

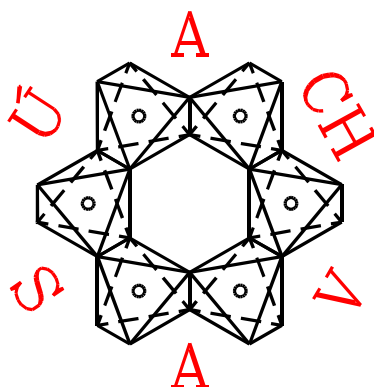
Korešpondenčný seminár z chémie



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**

Ďakujeme Vám za zapojenie sa do korešpondenčného seminára z chémie. Výsledkové listiny prvého kola budú uverejnené na webovej stránke <http://chem.korsem.sk>. Skontrolujte si pridelený počet bodov a v prípade námietok nás kontaktujte.

Chceme Vás poprosiť, aby ste neopisovali. Podľa Vašich riešení je 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.korsem.sk> .

V prípade nejasností k organizácii seminára alebo k riešeniu úloh môžete volať na číslo telefónu **02/59 410 487**, môžete sa informovať na e-mailovej adrese **korsem@korsem.sk** alebo na stránke **<http://chem.korsem.sk>** .

Vyriešené úlohy posielajte do 13.2.2012 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

Medzi charakteristické chemické vlastnosti kovov patrí ich lepšia či horšia schopnosť reagovať s roztokmi kyselín.

Ruský chemik Nikolaj Beketov si všimol, že niektoré kovy reagujú s kyselinami rýchlejšie a spontánnejšie, iné pomalšie a niektoré sú voči pôsobeniu kyselín odolné. Zároveň zistil, že kovy, ktoré sú reaktívnejšie, dokážu vytesniť menej reaktívne kovy z ich solí, ako sme si to ukázali v minulom kole na príklade železa a síranu meďnatého. Beketov usporiadal kovy do radu, ktorý nazývame elektrochemický rad napätia kovov. Tu je jeho zjednodušená podoba:

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Cu, Ag, Hg, Pt, Au

Úloha 1

Na základe postavenia kovu v elektrochemickom rade napätia kovov rozhodnite, ktorým smerom budú prebiehať reakcie (doplňte šípku)



Úloha 2

V laboratóriu sa našiel roztok dusičnanu strieborného s neznámou koncentráciou. Jeho objem bol 150 cm^3 . Do roztoku sme ponorili zinkový pliešok, ktorý mal hmotnosť 38,45 g. Po niekoľkých hodinách, keď sme sa presvedčili, že reakcia kvantitatívne prebehla (vylúčilo sa všetko striebro z AgNO_3), sme pliešok vybrali, opláchli a osušili. Jeho hmotnosť bola 31,33 g.

a) Vypočítajte, aká bola koncentrácia roztoku AgNO_3 .

b) Navrhните postup, ako by ste sa presvedčili či so zinkom zreagoval všetok dusičnan strieborný. Uvedte, aspoň dve skúmadlá, ktoré by ste potrebovali. Zapište rovnicu chemických reakcií týchto skúmadiel s dusičnanom strieborným.

Úloha 3

Napriek tomu, že niektoré kovy sa v elektrochemickom rade kovov nachádzajú naľavo od vodíka, nemusia s kyselinami reagovať.

Vysvetlite, prečo olovo nereaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou.

J2 – Fyzikálna chémia

Vodík je najrozšírenejší prvok vo vesmíre. Mnoho vesmírnych telies a procesov môžeme pozorovať prostredníctvom spektra vodíka (napríklad obal hviezd tvorí voľný vodík). Pre energiu orbitálu atómového vodíka platí vzťah

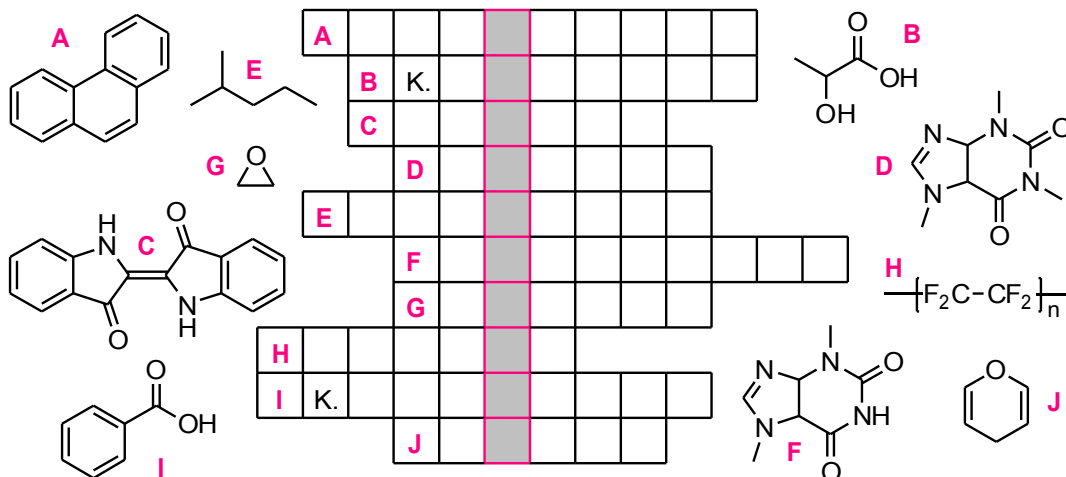
$$E = \frac{-13,6 eV}{n^2}, \text{ kde } n \text{ je hlavné kvantové číslo daného orbitálu.}$$

- Vypočítajte energiu prvých siedmych orbitálov vodíka.
- Vypočítajte vlnové dĺžky žiarenia s energiou prislúchajúcou energetickým prechodom z prvého orbitálu do orbitálov s hlavným kvantovým číslom 2 – 7.
- Vlnová dĺžka viditeľného žiarenia je 360 – 780 nm. Ktoré energetické prechody sú pozorovateľné vo viditeľnom spektre? Ako sa nazýva táto séria prechodov?
- Hrana série zodpovedá absorpcii voľného elektrónu z prostredia atómom vodíka (prechod $n \rightarrow \infty$). Pre neznámy objekt bola hrana série z predošlého bodu pozorovaná pri 474,5 nm. Akou rýchlosťou sa pohybuje pozorovaný objekt?
- Pomocou zákonov popisujúcich rozpínanie vesmíru určte vzdialenosť neznámeho objektu.

J3 – Organická chémia

Úloha 1

Do tajničky doplňte triviálne názvy zlúčenín A - J:



Úloha 2

(Riešenie tajničky) majú sumárny vzorec _____. V ich molekule sa nachádzajú ____ stereogénne centrá, preto existuje ____ možných stereoizomérov. Stereoizoméry sa dajú prehľadne zakresliť lineárne vo _____ alebo cyklicky v _____ projekcii. Podľa polohy _____ skupiny na atóme uhlíka v polohe ____ vo _____ projekcii sa delia do dvoch radov: ____- a ____-. Podľa polohy _____ skupiny na atóme uhlíka v polohe ____ v _____ projekcii sa delia na ____- a ____- anoméry.

Najznámejšou je _____. Vzniká napr. v rastlinách pri _____ z _____ a _____. Hormonálne ochorenie, ktoré sa prejavuje jej zvýšenou hladinou v krvi sa nazýva _____.

Úloha 3

Pre riešenie tajničky nakreslite všetky možné stereoizoméry v lineárnej projekcii (príslušnosť k danému radu stačí naznačiť na danom uhlíku). Zistite aj triviálne názvy stereoizomérov a správne ich priradíte.

J4 – Chemická štruktúra

Prvou reakciou, s ktorou ste sa vo svojej chemickej kariére stretli, bola pravdepodobne nejaká neutralizácia. Reakcie kyselín a zásad sú snáď najčastejšie reakcie, ktoré sa vyskytujú v „ťažkej“ priemyselnej chémii, ale aj v bežnom živote – napríklad také čistenie vodného kameňa kyselinou chlór vodíkovou. Alchymisti boli však viac zainteresovaní do výroby zlata a kameňa mudrcov, než do výroby sódy alebo superfosfátu. Keď však chémia opustila tieto temné zákutia a začala sa vyvíjať ako skutočná veda, ľudia sa začali viac zaujímať o teórie, ktorými by sa dal vysvetliť proces neutralizácie a objavovali sa prvé teórie kyselín a báz. Jednou z prvých teórií, ktorá našla skutočné uplatnenie bola Brønstedtova teória a s najväčšou pravdepodobnosťou ste sa s ňou už stretli v škole – pretože je ľahko pochopiteľná a dodnes aktuálna. Úlohy aktuálneho kola budú venované práve tejto skvelej teórii.

Úloha 1

Kľúčovým pojmom v Brønstedtovej teórii je konjugovaná kyselina/báza. Aby ste sa rozcvičili, napíšte rovnicu disociácie kyseliny trihydrogénfosforečnej postupne do všetkých stupňov a označte páry konjugovaných kyselín/báz.

Napíšte pre tieto častice konjugovanú kyselinu a pomenujte ju:

HS^- , HCO_3^- , NH_3 , NO_3^- , acetamid (túto časticu netreba pomenovať)

Napíšte pre tieto častice konjugovanú bázu a pomenujte ju:

HS^- , HCO_3^- , NH_3 , H_2SO_4 , acetylacetón (túto časticu netreba pomenovať)

Aby sme vedeli určiť, čo bude ako reagovať, bolo treba nejako zoradiť kyseliny a bázy podľa ich „sily“. Preto bola definovaná konštanta acidity K_a : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$. Všimnite si, ako sme z rovnice vynechali $[\text{H}_2\text{O}]$ – pretože takto je K_a definovaná. Na určenie sily báz by sa dala použiť konštanta bazicity K_b , ale v skutočnosti sa skôr stretnete s tým, že sa porovnávajú acidity konjugovaných kyselín K_{aH} . Platí, že čím sú konjugované kyseliny slabšie, tým je daná báza silnejšia (platí to aj naopak). A ako predpovedať, ktorá kyselina bude silnejšia? Po odštiepení protónu z kyseliny vzniká záporný náboj. Čím je výsledný anión delokalizovanejší (stabilizovanejší), tým menej sa bude snažiť naprotonizovať späť – a tým silnejšia je kyselina.

Úloha 2

Porovnajte silu nasledovných kyselín a vysvetlite prečo je to práve tak:

- k. chloristá, k. chlorečná, k. chlórna
- k. sírová, k. chlór sírová, k. amidosírová
- k. benzoová, k. *p*-nitrobenzoová, k. cyklohexánkarboxylová

Úloha 3

V reálnom živote však „silu“ kyseliny popisujeme častejšie podľa jej „žravosti“ – tj. jej deštrukčných schopností. Keď vylejeme na papier koncentrovanú H_2SO_4 sčerná. Keď sa polejeme s koncentrovanou HNO_3 , tak nám zožltne koža. Ak sa polejeme koncentrovanou HF a lekár nezasiahne dost' skoro, najskôr nám budú musieť odrezať prst! Vysvetlite tieto tri fenomény, ktoré však so skutočnou silou kyselín, nemajú nič spoločné.

Úloha 4

Vo vodnom prostredí sú nositeľom kyslosti/zásaditosti ióny H_3O^+ a OH^- , ktoré vznikajú autoprotolýzou vody. Voda ale nie je jediné rozpúšťadlo, čo autoprotolyzuje! Napíšte rovnicu autoprotolýzy amoniaku.

Úloha 5

V kvapalnom amoniaku sa kyseliny a zásady budú správať inak, než vo vode. Porovnajte silu kyseliny mravčej vo vode a v amoniaku. Porovnajte aj silu hydroxidu lítneho vo vode a v amoniaku.

Ak si neviete rady, zamyslite sa, ako stabilné budú ióny, ktoré vzniknú reakciou kyseliny/bázy v danom rozpúšťadle. Čím sú ióny stabilnejšie, tým je k nim aj viac posunutá rovnováha!

SENIORI

S1 – Všeobecná chémia

Úloha 1

Železo sa v prírode vyskytuje vo forme oxidov a solí, pričom vystupuje najčastejšie v oxidačnom stupni +II a +III. Pri analýze rúd sa väčšinou využíva rozpúšťanie rudy koncentrovanou kyselinou dusičnou, takže železo prejde do roztoku ako dusičnan železitý.

a) Uvedte stechiometrický a iónový zápis typickej zrážacej reakcie, ktorú možno použiť na dôkaz prítomnosti železitých iónov.

V minerálnych vodách sa železo vyskytuje najčastejšie ako síran železnatý.

b) Uvedte stechiometrický a iónový zápis aspoň dvoch zrážacích reakcií, ktoré možno použiť na dôkaz prítomnosti železnatých iónov.

Okrem zrážacích reakcií sa na dôkaz železa dajú využiť aj komplexotvorné reakcie.

c) Uvedte stechiometrický a iónový zápis aspoň dvoch komplexotvorných reakcií, ktoré možno použiť na dôkaz prítomnosti železitých iónov.

d) Uvedte stechiometrický a iónový zápis aspoň jednej komplexotvornej reakcie, ktorú možno použiť na dôkaz prítomnosti železnatých iónov.

Úloha 2

Na stanovenie hmotnostného zlomku železa v rude sme použili chelátometrickú analýzu. Na rozpustenie 1,6453 g rudy sme použili koncentrovanú kyselinu dusičnú. Keď sa ruda v kyseline úplne rozpustila, pripravili sme z reakčnej zmesi 500 cm³ zásobného roztoku.

Zo zásobného roztoku sme potom odpipetovali do titračnej banky na analýzu 25 cm³. Pomocou odmerného valca sme pridali 25 cm³ destilovanej vody a niekoľko kvapiek koncentrovaného peroxidu vodíka. Roztok mal oranžovú farbu.

Roztok sme titrovali najprv bez indikátora odmerným roztokom chelatónu III. Keď sýte oranžové sfarbenie zbledlo, pridali sme indikátor – cca 2 ml 2%-ného roztoku kyseliny sulfosalicylovej. Titrovaná zmes sa sfarbila na fialovočerveno. Potom sme roztok dotitrovali do špinavo žltého odtieňa.

Priemerná spotreba odmerného roztoku chelatónu III ($c = 0,0502 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) na tri paralelné analýzy bola 9,32 cm³.

Vypočítajte hmotnostný zlomok železa ($M = 55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) v rude.

S2 – Fyzikálna chémia

Štandardná tvorná Gibbsova energia pri 298 K pre N₂O₄(g) je 98,28 kJ/mol a NO₂(g) je 51,84 kJ/mol.

a) Vypočítajte štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu reakcie $2 \text{ NO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

b) Vypočítajte rovnovážnu konštantu K_p .

c) Aké je mólové percento NO₂ a N₂O₄ v rovnováhe pri tlaku 101325 Pa?

d) Pri akom tlaku je pomer NO₂ a N₂O₄ 1:1?

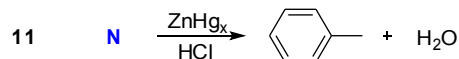
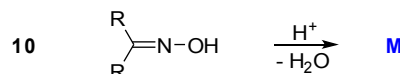
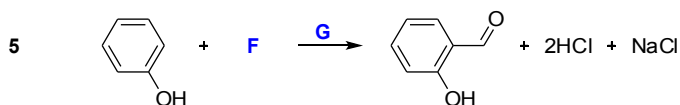
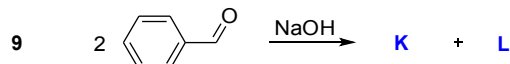
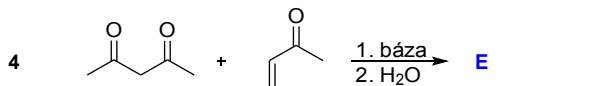
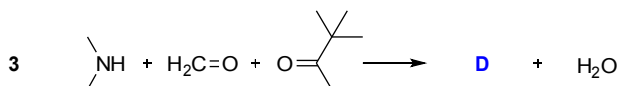
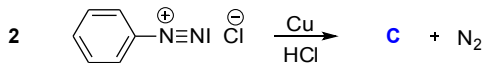
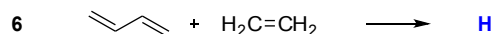
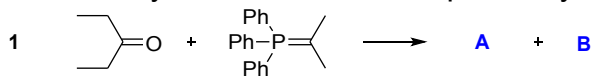
e) Predpokladajte, že štandardná tvorná Gibbsova energia nezávisí od teploty. Pri akej teplote bude pri tlaku 101 325 Pa pomer NO₂ a N₂O₄ 1:1?

f) Overte, či výsledky v bodoch d) a e) súhlasia s pravidlami o posune rovnováhy.

S3 – Organická chémia

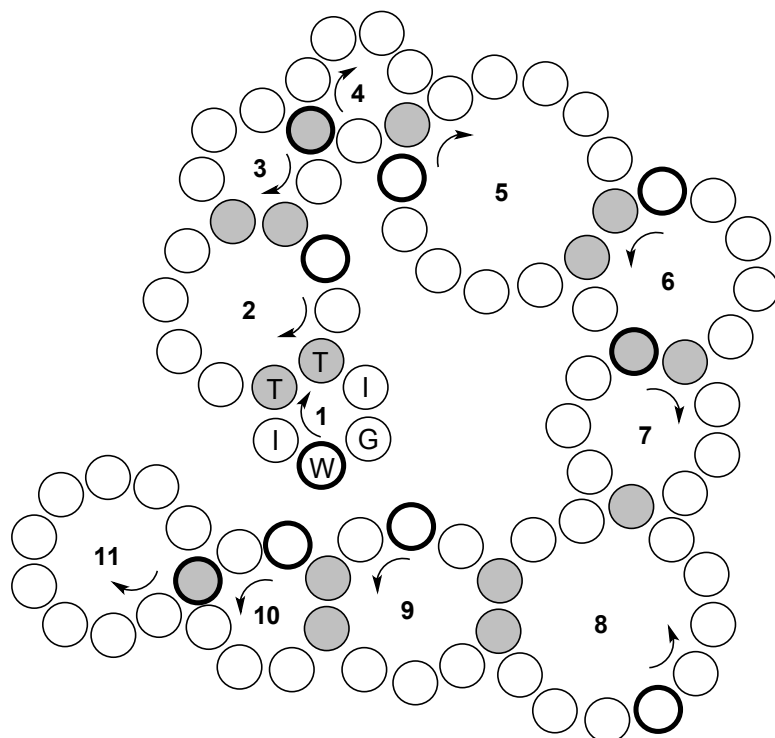
Úloha 1

Do reakčných schém 1 – 11 doplňte chýbajúce reaktanty, činidlá resp. produkty **A – N**.



Úloha 2

Špecifikom organickej chémie sú reakcie pomenované po ich objaviteľoch. Existujú tisíce takýchto menných reakcií. Aj reakcie z úlohy 1 patria do tejto skupiny. Napr. reakcia 1 sa nazýva Wittigova reakcia. Vašou úlohou je zistiť pomenovanie ostatných reakcií z úlohy 1 a priezviská ich objaviteľov zapísať do kruhov na obrázku.



Pomôcka: Začiatkové písmeno priezviska napíšete do zvýrazneného krúžku a pokračujte v smere šípky. Písmeno CH zapíšete ako 2 písmená C a H. Sivou farbou sú označené krúžky, ktoré sú spoločné pre dva kruhy.

Úloha 3

Nájdite tri ďalšie menné reakcie. Ku každej uveďte okrem mena jej objaviteľa aj reakčnú

schému.

S4 – Biochémia



Na začiatku 20. storočia nebolo práve bežné, aby sa ženy venovali vede. Ešte stále prevládala predsudok, že patria domov za sporák alebo maximálne do kancelárie ako sekretárky. Bolo však niekoľko žien, ktoré sa dokázali postaviť nepriazni osudu a urobiť veľké objavy. Všetci sme asi počuli o Márii Skłodowskej. Ale čo taká Maud Mentenová?

Michaelis-Mentenovej rovnica je jedna z prvých rovníc, s ktorými sa v biochémii stretáme. Ale o jej autorke toho väčšina ľudí veľa nevie. Podľa fotografie je vidieť, že to musela byť svojho času fešanda. Bola jednou z prvých Kanadčianiek, ktoré vyštudovali lekársky odbor. V spolupráci s nemeckým biochemikom Leonorom Michaelisom sa jej podarilo vysvetliť enzýmovú kinetiku. Neskôr vypracovala jednu histologickú metódu stanovenia fosfatázy, ktorá sa používa dodnes, či urobila prvú elektroforetickú separáciu vôbec! Ale nebola to žiadna suchárka – zúčastnila sa expedície do Arktídy, venovala sa horolezectvu, ale bola aj úspešná maliarka. Ešte po druhej svetovej vojne sa presťahovala do Oaklandu (kde pracovala na univerzite) na svojom starožitnom Fordi T. Nebola známa práve pre dokonalé vodičské schopnosti: „Brzda bola tuším v strede, alebo vpravo a plyn vľavo. Alebo je ten plyn v strede a brzda vľavo??“ Nebola si istá, tak stláčala radšej všetky pedále naraz. 😊

Úloha 1

Pochopenie kinetiky enzýmových reakcií umožnilo prelom v biochémii – odrazu ľudia pochopili, že existuje niekoľko mechanizmov inhibície.

- Bežná je kompetitívna inhibícia. Vedeli by ste uviesť nejaký príklad zo života, kde sa uplatní?
- Pri dizajne liekov je obvykle snaha vyvinúť nekompetitívny inhibítor daného enzýmu. Naopak medzi úspešnými liekmi mnoho kompetitívnych inhibítorov nenájdeme. Prečo je to tak?
- Ak sa do organizmu dostane ťažký kov, napríklad ortuťnaté ióny, reagujú vznikom kovalentnej väzby s AMK, ktoré majú voľné SH skupiny. Ako sa bude volať mechanizmus inhibície prakticky všetkých enzýmov pôsobením Hg^{2+} a prečo?

Úloha 2

$c(H_2O_2)/\mu mol$	$V(O_2)/ml$
1.5	2.1
2	2.5
3	3
4	3.3
8	4.2
16	4.5

Prvé kinetické pokusy boli uskutočnené na jednoduchých systémoch – napríklad kataláze, ktorá sa dá izolovať zo zemiakov. Tá katalyzuje premenu peroxidu vodíka na vodu a kyslík. Základnou vlastnosťou enzýmu je Michaelisova konštanta K_M .

V tabuľke sú uvedené parametre experimentov: koncentrácia peroxidu vodíka v roztoku s výluhom a objem kyslíka, ktorý sa uvoľnil pridaním vždy rovnakého množstva zemiakového výluhu

k peroxidu za prvú minútu reakcie. Aká je K_M katalázy vo výluhu?

Úloha 3

Ako by sa zmenila K_M , ak by sme do roztoku pridali nekompetitívny inhibítor katalázy?

Úloha 4

t/°C	V(O ₂)/ml
5	1.17
10	1.65
15	2.30
20	3.17
25	4.32
30	5.83
35	6.99
40	5.32
45	1.54
50	0.32

Urobili sme druhú sadu experimentov: zmiešali sme vždy rovnaké množstvo peroxidu a katalázy a sledovali sme, koľko kyslíka sa uvoľní za prvú minútu. Menili sme však teplotu termostatu, v ktorom bola banka s reakčnou zmesou ponorená. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke. Viete zistiť aktivačnú energiu tejto katalyzovanej reakcie? Čo sa asi dialo pri teplotách nad 35°C?

Pozn.: Plynová byreta, ktorou meriame množstvo uvoľneného kyslíka, je mimo termostat a plyn v nej má vždy rovnakú (laboratórnu) teplotu a tlak.

Korešpondenčný seminár z chémie 2011/2012

Úlohy 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.korsemsk>

