

Korešpondenčný seminár z chémie



J. J. Thomson (1856, Manchester – 1940, Cambridge)

Nositeľ Nobelovej Ceny za fyziku, 1906 – za objavenie elektrónu

Thomson zostrojil prvý hmotnostný spektrometer, ktorým dokázal že neón má viacero stabilných izotopov

Ne(známy) fakt: Thomson bol fakt dobrý učiteľ. Osem jeho študentov (vrátane jeho syna) získalo Nobelovu Cenu.

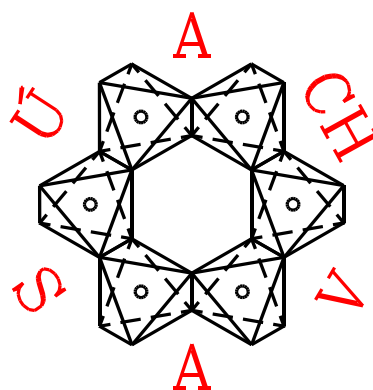
2013/2014

3

Korešpondenčný seminár z chémie podporuje:



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 tretiu sériu úloh 21. ročníka korešpondenčného seminára z chémie. Dúfame, že sa vám úlohy prvého kola páčili a s rovnakou vervou sa pustíte do riešenia druhého kola. Vzorové riešenia, ako aj výsledkové listiny sa objavia na stránkach seminára: <http://chem.korsemin.sk/>. Ak máte nejaké návrhy alebo pripomienky na zlepšenie, neváhajte nás kontaktovať na našej e-mailovej adrese. 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. Zoznámiš 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 riešeni 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: 14.4.2014.** 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: Reakcie železa

Železo patrí medzi d-prvky a jeho typickou vlastnosťou je napr. tvorba koordinačných zlúčenín. V tejto úlohe sa budeme zaoberať niektorými typickými reakciami, ktoré jeho zlúčeniny a komplexy poskytujú.

Práškové železo reaguje so zriedeným roztokom kyseliny chlorovodíkovej za vzniku látky **A** (1). Žlté sfarbenie vodného roztoku látky **A** spôsobuje komplexný kation **B**. Pokiaľ k tomuto roztoku pridáme malé množstvo roztoku kyanidu draselného, vylúči sa žltá zrazenina **C** (2), ktorá sa však v nadbytku zrážadla rozpustí za vzniku látky **D** (3).

Ak práškové železo reaguje s plynným chlórrom vzniká tmavozelená kryštalická látka **E** (4), ktorej vodný roztok je oranžový v dôsledku prítomnosti komplexného kationu **F** a tento roztok sfarbuje indikátorový papierik do červena. Pomocou roztoku peroxidu vodíka sa dá premeniť látka **B** na látku **F** (5), pričom túto zmenu spôsobuje dokonca aj státie vodného roztoku látky **B** na vzduchu.

Pri reakcii práškového železa s brómom sa získava hnedá kryštalická látka **G** (6), ktorá sa používa ako obľúbený katalyzátor v organickej chémii. Ak sa vodný roztok látky **G** prebubláva plynným chlórrom vznikajú ťažké červenohnedé kvapôčky látky **H** (7). Táto látka **H** taktiež vzniká pri zahrievaní látky **G** nad 200 °C (8).

Čierna kryštalická látka **I** vzniká búrlivou reakciou medzi práškovým železom a sírou (9), pričom sa táto látka vo vode nerozpúšťa. Avšak rozpúšťa sa v kyselinách, napr. v kyseline chlorovodíkovej za vzniku vodného roztoku látky **A** a bezfarebného plynu **J** so silným smradľavým zápachom (10).

Úlohy:

- Napíšte chemické vzorce a názvy zlúčenín (iónov) **A – J**.
- Napíšte chemické rovnice reakcií (1) – (10) v iónovom tvare.

Úloha 2: Nezvyčajné koordinačné zlúčeniny železa

V roku 1891 bola objavená nová látka **A**, ktorá vzniká pôsobením plynného oxidu uhoľnatého na práškové železo za zvýšeného tlaku a teploty (1). Jedná sa o bezfarebnú a veľmi toxickú kvapalinu.

V roku 1951 sa Pausonovi a Kealymu podarilo náhodou pripraviť zlúčeninu železa **B**, ktorá znamenala zvrat v štúdiu organometalickej chémie. Látka sa systematicky nazýva (N1), ale známejšia je však pod triviálnym názvom (N2), ktorý zaviedol M. C. Whiting. Táto látka sa dá pripraviť zahrievaním práškového

železa v prúde pár cyklopentadiénu (2). Elementárnou analýzou bolo zistené, že táto oranžová kryštalická látka obsahuje 30,02 hm. % železa a 64,55 hm. % uhlíka.

a) Napíšte chemickú rovnicu prípravy látky **A** – reakcia (1).

b) Vysvetlite, prečo je látka **A** veľmi toxická.

c) Cyklopentadién sa v reakcii (2) správa ako kyselina. Napíšte chemickú rovnicu vzniku látky **B** pomocou štruktúrnych a priestorových vzorcov.

d) Napíšte obidva názvy (N1) a (N2) látky **B**.

e) Ako sa v organometalickej chémii nazýva typ komplexov, ktorých typickým príkladom je látka **B**? Uvedte ďalšie dva iné komplexy, ktoré patria k tomuto typu koordinačných zlúčenín.

f) V akom oxidačnom čísle vystupuje železo v látke **A** a **B**?

g) Sú všetky uhlíky v molekule **B** ekvivalentné? Akou spektroskopickou metódou by ste to dokázali?

J2: Fyzikálna chémia (Lubica Krausková)

V jedno nedeľné ráno sa Žofka motala okolo mamy v kuchyni a pomáhala jej s prípravou obeda. Vytiahla z chladničky kus hovädzieho, opláchla ho a chystala sa ho uvariť. Mama jej však vraví: „Daj to mäso do kuchty, uvarí sa rýchlejšie.“ „Do čoho? Do kuchty?“ „Áno. To je hovorový názov pre tlakový hrniec,“ vysvetľuje mama. „A prečo sa mäso v tlakovom hrnci uvarí rýchlejšie?“ Na túto otázku však mama nevedela odpovedať. A keďže to Žofku zaujímalo, tak sa ponorila do tajov fyzikálnej chémie a začala počítať...

Teplota varu kvapaliny (a teda aj vody) je závislá na okolitom tlaku. Pri normálnom atmosférickom tlaku (101 325 Pa) voda vrije pri teplote 100 °C, ako isto všetci viete. A aj Žofkin kus mäsa bude mať teplotu 100 °C, pokiaľ je v tej vode ponorený. Ako sa však zmení teplota varu, ak zmeníme tlak? Na výpočet teploty varu pri inom tlaku môžeme použiť Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ΔH_{vyp} je výparná entalpia vody (teplo, ktoré treba vode dodať na to, aby sa zmenila z kvapaliny na paru), jej hodnota je 40,7 kJ mol⁻¹. R je tzv. univerzálna plynová konštanta. Do rovnice (aj do všetkých nasledujúcich rovníc) dosádzame teploty v kelvinoch! Pozor na premeny jednotiek!

Úloha 1: Skúste vlastnými slovami vysvetliť, čo je to var. Prečo je teplota varu závislá na okolitom tlaku? Čím sú tvorené „bublínky“, ktoré sa uvoľňujú z vody,

- keď vodu len zahrejeme,
- keď voda začne vriieť?

Úloha 2: Opakom varu je kondenzácia – ak dostatočne schladíme plyn, mal by skondenzovať na kvapalinu. Ale nemusí to tak byť vždy. Uvedte nejaký prípad z praxe, kde uvedené tvrdenie neplatí, t.j. kde plyn po ochladení neskondenzuje na kvapalinu.

Úloha 3: Aká je teplota varu vody v tlakovom hrnci, ak je tlak vnútri hrnca 3 atmosféry? Výsledok uveď aj v °C. (Na výpočet použi Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu)

Varenie mäsa môžeme pokladať za chemickú reakciu. Bielkoviny obsiahnuté v mäse sa varom denaturujú, strácajú svoju štruktúru a stávajú sa lepšie stráviteľnými. Táto chemická reakcia má nejakú aktivačnú energiu (označujeme ju E_A) – energetickú bariéru, ktorú musí molekula prekonať, aby reakcia prebehla. Keď varíme mäso pri vyššej teplote, majú molekuly vyššiu energiu, a teda je väčšia pravdepodobnosť, že dokážu prekonať bariéru aktivačnej energie. A rýchlosť chemickej reakcie sa zvýši – mäso sa Žofke rýchlejšie uvarí. Závislosť rýchlosti reakcie na teplote popisuje Arrheniova rovnica:

$$k = A \times e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k je rýchlostná konštanta reakcie, ktorá je priamo úmerná rýchlosti reakcie (rýchlosť reakcie je súčin rýchlostnej konštanty a koncentrácie reaktantov). A je tzv. zrážkový faktor – aby molekuly mohli zreagovať, musia sa najskôr stretnúť, musí dôjsť k zrážke.

Predpokladajme, že aktivačná energia tejto denaturácie bielkovín v mäse je 50 kJ mol^{-1} (a s teplotou sa nemení). Na základe Arrheniovej rovnice vieme jednoducho vypočítať, koľkokrát sa nám zvýši rýchlostná konštanta našej reakcie (denaturácie bielkovín v mäse) v tlakovom hrnci oproti vareniu v normálnom hrnci (pomôcka – stačí dať k_2 a k_1 do pomeru).

Úloha 4: Koľkokrát rýchlejšie sa uvarí mäso v tlakovom hrnci oproti varu v normálnom hrnci? Za aký čas sa Žofke uvarí jej hovädzina v tlakovom hrnci, ak sa jej taký istý kus mäsa uvarí v normálnom hrnci za 2 hodiny?

Cez leto šla naša Žofka na dovolenku do Tatier. Túlala sa po horách, chodila na túry po tatranských štítoch a jedného dňa sa nechala lanovkou vyviezť na vrchol Lomnického štítu. Keď si dávala v chate na vrchole Lomničáku horúci čaj, zrazu ju napadlo: „Ako dlho by sa mi môj kus mäsa varil tu, na vrchole Lomnického štítu?“ Pre mladú fyzikálnu chemičku Žofku by to nebol žiadny problém vypočítať. Musí však zistiť, aký je na vrchole Lomnického štítu tlak vzduchu. Vytiahla teda mobil, naštartovala pripojenie k internetu a našla barometrickú rovnicu, ktorá nám udáva, ako sa mení tlak vzduchu s nadmorskou výškou:

$$p = p_0 \times e^{-\rho_0 g \Delta h / p_0}$$

p_0 je normálny tlak na hladine mora (101 325 Pa), Δh je nadmorská výška a ρ_0 je hustota vzduchu na hladine mora. Na výpočet hustoty vzduchu Žofka potrebuje poznať jeho mólovú hmotnosť.

Úloha 5: Vypočítaj mólovú hmotnosť vzduchu, ak je vzduch obsahuje 78% dusíka, 21% kyslíka a 1% argónu.

Úloha 6: Pomocou upravenej stavovej rovnice ideálneho plynu $pM = \rho RT$ vypočítaj hustotu vzduchu pri 20°C a tlaku 101 325 Pa.

Úloha 7: Vypočítaj atmosférický tlak na vrchole Lomnického štítu.

Úloha 8: Aká bude teplota varu vody na Lomnickom štíte?

Úloha 9: Za aký čas sa Žofkin kus mäsa uvarí na vrchole Lomnického štítu?

Úloha 10: Na zemi je viac prirodzených zdrojov vodíka H_2 . Vytvára sa napríklad vplyvom anaeróbného metabolizmu niektorých mikroorganizmov, rôznych geologických procesov a pod. Napriek tomu sa vodík v zemskej atmosfére takmer vôbec nevyskytuje. Vysvetlite prečo. Pomôcka: skúste použiť uvedenú stavovú rovnicu.

Úloha 11: V bani nastal menší výbuch. Baník Fero sa stihol ukryť do výklenku, ale do vzduchu sa uvoľnilo väčšie množstvo CO_2 . Ak sa chce Fero zachrániť, musí sa odtiaľ rýchlo dostať preč, aby sa nezadusil. Má sa plaziť po zemi alebo má hlavu držať čo najvyššie, aby mal čo najväčšiu šancu na prežitie? Čo by ste mu poradili vy? Svoju odpoveď zdôvodnite a podložte výpočtom.

Doplnková úloha (nebodovaná): Zdali sa vám úlohy z fyzikálnej chémie ťažké alebo naopak ľahké? Ktoré úlohy (zo všetkých 3 kôl) sa vám páčili najviac a ktoré najmenej?

J3: Organická chémia (Juraj Malinčík)

Úvod: V tomto kole opäť možno bude treba hľadať na internete, výborným zdrojom informácií je anglická Wikipédia alebo portál www.organic-chemistry.org. Budeme mierne prepájať organickú chémiu aj s biochémiou, čoho sa rozhodne neľakajte, organika a biochémka majú toho veľa spoločného.

Pokojnými večernými ulicami malého mestečka sa potácal 52-ročný Ladislav. Po štyroch hodinách strávených v krčme pri pive a borovičke mu poriadne vyhladlo. Vedel, že doma v chladničke im ešte ostalo z víkendu 5 vajec a tešil sa na poriadnu praženicu na cibulke. To však ešte netušil čo ho doma čaká. Po príchode domov ho vítala jeho družka Mária, ktorá mu promptne začala ponúkať večeru, ktorú navarila. Ladislav mal však bohaté skúsenosti s jej varením a povedal, že si chce radšej urobiť praženicu. Posilnený piatimi borovičkami z krčmy mu nerobilo žiadny problém nájsť v chladničke vajcia. Nedokázal však nájsť v špajzi cibuľu! Aké bolo jeho sklamanie, keď mu jeho družka povedala, že žiadnu nemajú! Pojedajúc surovú praženicu bez cibule bolo Ladislavovi pomaly do plaču. Ako je možné, že 2 týždne po výplate sa u nich v byte nenájde cibuľa?

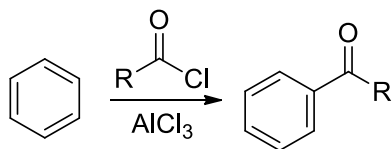
Podobne do plaču býva väčšine ostrieľaným kuchárom, ale v opačnom prípade, keď cibuľu majú pod ostrím noža.

1a: Čo tento jav spôsobuje? Prečo je ľuďom do plaču pri krájaní cibule? Vašou odpoveďou by nepochybne bolo, že za to zodpovedajú látky, ktoré cibuľa obsahuje. Konkrétne sa jedná o jeden plyn, ktorý je produktom enzymatického rozkladu aminokyselín obsahujúcich síru. Napíšte teda, aký plyn to je. Uveďte hlavne štruktúrny vzorec.

Presuňme sa na chvíľku do organického laboratória. Dôležitá vec, na ktorú by mal chemik myslieť pri svojich reakciách sú vedľajšie produkty. Nemôže mi niektorý z nich napríklad ohroziť zdravie? Nevzniká mi pri tom napríklad nejaký nebezpečný plyn?

1b: Čo sa môže diať s už spomenutým plynom z cibule, keď s ním príde kuchárovo oko do styku?

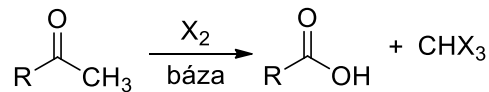
1c: Pri Friedel-Craftsovej acylácii vzniká ako vedľajší produkt relatívne nebezpečný plyn. O aký plyn sa jedná? Prečo je nebezpečný?



Obr.1: Friedel-Craftsova acylácia

Niekedy si nesprávnym spracovaním reakcie viem pridať o problém navyše. Príkladom môže byť Liebenova haloformová reakcia (prekvapivo nie je pomenovaná po jej objaviteľovi). Chemik Juraj robil haloformovú reakciu s fenylmetylketónom, brómom a hydroxidom sodným. Po doreagovaní začal reakciu spracovávať. Najprv k zmesi pridal roztok tiosíranu sodného a potom koncentrovanú kyselinu

chlorovodíkovú. S tou však postupoval veľmi neopatrne a prehnal to, nakoľko sa mu v zmesi vylúčila žltá nerozpustná látka, ktorá je nerozpustná vo vode aj v bežných organických rozpúšťadlách.



Obr.2: Liebenova haloformová reakcia

1d: Aká bola úloha tiosíranu a kyseliny chlorovodíkovej?

1e: Aká anorganická látka sa vylúčila po pridaní kyseliny chlorovodíkovej? Ako mal Juraj postupovať, keď pridával kyselinu?

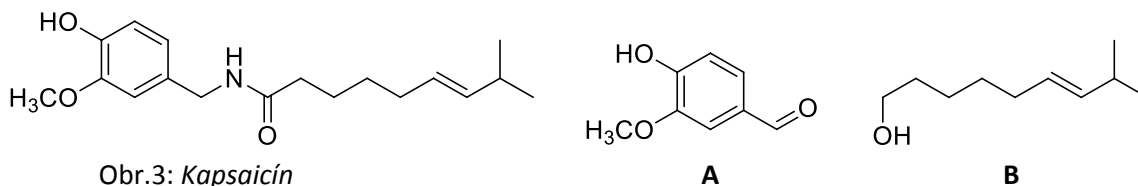
1f: Ako by ešte mohol svoju reakciu zachrániť a oddeliť svoj produkt od žltej nerozpustnej látky?

Cibuľa však nie je jediná burina, ktorá obsahuje nejaké zaujímavé látky. Využíva sa toho v mnohých oblastiach výroby, napríklad kozmetika či potravinárstvo. Určite sa často stretávate s nápismi na obaloch, že výrobok obsahuje nejakú prírodnú zložku. Všeobecne momentálne kraľuje mienka, že čo je prírodné, to je dobré. Táto mienka je však mylná, nakoľko rastliny často obsahujú aj škodlivé látky. Preto je často potreba tie látky získavať čisté. Napríklad Ladislavove obľúbené feferónky (v skutočnosti sú to chilli papričky) obsahujú látku kapsaicín, ktorá spôsobuje charakteristickú štiplavú chuť. Ladislavov kamarát z krčmy, ktorý podniká v potravinárstve by chcel začať vyrábať extra pálivú omáčku na varenie. Potrebuje však izolovať čistý kapsaicín, aby mal štandard pre prípadnú analýzu syntetického kapsaicínu, ktorý sa chystá vyrábať ako zložku omáčky.

2a: Akým spôsobom by ste získali z Ladislavových mäkkých dvojročných feferóniek čistý kapsaicín? Navrhnite stručný postup.

2b: Kapsaicín sa vyskytuje v podobe dvoch izomérov, o aký typ izomérie sa jedná? Nakreslite druhý izomér kapsaicínu.

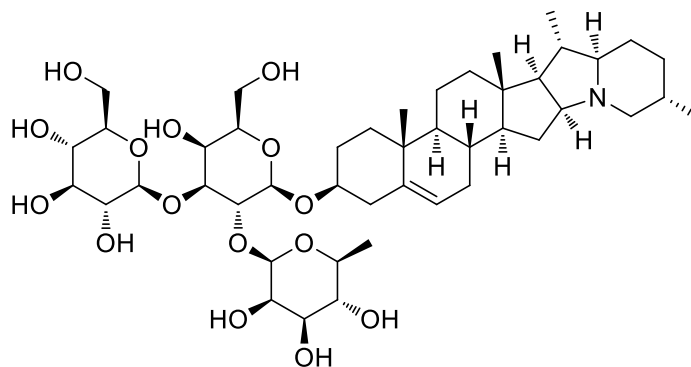
2c: Navrhnite syntézu kapsaicínu z **A** a **B** (1 syntéza), pričom ako zdroj uhlíka použijete len tieto molekuly. Pomôcka: Ak si neviete rady, skúste využiť napr. tieto činidlá: CrO_3 , NaBH_4 , NH_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , NaOH (môžete použiť aj akékoľvek iné činidlá.).



Obr.3: Kapsaicín

Rastliny, ako som už spomenul, často obsahujú škodlivé, ba niekedy aj jedovaté látky. Tieto jedovaté látky spravidla slúžia ako prírodné insekticídy. Príkladom takejto rastliny je ľuľok zemiakový (ľudovo nazývaný aj zemiak), ten obsahuje látku solanín. My ale zemiaky bežne jeme. Solanínu by sme sa na základe predchádzajúcej úlohy vedeli zbaviť, že ho všetok zo zemiakov izolujeme, tento postup by bol ale veľmi nepraktický.

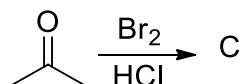
3a: Ako sa teda solanínu zbavujeme? S odpoveďou vám možno pomôže obrázok.



Obr.4: Solanín

3b: Napíšte aké funkčné skupiny solanín obsahuje, aký typ izomérie sa v ňom vyskytuje a počet stereogénnych centier.

Presuňme sa ale opäť do organického laboratória za chemikom Jurajom. Ten sa zamýšľal nad tým, že či je možné predpovedať vlastnosti látky, ktorú ešte nikto nikdy nenavariť. Zistil, že niektoré veci sa dajú vypočítavať s pomocou počítačov. Juraj však nie je žiadny informatik a počítač využíva skorej na zábavu. Zistil ale, že sa to dá aj na základe štruktúry. Niektoré látky môžu obsahovať isté charakteristické štruktúrne prvky, na základe ktorých sa dá predpovedať, aké účinky bude mať látka na človeka. Príkladom môže byť slzný plyn, používaný ozbrojenými zložkami, či ako ženská zbraň na sebaobranu. Jedným typom látok používaných do slzných plynov sú deriváty látky **C**. Tá obsahuje štruktúrne zoskupenie, ktoré spôsobuje slzotvorné účinky



4a: Prídete na to aké to je? Napíšte vzorec látky **C**. Vo vzorci vyznačte časť molekuly zodpovednú za slzotvorné účinky.

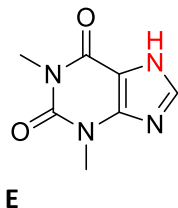
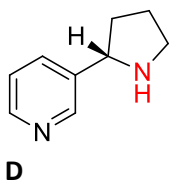
4b: Dala by sa Ladislavova postrádaná cibuľa využiť do slzného plynu? A čo kapsaicín z jeho mäkkých dvojročných feferóniek?

4c: Napíšte príklad ďalšieho štruktúrneho zoskupenia, ktoré spôsobuje nejakú vlastnosť látok, napr. fyziologický účinok na človeka. Napíšte časť molekúl a účinok, aký spôsobujú.

Ladislav každý deň vyfajčí veľké množstvo cigariet a vypije niekoľko šálok kávy. Jeho kamarátom v krčme to už začína robiť starosti a chcú mu pomôcť sa zbaviť závislosti na nikotíne a kofeíne. Rozhodli sa, že mu v ich krčmovom laboratóriu vyrobia vlastné nikotínové náplaste, ktoré sú v tejto dobe veľmi populárne na skoncovanie s fajčením. Rovnako to chcú vyskúšať aj s kofeínom, do čoho ich tlačí ich podnikavý kamarát vo vidine veľkého zárobku. Nakoľko ani jeden z nich nemá skončenú vysokú školu, nie to ešte

vyštudovanú chémiu, tak so syntézou majú isté problémy. Takmer sa im podarilo nasyntetizovať obe látky, potrebujú však už urobiť len posledný krok syntézy. Dokážete im s ním pomôcť?

5a: Posledné čo ostáva urobiť, je nametylovať dusíky (označené červenou) v štruktúrach **D** a **E**. Ako by ste to urobili? Napíšte reakcie. Z ktorej štruktúry dostanem nikotín a z ktorej kofeín?



5b: Metylácia je často využívaná reakcia v organickej chémii. Napíšte aspoň jedno ďalšie metylačné činidlo, ako to čo ste využili v úlohe 5a.

Práca s metylačnými činidlami má samozrejme aj svoje riziká. Môžu pôsobiť mutagénne zmenou štruktúry DNA.

5c: Napíšte, ako metylačné činidlá môžu modifikovať štruktúru DNA.

Pomôcka: pozri na metyláciu látky E.

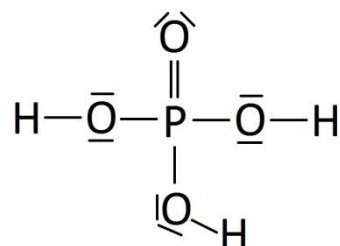
5d: Na likvidáciu metylačných činidiel sa dá využiť roztok amoniaku. Napíšte, čo je produktom reakcie metylačného činidla s amoniakom.

5e: Metyl sa dá využiť aj ako chrániaca skupina pre $-OH$ skupinu na fenoloch. Dá sa odchrániť použitím HBr . Dá sa táto metóda odchránenia použiť aj na metylom chránené alifatické alkoholy? Vysvetlite prečo áno, resp. prečo nie.

J4: Štruktúra a reaktivita (Jela Nociarová)

V poslednom období mal Ivo v škole akosi veľa povinností a tak mu na nič iné okrem učenia (a sledovania výkonov slovenských hokejistov) neostával čas. Ani len večer sa nemohol venovať chémii, pretože čítal o dejinách Francúzska a napoleonských vojnách. Zrazu ho však napadlo, že aj osud samotného Napoleona je spojený s chémiou: niektorí historici hovoria, že bol otrávený arzénom. V tom období bol oxid arzenitý pomerne dostupný, keďže sa používal ako jed na hlodavce. Aká je však štruktúra jeho molekuly? To v tom období ľudia netušili, rovnako ako netušili nič o štruktúre iných látok, ktoré bežne používali. A tak sa Ivo, ako obvykle, plynule dostal od dejepisu až k chémii.

Veľkou pomôckou chemika v súčasnosti sú Lewisove štruktúrne elektrónové vzorce. Vyjadrujú nielen počet a poradie zlúčených atómov, ale aj umiestnenie voľných elektrónových párov, násobnosť väzieb a formálne náboje. Ako nakresliť Lewisov vzorec? Najprv napíšeme symboly prvkov v správnom poradí. Vždy je dobré určiť, koľko valenčných elektrónov majú jednotlivé atómy, pretože to je celkový počet elektrónov, ktoré máme rozmiestniť v danej molekule. Netreba zabudnúť, že atómy prvkov 1. periódy môžu mať vo svojom okolí maximálne 2 elektróny (keďže majú na valenčnej vrstve len jeden s orbitál), atómy prvkov 2. periódy maximálne 8 elektrónov (oktetové pravidlo – ak neviete jeho dôvod, určite naň ľahko prídete). Pre ostatné prvky oktetové pravidlo pri kreslení vzorcov nemusíme tak prísne dodržiavať, pretože napríklad na tvorbu väzieb prvkov 3. periódy sa môžu použiť aj 3d orbitály (konkrétne $d_{x^2-y^2}$), preto je maximálny počet elektrónov na valenčnej vrstve 12.



Platnosť týchto pravidiel vidíme na elektrónovom štruktúrnom vzorci kyseliny trihydrogénfosforečnej. Sami sa môžete presvedčiť, že oktetové pravidlo platí v prípade kyslíka, no vodík má vo svojom okolí iba 2 elektróny, zatiaľ čo fosfor ich má až 10.

Úloha 1: Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce pre nasledovné molekuly:

H_2O_2 , CO, OF_2 , BO_3^{3-} , fluorid boritý, acetylidový anión, dikyán, fosgén, azán, arzán

Nakreslite aj štruktúru molekuly oxidu arzenitého. Ivo vám s tým môže pomôcť, keďže už stihol zistiť, že jej sumárny vzorec je As_4O_6 a všetky molekuly arzenu aj kyslíka sú navzájom ekvivalentné. Verím, že to nebude vaše Waterloo :)

Úloha 2: V niektorých prípadoch môžeme nakresliť viac Lewisových štruktúr, ktoré spĺňajú pravidlá kreslenia štruktúrnych vzorcov, avšak ani jedna z nich nevystihuje skutočný stav, ktorý je niekde medzi – je akoby zmesou (superpozíciou) jednotlivých štruktúr. V tomto prípade hovoríme o rezonancii.


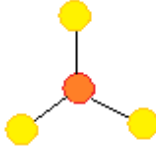
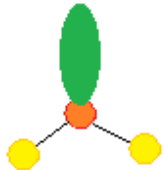
Nakreslite rezonančné štruktúry týchto molekúl: CO_3^{2-} , NO_2^- , tiokyanatanový (rodanidový) anión, O_3


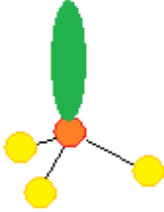
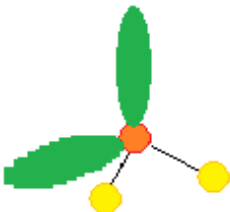
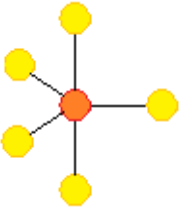
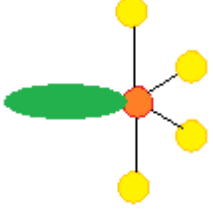
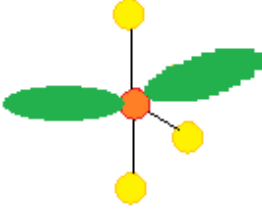
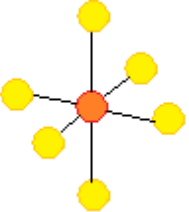
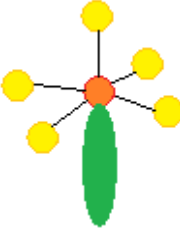
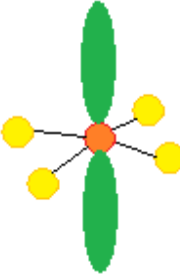
Úloha 3: Nakreslite Lewisove štruktúrne vzorce pre oxidy dusíka N_2O , N_2O_3 , NO_2 a N_2O_5 . Ak je možná rezonancia, stačí, keď nakreslíte jednu možnosť. Na základe nakreslených štruktúr určite, ktorý z oxidov dusíka bude mať najväčší sklon dimerizovať. Tento oxid sa vyznačuje jednou zvláštnosťou. Ako sa nazývajú častice, ktoré ju majú tiež?

Jedna z východ elektrónových štruktúrnych vzorcov je, že umožňujú ľahko posúdiť vlastnosti molekúl vo vzťahu k ich vnútornej štruktúre. Každý chemik vie – a Ivo nie je žiadna výnimka – že sila kyslíkatých kyselín závisí od toho, ako ľahko môže kyselina odštiepiť H^+ . Čím je väzba $O-H$ polárnejšia, tým ľahšie sa protón ľahšie odštiepi. Na polaritu zasa vplýva centrálny atóm – jeho schopnosť priťahovať elektróny, čo súvisí nielen s elektronegativitou, ale napríklad aj s (čiastkovým) nábojom...

Úloha 4: Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce kyslíkatých kyselín chlóru. Hoci je chlór prvok z tretej periódy periodickej sústavy prvkov a teda nemusí dodržiavať oktetové pravidlo, nakreslite tie rezonančné štruktúry, ktoré toto pravidlo dodržiavajú. Nezabudnite vyznačiť formálne náboje. Na základe nakreslených štruktúr usporiadajte kyseliny od najslabšej po najsilnejšiu.

Ako vidíte, Lewisove štruktúrne vzorce sú síce užitočné v predpovedaní vlastností látok, no nehovoria nič o molekulovej geometrii – o tom, ako častica v skutočnosti vyzerá v priestore, teda napríklad o väzbových uhloch. Preto Ivo hľadal ďalej – a ako sa hovorí, kto hľadá, nájde – v Ivovom prípade teóriu VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion – teória odpudzovania valenčných elektrónových párov). Ako to funguje? Podľa tejto teórie sa v každej molekule nachádza centrálny atóm, okolo ktorého sú usporiadané väzbové aj neväzbové (voľné) elektrónové páry tak, aby sa čo najmenej odpuzovali – aby si „nezavadzali“. Celkovému počtu väzbových aj neväzbových elektrónových párov sa niekedy zvykne hovoriť sterické číslo.

Počet neväzbových elektrónových párov	0	1	2
Sterické číslo			
2	 <p>lineárna</p>		
3	 <p>Trigonálna planárna štruktúra</p>	 <p>Lomená štruktúra</p>	

4			
5			
6			

Úloha 5: Ako bude vyzerat tvar častíc HCl, CO₂, OF₂, CS₂, SO₂, BeCl₂, XeF₂, BF₃, PCl₃, SO₃⁻, KrF₄, AlH₄⁻, TeF₄, XeF₄, AsCl₅, IF₅, TeF₆? Netreba kresliť, stačí, keď napíšete, ako sa uvedený tvar volá. Pomôžte si tabuľkou. Nakreslite tvar častice I₃⁻.

Úloha 6: Aké je sterické číslo molekuly fluoridu jodistého? Štruktúra prislúchajúca k tomuto sterickému číslu je pentagonálna bipyramída. Na základe tejto informácie sa pokúste určiť a nakresliť, aký bude tvar aniónu XeF₅⁻.

Teória VSEPR umožňuje posúdiť aj polaritu molekuly. Mierou polarity väzby je dipólový moment, ktorý je vektorovou veličinou. Dipólový moment molekuly je daný (vektorovým!) súčtom dipólových momentov jednotlivých väzieb v molekule.

Úloha 7: Ešte raz sa pozrite na chemické látky v úlohe 5 a 6. Zoberte do úvahy len neutrálne molekuly (molekuly bez elektrického náboja) a vyznačte tie, ktoré majú nenulový dipólový moment. Bude molekula oxidu arzenitého polárna?

Seniori

S1: Anorganická chémia (Marek Vician)

Úloha 1: Ťažba striebra a zlata

Kyanid sodný alebo draselný sa používa pri ťažbe zlata a striebra a to takým spôsobom, že rozpúšťa tieto kovy, resp. ich rudy. V prírode sa zlato nachádza výlučne vo voľnom stave, na rozdiel od striebra, ktoré sa vyskytuje aj vo forme rúd obsahujúcich síru, chlór, antimón, či arzén.

a) Napíšte názvy aspoň dvoch rúd striebra (okrem argentitu), vyskytujúcich sa v prírode. Uveďte taktiež aj ich chemické zloženie (vzorec).

V kyanidovom procese sa jemne rozdrvená ruda s obsahom striebra či zlata zmieša s vodným roztokom kyanidu sodného. Pri získavaní zlata sa navyše musí do roztoku kyanidu vháňať vzduch.

b) Napíšte chemickú rovnicu (iónový tvar) deja, ktorý prebieha pri rozpúšťaní zlata a pri rozpúšťaní rudy striebra (argentitu) v roztoku kyanidu.

c) Aký tvar majú molekuly zlúčenín striebra a zlata, ktoré vznikajú pri rozpúšťaní týchto kovov v roztoku kyanidu.

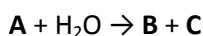
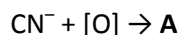
d) Vysvetlite, prečo sa musí pri získavaní zlata do roztoku kyanidu vháňať vzduch.

e) Vypočítajte, koľko kyanidu sodného treba použiť na získanie striebra z 200 ton hlušiny s obsahom argentitu 45 hm. %.

Po odstránení nerozpustných zvyškov rudy filtráciou, alebo centrifugáciou sa rozpustené zlato, alebo striebro vyredukuje pomocou kovového zinku.

f) Napíšte chemickú rovnicu uvedeného deja v iónovom tvare (pre striebro alebo zlato).

Veľkým problémom pri ťažbe zlata a striebra kyanidovým spôsobom je závažne poškodenie životného prostredia vysoko toxickým kyanidom a preto je takáto ťažba v niektorých krajinách zakázaná. Preto boli vyvinuté spôsoby ako tento kyanid (najmä z pôdy) odstrániť. Hlavnou myšlienkou je oxidácia kyanidu na netoxickú zlúčeninu **A**, ktorá hydrolyzuje na neškodné produkty **C** a **D**. Ako oxidovadlá sa používajú peroxid vodíka, kyselina peroxosírová alebo peroxodisírany. Uvedené deje znázorňuje nasledujúca schéma:



g) Napíšte vzorce, alebo názvy zlúčenín **A**, **B** a **C**.

h) Napíšte chemické rovnice v iónovom tvare, ak sa ako oxidovadlo použije peroxid vodíka.

i) Aké iné silné a lacné oxidovadlo, ktoré sa bežne používa v domácnosti, by sa taktiež mohlo použiť pri tomto procese?

Úloha 2: Dve hnedé kvapaliny

Destiláciou bola zo zmesi dichrómanu draselného, pevného chloridu sodného a koncentrovanej kyseliny sírovej získaná ťažká hnedočervená kvapalina **A**, na vzduchu hnedo dymiaca. Ak sa však destiluje zmes dichrómanu draselného, pevného bromidu sodného a koncentrovanej kyseliny sírovej, získava sa ťažká hnedočervená kvapalina **B** na vzduchu taktiež hnedo dymiaca, ktorá však nie je totožná s kvapalinou **A**. Kvapalina **A** má teplotu varu 117 °C a kvapalina **B** 59 °C pri normálnom tlaku.

Látky **A** a **B** boli identifikované nasledovne:

1. Látka **A** sa vo vode rozpúšťa za rozkladu za vzniku žltého roztoku, ktorý reaguje silno kyslo. Látka **B** sa vo vode rozpúšťa len málo (väčšina z nej zostáva na dne skúmavky), roztok je žlto sfarbený, má slabou kyslú reakciu a odfarbuje indikátorový papierik.
2. Vodné roztoky **A** i **B** sfarbujú jódoškrobový papierik na modro.
3. Ak látka **B** reaguje so suspenziou zinku vo vode, získava sa bezfarebný roztok, ale reakciou vodnej suspenzie zinku s látkou **A** sa dostáva fialový roztok.
4. Vodné roztoky, ktoré vzniknú po reakcii látok **A** i **B** s vodou, reagujú s dusičnanom strieborným. Zrážacia reakcia s vodným roztokom látky **B** poskytne slabožltú zrazeninu, ktorá na svetle šedne. Zrážacia reakcia s vodným roztokom látky **A** prebieha zvláštnie: najprv sa vylučuje hnedá zrazenina, ktorá ihneď prechádza na bielu zrazeninu. Až po pridaní nadbytku AgNO_3 sa získava hnedá zrazenina.
5. Roztok, ktorý vznikol reakciou 0,1734 g látky **A** s vodou, bol titrovaný roztokom dusičnanu strieborného ($c = 0,2500 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), pokiaľ sa vylučovala biela zrazenina. Titrácia bola prerušená, keď zrazenina získala hnedú farbu. Spotrebovalo sa 8,9 ml odmerného roztoku dusičnanu strieborného.

Úlohy:

- a) Napíšte vzorce hnedých kvapalín **A** a **B**, chemické rovnice ich prípravy, ako aj všetkých reakcií prebiehajúcich v bodoch 1 až 5. Z experimentálnych údajov vypočítajte hmotnostný zlomok chlóru v zlúčenine **A** a porovnajte ho s teoretickým.
- b) Navrhňte, ako by ste dokázali, že látka **A** je odlišná od látky **B** s využitím merania nejakej fyzikálnej veličiny - nie chemicky.
- c) Varom vodných roztokov látok **A** a **B** sa zistilo, že jedna z týchto látok destiluje s vodnou parou. Ktorá z nich to je a prečo?

S2: Fyzikálna chémia (Ladislav Hovan)

K Ferovi sa vraciame aj po tretí krát – tentokrát ho stretávame na prahu veľkej skúšky! Konkrétne, ako ste určite tipovali, sa jedná o druhú hodnotenú písomku v letnom semestri, ohodnotenú jedným celým bodom! Problém je samozrejme v tom, že ak ten jeden bod nezíska, už nebude môcť mať na skúške A-čko, a to si ako snaživý študent odmieta pripustiť. A tak už nejaký ten čas (poobedie deň pred písomkou) usilovne listuje poznámkami z prednášok a v skriptách¹.

Nakoniec sa rozhodol pre novátorskú stratégiu učenia – nie je potrebné pred písomkou ovládať dokonale teóriu, ale ak má človek rátať príklady, tak si musí predtým nejaké preriešiť. A tak zobral zo stola knihu s titulom ZŤP – FCH (Zbierka ťažkých príkladov – fyzikálna chémia) a otvoril si náhodnú stranu.

1. Úloha: Rádioaktívny rozpad je typickou reakciou prvého rádu – teda takou, ktorá závisí len od koncentrácie (alebo veličiny priamo úmernej koncentrácii) jednej látky. Kinetika takejto reakcie sa dá vyjadriť pomocou vzorca $N = N_0 e^{-kt}$, kde N_0 je počiatočný počet častíc, N je zostávajúci počet častíc v čase t a k je rýchlostná konštanta (jednotka s^{-1}).

a) Polčas rozpadu je definovaný ako čas, kedy $N = N_0 / 2$. Odvodte, že $t_{1/2} = \ln(2) / k$. Ak polčas rozpadu pre izotop ^{40}K je 1,25 miliárd rokov, aká je jeho rýchlostná konštanta rozpadu?

b) V prípade, že nás sledovaný časový úsek je oveľa menší ako $t_{1/2}$, nám uvedený vzťah pre N veľmi nepomôže (pretože N bude tak blízko N_0 , že ani kalkulačka v tom nebude vidieť žiadny rozdiel). V tom prípade ale môžeme využiť aproximáciu $e^{-x} \approx 1 - x$ a po menších úpravách dostaneme vzťah v tvare $\Delta N = \alpha N$, kde $\Delta N = N_0 - N$. Urobte tieto úpravy aj vy a zistite, čomu sa rovná konštanta úmernosti α .

c) Banány obsahujú pomerne veľa draslíka, v stredne veľkom banáne ho môže byť zhruba 480 mg. Relatívne zastúpenie rádioaktívneho izotopu ^{40}K (voči celkovému draslíku) v prírode je 0.0012 %. Vypočítajte rádioaktivitu takéhoto banánu (jednotkou rádioaktivity je Becquerel, Bq, ktorý zodpovedá jednému rozpadu za sekundu).

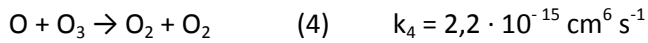
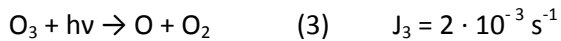
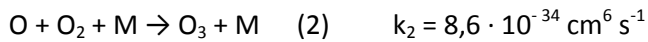
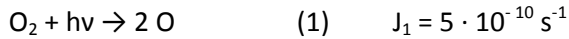
d) Bizmut je prvok, ktorý sa väčšinou považuje za stabilný, ale v skutočnosti je jeho najbežnejší izotop ^{209}Bi rádioaktívny s polčasom rozpadu $1,9 \cdot 10^{19}$ rokov². Ak by na začiatku vesmíru vznikol 1 kg tohto izotopu, koľko by sa ho dodnes rozpadlo (všimnite si, že predpoklad pre náš zjednodušený vzorec stále platí!)? Koľko bizmutu by sme potrebovali, aby sa rádioaktivitou vyrovnal nášmu banánu?

Tento príklad Fero po chvíli snaženia rozlúskol a dobrý pocit z toho, že jeho odpovede boli rovnaké ako riešenia vzadu (ak sú rôzne, nič to neznamená – ale ak sú rovnaké, tak na tlačovú chybu je to príliš veľká náhoda) ho hnal ďalej. Rozhodol sa teda otvoriť knihu ešte raz!

¹ Zhodou náhod je v tých skriptách oveľa viac informácií ako v poznámkach, ale zato oveľa menej piškvoriek

² „Nie je mi jasné, ako toto namerali.“ – poznámka autora knihy, pána profesora Astinka

2. Úloha: V atmosfére prebiehajú viaceré chemické reakcie. V roku 1930 Sidney Chapman navrhol nasledovnú sériu reakcií, ktoré mali vysvetliť vznik a zánik ozónu v stratosfére:



Pár poznámok k špecifikám atmosférickej chémie:

1) Možno vám trhá oči, že radikál O nemá pri sebe bodku. Atmosférickým chemikom je to jedno, pretože ióny len tak vo vzduchu poletovať nebudú (nemáme žiadne rozpúšťadlo, ktoré by ich stabilizovalo). A neverili by ste, koľko času to nakoniec ušetrí pri písaní!

2) V atmosfére sa používa jednotka koncentrácie častica na kubický centimeter (cm^{-3}). Preto tie divné jednotky pri rýchlostných konštantách.

3) J_1 je rýchlostná konštanta pre fotolýzu, ale pre všetky účely sa správa rovnako ako rýchlostná konštanta prvého rádu.

4) M je ľubovoľná častica. Proste im treba ešte jednu, aby odniesla prebytočnú energiu pri reakcii.

a) O a O_3 sú v dynamickej rovnováhe pomocou reakcií 2 a 3, pričom reakcie 1 a 4 sú oveľa pomalšie. Ak chceme, môžeme rýchlosť vzniku O_3 z O vyjadriť ako $k_f [\text{O}]$, a rýchlosť vzniku O z O_3 ako $k_b [\text{O}_3]$. Vyjadrite k_f a k_b pomocou koncentrácií a horeuvedených rýchlostných konštant. Ak potom časová konštanta τ pre túto rovnováhu je definovaná ako $1 / (k_f + k_b)$, aká je jej hodnota? Uvažujte $[\text{M}] = 7,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a to, že kyslík tvorí 20 % atmosféry. (Poznámka: $[\text{M}]$ je celková koncentrácia všetkých častíc v atmosfére).

b) Ak uvažujeme stacionárny stav medzi O a O_3 , tak môžeme povedať, že ich zmena koncentrácie je nulová. Ak pri tom zanedbávame reakcie 1 a 4, tak platí, že $k_f [\text{O}] = k_b [\text{O}_3]$. Vyrátajte pomer koncentrácií ozónu a atomárneho kyslíka v stratosfére. Ktorá častica je početnejšia?

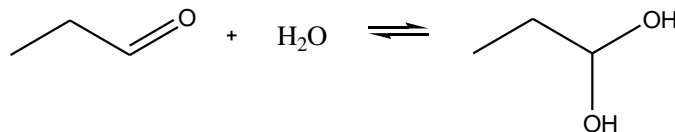
c) Teraz si predstavme, že po dlhom čase dosiahne tento systém rovnováhu. Keďže O a O_3 sa tak ľahko menia medzi sebou, môžeme ich brať ako jednu zložku – “nepárny kyslík”, alebo O_x . $[\text{O}_x] = [\text{O}] + [\text{O}_3]$. Iba reakcie 1 a 4 menia jeho koncentráciu. Uvažujte pre O_x stacionárny stav a vyrátajte koncentráciu ozónu v stratosfére podľa tohto modelu (budete potrebovať pomer z časti b)).

d) Skutočná koncentrácia ozónu vo výške 40 km (pre ktorú boli všetky doteraz zadané údaje) je $3,9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Ak chceme, aby bol model presnejší, mali by sme do neho zahrnúť ďalšie reakcie pre vznik alebo zánik O_x ?

Po tejto úlohe Fero už značne ponocoval, ale nemohol odolať pokušeniu pozrieť si ešte jednu úlohu. Koniec koncov, mal poslednú šancu pred zajtrajškom niečo vyrátat³. A tak otvoril knihu na strane 42, a tam stála táto úloha:

³ Je šanca asi 50 %, že ak toto čítaš, s predchádzajúcou vetou si sa vedel/a stotožniť ☺

Úloha 3: Aldehydy a ketóny sú vo vodnom roztoku v rovnováhe so svojimi hydrátmi. Príkladom je táto reakcia pre propanál:



a) Napíšte vzťah pre rovnovážnu konštantu tejto reakcie.

Táto konštantka bola určená meraním UV absorpcie pri rôznych koncentráciách, v dvoch rôznych rozpúšťadlách – vode a cyklohexáne. V UV absorbuje iba propanál, nie jeho hydrát. Koncentrácie sa pri spracovaní stratili⁴, ale údaje o absorpcii nie:

A (cyklohexán)	0,588	0,836	1,051	1,310	1,560	1,769
A (voda)	0,274	0,378	0,493	0,614	0,719	0,825

b) Uvažujte Lambertov-Beerov zákon (absorbancia je priamo úmerná koncentrácii) a to, že konštantka úmernosti je rovnaká vo vode aj cyklohexáne. Na základe tohto vynesť graf, ktorého smernica by mala byť K_{eq} . Aktivita vody vo vodnom roztoku je jednotková. Je niektorá forma propanálu vo vodnom roztoku výrazne preferovaná?

c) (Bonusová otázka pre expertov) λ_{max} pre propanál je v oboch roztokoch iné. Viete to nejako vysvetliť?

Fero túto otázku dokončil, ale krátko potom zaspal na gauči. Spal tvrdým spánkom a snívalo sa mu, že s novonadobudnutou praxou na písomke zažiarí. Nuž čo. Dobrá rada do budúcnosti: Kým pôjdete spať, nastavte si budík.

⁴ Experiment som robil ja a nič sa nestratilo, ale nepotrebuje ich. Dáta sú tiež moje, sťažnosti na mail/FB

S3: Organická chémia (Michal Májek)

V tomto kole uzatvoríme „trilógiu“ o plynovej chromatografii a hmotnostnej spektroskopii – dôležitých to metódach, bez ktorých sa už dnes žiadne moderné chemické laboratórium nezaobíde. V minulom kole sme sa dozvedeli, že látky, ktoré obsahujú prvky, ktoré sa vyskytujú v prírode vo forme viacerých stabilných izotopov budú mať v hmotnostnom spektre viac signálov. Napríklad látka obsahujúca dva brómy mala v spektre molekulový ión vo forme tripletu (troch signálov) v pomere 1:2:1.

1: Bróm nie je jediný prvok, ktorý tvorí viac stabilných izotopov. Pre ďalší taký prvok nemusíme chodiť ďaleko – je ním napríklad brómov sused zo skupiny halogénov – chlór. Zistite si, aké dva stabilné izotopy tvorí chlór a na základe toho odpovedajte na nasledovnú otázku: Aké molekulové ióny (a v akom pomere) budú mať v hmotnostnom spektre nasledovné látky:

- Metylchlorid
- Dichlórmetán
- Chloroform

2: Aj keď si to väčšinou neuvedomujeme, aj taký uhlík tvorí dva stabilné izotopy – konkrétne ^{12}C a ^{13}C . Drvivá väčšina uhlíka, ktorý sa vyskytuje v prírode, je ten s hmotnosťou 12. Obsah izotopu 13 kolíše niekde okolo 1% . Keďže je to také malé množstvo, ako organici sa tým obvykle trápiť nemusíme (na druhej strane, len vďaka izotopu ^{13}C funguje napríklad také uhlíkové NMR).

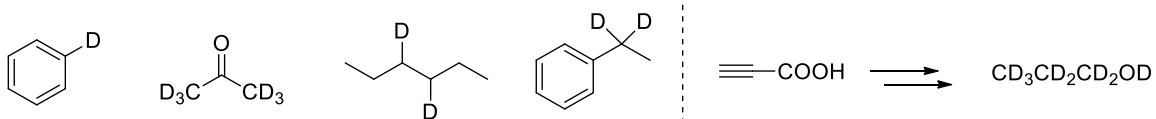
- Pri „malých“ zlúčeninách (s akými obvykle organik pracuje) sa izotopom ^{13}C nemusíme zaoberať ani v hmotnostnej spektroskopii. Vypočítajte, koľko percent molekúl látky, ktorá obsahuje 10 uhlíkov v molekule bude obsahovať len izotop ^{12}C .
- U väčších látok bude už prítomnosť izotopu citelnejšia. Vypočítajte, koľko atómov uhlíka musí obsahovať zlúčenina, aby menej než polovica jej molekúl obsahovala výlučne len izotopy ^{12}C .
- Vážny problém začína u proteínov. Taký hormón glukagón (spolu s inzulínom zodpovedá za hospodárstvo glukózy v organizme) obsahuje 153 atómov uhlíka. Ak by sme analyzovali glukagón pomocou hmotnostnej spektroskopie⁵, videli by sme v oblasti molekulového iónu tri výrazné signály, posunuté od seba vždy o 1 (1 jednotku hmotnosti - Dalton). Vypočítajte v akom pomere budú voči sebe tieto signály.

Vodík sa vyskytuje v prírode aj vo forme deutéria D a trícia T (nie len ako H - prócium). Našťastie pre nás, prirodzený obsah deutéria je tak malý, že nám v hmotnostnej spektroskopii nebude vadiť. Na druhej strane, túto situáciu môžeme využiť tak, že (podobne ako kapitánka Novotná z minulého kola) deutérium použijeme na značenie organických zlúčenín. (Po reakcii tak dokážeme povedať odkiaľ – z ktorého reaktantu pochádzali ktoré atómy vodíka) Táto metóda pomohla vyriešiť mechanizmy mnohých reakcií. Ako však pripraviť značené organické zlúčeniny?

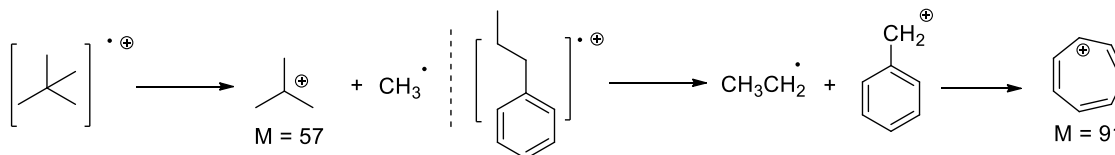
3: Navrhňte, ako by ste pripravili nasledovné selektívne značené zlúčeniny. Máte k dispozícii akúkoľvek neznačenú organickú zlúčeninu, ktorú na syntézu potrebujete (tj. výchozie látky nesmú obsahovať D).

⁵ Pre zvedavcov – robí sa to napríklad metódou MALDI-TOF.

Ako zdroj deutéria môžete použiť len komerčne dostupné deuterované anorganické zlúčeniny: ťažkú vodu (D_2O), DCl , plynné D_2 , $NaOD$, LAD ($LiAlD_4$), atď... Poslednú zlúčeninu (perdeuteropropanol) syntetizujte z komerčne dostupnej acetylénkarboxylovej kyseliny (kyseliny propiolovej, pozor, jedná sa o viacstupňovú syntézu!)

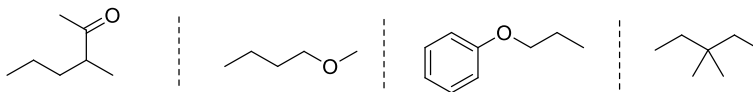


Dôležitý jav, ktorý sa môže vyskytnúť v hmotnostnej spektroskopii, ako sme si minule spomenuli, môže byť štiepenie ionizovaných molekúl. Molekula sa po tom, čo z nej v zdroji iónov vyrazíme elektrón premení na kation radikál (vyrazili sme jej jeden elektrón – takže je kladne nabitá a zároveň má teraz nepárny počet elektrónov – takže je radikál), ktorý obvykle nebýva veľmi stabilný, ale podlieha štiepeniu – za vzniku stabilnejšieho kationu. Dva príklady môžete vidieť na nasledovnom obrázku:



2,2-dimetylpropán sa po ionizácii štiepi na mimoriadne stabilný terciárny kation a metylový radikál (proces je hnaný vznikom stabilizovaného kationu). Keďže v hmotnostnom spektre vidíme len nabité častice, v spektre 2,2-dimetylpropánu uvidíme signál $M = 57$. Propylbenzén sa po ionizácii bude zasa štiepiť na stabilizovaný benzylový kation, ktorý sa prešmykne na tropýlium (tropýlium má 6 p-elektrónov – takže je aromatické a tým pádom extra stabilné). V spektre propylbenzenu tak uvidíme signál $M = 91$.

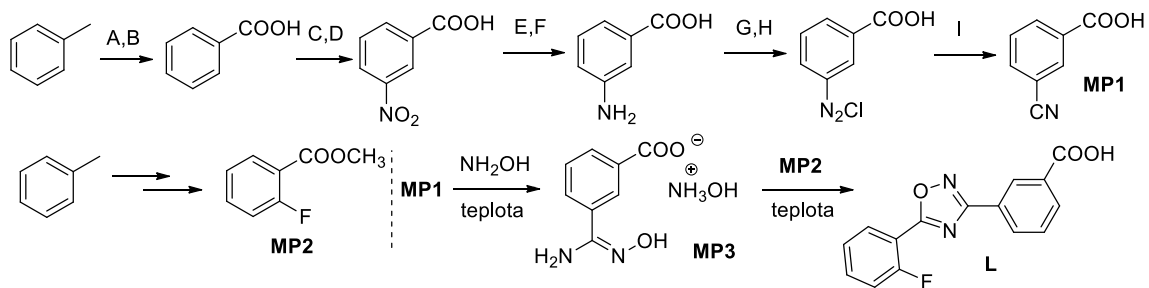
4: Na základe týchto poznatkov sa pokúste navrhnuť, aké stabilizované kationy vzniknú štiepením nasledovných látok po ionizácii a aké ióny (hmotnosti) teda uvidíme v hmotnostnom spektre týchto látok:



5: Nakoniec – syntéza. Vo viacerých kolách seminára ste mali za úlohu navrhnuť syntézu nejakého liečiva. Väčšinou sa jednalo o liečivá, ktoré sa vyrábajú vo veľkých množstvách – analgetiká, hypnotiká, alebo chemoterapeutiká – lieky, ktoré používajú milióny ľudí. Sú však aj choroby, na ktoré trpí len malý počet ľudí. Výskum liekov proti takýmto chorobám by nebol pre súkromné spoločnosti ekonomický – preto ho väčšinou sponzoruje štát. Liečivám proti takýmto vzácnym nemociam sa potom hovorí „orphan drugs“. Jednou z takýchto nemocí je cystická fibróza – na Slovensku sa narodí každý rok približne 20 detí s touto

nemocou, pričom sa dožívajú len o niečo viac než 30 rokov. Nedávno bolo vyvinuté liečivo Ataluren (**L**), ktoré by malo pomôcť pri boji s týmto ochorením.

- Doplňte reagenty **A-I** v syntéze prekursoru **MP1**.
- Prekursor **MP2** možno tiež syntetizovať z toluénu podobnou cestou ako **MP1**. Navrhnite jeho syntézu. (poznámka: Ak si neviete rady so zavedením fluóru do molekuly, pozrite sa na Schiemannovu reakciu)
- Prekursor **MP1** reaguje s hydroxylamínom za vzniku medziproduktu **MP3**. Vychádzate z 10 g prekursora **MP1** a hydroxylamín pridávate do reakcie ako 50% (hmotnostných) roztok vo vode. Aký objem roztoku musíte pridať do reakcie? Hustota roztoku je rovnaká ako hustota vody. Výťažok reakcie bol 85%. Koľko medziproduktu **MP3** ste izolovali?
- Zvyšných 15% hmoty zreagovalo za vzniku nežiaduceho produktu **N**. Viete, že obsah **N** v zmesi rástol, ak ste zvýšili reakčnú teplotu, alebo ak ste použili nadbytok hydroxylamínu. Zároveň viete, že molekulová hmotnosť nežiadúceho produktu **N** bola vyššia o 16 voči medziproduktu **MP3**. Navrhnite štruktúru **N**.
- (riešia len štvrtáci) Navrhnite mechanizmus tvorby **MP3** z **MP1** a navrhnite mechanizmus tvorby **L** z prekursorov **MP3** a **MP2**.



S4: Biochémia (Michal Pozník)

Každý živý organizmus sa skladá z buniek. Ako vieme kód bunky je v DNA/RNA a ta sa nachádza v jadre. Jadro je jedna z mnohých organel. A všetky tieto organely a bunka samotná sú oddelené od seba membránami. A to že sa nejedná len o holú stenu, ktorá oddeľuje vnútro od vonkajšku si hneď ukážeme.

Fosfolipidová dvojvrstva

Na začiatok by sme sa mohli trochu viac pozrieť na to ako táka membrána vyzerá a z čoho sa skladá. Určite už väčšinu viete ale opakovanie je matka múdrosti.

1. Stručne popíšte vlastnosti lipidovej membrány.
2. Nakreslite všeobecnú štruktúru glycerofosfolipidu. Aké vlastnosti membrány sa zmenia, keď postranný reťazec zmeníme z kyseliny steárovej na kyselinu olejovú?
3. Aký efekt má cholesterol na lipidovú dvojvrstvu? Ako to funguje?
4. K čomu slúžia v membráne glykolipidy?
5. Bublina z bublifuku je tiež membrána, dvojvrstva. Aký je teda rozdiel medzi bublinou a membránou bunky?
6. Ako ste sa určite učili, bunky živočíchov majú len bunkovú membránu, za to ale rastliny majú aj bunkovú stenu. Prečo je tomu tak?

Membránové proteíny

Keď už teda vieme ako funguje konštrukcia membrány, mohli by sme si povedať aj niečo o proteínoch ktoré sa v nej nachádzajú.

7. Aké sú základné poslanie membránových proteínov? Stačí vymenovať 5.
8. Membránové proteíny siahajú cez celú membránu. Ale tá ma samozrejme rôzne vlastnosti, na povrchu, a vnútri. Proteín sa musí prispôbiť oboma situáciám, čo samozrejme spraví. Otázka znie: aké aminokyseliny prevládajú na povrchu proteínu v časti ktorá je vnútri membrány a ktoré nad jej povrchom. Aké vlastnosti musia mať dané aminokyseliny?

Transport cez membránu

Komunikácia cez membránu je extrémne dôležitá pre samotné fungovanie bunky. Prijme potravu, pumpuje ióny hore dole. Ale ako to vlastne celé funguje?

9. Aké látky môžu prechádzať membránou samovoľne a aké typy nie?
10. Napíšte akým spôsobom sa do bunky dostávajú sodné kationy, glukóza, voda?
11. Heroín ma oproti morfiu oveľa vyšší účinok, pri menšej dávke. Prečo?
12. Ak heroín prijmete ústami, účinok je rovnaký ako pri morfine. Prečo tomu tak je?
13. Tento efekt sa využíva aj vo farmácii. Napíšte jeden príklad.

14. Bunky majú oproti okoliu nízku koncentráciu sodných katiónov oproti draselným, lebo ich bunka aktívne pumpuje von. Minie na to skoro celú päťtinu vyprodukovanej energie. Ktorý enzým je za to zodpovedný? Z akého dôvodu je potrebný tento koncentračný rozdiel? Prečo práve tento pomer, prečo nie opačný (v bunke vyššia hladina Na^+ ako K^+)
15. Napíšte prečo nie je dobré piť destilovanú vodu? Z pohľadu buniek a membrán.

Membrána ako továreň

Veľa enzýmov a enzymaticky spriahnutých reakcií je práve ukotvených v membráne. Jeden z dôvodov je práve ten, že musia spolupracovať a práve membrána im to umožňuje, byť vedľa seba a pracovať ako jedna továreň.

16. Mitochondrie sú organely ktoré metabolizujú pyruvát a spracovávajú ho práve na ATP. Oni sa skladajú z dvoch membrán, ktoré sú základom syntézy ATP. Ide vlastne o spriahnutý systém kde časť enzýmov oxiduje kyslík s pomocou NADH_2^+ a energia takto vzniknutá sa využíva na syntézu. Ako nastane prenos energie medzi týmito dvoma dejmi?
17. Toto nie je jediný typ takéhoto systému kde sa využíva membrána. Viete nájsť ešte nejaký?

Bonusová otázka 1: Rastliny zásobujú energiu obvykle vo forme nenasýtených tukov a zvieratá nasýtených. Prečo ale nachádzame u niektorých zvierat z tundry väčšie zastúpenie nenasýtených tukov.

Bonusová otázka 2: Ktoré kolo biochémie sa ti zdalo tento rok najprínosnejšie? Napíš jednu vec čo sa ti na úlohách z biochémie tento ročník ľúbila najviac (ak vôbec niečo) a jednu čo najmenej (vážne).

Korešpondenčný seminár z chémie 2013/2014
21. ročník, 3. 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 17.3.2014

© 2014