Časopis pre skvalitňovanie vyučovania chémie

1/2010

CHEMICKÉ ROZHĽADY

Z OBSAHU

- *Úlohy celoštátneho kola CHO v kategórii A a ich riešenie*
- *Úlohy celoštátneho kola CHO v kategórii EF a ich riešenie*
- *Nukleárna magnetická rezonančná spektroskopia a jej využitie*

IUVENTA
Bratislava
2010

CHEMICKÉ ROZHĽADY – 1. číslo

11. ročník – rok 2010

Časopis pre skvalitňovanie vyučovania chémie

Autori príspevkov:

A. Ďuricová, M. Gánovská, Ľ. Glosová, B. Horváth, Z. Jenisová, K. Jomová, S. Kedžuch, A. Kicková, E. Kulichová, B. Lakatoš, V. Mazíková, I. Ondrejkovičová, M. Putala, J. Reguli, M. Sališová, A. Sirota, R. Šebesta, P. Tarapčík, M. Valko

Recenzenti:

Z. Bučková, A. Ďuricová, Ľ. Glosová, S. Kedžuch, E. Klein, E. Kulichová, P. Magdolen, V. Milata, I. Ondrejkovičová, V. Polačková, P. Schwendt, A. Sirota, Ľ. Varečka

Šéfredaktor: Anton Sirota

Redakčná rada:

Ivan Hnát, Klaudia Jomová, Mária Linkešová, Milan Melicherčík, Miroslav Prokša, Jozef Tatiersky

Všetky príspevky boli recenzované.

Vydal: IUVENTA, Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2010
Tlač: Vydavateľstvo STU v Bratislave
Náklad: 300 výtlačkov
Evid. č. MK SR: EV 3402/09

Vydané s finančnou podporou Ministerstva školstva SR. Nepredajné.
Distribuuje IUVENTA a Slovenská komisia Chemickej olympiády.

ISSN 1335–8391

© Autori príspevkov

OBSAH

SÚŤAŽE V CHÉMII

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII A A ICH RIEŠENIA
CELOŠTÁTNE KOLO 4

Úlohy z anorganickej a analytickej chémie
(Anton Sirota) 4

Riešenie a hodnotenie úloh z anorganickej a analytickej chémie
(Anton Sirota) 7

Úlohy z fyzikálnej chémie
(Ján Reguli) 13

Riešenie a hodnotenie úloh z fyzikálnej chémie
(Ján Reguli) 17

Úlohy z organickej chémie
(Marta Sališová, Radovan Šebesta) 23

Riešenie a hodnotenie úloh z organickej chémie
(Marta Sališová, Radovan Šebesta) 26

Úlohy z biochémie
(Boris Lakatoš) 32

Riešenie a hodnotenie úloh z biochémie
(Boris Lakatoš) 35

Praktické úlohy z analytickej chémie
(Pavol Tarapčík) 37

Riešenie a hodnotenie úloh praktické úloh z analytickej chémie
(Pavol Tarapčík) 43

Praktické úlohy z organickej syntézy
(Martin Putala, Anna Kicková) 45

Riešenie a hodnotenie praktických úloh z organickej syntézy
(Martin Putala, Anna Kicková) 50

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII EF, ÚROVNI E A ICH RIEŠENIA

CELOŠTÁTNE KOLO 54

Úlohy z technologických výpočtov (I)
(Ľ. Glosová) 54

Riešenie a hodnotenie úloh z technologických výpočtov (I)
(Ľ. Glosová) 56

Úlohy zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (I)
(I. Ondrejkovičová) 59

Riešenie a hodnotenie úloh zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (I)
(I. Ondrejkovičová) 61

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII EF, ÚROVNI F A ICH RIEŠENIA

CELOŠTÁTNE KOLO 65

Úlohy z technologických výpočtov (II)
(A. Ďuricová) 65

Riešenie a hodnotenie úloh z technologických výpočtov (II)
(A. Ďuricová) 67

Úlohy zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (II)
(S. Kedžuch) 71

Riešenie a hodnotenie úloh zo všeobecnej a fyzikálnej chémie (II)
(S. Kedžuch) 73

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII EF, ÚROVNE E A F A ICH RIEŠENIA
CELOŠTÁTNE KOLO 76

Úlohy z analytickej chémie
(M. Gánovská) 76

Riešenie a hodnotenie úloh z analytickej chémie
(M. Gánovská) 80

Úloh z organickej chémie (II)
(V. Mazíková) 86

Riešenie a hodnotenie úloh z organickej chémie
(V. Mazíková) 88

Úlohy z chemickej praxe
(E. Kulichová) 90

Riešenie a hodnotenie úloh z chemickej praxe
(E. Kulichová) 94

PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE

Magnetická nukleárna magnetická (NMR) spektroskopia a jej využitie
(K. Jomová, Z. Jenisová, B. Horváth a M. Valko) 101

Adresy autorov a redakcie 117

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII A A ICH RIEŠENIA

Pre najvyššie ročníky gymnázií a iných typov stredných škôl

CELOŠTÁTNE KOLO

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Anton Sirota
Medzinárodné informačné centrum MCHO, IUVENTA, Bratislava

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia: 80 minút

Úloha 1 (1,2 b)

Zmiešame presne 100 cm^3 96 % kyseliny sírovej a 100 cm^3 vody (zriedenie v objemovom pomere 1 : 1). Ak pri tom dochádza k objemovej kontrakcii, vyjadrite ju v %. Hustoty roztokov kyseliny sírovej sú v priloženej tabuľke.

Úloha 2 (8,4 b)

Reakciou 51,5 cm^3 50,0 % roztoku uhličitanu draselného, K_2CO_3, (ρ = 1,54 g cm^{-3}) s ekvivalentným množstvom kyseliny chlorovodíkovej treba pripraviť roztok KCl nasýtený pri teplote 50 °C bez toho, aby sa do roztoku pridávala alebo sa z neho odparovala voda. Predpokladá sa pritom, že experiment je usporiadaný tak, aby voda zo sústavy neunikala.

2.1 Vypočítajte, aký musí byť objem roztoku kyseliny chlorovodíkovej a hmotnostný zlomok HCl v roztoku, aby po reakcii a vypudení oxidu uhličitého z roztoku vznikol vyžadovaný nasýtený roztok KCl.

2.2 Na akú teplotu treba zohriať nasýtený roztok KCl pri 50 ℃, aby sa v ňom rozpustil prídavok 5,00 g tuhého KCl a vznikol opäť nasýtený roztok.

2.3 Čo sa stane, ak sa do nasýteného roztoku KCl bude zavádzať plynný chlorovodík. Vaše tvrdenie zdôvodnite.

Tabuľka 1. Rozpustnosť KCl pri rôznych teplotách

Teplota (℃)	16	37	56	76
g KCl v 100 g vody	33,8	39,5	49,6	50,2

Pomôcky:

- milimetrový papier,
- oxeroxovaná strana z tabuliek (hustota roztoku H_2SO_4 v závislosti od jej koncentrácie),
- tabuľka MPSP s hodnotami atómových hmotností prvkov.

Úloha 3 (8,4 b)

Dichróman didraselný oxiduje v kyslom prostredí jodid draselný na jód. Túto redoxnú reakciu možno využiť na vytvorenie galvanického článku nasledovným spôsobom:

Do jednej kadičky odmeriame 150,0 cm^3 roztoku KI, do druhej kadičky odmeriame 75,0 cm^3 roztoku $K_2Cr_2O_7$ a 75,0 cm^3 20 % kyseliny sírovej. Koncentrácia roztokov KI, resp. $K_2Cr_2O_7$ bola 0,100 mol dm^{-3}. Kadičky spojíme kvapalinovým mostíkom, do každého z roztokov vložíme platinovú elektródu a elektródy spojíme cez ampérmeter medeným vodičom. Obvodom začne pretekať prúd s intenzitou 2,00 mA. Presne po 300 minútach obvod prerušíme.

3.1 Napíšte iónové rovnice pre reakcie, ktoré prebiehajú v jednom a druhom elektródovom priestore.

3.2 Napíšte rovnicu v iónovom tvare pre sumárnu redoxnú reakciu.

3.3 Uveďte, ktorá elektróda je záporná a ktorá je kladná.

3.4 Uveďte, ktorým smerom sa pohybujú elektróny v elektrickom vodiči (vo vonkajšom obvode) od jednej elektródy k druhej.

3.5 Vypočítajte hmotnosť jódu I_2 a iónov Cr^{3+}, ktoré vzniknú za daný čas v jednom a v druhom elektródovom priestore.

Nakoniec sa z roztoku v prvej kadičke vybrala elektróda, dôkladne sa opláchla vodou a roztok sa kvantitatívne preniesol do 200 cm^3 odmernej banky a doplnil vodou po značku. Z nej sa na jodometrickú titráciu odobralo vždy 50,0 cm^3. Titrovalo sa roztokom tiosíranu sodného s koncentráciou 0,0100 mol dm^{-3}. Priemerná spotreba pri troch paralelných titráciách bola 8,90 cm^3.

3.6 Výsledok získaný na základe titrácie porovnajte s výpočtom na základe Faradayových zákonov a vysvetlite prípadné rozdiely.

Roztok z druhej kadičky sa analogicky kvantitatívne preniesol do druhej 200 cm^3 odmernej banky a doplnil vodou po značku. Z neho sa odmerným valcom odmeralo 50 cm^3 a k roztoku sa pridával zriedený roztok hydroxidu draselného. Roztok sa postupne sfarboval do žlta a mierne sa zakalil.

3.7 Viete zmenu sfarbenia a kalenie roztoku vysvetliť pomocou chemických reakcií?

Potom sa z druhej odmernej banky odpipetovalo 20,00 cm^3 roztoku do titračnej banky, pridal sa v nadbytku roztok jodidu draselného a vylúčený jód sa titroval odmerným roztokom tiosíranu sodného s koncentráciou 0,200 mol dm^{-3}.

3.8 Za predpokladu, že sme postupovali pri celom postupe presne, vypočítajte spotrebu roztoku tiosíranu sodného, ktorú možno očakávať, ak vezmeme do úvahy aj výsledok z úlohy 3.6.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Anton Sirota
Medzinárodné informačné centrum MCHO, IUVENTA, Bratislava

Maximálne 18 bodov (b), resp. 75 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
body b = pomocné body pb × 0,240

Nasledujú autorské riešenia súťažných úloh. Samozrejme, že treba akceptovať každé iné a správne riešenie a ohodnotiť ho príslušným počtom bodov.

Riešenie úlohy 1 (5 pb)

1.1

100 cm^3 vody = 100 g vody

100 cm^3 96,0 % H_2SO_4 = 100 cm^3 × 1,8355 g cm^{-3} = 183,55 g

1 pb 100 cm^3 96 % H_2SO_4 obsahuje 183,55 g × 0,960 = 176,21 g H_2SO_4

Hmotnosť výsledného roztoku po zmiešaní = 283,55 g

Hmotnostný zlomok H_2SO_4 vo výslednom roztoku je

1 pb $w(H_2SO_4) = \frac{176{,}21\,\text{g}}{283{,}55\,\text{g}} = 0{,}621$

Hustota výsledného roztoku (získaná z tabuliek interpoláciou):

1 pb $\rho'(H_2SO_4)$ = 1,5215 g cm^{-3}

Objem výsledného roztoku:

1 pb $V'(H_2SO_4) = \frac{m'(H_2SO_4)}{\rho'(H_2SO_4)} = \frac{283{,}55\,\text{g}}{1{,}5215\,\text{g cm}^{-3}} = 186{,}36\,\text{cm}^3$

Objemová kontrakcia:

200,00 – 186,36 = 13,64 cm^3,

1 pb čo predstavuje 6,82 % z 200 cm^3.

Riešenie úlohy 2 (35 pb)

2.1

Poznámka:

V celom riešení sa veličiny s čiarkou (*m'*, *V'*) budú vzťahovať na roztoky.

1 pb $K_2CO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ KCl + CO_2 + H_2O$ (1)

2 pb
$$n(K_2CO_3) = \frac{m(K_2CO_3)}{M(K_2CO_3)} = \frac{V'(K_2CO_3) \times \rho'(K_2CO_3) \times w(K_2CO_3)}{M(K_2CO_3)} =$$
$$= \frac{51{,}5\ cm^3 \times 1{,}54\ g\ cm^{-3} \times 0{,}500}{138{,}2\ g\ mol^{-1}} = 0{,}287\ mol$$

Hmotnostný zlomok HCl:

1 pb
$$w(HCl) = \frac{m(HCl)}{m'(HCl)} \quad (a)$$

Výpočet hmotnosti zreagovaného HCl:

1 pb $m(HCl) = n\ M = 0{,}574\ mol \times 36{,}5\ g\ mol^{-1} = 20{,}95\ g$

Hmotnosť roztoku HCl vypočítame z rovnice hmotnostnej bilancie pre reakciu (1):

$m'(K_2CO_3) + m'(HCl) = m'(KCl) + m(CO_2)$

Z toho:

2 pb $m'(HCl) = m'(KCl) + m(CO_2) - m'(K_2CO_3)$ (b)

Výpočet hmotnosti nasýteného roztoku *m'*(KCl):

3 pb Z vyneseného grafu možno odčítať hodnotu rozpustnosti:

1 pb Pri 50 °C: 46,0 g KCl v 100 g vody, t. j. *w*(KCl) = 0,315

1 pb $$m'(\mathrm{KCl}) = \frac{2\,\xi \times M(\mathrm{KCl})}{w(\mathrm{KCl})} = \frac{2 \times 0{,}287\ \mathrm{mol} \times 74{,}551\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}{0{,}315} = 135{,}8\ \mathrm{g}$$

1 pb $$m'(\mathrm{CO_2}) = \xi \times M(\mathrm{CO_2}) = 0{,}287\ \mathrm{mol} \times 44{,}01\ \mathrm{g\,mol^{-1}} = 12{,}63\ \mathrm{g}$$

1 pb $$m'(\mathrm{K_2CO_3}) = V'(\mathrm{K_2CO_3}) \times \rho'(\mathrm{K_2CO_3}) = 51{,}5\ \mathrm{g} \times 1{,}54\ \mathrm{g\,cm^{-3}} = 79{,}31\ \mathrm{g}$$

Dosadením hodnôt do (b):

2 pb m'(HCl) = (135,8 + 12.63 – 79,31) g = 69,1 g

Dosadením hodnôt do (a):

2 pb $$w(\mathrm{HCl}) = \frac{20{,}95\ \mathrm{g}}{69{,}1\ \mathrm{g}} = 0{,}303$$

Z tabuliek pre hustotu vyplýva:

30,0 % HCl ρ' = 1,1492 g cm^{-3}

32,0 % HCl ρ' = 1,1594 g cm^{-3}

Interpoláciou:

3 pb 30,3 % HCl ρ' = 1,1507 g cm^{-3}

2 pb $$V'(\mathrm{HCl}) = \frac{m'(\mathrm{HCl})}{\rho'(\mathrm{HCl})} = \frac{69{,}1\ \mathrm{g}}{1{,}1507\ \mathrm{g\,cm^{-3}}} = 60{,}1\ \mathrm{cm^3}$$

Záver:

Treba použiť 60,1 cm^3 30,3 % kyseliny chlorovodíkovej.

2.2 Označme:

- hmotnosť nasýteného roztoku KCl pri 50 °C: m'_1 = 135,8 g
- hmotnosť pridaného KCl: m_2 = 5,00 g
- hmotnosť roztoku po pridaní KCl: m'_3 = 140,8 g
- hmotnostný zlomok KCl v nas. roztoku pri 50 °C: w_1 = 0,315
- hmotnostný zlomok KCl v tuhom KCl: w_2 = 1
- hmotnostný zlomok KCl v roztoku po pridaní KCl: w_3 = ?

3 pb *Za priradenie hmotností a hmotnostných zlomkov.*

Rovnica hmotnostnej bilancie:

$m'_1\, w_1 + m_2\, w_2 = m'_3\, w_3$

Po dosadení:

2 pb $135{,}8 \times 0{,}315 + 5{,}00 = 140{,}8 \times w_3$

1 pb $w_3 = 0{,}339$

Z toho vyplýva, že vznikne nasýtený roztok, ktorý obsahuje:

33,9 g KCl v 100 g roztoku, alebo 66,1 g vody.

t. j.

1 pb 51,3 g KCl v 100 g vody.

2 pb Z krivky rozpustnosti vyplýva, že tejto rozpustnosti odpovedá teplota 80,0 °C.

2.3

3 pb Zavádzaním plynného HCl do nasýteného roztoku KCl sa zväčší v roztoku koncentrácia chloridových iónov Cl^-, čo vzhľadom na rovnováhu v nasýtenom roztoku spôsobí vylúčenie tuhého KCl.

Riešenie úlohy 3 (35 pb)

3.1 $Cr_2O_7^{2-} + 14\, H^+ + 6\, e^- \rightarrow 2\, Cr^{3+} + 7\, H_2O$

2 pb $2\, I^- - 2\, e^- \rightarrow I_2$

2 pb **3.2** $Cr_2O_7^{2-} + 6\, I^- + 14\, H^+ \rightarrow 2\, Cr^{3+} + 3\, I_2 + 7\, H_2O$

3.3 Záporná elektróda: ponorená do roztoku I_2/I^-

2 pb Kladná elektróda: ponorená do roztoku $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

1 pb **3.4** Elektróny prechádzajú od zápornej elektródy ku kladnej.

1 pb **3.5** $Q = 2{,}00 \,.\, 10^{-3}\ A \times 1{,}80 \,.\, 10^{4}\ s = 36{,}0\ C$

2 pb $$m(I_2) = \frac{M(I_2) \times Q}{v \times F} = \frac{253{,}809\ g\ mol^{-1} \times 36{,}0\ C}{2 \times 96485\ C\ mol^{-1}} = 4{,}73 \,.\, 10^{-2}\ g$$

2 pb $$m(Cr^{3+}) = \frac{M(Cr^{3+}) \times Q}{v \times F} = \frac{51{,}996\ \text{g mol}^{-1} \times 36{,}0\ \text{C}}{3 \times 96485\ \text{C mol}^{-1}} = 6{,}47\ .\ 10^{-3}\ \text{g}$$

1 pb **3.6** $I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6$

$n(Na_2S_2O_3) = c(Na_2S_2O_3) \times V'(Na_2S_2O_3) =$

$= 0{,}0100\ \text{mol dm}^{-3} \times 0{,}00890\ \text{dm}^3 =$

1 pb $= 8{,}90\ .\ 10^{-5}$ mol

1 pb $n(I_2) = 4{,}45\ .10^{-5}$ mol v 50 cm^3 roztoku

$n(I_2) = 1{,}78\ .10^{-4}$ mol v 200 cm^3 roztoku, resp. v 150 cm^3 východiskového roztoku

1 pb $m(I_2) = 1{,}78\ .10^{-4}\ \text{mol} \times 253{,}809\ \text{g mol}^{-1} = 4{,}59\ .\ 10^{-2}$ g

Zistila sa menšia hmotnosť jódu v porovnaní s vypočítanou, čo je dôsledok toho, že prúdový výťažok je menší ako 100 %.

2 pb Prúdový výťažok = $\frac{4{,}59\ .\ 10^{-2}\ \text{g}}{4{,}73\ .\ 10^{-2}\ \text{g}} \times 100 = 97{,}0\ \%$

3.7 Zmena sfarbenia je dôsledok toho, že v zásaditom prostredí sa oranžový dichróman mení na žltý chróman:

2 pb $Cr_2O_7^{2-} + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Roztok sa zakalí v dôsledku toho, že vzniknuté chromité katióny sa zrážajú hydroxidovými aniónmi:

2 pb $Cr^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Cr(OH)_3$

3.8 Látkové množstvo $Cr_2O_7^{2-}$ na začiatku:

1 pb $n(Cr_2O_7^{2-}) = 0{,}100\ \text{mol dm}^{-3} \times 0{,}0750\ \text{dm}^3 = 7{,}50\ .\ 10^{-3}$ mol

1 pb V bode 3.5 sme vypočítali, že vznikne $6{,}47\ .\ 10^{-3}$ g Cr^{3+}.

Ak vezmeme do úvahy aj prúdový výťažok, vznikne v skutočnosti:

1 pb $m(Cr^{3+}) = 6{,}47\ .\ 10^{-3}\ \text{g} \times 0{,}970 = 6{,}28\ .\ 10^{-3}$ g resp.

1 pb $n(Cr^{3+}) = 1{,}21 \cdot 10^{-4}$ mol,

V druhej kadičke muselo teda ubudnúť podľa rovnice v 3.2:

1 pb $n(Cr_2O_7^{2-}) = 6{,}05 \cdot 10^{-5}$ mol

V druhej kadičke teda zostane:

2 pb $n(Cr_2O_7^{2-}) = 7{,}50 \cdot 10^{-3}$ mol – $6{,}05 \cdot 10^{-5}$ mol = $7{,}44 \cdot 10^{-3}$ mol

Po zriedení na 200 cm^3 a odpipetovaní 20,0 cm^3:

2 pb $n(Cr_2O_7^{2-}) = 7{,}44 \cdot 10^{-4}$ mol

Podľa rovnice v 3.3:

1 pb $n(I_2) = 3 \times 7{,}44 \cdot 10^{-4}$ mol = $2{,}232 \cdot 10^{-3}$ mol

To zodpovedá:

1 pb $n(Na_2S_2O_3) = 4{,}464 \cdot 10^{-3}$ mol

Očakávaná spotreba roztoku tiosíranu sodného je:

2 pb

$$V'(Na_2S_2O_3) = \frac{n(Na_2S_2O_3)}{c(Na_2S_2O_3)} = \frac{4{,}464 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}200\ \text{mol dm}^{-3}} =$$

$$= 0{,}0223\ \text{dm}^3, \text{resp. } 22{,}3\ \text{cm}^3$$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Ján Reguli
Katedra chémie PdF TU, Trnava

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: 80 minút

Úloha 1 (4 b)

Ak do nádoby s vodou ponoríme sklenenú kapiláru, voda v nej vystúpi vyššie. Ak ponoríme sklenenú kapiláru do ortuti alebo do vody ponoríme teflónovú kapiláru, kvapalina v kapiláre poklesne (oproti okolitej hladine).

1.1 Od čoho závisí, ktorým smerom „sa pohne“ hladina kvapaliny v kapiláre?

Voda v kapiláre s polomerom 0,2 mm vystúpila pri 20 °C do výšky 7,5 cm nad okolitú hladinu.

1.2 Ako sa zmení výsledok pokusu, ak použijeme kapiláru s dvojnásobným priemerom?

1.3 Ako by sa zmenil výsledok pokusu s pôvodnou kapilárou, keby pokus vykonali na Mesiaci, kde je gravitačné zrýchlenie asi 6-krát menšie ako na Zemi?

Štvorcový rámček s jednou pohyblivou stranou sme ponorili do mydlovej vody. Na rámček sme zavesili maličké závažie, ktoré kompenzuje snahu blanky zmenšiť svoj povrch.

1.4 Aké je povrchové napätie mydlovej vody, ak hmotnosť závažia aj so spodnou stranou rámčeka dlhou 5 cm je 0,40 g?
Pre jednoduchosť vo výpočte rátajte s g = 10 m s^{-2}.
Mydlová voda má povrchové napätie určite menšie ako čistá voda. Ak Vám nevyšla menšia hodnota, viete, kde ste sa pomýlili?

Úloha 2 (4 b)

Poznáme nasledovné štandardné reakčné entalpie pri teplote 298 K (indexom „f“ označujeme tvornú, „c“ spaľovaciu, „vap“ výparnú entalpiu):

$\Delta_f H^\theta(H_2O,l) = \Delta_c H^\theta(H_2,g) = -285{,}84\ \text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta_{vap} H^\theta(H_2O) = +44{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta_c H^\theta(C,grafit) = \Delta_f H^\theta(CO_2,g) = -393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta_c H^\theta(CO,g) = -283{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\theta(CO,g) = -110{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta_c H^\theta(CH_4,g) = -890{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$

2.1 Vypočítajte hodnotu štandardnej reakčnej entalpie reakcie

$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ pri teplote 298 K.

2.2 Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu výroby „vodného plynu“ (zmesi oxidu uhoľnatého a vodíka z uhlia), ktorú opíšeme rovnicou

$H_2O(g) + C(grafit) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

Vodný plyn sa využíva ako palivo.

2.3 Vypočítajte štandardnú spaľovaciu entalpiu vodného plynu, t. j. štandardnú entalpiu reakcie

$CO(g) + H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

Vodný plyn môže reagovať aj tak, že vznikne metán:

$3\ H_2(g) + CO(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$

2.4 Vypočítajte štandardnú entalpiu pre túto reakciu.

Úloha 3 (5 b)

Rovnaké látkové množstvá plynov H_2 a I_2 sa zmiešali v prázdnej banke s objemom 4,00 dm^3. Banka bola so svojím obsahom udržiavaná 4 dni pri konštantnej teplote 527 ℃. Merania, realizované tretí a rovnako štvrtý deň ukázali, že sústava obsahovala 0,060 mol plynného H_2, 0,060 mol plynného I_2 a 0,240 mol plynného HI.

3.1 Vypočítajte, aká bola koncentrácia I_2 na začiatku pokusu.

Na piaty deň sa pridalo ďalších 0,020 mol plynného I_2 do banky opísanej na konci štvrtého dňa. Banka s obsahom bola udržiavaná pri konštantnej teplote 527 ℃ ďalších šesť dní. (Teda od začiatku experimentu prešlo celkom 10 dní.)

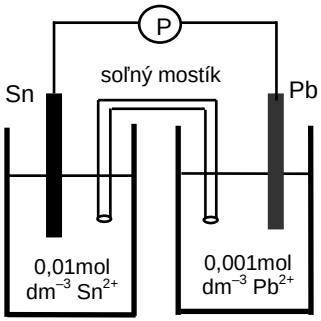
3.2 Vypočítajte koncentráciu jódu a vodíka v banke na konci desiateho dňa.

Úloha 4 (4 b)

4.1 Katódou v galvanickom článku na obrázku je

a) olovená elektróda

b) cínová elektróda



$E^{\theta}(Sn^{2+}/Sn) = -0{,}14$ V $\quad E^{\theta}(Pb^{2+}/Pb) = -0{,}13$ V

4.2 Zvolil som si príslušnú možnosť, pretože v galvanickom článku:

a) elektróda napravo je vždy katóda.

b) štandardný redukčný potenciál olovenej elektródy je menej negatívny než cínovej elektródy.

c) elektróda naľavo je vždy katóda.

d) elektródový potenciál cínovej elektródy je pozitívnejší než olovenej elektródy.

Vašu odpoveď zdôvodnite výpočtom.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Ján Reguli
Katedra chémie PdF TU, Trnava

Maximálne 17 bodov

Riešenie úlohy 1 (4 b)

1.1 Ak kvapalina zmáča povrch tuhej látky, potom uhol, ktorý zviera kvapalina s tuhou látkou, je ostrý a v kapiláre sa tak vytvorí dutý meniskus. Tlak pod dutým povrchom je však nižší, ako pod rovným povrchom, a preto kvapalina v takejto kapiláre vystúpi vyššie. Pod vypuklým povrchom je tlak vyšší, preto kvapalina nezmáčajúca steny v kapiláre poklesne.

1 b Polárne kvapaliny zmáčajú povrchy polárnych materiálov. Keďže medzi polárne kvapaliny patrí voda, tieto povrchy voláme hydrofilné. Hydrofóbne povrchy nepolárnych materiálov voda nezmáča. Ortuť nezmáča sklo najmä preto, že ortuť má veľmi vysoké povrchové napätie.

1.2 Ak použijeme kapiláru s dvojnásobným priemerom (t. j. aj s dvojnásobným polomerom), vzťah

$$\frac{2\,\gamma}{r} = h\,\rho\,g$$

si rozpíšeme pre dva polomery (a dve výšky) a dostaneme:

$$h_1 = \frac{2\,\gamma}{r_1\,\rho\,g}$$

1 b $$h_2 = \frac{2\,\gamma}{r_2\,\rho\,g}$$

Z toho: $h_2\,r_2 = h_1\,r_1$

$$h_2 = \frac{h_1\,r_1}{2\,r_1} = \frac{h_1}{2} = 7{,}5 / 2 = 3{,}75 \text{ cm}$$

1.3 Vo vzťahu $\frac{2\,\gamma}{r} = h\,\rho\,g$ máme teraz dve tiažové zrýchlenia

$$h_1 = \frac{2\,\gamma}{r\,\rho\,g_1}$$

1 b $$h_2 = \frac{2\,\gamma}{r\,\rho\,g_2}$$

Z toho:

$$\frac{h_1\,g_1}{g_2} = \frac{h_1\,6\,g_2}{g_2} = 6\,h_1 = 6 \times 7{,}5 = 45 \text{ cm}$$

1.4 Pohyblivú stranu rámčeka ťahá dohora povrchové napätie pôsobiace v dĺžke 2 *l*. (*l* je dĺžka pohyblivej strany rámčeka). Táto sila je v rovnováhe s tiažovou silou *m g* rámčeka so závažím:

$2\,\gamma\,l = m\,g$

0,5 b $$\gamma = \frac{m\,g}{2\,l} = \frac{0{,}0004\,.10}{2\,.\,0{,}05} = 0{,}040 \text{ N m}^{-1}$$

0,5 b Pri výpočte si treba uvedomiť, že blana má povrch z oboch strán (preto je dĺžka 2 *l*).

Riešenie úlohy 2 (4 b)

S termodynamickými rovnicami môžeme narábať ako s algebrickými, t. j. študovanú stechiometrickú rovnicu vyjadríme ako kombináciu stechiometrických rovníc uvedených v zadaní. Poznáme reakčné entalpie nasledovných reakcií:

$H_2(g) + ½\,O_2(g) = H_2O(l)$

$\Delta_f H^\theta(H_2O,l) = \Delta_c H^\theta(H_2,g) = -\,285{,}84 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1)

$H_2O(l) = H_2O(g)$

$\Delta_{vap} H^\theta(H_2O) = +\,44{,}00 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2)

$C(grafit) + O_2(g) = CO_2(g)$

$\Delta_c H^\theta(C,grafit) = \Delta_f H^\theta(CO_2,g) = -393{,}5\ kJ\ mol^{-1}$ (3)

$CO + ½\ O_2(g) = CO_2(g)$

$\Delta_c H^\theta(CO,g) = -\ 283{,}00\ kJ\ mol^{-1}$ (4)

$C(grafit) + ½\ O_2(g) = CO(g)$

$\Delta_f H^\theta(CO,g) = -\ 110{,}5\ kJ\ mol^{-1}$ (5)

$CH_4(g) + 3/2\ O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(l)$

$\Delta_c H^\theta(CH_4,g) = -\ 890{,}7\ kJ\ mol^{-1}$ (6)

2.1 Reakciu $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ (7) dostaneme kombináciou (7) = (4) – (1) – (2)

1 b $\Delta_r H^\theta(7) = -\ 283{,}00 + 285{,}84 - 44{,}00 = -\ 41{,}16\ kJ\ mol^{-1}$

Rovnaký výsledok získame stechiometrickým súčtom štandardných tvorných entalpií reakčných zložiek. Chýbajúcu štandardnú tvornú entalpiu plynnej vody vypočítame ako súčet štandardnej tvornej entalpie kvapalnej vody a výparnej entalpie vody:

$\Delta_f H^\theta(H_2O,g) = \Delta_f H^\theta(H_2O,l) + \Delta_{vap} H^\theta(H_2O) =$

$= -\ 285{,}84 + 44{,}00 = -\ 241{,}84\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_r H^\theta(7) = 110{,}5 + 241{,}84 - 393{,}5 = -\ 41{,}16\ kJ\ mol^{-1}$

2.2 Štandardnú reakčnú entalpiu reakcie

$H_2O(g) + C(grafit) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ (8)

môžeme vypočítať pomocou štandardných tvorných entalpií:

1 b $\Delta_r H^\theta$ (8) $= \Delta_f H^\theta(CO,g) - \Delta_f H^\theta(H_2O,g) = -\ 110{,}5 + 241{,}84 =$

$= 131{,}34\ kJ\ mol^{-1}$

2.3 Štandardnú spaľovaciu entalpiu vodného plynu

$CO\ (g) + H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + H_2O\ (l)$ (9)

vypočítame zo stechiometrického súčtu tvorných entalpií reakčných zložiek

1 b $\Delta_r H^\theta(9) = \Delta_f H^\theta(CO_2,g) + \Delta_f H^\theta(H_2O,l) - \Delta_f H^\theta(CO,g)$

$\Delta_r H^\theta = -393{,}5 - 285{,}84 + 110{,}5\ \text{kJ mol}^{-1} = -568{,}84\ \text{kJ mol}^{-1}$

2.4 Štandardnú entalpiu pre reakciu

$3\ H_2(g) + CO(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$

vypočítame zo záporného stechiometrického súčtu spaľovacích entalpií reakčných zložiek

$\Delta_r H^\theta = 3\ \Delta_c H^\theta(H_2,g) + \Delta_c H^\theta(CO,g) - \Delta_c H^\theta(CH_4,g)$

$\Delta_r H^\theta = 3\ .\ (-285{,}84) - 283{,}0 + 890{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$

1 b $\Delta_r H^\theta = -249{,}82\ \text{kJ mol}^{-1}$

Riešenie úlohy 3 (5 b)

V banke prebiehala reakcia: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$

3.1 0,24 mol HI vzniklo z 0,12 mol I_2.

1 b Na začiatku pokusu teda bolo v banke 0,12 + 0,06 = 0,18 mol I_2 (a rovnaké množstvo vodíka)

Východisková koncentrácia jódu teda bola

1 b $c = n / V = 0{,}18 / 4 = 0{,}045\ \text{mol dm}^{-3}$

3.2 Rovnovážnu konštantu vyjadruje vzťah

$$K = \frac{c^2(HI)}{c(H_2)\ c(I_2)} = \frac{n^2(HI)}{n(H_2)\ n(I_2)}$$

Pre uvedené rovnovážne zloženie má rovnovážna konštanta hodnotu

$$K = \frac{n^2(\mathrm{HI})}{n(\mathrm{H_2})\ n(\mathrm{I_2})} = \frac{0{,}24^2}{0{,}06^2} = 16$$

Po pridaní ďalšieho jódu sa rovnovážne zloženie zmení, rovnovážna konštanta sa ale nezmení. Vyjadríme si ju cez „počiatočné látkové množstvá“ a zmenu látkového množstva x (ktorá sa rovná rozsahu reakcie):

$$K = \frac{n^2(\mathrm{HI})}{n(\mathrm{H_2})\ n(\mathrm{I_2})} = \frac{(n_{0,\mathrm{HI}} + 2x)^2}{(n_{0,\mathrm{H2}} - x)\ (n_{0,\mathrm{I2}} - x)}$$

$$K = \frac{(2x)^2}{(0{,}18 - x)\ (0{,}20 - x)} = \frac{4x^2}{0{,}036 - 0{,}38x + x^2}$$

Ak do vzťahu dosadíme K = 16, získame kvadratickú rovnicu, ktorej riešením je:

x_1 = 0,38052 a x_2 = 0,12614

Hodnota x_1 je príliš veľká, a preto reálne riešenie je x_2 = 0,12614.

Na konci desiateho dňa bolo teda množstvo jódu

1 b $n_{\mathrm{I_2}}$ = 0,20 – x = 0,20 – 0,12614 = 0,07386 mol

a jeho koncentrácia

1 b $c_{\mathrm{I_2}} = \frac{0{,}07386}{4}$ = 0,018465 mol dm^{-3}

V sústave je o 0,02 mol menej vodíka a jeho koncentrácia

1 b $c_{\mathrm{H_2}} = \frac{0{,}05386}{4}$ = 0,013465 mol dm^{-3}

Riešenie úlohy 4 (4 b)

1 b **4.1** b) cínová elektróda

1 b **4.2** d) elektródový potenciál cínovej elektródy je pozitívnejší než olovenej elektródy.

Odpoveď d) je jedinou správnou odpoveďou z ponúkaných, z čoho sa dá usúdiť správna odpoveď na otázku 4.1. je II.

O napätí galvanického článku nerozhoduje rozdiel štandardných elektródových potenciálov, ale rozdiel elektródových potenciálov, ktorý v článku s daným zložením roztokov bude kladný:

2 b

$$E = E(Sn^{2+}/Sn) - E(Pb^{2+}/Pb) =$$

$$= E^0(Sn^{2+}/Sn) - E^0(Pb^{2+}/Pb) + \frac{RT}{2F}\ln c(Sn^{2+}) - \frac{RT}{2F}\ln c(Pb^{2+}) =$$

$$= E^0(Sn^{2+}/Sn) - E^0(Pb^{2+}/Pb) + \frac{RT}{2F}\ln\frac{c(Sn^{2+})}{c(Pb^{2+})} =$$

$$= (-14 - (-0{,}13) + \frac{8{,}3145 \times 298{,}15}{2 \times 96\,485}\ln\frac{0{,}01}{0{,}001} = 0{,}0196\ \text{V}$$

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

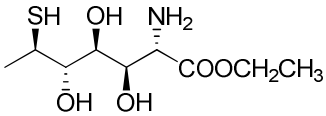
Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Marta Sališová a Radovan Šebesta
Katedra organickej chémie PRIF UK, Bratislava

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: 80 minút

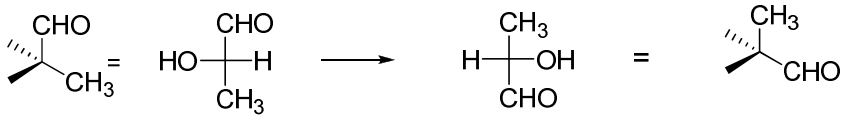
Úloha 1 (3 b)

a) Napíšte opačný enantiomér uvedenej zlúčeniny a napíšte správne stereochemické názvy oboch enantiomérov, s použitím deskriptorov *R*-, resp. *S*-



b) Aký izomér **B** vznikne po otočení vzorca **A** v rovine papiera o 180° ?
Vo vzorcoch doplňte chýbajúce substituenty a určte absolútnu konfiguráciu daných zlúčenín.

A **B**



Úloha 2 (3,6 b)

Navrhnite syntézy značkovaných kyselín propánových **A** a **B** z dostupných organických zlúčenín. Zdrojom uhlíka ^{13}C je $^{13}CO_2$.

A = CH_3-CH_2-$^{13}COOH$

B = CH_3-$^{13}CH_2$-COOH

Úloha 3 (2 b)

Uhľovodík **A** (C_7H_{10}) dáva bielu zrazeninu s amoniakálnym roztokom $AgNO_3$. **A** reaguje s jedným molom vodíka na Pd/$CaCO_3$ katalyzátore za vzniku zlúčeniny **B**. **B** s NBS (N-brómsukcín imid) dáva zlúčeninu **C**, ktorá s KOH v etanole za zvýšenej teploty poskytne zlúčeninu **D**. Reakciou **D** s O_3 a následnej hydrolýze v prítomnosti Zn vznikne 1 mol formaldehydu a 1 mol 2-oxohexándiálu. Vyriešte a napíšte reakčné schémy jednotlivých premien.

Úloha 4 (2 b)

Navrhnite syntézu 4-etyl-5-metylcyklohexénu, ak ako východiskové zlúčeniny máte k dispozícii 1,3-dibrómbután, pent-3-en-2-ón a všetky potrebné anorganické činidlá.

Úloha 5 (2,4 b)

a) Fenylacetylén (etinylbenzén|) možno deprotonovať silnými bázami za vzniku nukleofilného aniónu, ktorý ochotne reaguje napr. s aldehydmi. Navrhnite vhodnú bázu na tvorbu odpovedajúcej lítnej soli a napíšte produkt jej reakcie s benzaldehydom.

b) Pouvažujte aký produkt by vznikol, ak by sa do reakčnej zmesi pridal ešte dibutylamín.

c) Pri použití báz treba vždy zvažovať aj iné konkurenčné reakcie, ktoré môžu poskytovať. Aký produkt by ste očakávali pri reakcii fenylacetylénu s lítiom v kvapalnom amoniaku?

Úloha 6 (2,8 b)

a) Ako by ste pripravili 3-metyl-4-oxocyklohex-2-én-1-nitril z 2-formylpropén-nitrilu a vhodného ketónu. V ^{1}H NMR spektre ketónu sa nachádzajú nasledovné signály: 0.95 t, 3H; 1.98 s, 3H; 2.33 q, 2H. Vyriešte a napíšte aj mechanizmus jednotlivých reakčných premien.

b) Ako by ste sa najrýchlejšie presvedčili, že východisková zlúčenina, ale aj produkt obsahuje CN skupinu?

c) Priraďte signály chemických posunov v ^{1}H NMR spektre príslušnému ketónu.

Úloha 7 (1,2 b)

Aký produkt vznikne z cyklopentanónu a etyl formiátu (etylesteru kyseliny metánovej) v roztoku etanolu a etoxidu sodného? Vysvetlite, prečo pri postupe, keď sa najprv zmiešajú obe karbonylové zlúčeniny a potom sa pridá báza, je výťažok produktu oveľa väčší, ako pri postupe, keď sa k cyklopentanónu pridá najprv báza a potom ester. Napíšte reakčnú schému aj štruktúru vedľajšieho produktu.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

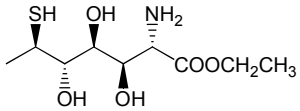
Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

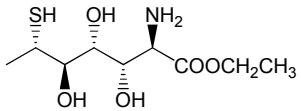
Marta Sališová a Radovan Šebesta
Katedra organickej chémie, PRIF UK, Bratislava

Maximálne 17 bodov (b), resp. 85 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov (pb) na konečné body (b) použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,20

Riešenie úlohy 1 (15 pb)

a)



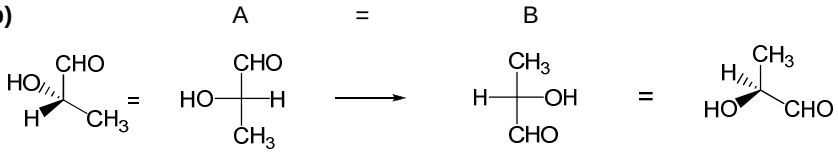


Etylester kys. (*2S,3R,4S,5S,6R*)-
-2-amino-3,4,5-trihydroxy-6-
-sulfanylheptánovej

Etylester kys. (*2R,3S,4R,5R,6S*)-
-2-amino-3,4,5-trihydroxy-6-
-sulfanylheptánovej

Hodnotenie: 9 pb (za vzorec 5 pb, za názvy po 1 pb, za *R* a *S* po 1 pb)

b)

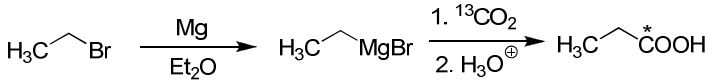


S enantiomér S enantiomér

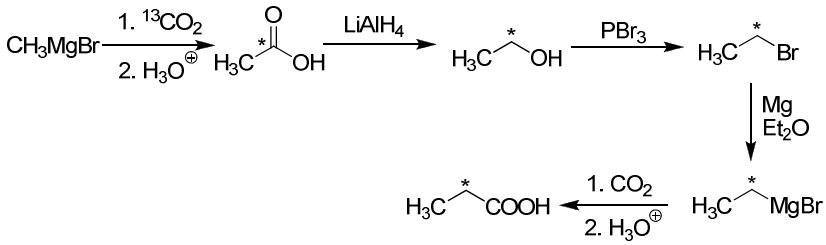
Hodnotenie: 6 pb (za vzorec 2 pb, za substituenty po 1 pb, za konfiguráciu po 1 pb).

Riešenie úlohy 2 (18 pb)

(a)



(b)

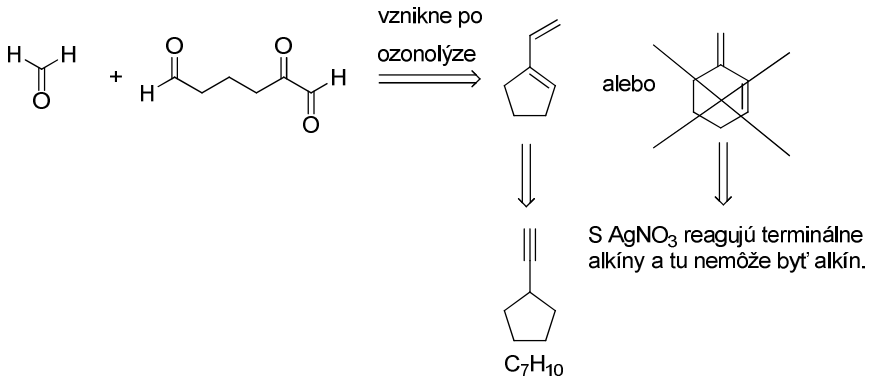


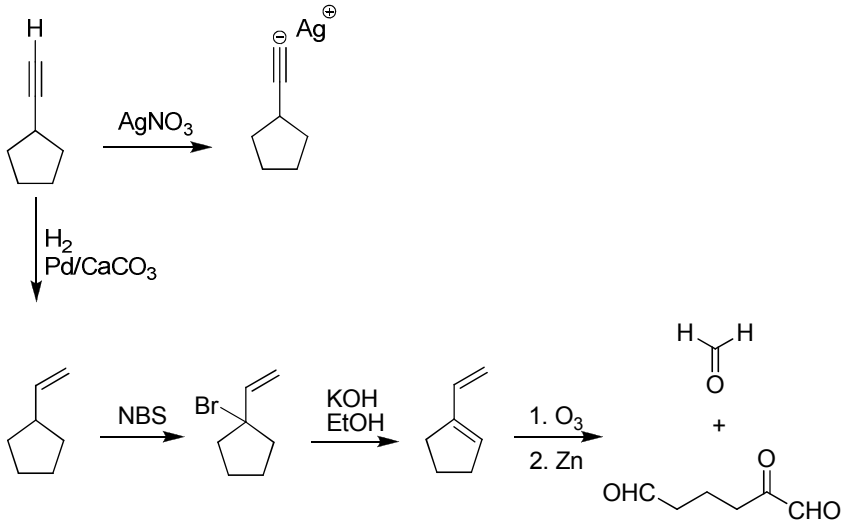
Uznať aj riešenie s využitím iných organokovov.

Hodnotenie: Celkom 18 pb.

a) 6 pb; b) 12 pb

Riešenie úlohy 3 (10 pb)

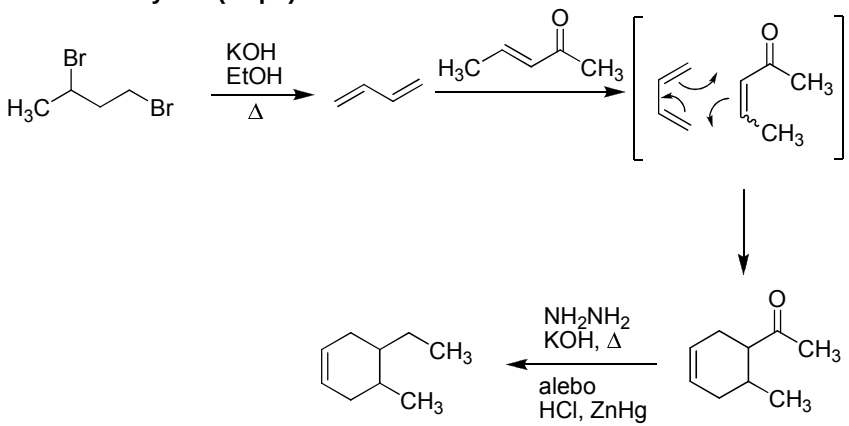




Hodnotenie: Celkom 10 pb,

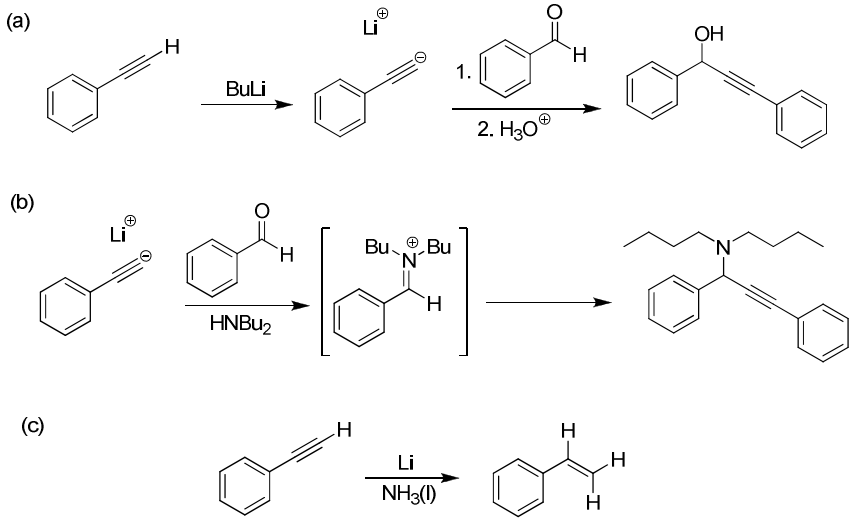
Za prvú časť schémy 2 pb, za druhú časť 2 pb a za tretiu časť schémy 6 pb.

Riešenie úlohy 4 (10 pb)



Hodnotenie: Celkom 10 pb. (Po 2 pb za každý medziprodukt a za použité činidlá).

Riešenie úlohy 5 (12 pb)



Hodnotenie: Celkom 12 pb.

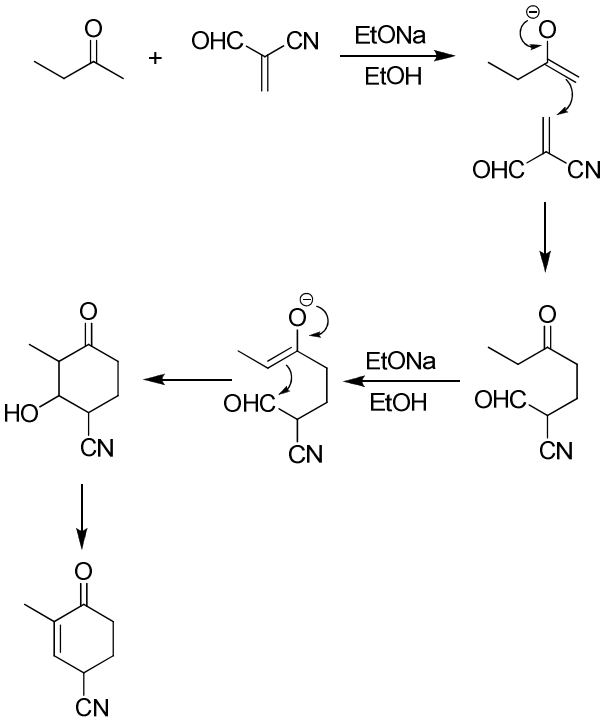
a) Po 2 pb za vhodnú bázu a produkt reakcie,

b) 4 pb za produkt,

c) 4 pb za produkt,

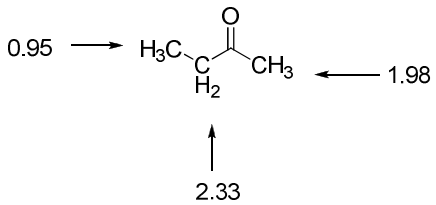
Riešenie úlohy 6 (14 pb)

a)



b) Treba odmerať IČ spektrum a hľadať absorpčný pás pri cca 2200 cm^{-1}.

c)



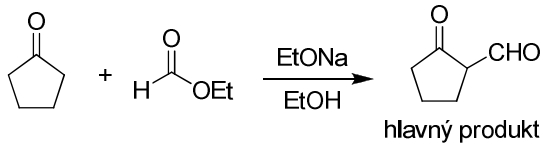
Hodnotenie: Celkom 14 pb.

a) 10 pb (za ketón a medziprodukty po 2 pb)

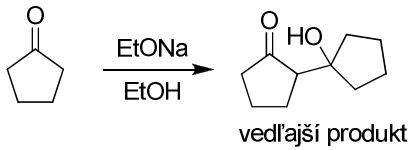
b) 1 pb

c) 3 pb (za priradenie signálov po 1 pb)

Riešenie úlohy 7 (6 pb)



Ak by sa najprv zmiešal ketón s bázou, začala by prebiehať auto-aldolová reakcia.



Hodnotenie: Celkom 6 pb. (za produkty po 3 pb)

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

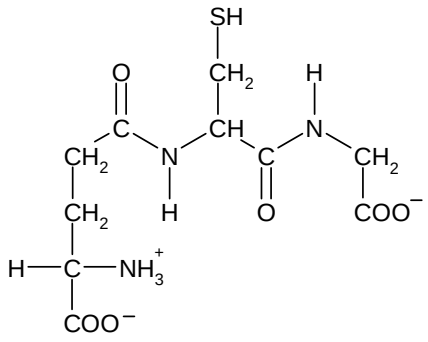
Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Boris Lakatoš
Oddelenie biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (3 b)

Glutatión - tripeptid obsahujúci sulfhydrylovú skupinu, je veľmi zaujímavou molekulou s niekoľkými dôležitými funkciami. V živočíšnych bunkách je glutatión prítomný vo vysokých koncentráciách (5 mM) a napríklad červené krvinky chráni pred oxidačným poškodením tým, že pôsobí ako sulfhydrylový pufer. Prechádza medzi redukovanou (GSH) a oxidovanou (GSSG) formou, v ktorej sú dva tripeptidy spojejné určitým typom kovalentnej väzby. Pomer GSH ku GSSG je vo väčšine buniek väčší ako 500.



a) Vyznačte peptidové väzby v štruktúre glutatiónu a uveďte, čím sa líšia.

b) Určte, z akých aminokyselín je zložený glutatión a tripeptid pomenujte.

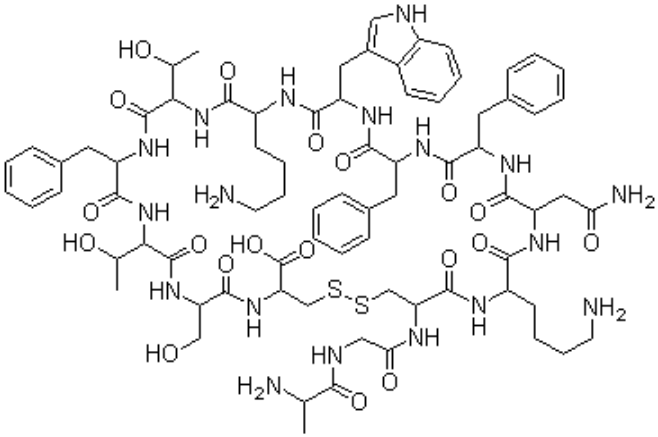
c) Uveďte, aký typ väzby spája glutatión v jeho oxidovanej forme.

Úloha 2 (5 b)

Somatostatín je peptidový hormón pôsobiaci proti účinku rastového hormónu. Reguluje systém žliaz s vnútorným vylučovaním a ovplyvňuje prenos nervových signálov a proliferáciu buniek prostredníctvom interakcie so svojími receptormi.

Somatostatin má dve aktívne formy produkované alternatívnym štiepením jedného preproproteínu: jedna aktívna forma pozostáva zo 14 aminokyselín, druhá z 28 aminokyselín. Preproteín obsahuje 116 aminokyselinových jednotiek v sekvencii uvedenej nižšie:

MLSCRLQCAL AALSIVLALG CVTGAPSDPR LRQFLQKSLA AAAGKQELAK YFLAELLSEP NQTENDALEP EDLSQAAEQD EMRLELQRSA NSNPAMAPRE RKAGCKNFFW KTFTSC



Zdroj: www.chemblink.com

a) S pomocou štruktúry 14 aminokyselín obsahujúcej aktívnej formy uvedenej na obrázku vyznačte na aminokyselinovej sekvencii miesto, kde dochádza k zostrihu preproteínu.

b) Určte približnú molekulovú hmotnosť tejto aktívnej formy somatostatínu.

c) Nakreslite štruktúru tretej aminokyseliny v sekvencii aktívnej formy hormónu. Túto aminokyselinu pomenujte a uveďte jej trojpísmenový zápis.

d) Keďže aktivita somatostatínu závisí od jeho štruktúry, uvážte, či je možné zachovať jeho rovnakú aktivitu zámenou aminokyseliny na treťom mieste v aminokyselinovej sekvencii za metionín. Svoju odpoveď zdôvodnite.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

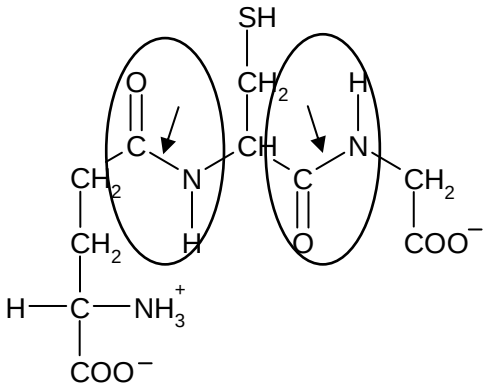
Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Boris Lakatoš
Oddelenie biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 8 bodov (b), resp. 32 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov (pb) na konečné body (b) použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,25

Riešenie úlohy 1 (12 pb)

a)



6 pb Prvá peptidová väzba – medzi kyselinou glutámovou a cysteínom je γ–peptidová väzba, ktorá vzniká medzi uhlíkom druhej karboxylovej skupiny kyseliny glutámovej a α-amino skupinou cysteínu. Druhá peptidová väzba medzi α-karboxylovou skupinou cysteínu a glycínom je α-peptidová väzba.

4 pb b) Kyselina glutámová, cysteín, glycín–γ-glutamyl-cysteinyl-glycín

2 pb c) Disulfidová väzba

Riešenie úlohy 2 (20 pb)

4 pb a) MLSCRLQCAL AALSIVLALG CVTGAPSDPR LRQFLQKSLA AAAGKQELAK YFLAELLSEP NQTENDALEP EDLSQAAEQD EMRLELQRSA NSNPAMAPRE RK**[AGCKNFFW KTFTSC]**

5 pb b) Počet aminokyselín : 14

Počet peptidových väzieb: 13

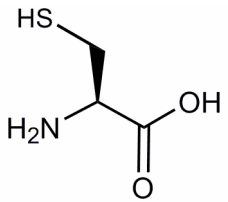
Priemerná molová hmotnosť aminokyselín je približne 136,8 g mol^{-1}.

Na každú peptidovú väzbu treba od hmotnosti peptidu odrátať jednu molekulu H_2O – 18 g mol^{-1}.

M(somatostatínu) = (14 × 136,8 g mol^{-1}) – (13 × 18 g mol^{-1}) =

= <u>1681,2 g/mol</u>

3 pb c) Cysteín, Cys



4 pb Za správnu štruktúru.

4 pb d) Nie je možné, aby bol cysteín na treťom mieste v sekvencii aktívnej formy nahradený metionínom, pretože metionín nie je schopný vytvoriť disulfidovú väzbu s cysteínom a molekula takéhoto somatostatínu by mala inú štruktúru, bola by nestabilná a stratila by biologickú účinnosť.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík
Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

Hodnotenie: 25 bodov
Doba riešenia: 180 minút

Úvod

V tomto experimente preskúmate reakčnú kinetiku oxidácie jodidov peroxidom vodíka v kyslom prostredí s konštantnou aciditou:

$$H_2O_2 + 2\ I^- + H^+ \rightarrow I_2 + 2\ H_2O \qquad (1)$$

Budete merať rýchlosť tejto reakcie a jej závislosť od koncentrácie peroxidu vodíka a koncentrácie jodidových iónov.

Princíp

Reakčnú rýchlosť ovplyvňuje koncentrácia reaktantov, teplota a prítomnosť katalyzátora.

Rýchlosť reakcie sa vyjadruje ako zmena koncentrácie niektorej zo zúčastnených látok za jednotku času. V tomto prípade môže byť reakčná rýchlosť vyjadrená napríklad ako zmena koncentrácie peroxidu vodíka:

$$v = \frac{\Delta c(H_2O_2)}{\Delta t} = k\ c(H_2O_2)^m\ c(I^-)^n$$

kde

v = reakčná rýchlosť,

k = rýchlostná konštanta,

m = poriadok reakcie vzhľadom na koncentráciu peroxidu vodíka,

n = poriadok reakcie vzhľadom na koncentráciu jodidových iónov.

Na určenie rýchlosti skúmanej redoxnej reakcie 1 využijeme reakciu tiosíranových iónov s jódom (reakcia 2), ktorý je produktom reakcie 1. Táto reakcia prebieha súčasne s reakciou 1, je rýchla a spotrebuje sa v nej všetok I_2 ihneď, ako sa vytvorí reakciou 1. Tým sa zabráni zmene sfarbenia roztoku na modro, čo je dôsledok reakcie vznikajúceho I_2 so škrobovým indikátorom. Keď sa všetok tiosíran spotrebuje, vznik ďalšieho I_2 spôsobí zmenu sfarbenia roztoku. Pretože stechiometrický pomer látkových množstiev tiosíranu a peroxidu vodíka je známy (2 : 1) a je známe aj počiatočné množstvo tiosíranu, vieme určiť množstvo peroxidu vodíka spotrebované v redoxnej reakcii 1 počas reakcie tiosíranu s jódom. Toto konštantné množstvo zreaguje v čase, ktorý závisí od reakčných podmienok a teda meraním času do objavenia sa modrého sfarbenia reakčnej zmesi môžeme určiť reakčnú rýchlosť ako funkciu zloženia reakčnej sústavy.

Chemikálie:

- roztok KI s presne známou koncentráciou,
- roztok $Na_2S_2O_3$ s presne známou koncentráciou,
- roztok H_2O_2, ktorý získate doplnením banky na 1000 cm^3. Koncentrácia H_2O_2 v roztoku je približne 0,1 mol dm^{-3} a jeho presnú koncentráciu musíte určiť titráciou.
- roztok HCl, c(HCl) = 1 mol dm^{-3},
- roztok KI, c(KI) = 1 mol dm^{-3},
- škrobový indikátor,
- roztok H_2SO_4, $c(H_2SO_4)$ = 4 mol dm^{-3},
- katalyzátor - roztok molybdénanu amónneho (1 mol dm^{-3}).

Určenie presnej koncentrácie roztoku peroxidu vodíka

Postup

K 20,00 cm^3 (alebo 25,00 cm^3) vzorky roztoku peroxidu vodíka pridajte 10 cm^3 roztoku kyseliny sírovej, 6 cm^3 roztoku KI a 3 kvapky roztoku molybdénanu amónneho. Pripravený roztok stitrujte roztokom tiosíranu s presnou

známou koncentráciou (s hodnotou asi 0,2 mol dm^{-3}). Meranie podľa potreby opakujte.

Meranie kinetiky reakcie

V tomto experimente urobíte šesť meraní. V prvých troch meraniach budete v reakčnej zmesi udržiavať konštantnú koncentráciu peroxidu vodíka $c(H_2O_2)$ a budete meniť koncentráciu jodidových iónov $c(I^-)$, vo štvrtom až šiestom meraní budete udržiavať konštantnú koncentráciu jodidových iónov a meniť koncentráciu H_2O_2. To umožní určiť rýchlostnú konštantu. Vynesením grafickej závislosti [log *v*] oproti [log $c(H_2O_2)$] (pri konštantnej koncentrácii I^-) môžete určiť hodnotu *m*, t. j. poriadok reakcie vzhľadom na reaktant H_2O_2. Podobne možno z grafickej závislosti [log *v*] oproti [log $c(I^-)$] (pri konštantnej koncentrácii H_2O_2) určiť poriadok reakcie *n* vzhľadom na reaktant I^-.

Postup

Objemy roztokov sú pre experimenty s poradovým číslom 1 až 3 uvedené v tabuľke 1A. Pre daný experiment vypočítajte potrebný objem vody a hodnotu doplňte do tab. 1A. Pred prípravou roztokov si najprv prečítajte nižšie uvedené upozornenie. Pri príprave roztokov postupujte nasledovne:

Do 400 cm^3 kadičky pridajte postupne roztoky (1) až (4). Odmerajte vypočítaný objem vody a pridajte ho do roztoku v kadičke. Roztok v kadičke pomiešajte tyčinkou. Nakoniec pridajte do roztoku v kadičke naraz celý roztok H_2O_2 a roztok pomiešajte tyčinkou. Čas reakcie začnite merať ihneď po pridaní H_2O_2. Roztok v priebehu experimentu už nemiešajte. Zastavte meranie času, keď sa v roztoku objaví modré sfarbenie. Nameraný čas pre daný experiment zaznamenajte do tabuľky 2A v odpoveďovom hárku.

Objemy roztokov pre experimenty s poradovým číslom 4 až 6 sú uvedené v tabuľke 1B. Pre daný experiment vypočítajte potrebný objem vody a hodnotu doplňte do tab. 1B. Pri príprave roztokov postupujte nasledovne:

Do 400 cm^3 kadičky pridajte postupne roztoky (1) až (4). Ďalej postupujte ako je uvedené v postupe pri pokusoch 1 až 3. Nameraný čas pre daný experiment zaznamenajte do tabuľky 2B v odpoveďovom hárku.

UPOZORNENIE

Objem roztokov s presne známou koncentráciou tiosíranu sodného a jodidu draselného dávkujte byretami, objem HCl a H_2O odmerajte odmerným valcom, indikátorový roztok pridajte delenou pipetou. Peroxid sa musí pridať naraz, preto v prípade potreby najprv odmerajte jeho objem odmerným valcom do samostatnej kadičky, z ktorej ho potom prelejete naraz do pripravenej reakčnej zmesi.

Tabuľka 1A. Objemy roztokov pre experimenty s konštantnou koncentráciou H_2O_2 a premenlivou koncentráciou KI

Por. číslo	Objemy roztokov v cm^3						
	$Na_2S_2O_3$ (1)	KI (2)	HCl (3)	Škrob (4)	Potrebný objem H_2O	H_2O_2	Celkový objem výsledného roztoku
1	7	10	60	5		50	150
2	7	3	60	5		50	150
3	7	1	60	5		50	150

Tabuľka 1B. Objemy roztokov pre experimenty s konštantnou koncentráciou KI a premenlivou koncentráciou H_2O_2

Por. číslo	Objemy roztokov v cm^3						
	$Na_2S_2O_3$ (1)	KI (2)	HCl (3)	Škrob (4)	Potrebný objem H_2O	H_2O_2	Celkový objem výsledného roztoku
4	7	5	60	5		50	150
5	7	5	60	5		25	150
6	7	5	60	5		10	150

Úlohy

Upozornenie

Spôsob riešenia a výsledky uvádzajte v odpoveďovom hárku.

1. Určte presnú koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku. Výpočty a výsledky uveďte v odpoveďovom hárku.
2. Doplňte hodnoty objemov vody v tabuľkách 1A a 1B.
3. Vypočítajte hodnoty koncentrácií KI a H_2O_2 a zapíšte ich do tabuliek 2A a 2B.
4. Urobte kinetický experiment. Výsledky merania reakčného času zapíšte do tabuliek 2A a 2B v odpoveďovom hárku.
5. Nakreslite graf A vyjadrujúci závislosť prevrátenej hodnoty reakčného času $1 / t$ od koncentrácie H_2O_2 v reakčnej zmesi.
6. Nakreslite graf B vyjadrujúci závislosť prevrátenej hodnoty reakčného času $1 / t$ od koncentrácie KI v reakčnej zmesi.

Kópie odpoveďových hárkov dostanete späť pri záverečnom vyhodnotení súťaže. Doma dokončite vyhodnotenie experimentu. Vašou úlohou bude na základe vhodných vzťahov a grafov:

- doplniť tabuľky 3A a 3B,
- zistiť pomocou vhodných grafov poriadok reakcie *m* a *n* pre zodpovedajúce reaktanty,
- vypočítať rýchlostnú konštantu reakcie.

Úspešní riešitelia postupujúci do sústredenia pred MChO odovzdajú druhú časť vyhodnotenia experimentu na začiatku sústredenia a započíta sa im do hodnotenia.

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík
Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 25 bodov, resp. 40 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov (pb) na konečné body (b) použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,625

Určenie presnej koncentrácie peroxidu vodíka:

Spotreby pri titrácii:

za úplnosť vykonania titrácií:

– za dve relevantné titrácie: **2 pb**, každá ďalšia **2 pb**, maximálne **6 pb**

za dosiahnutú reprodukovateľnosť:

– do maximálneho rozdielu 0,2 cm^3: **4 pb**

do maximálneho rozdielu 0,4 cm^3: **2 pb**

Chemické rovnice: **2 pb**

$H_2O_2 + 2\ I^- + H^+ \rightarrow I_2 + 2\ H_2O$

$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$

Výpočet: **3 pb**

$n(Na_2S_2O_3) = V(Na_2S_2O_3) \times c(Na_2S_2O_3)$

$n(I_2) = 0{,}5 \times n(Na_2S_2O_3) = 0{,}5 \times V(Na_2S_2O_3) \times c(Na_2S_2O_3)$

$n(H_2O_2) = n(I_2) = 0{,}5 \times V(Na_2S_2O_3) \times c(Na_2S_2O_3)$

$c((H_2O_2) = n(H_2O_2) / V(H_2O_2)$

nasleduje dosadenie konkrétnych číselných hodnôt

Presná koncentrácia H_2O_2	
Dosiahnutá hodnota odchýlky vo výsledku:	
interval 0 až 1,5 %:	**10 pb**
interval 1,61 až 3,0 %	**8 pb**
interval 3,1 až 4,5 %:	**6 pb**
interval 4,6 až 6,0 %:	**4 pb**
interval 6,1 až 8,0 %:	**2 pb**
viac ako 8,1 %:	**0 pb**

Spolu za titračné stanovenie **25 pb**

Meranie kinetiky reakcie jodidu s peroxidom vodíka

Doplnenie Tabuľky 1A a 1B: 2 pb

Hodnotenie za výsledky zapísané v Tabuľke 2A a 2B:

Za správny zápis čísel : 2 pb

Úlohu možno hodnotiť, ak sa v oboch kinetických experimentoch namerali minimálne dva výsledky.

Za úplnosť tabuliek: 5 pb

Zostrojenie grafov: 6 pb

Spolu za kinetický experiment: 15 pb

PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Martin Putala, Anna Kicková
Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 150 minút

Acetylácia anizolu

Materiál a chemikálie: slzovité banky 50 ml 2 ks, zátka, magnetické miešadlo a magnetické miešadielko, chlórkalciový uzáver, kadičky 50 ml 3 ks, Petriho miska, oddeľovací lievik, odmerný valec 25 ml 2 ks, Pasteurove pipety 2 ks, savička, sklenená tyčinka, filtračný lievik, filtračný papier, Liebigov chladič, teplomer, skúmavka, ľad, ľadový kúpeľ, olejový kúpeľ, lyžička, ochranné okuliare, hadice, svorky, lapáky, stojany, anizol, acetylchlorid, $AlCl_3$, suchý dichlórmetán v skúmavke, dichlórmetán, nasýtený roztok $NaHCO_3$, nasýtený roztok NaCl, bezvodý Na_2SO_4, strička s acetónom, hexán:etyl-acetát 5:1, silufolová platnička, kapilára, ceruzka, pravítko, pinzeta.

Postup:

Do 50 ml banky s 1,00 g anizolu (metoxybenzénu) a magnetickým miešadielkom pridajte 12 ml suchého dichlórmetánu a na banku nasaďte chlórkalciový uzáver. Banku umiestnite do ľadového kúpeľa. Do banky pridajte zo skúmavky 0,75 ml acetylchloridu, skúmavku vypláchnite 3 ml suchého dichlórmetánu a na banku nasaďte naspäť chlórkalciový uzáver. Obsah banky nechajte miešať 5 minút v ľadovom kúpeli. Potom do banky v priebehu 15 minút po malých častiach pridávajte 1,42 g chloridu hlinitého za stáleho miešania a chladenia tak, že nadvihnete chlórkalciový uzáver, prisypete malé množstvo $AlCl_3$ zo skúmavky nasadíte naspäť chlórkalciový uzáver na banku a skúmavku s $AlCl_3$ dobre uzavrete (!), lebo $AlCl_3$ je hygroskopický.

Poznámka: Počas pridávania $AlCl_3$ dochádza k vývoju plynného chlorovodíka z reakčnej zmesi.

Odstráňte ľadový kúpeľ a pokračujte v miešaní reakčnej zmesi pri laboratórnej teplote ešte 30 minút. Reakčnú zmes potom po častiach vylejte do kadičky, v ktorej ste si vopred pripravili zmes 10 g ľadu a 15 ml nasýteneho roztoku $NaHCO_3$ (pozor pení!). Nakoniec banku opláchnite ešte malým množstvom dichlórmetánu (asi 1 ml) a obsah kadičky nechajte miešať, kým sa ľad úplne nerozpustí.

Poznámka: Z kadičky vyberte magnetické miešadielko pomocou magnetickej tyčinky, ktorú si vypýtajte od dozoru. Miešadielko a banku umyte acetónom zo stričky a nechajte usušiť, budete ich ešte neskôr potrebovať.

Obsah kadičky prelejte do oddeľovacieho lievika, oddeľte organickú vrstvu do ďalšej kadičky. (Dichlórmetán má väčšiu hustotu ako voda.) Vodnú vrstvu v oddeľovacom lieviku extrahujte 10 ml dichlórmetánu, pričom priebežne uvoľňujte tlak vznikajúci v oddeľovacom lieviku. Organické vrstvy spojte a extrahujte dvakrát nasýteným roztokom NaCl. Na každú extrakciu použite 15 ml roztoku NaCl. Oddelenú organickú vrstvu potom vysušte bezvodým síranom sodným. Obsah kadičky premiešajte sklenenou tyčinkou, prikryte Petriho miskou a nechajte pár minút sušiť.

Poznámka: Do banky vložte magnetické miešadielko. Predtým sa presvedčte sa, že banka aj miešadielko sú suché! Banku s miešadielkom v prítomnosti dozoru odvážte. Zapísanú hodnotu ich hmotnosti si nechajte podpísať dozorom.

Sušidlo odfiltrujte a filtrát zachytávajte do vopred odváženej banky s miešadielkom. Kadičku a sušidlo nakoniec ešte premyte malým množstvom dichlórmetánu (1 – 2 ml).

Poznámka: Z banky s filtrátom odoberte pipetkou malé množstvo vzorky a naneste ju na TLC platničku – pozri: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

Banku s filtrátom upevnite do stojana, nasaďte na ňu Liebigov chladič (prívod vody proti smeru toku kondenzovanej kvapaliny, vzostupne) s druhou

bankou upevnenou do lapáka v svorke na druhom stojane a nakoniec do chladiča upevníme teplomer. Banku s filtrátom ponorte do olejového kúpeľa oddestilujte dichlórmetán.

Poznámka: Teplota varu dichlórmetánu je 40 ℃. Na magnetickom miešadle nastavte teplotu zahrievania na 200 ℃ a zapnite miešanie. Kvôli urýchleniu destilácie hrdlo banky s chladičom môžete obaliť kúskom alobalu. Po začatí destilácie znížte teplotu zahrievania na magnetickom miešadle na 150 ℃.

Destiláciu ukončite keď teplota na teplomeri začne klesať pod hodnotu teploty varu dichlórmetánu. Aparatúru ešte za horúca rozoberte, banku s destilačným zvyškom zdvihnite nad olejový kúpeľ (olej z povrchu banky nechajte odkvapkať do kúpeľa), dôkladne ju utrite papierovým obrúskom od zvyškov oleja a upevnenú v lapáku ju otočte o 90° (zo zvislej polohy do vodorovnej), aby z nej ešte vyprchali zvyšky dichlórmetánu.

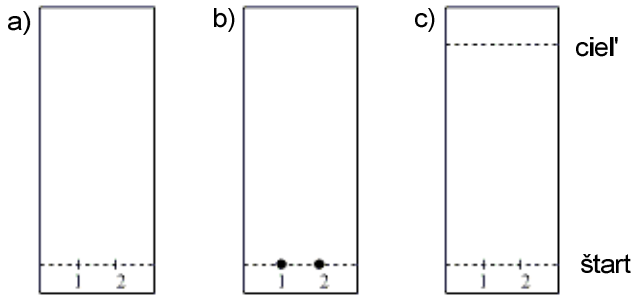
Poznámka: Magnetické miešadielko z banky nevyberajte!!!

Banku s destilačným zvyškom a miešadielkom uzavrite, označte štartovým číslom a odovzdajte dozoru.

Tenkovrstvová chromatografia (TLC):

Na TLC platničku narysuje ceruzkou 1 cm od spodného okraja opatrne čiaru, aby sa nepoškodil jej povrch (obr. a). Pipetkou naneste vzorku vašej reakčnej zmesi (číslo 1) a anizolu (číslo 2), ktorého vzorku si vypýtajte od dozoru (obr. b). 50 ml kadičku použite ako vyvíjaciu komôrku. Nalejte do nej zmes hexán : etyl-acetát (5 : 1) do výšky 0,5 cm, platničku opatrne pinzetou vložte do komôrky a zakryte ju Petriho miskou. Keď rozpúšťadlo vystúpi asi 1 cm pod horný okraj, platničku vyberte z komôrky a čiarou označte, pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo (obr c). Platničku nechajte samovoľne usušiť. Na vizualizáciu použite UV lampu. Vyznačte okraje škvŕn reaktantu a reakčnej zmesi. Pre každú látku vypočítajte jej R_F hodnotu podľa vzťahu:

$$R_F = \frac{\text{vzdialenosť (štart-stred škvrny) v cm}}{\text{vzdialenosť (štart-cieľ) v cm}}$$



Na vyvolanú platničku napíšte ceruzkou štartovné číslo a odovzdajte ju dozoru.

Ar (C) = 12, Ar (H) = 1, Ar (O) = 16.

Poznámky:

- Pri práci dôsledne používajte ochranné okuliare. Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia.
- Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.
- Hodnotenie: Správne vyvolaná TLC platnička a čistý produkt podľa TLC (0,5 + 0,8 b).

Úloha 1 (5,5 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v g.

Úloha 2 (1,5 b)

a) Napíšte vzorec produktu (vzorce produktov) a pomenujte ho (ich) systémovým substitučným názvom.

b) Napíšte mechanizmus (postupnosť elementárnych krokov) acetylácie anizolu.

Úloha 3 (0,7 b)

a) Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.

b) Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

Úloha 4 (1,6 b)

a) Uveďte R_F hodnoty pre anizol a produkt.

b) Zdôvodnite rozdiel v R_F hodnotách anizolu a produktu, ak nosičom na TLC platničke je silikagél (oxid kremičitý).

Úloha 5 (1,0 b)

a) Prečo musí byť dichlórmetán použitý pri reakcii suchý a reakciu treba uskutočniť bez prístupu vlhkosti?

b) Na sušenie dichlórmetánu sa používa bezvodý chlorid vápenatý. Prečo na sušenie dichlórmetánu nie je vhodný sodík (ako napr. pri sušení toluénu alebo éteru)? Zdôvodnite návrhom reakcie dichlórmetánu so sodíkom.

Úloha 6 (1,2 b)

Ktorou extrakciou získate viac látky: jednou extrakciou s 20 ml dichlórmetánu alebo dvoma extrakciami s 10 ml dichlórmetánu? Zdôvodnite výpočtom, ak ste použili 20 ml vodného roztoku látky A obsahujúcej 1,0 g tejto látky. Rozdeľovací koeficient medzi dichlórmetán a vodu je 5,0.

Úloha 7 (1,0 b)

Friedelova-Craftsova acetylácia prebieha s nitrobenzénom ťažko. Navrhnite postup, ako by ste z benzénu pripravili 1-(nitrofenyl)etanón. Ktorý regioizomér prednostne vznikne?

Úloha 8 (1,2 b)

Friedelova-Craftsova reakcia je vhodná metóda (po následnej redukcii) na prípravu alkylovaných derivátov benzénu, v ktorých je alkyl nerozvetvený. (Alkylované deriváty benzénu s rozvetveným alkylom sa ťažšie biologicky odbúravajú.) Navrhnite prípravu kyseliny 4-dodecylbenzénsulfónovej (detergentu) z benzénu, kyseliny dodekánovej a ďalších potrebných činidiel.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z PRAKTICKEJ ČASTI – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – 46. ročník – školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Martin Putala, Anna Kicková
Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 15 bodov

TLC

0,5 b Správne vyvolaná TLC platnička (ceruzkou vyznačený štart, cieľ a škrvny látok).

0,8 b Produkt podľa TLC neobsahuje východiskovú látku.

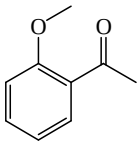
Úloha 1 (5,5 b)

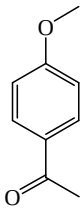
Hmotnosť produktu po odparení rozpúšťadla:

1,25 – 1,39 g 5,5 b; za každých začatých ±0,05 g -0,2 b, pri izolovaní produktu však minimálne 2 b

Úloha 2 (1,5 b)

a)

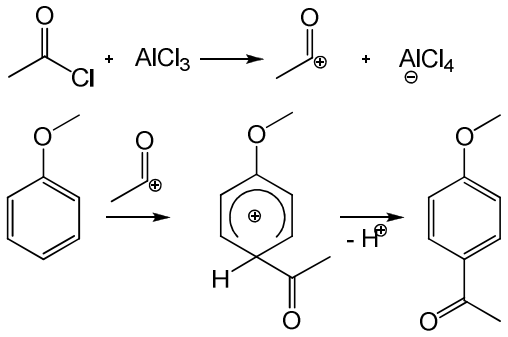




2 x 0,2 b

0,2 b 1-(2-metoxyfenyl)etanón, 1-(4-metoxyfenyl)etanón

b) 0,9 b (3 x 0,3 b)



Úloha 3 (0,7 b)

a) 0,5 b *m*(acetanizol) = *n*(anizol) × *M*(acetanizol)

n(anizol) = *m*(anizol) / *M*(anizol)

m(acetanizol) = 1,00 g × 150 g mol^{-1} / 108 g mol^{-1} = 1,39 g

Uvedenie výsledku viac ako na tri platné číslice -0,1 b

b) 0,2 b Uvedenie správneho výsledku zaokrúhleného na celé čísla (pri väčšom počte číslic -0,1 b)

Úloha 4 (1,6 b)

a) R_F(anizol) = 0,78; R_F(produkt 1) = 0,61; R_F(produkt 2) = 0,28

3 x 0,4 b *Tolerancia ±0,05, za každých ďalších začatých 0,05 sa znižuje hodnotenie o 0,1 b (nie však záporné body)*

b) Produkt vytvára silnejšie vodíkové väzby so silikagélom, čo spomaľuje jeho pretekanie cez nosič. (*0,4 b*)

Úloha 5 (1 b)

a) 0,5 b Chlorid hlinitý reaguje s vodou *alebo* chlorid hlinitý sa vodou hydrolyzuje *alebo zápis deja rovnicou, napr.:*

$2\ AlCl_3 + n\ H_2O \longrightarrow 2\ Al(OH)_3.(n - 3\ H_2O) + 6\ HCl$

b) 0,5 b Generujú sa vysoko reaktívne karbény.

napr. $CH_2Cl_2 + 2\ Na \longrightarrow :CH_2 + 2\ NaCl$

Úloha 6 (1,2 b)

0,5 b ***Jednoduchá extrakcia:***

$$K_r = \frac{c_0}{c_v} = \frac{m_0\, M\, V_v}{m_v\, M\, V_0} = \frac{m_0\, V_v}{m_v\, V_0}$$

$m_v = m - m_o$, $V_v = V_o$,

$$m_0 = \frac{K_r\, m}{1 + K_r}$$

m_o = 0,83 g

Po jednoduchej extrakcii sa do dichlórmetánu vyextrahovalo 0,83 g látky A.

0,5 b ***Dvojnásobná extrakcia:***

$$m_0 = \frac{K_r\, m\, V_0}{V_v + K_r\, V_0}$$

Prvá extrakcia: m_{o1} = 0,71 g

Po prvej extrakcii sa do dichlórmetánu vyextrahovalo 0,71 g a vo vodnej vrstve zostalo ešte 0,29 g látky A.

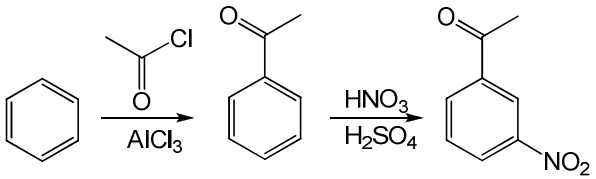
Druhá extrakcia: m_{o2} = 0,21 g

Po druhej extrakcii sa do dichlórmetánu vyextrahovalo 0,21 g a vo vodnej vrstve zostalo 0,08 g látky A.

Celkovo sa do dichlórmetánu vyextrahovalo 0,92 g látky A.

0,2 b Dvoma extrakciami sa získa viac látky A ako jednou extrakciou.

Úloha 7 (1 b)

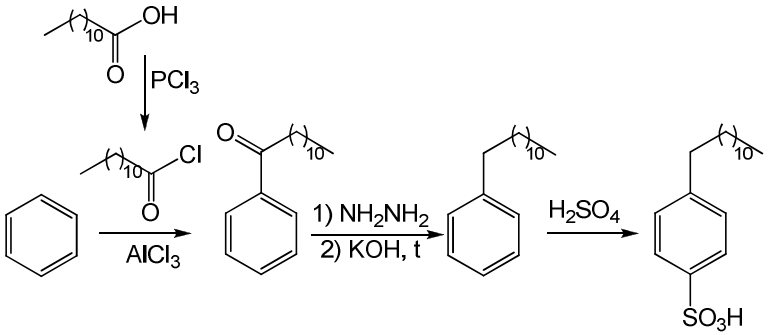


2 x 0,4 b

0,2 b Prednostne vznikne 1-(3-nitrofenyl)etanón.

Úloha 8 (1,2 b)

4 x 0,3 b



Redukciu možno uskutočniť aj inými vhodnými metódami, napr. $ZnHg_x$/HCl, H_2/Pd alebo Pt, $LiAlH_4/AlCl_3$.

Výsledky experimentov sumárne:

Výťažok: 95,6 %

R_F(anizol) = 0,78

R_F (P1) = 0,61 a R_F (P2) = 0,28

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII EF, ÚROVNI E A ICH RIEŠENIA

Pre 2. až 3. ročníky stredných odborných škôl chemického zamerania

CELOŠTÁTNE KOLO

ÚLOHY Z TECHNOLOGICKÝCH VÝPOČTOV (I)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E – 46. ročník
Školský rok 2009/2010

Celoštátne kolo

Ľudmila Glosová
Stredná odborná škola, Nováky

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (11 b)

Kyselina citrónová, označovaná ako **E 330**, sa v potravinách používa ako okysľujúci prostriedok. Zabraňuje rastu baktérií, plesní a kvasiniek, v tukoch pôsobí ako antioxidant. Je súčasťou nášho metabolizmu, cyklu kyseliny citrónovej tzv. Krebsovho cyklu. Ľahko vytvára komplexy – citráty kovov, preto sa s výhodou dá používať aj na odstraňovanie vodného kameňa. Priemyselne sa vyrába z citrónovej šťavy alebo fermentačným spôsobom pomocou plesne rodu *Aspergillus niger*.

Vrstva vodného kameňa ($CaCO_3$) usadeného na dne kotla má hrúbku 3,00 mm. Pri jeho odstraňovaní sme vyskúšali reakciu s kyselinou citrónovou a octom. Kotol má vnútorný priemer kruhového dna 150 cm.

Zapíšte chemickou rovnicou reakcie oboch kyselín s vodným kameňom a vypočítajte:

a) hmotnosť vodného kameňa (v gramoch) usadeného na dne kotla ako $CaCO_3$,

b) objem (v dm^3) 8 % octu, ktorý treba použiť na odstránenie vodného kameňa,

c) hmotnosť čistej kyseliny citrónovej a hmotnosť 20 % roztoku kyseliny citrónovej, ktorými možno odstrániť to isté množstvo vodného kameňa,

d) ktorá z týchto chemikálií je cenove výhodnejšia pri odstraňovaní vodného kameňa.

Cena 1 litra 8 % octu je 0,38 € a cena 50 g kryštalickej kyseliny citrónovej je 0,26 €.

M(kys.octová) = 60,05 g mol^{-1}

M(kys.citrónová) = 210,14 g mol^{-1}

$M(CaCO_3)$ = 100,087 g mol^{-1}, $\rho(CaCO_3)$ = 2,8 g cm^{-3}

ρ(kys.octová, 8 %) = 1,0097 g cm^{-3}

Úloha 2 (4 pb)

Vodný kameň usadený na dne oceľového kotla kladie prestupu tepla vedením určitý odpor. Vypočítajte, koľkokrát sa zväčší odpor proti prestupu tepla, ak sa na dne kotla kruhového tvaru s vnútorným priemerom 150 cm utvorí 3 mm vrstva vodného kameňa. Hrúbka steny kotla je 5 mm. Koeficient tepelnej vodivosti ocele λ = 45 W m^{-1} K^{-1} a vodného kameňa λ = 1,5 W m^{-1} K^{-1}.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z TECHNOLOGICKÝCH VÝPOČTOV (I)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E – 46. ročník
Školský rok 2009/2010

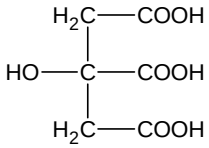
Celoštátne kolo

Ľudmila Glosová
Stredná odborná škola, Nováky

Maximálne 15 bodov (b), resp. 60 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,250

Riešenie úlohy 1 (44 pb)

12 pb Kyselina citrónová má štruktúrny vzorec:



Sumárny, stechiometrický vzorec: $C_6H_8O_7$

Citrát vápenatý obsahuje na šiestich karboxylových skupinách naviazané tri ióny vápnika. Jeho vzorec: $(C_6H_5O_7)_2Ca_3$

Reakcie:

$2\ C_6H_8O_7 + 3\ CaCO_3 \rightarrow (C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 3\ CO_2 + 3\ H_2O$ (1)

8 pb $2\ CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$ (2)

a) Množstvo vodného kameňa sa vypočíta z objemu valca vytvoreného usadeninou a hustoty usadeniny:

6 pb $V = S.\ h$ $S = \pi\ .\ r^2$ $m = \rho\ .\ V$

h = 3 mm = 0,003 m

r = 75 cm = 0,75 m

$\rho(CaCO_3)$ = 2,8 g cm^{-3} = 2 800 kg m^{-3}

1 pb $S = 3{,}14 \times (0{,}75\ \text{m})^2 = 1{,}77\ \text{m}^2$

1 pb $V = 1{,}77\ m^2 \times 0{,}00300\ m = 5{,}3\ .\ 10^{-3}\ m^3$

1 pb $m(CaCO_3) = 2\ 800\ kg\ m^{-3} \times 5{,}3\ .\ 10^{-3}\ m^3 = 14{,}8\ kg = 14\ 800\ g$

Na dne kotla sa usadilo 14 800 g vodného kameňa vo forme $CaCO_3$.

b)

2 pb $$n(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = \frac{14{,}800\ kg}{100{,}087\ kg\ kmol^{-1}} = 0{,}148\ kmol$$

1 pb n(kyselina octová) $= 2 \times n(CaCO_3) = 0{,}296$ kmol

1 pb m(kyselina octová) = n(kyselina octová) $\times$ M(kyselina octová) =

$= 0{,}296\ kmol \times 60{,}05\ kg\ kmol^{-1} =$

$= 17{,}8\ kg$

2 pb

$$m(\text{kyselina octová},8\%) = \frac{m(\text{kyselina octová},100\%)}{w} = \frac{17{,}8\ kg}{0{,}08} =$$

$$= 222{,}5\ kg$$

1 pb $$V(\text{kyselina octová},8\ \%) = \frac{m}{\rho} = \frac{267{,}5\ kg}{1009{,}7\ kg\ m^{-3}} = 0{,}220\ m^3 =$$

$$= 220\ dm^3$$

Na rozpustenie 14,8 kg $CaCO_3$ treba použiť 220 dm^3 8 % octu.

c) Podľa rovnice (1):

1 pb n(kyselina citrónová) = 2/3 $n(CaCO_3)$ = 0,0987 kmol

1 pb m(kyselina citrónová) = 0,0987 kmol $\times$ 210,14 kg $kmol^{-1}$ = 20,7 kg

2 pb $$m(\text{kyselina citrónová, 20 \%}) = \frac{20{,}7\ kg}{0{,}20} = 103{,}5\ kg$$

Na rozpustenie 14,8 kg $CaCO_3$ treba použiť 20,7 kg čistej kyseliny citrónovej alebo 103,5 kg jej 20 % roztoku.

2 pb Cena 8 % octu ..... 0,38 €/dm^3

Cena použitého octu: 220 dm^3 . 0,38 €/dm^3 = 83,6 €

2 pb Cena kyseliny citrónovej..... 0,26 €/50 g

Cena použitej kyseliny: $\frac{0,26\,€}{0,050\,kg} \times 20,7\ kg = 107,6$ €

Za použité množstvo 8 % octu by sa zaplatilo 83,6 € a za použitú kyselinu citrónovú 107,6 €.

Riešenie úlohy 2 (16 pb)

2 pb Pre prestup tepla vedením rovnou stenou platí:

$$R = \frac{\delta}{\lambda \,.\, S} \qquad S = \pi \,.\, r^2$$

1 pb δ(oceľ) = 5 mm = 0,005 m

δ(vodný kameň) = 3 mm = 0,003 m

1 pb r = 75 cm = 0,75 m

$S = 3,14 \times (0,75\ m)^2 = 1,77\ m^2$

Odpor kotla:

4 pb λ (oceľ)= 45 W m^{-1} K^{-1}

$$R_1 = \frac{0,005\ m}{45\ W\,m^{-1}\,K^{-1} \times 1,77\,m^2} = 6,28.10^{-5}\ K\ W^{-1}$$

Odpor vodného kameňa:

4 pb λ(vodného kameňa) = 1,5 W m^{-1} K^{-1}

$$R_2 = \frac{0,003\ m}{1,5\ W\ m^{-1} K^{-1} \times 1,77\ m^2} = 1,13.10^{-3}\ K\ W^{-1}$$

4 pb Pomer odporov:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{1,13.10^{-3}}{6,28.10^{-5}} = 17,9 \approx 18$$

Vodný kameň kladie 18 x väčší odpor, než oceľ.

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE (I)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Iveta Ondrejkovičová
Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 15 bodov Doba riešenia: 80 minút

Úloha 1 (6,5 b)

Pôsobením horúceho vodného roztoku kyseliny sírovej na ortuť vzniká roztok síranu ortuťného a plynný oxid siričitý, pričom v reakčnej sústave musí byť nadbytok ortuti.

Napíšte:

a) uvedenú chemickú rovnicu v stavovom tvare bez stechiometrických koeficientov,

b) vyznačte oxidačné čísla všetkých atómov, ktoré zmenili svoje oxidačné čísla v priebehu chemickej reakcie,

c) vyriešte stechiometrické koeficienty a doplňte ich do rovnice.

Úloha 2 (4 b)

Dusík tvorí viacero oxidov, v ktorých atóm dusíka nadobúda oxidačné čísla I až V. Vyberte si z nich štyri oxidy s rôznymi oxidačnými atómu dusíka a napíšte:

a) vzorce a názvy vybraných oxidov dusíka a vyznačte oxidačné číslo atómu dusíka v každom vzorci oxidu,

b) úplné zápisy elektrónovej konfigurácie atómov dusíka v štyroch vybraných oxidoch.

Úloha 3 (4,5 b)

Roztok síranu draselného sme pripravili tak, že do 22,00 g roztoku síranu draselného s hmotnostným zlomkom $w(K_2SO_4)$ = 0,130 sme pridali 1,33 g tuhého síranu draselného.

Vypočítajte hmotnostný zlomok síranu draselného v pripravenom roztoku.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE (I)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Iveta Ondrejkovičová
Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 15 bodov (b), resp. 60 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,250

Riešenie úlohy 1 (26 pb)

a) Podľa zadania úlohy napíšeme na ľavú stranu vzorce reaktantov a na pravú stranu rovnice napíšeme vzorce produktov vrátane vody a doplníme stavový zápis (l = kvapalina, aq = vodný roztok, s = tuhá látka, g = plyn). Nadbytok ortuti do chemickej rovnice nezapisujeme.

10 pb $Hg(l) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Hg_2SO_4(s, aq) + SO_2(g) + H_2O(l)$

Síran ortuťný je vo vode veľmi málo rozpustná látka, a preto je prípustné písať stavový zápis ako $Hg_2SO_4(s)$, $Hg_2SO_4(aq)$ alebo $Hg_2SO_4(s, aq)$.
Za zápis reaktantov a produktov na správnej strane rovnice á 1 pb.
Za stavový zápis á 1 pb.

b) V tejto redoxnej reakcii sa oxiduje kvapalná ortuť (Hg^0) a kyselina sírová (S^{VI}) sa redukuje. Oxidačné čísla prvkov, ktoré zmenili oxidačné číslo počas chemickej reakcie, vyznačíme v rovnici:

4 pb $Hg^0(l) + H_2S^{VI}O_4(aq) \rightarrow (Hg_2)^{II}SO_4(aq) + S^{IV}O_2(g) + H_2O(l)$

alebo osobitne v jednotlivých zlúčeninách: Hg^0, $H_2S^{VI}O_4$, $(Hg_2)^{II}SO_4$ (prípadne $Hg^{I}_2SO_4$) a $S^{IV}O_2$.

Za každé oxidačné číslo á 1 pb.

b) Riešenie koeficientov

Bilancia nábojov:

Oxidácia: $2\ Hg^0 - 2\ e^- = Hg^{I}_2$

Redukcia: $S^{VI} + 2\ e^- = S^{IV}$

$$2\ Hg^0(l) + (x + 1)\ H_2S^{VI}O_4(aq) \rightarrow 1\ (Hg_2)^{II}SO_4(aq, s) + 1\ S^{IV}O_2(g) + z\ H_2O(l)$$

Kvôli prehľadnosti sú v chemickej rovnici vyznačené aj jednotkové koeficienty.

Bilanciou atómov, ktoré nezmenili oxidačné čísla, vypočítame koeficienty pre zostávajúce zlúčeniny, t. j. koeficienty x a z.

Bilancia atómov síry

$(x + 1) = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1$

$x = 2 - 1 = 1$

Časť kyseliny sírovej, ktorá sa nezredukovala, zreagovala za vzniku síranu ortuťného, a preto $(x + 1) = 2$. Koeficient pri kyseline sírovej môžeme zistiť aj jednoduchou úvahou: na pravej strane rovnice sú 2 atómy síry, teda na ľavej strane musia tiež byť 2 atómy síry.

Z bilancie atómov vodíka zistíme koeficient z:

$2 \cdot 2 = z \cdot 2$ vyplýva, že $z = 2$.

Po doplnení všetkých koeficientov úplný zápis chemickej rovnice:

12 pb $$2\ Hg(l) + 2\ H_2SO_4(aq) \rightarrow Hg_2SO_4(aq, s) + SO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

O správnosti koeficientov sa presvedčíme, ak porovnáme počet atómov kyslíka na pravej a na ľavej strane rovnice.

Za každý správny koeficient *á* 2 pb.

Za doplnenie koeficientov do rovnice 2 pb.

Riešenie úlohy 2 (16 pb)

a) Dusík tvorí 6 oxidov, v ktorých atóm dusíka nadobúda oxidačné čísla od I do V:

3 pb N_2O, oxid dusný; $N^{I}{}_2O$,

3 pb NO, oxid dusnatý; $N^{II}O$,

3 pb N_2O_3, oxid dusitý; $N^{III}{}_2O_3$,

3 pb NO_2, oxid dusičitý; $N^{IV}O_2$,

alebo

N_2O_4, dimér oxidu dusičitého, resp. tetraoxid didusičitý; $N^{II}{}_2O_4$,

N_2O_5, oxid dusičný; $N^{V}{}_2O_5$,

Za 4 vzorce a príslušné 4 názvy oxidov á 1 pb.

Za každé oxidačné číslo atómu dusíka v príslušnom vzorci oxidu á 1 pb.

Treba vybrať len štyri ľubovoľné oxidy zo šiestich známych oxidov. Údaje uvedené pre piaty a šiesty oxid sa nebodujú.

b) Elektrónové konfigurácie atómov dusíka v uvedených oxidoch:

1 pb N_2O: $1s^2\,2s^2\,2p^2$

1 pb NO: $1s^2\,2s^2\,2p^1$

1 pb N_2O_3: $1s^2\,2s^2$

1 pb NO_2 alebo: N_2O_4: $1s^2\,2s^1$

N_2O_5, $1s^2$

Bodujú sa údaje pre 4 vybrané oxidy. Údaje uvedené pre piaty a šiesty oxid sa nebodujú.

Za štyri úplné zápisy elektrónovej konfigurácie á 1 pb.

Podľa zadania úlohy treba uviesť <u>úplný</u> zápis elektrónovej konfigurácie. Za skrátený zápis elektrónovej konfigurácie sa body neudeľujú.

Riešenie úlohy 3 (18 pb)

Hmotnosť pripraveného roztoku síranu draselného $m_{2rozt.}(K_2SO_4)$ je daná súčtom hmotnosti pôvodného roztoku $m_{1rozt.}(K_2SO_4)$ a tuhého síranu draselného $m(K_2SO_4)$:

2 pb $m_{2rozt.}(K_2SO_4) = m_{1rozt.}(K_2SO_4) + m(K_2SO_4)$

2 pb $m_{2rozt.}(K_2SO_4) = 22{,}00\ g + 1{,}33\ g = \underline{23{,}33\ g}$

Hmotnosť pripraveného roztoku je 23,33 g.

Hmotnostný zlomok síranu draselného $w_2(K_2SO_4)$ v pripravenom roztoku vyjadruje vzťah:

2 pb $$w_2(K_2SO_4) = \frac{m_2(K_2SO_4)}{m_{2rozt.}(K_2SO_4)}$$

Hmotnosť síranu draselného $m_2(K_2SO_4)$ v pripravenom roztoku je daná súčtom hmotnosti síranu draselného $m_1(K_2SO_4)$ v pôvodnom roztoku s hmotnostným zlomkom $w_1(K_2SO_4)$ = 0130 a tuhého síranu draselného $m(K_2SO_4)$:

2 pb $m_2(K_2SO_4) = m_1(K_2SO_4) + m(K_2SO_4)$

Výpočet hmotnosti síranu draselného $m_1(K_2SO_4)$:

2 pb $m_1(K_2SO_4) = m_{1rozt.}(K_2SO_4)\ w_1(K_2SO_4)$

2 pb $m_1(K_2SO_4) = 22{,}00\ g \cdot 0{,}130 = 2{,}86\ g$

2 pb $m_2(K_2SO_4) = 2{,}86\ g + 1{,}33\ g = 4{,}19\ g$

Výpočet hmotnostného zlomku:

2 pb $$w_2(K_2SO_4) = \frac{m_2(K_2SO_4)}{m_{2rozt.}(K_2SO_4)} = \frac{4{,}19\ g}{23{,}33\ g} = 0{,}1796$$

2 pb $w_2(K_2SO_4) = \underline{0{,}180}$

Hmotnostný zlomok síranu draselného v pripravenom roztoku je 0,180.

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII EF, ÚROVNI F A ICH RIEŠENIA

Pre najvyššie ročníky stredných odborných škôl chemického zamerania

CELOŠTÁTNE KOLO

ÚLOHY Z TECHNOLOGICKÝCH VÝPOČTOV (II)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Anna Ďuricová
Technická univerzita, Zvolen

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (8 b)

Ivanka po „mokrých pokusoch“ v potoku ochorela a musela pár dní ležať v posteli. Snívalo sa jej, že sa zmenšila na malú bábiku a plavila sa v potrubí s čudnou kvapalinou na malom člnku raz pokojne, inokedy ju rýchla turbulencia hádzala hore-dolu.

Potrubím s vnútorným priemerom 10 cm, v ktorom sa Ivanka plavila, prúdila v množstve 7 500 kg h^{-1} kvapalina s hustotou 0,86 g cm^{-3} a viskozitou 1,72 .10^{-2} kg $m^{-1}s^{-1}$.

Vypočítajte:

a) Aká bola povaha prúdenia v tomto potrubí?

b) Ako by sa zmenila priemerná rýchlosť a povaha prúdenia, ak by sa v určitom úseku priemer potrubia zväčšil na 150 mm?

c) Pri akom priemere sa dosiahla v potrubí turbulencia za rovnakých podmienok a rýchlosti ako v úlohe b)?

Úloha 2 (4 b)

V jeden pekný slnečný deň deti natierali latky na nový plot. Erik spočítal, že majú zamaľovať 40 latiek. Ivanka ich odmerala a zistila, že latka má výšku 1 m a šírku 10 cm (hrúbku latky zanedbáme). Tomáš priniesol lazúrovací lak a zistil, že na prvý náter sa má pridať 10 % vody a na druhý náter sa lak neriedi. Výdatnosť laku bola približne 9 l/m^2.

Zistite, koľko vody bolo treba pridať na riedenie a koľko lazúrovacieho laku sa muselo použiť.

Úloha 3 (3 b)

Malý Erik sa pri maľovaní plota dlho nezdržal a začal miešať kašičku. Páčilo sa mu pridávanie modrej farby k žltej. Čím viac jej prilieval, tým viac sa mu páčilo, čo sa deje. Vznikala zelená a zelenšia farba. Starká ho včas prichytila a zachránila ho pred nahnevaným dedom.

Dedo síce Erikovu zelenú kašičku nevyhodil, ale jej intenzita sa mu nepáčila. Jeho odskúšaný hmotnostný pomer pre peknú zelenú farbu bol 4 : 3 žltej farby ku modrej. Erik namiešal farbu v hmotnostnom pomere 2 : 3.

Vypočítajte, koľko čistej žltej a modrej farby treba pridať k dvom kilogramom Erikovej tmavo zelenej, ak dedo potrebuje 5 kg zelenej farby svojho obľúbeného odtieňa.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z TECHNOLOGICKÝCH VÝPOČTOV (II)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Anna Ďuricová
Technická univerzita, Zvolen

Maximálne 15 bodov (b), resp. 30 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,50

Riešenie úlohy 1 (16 pb)

ρ = 0,86 g cm^{-3} = 860 kg m^{-3}

d = 10 cm = 0,1 m

m = 7 500 kg h^{-1}

μ = 1,72 .10^{-2} kg m^{-1} s^{-1}

rýchlosť prúdenia: $v = \dfrac{\dot{V}}{S}$

objemový prietok: $\dot{V} = \dfrac{\dot{m}}{\rho}$

prierez potrubia: $S = \dfrac{\pi d^2}{4}$

Reynoldsovo kritérium: $R_e = \dfrac{d\, v\, \rho}{\mu}$

povaha toku:	Re < 2 300	laminárny tok
	Re > 10 000	turbulentný tok
	2 300 < Re > 10 000	prechodný tok

2 pb a) $S = \frac{3{,}14 \times (0{,}1\ \text{m})^2}{4} = 7{,}85.10^{-3}\ \text{m}^2$

2 pb $\dot{V} = \frac{7\ 500\ \text{kg h}^{-1}}{860\ \text{kg m}^{-3}} = 8{,}72\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$

2 pb $v = \frac{\dot{V}}{S} = \frac{8{,}72\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}}{7{,}85.10^{-3}\ \text{m}^2} = 1\ 111\ \text{m h}^{-1} = 0{,}308\ \text{m s}^{-1}$

2 pb $R_e = \frac{0{,}1\ \text{m} \times 0{,}308\ \text{m s}^{-1} \times 860\ \text{kg m}^{-3}}{1{,}72.10^{-2}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 1\ 541 \Rightarrow$ tok laminárny

Povaha prúdenia je laminárna.

b) d = 150 mm = 0,15 m

2 pb $S = \frac{3{,}14 \times (0{,}15\text{m})^2}{4} = 1{,}767.10^{-2}\ \text{m}^2$

Hmotnostný, teda ani objemový tok sa nemení.

2 pb $v = \frac{\dot{V}}{S} = \frac{8{,}72\ \text{m}^3 \times \text{h}^{-1}}{1{,}767.10^{-2}\ \text{m}^2} = 493\ \text{m h}^{-1} = 0{,}137\ \text{m s}^{-1}$

2 pb $R_e = \frac{0{,}15\ \text{m} \times 0{,}137\ \text{m s}^{-1} \times 860\ \text{kg m}^{-3}}{1{,}72.10^{-2}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 1\ 028 \Rightarrow$ tok laminárny

Priemerná rýchlosť je 0,137 m s^{-1} a povaha toku je stále laminárna.

c) $Re >$ 10 000

2 pb $d > \frac{\mu . Re}{v.\rho} = \frac{10\ 000 \times 1{,}72.10^{-2}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{0{,}137\ \text{m s}^{-1} \times 860\ \text{kg m}^{-3}} = 1{,}46\ \text{m}$

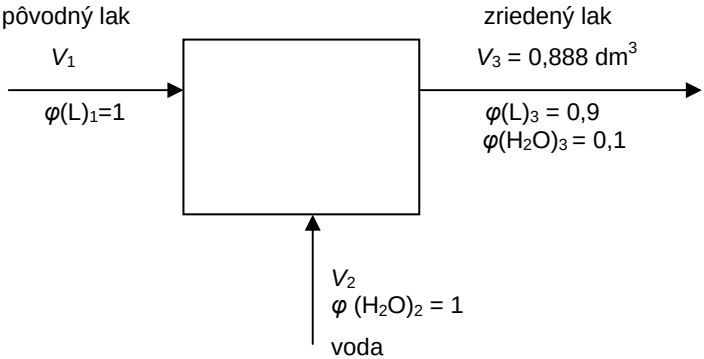
Tok sa zmení na turbulentný pri priemere potrubia väčšom ako 1,46 m.

Riešenie úlohy 2 (8 pb)

1 pb Plocha na natieranie: S = 1 m × 0,1 m × 40 ks × 2 (druhá strana) = = 8 m^2

1 pb Výdatnosť laku: $\frac{8}{9}$ dm^3 zriedeného laku na prvý náter

2 pb Bilancia riedenia: L - lak



$V_1 + V_2 = V_3$

1 pb V_1 = 0,888 × 0,9 = 0,8 dm^3 laku

1 pb V_2 = 0,088 dm^3 = 88 cm^3 vody

K 0,8 dm^3 pôvodného laku treba pridať 88 cm^3 vody na prvý náter.

Druhý náter neriedený → plocha 8 m^2

1 pb $\frac{8}{9}$ dm^3 pôvodného laku treba na druhý náter

1 pb Spolu: Prvý náter 0,8 dm^3 laku

Druhý náter 0,88 dm^3 laku

1,68 dm^3 laku

Deti použili 1,68 dm^3 lazúrovacieho laku.

Riešenie úlohy 3 (6 pb)

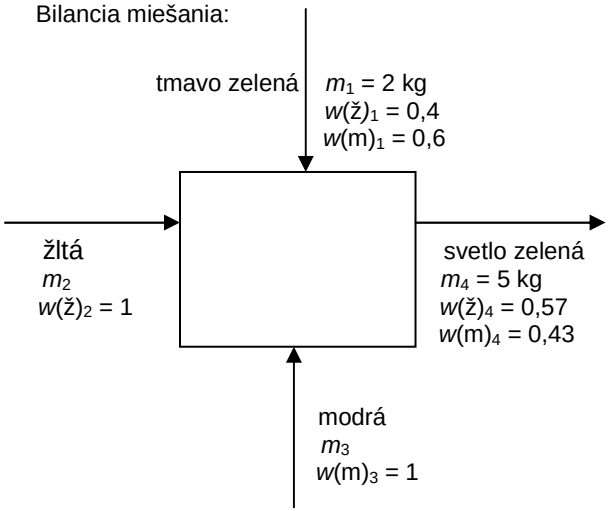
1 pb tmavo zelená $\Rightarrow \dfrac{\text{žltá}}{\text{modrá}} = \dfrac{2}{3} \Rightarrow w_{ž} = \dfrac{2}{5} = 0,4$

$w_m = 1 - 0,4 = 0,6$

1 pb svetlo zelená $\Rightarrow \dfrac{\text{žltá}}{\text{modrá}} = \dfrac{4}{3} \Rightarrow w_{ž} = \dfrac{4}{7} = 0,57$

$w_m = 1 - 0,57 = 0,43$

2 pb Bilancia miešania:



$m_1 + m_2 + m_3 = m_4$

$2\ \text{kg} + m_2 + m_3 = 5\ \text{kg}$

1 pb Bilancia žltej:

$m_1\, w(ž)_1 + m_2\, w(ž)_2 = m_4\, w(ž)_4$

$2 \times 0,4 + m_2 \times 1 = 5 \times 0,57 \qquad m_2 = 2,05\ \text{kg}$

1 pb Bilancia modrej:

$m_1 \times w(m)_1 + m_3 \times w(m)_3 = m_4 \times w(m)_4$

$2 \times 0,6 + m_3 \times 1 = 5 \times 0,43 \qquad m_3 = 0,95\ \text{kg}$

Skúška: 2 kg + 2,05 kg + 0,95 kg = 5 kg

K tmavo zelenej farbe treba pridať 2,05 kg žltej a 0,95 kg modrej farby.

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE (II)

Chemická olympiáda – kategória F – úroveň F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Stanislav Kedžuch
Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

Maximálne 15 bodov Doba riešenia: 90 minút

V elektrochemických výpočtoch používajte hodnotu Faradayovej konštanty F = 96 485 C mol^{-1}. Ak nie je uvedené inak, predpokladajte teplotu 20 °C.

Úloha 1 (4 b)

Určte, ktorým smerom bude posunutá rovnováha

$$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

$$E^{\theta}_{(Mn^{3+}/Mn^{2+})} = 1{,}5415 \text{ V}$$

$$E^{\theta}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0{,}447 \text{ V}$$

$$E^{\theta}_{(Fe^{3+}/Fe)} = -0{,}037 \text{ V}$$

Úloha 2 (4 b)

Vypočítajte súčin rozpustnosti AgBr.

$$E^{\theta}_{(Ag^{+}/Ag)} = 0{,}7996 \text{ V}$$

$$E^{\theta}_{(AgBr/Br^{-})} = 0{,}07133 \text{ V}$$

Úloha 3 (4 b)

Na úplnú elektrolýzu neznámeho kovu X z roztoku obsahujúceho 591,2 mg XCl_3 sa roztok elektrolyzoval prúdom 0,50 A po dobu 36 minút. Výpočtom určte neznámy kov.

Úloha 4 (3 b)

K 50 ml roztoku $Na_2S_2O_3$ sa pridalo potrebné množstvo jodidu draselného a škrobový maz. Následne sa elektrolyticky pripravoval I_2 prúdom 1,0 A a roztok sa intenzívne miešal. Bod ekvivalencie určilo fialové sfarbenie roztoku po 46 minútach. Vypočítajte koncentráciu $Na_2S_2O_3$.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE (II)

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Stanislav Kedžuch
Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

Maximálne 15 bodov (b)

Riešenie úlohy 1 (4 b)

K uvedeným E^θ si vypočítame ΔG^θ:

$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$

$$\Delta G_1^\theta = -zFE^\theta_{(Mn^{3+}/Mn^{2+})} = -1.96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}} \times 1{,}5415\ \mathrm{V} = -148{,}7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$

$$\Delta G_2^\theta = -zFE^\theta_{(Fe^{2+}/Fe)} = -2.96485\ \mathrm{C\ mol^{-1}} \times (-0{,}447\mathrm{V}) = 86{,}26\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$

1 b $$\Delta G_3^\theta = -zFE^\theta_{(Fe^{2+}/Fe)} = -3.96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}} \times (-0{,}037\mathrm{V}) = 10{,}71\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Rovnice skombinujeme tak, aby sme ich súčtom dostali požadovanú reakciu:

$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ ΔG^θ_1

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ ΔG^θ_2

$Fe - 3e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $-\Delta G^\theta_3$

$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$

1 b $$\Delta G^\theta = \Delta G_1^\theta + \Delta G_2^\theta - \Delta G_3^\theta = -73{,}15\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Pre rovnovážnu konštantu platí

$$\Delta G^{\theta} = -RTlnK \quad \Rightarrow \quad K = e^{-\frac{\Delta G^{\theta}}{RT}} = 1{,}08\,.10^{13}$$

2 b $\Rightarrow$ reakcia bude posunutá na stranu produktov

(Určenie smeru reakcie môže urobiť aj na základe zmeny štandardnej Gibbsovej energie.)

Riešenie úlohy 2 (4 b)

Pre elektródu druhého druhu platí:

$$E_{(Ag^+/Ag)} = E^{\theta}_{(Ag^+/Ag)} + \frac{RT}{zF}\ln\left[Ag^+\right] = E^{\theta}_{(Ag^+/Ag)} + \frac{RT}{zF}\ln K_S(AgBr) + \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{\left[Br^-\right]}$$

$$\Rightarrow \; E^{\theta}_{(AgBr/Br^-)} = E^{\theta}_{(Ag^+/Ag)} + \frac{RT}{zF}\ln K_S(AgBr) \;\Rightarrow\; K_S(AgBr) = e^{\frac{(E^{\theta}_{(AgBr/Br^-)} - E^{\theta}_{(Ag^+/Ag)}).zF}{RT}}$$

2 b (Za odvodenie vzťahu medzi $E^{\theta}_{(Ag^+/Ag)}$ a $E^{\theta}_{(AgBr/Br^-)}$)

2 b $K_S(AgBr) = 3{,}01.10^{-13}$

Riešenie úloha 3 (4 b)

Látkové množstvo neznámeho kovu X vypočítame z Faradayovho zákona:

$$n_X = \frac{I\,t}{z\,F} = \frac{0{,}50\,A.36.60\,s}{3 \times 96485\,C\,mol^{-1}} = 3{,}73\,.10^{-3}\ mol$$

2 b $n_{XCl_3} = n_X = 3{,}73\,.10^{-3}$ mol

(Ak je nesprávne dosadená hodnota za počet vymenených elektrónov *z*, treba hodnotiť len 1 bodom.)

Potom molová hmotnosť látky XCl_3 je

$$M_{XCl_3} = \frac{m_{XCl_3}}{n_{XCl_3}} = \frac{591{,}2 \,.10^{-3}\ \text{g}}{3{,}73 \,.10^{-3}\text{mol}} = 158{,}5\ \text{g mol}^{-1} \text{ a}$$

$$M_X = M_{XCl_3} - 3\, M_{Cl} = 52\ \text{g mol}^{-1}$$

2 b $\Rightarrow$ kov je chróm - Cr.

Riešenie úlohy 4 (3 b)

Látkové množstvo pripraveného jódu je

1 b $$n = \frac{I\,t}{z\,F} = \frac{1{,}0\,\text{A} \times 46.60\ \text{s}}{2 \times 96485\ \text{C mol}^{-1}} = 1{,}43 \,.10^{-2}\ \text{mol}$$

Látkové množstvo potrebného tiosíranu je:

$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6$

$$\frac{n(Na_2S_2O_3)}{n(I_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow n(Na_2S_2O_3) = 2 \times n(I_2) = 2{,}86 \,.10^{-2}\ \text{mol}$$

Koncentrácia tiosíranu je:

2 b $$c(Na_2S_2O_3) = \frac{n(Na_2S_2O_3)}{V(Na_2S_2O_3)} = \frac{2{,}86 \,.10^{-2}\ \text{mol}}{0{,}050\ \text{dm}^3} = 0{,}57\ \text{mol dm}^{-3}\ .$$

ÚLOHY CHEMICKEJ OLYMPIÁDY V KATEGÓRII EF, PRE ÚROVNE E AJ F A ICH RIEŠENIA

Pre stredné odborné školy chemického zamerania

CELOŠTÁTNE KOLO

ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – úrovne E aj F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Martina Gánovská
Stredná odborná škola, Svit

Maximálne 10 bodov
Doba riešenia: 40 minút

Úloha 1 (1,25 b)

Vo vzorke odpadovej vody z garbiarní predpokladali pracovníci vodohospodárskeho laboratória prítomnosť chromitých a železitých katiónov. Ich koncentrácie vo vzorke boli nízke, čo dôkazy týchto katiónov komplikovalo, a preto sa najskôr overovali v tzv. modelových roztokoch. Do troch skúmaviek sa pripravili modelové roztoky, pričom jedna obsahovala chromité katióny, druhá železité katióny a tretia oba katióny spolu. K dispozícii mali nasledovné činidlá: kyselina vínna, chelatón 3, tiokyanatan draselný, 1 % roztok diacetyldioxímu, dusičnan strieborný, peroxid vodíka, hydroxid sodný, hexakyanoželezitan draselný, jodistan draselný.

a) Vyberte vhodné činidlá, ktorými možno dokázať katióny v skúmavkách.

b) Zapíšte iónové zápisy prebiehajúcich reakcií a farebné zmeny, ktoré možno pozorovať.

Úloha 2 (3,25 b)

V prípade podobnosti reakcií manganatých a železitých katiónov s vodným roztokom amoniaku a alkalickým hydroxidom mal Dr. Šafranka pravdu. Predpoklady o podobnosti reakcií si chcel overiť aj v prípade chromitých a železnatých katiónov solí. Ako modelové mu poslúžili roztoky síranu železnatého a chromitého. Pripravil tabuľku, do ktorej si zapísal pozorovania reakcií týchto solí s hydroxidom sodným.

Katión	Sfarbenie zrazeniny	Zmena na vzduchu	Rozpúšťanie v nadbytku zrážadla
Fe^{2+}			
Cr^{3+}			

a) Opíšte vizuálne rozdiely v zrážaní a rozpustnosti zrazenín v nadbytku hydroxidu, charakterizujte farebné zmeny a vyplňte tabuľku.

b) Stechiometrickým stavovým, úplným iónovým aj skráteným iónovým zápisom zapíšte reakcie uvedených síranov s hydroxidom sodným a vzniknutých produktov so vzdušným kyslíkom.

c) Vypočítajte hodnotu pH, pri ktorej sa začne vylučovať zrazenina z roztoku železnatej soli ($c(Fe^{2+})$ = 0,01 mol dm^{-3}) a hodnotu *pH*, pri ktorej sa začne vylučovať zrazenina z roztoku železitej soli ($c(Fe^{3+})$ = 0,01 mol dm^{-3}).

$K_S(Fe(OH)_2) = 7,94 \times 10^{-16}$, $K_S(Fe(OH)_3 = 1,58 \times 10^{-39}$

Úloha 3 (2,875 b)

Pracovníci laboratória potrebovali pri chelatometrickom stanovení katiónov kovov udržať *pH* = 9,16. Keďže mali pripravený vodný roztok amoniaku

s koncentráciou c = 0,4 mol dm^{-3}, rozhodli sa použiť ho na prípravu amoniakového tlmivého roztoku zloženého z amoniaku a chloridu amónneho.

a) Určte množstvo chloridu amónneho, ktoré potrebovali navážiť pri príprave 1 dm^3 pufru, ak použili spomínaný vodný roztok amoniaku.

b) Pomocou rovníc opíšte tlmivý účinok amoniakového tlmivého roztoku počas stanovenia Cr^{3+} pomocou EDTA.

c) Vypočítajte ako sa zmení pH tohto roztoku po pridaní 10 cm^3 roztoku HCl s koncentráciou 0,2 mol dm^{-3}.

$M(NH_4Cl) = 53,49\ \text{g mol}^{-1}$; $M(NH_3) = 17,031\ \text{g mol}^{-1}$,

$K_B(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

Úloha 4 (2,625 b)

Železo v minerálnej vode Korytnica sa vyskytuje najmä ako síran železnatý, čiastočne ako uhličitan a hydrogenuhličitan železnatý. Všetky železnaté soli sa však vplyvom vzdušného kyslíka oxidujú na Fe^{3+} a vylučujú sa vo forme hydratovaného oxidu železitého. Zrazenina sa usadzuje na stenách fľaše a tým sa zmenšuje množstvo využiteľného železa, ktoré človek prijíma z vody. Vzájomný pomer Fe^{2+} a Fe^{3+} závisí najmä od množstva kyslíka v plyne, s ktorým je hladina vody v kontakte a od teploty. Pri výskume optimálnych podmienok uskladnenia Korytnice potreboval Dr. Šafranka stanoviť vedľa seba železnaté a železité soli. Zvolil si manganometrickú a chelatometrickú metódu, pričom stanovenie robil v dvoch rovnakých podieloch vzorky.

Do prvej titračnej banky odpipetoval 100 cm^3 vzorky, pridal dve kvapky HNO_3 a roztok krátko povaril. Po ochladení roztoku upravil v ňom pomocou roztoku HNO_3 (c =1 mol dm^{-3}) hodnotu pH na 2 až 3 a titroval ho odmerným roztokom chelatónu III (c = 0,0048 mol dm^{-3}) s použitím indikátora xylenolová oranž (farebná zmena z červena do žlta). Priemerná spotreba bola 10,2 cm ^{3}. Takto stanovil celkové množstvo železa vo forme Fe^{3+}.

Do druhej titračnej banky opäť preniesol 100 cm^3 vzorky a stanovenie

robil manganometricky. K vzorke pridal 5 až 10 cm^3 zmesi H_2SO_4 a H_3PO_4. Spotreba odmerného roztoku $KMnO_4$ (c = 0,0011 mol dm^{-3}) bola 5,21 cm^3. Takto stanovil Fe^{2+}.

a) Napíšte iónové zápisy rovníc chemických reakcií, ktoré prebiehajú pri stanovení.

b) Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu Fe^{2+} a Fe^{3+} vo vzorke minerálnej vody v mg dm^{-3}.

c) Vysvetlite použitie H_3PO_4 pri manganometrickom stanovení železnatých katiónov.

$A_r(\mathrm{Fe}) = 55,85$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – úrovne E aj F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Martina Gánovská
Stredná odborná škola Svit

Maximálne 10 bodov (b), resp. 80 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) × 0,125

Riešenie úlohy 1 (10 pb)

2 pb a) Fe^{3+} - reaguje s KSCN, Cr^{3+} - reaguje s EDTA (chelatón 3)

Fe^{3+} + Cr^{3+} - peroxid vodíka, dusičnan strieborný, tiokyanatan draselný

2 pb b) $2\,Fe^{3+} + 6\,SCN^{-} \rightarrow Fe\left[Fe(SCN)_6\right]$

vznik krvavočervených komplexných solí

2 pb $Cr^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CrY^{-} + 2\,H^{+}$

v kyslom prostredí vzniká fialový komplex

4 pb Cr^{3+} + Fe^{3+} - spoločne dokážeme v jednej skúmavke:

Po pridaní peroxidu vodíka vzniká chróman, ktorý dokážeme s $AgNO_3$, pričom vzniká červenohnedá zrazenina. Fe^{3+} dokážeme reakciou s KSCN, pričom prítomnosť chromitej soli dôkaz neruší.

$$2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O_2 + 10\ OH^{-} \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 8\,H_2O$$

$$CrO_4^{2-} + 2\,AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2\,NO_3^{-}$$

Riešenie úlohy 2 (26 pb)

4 pb a) Opis vizuálnych zmien (za každú zmenu 1 pb)

Kation	Sfarbenie zrazenín	Zmena zrazeniny na vzduchu	Rozpúšťanie v nadbytku
Fe^{2+}	sivozelené	na vzduchu hnedne	-
Cr^{3+}	sivozelené	-	zelený roztok

9 pb b) (Za každú rovnicu 1 pb.)

$$FeSO_4(aq) + 2\ NaOH(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq)$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,Na^+ + 2\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2\,Na^+$$

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$Cr_2\left(SO_4\right)_3(aq) + 6\,NaOH(aq) \rightarrow 2\,Cr(OH)_3(s) + 3\,Na_2SO_4(aq)$$

$$2\,Cr^{3+} + 3\,SO_4^{2-} + 6\,Na^+ + 6\,OH^- \rightarrow 2\,Cr(OH)_3 + 6\,Na^+ + 3\,SO_4^{2-}$$

$$Cr^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Cr(OH)_3$$

$$Cr(OH)_3(s) + 3\,NaOH(aq) \rightarrow Na_3\left[Cr\left(OH\right)_6\right](aq)$$

$$Cr(OH)_3 + 3\,OH^- \rightarrow \left[Cr\left(OH\right)_6\right]^{3-}$$

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3$$

c) $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2\,OH^-$

2 pb $K_s = \left[Fe^{2+}\right] \times \left[OH^-\right]^2$

2 pb $\left[OH^-\right] = \sqrt{\dfrac{K_s}{\left[Fe^{2+}\right]}}$

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{7{,}94 \times 10^{-16}}{0{,}01}} = 2{,}82 \times 10^{-7}$$

1 pb $pOH = -\log\left[OH^-\right] = 6,55$

1 pb $pH = 14 - pOH = 14 - 6,55 = 7,45$

$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3\,OH^-$

2 pb $K_s = \left[Fe^{3+}\right] \times \left[OH^-\right]^3$

3 pb $\left[OH^-\right] = \sqrt[3]{\dfrac{K_S}{\left[Fe^{3+}\right]}}$,

$\left[OH^-\right] = \sqrt[3]{\dfrac{1,58\times10^{-39}}{0,01}} = 5,41\times10^{-13}$

1 pb $pOH = -\log\left[OH^-\right] = 12,27$

1 pb $pH = 14 - pOH = 14 - 12,27 = 1,73$

Riešenie úlohy 3 (23 pb)

2 pb a) Na výpočet množstva chloridu amónneho použijeme Henderson-Hasselbachovu rovnicu : $pH = 14 - pK_B - \log\dfrac{c_s}{c_B}$

2 pb $pK_B = -\log K_B = -\log 1,8\times10^{-5} = 4,74$

1 pb Po dosadení : $9,16 = 14 - 4,74 - \log\dfrac{c_s}{0,4}$

$9,16 = 14 - 4,74 - \log c_s - 0,3979$

2 pb $0,2979 = -\log c_s$

2 pb $c_s = c(NH_4Cl) = 0,5036\ \text{mol dm}^{-3}$

$m(NH_4Cl) = c(NH_4Cl)\times V(NH_4Cl)\times M(NH_4Cl)$

Po dosadení :

2 pb $m(NH_4Cl) = 0,5036\ \text{mol dm}^{-3}\times1\,\text{dm}^3\times53,49\ \text{g mol}^{-1} = 26,94\text{g}$

4 pb b) Pri titrácii komplexónom III vznikajú H^+ ióny, ktoré znižujú pH a tak by mohla reakcia prebiehať opačným smerom.

$$Cr^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CrY^- + 2\,H^+$$

Vzniknuté H^+ ióny reagujú s NH_3 z tlmivého roztoku a vzniká príslušná konjugovaná kyselina NH_4^+ :

$$NH_3 + NH_4^+ + H^+ \rightarrow 2\,NH_4^+$$

2 pb c) Prídavkom 10 cm^3 0,2 mol dm^{-3} HCl sa zväčší látkové množstvo soli a zmenší látkové množstvo zásady

$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+$$
$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

2 pb

$$n(\mathrm{HCl}) = c(\mathrm{HCl}) \times V(\mathrm{HCl}) = 0{,}2\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \times 0{,}01\,\mathrm{dm^3} =$$
$$= 0{,}002\ \mathrm{mol\ HCl}$$

4 pb

$$n\left(NH_4^+\right) = \left(0{,}5036 + 0{,}002\right)\mathrm{mol} = 0{,}5056\ \mathrm{mol}$$

$$c(NH_4^+) = 0{,}5056\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$n\left(NH_3\right) = \left(0{,}4 - 0{,}002\right)\mathrm{mol} = 0{,}398\ \mathrm{mol}$$

$$c(NH_3) = 0{,}398\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$pH = 14 - 4{,}75 - \log\frac{0{,}5056}{0{,}398} = 9{,}15$$

Po pridaní HCl do tlmivého roztoku sa mení pH len nepatrne.

Riešenie úlohy 4 (21 pb)

a)

4 pb

$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow FeY^- + 2\,H^+$$
$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

b) V prvej titračnej banke sme stanovili celkové železo vo forme Fe^{3+}, v druhej sme stanovili Fe^{2+}. Skutočné množstvo Fe^{3+} zistíme z rozdielu látkových množstiev.

3 pb $n(Fe^{3+}) = n(Fe) - n(Fe^{2+})$

n(Fe) - celkové železo sme stanovili v prvej titračnej banke

2 pb $n(Fe) = c(CHEIII) \times V(CHEIII)$ v 100 cm^3 vzorky

Po dosadení :

$$n(Fe) = 0,0048 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,0102 \text{ dm}^3 =$$
$$= 0,4896 \times 10^{-4} \text{ mol v } 100 \text{ cm}^3 \text{ vzorky}$$

$n(Fe^{2+})$ - stanovili sme v druhej titračnej banke manganometricky

2 pb $n(Fe^{2+}) = 5 \times c(KMnO_4) \times V(KMnO_4)$ v 100 cm^3 vzorky

Po dosadení :

$$n(Fe^{2+}) = 5 \times 0,0011 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,00521 \text{ dm}^3 =$$
$$= 0,2866 \times 10^{-4} \text{mol v } 100 \text{ cm}^3 \text{ vzorky}$$

Prepočet na 1 dm^3 : $c(Fe^{2+}) = 0,2866 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

2 pb $c_m\left(Fe^{2+}\right) = c\left(Fe^{2+}\right) \times A_r\left(Fe\right)$

Po dosadení :

$$c_m\left(Fe^{2+}\right) = 0,2866 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 55,85 \text{ g mol}^{-1} =$$
$$= 16,0066 \text{ mg dm}^{-3}$$

$n(Fe^{3+})$ - sme stanovili z rozdielu látkových množstiev

2 pb $n(Fe^{3+}) = n(Fe) - n(Fe^{2+})$

Po dosadení :

$$n(Fe^{3+}) = 0,4896 \times 10^{-4} \text{ mol} - 0,2866 \times 10^{-4} \text{ mol} =$$
$$= 0,2030 \times 10^{-4} \text{ mol v } 100 \text{ cm}^3$$

Prepočet na 1 dm^3: $c(Fe^{3+}) = 0,2030 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

2 pb $c_m\left(Fe^{3+}\right) = c\left(Fe^{3+}\right) \times Ar\left(Fe\right)$

Po dosadení :

$$c_m\left(Fe^{3+}\right) = 0,2030 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3} \times 55,85\text{g mol}^{-1} =$$

$$= 11,3376\ \ \text{mg dm}^{-3}$$

4 pb c) Kyselina fosforečná tvorí s Fe^{3+} bezfarebný komplex $\left[Fe\left(HPO_4\right)\right]^+$ (na rozdiel od žltej železitej soli) a tak sa dá ľahšie postrehnúť ružové zafarbenie roztoku, ktoré sa vyvolá nadbytkom odmerného roztoku v bode ekvivalencie.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E a F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Viera Mazíková
Katedra chemických technológií a environmentu FPT TnUAD, Púchov

Maximálne 10 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (3,125 b)

Kyselina 3,5-diamino-4-chlórbenzénsulfónová je aktívnym komponentom pri príprave farbiva alizarínovej čiernej. Navrhnite jej syntézu, ak máte k dispozícii kyselinu benzénsulfónovú a potrebné anorganické zlúčeniny.

Úloha 2 (3,75 b)

Navrhnite reakčnú schému prípravy 2,4-dinitrochlórbenzénu, keď máte k dispozícii benzén ako východiskovú zlúčeninu. Z 2,4-dinitrochlórbenzénu sa pripravuje sírne farbivo sulfogenová čerň hydrolýzou pri 90 °C vodným roztokom NaOH, následným sírením a oxidáciou, Do reakčnej schémy zahrňte aj hydrolýzu 2,4-dinitrochlórbenzénu.

Úloha 3 (3,125 b)

Farby na vlasy obsahujú prírodné farbivá (napr. henu) a syntetické organické farbivá. Na trvalé farbenie sa používajú oxidačné syntetické farbivá napríklad 2,5-diaminotoluén, p-fenyléndiamín, 2,5-diaminofenol a pod. Pôsobením aktívneho kyslíka z peroxidu vodíka sa funkčné skupiny farbív oxidujú, syntézou sa vytvárajú väčšie molekuly vlasového pigmentu, ktorý priľne k vlasovému keratínu.

a) Napíšte vzorce troch zlúčenín spomínaných v úvodnom texte.

b) Aké je prirodzené vlasové farbivo? Vysvetlite, akú povahu (fyzikálnu, či chemickú) má „ priľnutie“ farbiva na keratín?

c) Vyberte z ponúknutých funkčné skupiny, na ktoré sa môžu aktívnym kyslíkom oxidovať $–NH_2$ skupiny farbiva:

$–N^{\oplus}\equiv N$, $–NHOH$, $=NOH$, $–N(CH_3)_2$

d) Ktoré podobné biopolyméry sa môžu farbiť rovnakými typmi farbív ako vlasy?

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

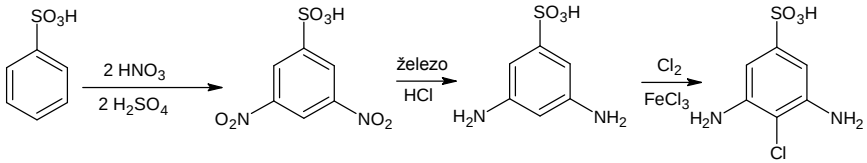
Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E a F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Viera Mazíková
Katedra chemických technológií a environmentu FPT TnUAD, Púchov

Maximálne 10 bodov (b), resp. 32 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:
body (b) = pomocné body (pb) x 0,3125

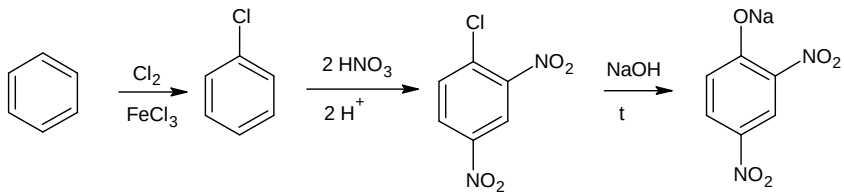
Riešenie úlohy 1 (10 pb)

Za každý vzorec a činidlo 1 pb.



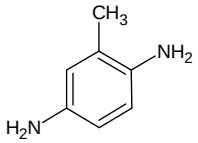
Riešenie úlohy 2 (12 pb)

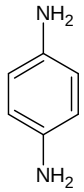
Za každý vzorec a podmienky reakcie: 2 pb.

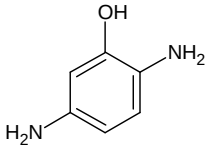


Riešenie úlohy 3 (10 pb)

3 pb a)







1 pb b) melanín

1 pb fyzikálne

3 pb c) okrem $-N(CH_3)_2$

2 pb d) vlna, chlpy kožušín, hodváb

ÚLOHY Z CHEMICKEJ PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E a F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Elena Kulichová
Stredná odborná škola Nováky

Maximálne 50 bodov
Doba riešenia: 270 minút

Úvod

Cieľom experimentálnej práce je pripraviť oxalát – šťaveľan železnatý, ktorý sa používa najmä ako medziprodukt pri príprave $FeCO_3$. Synteticky pripravený uhličitan železnatý je potom východiskovou látkou na výrobu špecifických materiálov pre nanotechnológie. Môže byť tiež surovinou na prípravu organických železnatých solí, najmä mliečnanu a citronanu, ktoré sú účinnou zložkou kvapalných antianemík (injekcie pre pacientov, ktorí liečivá nemôžu prijímať perorálne, sirupy pre deti).

Šťaveľan železnatý sa získa zrážacou reakciou síranu diamónnoželeznatého a kyseliny šťaveľovej. Kryštalizuje ako dihydrát:

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow FeC_2O_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

V priebehu práce bude potrebné uskutočniť viacero preparačných a analytických operácií. Úlohy si preto starostlivo preštudujte a činnosť si organizujte tak, aby ste optimálne využili čas, ktorý máte na riešenie k dispozícii.

Úloha 1 Syntéza dihydrátu šťaveľanu železnatého

Na pracovnom stole máte pripravené zásobné roztoky $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ a $H_2C_2O_4$ s neznámou koncentráciou.

1.1 Do do vyššej kadičky s objemom najmenej 200 cm^3 pipetujte 50 cm^3 zásobného roztoku síranu diamónnoželeznatého. Zaznačte si teplotu roztoku.

1.2 K roztoku v kadičke pridajte opatrne pomocou pipety päťkrát 10,0 cm^3 zásobného roztoku kyseliny šťaveľovej. Po ukončení zrážania opäť odmerajte teplotu reakčnej zmesi.

1.3 Reakčnú zmes zahrejte na variči na teplotu varu. V priebehu zahrievania treba zmes opatrne miešať.

1.4 Zahrievanie prerušte a zmes nechajte voľne chladnúť. Na záver si pripravte ľadový kúpeľ a zmes v ňom nechajte temperovať 10 minút.

1.5 Pripravte si aparatúru na filtráciu pri atmosférickom tlaku. Použite hladký filter.

1.6 Zrazeninu dekantujte trikrát s 20 cm^3 studenej destilovanej vody, potom pevný podiel odfiltrujte.

1.7 Filtračný koláč premyte s 20 cm^3 acetónu. Zrazeninu preneste na odvážené a označené hodinové sklíčko a vložte do sušiarne. Produkt sušte pri teplote 60 °C najmenej 120 minút.

Úloha 2 Analýza reaktantov

2.1 Odpipetujte 10,0 cm^3 zásobného roztoku $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ do banky s objemom 100 cm^3. Doplnením po značku pripravte homogénny roztok tohto reaktantu. Na stanovenie odpipetujte z tohto roztoku 20,0 cm^3 , pridajte 20 cm^3 zriedenej kyseliny sírovej (c = 2,0 mol dm^{-3}) a ihneď titrujte odmerným roztokom manganistanu draselného so známou koncentráciou. Analýzu opakujte trikrát.

2.2 Odpipetujte 5,0 cm^3 zásobného roztoku $H_2C_2O_4$ do banky s objemom 100 cm^3. Doplnením po značku pripravte homogénny roztok druhého reaktantu. Z neho do titračnej banky odpipetujte 10,0 cm^3, pridajte 50 cm^3 destilovanej vody, 5 cm^3 kyseliny sírovej (c = 2,0 mol dm^{-3}) a roztok zahrejte na 80 – 85℃. Titrujte za horúca odmerným roztokom manganistanu draselného do ružového sfarbenia (sfarbenie má byť stále aspoň 30 s). Analýzu opakujte trikrát.

2.3 Vypočítajte koncentráciu oboch reaktantov v zásobných roztokoch, ktoré ste mali pripravené na reakciu.

Úloha 3 Bilancia syntézy

3.1 Vypočítajte látkové množstvá síranu diamónnoželeznatého a kyseliny štaveľovej, ktoré ste skutočne použili na syntézu.

3.2 Na základe výpočtu rozhodnite, ktorý reaktant bol pri syntéze v nadbytku.

3.3 Vypočítajte teoretický výťažok syntézy vzhľadom na limitujúci reaktant, (teda na tú látku, ktorá podľa bodu 3.2 nebola v nadbytku).

Úloha 4 Výťažok a vlastnosti produktu

4.1 Po uplynutí predpísaného času vyberte svoj produkt zo sušiarne a po vychladnutí (v exsikátore) ho odvážte.

4.2 Vypočítajte skutočný a relatívny výťažok syntézy.

4.3 Opíšte vlastnosti produktu. V opise uveďte skupenstvo, sfarbenie, textúru, prípadný zápach, homogenitu a pod.

4.4 Vykonajte dôkaz prítomnosti (neprítomnosti) železitých iónov v produkte. Naberte na špičku špachtličky váš produkt a dajte ho do skúmavky. Pridajte k nemu približne 5 cm^3 destilovanej vody, skúmavky zazátkujte a obsah pretrepte. Potom roztok okyslite s 2 cm^3 roztoku kyseliny octovej

(c = 2,0 mol dm^{-3}) a pridajte 2 cm^3 roztoku tiokyanatanu draselného (w(KSCN) = 0,1). Zapíšte pozorovanie.

4.5 Vyplňte odpoveďový hárok.

Pri výpočtoch použite nasledujúce hodnoty mólových hmotností:

M ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6 H_2O$) = 392,13 g mol^{-1}

M ($FeC_2O_4 . 2 H_2O$) = 179,90 g mol^{-1}

M ($H_2C_2O_4 . 2 H_2O$) = 126,07 g mol^{-1}

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z CHEMICKEJ PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – úroveň E a F – 46. ročník
Školský rok 2009/2010
Celoštátne kolo

Elena Kulichová
Stredná odborná škola Nováky

Maximálne 50 bodov

Hodnotenie úloh z praxe pozostáva z troch častí:

a) Hodnotenie všeobecných zručností a laboratórnej techniky:

Urobí sa na základe poznámok dozoru o súťažiacich počas praktickej činnosti v laboratóriách. V rozdelení bodov sa zohľadní:

2 b - dodržanie zásad bezpečnosti a hygieny práce v laboratóriu,

2 b - laboratórna technika (zmiešavanie a temperovanie zmesi, príprava roztokov, filtrácia a pod.)

b) Hodnotenie výsledku práce:

10 b za presnosť; body sa pridelia na základe výsledku manganometrického stanovenia koncentrácie kyseliny šťaveľovej podľa kľúča:

b = 10 – 0,5 x % odchýlky stanovenia

10 b za výťažok pripraveného oxalátu železnatého sa body pridelia podľa tabuľky:

RV, %	Pridelené body
70 – 85	10
55,0 – 69,9 a 85,1 – 100,0	8
40 – 54.9 a 100 ,1 – 115,0	6
menej ako 40 a viac ako 115	4

4 b za kvalitu produktu, pričom sa zohľadní sfarbenie, veľkosť a textúra pripravených kryštálikov

22 b c) Hodnotenie riešení úloh v odpoveďovom hárku:

Zohľadní sa správnosť výpočtov, vykonané operácie, znalosť chemických dejov a pod. Body sa pridelia podľa riešenia úloh v odpoveďovom hárku.

Odpoveďový hárok

<table>
<tr><td rowspan="4">Úloha 1

1 b</td><td>Teplota reaktantu na začiatku zrážania
(0,5 b)</td><td></td></tr>
<tr><td>Teplota reakčnej zmesi po ukončení zrážania
(0,5 b)</td><td></td></tr>
<tr><td>Hmotnosť hodinového skla</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">Podpis dozoru</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Úloha 2.1

5 b</td><td colspan="2">Iónový zápis rovnice reakcie, ktorá prebehne pri manganometrickom stanovení síranu diamónnoželeznatého:
(1 b)

$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Spotreba odmerného roztoku na stanovenie:
(0,5 b sa pridelí za každú titráciu, max. 1,5 b)</td></tr>
<tr><td>V_1 =</td><td>V_2 =</td><td>V_3 =</td></tr>
<tr><td colspan="2">Výpočet priemernej hodnoty:
(0,5 b)
$V_{Fe} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$</td></tr>
</table>

	Na výpočet koncentrácie zásobného roztoku $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ sa môže použiť vzťah: (2 b) $$c\left((NH_4)_2Fe(SO_4)_2\right) = \frac{5 \times n\left(MnO_4^-\right) \times \frac{100}{20}}{V(\text{pip})} = \frac{5 \times c\left(MnO_4^-\right)\text{mol dm}^{-3} \times V_{Fe}\,\text{dm}^3 \times 5}{0{,}01\,\text{dm}^3}$$ Uzná sa aj každý iný logicky správny výpočet.
Úloha 2.2	Iónový zápis rovnice reakcie , ktorá prebehne pri manganometrickom stanovení kyseliny šťaveľovej: (1 b) $$5\,C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 10\,CO_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$
Úloha 2.2 5 b	Spotreba odmerného roztoku na stanovenie: (0,5 b sa pridelí za každú titráciu, max. 1,5 b) V_1 = | V_2 = | V_3 = 0,5 b Výpočet priemernej hodnoty: $$V_{OX} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

	Na výpočet koncentrácie zásobného roztoku $H_2C_2O_4$ sa môže použiť vzťah: (2 b) $$c\left(H_2C_2O_4\right)=\frac{\frac{5}{2}\times n\left(MnO_4^-\right)\times\frac{100}{10}}{V\left(pip\right)}=$$ $$=\frac{2{,}5\times c\left(MnO_4^-\right)\text{mol dm}^{-3}\times V_{OX}\text{ dm}^3\times 10}{0{,}005\text{ dm}^3}$$ Uzná sa aj každý iný logicky správny výpočet.
Úloha 3.1 2 b	Výpočet látkového množstva $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, ktoré vstúpilo do reakcie: (1 b) $$n\left(\left(NH_4\right)_2Fe\left(SO_4\right)_2\right)=c\left(\left(NH_4\right)_2Fe\left(SO_4\right)_2\right)\text{mol dm}^{-3}\times 0{,}05\text{ dm}^3$$ $$=\frac{5\times c\left(MnO_4^-\right)\text{mol dm}^{-3}\times V_{Fe}\text{ dm}^3\times 5}{0{,}01\text{ dm}^3}\times 0{,}05\text{ dm}^3$$
	Výpočet látkového množstva $H_2C_2O_4$, použitého v reakcii: (1 b) $$n\left(H_2C_2O_4\right)=c\left(H_2C_2O_4\right)\text{mol dm}^{-3}\times 0{,}05\text{ dm}^3$$ $$=\frac{2{,}5\times c\left(MnO_4^-\right)\text{mol dm}^{-3}\times V_{OX}\text{ dm}^3\times 10}{0{,}005\text{ dm}^3}\times 0{,}05\text{ dm}^3$$

Úloha 3.2 2 b	Vzorec reaktanta, ktorý bol v nadbytku (1 b)	$H_2C_2O_4$
	Vzorec limitujúceho reaktanta (1 b)	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$
Úloha 3.3 1 b	Teoretický výťažok dihydrátu šťaveľanu železnatého sa vypočíta vzhľadom na použité množstvo síranu diamónnoželeznatého: (1 b)	
	$n(FeC_2O_4.\,2\,H_2O) = n\left((NH_4)_2Fe(SO_4)_2\right)$ $m(FeC_2O_4.\,2\,H_2O) =$ $= n\left((NH_4)_2Fe(SO_4)_2\right)\,\text{mol} \times M(FeC_2O_4.2\,H_2O)\,\text{g mol}^{-1}$ $= c\left((NH_4)_2Fe(SO_4)_2\right)\,\text{mol dm}^{-3} \times 0{,}05\,\text{dm}^3 \times 179{,}9\,\text{g mol}^{-1}$	
Úloha 4.1 1 b	Hmotnosť hodinového skla s produktom:	
	Podpis dozoru	
	Hmotnosť produktu: (1 b)	
Úloha 4.2 1 b	Výpočet relatívneho výťažku syntézy: (1 b) $RV = \frac{SV}{TV}$	

Úloha 4.3 1 b	Opis vlastností produktu: (2 b) Produkt je tuhá žltá kryštalická látka bez zápachu.
Úloha 4.4 1 b	Výsledok skúšky na prítomnosť železitých iónov: (1 b) Pri správnom uskutočnení syntézy má byť výsledok na prítomnosť železitých iónov negatívny – roztok sa pridaním skúmadla KSCN nesfarbí.
2 b	Záver: (2 b) Zrekapituluje sa výťažok reakcie, hodnotenie priebehu syntézy a spracovania produktu, poznámky ku kvalite produktu, zdroje možných chýb a pod.

PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE

NUKLEÁRNA MAGNETICKÁ REZONANČNÁ (NMR) SPEKTROSKOPIA A JEJ VYUŽITIE

Klaudia Jomová[a], Zita Jenisová[a], Branislav Horváth[b] a Marián Valko[c]

[a]Katedra chémie, PrF UKF Nitra E-mail: kjomova@ukf.sk
[b]Chemický ústav, PRIF UK, Bratislava
[c]Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU Bratislava

ÚVOD

Nukleárna magnetická rezonančná (NMR) spektroskopia je experimentálna spektroskopická metóda, ktorou sa študujú molekulové vlastnosti látok v magnetickom poli ožiarením atómových jadier žiarením z rádiofrekvenčnej oblasti.

Slovo "nukleárna" v názve tejto experimentálnej metódy však nemá nič spoločné so škodlivou rádioaktivitou a nukleárna magnetická rezonancia sa úspešne využíva napríklad v medicíne pri diagnostike rôznych ochorení. V medicínskych aplikáciách sa pri označovaní tejto experimentálnej metódy slovo "nukleárna" vynecháva a zjednodušene sa nazýva "magnetická rezonancia".

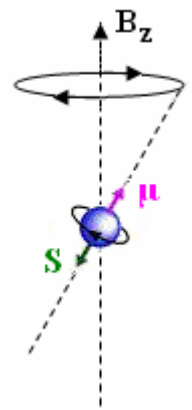
Obrovský význam NMR spektroskopie vo výskume a klinickej praxi dokumentujú štyri Nobelove ceny, ktoré boli udelené za výskum v tejto oblasti. Prvá Nobelova cena za NMR spektroskopiu bola udelená v roku 1952 za jej objav.

Princíp NMR

Atómové jadrá sú charakterizované magnetickým momentom jadra a vlastným rotačným momentom hybnosti jadra. Rotačný moment hybnosti jadra označujeme spin. Jadro si možno predstaviť ako zotrvačník rotujúci okolo vlastnej osi a jadrá sa teda prejavujú ako malé magnety. Magnetický moment jadra súvisí s vlastnosťami jadra. Nevyhnutná podmienka, aby jadro študované NMR spektroskopiou bolo aktívne, je existencia nenulového spinu jadra. Túto vlastnosť spĺňajú napr. jadrá atómu vodíka (protóny), ktoré sú hojne zastúpené vo

všetkých látkach živej aj neživej povahy. Keďže jadro atómu vodíka (protón) je jedno z najrozšírenejších jadier v prírode, NMR spektroskopia je univerzálnou metódou štúdia látok akejkoľvek povahy.

Ak sa protón nachádza vo vonkajšom magnetickom poli B, toto pole núti magnetický moment jadra sa zorientovať do jeho smeru. Tomu však bráni spin jadra a výsledkom je precesný pohyb magnetického momentu okolo vektora vonkajšieho magnetického poľa (obr. 1).



Obr. 1: Precesný pohyb spinu vo vonkajšom magnetickom poli B_z (zložka vektora indukcie magnetického poľa v smere osi z)

.

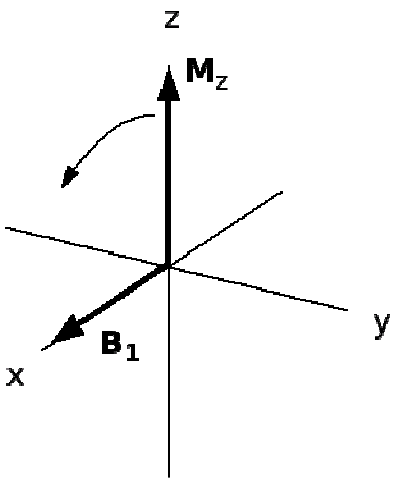
Frekvencia precesie spinu ν_0 (počet otáčok za sekundu) vo vonkajšom magnetickom poli je priamo úmerná veľkosti tohto poľa B_0 a je daná vzťahom

$$\nu_0 = \gamma B_0$$

kde γ je konštanta úmernosti a nazýva sa gyromagnetický pomer. Táto konštanta je charakteristická pre každé jadro. Frekvencia ν_0 sa nazýva Larmorova frekvencia. V NMR spektroskopii sa používajú silné magnetické polia s hodnotami 0,1 až 20 Tesla. V takýchto magnetických poliach je frekvencia precesie spinov v intervale 1 až 1000 MHz. Hodnoty takýchto frekvencií zodpovedajú rádiofrekvenčnej oblasti elektromagnetického žiarenia.

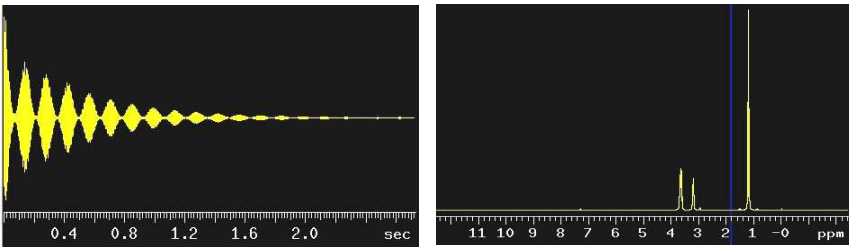
Vlastnosti atómových jadier závisia od počtu ich protónov a neutrónov. Rôzne izotopy toho istého prvku, napríklad vodík (^{1}H) a deutérium (^{2}H), majú iné NMR vlastnosti,. V chémii a biológii má najväčší význam jadro vodíka (protón), ktorého prirodzený výskyt je 99,98 %. Jadro uhlíka má v NMR aktívny izotop ^{13}C, ktorého prirodzený výskyt je 1,1 %.

V NMR spektroskopii meriame výsledný magnetický moment všetkých spinov vo vzorke, ktorý sa nazýva výsledná magnetizácia vzorky, a označuje sa M. Vektor výslednej rovnovážnej magnetizácie M_z je v rovnovážnom stave orientovaný rovnobežne s vektorom magetického poľa B_z. Magnetizácia orientovaná paralelne s vektorom magnetického poľa je nemerateľná veličina, a preto je treba ju sklopiť do roviny xy. Sklopenie vektora magnetizácie sa realizuje krátkym pôsobením elektromagnetického žiarenia vo forme rádiofrekvenčného impulzu, ktorý preklopí vektor rovnovážnej magnetizácie M_z do roviny xy, kde ju možno merať vhodne umiestnenou cievkou prijímača (obr. 2).



Obr. 2: Preklopenie vektora magnetizácie M_z do roviny xy pôsobením rádiofrekvenčného impuzlu.

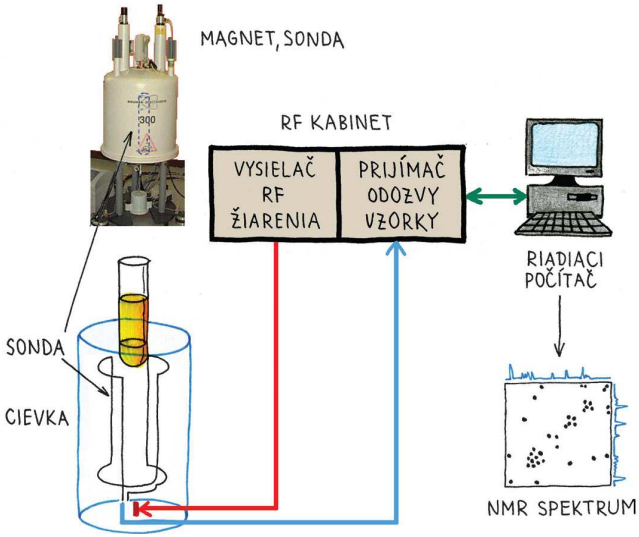
Sklopený vektor magnetizácie po pôsobení pulzu precesuje v rovine xy a predstavuje nerovnovážnu magnetizáciu M_{xy}. Táto magnetizácia indukuje v cievke prijímača signál, ktorý sa digitalizuje a ukladá do pamäte počítača. Meraný signál, ktorý predstavuje odozvu vzorky a zaznamenáva sa ako funkcia času, sa nazýva spektrum v časovej doméne (obr. 3, vľavo). Nazýva sa aj **FID** (skratka z anglického **F**ree **I**nduction **D**ecay). Z časového záznamu zániku magnetizácie sa po matematickej operácii, nazývanej Fourierova transformácia, získa NMR spektrum vo frekvenčnej doméne (obr. 3, vpravo).



Obr. 3. FID (vľavo) a NMR spektrum po Fourierovej transformácii (vpravo) etanolu merané na NMR spektrometri Varian pri 200 MHz.

NMR spektrometer

Základnou súčasťou NMR spektrometra (obr. 4) je silný magnet, generujúci časovo a priestorovo homogénne magnetické pole. Moderné NMR spektrometre používajú v súčasnosti výlučne supravodivé magnety chladené kvapalným héliom (obr. 5). Vo vnútri dutiny magnetu je rádiofrekvenčná cievka, ktorá má pri ožiarení vzorky funkciu anténneho vysielača, resp. funkciu prijímača pri snímaní odozvy vzorky na impulz.



Obr. 4. Zjednodušená schéma NMR spektrometra. (Prevzaté z "Odhalené tajomstvá chémie", Veda, ed. Balogh a Tatarko, 2007)

Obr. 5 V súčasnosti najvýkonnejší supravodivý magnet firmy Bruker, schopný generovať magnetické pole 23,5 Tesla.

NMR spektrum

Každý spin v molekule má svoje jedinečné okolie. V praxi sa to prejaví tak, že každý spin, napríklad v prípade atómu vodíka protón, má svoju vlastnú frekvenciu otáčania. Táto frekvencia je ovplyvňovaná účinkom elektrónového oblaku v okolí daného protónu, ktorý pôsobí proti vonkajšiemu poľu magnetu. Každý protón v molekule teda "cíti" svoje vlastné, "jedinečné" magnetické pole, a preto sa v NMR spektre prejaví ako samostatný signál.

Riešenie chemickej štruktúry látok

Využitie NMR spektroskopie pri riešení chemickej štruktúry látok je založené na sekundárnych javoch, ako je chemický posun či spin-spinová interakcia. (V menšom rozsahu aj na javoch spojených s časovým priebehom.) Oba tieto javy, ktoré možno pozorovať v NMR experimente, určitým spôsobom odrážajú chemické okolie jadier atómov.

Pri riešení štruktúry organických zlúčenín pomocou ^{1}H NMR spektroskopie sa vychádza zo štyroch základných informácií získaných zo spektier:

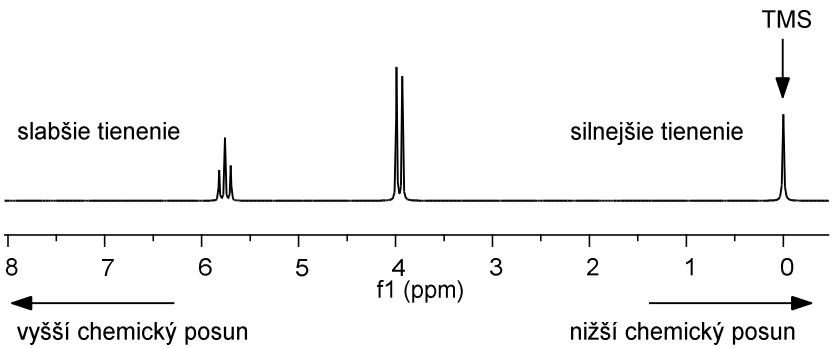
a) Počet signálov:
   počet rôznych, chemicky neekivalentných protónov v spektre.
b) Poloha signálu v spektre (frekvencia):
   chemický posun spôsobený hybridizáciou, chemickým okolím, funkčnými skupinami.
c) Plocha signálov (integrál):
   koľko protónov spôsobilo vznik signálu.
d) Štiepenie signálov (multiplicita):
   informácia o tom, koľko ďalších NMR aktívnych jadier je v blízkosti daného protónu.

Chemický posun

^{1}H NMR spektrum je závislosť absorpcie rádiofrekvenčného žiarenia od frekvencie. Rezonančná frekvencia v Hz závisí od sily magnetického poľa. Aby sa dali porovnávať NMR spektrá namerané na rôznych spektrometroch, používa

sa stupnica chemických posunov **δ**. Poloha signálov v tejto stupnici sa uvádza vzhľadom na signál zvoleného štandardu v bezrozmerných jednotkách ppm (parts per million). V ^{1}H a ^{13}C NMR spektroskopii je zvyčajne ako štandard používaný tetrametylsilán (TMS), ktorého posun je 0 ppm. Väčšina signálov v ^{1}H NMR spektrách sa nachádza v rozmedzí medzi 0 – 10 ppm. Hodnota chemických posunov narastá smerom doľava. Jadrá ^{1}H atómov majú okolo seba elektrónový obal, ktorý tieto jadrá tieni pred vonkajším magnetickým poľom. Keďže elektrónová hustota v okolí ^{1}H jadier závisí od toho, v akom chemickom okolí sa nachádzajú, jadrá v rôznom chemickom okolí budú v rôznej miere tienené a budú mať v ^{1}H NMR spektre rôzne chemické posuny. Ak nejaký efekt ovplyvní hustotu elektrónov okolo protónu, zmení sa veľkosť tienenia, a teda aj chemický posun. ^{1}H chemické posuny závisia od hybridizácie (sp^3, sp^2 ...) atómu, na ktoré je ^{1}H jadro naviazané a od elektronegativity skupín v jeho okolí.

Elektronegatívne skupiny znižujú elektrónovú hustotu, a teda odtieňujú protóny vo svojom blízkom okolí. Odtienené jadrá sú viac vystavené pôsobeniu magnetického poľa, a preto rezonujú pri vyššej frekvencii a vykazujú teda väčší chemický posun. V NMR spektre sa budú nachádzať viac naľavo od TMS (obr. 6). Naopak jadrá, ktoré sú viac tienené, budú vykazovať menší chemický posun (bližšie k TMS).



Obr. 6

Efekty substitujúcich skupín sú aditívne. Typické ^{1}H NMR chemické posuny v organických zlúčeninách sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1. Typické ^{1}H chemické posuny v organických zlúčeninách

Skupina	**δ**
CH_3 skupiny naviazané na C*sp*^{3}	0,8 – 1,2
CH_3 skupiny naviazané na C*sp*^{2}	1,7 – 2,0
CH_3 skupiny naviazané na C*ar*	2,1 – 2.4
CH_3-(C=O)-	2,1 – 2.6
CH_3-N<	2,2 – 3,1
CH_3-O-	3,5 – 4,2
HC≡C-	2,2 – 3,0
CH_2=C<	4,5 – 6,0
-HC=CH-	4,5 – 8,0
aromatické zlúčeniny	6,5 – 8,0
heteroaromatické zlúčeniny	6,0 – 9,0
R-NH_2	0,5 – 3,0
Ar-NH_2	3,0 – 4,8
R-OH	0,5 – 5,0
Ar-OH_2	4,0 – 10,0
-CHO	9,5 – 10,0
-COOH	9,0 – 12,0

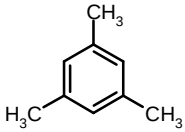
Chemické posuny protónov viazaných na heteroatómy, ako sú napríklad alkoholy (R-OH), amíny (R-NH_2), karboxylové kyseliny (R-COOH) a tioly (R-SH), sa nachádzajú v pomerne veľkom rozmedzí δ. Ich hodnoty závisia od teploty, koncentrácie a rozpúšťadla, a preto sa nedá na ne spoliehať pri riešení štruktúry. Ich signály v NMR spektrách sa často prejavujú ako široké pásy. Takéto protóny sa veľmi rýchlo vymieňajú navzájom alebo s protónmi vody. To sa dá využiť na

potvrdenie ich prítomnosti vo vzorke pridaním ťažkej vody (D_2O) ku vzorke. Pritom sa nahradia takéto protóny za deutérium a keďže deutérium nie je vidno v ^1H spektrách, z NMR spektra sa vytratí signál vymeniteľného protónu.

$$\text{R-O-H} + D_2O \rightleftharpoons \text{R-O-D} + \text{H-O-D}$$

Počet signálov

Protóny, ktoré nie sú chemicky ekvivalentné, t. j. majú rôzne chemické okolie, spôsobujú vznik rôznych signálov. Protóny, ktoré možno zameniť symetrickou operáciou (rotácia, zrkadlenie, inverzia), sú chemicky ekvivalentné. Takže z počtu signálov v protónovom NMR spektre možno priamo určiť koľko rozdielnych protónov alebo skupín protónov sa nachádza v spektre. Napríklad v molekule benzénu sa nachádza šesť ekvivalentných protónov, a preto v jeho

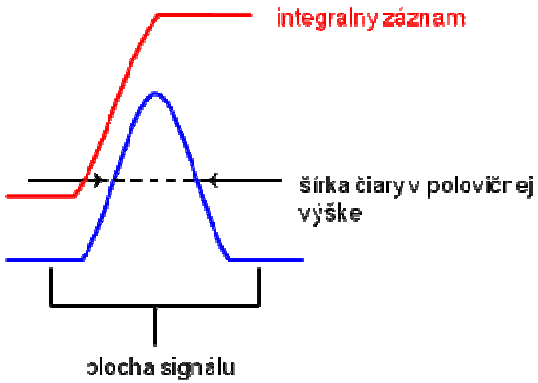


^1H NMR spektre bude iba jeden signál. V molekule 1,3,5 trimetylbenzénu možno protóny viazané na benzénové jadro medzi sebou zameniť rotáciou okolo osi kolmej na rovinu benzénového jadra. Takéto protóny sú ekvivalentné a budú vykazovať jeden signál. Podobne aj metylové skupiny v tej istej molekule. Protóny v CH_3 a CH_2 skupinách sú ekvivalentné vďaka rýchlej rotácii. To neplatí, ak sa CH_2 skupina nachádza v blízkosti chirálneho centra.

Plocha signálu

V ^1H NMR spektre je intenzita signálov priamo úmerná počtu jadier, ktoré dávajú signál. To znamená, že napríklad signál CH_3 skupiny bude trikrát intenzívnejší ako signál CH skupiny. Keďže signály môžu byť rôzne široké, porovnáva sa plocha signálov, a nie ich výška. Plochu signálu zistíme z integrálneho záznamu spektra, prípadne NMR software nám umožňuje určiť plochu číselne, a to buď percentuálne zo všetkých integrovaných signálov, alebo prepočítanú relatívne k niektorému signálu (obr. 7).

^{1}H NMR je teda kvantitatívna metóda a možno ju využiť aj na stanovenie zloženia zmesí bez potreby štandardov. Integrály rutinných ^{1}H NMR spektier využívaných pri riešení štruktúry organických zlúčenín môžu byť zaťažené pomerne veľkou chybou (~ 10 %).

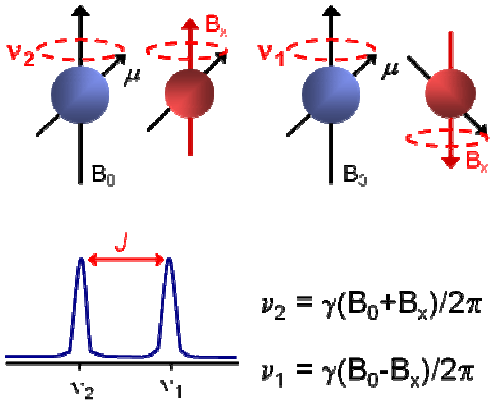


Obr. 7

Štiepenie signálu (multiplicita)

Väčšina ^{1}H NMR spektier nameraných s vysokým rozlíšením v roztoku nepozostáva z jednoduchých absorpčných pásov, ale pozoruje sa v nich jemná štruktúra signálov (štiepenie alebo multiplicita**)**. Je to spôsobené tým, že v bežných organických molekulách sa nachádza viacero magnetických jadier (napríklad viacero chemicky neekvivalentných ^{1}H jadier, jadrá ^{19}F, ^{31}P a pod.). Tieto jadrá sa môžu navzájom ovplyvňovať cez väzby v molekule a dochádza tak k rozštiepeniu pozorovaných signálov. Ak pozorujeme nejaké NMR aktívne jadro, v blízkosti ktorého je iné magnetické jadro so spinom ½, toto môže nadobúdať vo vonkajšom magnetickom poli dve približne rovnako pravdepodobné orientácie. Podľa toho, či je táto orientácia paralelná alebo antiparalelná, nastane zvýšenie alebo zníženie magnetického poľa pôsobiaceho na pozorované jadro, a teda aj ku zmene rezonančnej frekvencie. Keďže vo vzorke sa nachádza veľa molekúl,

v časti z nich bude frekvencia zvýšená a v druhej znížená a pre pozorované jadro sa nameria zdvojená čiara dublet (obr. 8).



Obr. 8

Tento jav sa označuje spin-spinová interakcia. Veľkosť tejto interakcie, tzv. interakčná konštanta *J*, sa uvádza v Hz a je definovaná ako vzdialenosť medzi dvomi maximami rozštiepeného signálu. Interakcia medzi dvomi jadrami v kvapalnom roztoku je sprostredkovaná elektrónmi väzieb, a preto sa nazýva aj nepriama interakcia alebo skalárna interakcia. V roztokoch je v dôsledku rýchlych molekulových pohybov spriemerovaná na nulu. (Poznámka: Existuje aj priama dipól-dipólová interakcia jadier, ktorá sa prejavuje v tuhých látkach a orientovaných fázach.)

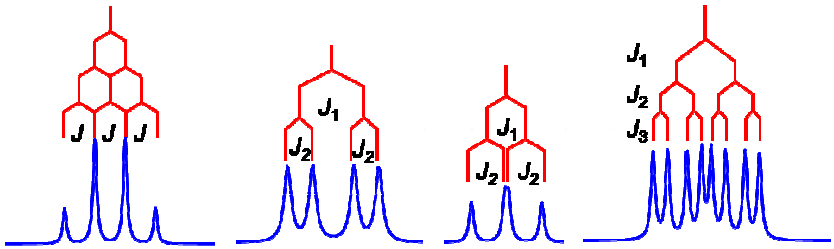
Veľkosť interakcie závisí od druhu interagujúcich jadier a na počte, type a priestorovom usporiadaní väzieb oddeľujúcich dané jadrá, nezávisí však od vonkajšieho magnetického poľa. Stupeň rozštiepenia závisí na počte takýchto interagujúcich jadier. Pre multiplicitu (počet čiar) signálov platí pravidlo n+1**.** Toto pravidlo platí pre jadrá so spinovým kvantovým číslom ***I*** = 1/2.

Teda NMR signál jadra interagujúci s n ekvivalentnými jadrami bude rozštiepený na n+1 čiar. Relatívna intenzita čiar v multiplete je daná koeficientami binomického rozvoja (Pascalov trojuholník).

Pascalov trojuholník:

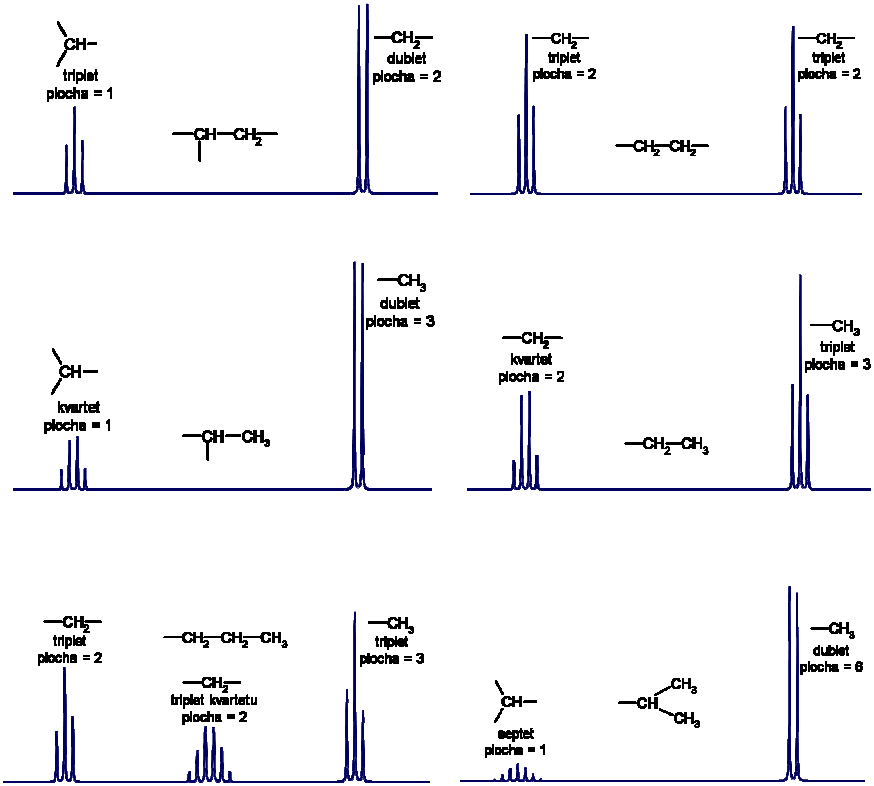
n	multiplicita													
0	*singlet*							1						
1	*dublet*						1		1					
2	*triplet*					1		2		1				
3	*kvartet*				1		3		3		1			
4	*kvintet*			1		4		6		4		1		
5	*sextet*		1		5		10		10		5		1	
6	*septet*	1		6		15		20		15		6		1

Signály podľa počtu čiar označujeme: neštiepené signály ako *singlety* (s), signály rozštiepené na 2, 3, 4, 5, 6, 7 čiar ako *dublety* (*d*), *triplety* (*t*), *kvartety* (*q*), *kvintety* (*qui*), *sextety* (*sxt*), *septety* (*sep*). To platí v prípade, že štiepenie je spôsobené n ekvivalentnými jadrami. V takom prípade sú vzdialenosti medzi čiarami v multiplete rovnaké, t. j. interakčná konštanta má rovnakú hodnotu. Ak je signál štiepený neekvivalentými jadrami, bude to 2, 3, ... násobný multiplet napríklad: dublet dubletu, dublet tripletu, dublet dublet dubletu (obr. 9). Tieto pravidlá platia, ak je rozdiel chemických posunov interagujúcich spinov väčší ako desaťnásobok interakčnej konštanty. Štiepenie NMR signálov komplikuje NMR spektrá, prináša však cenné informácie o počte, druhu a vzdialenosti NMR aktívnych jadier.



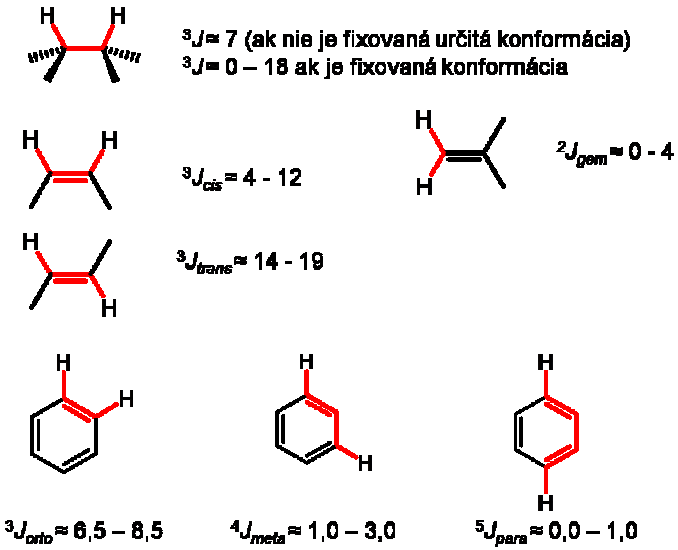
Obr. 9

Niektoré charakteristické multiplety vo fragmentoch organických zlúčenín:



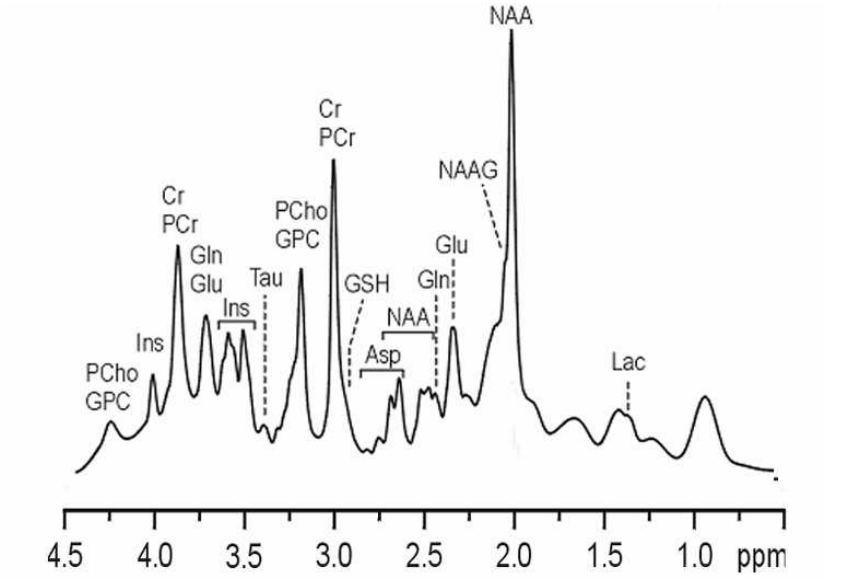
Veľkosť spin-spinovej interakcie klesá s rastúcou vzdialenosťou medzi jadrami. Interakcie medzi protónmi cez viac ako štyri väzby sú zvyčajne veľmi malé a nevidno ich v spektrách. Výnimkou sú iba niektoré konjugované systém alebo zlúčeniny s určitým priestorovým usporiadaním. Štiepenie sa neprejavuje zvyčajne ani pri signáloch labilných protónov na heteroatómoch, pretože interakcia je spriemerovaná rýchlou výmenou medzi molekulami na nulu.

HH Interakčné koštanty



Aplikácie NMR spektroskopie

NMR spektroskopia zahŕňa veľmi širokú škálu aplikácií, od fyziky cez chémiu, až po biológiu a medicínu. NMR spektroskopiou možno určiť štruktúru zložitých molekúl, napr. prírodných látok. V ostatnom desaťročí rastie rýchlym tempom počet štruktúr proteínov vyriešených NMR spektroskopiou. Veľmi zaujímavé sú aplikácie NMR spektroskopie v biochémii a medicíne, v rámci ktorých NMR spektroskopiou možno študovať napríklad metabolizmus *in vivo* podmienkach. Obr. 10 demonštruje rozlíšené NMR spektrum časti mozgu človeka, v ktorom vidieť zastúpenie jednotlivých metabolitov, napr. N-acetylaspartátu (NAA), glutamátu (Glu)a iných, pričom z plochy píku možno odhadnúť ich kvantitatívne zastúpenie.

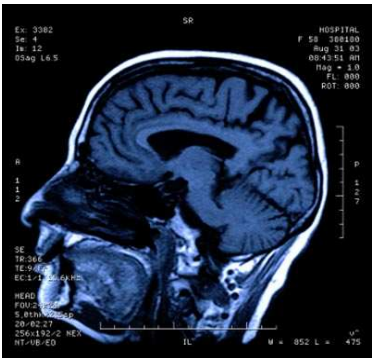


Obr. 10 Protónové (^{1}H) NMR spektrum časti ľudského mozgu získané v magnetickom poli 7 Tesla.

Priamo v klinickej praxi má NMR spektroskopia svoje jedinečné zastúpenie prostredníctvom techniky, ktorá sa nazýva Magnetická rezonancia, alebo zobrazovanie magnetickou rezonanciou (Magnetic Resonance Imaging, MRI alebo MR). Táto vysoko účinná a citlivá technika umožňuje diagnostikovať patologické zmeny v organizme, napr. neurologickej povahy. Podstatný rozdiel medzi MR a "klasickou" NMR spektroskopiou je v tom, že študovaný objekt (najčastejšie človek alebo laboratórne zviera) je umiestnené v gradiente magnetického poľa, t. j. magnetické pole sa mení pozdĺž študovaného objektu (ľudského tela). Objaviteľom princípu NMR zobrazovania je prof. Lauterbur z USA, ktorému tento objav z roku 1971 nechceli pôvodne vo vedeckej komunite uznať. Až po viacerých problémoch mu začiatkom sedemdesiatych rokov tento objav uznali a v roku 2003 sa prof. Lauterbur (spolu s prof. Mansfieldom z Veľkej Británie) dočkal uznania za jeho objav vo forme Nobelovej ceny za fyziológiu a medicínu.

Obrázok 11 demonštruje prístroj na zobrazovanie magnetickou rezonanciou a obr. 12 je obraz mozgu človeka získaný takýmto zariadením. Zo zdravotného hľadiska nie je zobrazovanie magnetickou rezonanciou nebezpečné, lebo magnetické polia v celotelových magnetoch využívaných pre klinické účely (okolo 1 Tesla) sú podstatne menšie, ako sa používajú v NMR spektrometroch.

Obr. 11: Prístroj na zobrazovanie magnetickou rezonanciou.



Obr. 12: Obraz mozgu človeka získaný magnetickou rezonanciou.

ADRESY AUTOROV

Ing. Anna Ďuricová Fakulta ekológie a environmentalistiky Technická univerzita vo Zvolene T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen	RNDr. Viera Mazíková Fakulta priemyselných technológií *TnUAD*. Ivana Krasku 491/30. 020 01 *Púchov*
Ing. Martina Gánovská Stredná odborná škola Štefánikova 39 059 21 Svit	Doc. Ing. Iveta Ondrejkovičová, PhD. FCHPT STU Radlinského 9 812 37 Bratislava 1
Ing. Ľudmila Glosová SOŠ Rastislavova 332 972 71 Nováky	Doc. RNDr. Martin Putala, CSc. PRIF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4
Mgr. Branislav Horváth, PhD. Chemický ústav, PRIF UK Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava 4	Doc. Ing. Ján Reguli, CSc. Katedra chémie PdF TU Priemyselná 4 918 43 Trnava
PaedDr. Zita Jenisová Katedra chémie Prírodovedecká fakulta UKF Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra	Doc. RNDr. Marta Sališová, CSc. PRIF UK Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava 4
Doc. RNDr. Klaudia Jomová, PhD. Katedra chémie Prírodovedecká fakulta UKF Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra	RNDr. Anton Sirota, PhD. Medzinárodné informačné centrum MCHO IUVENTA Búdková 2, 811 04 Bratislava
Mgr. Stanislav Kedžuch, PhD. Ústav anorganickej chémie SAV Dúbravská cesta 9 845 36 Bratislava 45	Doc. RNDr. Radovan Šebesta. CSc. PRIF UK Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava 4
Mgr. Anna Kicková PRIF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4	RNDr. Pavol Tarapčík, PhD. FCHPT STU Radlinského 9 812 37 Bratislava 1
Ing. Elena Kulichová SOŠ Rastislavova 332 972 71 Nováky	Doc. Ing. Marián Valko, DrSc. Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, FCHPT STU Radlinského 9, 812 37 Bratislava
Ing. Boris Lakatoš, PhD. FCHPT STU Radlinského 9 812 37 Bratislava 1	

ADRESA REDAKCIE

Redakcia Chemických rozhľadov
IUVENTA
Búdková 2
811 04 Bratislava
e-mail: anton.sirota@stuba.sk,
sirota@iuventa.sk

ISSN 1335–8391