow P$ platí

$$\Delta_r G = \Delta_f G(P) - 2\Delta_f G(A) = -5,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Najčastejšou chybou bolo zlé znamienko a nezohľadnenie stechiometrického koeficientu reaktantu. Pre celú oblasť platí, že pri správnom postupe nadväzujúcom na nesprávny výsledok z predošlého príkladu, boli priznané všetky body za správny postup, aj keď číselný výsledok bol nesprávny.

b) 2 b

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p$$

$$K_p = 8,84$$

Už notorickou chybou bolo nedosadzovanie jednotiek. To umožnilo nepremenenie kJ.mol^{-1} na J.mol^{-1} a tým pádom nesprávny výsledok.

c) 2 b

$$p^0 = 101325 \text{ Pa}$$

$$p = 101325 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{\frac{p_P}{p^0}}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\frac{p \cdot x_P}{p^0}}{\left(\frac{p \cdot x_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\frac{p \cdot (1 - x_A)}{p^0}}{\left(\frac{p \cdot x_A}{p^0}\right)^2} = \frac{p^0 (1 - x_A)}{p (x_A)^2} = \frac{p^0}{p} K_x$$

Úpravou a riešením kvadratickej rovnice dostaneme

$$x_A = 0,284 = 28,4\%$$

$$x_P = 0,716 = 71,6\%$$

Častou chybou bolo vynechanie štandardného tlaku v definovaní K_p .

d) 2 b

$$K_p = \frac{\frac{p_P}{p^0}}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\frac{p \cdot x_P}{p^0}}{\left(\frac{p \cdot x_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\frac{p \cdot (1 - x_A)}{p^0}}{\left(\frac{p \cdot x_A}{p^0}\right)^2} = \frac{p^0 (1 - x_A)}{p (x_A)^2}$$

$$p = \frac{p^0 (1 - x_A)}{K_p (x_A)^2} = 22,9 \text{ kPa}$$

e) 2 b

$$K_p = \frac{\frac{p_P}{p^0}}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\frac{p \cdot x_P}{p^0}}{\left(\frac{p \cdot x_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\frac{p \cdot (1 - x_A)}{p^0}}{\left(\frac{p \cdot x_A}{p^0}\right)^2} = \frac{p^0 (1 - x_A)}{p (x_A)^2} = \frac{101325 \text{ Pa} (1 - 0,5)}{101325 \text{ Pa} \cdot 0,5^2} = 2$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow T = -\frac{\Delta_r G}{R \ln K_p} = 937 \text{ K}$$

f) 1 b

Pri normálnom tlaku 101 325 Pa a teplote 298 K je v rovnováhe viac produktu.

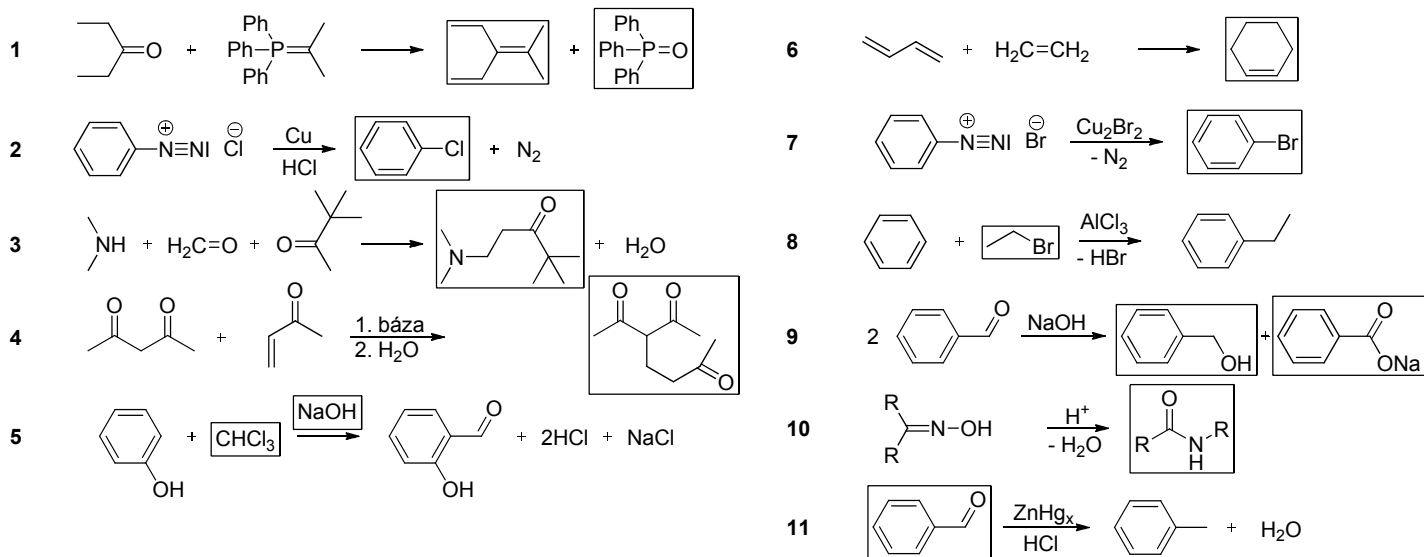
V úlohe d) musí byť rovnováha posunutá na stranu reaktantov, čím vzniká väčšie látkové množstvo plynov, čo je možné len znížením tlaku, čo súhlasí s výsledkom.

V úlohe e) musí byť opäť rovnováha posunutá na stranu reaktantov, čo pre exotermickú reakciu (záporná reakčná Gibbsova energia) dosiahneme zvýšením teploty, čo opäť súhlasí s výsledkom.

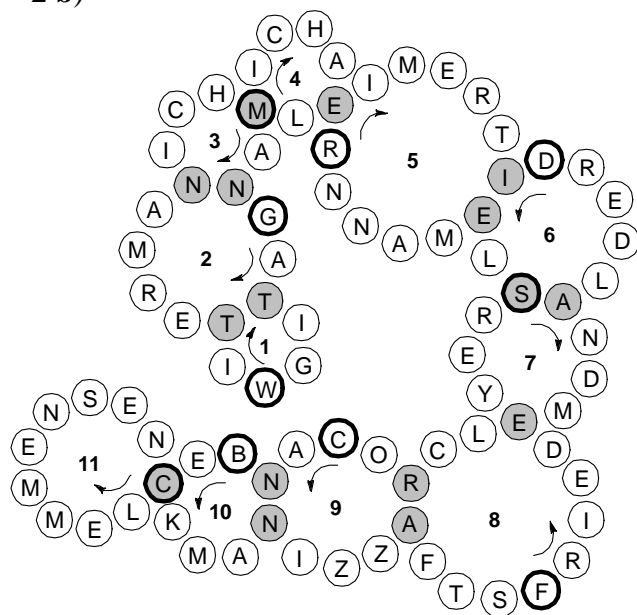
Úlohou bolo overiť, či výsledky súhlasia s pravidlami o posune rovnováhy. Len samotné konštatovanie, že súhlasia, nestačilo. V niekoľkých prípadoch, keď študent vychádzal z nesprávnych výsledkov, došiel k záveru, že výsledky nesúhlasia s pravidlami, ale za správnu úvahu, aj keď vychádzajúcu z nesprávnych dát, boli body priznané.

S3 – Organická chémia

Úloha 1 (14 x 0,4 b = 5,6 b)



Úloha 2 (10 x 0,2 b = 2 b)



Úloha 3 (6 x 0,4 b = 2,4 b)

Ľubovoľné 3 menné reakcie: meno objaviteľa a reakčné schéma.

S4 – Biochémia

1: a) Kompetitívna inhibícia nastáva v prípade, že do aktívneho miesta v enzýme „pasuje“ viac substrátov – a súperia potom medzi sebou o toto miesto. Snáď najprefláknutejší príklad z bežného života je alkoholdehydrogenáza: do aktívneho miesta pasuje etanol aj metanol. Keďže etanol sa tam viaže silnejšie, môže podanie veľkého množstva etanolu pri otrave metanolom zachrániť život. (Toxické sú metabolity metanolu, nie sám metanol). Tomu sa povie – chľastom ku zdraviu ☺

b) Nekompetitívny inhibítor nesúperí so substrátom. Preto ho stačí podať v prípade lieku menšie množstvo, aby bol enzým účinne blokový. U kompetitívnych inhibítoroch je treba podstatne väčšie množstvo aktívnej látky – čím rastie riziko, že tá látka začne ovplyvňovať aj iné procesy v organizme, prípadne že jej metabolity budú v toxických koncentráciách.

c) Jedná sa o ireverzibilnú inhibíciu. Veľa z vás si ju pletie s nekompetitívnou inhibíciou. U nekompetitívnej inhibície ale platí, že inhibítor sa na enzým neviaže kovalentne a postupne sa z neho uvoľňuje. U ireverzibilnej inhibície ale dochádza k totálnej deštrukcii (konformačnej zmene, vzniku nových kovalentných väzieb) enzýmu. Ortuťnaté ióny tvoria s tiolmi veľmi silnú väzbu a nevratne porušia enzým.

2: Vieme, že platí rovnica Michaelis-Mentenovej: $v = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]}$. Pozrime sa však, čo táto rovnica

v skutočnosti hovorí: v je okamžitá rýchlosť reakcie, $[S]$ je okamžitá (nie rovnovážna!) koncentrácia substrátu. V_{max} je najväčšia rýchlosť reakcie, ktorá je možná pri danom enzýme (pri danej koncentrácii enzýmu a daných podmienkach). Môžeme si dosadiť, že ak $[S] = \infty$, tak bude enzým nasýtený substrátom a $v = v_{max}$ (toto je vlastne definícia v_{max}). Premena peroxidu vodíka na kyslík katalázou je reakciou prvého poriadku voči peroxidu. V tabuľke máme uvedené objemy kyslíku, ktoré sa uvoľnili za prvú minútu. Štandardná aproximácia, ktorá sa pri podobných biochemických meraniach robí je, že zanedbáme zmenu koncentrácie substrátu počas tejto prvej minúty. Formálne sa tak reakcia premeny peroxidu na kyslík stáva reakciou nultého rádu voči peroxidu a platí, že rýchlosť reakcie je priamo úmerná objemu uvoľneného kyslíka za minútu (takže $v = k \cdot V_{O_2}$; $v_{max} = k \cdot V_{maxO_2}$

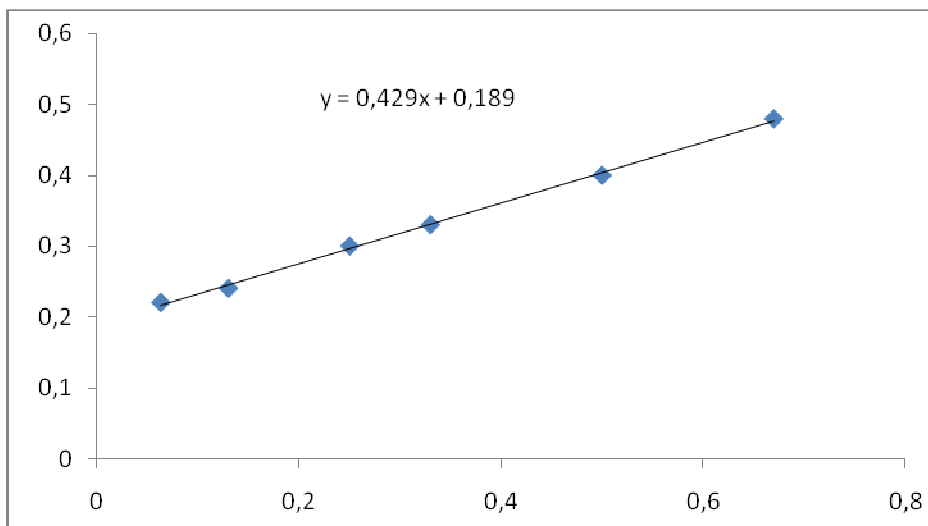
kde k je nejaká konštanta). Potom platí M-M rovnica v tomto tvare: $V_{O_2} = \frac{V_{maxO_2}[S]}{K_M + [S]}$. Túto rovnicu

si upravíme tak, aby bola závislá na $1/[S]$ (Lineweaver-Burkova úprava):

$\frac{1}{V_{O_2}} = \frac{1}{V_{maxO_2}} + \frac{K_M}{V_{maxO_2}} \cdot \frac{1}{[S]}$. Ak si teraz urobíme graf závislosti $1/V_{O_2}$ na $1/[S]$, mali by sme

dostať priamku so smernicou K_M/V_{maxO_2} , ktorá pretne os x v bode $-1/V_{maxO_2}$.

$c(H_2O_2)$ [μmol]	$V(O_2)$ [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]	$1/c(H_2O_2)$ [μmol^{-1}]	$1/V(O_2)$ [$\text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$]
1.5	2.1	0.67	0.48
2	2.5	0.50	0.40
3	3	0.33	0.33
4	3.3	0.25	0.30
8	4.2	0.13	0.24
16	4.5	0.063	0.22



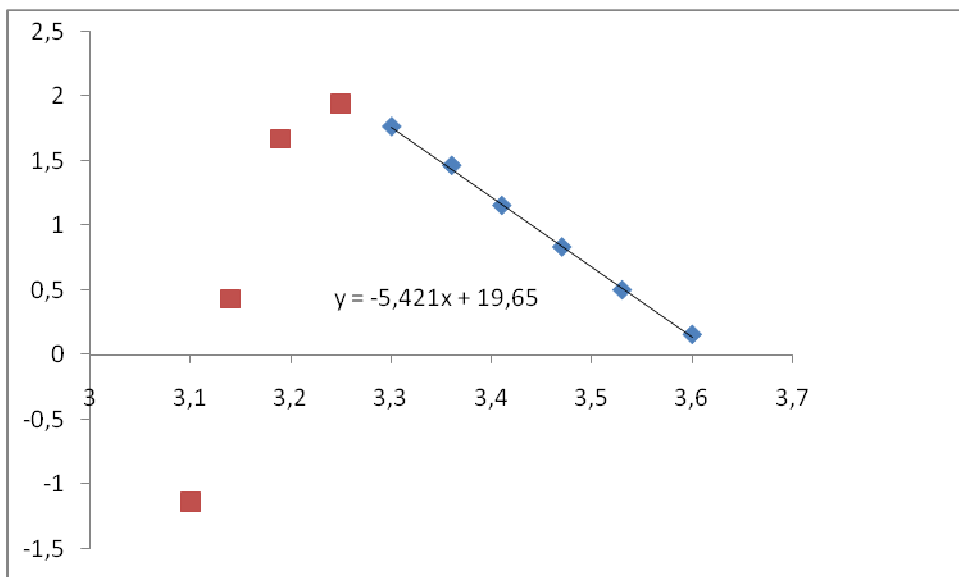
V grafe vidíte uvedenú závislosť. Lineárnou regresiou získate hodnotu $1/V_{\max O_2} = 0.19 \text{ min.ml}^{-1}$ a $K_M/V_{\max O_2} = 0.43 \text{ } \mu\text{mol.min.ml}^{-1}$. Z toho $K_M = 0.43/0.19 \text{ } \mu\text{mol} = 2.3 \text{ } \mu\text{mol}$. Body som vám v tejto úlohe strhol najmä za to, že ste zabúdali na jednotky (eventuálne ste ich mali zle) a za to, že ste nevysvetlili, ako ste dospeli k výsledku. Dôležité bolo si tiež uvedomiť, za akých podmienok môžete aproximovať reakciu kinetikou nultého rádu (dostatočne malá zmena $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ počas prvej minúty reakcie).

3: Nekompetitívny inhibítor sa viaže na samotný enzým, ako aj na komplex enzým-substrát. Vyviaže preto časť enzýmu, ktorá sa potom správa akoby v roztoku ani nebola. To má vplyv na v_{\max} – pretože sa ako keby znížilo množstvo enzýmu v systéme. K_M je ale konštanta, ktorá je závislá na sile väzby enzým – substrát a nekompetitívna inhibícia túto väzbu neovplyvňuje. Pridanie nekompetitívneho inhibítora preto K_M neovplyvní.

4: Je známa vec, že teplota má vplyv na rýchlosť reakcie. Tento fakt je obsiahnutý v Arrheniovej

rovnici, ktorá znie: $k = a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, kde a je nejaká konštanta. Takže rýchlostná je závislá od teploty – my máme však namerané len objemy kyslíka, ktoré sa uvoľnili po prvej minúte katalyzovanej reakcie. Použijeme podobnú aproximáciu, akú sme použili aj v druhej úlohe – takže objem uvoľneného kyslíka je priamo úmerný rýchlosti reakcie v prvej minúte. No a ak máme pri všetkých pokusoch rovnakú koncentráciu substrátu, tak je rýchlosť reakcie priamo úmerná rýchlostnej konštante. Takže $V_{O_2} = k \cdot \text{const}$. Tým pádom platí aj, že (po zlogaritmovaní) $\ln(V_{O_2}) = \ln(k) + \ln(\text{const})$. Zlogaritmovaním Arrheniovej rovnice dostaneme: $\ln(k) = \ln(a) - E_a/RT$. Ak porovnáme obidve zlogaritmované rovnice, tak vidíme, že ak si vynesieme závislosť $\ln(V_{O_2})$ na $1/T$, tak smernicou tejto priamky bude práve $-E_a/R$.

t[°C]	V(O ₂) [ml]	T[K]	1/T [K ⁻¹].10 ⁻³	ln(V(O ₂))
5	1.17	278	3.60	0.157
10	1.65	283	3.53	0.501
15	2.30	288	3.47	0.833
20	3.17	293	3.41	1.154
25	4.32	298	3.36	1.463
30	5.83	303	3.30	1.763
35	6.99	308	3.25	1.944
40	5.32	313	3.19	1.671
45	1.54	318	3.14	0.432
50	0.32	323	3.10	-1.139



Na grafe je vynesená závislosť $\ln(V_{O_2})$ na $1/T$. Pri teplotách nad $35\text{ }^\circ\text{C}$ sa enzým evidentne nechoval podľa Arrheniovej rovnice. Prečo? Pretože kataláza je rovnako ako všetky ostatné enzýmy proteínom a tie pri určitej teplote začnú denaturovať, čím sa stráca ich katalytická aktivita. Do úvahy pre výpočet preto zoberieme len body pod $35\text{ }^\circ\text{C}$ – lineárna regresia nám potom poskytne smernicu – $E_a/R = -5.42 \cdot 10^3$. $E_a = 5.42R \cdot 10^3 = 45.0\text{ kJ/mol}$.

Slovo na záver: Vo výpočtových úlohách ste si niekedy nedávali pozor a urobili ste numerické chyby. Za to som ale nestíhal veľa bodov, pokiaľ ste mali uvedený správny postup. Horšie bolo, že dosť z vás práve vami zvolený prístup k riešeniu úloh nekomentovala. Za čo som síce body nestíhal, ale ničmenej sa mi to nepáčilo bolo, že zopár z vás uviedlo výsledky vo formáte “čo kalkulačka dala“ (tj. toľko desatinných miest, koľko je na displeji). To je nesprávne, pretože si predsa nemôžeme byť istý viacerými ciframi, než koľko mám uvedené vo vstupných dátach...

Korešpondenčný seminár z chémie 2011/2012

Autorské riešenie úloh druhého kola, 19. ročník

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

Autori: Stanislav Kedžuch, Anna Kicková, Elena Kulichová, Michal Májek

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

<http://chem.korseem.sk>

