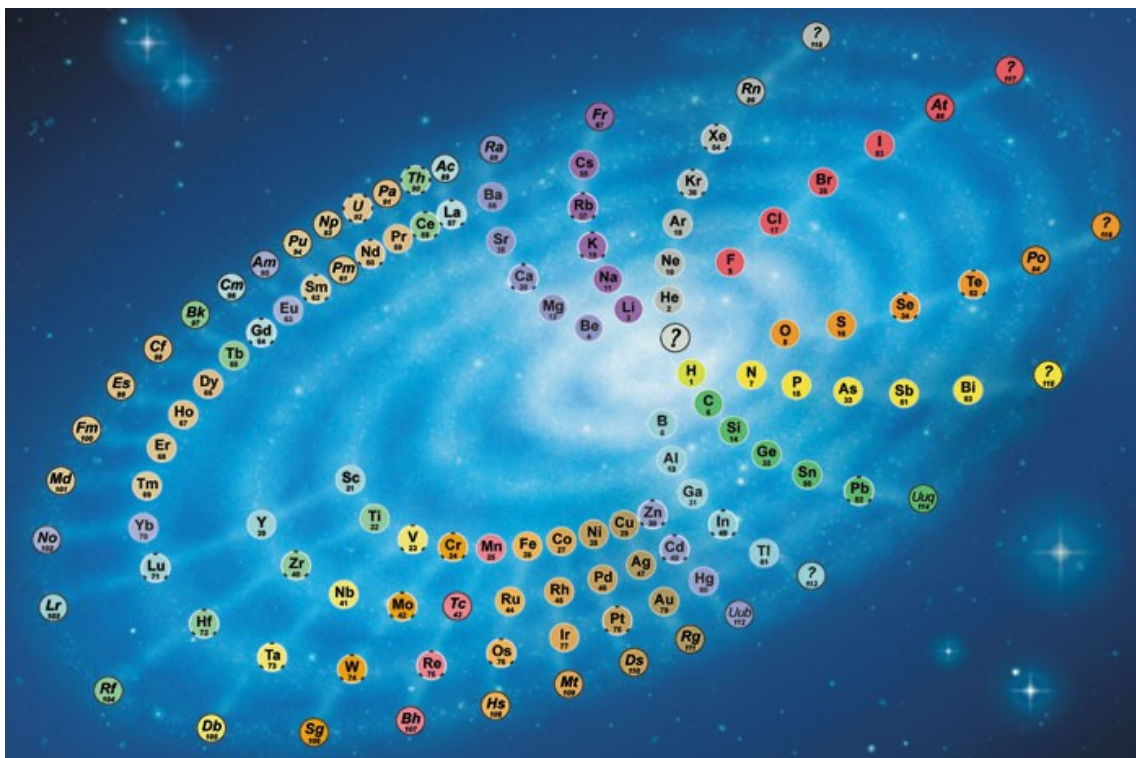


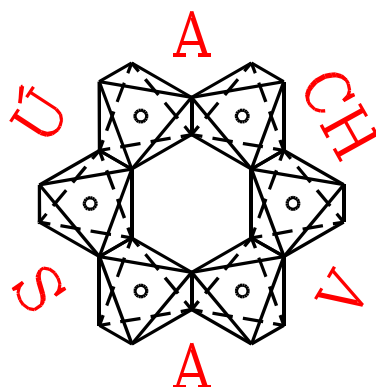
# Korešpondenčný seminár z chémie



2010/2011

3

*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**

Dostali sa k Vám zadania úloh záverečného 3.kola. Potom, ako nám ich pošlete vyriešené, v priebehu niekoľkých týždňov najlepších z Vás pozveme na sústredenie.

Súčasne budú postupne zverejňované výsledkové listiny jednotlivých kôl. Skontrolujte si počty udelených bodov a v prípade otázok nás kontaktujte. Študenti, ktorí sa nezaregistrovali do súťaže elektronicky, sú vo výsledkovej listine označení farebne. **Dodatočne sa zaregistrujte.**

Chceme Vás poprosiť, aby ste neodpisovali. Podľa Vašich riešení je úplne jasne vidieť kto opisoval. V týchto prípadoch sa záverečného sústredenia bude môcť zúčastniť len jeden študent zo školy, na ktorej sa opisovalo.

Pripomíname, že kategória **juniori** je určená pre študentov **1. a 2. ročníka** stredných škôl, resp. zodpovedajúcim ročníkom viacročných gymnázií. V prípade, že úlohy tejto kategórie budú riešiť starší žiaci, ich riešenia nebudú akceptované.

Riešenie každej oblasti úloh musí byť **na osobitnom papieri**, pretože ich vždy opravujú ich autori. Na každý papier uveďte oblasť úloh, meno riešiteľa, školu a triedu. Píšte na papier formátu A4.

Podrobnejšie pravidlá korešpondenčného seminára boli uvedené v 1. brožúre, ktorej elektronická verzia je na <http://chem.korsemin.sk> .

V prípade nejasností k organizácii seminára alebo k riešeniu úloh môžete volať na číslo **02/59 410 487** alebo sa môžete informovať na e-mailovej adrese **stanislav.kedzuch@savba.sk**.

Vyriešené úlohy posielajte do 11.4.2011 na adresu: **Korešpondenčný seminár z chémie  
Prírodovedecká fakulta UK  
Mlynská dolina  
842 15 Bratislava 4**

***Veľa úspechov vám prajú autori a organizátori***

# JUNIORI

## J1 – Všeobecná chémia

Ďalšou zložkou transmutačnej zmesi nášho alchymistu bolo olovo. Tento ťažký kov poznali ľudia naozaj už v staroveku. Mimoriadny technický význam nadobudol potom, čo Rimania prišli na spôsob, ako ho tvarovať do podoby rúrok. Olovené rúrky ukladali na akvadukty a zostrojili tak prvé skutočné vodovody.

Problém používania rúrok súvisel s tým, že hydroxid olovnatý a uhličitan olovnatý ako produkty korózie olova sú vo vode čiastočne rozpustné. Dlhodobá expozícia občanov olovnatými soľami (prevaha prísunu solí do organizmu nad ich vylučovaním) viedla k ochoreniam najmä reprodukčného ústrojenstva a tiež k psychickým poruchám. Ako vidno, vo svete naozaj všetko so všetkým súvisí: dokonca aj zánik Západorímskej ríše so súčinom rozpustnosti.

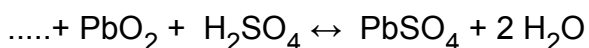
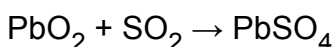
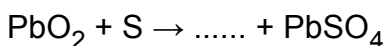
### Úloha 1:

V skúmavke je rozpustná olovnatá soľ, napríklad octan olovnatý, ktorá má koncentráciu  $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Našou úlohou je vybrať vhodné reaktanty (ich koncentrácia je tiež  $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), ktorými by sme prítomnosť olovnatej soli dokázali. Doplňte tabuľku podľa vzoru v prvom a druhom riadku:

Reaktant	Zmena reakčnej zmesi po pridaní reaktantu k olovnatej soli	Iónový zápis prebiehajúcej reakcie
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Vznik bielej zrazeniny	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$
$\text{KNO}_3$	Bez zmeny	
$\text{NaOH}$		
$\text{NaI}$		
$\text{NaClO}_4$		
$\text{Na}_2\text{CO}_3$		
$\text{K}_2\text{CrO}_4$		
$\text{NaCl}$		
$\text{Na}_2\text{S}$		

### Úloha 2:

Olovo sa vo väčšine solí vyskytuje v oxidačnom stupni II, v niektorých prípadoch nadobúda aj oxidačný stupeň IV. Olovičité zlúčeniny sú oxidačnými činidlami. V nasledujúcich reakciách doplňte potrebné reaktanty a stechiometrické koeficienty:



### Úloha 3:

Olovnaté soli sa v minulosti stanovovali gravimetrickou analýzou. Jej postup bol napríklad takýto:

200 cm<sup>3</sup> olovnatej soli, ktorá mala neznámu koncentráciu, sa úplne vyzrážalo pridaním nadbytku kyseliny sírovej. Po zrážaní sa zrazenina nechala „zbalit“ (aby nadobudla dobre filtrovateľnú formu), potom sa dekantovala (premývala), nakoniec sa reakčná zmes prefiltrovala. Filtračný koláč sa vysušil. Jeho hmotnosť (po odčítaní hmotnosti filtračného téglika) bola  $m = 0,5463$  g.

Zapíšte rovnicu, ktorá vystihuje podstatu stanovenia, nájdite v tabuľkách potrebné mólové hmotnosti a vypočítajte koncentráciu olovnatej soli v pôvodnej vzorke.

## J2 – Fyzikálna chémia

1. Pri 80 °C je tlak nasýtených pár vody 43 734 Pa. Vypočítajte výparnú entalpiu vody za predpokladu, že jej hodnota sa v použítom intervale hodnôt nemení.

*Pomôcka: integrovaný tvar Clausius-Clapeyronovej rovnice.*

2. Vypočítajte tlak, pri ktorom bude voda vriť pri teplote 110 °C.

3. Vypočítajte teplotu varu roztoku vody obsahujúcom 5 molárných percent NaCl pri tlaku vypočítanom v úlohe 2.

## J3 – Organická chémia

Začala jar a náš starý známy Jarďa sa zase ocitol v čakárni u svojho obľúbeného lekára. Po skúsenostiach z predchádzajúcich návštev nebol vôbec nadšený, že zase bude musieť riešiť strašné tajničky, kým sa dopátra k liečivu, ktoré by mu pomohlo. Ale vysoká teplota, hrozná bolesť hrdla, ktoré mu sťažovali prehĺtanie a hlavne biele fliačky na opuchnutých mandliach ho prinútili prekonať svoj odpor. Po zopakovaní sa situácie v ambulancii, opäť odišiel so sklonenou hlavkou. Tentokrát to však nebol počmáraný papierik, ale stará fotografia ešte staršieho solídneho pána, ktorá mala navyše na druhej strane vytlačenú aj nejakú divnú medailu a pri nej uvedený rok 1939.

### Úloha 1:



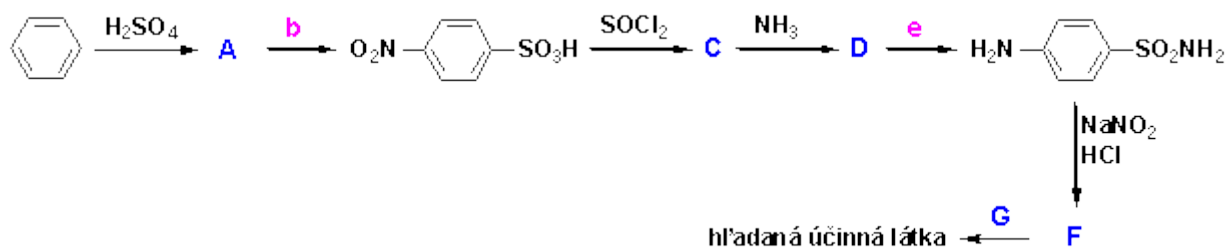
Pomôžte Jarďovi zistiť meno pána na fotografii a aká medaila je zobrazená na druhej strane fotografie. Za aký objav bola udelená táto medaila?

Napíšte štruktúrny vzorec a systémový názov hľadanej liečivej látky spojenej s uvedenou fotografiou. Prečo sa uvedená liečivá látka vyskytuje vo forme hydrochloridového komplexu a proti akým typom infekcií sa používala?



## Úloha 2:

Pomôžte Jardovi doplniť chýbajúce činidlá (b, e), medziprodukty (A, C, D, F) a reaktanty (G) potrebné pre prípravu hľadanej účinnej látky:



## Úloha 3:

Až neskôr sa pri skúmaní závislosti účinku od štruktúry zistilo, že toto liečivo sa metabolicky rozkladá a za jeho aktivitu je zodpovedná len časť molekuly. Uvedte látky, na ktoré sa toto liečivo rozkladá v organizme. Označte tú, ktorej deriváty nahradili pôvodné liečivo a skúste zistiť v čom spočíva mechanizmus účinku týchto látok.

## Úloha 4:

Na základe opísaných príznakov a nájdenej liečivej látky (resp. jej analógov) zistite aká choroba trápí Jardu.

## J4 – Biochémia

### Juniori riešia úlohy 1, 3, 4, 6

Alfréd Lúbipivko si spokojne sadol k nedeľnému obedu. Na tanieri sa na neho usmieval obrovský vysmázaný rezník a kopa zemiakového šalátu. Z opačnej strany stola sa na neho ponad tanier vrchovato naložený brokolicou mračila jeho milovaná manželka Elvíra. Alfrédovi bolo hneď jasné, že celý obed bude musieť počúvať, ako ho ten rezeň zabíja, že je to samý tuk, že ten šalát je tiež len tuk a že vlastne všetko, čo Alfréd zje je čistý tuk. Rozhodol sa, že si nenechá pokaziť náladu a chuť a spokojne svoj dobrý masťný rezník zjedol. Samozrejme sa nemýlil, keď sa domnieval, že témou číslo jedna počas obedu bolo množstvo tukov, ktoré Alfréd dokáže zjesť. Alfréd sa na svoju milovanú ženu nehneval, veď mu bolo jasné, že celá prednáška bola hlavne preto, že ho stále veľmi ľúbi a chce mu len dobre. Preto sa rozhodol, že po obede si sadne k múdrym knihám a pozrie si, čo sú tie tuky vlastne zač. Veď on o tukoch vie len toľko, že sa z nich priberá, čo sa prejavuje ako pneumatika z traktora, čo má okolo pása....

Tak si Alfréd sadol a začal študovať: „Triacylglyceroly (TAG), známe tiež ako triglyceridy tuky, alebo zásobné lipidy, predstavujú u ľudí asi 90 % potravou prijatých lipidov a sú hlavnou formou zásob metabolickej energie. Keďže väčšina uhlíkov v TAG má nižší oxidačný stupeň ako glukóza, tuky poskytujú v oxidačnom metabolizme viac ako dvojnásobok energie v porovnaní so sacharidom alebo proteínom (pri ich rovnakej hmotnosti).....“

Alfréda čítanie veľmi zaujalo. Naučil sa veľa nových vecí. Napriek tomu má niekoľko nejasností, veď nie je biochemik. Možno by sme mu s niektorými otázkami vedeli pomôcť.

Tuky sú vo vode nerozpustné, zatiaľ čo tráviace enzýmy sú rozpustné vo vode. Rýchlosť

trávenia tukov závisí na veľkosti rozhrania, ktoré vzrastá pri vírivom peristaltickom pohybe čriev. Urýchleniu trávenia tukov napomáhajú aj žlčové kyseliny, ktoré sú syntetizované v pečeni.

1. Aké úlohy zohrávajú žlčové kyseliny v priebehu trávenia? Jednoducho vysvetlite mechanizmus ich pôsobenia.

V procese trávenia tukov je zahrnutých viacero enzýmov. Napríklad lipázy hydrolyzujú esterovú väzbu v TAGoch. Ďalším z kľúčových enzýmov trávenia TAGov sú fosfolipázy. Napríklad fosfolipáza  $A_2$  hydrolyticky odštiepuje  $C_2$  zvyšok mastnej kyseliny z TAGu za vzniku lysofosfolipidu.

2. Poznáme niekoľko typov fosfolipáz. Vymenujte aspoň 2 príklady ďalších fosfolipáz (okrem fosfolipázy  $A_2$ ) a schematicky nakreslite ktoré miesta v molekule fosfolipidu atakujú.

3. Viete čo sú chylomikróny, popíšte ako vyzerajú a na čo slúžia?

V roku 1904 Franz Knoop prvýkrát použil na sledovanie metabolických dráh chemické značky: krmil psy masnými kyselinami označenými na ich  $\omega$ -uhlíku benzénovým kruhom a z ich moču izoloval produkty obsahujúce fenylové zvyšky. Psy kŕmené značenými masnými kyselinami s nepárnym počtom uhlíkov vylučovali kyselinu hippurovú, glycinamid kyseliny benzoovej, zatiaľ čo psy kŕmené značenými masnými kyselinami s párnym počtom uhlíkov vylučovali kyselinu fenylaceturovú, glycinamid kyseliny fenylacetovej. Knoop predpokladal, že toto odbúravanie sa deje mechanizmom známym ako  $\beta$ -oxidácia, pri ktorom je oxidovaný  $\beta$ -uhlík kyseliny.

4. Zhrňte  $\beta$ -oxidáciu masných kyselín do 4 dejov. Ak k nim pripíšete aj kľúčové enzýmy, dostanete bonusové body.

5. Aký je čistý výťažok odbúrania kyseliny palmitovej (v jednotkách ATP)? Aká je energetická cena (v jednotkách ATP) jej opätovnej syntézy?

Acetyl-CoA, ktorý vzniká pri oxidácii masných kyselín v mitochondriách pečene môže byť ďalej oxidovaný v citrátovom cykle. V mitochondriách pečeneňových buniek prebieha dej známy ako ketogenéza, ktorý vedie ku vzniku ketónových látok.

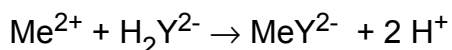
6. Vedeli by ste nakresliť štruktúru 3 príkladov takýchto látok? Majú pre organizmus nejaký význam?

# SENIORI

## S1 – Všeobecná chémia

V zemskej kôre sa veľmi často nachádzajú minerály a horniny, v ktorých sa nachádzajú spoločne uhličitan vápenatý a uhličitan horečnatý. Sú to najmä dolomity. Ak cez takéto horniny preteká voda, potom sa aj na tvrdosti vody podieľajú spoločne vápenaté a horečnaté soli.

Medzi najčastejšie metódy, ako sa stanoví ich koncentrácia, patrí chelatometria, teda komplexometrická analýza, kde sa ako odmerný roztok využíva disodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (EDTA). Reakciu stanovenia možno vystihnúť rovnicou:



kde Me je horčík alebo vápnik

$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  je skrátenejší zápis sodnej soli EDTA

Ako vidno zo zápisu, v priebehu stanovenia sa mení koncentrácia protónov v reakčnej zmesi. Dodržanie potrebnej hodnoty pH je jednou z podmienok úspešnej analýzy.

**V reálnej analýze sa na stanovenie koncentrácie vápenatých a horečnatých iónov vo vode použil takýto postup:**

Na analýzu sa pipetovalo 50,0 cm<sup>3</sup> vzorky vody. Pomocou amoniakálneho tlmivého roztoku sa pH reakčnej zmesi upravil na hodnotu blízku 10 a vykonala sa prvá titrácia, pričom sa ako indikátor použila eriochromová čerň. Za týchto podmienok reagovali s odmerným roztokom horečnaté i vápenaté ióny. Priemerná spotreba odmerného roztoku chelatonu bola  $V_1 = 32,54 \text{ cm}^3$ .

V ďalšej časti analýzy sa opäť použilo 50,0 cm<sup>3</sup> vzorky vody. K vzorke sa pridalo toľko roztoku NaOH ( $c = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ), aby pH reakčnej zmesi dosiahlo hodnotu 12. Za týchto podmienok sa jeden z prítomných iónov vyzrážal vo forme nerozpustného hydroxidu. Keď sa potom pridal indikátor murexid a vzorka sa titrovala, do komplexu s odmerným roztokom chelatonu III sa viazal už len druhý (rozpustený ión). Priemerná spotreba odmerného roztoku na túto titráciu bola  $V_2 = 24,95 \text{ cm}^3$ .

Presná koncentrácia odmerného roztoku bola  $c = 0,0504 \text{ mol dm}^{-3}$ .

a) Zapíšte všeobecnú rovnicu chemickej reakcie, ktorá prebehne po pridaní roztoku NaOH.

b) Na základe výpočtu rozhodnite, ktorý z iónov sa reakciou vyzráža. Poznate hodnoty súčinnov rozpustnosti:  $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3,1 \cdot 10^{-5}$   $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,0 \cdot 10^{-12}$

c) Vypočítajte koncentráciu vápenatých a horečnatých iónov (spolu) v roztoku. Výsledok  $c(\text{Me})$  udajte v  $\text{mol dm}^{-3}$

d) Vypočítajte koncentráciu vápenatých iónov  $c(\text{Ca})$  a horečnatých iónov  $c(\text{Mg})$  vo vzorke

e) Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu oboch iónov  $c_m(\text{Ca})$  a  $c_m(\text{Mg})$  vo vzorke a udajte ju v  $\text{g dm}^{-3}$

f) Vysvetlite, k akej chybe stanovenia by došlo, ak sa pri pridávaní NaOH dosiahne hodnota  $\text{pH} \ll 12$ . Vysvetlite, k akej chybe stanovenia by došlo, ak sa pri pridávaní NaOH dosiahne hodnota pH podstatne väčšia ako 12.



## S2 – Fyzikálna chémia

### Určenie veku Zeme III

V predošlých kolách sme použili metódy, ktoré využívali absenciu produktu rádioaktívneho rozpadu pri vzniku horniny, čo neplatí vždy. Tuhnutím roztavenej lávy vzniká hornina, zložená z viacerých fáz, ktoré majú síce podobné, ale nie rovnaké zloženie. Napríklad niektorá z fáz je obohatená rubídiom, ktorý v štruktúre nahrádza draslík, alebo stronciom nahrádzajúcim vápnik. Preto z horniny odoberieme viac vzoriek, ktoré mali pri vzniku nerovnaké zastúpenie jednotlivých izotopov, a preto je aj ich aktuálne zloženie rozdielne, ale určené rozpadom rádioaktívnych izotopov.

Pre počet atómov vzniknutých rádioaktívnym rozpadom platí

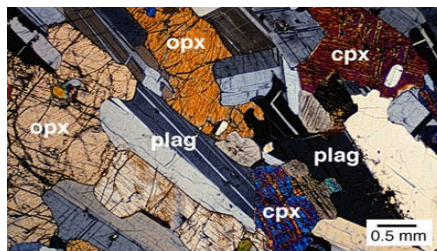
$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

pre pôvodný počet atómov rádioaktívneho izotopu platí

$$N_0 = N e^{\lambda t}.$$

Počet atómov dcérskeho izotopu vzniknutého rozpadom je

$$D = D_0 + (N_0 - N) = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$



Množstvo dcérskeho izotopu pri vzniku horniny a čas sú neznáme, ale ak máme k dispozícii zastúpenie izotopov z minimálne dvoch vzoriek, dostaneme viac rovníc ktorých úpravou určíme vek horniny.

Jedna z najstarších doteraz nájdených hornín bola objavená v roku 1940 v Austrálii a o niekoľko desaťročí podrobená izotopovej analýze, ktorej výsledky sú uvedené v tabuľke. Uvedené sú iba pomery množstva izotopov, ktoré sa dajú určiť presnejšie ako absolútne množstvo a na výpočet stačí vhodne upraviť odvodenú rovnicu. Na určenie veku bola použitá metóda založená na rozpade  $^{147}\text{Sm}$  na  $^{143}\text{Nd}$  s polčasom rozpadu  $1,06 \cdot 10^{11}$  rokov. Napíšte rovnicu rádioaktívneho rozpadu. Izotopy Nd sú stabilné,  $^{144}\text{Nd}$  nevzniká žiadnym rozpadom – jeho množstvo je v čase konštantné, pomer izotopov Nd je pri vzniku horniny v celom jej objeme, a teda aj v jednotlivých fázach, rovnaký. Určte vek horniny a tým aj odhadovaný vek Zeme.

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
vzorka 1	0,510540	0,1415
vzorka 2	0,514134	0,2401

## S3 – Organická chémia



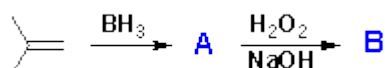
H. C. B. získal Nobelovu cenu za chémiu v roku 1979. Zaujímavosťou je zhoda iniciálok jeho mena s chemickými prvkami, o ktoré sa vo svojej práci zaujímal.

### Úloha 1:

Zistite meno nositeľa Nobelovej ceny a stručne popíšte o aký typ zlúčenín sa zaujímal.

### Úloha 2:

Doplňte produkty A a B.



Prebieha táto reakcia proti alebo v súlade s Markovnikovym pravidlom?

Napíšte, aký produkt by sa získal reakciou rovnakej východiskovej látky s vodou v mierne kyslom prostredí? Vysvetlite rozdiel pomocou mechanizmov oboch reakcií.

### Úloha 3:

Napíšte produkt reakcie 1-metylcyklopent-1-énu s boránom a následnej oxidácii. Označte všetky stereogénne centrá. Uvedte, ktorý stereoizomér bude majoritným produktom tejto reakcie a vysvetlite prečo.

### Úloha 4:

Okrem boránu sa pri tomto type reakcií používajú aj borány substituované objemnejšími skupinami, napr. ThBH<sub>2</sub>, 9-BBN, Sia<sub>2</sub>BH, IPC<sub>2</sub>BH katecholborán. Nakreslite štruktúrne vzorce týchto boránov. Zistite, aké výhody má ich použitie v porovnaní s klasickým BH<sub>3</sub>.

Nájdite aspoň 2 ďalšie používané substituované borány – nakreslite ich štruktúru a uveďte ich názov.

### Úloha 5:

Napíšte produkty reakcie ľubovoľného terminálneho alkínu s

a) 1. katecholborán, 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH

b) Hg(OAc)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## S4 – Biochémia

### Seniori riešia všetky otázky

Text úlohy je rovnaký ako u juniorov J4

Korešpondenčný seminár z chémie 2010/2011

Úlohy tretieho kola, 18. ročník

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

Autori: Slavomíra Husárová, Stanislav Kedžuch, Anna Kicková, Elena Kulichová

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

<http://chem.korseem.sk>

