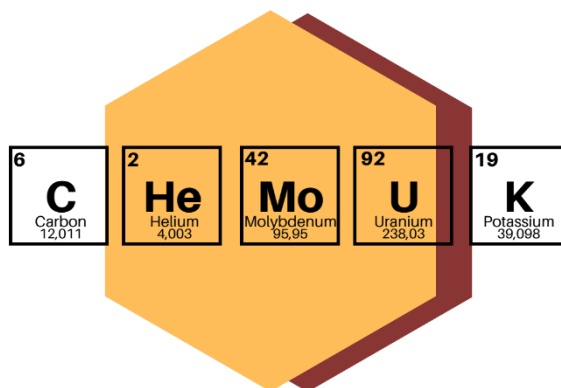


# Korešpondenčný seminár z chémie pre stredné školy



**2019/2020**

**2. kolo**



## Problém 1

## K Nobelovej cene za chémiu 2019

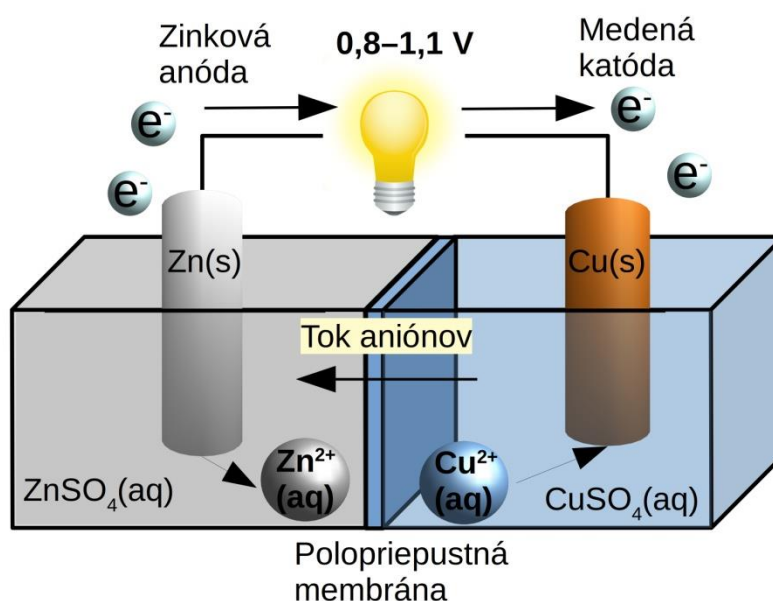
Táňa Sebechlebská ([tana.sebechlebska@uniba.sk](mailto:tana.sebechlebska@uniba.sk))

Kráľovská švédská akadémia vied tento rok udelila Nobelovu cenu za chémiu Johnovi B. Goodenoughovi, M. Stanleyovi Whittinghamovi a Akiraovi Yoshinovi za vývoj lítium-iónových batérií. Objavu predchádzal samotný objav baterky – galvanického článku. Ten prvýkrát zostavil A. Volta, ale je pomenovaný podľa L. Galvaniho, ktorý koncom 18. storočia pozoroval zášklby žabích stehienok, po tom, ako sa ich dotkol dvomi rôznymi kovmi (zinkom a meďou). Jav správne popísal až A. Volta, keď zistil, že systémom (žabou) prechádza elektrický prúd.

### Princíp galvanického článku – bateriek

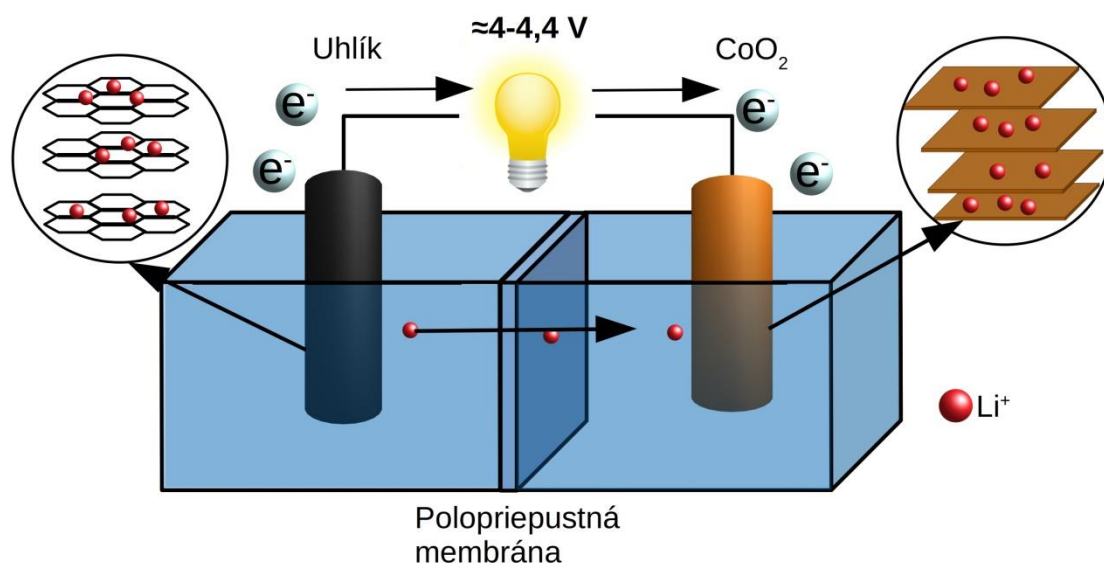
Baterky fungujú na jednoduchom princípe, pri ktorom dochádza k premene chemickej energie na energiu elektrickú. Elektrický prúd prechádza systémom vtedy, keď je v ňom isté elektrické napätie. To je možné vyvolať tak, že do vodného roztoku soli – elektrolytu, ponoríme dva rôzne kovy. Tieto kovy majú v danom elektrolyte rôzny elektrický potenciál, ktorý je daný Nernstovou rovnicou. Rozdiel potenciálov elektród sa rovná elektrickému napätiu. Príklad jednoduchého galvanického článku je zobrazený na obr. 1. Kovový zinok slúži ako anóda, pričom sa zinok (neušľachtilý kov, má záporný oxidačno-redukčno potenciál) oxiduje a  $\text{Zn}^{2+}$  ióny prechádzajú do roztoku. Elektróny, ktoré zostávajú na anóde potom tečú smerom k medenej katóde (Cu je ušľachtilý kov s kladným oxidačno-redukčným potenciálom), kde sa využijú na reduciu  $\text{Cu}^{2+}$  iónov z roztoku. Vzniká kovová meď. Medená katóda sa zväčšuje, zatiaľ čo zinková anóda sa zmenšuje.

Hodnoty štandardného elektródového potenciálu sú zoradené v tzv. elektrochemickom rade napätia kovov, ktorý zostavil v druhej polovici 19. storočia ruský vedec N. N. Beketov. Najväčšie napätie vytvárajú kovy s najväčším rozdielom elektrochemických potenciálov, teda kovy na opačnej strane tejto série, lítium a zlato.



Obr. 1. Galvanický článok.

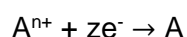
Už v roku 1913 Gilbert N. Lewis využil lítium v elektrochémií, ale možnosť využiť ho v batériách sa ukázala až v 60. a 70. rokoch 20. storočia. Potenciál kovového lítia v kombinácii s iným ušľachtilým kovom dokáže vytvoriť potenciálový rozdiel okolo 4 V. Navyše sa jedná o najľahší kovový prvok s hustotou 0,53 g/cm<sup>3</sup>. Preto sú batérie vyrobené z lítia veľmi ľahké. Lítium sa ale zároveň veľmi dobre oxiduje, s vodou reaguje prudko a produkuje plynný vodík. Preto riešenie smerovalo k tomu, aby v batériách nebolo kovové lítium, ale len jeho katióny (Obr. 2). Tie sú interkalované medzi vrstvami uhlíka na jednej elektróde a medzi vrstvami CoO<sub>2</sub> na druhej elektróde. Pri vybijaní batérie Li<sup>+</sup> ióny difundujú z uhlíkových vrstiev elektrolytom medzi vrstvy CoO<sub>2</sub>. Elektróny pochádzajúce z uhlíka prechádzajú systémom a vytvárajú elektrický prúd. Pri nabíjaní Li<sup>+</sup> ióny difundujú opačným smerom. K vývoju takýchto bateriek prispeli tohtoroční nobelisti.



Obr. 2. Lítium-iónová batéria.

## Elektrolýza a Faradayov zákon elektrolýzy

Galvanický článok premieňa chemickú energiu na elektrickú. Samozrejme, proces môže prebiehať aj naopak a elektrickú energiu môžeme premeniť na chemickú, teda na usmernenie chemickej reakcie, elektrosyntézu, elektrolýzu. Všeobecná reakcia redukcie látky A je daná nasledovne:



Hmotnosť vylúčenej látky  $m$  závisí od celkového prejdeného/spotrebovaného náboja  $Q$ . Zákon objavil Faraday ešte v roku 1832 a nazýva sa Faradayov zákon elektrolýzy:

$$m = \frac{QM}{zF}$$

kde  $M$  je molárna hmotnosť látky,  $z$  je počet vymieňaných elektrónov a  $F$  je Faradayova konštanta udávajúca náboj 1 molu elektrónov.

### Úloha 1

Kapacita baterky udáva, koľko náboja je možné využiť na elektrickú energiu z plne nabitej baterky po úplne vybitie. Bežná baterka v mobile má využiteľnú kapacitu cca 3000 mAh. Tá je daná počtom interkalovaných iónov  $\text{Li}^+$  vo vrstevnatej štruktúre  $\text{CoO}_2$ . Sumárny vzorec vzniknutej štruktúry je  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , kde  $x$  je hodnota medzi 0-1. Aby bolo možné batériu znova nabiť, hodnota  $x$  je menšia ako 0,5 pre vybitú batériu. Na druhej strane pri nabíjaní sa hodnota  $x$  znižuje, pretože  $\text{Li}^+$  ióny difundujú k uhlíkovej elektróde. To spôsobuje zmenu kryštalickej štruktúry  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Ak by v štruktúre nezostali žiadne  $\text{Li}^+$  ióny ( $x=0$ ), vznikla by nestabilná štruktúra  $\text{CoO}_2$ , čo by viedlo k nevratnému poškodeniu batérie. Preto je teoretická kapacita batérie dvakrát vyššia ako tá využiteľná.

- A) Aká je teoretická kapacita batérie? Hodnotu uveďte v mAh aj v coulomboch.
- B) Z kapacity batérie vypočítajte počet molov  $\text{Li}^+$  iónov v mobilnej batérii.
- C) Vypočítajte hmotnosť  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  v danej mobilnej batérii, ak  $x=0,5$ .
- D) Batéria váži 82 g. Koľko % z celkovej hmotnosti batérie tvorí  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ?

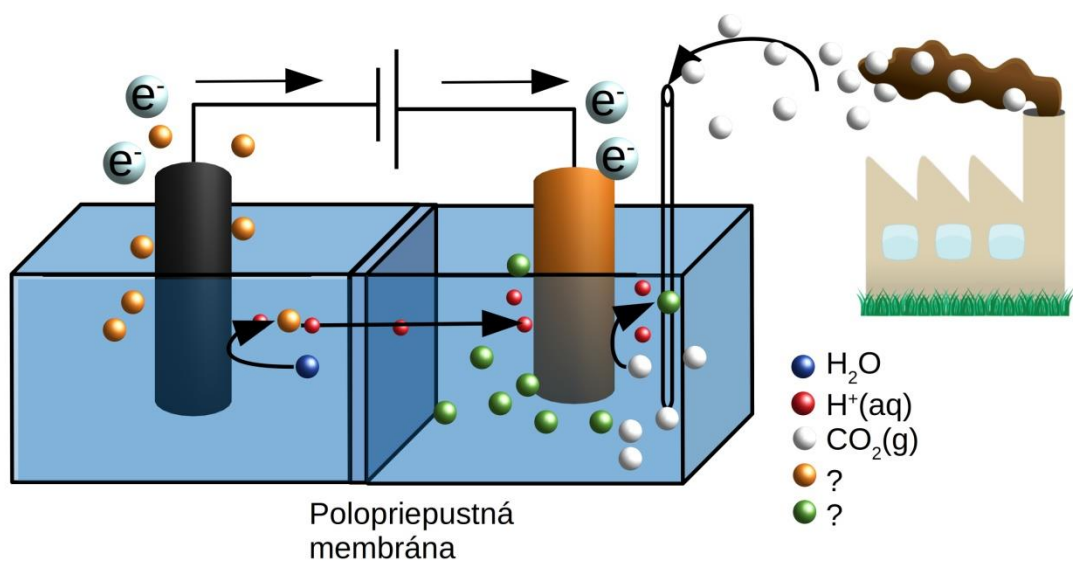
### Úloha 2

Toyota Mirai je jedným z áut jazdiacich na vodík. V nádrži dokáže uchovať až 5 kg vodíka pod vysokým tlakom. V palivovom článku potom za prítomnosti vzdušného kyslíka vzniká voda. Systémom prúdi elektrický prúd a elektrický motor premieňa získanú energiu na pohyb auta.

- A) Napíšte polreakcie, ktoré sa uskutočňujú na jednotlivých elektródach a aj sumárnu rovnicu reakcie.
- B) Vypočítajte množstvo náboja, ktoré možno získať, ak je nádrž auta plná.
- C) Predpokladajte, že ak sa vozidlo pohybuje konštantnou rýchlosťou 50 km/h, systémom tečie prúd 13,3 kA. Vypočítajte vzdialenosť, ktorú auto prejde s plnou nádržou.

### Úloha 3

Súčasný výskum sa zameriava aj na také otázky, ako je využitie elektrolýzy na redukciu  $\text{CO}_2$  (obr. 3), z ktorého potom vznikajú užitočné produkty, ako napr. súčasti do palivových článkov. V tejto úlohe bude vašou úlohou identifikovať jeden z možných produktov redukcie  $\text{CO}_2$  v kyslom prostredí, ktoré sa tvorí elektrolýzou vody na druhej elektróde.



Obr. 3. Schéma redukcie  $\text{CO}_2$  z atmosféry.

A) Na akej elektróde (anóde/katóde, zápornej/kladnej) prebieha elektrolýza vody a na akej redukcia  $\text{CO}_2$ ?

B) Napíšte reakciu elektrolýzy vody na danej elektróde.

C) V ďalšom kroku je potrebné určiť, aká látka procesom redukcie  $\text{CO}_2$  vzniká. Pre jej určenie je potrebné vedieť:

- uhlík v  $\text{CO}_2$  sa redukuje na uhlík s oxidačným číslom 2.
- Množstvo vylúčenej látky na elektróde je určené Faradayovým zákonom elektrolýzy a teda množstvom preneseného náboja. V tabuľke sa nachádzajú namerané údaje hmotnosti vzniknutej látky. Na základe toho vypočítajte celkový spotrebovaný náboj ak systémom preteká konštantný prúd 2A. V programe excel alebo inom podobnom programe urobte graf závislosti množstva látky od prejdeného náboja. Závislosťou

preložte lineárnu trendovú čiaru a zobrazte jej rovnicu. Smernica tejto priamky je z Faradayovej rovnice rovná  $\frac{M}{zF}$ . Určite molárnu hmotnosť vznikajúcej zlúčeniny.

t/s	Q/C	m/g
60		0.029
120		0.057
180		0.086
240		0.114
300		0.143
360		0.172
420		0.200
480		0.229
540		0.258
600		0.286

D) Na základe vypočítanej molárnej hmotnosti určite aká jednoduchá organická zlúčenina vzniká na elektróde pri redukcii CO<sub>2</sub> v kyslom prostredí.

E) Napíšte elektrochemickú reakciu redukcie CO<sub>2</sub> na elektróde.

F) Na základe polreakcií elektrolýzy vody a redukcie CO<sub>2</sub> (body B a E) napíšte sumárnu rovnicu reakcie.

## Literatúra

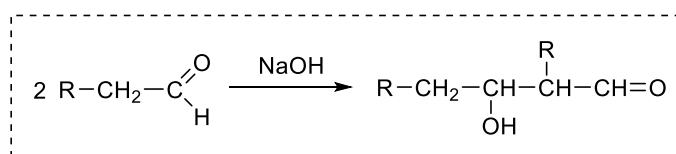
1. <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/popular-chemistryprize2019.pdf>
2. <https://vimeo.com/57046411>
3. <https://exceltown.com/sk/navody-sk/pokrocila-analyza-regresie-korelacia/linearna-regresia-v-exceli/>

## Problém 2

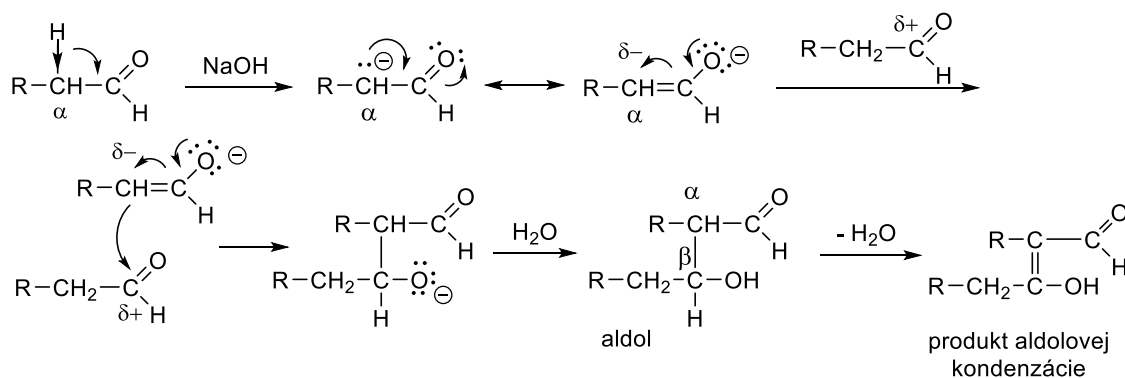
## Aldolová reakcia

Mária Mečiarová (maria.meciarova@uniba.sk)

Pri aldolovej reakcii vzniká nová väzba medzi karbonylovým uhlíkom jednej a  $\alpha$ -uhlíkom (uhlík vedľa karbonylovej skupiny) druhej molekuly karbonylovej zlúčeniny. Takto môžu reagovať aldehydy aj ketóny. Podmienkou je, aby aspoň jeden reaktant mal na  $\alpha$ -uhlíku jeden alebo viac atómov vodíka. Karbonylová skupina svojím -I-efektom zväčšuje polaritu väzby medzi  $\alpha$ -uhlíkom a vodíkom, čím sa zvýši jeho kyslosť. Vodík sa potom vhodnými bázami dá odštiepiť ako  $H^+$ . Po odtrhnutí kyslého vodíka nie je záporný náboj lokalizovaný len na  $\alpha$ -uhlíku, ale vytvorí sa enol-forma so záporným nábojom na kyslíku a na  $\alpha$ -uhlíku zostáva parciálny záporný náboj ( $\delta^-$ ). Reakciou s ďalšou molekulou karbonylovej zlúčeniny vzniká väzba medzi karbonylovým uhlíkom ( $\delta^+$ ) a  $\alpha$ -uhlíkom ( $\delta^-$ ). Produktom reakcie je karbonylová zlúčenina, ktorá má na  $\alpha$ -uhlíku naviazanú hydroxylovú skupinu. Takýto typ zlúčenín sa všeobecne nazýva aldol, od čoho pochádza názov reakcie. Aldolová reakcia môže pokračovať aj elimináciou vody, vtedy hovoríme o aldolovej kondenzácii. Produktmi sú  $\alpha,\beta$ -nenасыtené karbonylové zlúčeniny.



mechanizmus:



V prípade, ak reagujú rôzne karbonylové zlúčeniny (skrížená aldolová reakcia), môže spravidla vzniknúť viac produktov. Aldolová reakcia môže prebiehať aj intramolekulovo. Zlúčeniny, ktoré dávajú takúto reakciu musia mať dve karbonylové skupiny a kyslé vodíky na  $\alpha$ -uhlíku. Najlepšie prebiehajú vnútromolekulové reakcie, pri ktorých vznikajú 5- a 6-členné cyklické produkty.

Karbonylové zlúčeniny sa môžu vyskytovať vo forme izomérov, ktoré sa líšia polohou vodíka a násobnej väzby. Násobná väzba je buď medzi uhlíkom a kyslíkom (oxo-forma), pričom vedľa uhlíka je ďalší atóm s vodíkom, alebo je vodík na heteroatóme a násobná väzba je medzi karbonylovým uhlíkom a susedným atómom uhlíka (enol-forma). Takáto izoméria sa nazýva **tautoméria** izoméry sa volajú **tautoméry**. Presun vodíka je za normálnych





### Úloha 3

V bázickom prostredí dochádza medzi karbonylovými zlúčeninami a nitroalkánmi k Henryho reakcii, ktorá má podobný priebeh ako aldolové reakcie. Reakciou 4-metoxybenzaldehydu s 1-nitropropánom v prostredí NaOH vzniká zlúčenina **A** ( $C_{11}H_{13}NO_3$ ), ktorá reaguje v Dielsovej-Alderovej reakcii s cyklopentadiénom za vzniku zlúčeniny **B** ( $C_{16}H_{19}NO_3$ ). Zlúčenina **B** podlieha redukčnej ozonolyze (1.  $O_3$ , 2. Zn,  $H_2O$ ) a vzniká látka **C** ( $C_{16}H_{19}NO_5$ ). Redukciou **C** s  $LiAlH_4$  vzniká produkt **D** ( $C_{16}H_{25}NO_3$ ). Vyriešte štruktúru zlúčenín **A – D**.

### Problém 3

### Adenozíntrifosfát

*Peter Polčic (peter.polcic@uniba.sk)*

Adenozíntrifosfát (ATP) slúži v živých bunkách ako energetická molekula, ktorej hydrolýza na adenozíndifosfát (ADP) a zvyšok kyseliny fosforečnej poskytuje energiu, ktorá poháňa priebeh mnohých chemických reakcií. Väčšina ATP sa tvorí oxidatívnou fosforyláciou v mitochondriách (alebo v baktériách na plazmatickej membráne). Oxidatívnej fosforylácie sa zúčastňuje dýchací reťazec a ATPsyntáza, pričom dôležitú úlohu hrá membrána, v ktorej sú ukotvené.

#### Úloha 1

A) Ako ovplyvní tvorbu ATP ak bunky (alebo izolované mitochondrie) umiestnime do prostredia v ktorom sa nenachádza kyslík?

B) Keď dýchame, spotrebujeme kyslík a produkuje oxid uhličitý? V akých molekulách skončia atómy kyslíka, ktorý vdychujeme?

C) Z akých chemických látok je tvorený oxid uhličitý, ktorý vydychujeme?

#### Úloha 2

Syntézu ATP je možné inhibovať na troch rôznych úrovniach. Inhibíciou respiračného reťazca (napr. KCN), odpojovačom (napr. dinitrofenol) alebo inhibíciou ATPsyntázy (napr. oligomycín).

2.1. Ako ovplyvnia jednotlivé inhibítory respiráciu (rýchlosť spotreby kyslíka)?

a) KCN:

b) dinitrofenol:

c) oligomycín:

2.2. Ako ovplyvnia jednotlivé inhibítory elektrochemický gradient protónov na vnútornej membráne mitochondria?

a) KCN:

b) dinitrofenol:

c) oligomycín:

### **Úloha 3**

Pokúste sa navrhnúť vysvetliť mechanizmus, akým by dinitrofenol mohol respiráciu od fosforylácie odpojovať.

### **Úloha 4**

Ako by syntézu ATP ovplyvnilo, keby ste mitochondrie mechanicky rozrušili (poškodili ich membránu)?

## Problém 4

## Molekulová fluorescenčná spektrometria

*Katarína Kriegerová a Radoslav Halko (radoslav.halko @uniba.sk)*

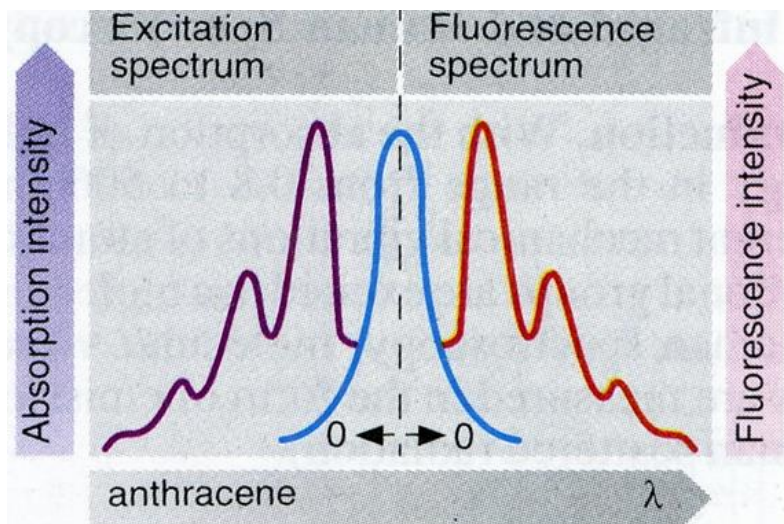
Molekulová fluorescenčná spektrometria patrí do skupiny molekulovej luminiscenčnej spektrometrie, ktorej spoločným princípom je meranie emisných spektier, získaných návratom excitovaných molekúl do základného stavu. Rozdelenie luminiscenčného žiarenia podľa povahy absorbovanej energie je nasledovné:



1. Fotoluminiscencia – látka absorbuje energiu vo forme svetelného žiarenia.
2. Chemiluminiscencia – energia je látke dodávaná chemickou energiou.
3. Bioluminiscencia – energia je látke dodávaná prostredníctvom biologických pochodov. Tento typ luminiscencie spôsobuje napríklad svetielkovanie niektorých druhov živočíchov, rastlín, atď.
4. Elektroluminiscencia – energia je látkam dodávaná pôsobením elektrického poľa.

Fotoluminiscenčné metódy ako fluorimetria a fosforimetria, založené na využití emisných spektier molekúl v ultrafialovej a viditeľnej (UV-VIS) oblasti spektra. Najväčší význam z hľadiska analytickej chémie majú v oblasti kvalitatívnej analýzy, kde sa využívajú na identifikáciu látok a na riešenie otázok štruktúry organických látok alebo v oblasti kvantitatívnej analýzy, kde sa využívajú na stanovenie koncentrácie fluoreskujúcich látok vo vzorkách.

Fluorescenčný proces je charakterizovaný dvoma druhmi spektra. Prvé, excitačné fluorescenčné spektrum je závislosť žiarivého toku fluorescencie od vlnovej dĺžky excitačného žiarenia pri konštantnej vlnovej dĺžke maxima emisie. Druhé, emisné fluorescenčné spektrum je závislosť žiarivého toku fluorescencie od vlnovej dĺžky emisného žiarenia pri konštantnej vlnovej dĺžke maxima excitácie. Tvar emisného spektra má zvyčajne zrkadlovo súmerný tvar k excitačnému spektru a je posunutý k vyšším vlnovým dĺžkam. Na nasledujúcom obrázku je znázornené excitačné a emisné fluorescenčné spektrum.



*Excitačné a emisné fluorescenčné spektrum*

Zdroj: G. Schwedt, *The Essential Guide to Analytical Chemistry*

### Úloha 1

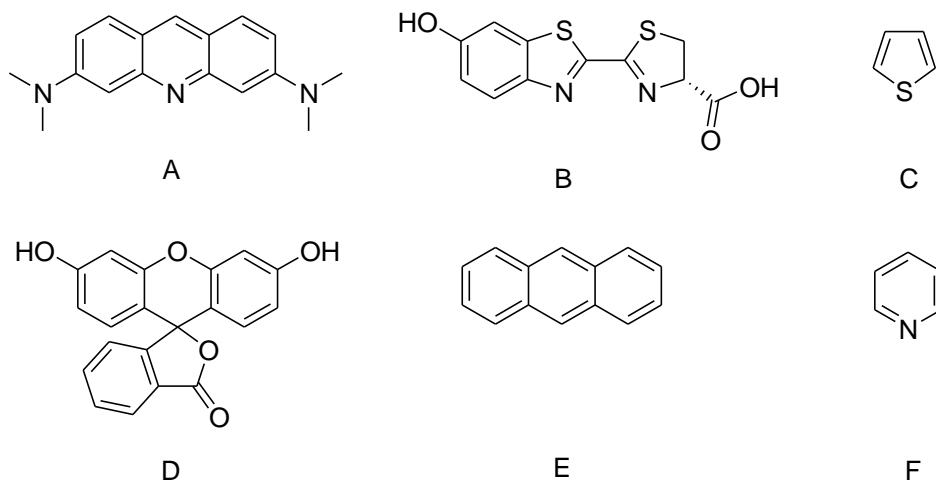
Vysvetlite pojem „fluorescencia“ a popíšte ako dochádza k jej vzniku.

### Úloha 2

Fluorescenčné vlastnosti sa pozorujú najmä u organických látok, ktoré majú rigidnú štruktúru molekuly, ako napríklad rovinné molekuly obsahujúce aromatické systémy, karbonylové mostíky, konjugované dvojité väzby a kondenzované heterocyklické zlúčeniny.

a) Na nasledujúcom obrázku sú štruktúry vybraných organických látok. Vyberte z týchto látok tie, ktoré vykazujú fluorescenčné vlastnosti.

b) Pomenujte jednotlivé organické látky uvedené na obrázku 3.



Obrázok 3: Štruktúry vybraných organických látok

### Úloha 3

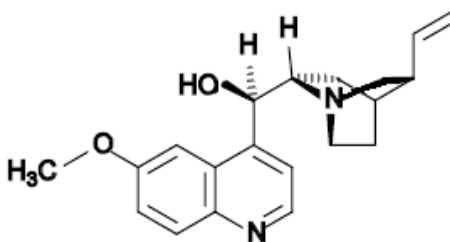
Niektoré substituenty v molekulách organických látok, ktoré fluoreskujú môžu ovplyvňovať emisiu fluorescenčného žiarenia. Elektrón-akceptorné skupiny zhasávajú fluorescenciu a elektrón-donorové skupiny ju naopak podporujú. Uvedte príklad aspoň troch takýchto elektrón-akceptorných a elektrón-donorových substituentov, ktoré napomáhajú alebo zabraňujú fluorescencii.

Elektrón-akceptorné skupiny:

Elektrón-donorové skupiny:

### Úloha 4

Chinín je organická zlúčenina, ktorá vykazuje fluorescenčné vlastnosti. Ide o horký, bezfarebný, amorfný práškový alebo kryštalický [alkaloid](#), pôvodne izolovaný z kôry [chinínovníka](#) *Cinchona succirubra*. Dlhú dobu bol jediným liekom proti [malárii](#) a v súčasnosti je tiež najdôležitejším [liečivom](#) proti tejto chorobe. Užíva sa tiež proti horúčkam. Dnes sa chinín využíva aj v potravinárstve, napríklad na prípravu chinínových nápojov (Tonic) ako chuťová a povzbudzujúca látka. Chinín nie je vhodný pre deti do 3 rokov. Maximálne prípustné množstvo chinínu v toniku je dané normou, obyčajne 75 mg/l.



Obrázok 4: Štruktúrny vzorec chinínu

a) V laboratóriu od vás potrebujú aby ste vo vzorke toniku stanovili obsah chinínu metódou molekulovej fluorescenčnej spektrometrie. K dispozícii máte vodný roztok kyseliny sírovej a vodu. V akom rozpúšťadle by ste pripravili roztoky štandardov chinínu? Vaše tvrdenie zdôvodnite.

b) **Aký objem vzorky toniku v  $\mu\text{l}$**  potrebujete odpipetovať na prípravu roztoku vzorky na analýzu o **objeme 50 ml**, ak je na etikete fľaše toniku uvedený **obsah chinínu 10 mg/100 ml**? Roztok vzorky má byť koncentračne situovaný do stredu kalibračnej krivky. Kalibračný rozsah je **0 – 200  $\mu\text{g/l}$**  chinínu.

c) Z meraní kalibračných roztokov chinínu metódou molekulovej fluorescenčnej spektrometrie sme získali nasledovné hodnoty signálov:

Koncentrácia kalibračného roztoku [ $\mu\text{g/l}$ ]	Intenzita fluorescenčného toku $\phi$
0	0,0
40	22,6
80	45,5
120	65,1
160	87,8
200	102,3

Hodnoty signálov fluorescenčného toku **pre vzorku toniku boli: 27,8; 27,7 a 27,9**. Vzorka toniku bola pripravená pipetovaním **30  $\mu\text{l}$  toniku do 25 ml odmernej banky** a po rýsku bola doplnená vhodným rozpúšťadlom. **Aká je výsledná koncentrácia chinínu vo vzorke toniku v jednotkách mg/l?** Na výpočet použite metódu kalibračnej krivky. Pri výpočte nezabudnite zohľadniť faktor riedenia!