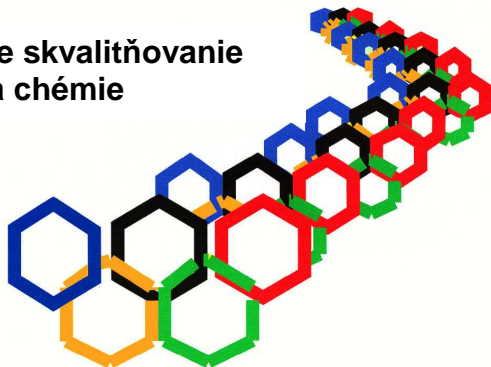


Časopis pre skvalitňovanie
vyučovania chémie



1/2008

CHEMICKÉ ROZHĽADY

IUVENTA
Bratislava
2008

Z OBSAHU

- *Úlohy republikového kola CHO v kategórii A a F*
- *Riešenia úloh republikového kola CHO v kategórii A a F*
- *Príprava, vlastnosti a použitie anorganických vrstiev*

CHEMICKÉ ROZHĽADY – 1. číslo

9. ročník – rok 2008

Časopis pre skvalitňovanie vyučovania chémie

Autori príspevkov:

A. Boháč, A. Ďuricová, M. Gánovská, K. Jesenák, S. Kedžuch, A. Kicková,
E. Kulichová, B. Lakatoš, M. Putala, J. Regulí, M. Sališová, A. Sirota,
P. Tarapčík,

Recenzenti:

Z. Bučková, G. Gavurníková, Ľ. Glosová, E. Klein, E. Kulichová, P. Magdolen,
V. Milata, J. Regulí, P. Schwendt, A. Sirota,

Šéfredaktor: Anton Sirota

Redakčná rada:

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

Všetky príspevky boli recenzované
a redakciou jazykovo upravované.

Vydal: IUVENTA, Bratislava, 2008
Tlač: Vydavateľstvo STU v Bratislave
Náklad: 600 výtlačkov
Reg. č. MK SR 2552/2001

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

ISSN 1335 –8391

© Autori príspevkov

O b s a h

SÚŤAŽE V CHÉMII

Súťažné úlohy Chemickej olympiády v kategórii A Republikové kolo

| | |
|---|----|
| Úlohy z anorganickej chémie (Anton Sirota) | 5 |
| Úlohy z fyzikálnej chémie (I) (Ján Reguli) | 13 |
| Úlohy z organickej chémie (Andrej Boháč, Marta Sališová) | 15 |
| Úlohy z biochémie (Boris Lakatoš) | 19 |
| Praktické úlohy z analytickej chémie (Pavol Tarapčík) | 21 |
| Praktické úlohy z organickej syntézy (Martin Putala, Anna Kicková) | 27 |

Riešenie a hodnotenie súťažných úloh Chemickej olympiády v kategórii A Republikové kolo

| | |
|--|----|
| Riešenie a hodnotenie úloh z anorganickej chémie (Anton Sirota) | 33 |
| Riešenie a hodnotenie úloh z fyzikálnej chémie (I) (Ján Reguli) | 43 |
| Riešenie a hodnotenie úloh z organickej chémie (Andrej Boháč, Marta Sališová) | 47 |
| Riešenie a hodnotenie úloh z biochémie (Boris Lakatoš) | 53 |

| | |
|---|----|
| Riešenie a hodnotenie úloh praktických úloh z analytickej chémie (Pavol Tarapčík) | 56 |
| Riešenie a hodnotenie úloh praktických úloh z organickej syntézy (Martin Putala, Anna Kicková) | 61 |

Súťažné úlohy Chemickej olympiády v kategórii F Republikové kolo

| | |
|--|----|
| Úlohy z analytickej chémie (Martina Gánovská) | 67 |
| Úlohy z fyzikálnej chémie (II) (Stanislav Kedžuch) | 70 |
| Úlohy z chemickej technológie (Anna Ďuricová) | 72 |
| Praktické úlohy z analytickej praxe (Elena Kulichová) | 74 |

Riešenie a hodnotenie súťažných úloh Chemickej olympiády v kategórii F Republikové kolo

| | |
|--|----|
| Riešenie a hodnotenie úloh z analytickej chémie (Martina Gánovská) | 79 |
| Riešenie a hodnotenie úloh z fyzikálnej chémie (II) (Stanislav Kedžuch) | 83 |
| Riešenie a hodnotenie úloh z chemickej technológie (Anna Ďuricová) | 87 |
| Riešenie a hodnotenie úloh praktických úloh z analytickej praxe (Elena Kulichová) | 92 |

PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE

| | |
|--|----|
| Príprava, vlastnosti a použitie anorganických vrstiev (Karol Jesenák) | 95 |
|--|----|

| | |
|----------------------------------|-----|
| Adresy autorov a redakcie | 109 |
|----------------------------------|-----|

S Ú Ť A Ž E V C H É M I I

**Sút'ažné úlohy Chemickej olympiády
v kategórii A**

**Pre najvyššie triedy gymnázií
a iných typov stredných škôl**

Republikové kolo

2008

✎

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Anton Sirota

Medzinárodné informačné centrum MCHO, IUVENTA, Bratislava

Maximálne 18 bodov alebo 95 pomocných bodov (pb)
Vyhradený čas na riešenie: 110 minút

Úloha 1 (5,31 b)

O kyseline sírovej je známe, že v zriedenom roztoku nemá oxidačné vlastnosti, pokiaľ sa berie do úvahy centrálny atóm síry. Napriek tomu zriedená kyselina sírová reaguje napríklad so zinkom tak, že vzniká síran zinočnatý, t. j. zinok sa oxiduje.

- 1.1. Napíšte uvedenú chemickú reakciu v iónovom tvare.
- 1.2. Napíšte reakciu redukcie.

Koncentrovaná kyselina sírová má silné oxidačné vlastnosti a v reakcii, v ktorej sa uplatnia tieto jej vlastnosti, sa znižuje oxidačné číslo atómu síry.

- 1.3. Napíšte chemickú rovnicu pre reakciu koncentrovanej kyseliny sírovej so zinkom.

Analogicky sa správa kyselina chloristá. Aj táto kyselina v zriedenom roztoku nepodlieha redoxným reakciám, na ktorých by sa zúčastňoval jej centrálny atóm Cl^{VII} , avšak v koncentrovanom roztoku je silným oxidovadlom a pre túto svoju vlastnosť je nebezpečná, lebo v styku s mnohými látkami, najmä organickými, oxidácia prebieha tak prudko, že dochádza až k výbuchu.

- 1.4. Predstavte si, že máte pripraviť roztok chloristanu meďnatého a z neho kryštalizáciou získať kryštalický produkt. Keďže meď je ušľachtilý kov, nebude reagovať so zriedenou kyselinou chloristou. Prichádzala by do úvahy len reakcia medi s koncentrovanou kyselinou chloristou, ale tej sa radšej vyhneme vzhľadom na riziko pri práci s touto kyselinou. Navrhните,

ako by ste mohli elegantne a bez rizika pripraviť roztok chloristanu mednatého tak, že zlúčeninu **A** necháte zreagovať so zriedenou kyselinou chloristou, reakčnú zmes prefiltrujete a roztok nakoniec krátko povaríte.

- Napíšte chemickú rovnicu uvedenej reakcie. Ako pomôcku uvedieme, že zlúčenina **A** obsahuje 57,48 % medi.
- Prečo treba roztok nakoniec krátko povariť?

Pri štúdiu vlastností látok si treba často klásť otázku, ako určité vlastnosti látok súvisia s ich štruktúrou. Pri posudzovaní redoxných vlastností kyseliny sírovej a chloristej sme uviedli, že ich oxidačné vlastnosti závisia od ich koncentrácie vo vodnom roztoku. V koncentrovaných roztokoch majú oxidačné vlastnosti, v zriedených nemajú. Ako to súvisí so zmenou štruktúry? Aby sme to mohli posúdiť, musíme vedieť napísať ich elektrónové štruktúrne vzorce. Pri redukcii kyseliny sírovej alebo chloristej musíme predpokladať, že dochádza k výraznej zmene ich štruktúry. Pokúsime sa odpovedať na otázku, ako túto zmenu ovplyvňuje to, či je kyselina v koncentrovanom alebo v zriedenom stave.

Pri písaní elektrónových štruktúrnych vzorcov kyseliny sírovej a kyseliny chloristej treba vziať do úvahy, že v tetraédrickom usporiadaní atómov kyslíka okolo centrálnych atómov síry, resp. chlóru okrem σ -väzieb vznikajú medzi atómom síry a atómami kyslíka (v kyseline sírovej) a atómom chlóru a atómami kyslíka (v kyseline chloristej) aj π -väzby. Ukázalo sa, že π -väzby, ktoré by vznikli prekryvom p-orbitálov centrálného atómu a atómov kyslíka, by boli málo efektívne, a preto existujúce π -väzby sa pripisujú prekryvu d-orbitálov centrálného atómu (síry alebo chlóru) a p-orbitálov atómov kyslíka. Takéto väzby často označujeme π_d .

V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty elektronegativity jednotlivých prvkov pre prípad, že by ste ich potrebovali pri vašich úvahách.

Tabuľka 1

| Prvok | Hodnoty elektronegativity v Paulingovej stupnici |
|-------|---|
| H | 2,1 |
| O | 3,5 |
| S | 2,5 |
| Cl | 3,0 |

Ak vezmete do úvahy uvedené informácie, môžete vyriešiť tieto úlohy:

- 1.5. Napíšte Lewisove elektrónové štruktúrne vzorce:
 - a) kyseliny sírovej,
 - b) kyseliny chloristej,
 - c) síranového aniónu,
 - d) chloristanového aniónu.

Vo vzorcoch musíte uviesť vzájomnú polohu atómov, väzby, voľné elektrónové páry a formálne náboje na jednotlivých atómov (nulu neuvádzajte).
- 1.6. Napíšte vzorec kyseliny sírovej, v ktorom uvediete, kde sa nachádzajú π_d väzby.
- 1.7. Predstavte si, že papier, na ktorý píšete, je rovina xy . Znázornite, ako si predstavujete vznik π väzby prekrytím d -orbitálu jedného atómu a p -orbitálu druhého atómu. Ktoré orbitály možno na to v tomto prípade využiť?
- 1.8. Vysvetlite, prečo má koncentrovaná kyselina sírová alebo chloristá silné oxidačné vlastnosti, kým v zriedenom roztoku stráca svoje oxidačné schopnosti.
- 1.9. S použitím elektrónových štruktúrnych vzorcov vysvetlite, prečo je kyselina chloristá silnejšia ako kyselina sírová.
- 1.10. Vypočítajte väzbový poriadok väzieb Cl–O v chloristanovom anióne.

Úloha 2 (2,08 b)

Pri štúdiu štruktúry anorganických látok nachádzame celý rad trojatómových zlúčenín alebo častíc, ktoré majú lomenú štruktúru. Ak ovládame pravidlá, ako písať Lewisove vzorce zlúčenín a navyše vieme aplikovať pravidlá VSEPR (odpuďzovanie elektrónových párov vo valenčnej vrstve), budeme sami prekva- pení, ak zistíme, že vieme vytipovať také trojatómové zlúčeniny, ktoré musia mať lomenú štruktúru.

Lomenú štruktúru má aj molekula oxidu chlórneho.

- 2.1. Pomocou Lewisovho vzorca vysvetlite príčiny vzniku tejto lomenej štruktúry.

Ak vymeníme v molekule Cl_2O atóm kyslíka za atóm chlóru a atómy chlóru za atómy kyslíka, získame lomenú molekulu oxidu chloričitého.

- 2.2. Napíšte štruktúrny vzorec molekuly oxidu chloričitého.
- 2.3. Uveďte, aké hodnoty uhla $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$ možno očakávať v molekule Cl_2O a uhla $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ v molekule ClO_2 . Odpoveď zdôvodnite.
- 2.4. Čím sú podmienené väčšie oxidačné schopnosti jednej z uvedených látok? Odpoveď zdôvodnite.

Úloha 3 (1,14 b)

Reakciu fosfánu s chlórnom možno zapísať reakčnou schémou:

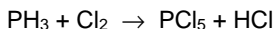


Schéma poukazuje na redukčné vlastnosti fosfánu a oxidačné vlastnosti chlóru. Aby sme zo schémy získali rovnicu redoxnej reakcie, treba do nej doplniť stechiometrické koeficienty. Vašou úlohou bude vypočítať koeficienty trojakým spôsobom.

- 3.1. Pri prvom výpočte využijeme zákon zachovania počtu atómov, ktorý musí platiť pre každú chemickú rovnicu. Podľa neho sa musí počet atómov istého istého druhu na ľavej strane chemickej rovnice rovnať počtu týchto atómov na pravej strane chemickej rovnice. Označte si stechiometrické

koeficienty postupne a, b, c, d, dosadte ich do reakčnej schémy a využitím zákona zachovania počtu atómov vypočítajte ich hodnoty.

V ďalších dvoch prípadoch priradte atómom v reaktantoch a produktoch oxidačné čísla a vypočítajte stechiometrické koeficienty s využitím oboch zákonov zachovania, ktoré musia platiť pre chemickú rovnicu:

- zákona zachovania počtu atómov (pozri vyššie),
- zákona zachovania náboja (Súčet nábojov na ľavej strane chemickej rovnice sa musí rovnať súčtu nábojov na pravej strane chemickej rovnice.)

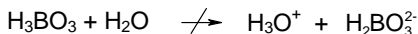
Pri priradovaní oxidačných čísel v molekule PH_3 však vzniká problém, lebo elektronegativita atómov P aj H má v Paulingovej stupnici rovnakú hodnotu 2,1. Podľa pravidla o priradovaní oxidačných čísel atómov v dvojprvkových zlúčeninách (A. Sirota, E. Adamkovič: Názvoslovie anorganických látok, SPN, Bratislava, 2003) väzbové elektróny presunieme k atómu s väčšou hodnotou elektronegativity a formálny náboj, ktorý tak vznikne na jednotlivých atómoch, je súčasne ich oxidačné číslo. V prípade častice PH_3 toto pravidlo nemožno uplatniť, a preto si zvolíme obidva možné spôsoby.

3.2. V reakčnej schéme priradte atómom v Cl_2 , PCl_5 a HCl oxidačné čísla obvyklým spôsobom, ale väzbové elektróny väzieb P–H v PH_3 presuňte k atómu fosforu P. Potom pomocou oxidačných čísel jednotlivých atómov vypočítajte stechiometrické koeficienty a dosadte do reakčnej schémy.

3.3. V reakčnej schéme priradte atómom v Cl_2 , PCl_5 a HCl oxidačné čísla obvyklým spôsobom, ale väzbové elektróny väzieb P–H v PH_3 presuňte k atómu vodíka H. Potom pomocou oxidačných čísel jednotlivých atómov vypočítajte stechiometrické koeficienty a dosadte do reakčnej schémy.

Úloha 4 (2,84 b)

Kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 je jednosýtna kyselina. Ionizácia kyseliny H_3BO_3 neprebíha vo vodnom roztoku klasickým spôsobom, teda neionizuje takto:



Odštiepenie protónu H^+ z kyseliny boritej sa dosiahne tak, že sa molekula vody donorovo-akceptorovou väzbou naviaže na trigonálnu molekulu kyseliny boritej a vznikne nestabilná častica A, ktorá sa stabilizuje odštiepením protónu, ktorý reaguje s vodou za vzniku H_3O^+ .

- 4.1. Uvedte, ktorá častica je pri spomínanej reakcii donorom a ktorá je akceptorom. Odpoveď zdôvodnite.
- 4.2. Nakreslite štruktúrny vzorec a znázornite tvar častice A.
- 4.3. Napíšte chemickú rovnicu pre spomínaný proces.

Konštanta kyslosti kyseliny boritej je $K_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$. Pripravil sa roztok s istou koncentráciou kyseliny, v ktorom z celkového množstva rozpustenej kyseliny podliehalo uvedenej reakcii len 0,060 %.

- 4.4. Vypočítajte pH pripraveného roztoku H_3BO_3 .

Poznámka: Keďže hodnota konštanty kyslosti je veľmi malá, možno vo výpočte použiť zjednodušené vzťahy, lebo $\alpha \ll 1$ a možno preto predpokladať, že aj koncentrácia H_3O^+ je omnoho menšia ako koncentrácia rozpustenej kyseliny.

Úloha 5 (6,63 b)

V študijnom kole CHO v kategórii A sme spomínali, že meďnaté soli podliehajú po rozpustení vo vode hydrolyze a v dôsledku toho sa vylučujú tuhé produkty. Niekedy sú tieto produkty prakticky neviditeľné a roztoky sú len mierne zakalené. O prítomnosti jemnej zrazeniny v roztoku sa môžeme presvedčiť tak, že roztok osvetlíme z boku úzkym lúčom svetla a pri pozorovaní spredu môžeme pozorovať prechod svetla roztokom (Tyndallov efekt). Ak pri pokuse použijeme pravý (číry) roztok, lúč svetla nevidíme.

Ak v roztoku, ktorý obsahuje malé množstvo hydrolyzou vzniknutej zrazeniny, necháme vykryštalizovať tuhú kryštalickú látku, na povrchu kryštálov sa usadí malé množstvo zrazeniny, kryštály strácajú svoj kryštalický lesk a sú chemicky znečistené. Spomínali sme, že hydrolyze možno zabrániť okyslením vodného roztoku. Samozrejme, že na okyslenie použijeme kyselinu, ktorá má spoločný anión s danou soľou. Pri kryštalizácii látok si však musíme uvedomiť, že roztok je po okyslení už trojzložková sústava, lebo obsahuje rozpustenú látku, kyselinu a vodu. Prítomnosť kyseliny však ovplyvňuje rozpustnosť soli. V priloženej tabuľke 1 sú uvedené hodnoty rozpustnosti síranu meďnatého vo vode okyslenej kyselinou sírovou, z ktorej vyplýva, že pri tej istej teplote rozpustnosť CuSO_4 závisí od obsahu H_2SO_4 v roztoku a vo všeobecnosti sa znižuje so zväčšujúcim sa obsahom kyseliny. Ak vynesieme graficky závislosť rozpustnosti CuSO_4 od obsahu H_2SO_4 v roztoku pri istej teplote, získame krivku alebo priamku, ktorá sa nazýva izoterma rozpustnosti. Je zrejmé, že na základe hodnôt v tabuľke 1 možno zostrojiť päť takýchto izoterm.

Tabuľka 1.

| Rozpustnosť CuSO_4 v roztoku v závislosti od obsahu H_2SO_4 | | | | | |
|--|--|---------|---------|---------|---------|
| g H_2SO_4 v 100 g roztoku | g CuSO_4 v 100 g roztoku pri rôznej teplote | | | | |
| | 0,5 °C | 20,0 °C | 40,0 °C | 60,0 °C | 80,0 °C |
| 0 | 12,6 | 17,0 | 22,4 | 28,7 | 35,5 |
| 5,0 | 10,7 | 14,5 | 19,5 | 25,3 | 31,4 |
| 10,0 | 8,9 | 11,9 | 16,5 | 22,5 | 28,2 |
| 15,0 | 7,1 | 9,4 | 13,9 | 19,8 | 25,5 |
| 20,0 | 5,4 | 7,2 | 11,7 | 17,6 | 22,9 |
| 25,0 | 3,7 | 5,2 | 9,6 | 15,8 | 20,8 |

Predstavte si, že potrebujete veľmi čistú modrú skalicu, t. j. pentahydrát síranu meďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. K dispozícii máte len modrú skalicu z načatej fľaše, ktorá je pravdepodobne zvetraná. Termickou analýzou sa skutočne dokázalo, že zloženie tohto hydrátu síranu meďnatého možno vyjadriť vzorcom $\text{CuSO}_4 \cdot 4,20 \text{H}_2\text{O}$.

- 5.1. Pomocou hodnôt v tabuľke 1 zostrojte na milimetrovom papieri graf, na ktorom bude päť izoterm rozpustnosti a zo získaných kriviek odčítajte hodnoty rozpustnosti CuSO_4 v 7,50 % H_2SO_4 . Na základe odčítaných hodnôt vyneste krivku rozpustnosti CuSO_4 , t. j. krivku, ktorá vyjadruje závislosť rozpustnosti CuSO_4 od teploty v roztoku, ktorý obsahuje aj 7,50 % H_2SO_4 . Krivku budete potrebovať pri riešení ďalších úloh.
- 5.2. Vypočítajte hmotnosť zvetraného kryštalohydrátu, objem vody a objem 96,0 % H_2SO_4 , ktoré treba na prípravu 100,0 g nasýteného roztoku CuSO_4 pri teplote 70 °C, ktorý sú časne obsahuje 7,50 % H_2SO_4 .
- 5.3. Vypočítajte hmotnosť pentahydrátu síranu meďnatého, ktorý vykryštalizuje, ak nasýtený roztok z úlohy 5.2 ochladíme na teplotu 10,0 °C. Pri výpočte neuvažujte zmenu koncentrácie H_2SO_4 v roztoku v dôsledku kryštalizácie kryštalohydrátu.
- Pomôcka: $M_r(\text{CuSO}_4) = 159,61$; $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,015$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE (I)

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – školský rok 2007/08
Republikové kolo

Ján Reguli

Katedra chémie PdF TU, Trnava

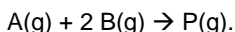
Maximálne 17 bodov (b)
Doba riešenia 70 minút

Úloha 1 (4 b)

Na stole v miestnosti pri teplote 25 °C a pri tlaku 100 kPa ležali dve sklenené zábrusové banky s rovnakým objemom. Jednu z baniek sme vložili do sušiarne vyhriatej na 250 °C. Po jej zohriatí sme obe banky uzavreli zátkou s kohútom a prepojili hadičkou zanedbateľného objemu. Aký tlak sa ustálil v sústave dvoch baniek, keď sa ich teplota opäť vyrovnala s teplotou miestnosti? O koľko percent vzduchu je v bankách menej, ako v nich bolo na začiatku (keď ležali otvorené na stole)? Predpokladáme, že vzduch sa správa ako ideálny plyn.

Úloha 2 (5 b)

V homogénnej plynnej sústave v konštantnom objeme prebieha pri konštantnej teplote reakcia



Parciálne tlaky reaktantov vo východiskovej sústave boli $p_{0A} = 50$ kPa, $p_{0B} = 150$ kPa. Po 125 minútach tlak v sústave poklesol na 125 kPa. Vypočítajte parciálne tlaky všetkých zložiek sústavy a stupne premeny reaktantov v 125. minúte. Vypočítajte tiež celkový tlak v sústave po úplnom zreagovaní látky A.

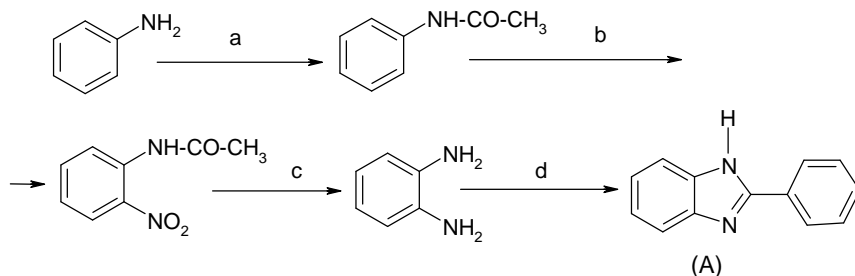
Úloha 3 (4,5 b)

Tlak nasýtenej pary toluénu pri 90 °C je 53,329 kPa a 1,2-dimetylbenzenu 19,998 kPa. Koľko gramov 1,2-dimetylbenzenu musíme pridať k 200 g toluénu,

aby sme dostali roztok, ktorý vrie pri 90 °C pri tlaku 50,662 kPa? Aké je zloženie vznikajúcej pary? Zloženie pary uveďte v hmotnostných zlomkoch oboch zložiek. Molárne hmotnosti toluénu a 1,2-dimetylbenzénu (o-xylénu) sú $M_T = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$, $M_X = 106,17 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 4 (3,5 b)

Dvojfázová kvapalná zmes látky L a vody pri tlaku 101,325 kPa vrie pri 98,2 °C. Pri 25 °C 100 cm³ destilátu uvedenej zmesi obsahuje 28,6 cm³ látky L. Hustota látky L je pri 25 °C 1,83-krát väčšia ako hustota vody pri tejto teplote. Tlak nasýtenej pary vody pri 98,2 °C je 94,98 kPa a jej molárna hmotnosť je 18,016 g mol⁻¹. Parná fáza je stavovo ideálna. Vypočítajte molárnu hmotnosť látky L.



Úloha 3 (2,0 b) (10 pb)

- Napište reakčnú schému reakcie (*Z*)-pent-2-enálu s hexa-1,3-diénom.
- Koľko priestorových izomérov môže pri tejto reakcii vzniknúť?
- Vzniknuté produkty pomenujte substitučným názvom a hviezdičkou vyznačte stereogénne centrá produktov

Úloha 4 (2,0 b) (10 pb)

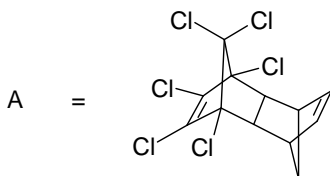
Pri reakcii nadbytku 4-metoxybenzaldehydu s acetónom za katalýzy NaOH izoloval chemik Emil dve zlúčeniny **A** a **B**. Keď zmeral ich ^1H NMR spektrá zistil, že sú takmer totožné, len v látke **A** sa nachádzal pri $\delta = 2,27$ singletový signál, ktorý chýbal v spektre zlúčeniny **B**.

Napište:

- reakčnú schému, v ktorej budú uvedené štruktúry zlúčenín **A** aj **B**,
- ktorým atómom vodíka v zlúčenine **A** prislúcha signál pri $\delta = 2,27$,
- koľko signálov (pri akej hodnote δ) by ste očakávali v ^1H NMR spektre acetónu,
- pri akej hodnote δ by ste očakávali v ^1H NMR signál pre atómy vodíka skupiny $-\text{O}-\text{CH}_3$.

Úloha 5 (1,0 b) (5 pb)

Zlúčenina A má silné insekticídne vlastnosti. Napíšte, z akých východiskových zlúčenín je možné túto zlúčeninu pripraviť Dielsovou-Alderovou reakciou.

**Úloha 6 (4,80 b)** (24 pb)

O zlúčenine A ($C_{10}H_{12}O$) je známe:

- dáva pozitívnu reakciu s Bradyho činidlom (2,4-dinitrofenylhydrazínom)
- v 1H NMR spektre zlúčeniny A sa nachádzajú nasledovné signály:

1H NMR : ($CDCl_3$) (δ) : 1.02 (t, 3H, CH_3)

2.45 (q, 2H, CH_2)

3.67 (s, 2H, CH_2)

7.06 - 7.48 (m, 5H, Ph) (Ph = fenyľ)

- v IČ spektre zlúčeniny A sa nachádza charakteristický signál pri 1713 cm^{-1}
- reakciou A s metyllítom a následným okyslením vzniká racemická zlúčenina B, z ktorej po zahrievaní s H_2SO_4 vzniká zlúčenina C. Po ozonolyze C sa získa benzaldehyd a butanón.

Úlohy:

- Napíšte štruktúru zlúčenín A, B a C.
- Napíšte dôkazovú reakciu zlúčeniny A s Bradyho činidlom.
- Priradte signály z 1H NMR spektra odpovedajúcim vodíkom zlúčeniny A

- d) Akej charakteristickej skupine zlúčeniny A patrí uvedený signál v IČ spektre?
- e) Napíšte vzorce oboch enantiomérov zlúčeniny B v 3D projekcii a pomenujte ich s využitím deskriptorov *R* a *S*.
- f) Napíšte reakčné schémy reakcií vhodných na rozlíšenie butanónu a benzaldehydu.

Úloha 7 (3,2 b) (16 pb)

O zlúčenine A ($C_6H_{10}O$) je známe:

- dáva pozitívnu haloformovú reakciu
- b v 1H NMR spektre zlúčeniny A sa nachádzajú nasledovné signály:
 1H NMR : ($CDCl_3$) (δ): 2.14 a 1.89 (2 x s, 6H, CH_3)
2.16 (s, 3H, CH_3)
6.09 (s, 1H, CH)
- hydrogenáciou zlúčeniny A na platinovom katalyzátore vzniká z nej podľa podmienok reakcie buď zlúčenina B ($C_6H_{12}O$), alebo zlúčenina C ($C_6H_{14}O$). Zahriatím C s p-toluénsulfónovou kyselinou vzniká nenasýtený uhlovodík D, ktorý hydrogenáciou dáva 2-metylpentán.

Úlohy:

- a) Napíšte štruktúru zlúčenín A, B a C.
- b) Napíšte reakčnú schému haloformovej reakcie zlúčeniny A.
- c) Priradte signály z 1H NMR spektra odpovedajúcim atómom vodíka zlúčeniny A.
- d) Napíšte reakčnú schému vzniku D z C a 2-metylpentánu z D.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

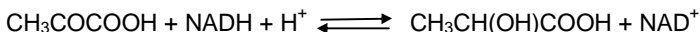
Boris Lakatoš

Oddelenie biochémie a mikrobiológie, FCHPT STU, Bratislava

| |
|---|
| Maximálne 8 bodov (b) Doba riešenia : 40 min |
|---|

Úloha 1 (4 b)

Do laboratória klinickej biochémie dostali vzorku krvi pacienta, u ktorého bolo podozrenie na infarkt myokardu. Pracovníci laboratória mali za úlohu stanoviť aktivitu viacerých enzýmov, aby lekár mohol určiť správnu diagnózu. Jedným z hlavných stanovovaných enzýmov, ktoré majú veľkú výpovednú hodnotu, je enzým, ktorý katalyzuje nasledovnú reakciu:



- a) Pomenujte substrát a produkt reakcie, ak uvedená reakcia prebieha zľava doprava. Zaraďte enzým katalyzujúci uvedenú reakciu do triedy podľa klasifikácie enzýmov. (Ak to viete, uveďte aj triviálny názov.)

Na stanovenie aktivity enzýmu sa použil Warburgov optický test, t. j. meranie absorbancie NADH v krvnom sére pri 366 nm (NAD⁺ neabsorbuje svetlo s touto vlnovou dĺžkou).

Hodnota aktivity uvedeného enzýmu u zdravého človeka je menšia ako 8 $\mu\text{kat/l}$ séra.

(Pomôcka: 1 katal (kat) je také látkové množstvo enzýmu, ktoré premení 1 mol substrátu za 1 sekundu.)

Na meranie sa použilo $0,1 \text{ cm}^3$ krvného séra obsahujúceho daný enzým. Výsledný objem reakčnej zmesi bol 1 cm^3 . Molárny absorpčný koeficient NADH pri podmienkach merania je $3,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Meraním sa zistilo, že absorbancia pri 366 nm sa za 1 minútu zmenila o hodnotu $0,495$. Hrúbka kvety, ktorá sa použila pri meraní, bola $1,0 \text{ cm}$.

- b) Na základe výpočtu aktivity enzýmu rozhodnite, či bol podľa uvedeného kritéria pacient zdravý.

Úloha 2 (4 b)

Predpokladajte, že hodnoty uvedené v tabuľke sa získali pre reakcie katalyzované enzýmom v prítomnosti a v neprítomnosti inhibítora X.

| [S] (mmol dm ⁻³) | V (mmol ml ⁻¹ min ⁻¹) | |
|------------------------------|--|-----------------|
| | Bez prítomnosti X | V prítomnosti X |
| 0,2 | 5,0 | 3,0 |
| 0,4 | 7,5 | 5,0 |
| 0,8 | 10,0 | 7,5 |
| 1,0 | 10,7 | 8,3 |
| 2,0 | 12,5 | 10,7 |
| 4,0 | 13,6 | 12,5 |

- a) Na základe uvedených hodnôt vynesť graf závislosti:
- $V = f([S])$,
 - $1/V = f(1/[S])$
- b) S využitím grafov určte, aký typ inhibície prichádza do úvahy.
- c) Rozhodnite, či sa X kombinuje s E alebo ES, prípadne s obomi. Vysvetlite.
- d) Vypočítajte inhibičnú konštantu K_i pre látku X, ak viete, že výsledná koncentrácia X v reakčnej zmesi bola $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Pavol Tarapčík

Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

| |
|---|
| Odporúčané hodnotenie: 25 bodov (b), resp. 45 pomocných bodov (pb) Doba trvania: 240 minút |
|---|

Úloha 1 (30 pb)

Stanovenie olova v zliatinách

Olovo tvorí hlavnú zložku niektorých zliatin, napríklad pájkových kovov. Takéto vzorky sa pre analýzu obvykle rozpustia v kyselinách a stanovený kov sa oddelí/stanoví na základe selektívnej vlastnosti/reakcie. Napríklad olovnaté katióny sa prebytkom chrómanu alebo dichrómanu draselného v octanovom pufrí vyzrážajú ako nerozpustný chróman olovnatý. Zrazenina sa oddelí a rozpustí v kyseline. Množstvo chrómanu ekvivalentné množstvu olova sa titruje jodometricky. Pri stanovení možno použiť aj spätnú titráciu, pri ktorej sa jodometricky stanoví nadbytok zrážadla.

Postup

Analyzovaný roztok preneste kvantitatívne do 250 cm³ kuželovej banky. Pridajte k nemu 10 cm³ roztoku octanu sodného ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) a 10 cm³ kyseliny octovej ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$). Zmes zriedte destilovanou vodou na objem približne 100 cm³. Pridajte 10,00 cm³ roztok chrómanu draselného s presne známou koncentráciou (asi 0,3 mol dm⁻³). Roztok so vzniknutou zrazeninou nechajte zahrievať na horúcom (60 – 70 °C) vodnom kúpeli 1 hodinu, po tom ho ochlaďte na laboratórnu teplotu a zrazeninu odfiltrujte a na filtri ju premývajte destilovanou vodou dovtedy, kým filtrát neobsahuje chróman (dôkaz na základe sfarbenia roztoku a potom reakciou s AgNO₃).

Priame stanovenie (postup A):

Zrazeninu na filtri rozpustíte s 25 cm³ kyseliny chloristej s koncentráciou 2 mol dm⁻³. Vzniknutý roztok preneste kvantitatívne do 100 cm³ odmernej banky a doplňte po značku destilovanou vodou. Z roztoku odpipetujte na jednu titráciu 10,00 cm³. Pri stanovení postupujte rovnako ako pri štandardizácii roztoku tiosíranu sodného pomocou štandardného roztoku chrómanu draselného. (Postup je uvedený nižšie.)

Spätná titrácia (postup B):

Filtrát doplňte v 250,0 cm³ odmernej banke po značku destilovanou vodou. Z roztoku odpipetujte do titračnej banky na jednu titráciu 25,00 cm³. Pri stanovení postupujte rovnako ako pri štandardizácii roztoku tiosíranu sodného pomocou štandardného roztoku chrómanu draselného.

Štandardizácia roztoku tiosíranu sodného

Do 250 cm³ odmernej banky odoberte 10,00 cm³ roztoku chrómanu draselného so známou koncentráciou a roztok doplňte destilovanou vodou po značku. Takto si pripravíte zriedený štandard.

Do 250 cm³ kužeľovej banky so zábrusom odmerajte asi 50 cm³ vyvarenej ochladenej destilovanej vody a pridajte 0,5 až 1 g jodidu draselného. Po jeho rozpustení pridajte asi 15 cm³ kyseliny chlorovodíkovej ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$). Po malých častiach za miešania pridajte 1 g NaHCO₃. Po ukončení reakcie do roztoku odpipetujte 10,00 cm³ zriedeného štandardného roztoku chrómanu draselného. Banku uzavrite a nechajte stáť na tmavom mieste 10 minút. Potom zátku a vnútorné steny banky opláchnite vodou a dbajte pritom na to, aby roztok nevystrekol mimo banky. Roztok zriedte vyvarenou a ochladenou vodou na objem asi 150 cm³. Roztok titrujte odmerným roztokom tiosíranu sodného. Keď titrovaný roztok dosiahne svetlé žltozelené sfarbenie, pridajte do neho škrobový indikátor (3 cm³) a modrý roztok dotitrujte do odfarbenia modrého sfarbenia. (Stitrovaný roztok je slabozelený od chromitej soli).

Úlohy a otázky:

- a) Zvoľte si postup s priamou titráciou (postup A) alebo so spätnou titráciou (postup B).
- b) Urobte experiment.
- c) Vypočítajte hmotnosť olova vo vzorke v mg a napíšte chemické rovnice, ktoré ste potrebovali pri výpočte.

-
1. Koľko mg olova obsahovala vzorka? **(0-20 pb)**
 2. Prečo sa používa pri stanovení octanový pufer? **(2 pb)**
 3. Prečo sa zmes po vyzrážaní 1 hodinu udržiava pri zvýšenej teplote? **(1 pb)**
 4. Prečo má byť používaná voda prevarená a rýchlo ochladená? **(1 pb)**
 5. Zdôvodnite svoju voľbu pracovného postupu výhodami a nevýhodami oboch postupov. **(1 pb)**
 6. Čo by sa stalo, keby by ste zrazeninu na filtri rozpúšťali nie v kyseline chloristej, ale v kyseline chlorovodíkovej. Bolo by možné pokračovať v analýze? **(2 pb)**
 7. Prečo sa pri štandardizácii roztoku tiosíranu sodného do reakčnej zmesi pridáva HCl a NaHCO₃? **(1 pb)**
 8. Prečo sa pri štandardizácii roztoku tiosíranu sodného do reakčnej zmesi pridáva štandardný roztok chrómanu draselného až nakoniec, t. j. po skončení reakcie NaHCO₃? **(1 pb)**
 9. Prečo nie je vhodné pridať škrobový indikátor do reakčnej zmesi na začiatku titrácie? **(1 pb)**

Úloha 2 **Konduktometrická zrážacia titrácia chloridu sodného dusičnanom strieborným vo vodnom roztoku (15 pb)**

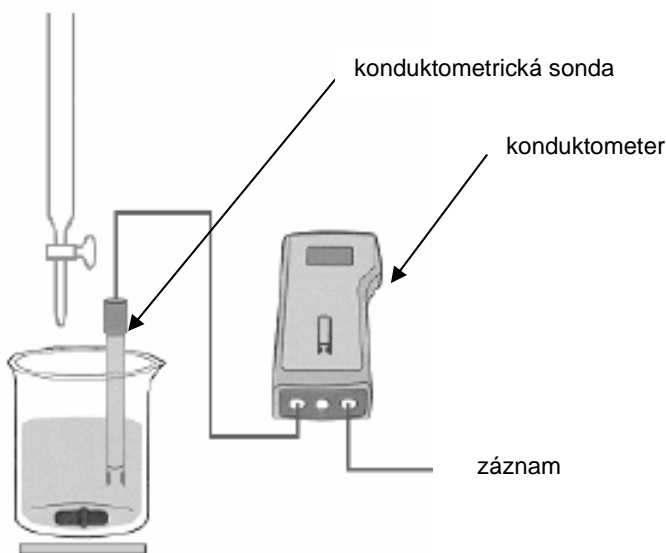
Pri titrácií vo všeobecnosti určujeme bod ekvivalencie chemickej reakcie. Okrem vizuálnej indikácie používame aj viaceré inštrumentálne postupy. Určenie

bodú ekvivalencie pri konduktometrickej metóde je založené na meraní zmien vodivosti titračnej zmesi v priebehu reakcie medzi skúmanou látkou a odmerným roztokom. Na určenie bodu ekvivalencie sa používa tzv. konduktometrická titračná krivka, t. j. graf závislosti hodnoty vodivosti titračnej zmesi od objemu pridávaného odmerného roztoku.

Použitý postup:

Do kadičky na elektromagnetickej miešačke sa nalial roztok chloridu sodného. Byreta sa naplnila roztokom dusičnanu strieborného. Do meraného roztoku sa ponorila vodivostná sonda a postupne sa pridával odmerný roztok AgNO_3 . Po prídavku sa vždy zaznamenala hodnota vodivosti. Vzorka mala objem $100,0 \text{ cm}^3$ a titrovala sa roztokom AgNO_3 s koncentráciou $0,521 \text{ mol dm}^{-3}$.

Obr. 1. Experimentálne usporiadanie konduktometrickej titrácie



Tabuľka 1. Namerané hodnoty pri konduktometrickej titrácii

| objem / cm ³ | Vodivosť / S.m ⁻¹ | objem / cm ³ | Vodivosť / S.m ⁻¹ |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 0,5 | 0,75 | 10,5 | 0,62 |
| 1 | 0,73 | 11 | 0,61 |
| 1,5 | 0,73 | 11,5 | 0,61 |
| 2 | 0,72 | 12 | 0,61 |
| 2,5 | 0,71 | 12,5 | 0,62 |
| 3 | 0,7 | 13 | 0,65 |
| 3,5 | 0,7 | 13,5 | 0,67 |
| 4 | 0,69 | 14 | 0,69 |
| 4,5 | 0,69 | 14,5 | 0,71 |
| 5 | 0,68 | 15 | 0,73 |
| 5,5 | 0,68 | 15,5 | 0,75 |
| 6 | 0,67 | 16 | 0,77 |
| 6,5 | 0,67 | 16,5 | 0,77 |
| 7 | 0,66 | 17 | 0,81 |
| 7,5 | 0,66 | 17,5 | 0,83 |
| 8 | 0,65 | 18 | 0,85 |
| 8,5 | 0,65 | 18,5 | 0,87 |
| 9 | 0,64 | 19 | 0,89 |
| 9,5 | 0,64 | 19,5 | 0,91 |
| 10 | 0,62 | 20 | 0,9 |

Úlohy a otázky

- Z nameraných hodnôt zostrojte konduktometrickú titračnú krivku. (10 pb)
- Určte bod ekvivalencie. (1 pb)
- Vypočítajte koncentráciu NaCl vo vzorke. (1 pb)

- d) Vysvetlite, prečo vodivosť pred bodom ekvivalencie klesá? (1 pb)
- e) Vysvetlite, prečo vodivosť za bodom ekvivalencie stúpa? (1 pb)
- f) Čím je daná vodivosť v bode ekvivalencie? (1 pb)

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ SYNTÉZY

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Martin Putala, Anna Kicková

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského
v Bratislave

| |
|---|
| Maximálne 15 bodov Doba riešenia: 90 minút |
|---|

Príprava 2-chlór-2-metylpropánu (*tert*-butylchloridu)

Materiál a chemikálie

Slzovitá banka 100 cm³, 50 cm³, 25 cm³, kadičky 100 cm³ a 50 cm³, odmerný valec 25 cm³ a 10 cm³, Liebigov chladič, sklenené zátky, Petriho miska, plastová miska, oddeľovací lievik 50 cm³, filtračný lievik, Pasteurova pipeta so savičkou, vodný kúpeľ, teplomer, hadice, svorky, lapáky, stojany, varič, alobal, ochranné okuliare, filtračný papier, 3 skúmavky v stojane, *tert*-butylalkohol, konc. HCl, 5 % roztok NaHCO₃, bezvodý práškový chlorid vápenatý, acetón v striekačke, 2 % roztok AgNO₃ v etanole, etanolový roztok NaI v acetóne (15 g v 100 cm³), varné kamienky.

Postup:

Slzovitú banku (100 cm³) upevníme na stojane a nasadíme na ňu Liebigov chladič s teplomerom. Na druhej strane chladiča nasadíme slzovitú 50 cm³ banku a upevníme ju v lapáku na druhom stojane. Zapojíme chladenie (miernym prúdom vody vzostupne). Do banky cez lievik nalejeme 20 cm³ koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a vložíme varný kamienok. Banku chladíme ponorením do kúpeľa so studenou vodou. Za stáleho miešania a chladenia opatrne Pasteurovou pipetou pridávame 10 cm³ 2-metyl-2-propanolu (*tert*-butylalkoholu). Ak je 2-metyl-2-propanol stuhnutý, roztopíme ho v kúpeli

s teplou vodou. Zmes sa samovoľne zohrieva a dymí. Po krátkom čase (5 – 10 minút) sa v banke vytvoria dve vrstvy – zmes vody a produktu.

Vodný kúpeľ začneme zahrievať a oddestilujeme produkt (zohrievame na vriacom vodnom kúpeli, kým ešte niečo destiluje). Pre úplné vydestilovanie produktu môžeme hrdlo destilačnej banky izolovať zabalením do alobalu. Destilačný zvyšok vylejeme pod prúdom vody do výlevky. Banku s destilátom ponoríme do kúpeľa so studenou vodou. Pasteurovou pipetou opatrne pridávame 8 cm³ studenej vody po malých množstvách a banku po každom pridaní vody dôkladne premiešame, pričom ju nevyberáme z kúpeľa. Zmes prelejeme cez filtračný lievik do oddeľovacieho lievika. Lievik uzavrieme zátkou a jemne premiešame niekoľkokrát, vždy s následným uvoľnením tlaku pomocou kohúta (ústie lievika nesmie mieriť na žiadnu osobu). Vodnú vrstvu vypustíme do kadičky (hustota organickej vrstvy je menšia ako hustota vodnej vrstvy). Organickú vrstvu premyjeme v oddeľovacom lieviku ešte s 8 cm³ 5 % roztoku NaHCO₃ (môže peniť!). Organickú vrstvu nalejeme do suchej kadičky a vysušíme ju malým množstvom bezvodého chloridu vápenatého, kým sa roztok nevyčirí. Kadičku prikryjeme Petriho miskou a necháme postáť 5 až 10 minút. Vysušovadlo odfiltrujeme pomocou filtračného lievika a filtrát zachytávame do 25 cm³ vopred odváženej slzovitej banky. Produkt odvážime v prítomnosti dozoru.

So získaným produktom uskutočníme dôkazové reakcie:

a) S dusičnanom strieborným v etanole:

V skúmavke k 2 kvapkám produktu v 1 cm³ etanolu pridáme 2 cm³ 2 % etanolového roztoku AgNO₃ a obsah skúmavky pretrepeme. Ak sa do piatich minút nepozoruje žiadna zmena, roztok sa opatrne zahreje do varu.

b) S jodidom sodným v acetóne:

K 1 cm³ skúmadla v skúmavke pridáme 2 kvapky produktu a obsah skúmavky pretrepeme. Ak sa do troch minút nepozoruje žiadna zmena, roztok zahrejeme na vodnom kúpeli na 50 °C po čas piatich minút.

Pozorované zmeny zapíšte a skúmavky s dôkazovými reakciami odovzdajte dozoru. Dozoru odovzdajte aj zvyšok produktu (pre kontrolu indexu lomu).

$A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{Cl}) = 35,4$. $\rho(\text{terc-butylalkohol}) = 0,78 \text{ g cm}^{-3}$.

Poznámky:

Pri práci dôsledne používajte ochranné okuliare. Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Čistota produktu stanovená indexom lomu (2 b).

Výsledky dôkazových reakcií (2 b)

Úloha 1 (5 b)

Uveďte hmotnosť získaného produktu v g.

Úloha 2 (1 b)

- Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.
- Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

Úloha 3 (1,5 b)

Napíšte reakčné schémy a opíšte prejav pozitívnej reakcie produktu:

- s dusičnanom strieborným v etanole,
- s jodidom sodným v acetóne.

Prípadný pozorovaný negatívny výsledok dôkazovej reakcie zdôvodnite.

Úloha 4 (0,5 b)

Uveďte počet signálov a ich multiplicitu, ktoré očakávate v ^1H NMR spektre produktu.

Úloha 5 (1,5 b)

- Ak by ste do reakcie namiesto *tert*-butylalkoholu vzali (*S*)-3-metylhexán-3-ol, akú konfiguráciu by mal výsledný produkt?
- Svoje tvrdenie zdôvodnite napísaním úplného mechanizmu reakcie.

Úloha 6 (1,5 b)

Navrhните, ako by ste pripravený *tert*-butylchlorid využili na prípravu:

- a) *tert*-butylbenzénu,
- b) *tert*-butyl(metyl)éteru,
- c) 2-deutero-2-metylpropánu ((CH₃)₃CD).

Napíšte reakčné schémy s uvedením činidiel.

**Autorské riešenie a hodnotenie
súťažných úloh Chemickej olympiády
v kategórii A**

**Republikové kolo
2008**

2008

RIEŠENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
 Republikové kolo

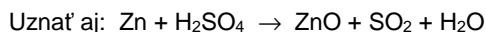
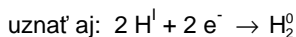
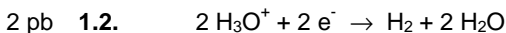
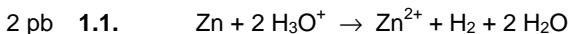
Anton Sirota

Medzinárodné informačné centrum MCHO, IUVENTA, Bratislava

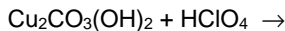
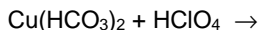
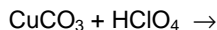
Maximálne 18 bodov, resp. 95 pomocných bodov

Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah:

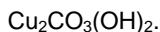
body b = pomocné body pb × 0,1895

Riešenie úlohy 1 (28 pb)

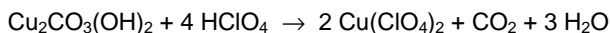
1.4. Vzhľadom na indície v úlohe do úvahy prichádzajú reakcie:



4 pb Vzhľadom na obsah (%) meďi vo východiskovej látke, reaktantom je dihydroxid-uhlíčan meďnatý (dimeďnatý),

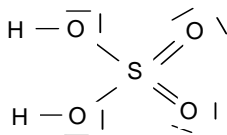


Rovnica:

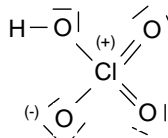


1 pb Roztok treba povariť, aby sa z neho vypudil oxid uhličitý.

1.5. a)

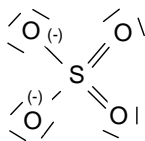


b)

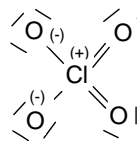


4 pb

c)

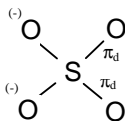


d)



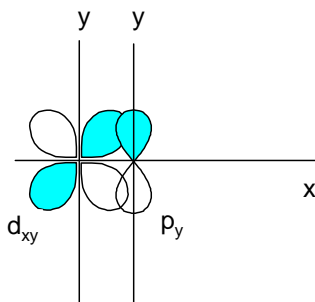
1.6.

2 pb



1.7.

3 pb



1.8.

V zriedenom roztoku možno predpokladať, že uvedené kyseliny sú úplne ionizované a v roztoku sa nachádzajú symetrické a stabilné síranové (c) alebo chloristanové anióny (d). Redukcia kyseliny je

3 pb sprevádzaná odbúraním atómu kyslíka, čo si vyžaduje roztrhnutie väzby S–O, resp. Cl–O, čo je v stabilnom a symetrickom anióne veľmi sťažené.

V koncentrovanej kyseline sa po naviazaní atómov vodíka (vzorce **a, b**) poruší symetria častice a uľahčuje sa odštiepenie kyslíka.

1.9. Pri posudzovaní sily kyseliny si možno kyselinu vo všeobecnosti napísať v tvare H–O–R (R je odvodené z anglického slova rest = zvyšok). Väzba medzi atómom vodíka a kyslíka je vždy polárna a väzbové elektróny sa posúvajú smerom k atómu kyslíka (H → O). Ako ľahko sa odštiepi katión H⁺, závisí od skupiny R, a teda od stupňa polarizácie väzby O–R.

3 pb Týmto spôsobom možno napísať vzorce uvedených kyselín v tvare:

kyselina sírová: H–O–SO₃H

kyselina chloristá: H–O–ClO₃

Je zrejmé, že skupina ClO₃ (obsahuje tri koncové atómy kyslíka) bude viac odsávať elektróny z priestoru O–R, ako skupina SO₃H v kyseline sírovej (obsahuje dva koncové atómy kyslíka) a dôsledkom je ľahšie odštiepenie protónu v kyseline chloristej.

1.10. Na štyri väzby Cl–O pripadá: 12 elektrónov

Na jednu väzbu Cl–O pripadajú: 3 elektróny

2 pb Väzbový poriadok: 1,5

Riešenie úlohy 2 (11 pb)

2.1. Najprv si zistíme počet valenčných elektrónov atómov, ktoré tvoria molekulu oxidu chlórneho.

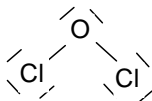
atómy chlóru: 14 elektrónov

1 atóm kyslíka: 6 elektrónov

Spolu: 20 elektrónov

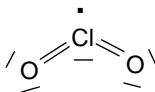
2 pb Rozmiestnenie 20 elektrónov je možné len tak, že na centrálnom atóme kyslíka budú 2 voľné elektrónové páry. Z toho vyplýva, že v dôsledku odpudzovania voľných elektrónových párov atómov kyslíka a chlóru molekula musí mať lomený tvar.

1 pb



2.2. V molekule oxidu chloričitého je 19 valenčných elektrónov atómu chlóru a atómov kyslíka. Molekula ClO_2 obsahuje jeden nespárený elektrón na centrálnom atóme chlóru, preto aj molekula ClO_2 musí mať lomený tvar. Jej Lewisov vzorec možno napísať v tvare:

2 pb



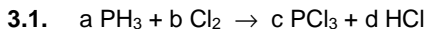
2.3. V molekule oxidu chlórneho je atóm kyslíka v hybridnom stave sp^3 a možno očakávať, že uhol Cl-O-Cl bude mať hodnotu blízku 109° . V skutočnosti má uhol 111° , lebo vzhľadom na hodnoty elektronegativity sa na atómoch chlóru vytvára čiastkový kladný náboj, čím sa atómy chlóru navzájom odpudzujú.

Podobný efekt možno očakávať aj v molekule oxidu chloričitého. Na atómoch kyslíka sa vzhľadom na hodnoty elektronegativity vytvárajú čiastkové záporné náboje a dochádza k ich vzájomnému odpudzovaniu. Na atóme chlóru je jeden voľný elektrónový pár a jeden nespárený elektrón, takže v porovnaní s Cl_2O (na atóme chlóru sú dva voľné elektrónové páry) možno očakávať zmenšené odpudzovanie neväzbových a väzbových elektrónov (VSEPR). Záver: Dá sa očakávať, že uhol v ClO_2 bude väčší ako v molekule Cl_2O . V skutočnosti sa pozoruje uhol 117° .

- 2.4.** Väčšie oxidačné schopnosti má oxid chloričitý, lebo obsahuje jeden nespárený elektrón a prijatím ďalšieho elektrónu (redukciou) sa ľahko premení na chloritanový anión:



Riešenie úlohy 3 (6 pb)



P: $a = c$

H: $3a = d$

Cl: $2b = 5c + d$

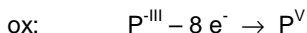
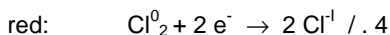
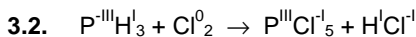
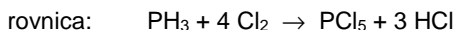
Zvolíme: $a = 1$

2 pb Potom riešením rovníc sa získajú hodnoty:

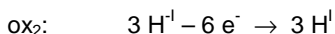
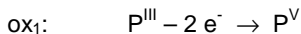
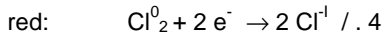
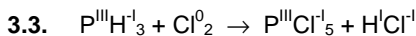
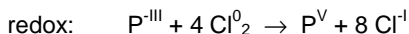
$c = 1$

$d = 3$

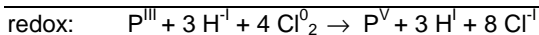
$b = 4$



2 pb



2 pb



Riešenie úlohy 4 (15 pb)**4.1.** Donor je H_2O ;

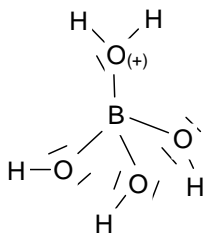
Vo vode sú na atóme kyslíka dva voľné elektrónové páry, t. j. dva sp^3 orbitály sú obsadené dvomi elektrónmi a jeden z nich sa využije na väzbu s atómom bóru.

2 pb

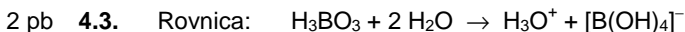
Akceptor je H_3BO_3 , konkrétne atóm bóru;

Na atóme bóru je jeden p-orbitál voľný (neobsadený) a môže sa využiť na väzbu kombináciou s obsadeným orbitálom atómu kyslíka.

2 pb

4.2.

3 pb

 BO_4 vytvára tetraéder

4.4. $K_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$; $\alpha = 6,0 \cdot 10^{-4}$

$$K_a = \alpha^2 c_a$$

4 pb

$$c_a = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{7,3 \cdot 10^{-10}}{(6,0 \cdot 10^{-4})^2} = 0,0020$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c_a = 6,0 \cdot 10^{-4} \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

2 pb

$$\text{pH} = 5,92$$

Alternatívne:

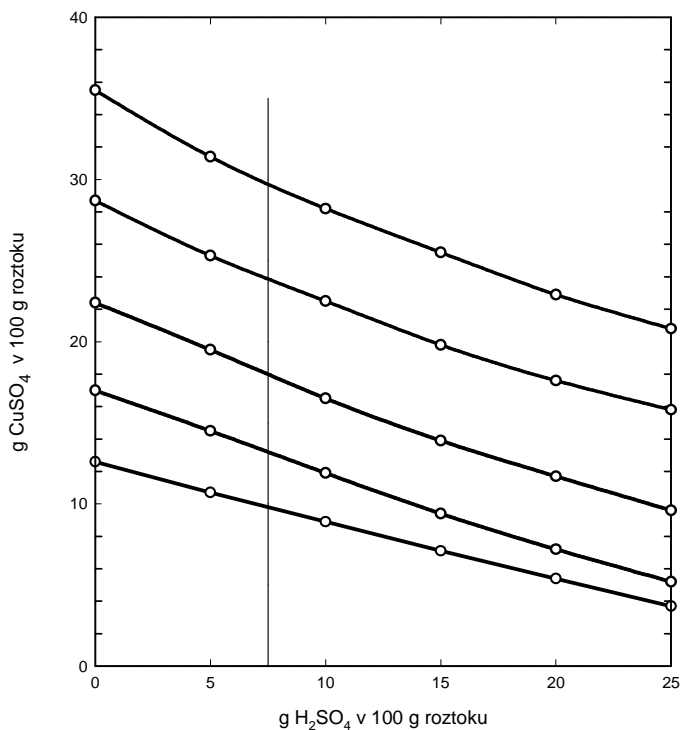
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{7,3 \cdot 10^{-10} \times 2,0 \cdot 10^{-3}} = 1,21 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,92$$

Riešenie úlohy 5 (35 pb)**5.1.**

Závislosť rozpustnosti CuSO_4 od obsahu H_2SO_4 v roztoku pri rôznych teplotách



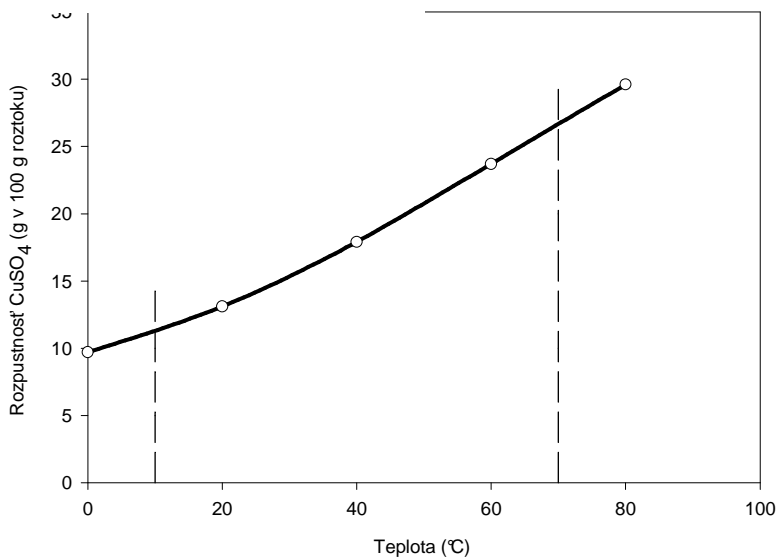
5 pb

Odčítané hodnoty rozpustnosti CuSO_4 (g v 100 g roztoku) z grafu pri 7,5 g H_2SO_4 (7,5 %):

| Teplota | g H_2SO_4 | g CuSO_4 |
|---------|---------------------------|-------------------|
| 0 °C | 7,5 | 9,7 |
| 20 °C | 7,5 | 13,1 |
| 40 °C | 7,5 | 17,9 |
| 60 °C | 7,5 | 23,7 |
| 80 °C | 7,5 | 29,6 |

5 pb

Závislosť rozpustnosti CuSO_4 v 7,5 % roztoku H_2SO_4 od teploty (krivka rozpustnosti)



6 pb

- 5.2.** Poznámka: Symboly veličín, označené vo výpočtoch čiarkou, sa vzťahujú na roztoky.

Z krivky rozpustnosti odčítame:

pri 70 °C: 26,8 g CuSO₄ sa rozpustí v 100 g roztoku, teda

$$w_1 = 0,268$$

- 4 pb pri 10 °C: 11,4 g CuSO₄ sa rozpustí v 100 g roztoku, teda

$$w_2 = 0,114$$

Vo zvetranom kryštalohydráte:

$$w(\text{CuSO}_4) = \frac{M_r(\text{CuSO}_4)}{M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 4,2 \text{ H}_2\text{O})} = \frac{159,61}{235,27} = 0,678$$

$m(\text{nasýt. roztok CuSO}_4 \text{ pri } 70 \text{ °C}) = 100 \text{ g}$

Rovnica hmotnostnej bilancie:

- 2 pb $m(\text{zvetraný hydrát}) + m'(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ g}$ (1)

- 1 pb $m(\text{zvetraný hydrát}) = \frac{26,8 \text{ g}}{0,678} = 39,5 \text{ g}$

- 1 pb $m(96 \% \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{100 \text{ g} \times 0,075}{0,960} = 7,81 \text{ g}$

To odpovedá: 4,25 cm³ 96 % H₂SO₄.

Po dosadení do rovnice (1):

- 1 pb $m(\text{H}_2\text{O}) = 52,7 \text{ g}$, t. j. 52,7 cm³.

Záver: Na prípravu 100 g nasýteného roztoku CuSO₄ treba:

39,5 g CuSO₄ · 4,2 H₂O, 4,25 cm³ 96 % H₂SO₄ a 52,7 cm³ vody.

- 5.3.** Výpočet kryštalizácie CuSO₄ · 5 H₂O:

m'_1 = hmotnosť nasýteného roztoku pri 70 °C, $w_1 = 0,268$

m'_2 = hmotnosť nasýteného roztoku pri 10 °C, $w_2 = 0,114$

m_3 = hmotnosť vykryštalizovaného hydrátu

- 3 pb $w_3(\text{CuSO}_4) = \frac{M_r(\text{CuSO}_4)}{M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O})} = \frac{159,61}{249,687} = 0,639$

Bilančné rovnice pre kryštalizáciu:

$$m'_1 = m'_2 + m_3$$

2 pb

$$m'_1 w_1 = m'_2 w_2 + m_3 w_3$$

Po dosadení (bez uvedenia jednotiek hmotnosti):

$$100 = m'_2 + m_3$$

$$100 \times 0,268 = m'_2 \times 0,114 + m_3 \times 0,639$$

Riešením rovníc:

$$m_3 = 29,3 \text{ g}$$

5 pb

Vykryštalizuje 29,3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE**Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08**

Republikové kolo

Ján Reguli

Katedra chémie PdF TU, Trnava

Maximálne 17 bodov

Riešenie úlohy 1 (4 b)

Označíme si V objem jednej banky, p_0 atmosférický tlak, T_0 teplota vzduchu v miestnosti, T teplota vzduchu v sušiarňi, p konečný tlak v bankách pri izbovej teplote.

Po spojení baniek a ustálení teploty na 25 °C bude v bankách tlak

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{(n_1 + n_2) RT_0}{2V}$$

kde n_1 a n_2 sú látkové množstvá vzduchu v banke 1 resp. 2.

V prvej banke, uzavretej pri izbovej teplote, je

$$n_1 = \frac{p_0 V}{R T_0}$$

V druhej banke, uzavretej po zohriatí v sušiarňi je

$$n_2 = \frac{p_0 V}{R T}$$

Po dosadení týchto vzťahov dostaneme:

$$p = \frac{(n_1 + n_2) RT_0}{2V} = \frac{\left(\frac{p_0 V}{R T_0} + \frac{p_0 V}{R T}\right) RT_0}{2V} = \frac{p_0 T_0 \left(\frac{1}{T_0} + \frac{1}{T}\right)}{2} =$$

1,5 b

$$p = \frac{p_0 \left(1 + \frac{T_0}{T}\right)}{2} = \frac{100 \left(1 + \frac{298,15}{523,15}\right)}{2} = 78,5 \text{ kPa}$$

V otvorených bankách na stole bolo pôvodne n_0 vzduchu:

$$n_0 = \frac{p_0 2V}{RT_0}$$

Nakoniec je v bankách vzduchu ($n_1 + n_2$).

V bankách teda ubudlo vzduchu:

$$\frac{n_0 - (n_1 + n_2)}{n_0}$$

Po dosadení a zjednodušení vzťahov dostaneme:

$$1,5 \text{ b} \quad \frac{n_0 - (n_1 + n_2)}{n_0} = \frac{\frac{p_0 2V}{RT_0} - \left(\frac{p_0 V}{RT_0} + \frac{p_0 V}{RT} \right)}{\frac{p_0 2V}{RT_0}} = \frac{1 - \frac{T_0}{T}}{2} = \frac{1 - \frac{298,15}{523,15}}{2} = 0,215 = 21,5 \%$$

Riešenie úlohy 2 (5 b)

Na riešenie tejto úlohy využijeme vzťah, vyplývajúci z definície rozsahu reakcie, ktorý sa pre reakcie v plynných sústavách dá prepísať do tvaru:

$$\frac{\Delta p_i}{v_i} = \frac{\Delta p}{\sum v_i}$$

(v_i je stechiometrický koeficient i -tej zložky reakcie)

Z rovnice reakcie vyplýva, že

$$0,5 \text{ b} \quad \frac{\Delta p_A}{-1} = \frac{\Delta p_B}{-2} = \frac{\Delta p_P}{1} = \frac{\Delta p}{-2} = \frac{p - p_0}{-2}$$

V 125. minúte to bude

$$1 \text{ b} \quad -\Delta p_A = -\Delta p_B/2 = \Delta p_P = -\Delta p/2 = (p_0 - p)/2 = (200 - 125)/2 = 37,5 \text{ kPa}$$

(počiatočný tlak $p_0 = p_{0A} + p_{0B} = 50 + 150 = 200 \text{ kPa}$)

Parciálne tlaky reakčných zložiek v 125. minúte boli

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 37,5 = \underline{12,5 \text{ kPa}}$$

$$1 \text{ b} \quad p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 150 - 75 = \underline{75,0 \text{ kPa}}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 37,5 = \underline{37,5 \text{ kPa}}$$

[kontrola: $p = p_A + p_B + p_P = 12,5 + 75 + 37,5 = 125 \text{ kPa}$]

Stupeň disociácie, t. j. stupeň premeny látky A vyjadruje, koľko z látky A zreagovalo.

Dostaneme ho ako

$$0,5 \text{ b } \alpha_A = (p_{0A} - p_A) / p_{0A} = (50 - 12,5) / 50 = \underline{0,75}$$

Analogicky vypočítame stupeň premeny zložky B:

$$0,5 \text{ b } \alpha_B = (p_{0B} - p_B) / p_{0B} = (150 - 75) / 150 = \underline{0,50}$$

Po prebehnutí reakcie do konca je $\Delta p_A = -50 \text{ kPa}$

$$-\Delta p_A = -\Delta p_B / 2 = \Delta p_P = -\Delta p / 2 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_A = p_{0A} + \Delta p_A = 50 - 50 = 0 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ b } p_B = p_{0B} + \Delta p_B = 150 - 100 = 50 \text{ kPa}$$

$$p_P = p_{0P} + \Delta p_P = 0 + 50 = 50 \text{ kPa}$$

$$0,5 \text{ b } \text{ Celkový tlak po skončení reakcie bol } p = p_0 + \Delta p = \Sigma p_i = \underline{100 \text{ kPa}}$$

Riešenie úlohy 3 (4,5 b)

Tlak pár nad roztokom je daný súčtom parciálnych tlakov oboch zložiek (toluénu a 1,2 dimetylbenzénu, čiže o-xylénu), za ktoré si dosadíme ich hodnoty dané Raoultovým zákonom. To nám umožní vyjadriť a vypočítať mólový zlomok napr. toluénu v roztoku:

$$p = p_T + p_X = p_T^* x_T + p_X^* x_X = p_T^* x_T + p_X^* (1 - x_T) = (p_T^* - p_X^*) x_T + p_X^*$$

$$x_T = \frac{p - p_X^*}{p_T^* - p_X^*} = \frac{50,662 - 19,998}{53,329 - 19,998} = 0,920$$

$$1 \text{ b } x_X = 1 - x_T = 0,080$$

Aby sme vypočítali hmotnosť xylénu v zmesi, musíme si mólový zlomok prepočítať na hmotnostný:

$$w_X(l) = \frac{x_X M_X}{x_X M_X + x_T M_T} = \frac{0,080 \times 106,17}{0,080 \times 106,17 + 0,920 \times 92,14} = 0,091$$

$$w_T(l) = 1 - w_X(l) = 0,909$$

Hmotnosť zložky v zmesi je $m_i = w_i m$;

hmotnosť roztoku teda je $m = \frac{m_T}{w_T} = \frac{200}{0,909} = 220 \text{ g}$

1,5 b a o-xylénu je v tomto roztoku $m_X = w_X m = 0,091 \times 220 = \underline{20 \text{ g}}$
(alebo $m_X = m - m_T = 220 - 200 = 20 \text{ g}$)

Zloženie parnej fázy je

1 b $y_T = \frac{p_T}{p} = \frac{p_T^* x_T}{p} = \frac{53,329 \times 0,920}{50,662} = 0,9684; \quad y_X = 0,0316$

Tieto mólové zlomky ešte máme prepočítať na hmotnostné:

$$w_T(\text{g}) = \frac{y_T M_T}{y_T M_T + y_X M_X} = \frac{0,9684 \times 92,14}{0,9684 \times 92,14 + 0,0316 \times 106,17} = \underline{0,964}$$

1 b $w_X(\text{g}) = \underline{0,036}$

Riešenie úlohy 4 (3,5 b)

Tlak nasýtenej pary látky L pri teplote 98,2 °C je

1 b $p_L^* = p - p_V^* = 101,32 - 94,98 = 6,34 \text{ kPa.}$

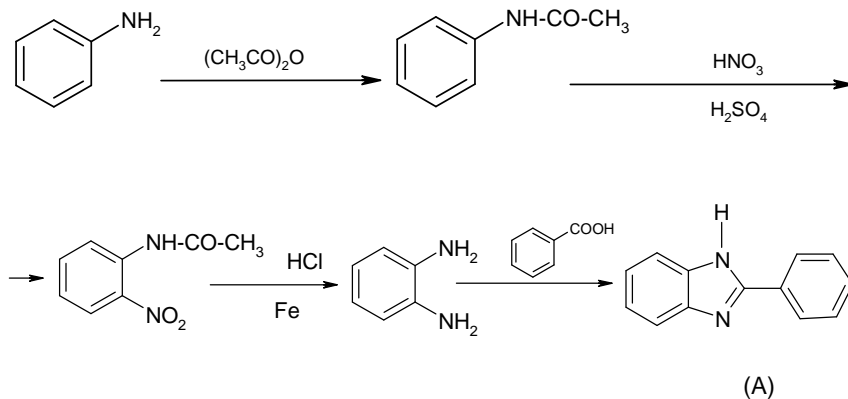
Pomer mólových zlomkov v parnej fáze (a po schladení v destiláte) sa rovná pomeru tlakov nasýtených pár. Pomer mólových zlomkov si ešte vyjadríme cez návažky a cez hustoty a objemy:

1 b $\frac{y_L}{y_V} = \frac{p_L^*}{p_V^*} = \frac{n_L}{n_V} = \frac{M_L}{M_V} = \frac{V_L \rho_L}{V_V \rho_V}$

Molárna hmotnosť látky L je $M_L = M_V \frac{\rho_V^* p_L V_L}{p_L^* \rho_V V_V}$

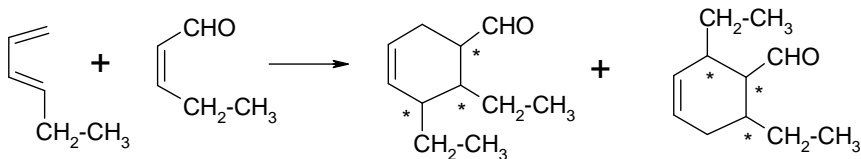
1.5 b $M_L = 18,016 \frac{94,98 \times 1,83 \times 28,6}{6,34 (100 - 28,6)} = \underline{198 \text{ g mol}^{-1}}$

Riešenie úlohy 2 (1,6 b) (8 pb)



Riešenie úlohy 3 (2.0 b) (10 pb)

a)

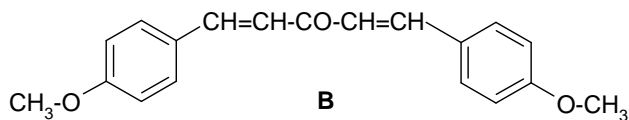
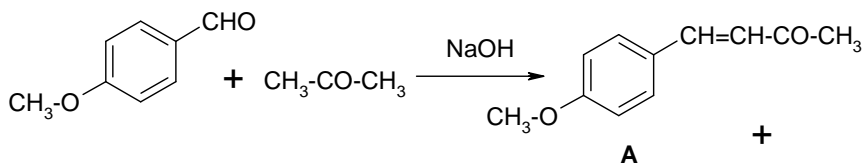


b) 2 izoméry

| | | |
|----|---|---|
| c) | 5,6-dietylcyklohex- -3-énkarbaldehyd | 2,6-dietylcyklohex- -3-énkarbaldehyd |
|----|---|---|

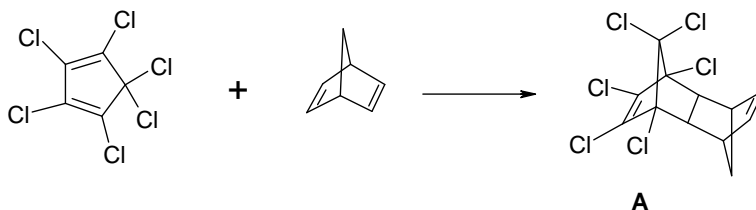
Riešenie úlohy 4 (2,0 b) (10 pb)

a)



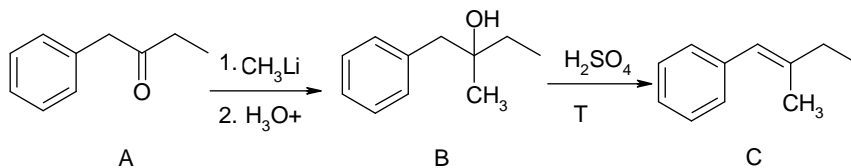
- b) Vodíkom $-\text{CO}-\text{CH}_3$ skupiny.
- c) Jeden singlet pri $\delta = 2.17$ (uznať rozpätie 2.1-2.4).
- d) Pri $\delta = 3.83$ (uznať rozpätie 3.7-4.0).

Riešenie úlohy 5 (1,0 b) (5 pb)

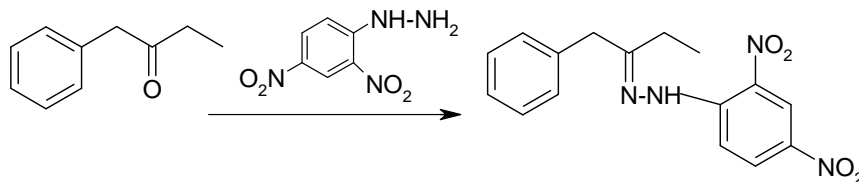


Riešenie úlohy 6 (4,80 b) (24 pb) - za reakciu 2 pb,
za priradenie chem. posunu 1 pb

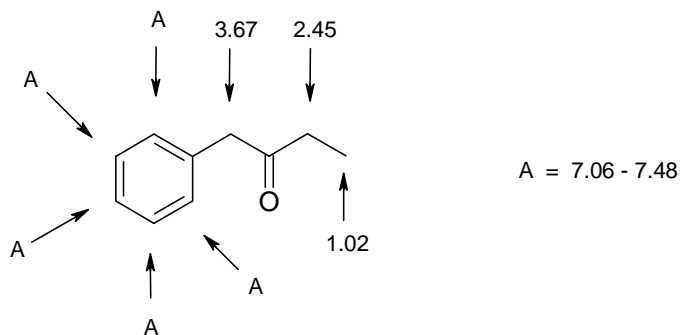
a) (6 pb)



b) (2 pb)



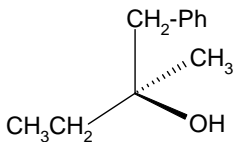
c) (4 pb)



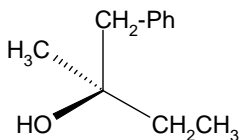
d) (2 pb)

karbonylovej skupine ($\nu_{C=O}$)

e) (6 pb)

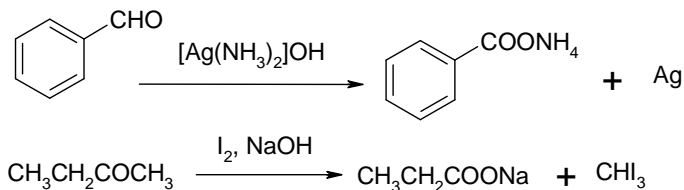


(S)-1-fenyl-2-metylbután-2-ol



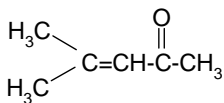
(R)-1-fenyl-2-metylbután-2-ol

f) (4 pb)

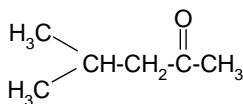


Riešenie úlohy 7 (3,20 b) (16 pb) - za reakciu 2 pb,
za priradenie chem. posunu 1 pb

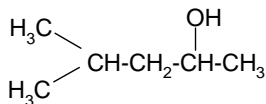
a) (6 pb)



A

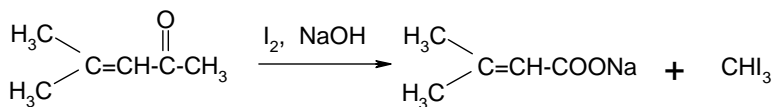


B

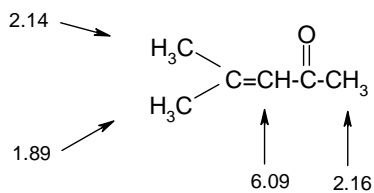


C

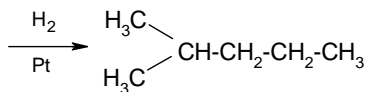
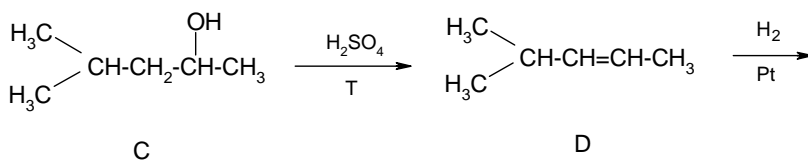
b) (2 pb)



c) (4 pb)



d) (4 pb)



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Boris Lakatoš

Oddelenie biochémie a mikrobiológie, FChPT STU, Bratislava

| |
|-----------------------|
| Maximálne 8 bodov (b) |
|-----------------------|

Riešenie úlohy 1 (4 b)

1 b a) Substrát – kyselina pyrohroznová, produkt – kyselina mliečna,
enzým – oxidoreduktáza (laktát dehydrogenáza – LDH)

b) Látkové množstvo premeneného NADH je rovnaké ako látkové množstvo substrátu (kyseliny pyrohroznovej). Zmena absorbancie teda vyjadruje množstvo premeneného substrátu.

Látkové množstvo premeneného NADH vypočítame z Lambertovho-Beerovho zákona:

$$A = c \varepsilon l \Rightarrow \Delta A = \Delta c \varepsilon l$$

$$\Delta c = \frac{\Delta A}{\varepsilon l} = \frac{0,495}{3,3 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1,0 \text{ cm}} = \underline{0,00015 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ b} \quad \Delta n &= \Delta c V_{\text{reakčnej zmes}} = 0,00015 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,001 \text{ dm}^3 = \\ &= 150 \times 10^{-9} \text{ mol} = \underline{150 \text{ nmol}} \end{aligned}$$

Aktivita enzýmu je definovaná ako premena určitého množstva substrátu za jednotku času (sekunda).

$$\text{Aktivita} = \frac{\Delta n}{t} = \frac{150 \times 10^{-9} \text{ mol}}{60 \text{ s}} = \underline{2,5 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}}$$

Objem vzorky séra použitého na meranie bol $0,1 \text{ cm}^3$.

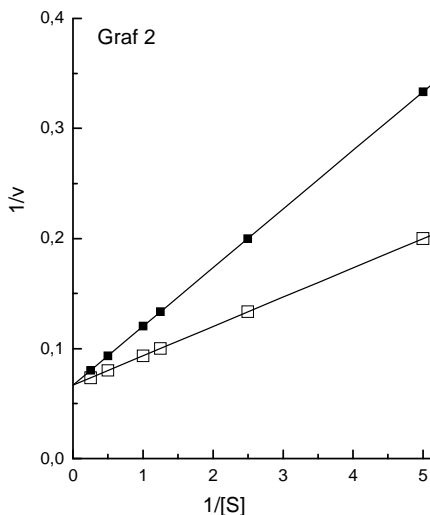
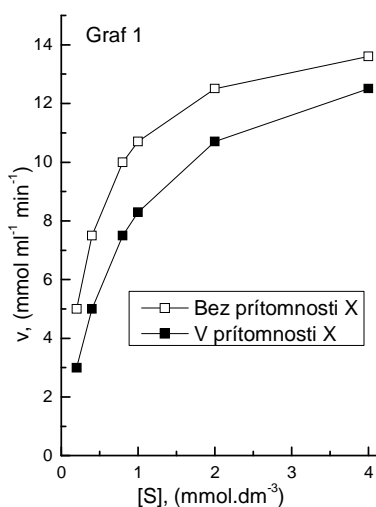
Potom aktivita enzýmu v 1 litri séra bude nasledovná:

2 b $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \times 10 \times 1000 = 25 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} = 25 \text{ } \mu\text{mol s}^{-1} =$
 $25 \text{ } \mu\text{kat dm}^{-3}$

Po porovnaní s hodnotou pre zdravého človeka, ktorá je asi trojnásobne nižšia možno povedať, že pacient mal infarkt myokardu.

Úloha 2 (4 b)

a)



Kedže rozmery veličín sú uvedené v grafe 1, nie je potrebné uvádzať ich prevrátené hodnoty v grafe 2.

1 b a) Za vynesenie grafov.

1 b b) Za odpoveď: Je to kompetitívna inhibícia.

1 b c) X sa viaže s E – voľným enzýmom. Kompetitívny inhibítor sa nemôže viazať s ES, pretože so substrátom súperí o rovnaké väzbové miesto na enzýme (aktívne centrum).

- 1 b d) Inhibítor zvyšuje smernicu priamky na dvojitom recipročnom grafe o hodnotu $1 + [I]/K_i$

$$\operatorname{tg} \alpha_i = \operatorname{tg} \alpha \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,200 - 0,067}{5} = 0,0266$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,333 - 0,067}{5} = 0,0533$$

$$0,0533 = 0,0266 \left(1 + \frac{0,2 \text{ mM}}{K_i} \right)$$

$$\underline{K_i = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

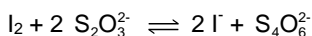
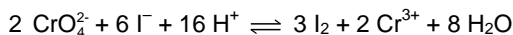
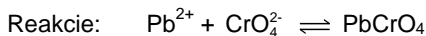
Pavol Tarapčík

Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Bratislava

Maximálne 25 bodov

Úloha 1 Stanovenie olova v zliatinách

1. *Hmotnosť olova vo vzorke (0-20 pb)*

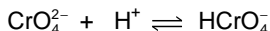


Hodnotenie presnosti práce (uznáva sa pri správnom postupe výpočtu):

| odchýlka od deklarovaného zloženia v relatívnych % | body |
|--|------|
| 0 – 1 | 20 |
| 1 – 1,5 | 18 |
| 1,5 – 2 | 16 |
| 2 – 2,5 | 14 |
| 3 – 4 | 12 |
| 4 – 5 | 10 |
| 5 – 6 | 8 |
| 6 – 7 | 6 |
| 7 – 8 | 4 |
| 8 – 9 | 2 |

2. *Prečo sa používa pri stanovení octanový pufer? (2 pb)*

Octanový pufer zabezpečuje mierne kyslé prostredie. Vo veľmi kyslom prostredí chróman priberá protón a následne sa dimerizuje, čím sa zníži jeho koncentrácia.:



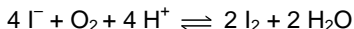
V zásaditej oblasti (pH > 8) sa tvoria hydroxokomplexy olova $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, tým sa v roztoku znižuje koncentrácia Pb^{2+} a zrážanie nie je úplné.

3. *Prečo sa zmes po vyzrážaní udržiava 1 hodinu pri zvýšenej teplote? (1 pb)*

Zrazenina je pri vzniku príliš jemná, čo sťažuje filtráciu. Pri zahrievaní zrazenina rekryštalizuje ("zreje"), pričom vznikajú väčšie, dobre filtrovateľné častice.

4. *Prečo má byť používaná voda prevarená a rýchlo ochladená? (1 pb)*

Vodu treba zbaviť rozpusteného kyslíka, ktorého vplyvom by sa zvýšilo množstvo jódu:



5. *Zdôvodnite svoju voľbu pracovného postupu výhodami a nevýhodami oboch postupov. (1 pb)*

Oba postupy sú vhodné. Priama titrácia je všeobecne presnejšia ako spätná titrácia, keďže sa pri nej vykonáva menej operácií, ktoré vždy vnášajú do výsledku isté nepresnosti. V danom prípade je pri priamej titrácii zdrojom nepresnosti najmä prenos zrazeniny z filtra do roztoku. Pri spätnej titrácii táto operácia odpadá, vyžaduje sa však vhodne zvolený a presne známy nadbytok zrážadla.

6. *Čo by sa stalo, keby by ste zrazeninu na filtrí rozpúšťali nie v kyseline chloristej, ale v kyseline chlorovodíkovej. Bolo by možné pokračovať v analýze? (2 pb)*

Nedôjde k rozpusteniu zrazeniny, pretože vznikne suspenzia. Nerozpustný chróman sa premení na nerozpustný chlorid a chróman v roztoku sa môže titrovať. Stanovenie titráciou suspenzie je teda možné. Odoberanie presného podielu je však problematické, a preto sa takto obvykle titruje celá zmes.

7. *Prečo sa pri štandardizácii roztoku tiosíranu do reakčnej zmesi pridáva HCl a NaHCO₃? (1 pb)*

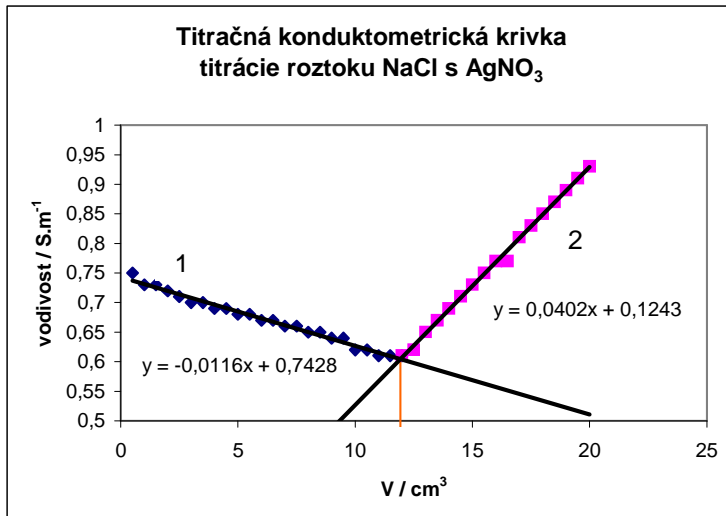
V zmesi sa vytvorí CO₂, ktorý nasýti roztok, čím vytlačí iné plyny (kyslík) z roztoku a v banke sa súčasne vytvorí ochranná atmosféra. V roztoku sa upraví pH na vhodnej hodnote, čo ďalej zníži riziko oxidácie kyslíkom.

8. *Prečo sa pri štandardizácii roztoku tiosíranu do reakčnej zmesi pridáva štandard nakoniec až po ukončení reakcie NaHCO₃? (1 pb)*

Ak by v sústave vznikal prchavý I₂ zároveň s CO₂, došlo by k strate I₂.

9. *Prečo nie je vhodné pridať škrobový indikátor do reakčnej zmesi na začiatku titrácie? (1 pb)*

Štruktúra škrobu sa v prebytku I₂ jeho oxidačným pôsobením poruší. Farebná zmena potom nie je ostrá.

Úloha 2 Konduktometrická zrážacia titrácia (15 pb)a) Za graf titračnej krivky max **10 pb**.

Vzhľad grafu:

- názov (**1 pb**),
- názvy osí s uvedením jednotiek (**2 pb**)
- mierka osí musí byť taká, aby sa dobre využila plocha grafu (**2 pb**),
- správne vyznačené experimentálne body (veľkosť značky, poloha) (**1 pb**),
- dve priamkové vetvy meranej závislosti (**1 pb**),
- preloženie priamok „pomedzi“ body, nie spojnice bodov (**2 pb**),
- vyznačenie bodu ekvivalencie ako priesečníka vetiev (**1 pb**).

b) *Určite bod ekvivalencie.* (**1 pb**)

Hodnota ekvivalentného objemu sa môže určiť:

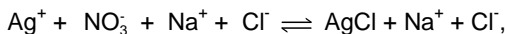
- z priesečníka na grafe,
- výpočtom z parametrov priamok.

- c) *Vypočítajte koncentráciu NaCl vo vzorke. (1 pb)*

$$c(\text{NaCl}) = \frac{V_{\text{ekv}} \times c(\text{AgNO}_3)}{V(\text{vzorka})} = \frac{11,935 \text{ cm}^3 \times 0,521 \text{ mol dm}^{-3}}{0100 \text{ cm}^3} = \\ = 0,0622 \text{ mol dm}^{-3}$$

- d) *Vysvetlite prečo vodivosť pred bodom ekvivalencie klesá? (1 pb)*

Prebieha zrážacia reakcia



čím sa z roztoku odstraňujú ióny, ktoré sú nosičmi elektrického prúdu, a preto vodivosť roztoku klesá.

- e) *Vysvetlite prečo vodivosť za bodom ekvivalencie stúpa? (1 pb)*

Za bodom ekvivalencie už zrážanie neprebíha a pridávané ióny Ag^+ a NO_3^- zvyšujú množstvo iónov v roztoku, a teda aj jeho vodivosť.

- f) *Čím je daná vodivosť v bode ekvivalencie? (1 pb)*

V bode ekvivalencie sú v roztoku prítomné ióny $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, ktorých koncentrácie sú určené súčinom rozpustnosti.

RIEŠENIE A HODNOTENIE PRAKTICKÝCH ÚLOH Z ORGANICKEJ SYNTÉZY

Chemická olympiáda – kategória A – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Martin Putala, Anna Kicková

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského
v Bratislave

Maximálne 15 bodov

Tabuľková hodnota indexu lomu *tert*-butylchloridu: $n = 1,38564$

2,5 b *Odstupňovanie zistenej hodnoty indexu lomu.*

Riešenie úlohy 1 (6 b)

3,5 – 4,5 g 6 b;

Za každých začatých $\pm 0,1$ g $-0,1$ b, pri izolovaní produktu však
minimálne 2 b.

Riešenie úlohy 2 (1,5 b)

a) 1,0 b

$$M(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = 74 \text{ g mol}^{-1} \qquad n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = 5,22 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,78 \text{ g cm}^{-3} \times 10 \text{ cm}^3}{74 \text{ g mol}^{-1}} = 0,105 \text{ mol}$$

$$M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = 92,4 \text{ g mol}^{-1} \qquad m(\text{teoret, C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = 9,70 \text{ g}$$

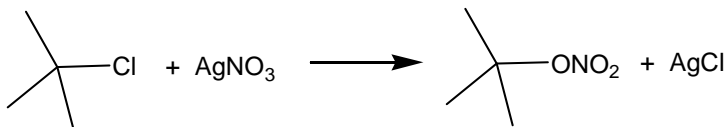
Uvedenie výsledku viac ako na tri platné číslice: $-0,1$ b

b) 0,5 b

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

Riešenie úlohy 3 (1 b)

a) 0,7 b



Vypadne biela zrazenina AgCl.

b) 0,3 b

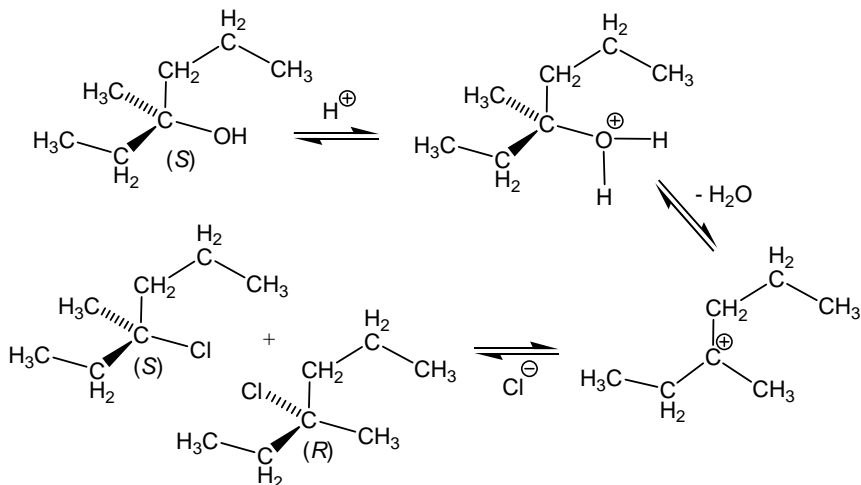
S jodidom sodným nereaguje.

Riešenie úlohy 4 (0,5 b)Jeden singlet (CH_3 skupiny v produkte sú chemicky ekvivalentné).**Riešenie úlohy 5** (2 b)

c) 0,5 b

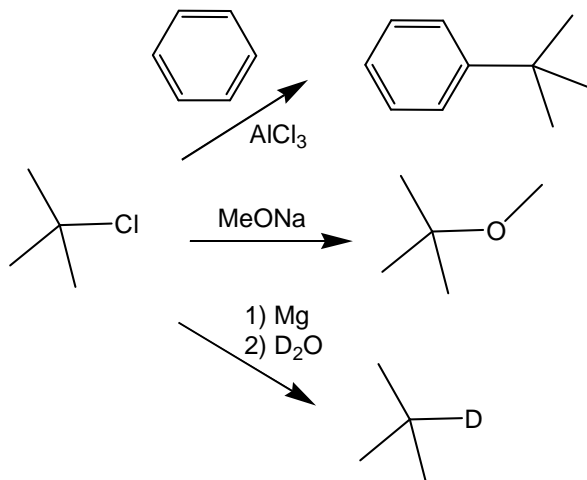
Vznikne racemický produkt (R,S).

d) 1,5 b



Riešenie úlohy 6 (1,5 b)

3 x 0,5 b



**Sút'ažné úlohy Chemickej olympiády
v kategórii F**

**Pre 3. a 4. ročníky stredných odborných
škôl chemického zamerania**

Republikové kolo

2008

QYQ

ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Martina Gánovská

Združená stredná škola , Svit

Maximálne : 17 bodov (b)
Doba riešenia: 80 minút

Úloha 1 (4,5 b)

Koncentrácia sodných katiónov vo vzorke minerálnej vody bola stanovená nepriamo ako octan sodno-uranylo-zinočnatý $\text{Na}(\text{UO}_2)_3\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ takto:

Vzorka (100 cm^3 minerálnej vody) sa vyzrážala roztokom octanu uranylo-zinočnatého pripraveného z dihydrátu octanu uranylu $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dihydrátu octanu zinočnatého a kyseliny octovej. Zrazenina sa prefiltrovala a rozpustila kvantitatívne po častiach v $5 - 10 \text{ cm}^3$ destilovanej vody. Do filtrátu sa pridal $0,1 \text{ g}$ tuhého uhličitanu amónneho, $0,5 \text{ cm}^3$ roztoku amoniaku a indikátor eriochromová čerň T. Roztok sa titroval odmerným roztokom chelatónu 3 (CH-3) a jeho spotreba bola $1,20 \text{ cm}^3$.

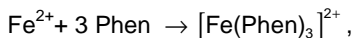
Presná koncentrácia chelatónu 3 sa stanovila pomocou roztoku síranu zinočnatého, ktorý sa pripravil navážením $0,0652 \text{ g}$ čistého zinku, k návažku v odmernej banke sa pridal 50 cm^3 vody, $3,5 \text{ cm}^3$ koncentrovanej kyseliny sírovej a po zreagovaní zinku sa roztok doplnil destilovanou vodou po značku na objem 100 cm^3 . Z tohto roztoku sme na titráciu pipetovali $10,0 \text{ cm}^3$ a priemerná spotreba roztoku chelatónu-3 bola $9,80 \text{ cm}^3$.

- Zapíšte rovnice chemických reakcií, ktoré prebiehajú pri stanovení presnej koncentrácie chelatónu 3.
- Určte presnú koncentráciu chelatónu 3.
- Určte obsah sodných katiónov vo vzorke v mg dm^{-3} .

$A_r(\text{Zn}) = 65,38$; $A_r(\text{Na}) = 22,99$.

Úloha 2 (6 b)

Pri spektrofotometrickom stanovení konštanty stability komplexu, ktorý vzniká reakciou železnatých iónov Fe^{2+} s 1,10-fenantrolínom



sme postupovali nasledovne:

Navážili sme 0,0280 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 278,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a z návažku sme pripravili 100 cm^3 roztoku. Na reakciu sme použili roztok 1,10-fenantrolínu s koncentráciou $0,009972 \text{ mol dm}^{-3}$. Z pripraveného roztoku Fe^{2+} sme do dvoch odmerných baniek s objemom 50 cm^3 odpipetovali $2,0 \text{ cm}^3$ roztoku. Do prvej banky sme pridali $0,5 \text{ cm}^3$, do druhej banky $3,0 \text{ cm}^3$ roztoku 1,10-fenantrolínu. V druhej odmernej banke sa katióny Fe^{2+} kvantitatívne viazali do komplexu. Absorbanciu roztokov v bankách sme merali pri vlnovej dĺžke 510 nm. Pri meraní sme použili kyvety s hrúbkou 1,0 cm. V prvom roztoku sa namerala absorbancia 0,364, v druhom 0,4604.

Vypočítajte:

- molárny absorpčný koeficient ϵ komplexu $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$,
- hodnotu β konštanty stability uvedeného komplexu.

Úloha 3 (3 b)

Pri komplexomerickom stanovení v bode ekvivalencie by malo byť 99,9% kovu viazaného v komplexe typu ML. Určte, aká musí byť minimálna hodnota konštanty stability, ak má byť splnená táto podmienka a pritom sme nechali zreagovať 100 cm^3 roztoku vzorky a 100 cm^3 roztoku chelatónu 3 (CH-3). Roztok chelatónu sa pripravil z 0,2731 g tuhého chelatónu. Koncentrácia kovu je ekvivalentná koncentrácii chelatónu.

$$M(\text{chelatónu}) = 273,12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Úloha 4 (3,5 b)

Obsah medi v roztoku možno stanoviť aj s využitím elektrolýzy, pri ktorej sa meď vylučuje na platinovej elektróde v prostredí kyseliny sírovej a dusičnej. Napíšte dej prebiehajúci na katóde.

Vypočítajte:

- elektrický náboj, potrebný na vylúčenie 0,1993 g medi z roztoku CuSO_4 , ak účinnosť elektrolýzy je 78%,
- čas, za ktorý sa pri konštantnom jednosmernom prúde s intenzitou 0,5 A na elektróde vylúči presne 1 g medi.

$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 249,68 \text{ g mol}^{-1}$$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE (II)

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Stanislav Kedžuch

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

Maximálne 17 bodov (b)

Doba riešenia : 60 minút

Úloha 1 (6 b)

- Vypočítajte hustotu N_2O_4 ($M = 92 \text{ g mol}^{-1}$) pri teplote 700 K a tlaku 100 kPa.
- Za podmienok v bode a) je hustota N_2O_4 $1,05 \text{ g dm}^{-3}$. Vysvetlite túto hodnotu chemickou rovnicou a vypočítajte stupeň premeny N_2O_4 .
- Ako sa zmení stupeň premeny N_2O_4 pri znížení tlaku?
Predpokladajte ideálne správanie sa plynnej zmesi.

Úloha 2 (4 b)

Disociácia plynného sulfurylchloridu SO_2Cl_2 na oxid siričitý a chlór je reakciou 1. poriadku. Na začiatku reakcie je prítomný len reaktant pri tlaku 297 kPa. Po 125 minútach sa tlak zvýšil na 415 kPa.

Vypočítajte:

- koľko percent SO_2Cl_2 sa rozpadlo,
- počas rozpadu SO_2Cl_2 .

Úloha 3 (3 b)

- Vypočítajte teplotu tuhnutia vodného roztoku sacharózy ($M = 342 \text{ g mol}^{-1}$) s molalitou $0,50 \text{ mol kg}^{-1}$. Kryoskopická konštanta vody je $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.
- Roztok NH_4Cl , ktorého molalita je $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$, tuhne pri teplote $-1,30 \text{ }^\circ\text{C}$. Určte stupeň disociácie a napíšte chemickú rovnicu disociácie.

Úloha 4 (4 b)

V nádobe s objemom 50 dm^3 je 1 mol propánu pri tlaku 400 kPa a ekvimólové množstvo kyslíka potrebného na spálenie propánu.

- a) Vypočítajte tlak v nádobe po úplnom spálení propánu a ochladení na pôvodnú teplotu.
- b) Vypočítajte tlak v nádobe po úplnom spálení propánu a ochladení na $20 \text{ }^\circ\text{C}$.
- c) Tlak v nádobe bol za podmienok uvedených bode a) 460 kPa. Vypočítajte, koľko percent propánu zostalo nespálených.

ÚLOHY Z CHEMICKEJ TECHNOLOGIE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Anna Ďuricová

SPŠ Samuela Stankovianskeho, Banská Štiavnica

Maximálne : 16 bodov (b)

Doba riešenia : 60 minút

Úloha 1 (8 b)

Vypočítajte spotrebu vzduchu v m^3 , množstvo spalín v m^3 a zloženie spalín v objemových %, ak spaľujeme 100 kg hnedého uhlia s 15 % nadbytkom vzduchu. Uhlie obsahuje 40 % C, 15 % H_2 , 5 % S, 3 % O_2 (všetky percentá sú hmotnostné) a zvyšok je popol. Pri výpočte plyných zložiek uvažujte normálne podmienky.

$M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2) = 2 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$

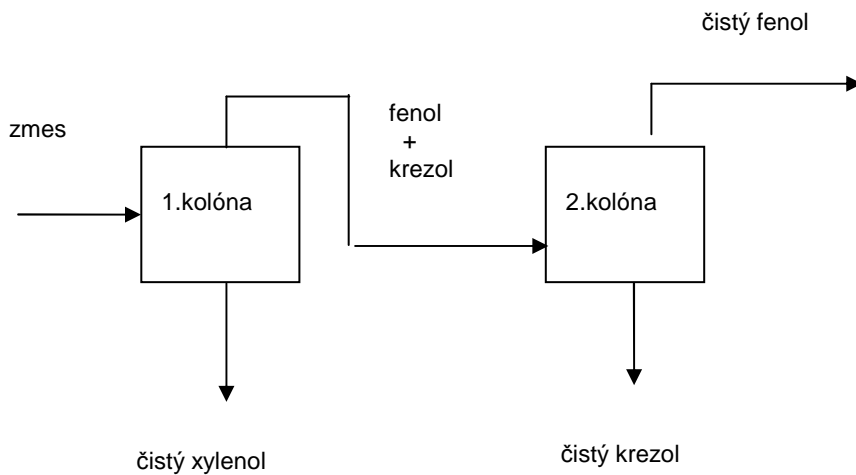
Zloženie vzduchu: 79 obj. % N_2 a 21 obj. % O_2

Výsledky prehľadne spracujte do tabuľky.

Úloha 2 (8 b)

Zmes obsahujúca 25 hmot.% fenolu, 33,3 hmot% krezolu a 41,7 hmot.% xylenolu sa delí v dvoch kolónach. Schéma delenia je uvedená na ďalšej strane. Z dna prvej kolóny získame ako čistý produkt xylenol, na hlave druhej kolóny sa odoberá čistý fenol, z dna druhej kolóny čistý krezol. Koľko zmesi treba rozdeliť, aby bolo možné získať 100 kg h^{-1} čistého krezolu? Aké bude zloženie prúdu odchádzajúceho z prvej kolóny do druhej?

Schéma:



ÚLOHY Z ANALYTICKEJ PRAXE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

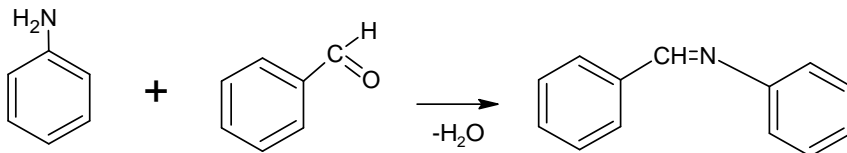
Elena Kulichová

Združená stredná škola, Nováky

Maximálne 50 bodov
Čas riešenia 270 minút

Cieľom experimentálnej práce je pripraviť N-benzylidénanilín (tzv. benzanilín) a urobiť bilanciu tejto syntézy na základe jodometrického stanovenia čistoty anilínu.

N-benzylidénanilín sa pripravuje kondenzáciou anilínu s bezaldehydom:

**Úloha 1 Syntéza N-benzylidénanilínu**

Do Erlenmeyerovej banky s objemom 100 cm^3 navážte $4,24 \text{ g}$ predestilovaného benzaldehydu. Do zábrusovej odvažovačky navážte na rýchlováhach $3,85 \text{ g}$ anilínu. Presnú hmotnosť odvažovačky s anilínom zistíte vážením na analytických váhach. V priebehu 15 minút za stáleho miešania pridávajte k návažku predestilovaného benzaldehydu anilín. Reakcia je exotermická. Po pridaní celého množstva anilínu zistíte skutočnú hmotnosť pridaného anilínu diferenčným vážením (odvážite vyprázdnenú odvažovačku). Reakčnú zmes z banky prelejte kvantitatívne do kadičky s objemom 150 cm^3 pomocou 7 cm^3 etanolu.

Úloha 2 Izolácia a úprava produktu

Zmes ochlaďte najprv pri laboratórnej teplote, potom v ľadovom kúpeli. Vylúčené kryštáliky odfiltrujte pri zníženom tlaku a vysušte. Surový produkt prekrýštalizujte z etanolu a vysušte pri laboratórnej teplote.

Úloha 3 Jodometrické stanovenie čistoty anilínu

a) Úprava vzorky

Zo vzorky anilínu, ktorý ste použili na syntézu, navážte s analytickou presnosťou 0,2 g. Vzorku kvantitatívne preneste do odmernej banky s objemom 100 cm^3 , doplňte po značku a zásobný roztok zhomogenizujte.

b) Analýza

Do kužeľovej banky pipetujte $10,0 \text{ cm}^3$ roztoku vzorky, pridajte $20,0 \text{ cm}^3$ bromid-bromičnanového roztoku a 10 cm^3 roztoku HCl ($c=4 \text{ mol dm}^{-3}$). Banku starostlivo uzavrite a nechajte stáť 15 minút na tmavom mieste pri laboratórnej teplote. Úpravu vzorky si zorganizujte tak, aby ste mohli vykonať paralelné stanovenia. Po uplynutí reakčného času zmes v kužeľovej banke premiešajte, steny a zátku opláchnite malým množstvom destilovanej vody a pridajte 5 cm^3 10 %-ného roztoku KI. Banku znova uzavrite a nechajte stáť 10 minút na tmavom mieste. Potom zátku a steny banky opláchnite a roztok titrujte odmerným roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s presne známou koncentráciou blízkou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do žltého sfarbenia. Pridajte 2 cm^3 škrobového mazu a dotitrujte do odfarbenia vzorky.

c) Slepý pokus

Slepý pokus vykonajte rovnakým postupom ako stanovenie, $10,0 \text{ cm}^3$ zásobného roztoku vzorky však nahraďte rovnakým objemom destilovanej vody.

Úloha 4 Bilancia syntézy

4.1 Z výsledkov jodometrického stanovenia čistoty vypočítajte hmotnostný zlomok anilínu v surovine, ktorú ste použili na syntézu.

- 4.2 Vypočítajte teoretický výťažok syntézy vzhľadom na množstvo anilínu, ktoré ste použili v úlohe 1. Zohľadnite čistotu anilínu vypočítanú z jodometrického stanovenia.
- 4.3 Vážením stanovte skutočný výťažok produktu a vypočítajte relatívny výťažok syntézy vzhľadom na použité množstvo anilínu.

Všetky výpočty a údaje uvádzajte v odpoved'ovom hárku

$$M(\text{anilín}) = 93,13 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{benzilanilín}) = 181,24 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,18 \text{ g mol}^{-1}$$

**Autorské riešenie a hodnotenie
sút'ažných úloh Chemickej olympiády
v kategórii F**

**Republikové kolo
2008**

৯৯

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

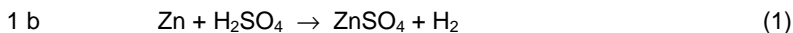
Martina Gánovská

Združená stredná škola, Svit

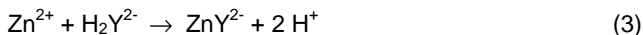
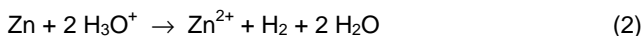
Maximálne 17 bodov (b)

Riešenie úlohy 1 (4,5 b)

a)



resp.



b) Vzhľadom na rovnicu (1):

$$n(\text{ZnSO}_4) = n(\text{Zn}) = \frac{0,0652 \text{ g}}{65,38 \text{ g mol}^{-1}} = 9,972 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c(\text{ZnSO}_4) = \frac{n(\text{ZnSO}_4)}{V(\text{roztok ZnSO}_4)} = \frac{9,972 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,100 \text{ dm}^3} =$$

0,5 b

$$= 9,972 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

V pipetovanom roztoku:

$$n(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Zn}^{2+}) \times V(\text{pipet.}) = 9,972 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,0100 \text{ dm}^3 =$$

$$= 9,972 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Podľa rovnice (3) je

$$n(\text{CH-3}) = 9,972 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$1,5 \text{ b} \quad c(\text{CH-3}) = \frac{n(\text{CH-3})}{V(\text{roztok CH-3})} = \frac{9,972 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,00980 \text{ dm}^3} = 0,0102 \text{ mol dm}^{-3}$$

c)

$$1 \text{ b} \quad n(\text{CH-3}) = n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{Na}^+) \\ n(\text{CH-3}) = c(\text{CH-3}) \times V(\text{rozt. CH-3}) = \\ = 0,0102 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,00120 \text{ dm}^3 = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$c(\text{Na}^+) = \frac{n(\text{Na}^+)}{V(\text{Na}^+)} = \frac{1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,100 \text{ dm}^3} = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$0,5 \text{ b} \quad c_m = 2,80 \text{ mg dm}^{-3}$$

Riešenie úlohy 2 (6 b)

a)

1 b Výpočet koncentrácie Fe^{2+} v pôvodnom roztoku:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) \times V(\text{roztok})} = \frac{0,0280 \text{ g}}{278,01 \text{ g mol}^{-1} \times 0,100 \text{ dm}^3} = \\ = 1,007 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia Fe^{2+} je po riedení roztoku rovnaká v obidvoch bankách:

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2 = 4,028 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Výpočet koncentrácie 1,10-fenentrolínu:

V roztoku 1:

$$c_1 = \frac{(9,972 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,0005 \text{ dm}^3)}{0,05 \text{ dm}^3} = 9,972 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

V roztoku 2:

$$c_2 = \frac{(9,972 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,003 \text{ dm}^3)}{0,05 \text{ dm}^3} = 5,983 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

1 b Výpočet molárny absorpčný koeficient ε

$$\varepsilon(\text{FePhe}_3) = \frac{A_2}{l \times c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,4604}{1 \times 0,04028 \cdot 10^{-3}} = 11430 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b)

0,5 b $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{ Phe} \rightarrow \text{Fe Phe}_3$

konštanta stability:
$$\beta = \frac{c(\text{FePhe}_3)}{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{Phe}]^3}$$

1,5 b $c(\text{FePhe}_3) = \frac{A_1}{l \times \varepsilon} = \frac{0,364}{1 \times 11429} = 3,185 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= c(\text{Fe}^{2+}) - c(\text{FePhe}_3) = \\ &= (4,028 \cdot 10^{-5} - 3,185 \cdot 10^{-5}) \text{ mol dm}^{-3} = 0,843 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Phe}] &= c(\text{Phe}) - 3 \times c(\text{FePhe}_3) = 9,972 \cdot 10^{-5} - 3 \times 3,185 \cdot 10^{-5} = \\ &= 0,417 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

1 b Po dosadení:

$$\beta = \frac{c(\text{FePhe}_3)}{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{Phe}]^3} = 5,21 \cdot 10^{16}$$

Riešenie úlohy 3 (3 b)

0,5 b Pre výpočet konštanty stability použijeme :

$$\beta(\text{ML}) = \frac{c(\text{ML})}{c(\text{L}) \times c(\text{M})}$$

0,5 b Koncentrácia chelátónu sa rovná koncentrácii kovu.

Látkové množstvo chelatónu

$$n(\text{CH-3}) = \frac{m(\text{CH-3})}{M(\text{CH-3})} = \frac{0,2731 \text{ g}}{273,12 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00100 \text{ mol}$$

Výpočet koncentrácie CH-3:

$$c(\text{CH-3}) = \frac{n(\text{CH-3})}{V(\text{celkový objem})} = \frac{0,00100 \text{ mol}}{0,200 \text{ dm}^3} = 0,00500 \text{ mol dm}^{-3}$$

- 1 b Výpočet koncentrácie komplexu v bode ekvivalencie, kedy by malo byť 99,9 % kovu viazaného v komplexe:

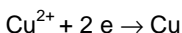
$$c(\text{ML}) = 0,999 \times c = 0,999 \times 0,00500 \text{ mol dm}^{-3} = 0,004995 \text{ mol dm}^{-3}$$

- 1 b Výpočet koncentrácií $c(\text{L}) = c(\text{M})$ v bode ekvivalencie:

$$c(\text{L}) = c(\text{M}) = (0,00500 - 0,004995) \text{ mol dm}^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\beta(\text{ML}) = \frac{c(\text{ML})}{c(\text{L}) \times c(\text{M})} = \frac{0,004995}{0,500 \cdot 10^{-5} \times 0,500 \cdot 10^{-5}} = 2,0 \cdot 10^8$$

Riešenie úlohy 4 (3,5 b)



a)

- 1,5 b Určenie hmotnosti medi pri 78% účinnosti:

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,1993 \text{ g}}{0,78} = 0,2555 \text{ g}$$

Z Faradayovho zákona vyplýva:

$$Q = \frac{m \times z \times F}{M} = \frac{0,2555 \text{ g} \times 2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}{63,5 \text{ g mol}^{-1}} = 776,5 \text{ C}$$

b)

1 b
$$m = \frac{M}{z \times F} \times I \times t = \frac{63,5 \text{ g mol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 0,5 \text{ A} \times t$$

Z toho:

$$t = 6077 \text{ s} = 1 \text{ hodina } 41 \text{ minút}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

Stanislav Kedžuch

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

| |
|------------------------|
| Maximálne 17 bodov (b) |
|------------------------|

Riešenie úlohy 1 (6 b)

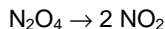
- a) Zo stavovej rovnice pre ideálny plyn pre hustotu dostaneme

$$\rho V = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\rho M}{RT} = \frac{100.10^3 \text{ Pa} \times 0,092 \text{ kg mol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 700 \text{ K}} = 1,58 \text{ kg.m}^{-3}$$

1 b

- b) Disociáciou oxidu dusičitého sa zväčšuje látkové množstvo v sústave:



1 b

Ak α je stupeň premeny východiskovej látky, pre látkové množstvá platí:

$$n(\text{NO}_2) = 2 \alpha \cdot n_0(\text{A})$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(\text{A}) - \alpha \cdot n_0(\text{A}) = (1 - \alpha) n_0(\text{A})$$

kde $n_0(\text{A})$ je východiskové látkové množstvo N_2O_4 .

Pre celkové látkové množstvo dostaneme

1 b

$$n = n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 + \alpha) \cdot n_0(\text{A}).$$

Dosadením do stavovej rovnice pre ideálny plyn a úpravou dostaneme

$$\rho V = (1 + \alpha) n_0(\text{A}) RT = (1 + \alpha) \frac{m}{M(\text{N}_2\text{O}_4)} RT,$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\rho M(\text{N}_2\text{O}_4)}{(1 + \alpha) RT}$$

1 b Pre stupeň premeny úpravou dostaneme

$$1 \text{ b } \frac{M(\text{N}_2\text{O}_4)}{\rho R T} - 1 = \frac{100 \cdot 10^3 \text{ Pa} \times 0,092 \text{ kg mol}^{-1}}{1,05 \text{ kg m}^{-3} \times 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 700 \text{ K}} = 0,506$$

1 b c) Pri znížení tlaku sa rovnováha posunie vpravo a stupeň premeny sa zvýši.

Riešenie úlohy 2 (4 b)

a) Pre zjednodušenie si látky označíme $A = \text{SO}_2\text{Cl}_2$, $B = \text{SO}_2$, $C = \text{Cl}_2$. V konštantnom objeme pri konštantnej teplote je tlak priamo úmerný látkovému množstvu a pre parciálne tlaky môžeme napísať:

$$p(A) = p_0(A) (1 - \alpha)$$

$$p(B) = p(C) = p_0(A) \alpha$$

kde $p_0(A)$ je tlak sulfurylchloridu na začiatku reakcie.

Pre celkový tlak, ktorý je súčtom parciálnych tlakov platí

$$1 \text{ b } p = p_{0(A)} (1 + \alpha).$$

Úpravou získame stupeň premeny:

$$1 \text{ b } \alpha = \frac{p}{p_0(A)} - 1 = \frac{415 \text{ kPa}}{297 \text{ kPa}} - 1 = 0,40 = 40\%$$

b) Pre reakciu 1. poriadku platí vzťah (odvodený v riešení študijnej časti):

$$\ln(1 - \alpha) = k t$$

$$k = \frac{\ln(1 - \alpha)}{t} = \frac{\ln(1 - 0,4)}{60125 \text{ s}} = 6,81 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

1 b

Pre polčas rozpadu platí:

$$1 \text{ b } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 10177 \text{ s} = 170 \text{ min}$$

Riešenie úlohy 3 (3 b)

a) Pre zníženie teploty tuhnutia platí vzťah:

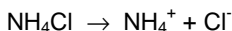
$$\Delta T = -K_K c_M,$$

kde c_M je molalita rozpustenej látky.

$$\Delta T = -1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0,5 \text{ mol kg}^{-1} = -0,93 \text{ K}$$

1 b Roztok tuhne pri teplote $-0,93 \text{ }^\circ\text{C}$.

b) Chlorid amónny vo vode disociuje:



1 b Ak α je stupeň premeny (disociácie), pre molalitu jednotlivých zložiek platí:

$$c_M(\text{NH}_4\text{Cl}) = (1 - \alpha) m_0$$

$m(\text{NH}_4^+) = m(\text{Cl}^-) = \alpha m_0$, kde m_0 je východiskové množstvo NH_4Cl .

Celková molalita častíc v roztoku je:

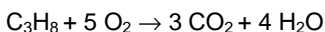
$$c_M = (1 + \alpha) m_0$$

Dosadením do vzťahu pre zníženie teploty tuhnutia a úpravou dostaneme:

$$1 \text{ b } \alpha = \frac{\Delta T}{-m_0 K_K} - 1 = \frac{-1,30 \text{ K}}{-0,5 \text{ mol kg}^{-1} \times 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}} - 1 = 0,40$$

Riešenie úlohy 4 (4 b)

V sústave prebieha reakcia:



Pre zjednodušenie budeme používať označenie: A = C_3H_8 , B = O_2 , C = CO_2 , D = H_2O .

Pre látkové množstvá platí:

$$n(A) = n_0(A) (1 - \alpha),$$

$$n(B) = 5 n_0(A) (1 - \alpha),$$

$$n(C) = 3 n_0(A) \alpha,$$

$$n(D) = 4 n_0(A) \alpha,$$

kde $n_0(A)$ je počiatkové množstvo propánu. Pre celkové látkové množstvo plynov v sústave platí:

$$n = n(A) + n(B) + n(C) + n(D) = n_0(A) (6 + \alpha)$$

V konštantnom objeme pri konštantnej teplote je tlak priamo úmerný látkovému množstvu, a teda $p = p_0(A) (6 + \alpha)$, $p_0(A)$ je parciálny tlak propánu na začiatku reakcie.

Na začiatku reakcie ($\alpha = 0$) je tlak v sústave $p = 6 p_0(A)$.

a) Pri úplnom spálení ($\alpha = 1$) je tlak v sústave

$$1 \text{ b} \quad p = 7 p_0(A) = \frac{7}{6} p = \frac{7}{6} 400 \text{ kPa} = 467 \text{ kPa}.$$

Poznámka: Výpočtom zo stavovej rovnice pre ideálny plyn získame pre teplotu v sústave 401 K, čo je viac ako 100 °C, teda voda je v plynnom skupenstve.

b) Pri teplote 20 °C je voda v kvapalnom stave, pre celkové látkové množstvo plynov v sústave platí

$$n = n(A) + n(B) + n(C) = n_0(A) (6 - 3\alpha) = 1 \text{ mol} (6 - 3 \cdot 1) = 3 \text{ mol}$$

$$n = n_A + n_B + n_C = n_{0A}(6 - 3\alpha) = 1 \text{ mol} (6 - 3 \cdot 1) = 3 \text{ mol}$$

Zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$1 \text{ b} \quad p = \frac{nRT}{V} = \frac{3 \text{ mol} \times 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293,15 \text{ K}}{0,050 \text{ m}^3} = 146 \text{ kPa}$$

c) Pre tlak v sústave platí

$$p = p_0(A)(6 + \alpha) = \frac{p}{6} (6 + \alpha)$$

Úpravou pre stupeň premeny dostaneme

$$1 \text{ b} \quad \alpha = \frac{6p}{p} - 6 = \frac{6 \times 460 \text{ kPa}}{400 \text{ kPa}} - 6 = 0,90 = 90 \%$$

1 b Nespálených ostalo $1 - \alpha = 0,1 = 10 \%$ propánu.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z CHEMICKEJ TECHNOLÓGIE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
Republikové kolo

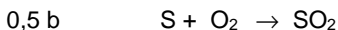
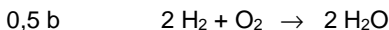
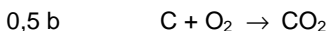
Anna Ďuricová

SPŠ Samuela Stankovianskeho, Banská Štiavnica

Maximálne : 16 bodov

Riešenie úlohy 1

a) Chemické rovnice spaľovania :



b) Výpočet množstva kyslíka potrebného na spaľovanie paliva:

3b Z množstva hnedého uhlia a jeho daného zloženia, zistíme hmotnosť zložiek, ich látkové množstvo a stechiometrické množstvo kyslíka, potrebné pre danú reakciu.

| zložky paliva | n / kg | n / kmol | $n(O_2) / kmol$ |
|----------------|--------|----------|-----------------|
| C | 40 | 3,333 | 3,333 |
| H ₂ | 15 | 7,500 | 3,750 |
| S | 5 | 0,156 | 0,156 |
| O ₂ | 3 | 0,094 | - |
| popol | 37 | - | - |
| Σ | 100 | - | 7,239 |

- c) výpočet množstva kyslíka po zohľadnení privedeného kyslíka uhlím a nadbytku:

$$\begin{array}{ll}
 0,5 \text{ b} & n(\text{O}_2): \quad 7,239 - 0,094 = 7,145 \text{ kmol} \\
 & 15 \% \text{ nadbytok:} \quad 7,145 \cdot 0,15 = 1,072 \text{ kmol} \\
 & \text{celkom:} \quad 7,145 + 1,072 = \underline{8,217 \text{ kmol}}
 \end{array}$$

- d) výpočet objemu vzduchu:

Vo vzduchu je 21 % kyslíka. Konkrétne v našom prípade je to 8,217 kmol

$$n(\text{vzduch}) = \frac{8,217 \text{ kmol}}{0,21} = 39,129 \text{ kmol}$$

$$1 \text{ b} \quad V(\text{vzduchu}) = 39,129 \text{ kmol} \times 22,4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} = \underline{876,5 \text{ m}^3}$$

➤ Spotreba vzduchu je 876,5 m³

- e) Množstvo a zloženie spalín:

2 b Vzorový výpočet pre CO₂:
Zo stechiometrie 1. rovnice spaľovania vyplýva

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 3,333 \text{ kmol}$$

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times V_m$$

$$\text{Keďže } V_m = 22,4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

potom:

$$V(\text{CO}_2) = 3,333 \text{ kmol} \cdot 22,4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} = 74,659 \text{ m}^3$$

Rovnako postupujeme aj pri ďalších zložkách. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

| spaliny | n (kmol) | V (m ³) | obj. % |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------|
| CO ₂ | 3,333 | 74,659 | 7,76 |
| H ₂ O | 7,500 | 168,000 | 17,45 |
| SO ₂ | 0,156 | 3,494 | 0,36 |
| O ₂ ^{*)} | 1,072 | 24,013 | 2,49 |
| N ₂ ^{**)} | 30,912 ^{***)} | 692,435 | 71,94 |
| Σ | 42,973 | 962,601 | 100,00 |

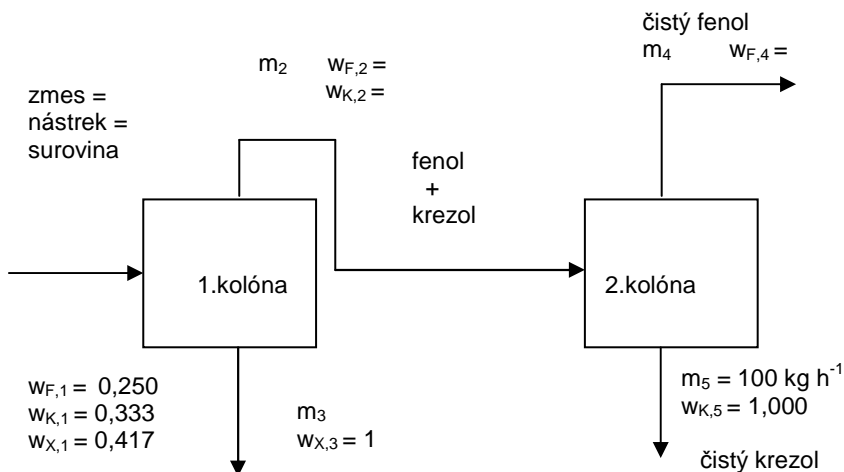
*) z nadbytku vzduchu,

***) zo všetkého vzduchu

***) $39,129 \times 0,79 = 30,912$

Riešenie úlohy 2

1 b a) Zápis údajov do schémy a zostavenie bilančných rovníc:



Pri riešení úlohy možno zostaviť niekoľko bilanácií:

1 b

- bilancia 1. destilačnej kolóny $m_1 = m_2 + m_3$
- v nej bilancia zložiek $m_1 \cdot w_{F,1} = m_2 \cdot w_{F,2}$
- $m_1 \cdot w_{K,1} = m_2 \cdot w_{K,2}$
- $m_1 \cdot w_{X,1} = m_3 \cdot w_{X,3}$

- bilancia 2. destilačnej kolóny $m_2 = m_4 + m_5$
v nej bilancia zložiek $m_2 \cdot w_{F,2} = m_4 \cdot w_{F,4}$
 $m_2 \cdot w_{K,2} = m_5 \cdot w_{K,5}$
- 1 b
- celková bilancia systému $m_1 = m_3 + m_4 + m_5$
v nej bilancia zložiek $m_1 \cdot w_{F,1} = m_4 \cdot w_{F,4}$
 $m_1 \cdot w_{K,1} = m_5 \cdot w_{K,5}$
 $m_1 \cdot w_{X,1} = m_3 \cdot w_{X,3}$
- b) Začíname zo známych údajov bilanciou krezolu z celkovej bilancie systému:
- 1 b $m_1 \cdot w_{K,1} = m_5 \cdot w_{K,5}$
 $m_1 \cdot 0,333 = 100 \cdot 1,000$
 $m_1 = \underline{300,3 \text{ kg.h}^{-1}}$
- Na získanie 100 kg.h^{-1} čistého krezolu je potrebné rozdeliť $300,3 \text{ kg.h}^{-1}$ pôvodnej zmesi.
- c) bilancia xylenolu a z nej výpočet množstva zvyšku z 1. kolóny, t.j. prúdu m_3 :
- 1 b $m_1 \cdot w_{X,1} = m_3 \cdot w_{X,3}$
 $300,3 \cdot 0,417 = m_3 \cdot 1,000$
 $m_3 = \underline{125,2 \text{ kg.h}^{-1}}$
- d) Z bilancie 1. destilačnej kolóny zistíme množstvo destilátu z 1. kolóny, t. j. prúdu m_2 :
- 1 b $m_1 = m_2 + m_3$
 $300,3 = m_2 + 125,2$
 $m_2 = \underline{175,1 \text{ kg.h}^{-1}}$

e) Zloženie destilátu z 1. kolóny:

1 b

$$m_1 \cdot w_{F,1} = m_2 \cdot w_{F,2}$$

$$300,3 \cdot 0,25 = 175,1 \cdot w_{F,2}$$

$$w_{F,2} = \underline{0,429}$$

$$m_1 \cdot w_{K,1} = m_2 \cdot w_{K,2}$$

$$300,3 \cdot 0,333 = 175,1 \cdot w_{K,2}$$

$$w_{K,2} = \underline{0,571}$$

- Zloženie prúdu odchádzajúceho z prvej kolóny do druhej, t. j. prúdu m_2 je 42,9 hm.% fenolu a 57,1 hm.% krezolu.

f) Overenie výpočtu bilanciami 2. destilačnej kolóny:

1 b

$$m_2 = m_4 + m_5$$

$$175,1 = m_4 + 100$$

$$m_4 = \underline{75,1 \text{ kg.h}^{-1}}$$

Bilancia zložiek:

$$m_2 \cdot w_{F,2} = m_4 \cdot w_{F,4}$$

$$175,1 \cdot 0,429 = \underline{75,1 \text{ kg.h}^{-1}}$$

$$m_2 \cdot w_{K,2} = m_5 \cdot w_{K,5}$$

$$175,1 \cdot 0,571 = \underline{100 \text{ kg.h}^{-1}}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANALYTICKEJ PRAXE

Chemická olympiáda – kategória F – 44. ročník – šk. rok 2007/08
 Republikové kolo

Elena Kulichová

Združená stredná škola, Nováky

Maximálne 50 bodov (b)

Hodnotenie:

Dodržanie zásad bezpečnosti a hygieny práce v laboratóriu max. 3 b

Laboratórna technika (zmiešavanie a temperovanie zmesi, príprava roztokov,
 filtrácia, titrácia) max. 3 b

Úloha 1 a 2 (10 b)

Body za množstvo produktu sa pridelia podľa kľúča v tabuľke:

| 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 |

Charakter produktu (sfarbenie, tvar a veľkosť kryštálov, vlhkosť) max. 4 b

Úloha 3 (10 b)

Body za presnosť stanovenia hmotnostného zlomku obsahu anilínu v surovine sa pridelia podľa kľúča:

Počet bodov = $10 - 0,5 \times \text{relatívna odchýlka stanovenia v \%}$

Riešenie úloh v odpovedovom hárku (20 b)

PRÁCE Z DIDAKTIKY CHÉMIE



PRÍPRAVA, VLASTNOSTI A POUŽITIE ANORGANICKÝCH VRSTVIEV

Karol Jesenák

Katedra anorganickej chémie, PRIF UK, Bratislava

Chémia je obyčajne vnímaná ako vedná disciplína, ktorej úžitok spočíva predovšetkým v príprave látok s novými chemickými, biologickými a fyzikálnymi vlastnosťami. Menej známa je skutočnosť, že chémia sa podieľa aj na zabezpečovaní určitého tvaru a povrchu tuhých látok. Miera zapojenia chémie do tejto aplikačnej oblasti závisí predovšetkým od úrovne rozmerov vytváraných objektov. Je zrejmé, že vytvorenie mramorovej busty nie je predmetom chémie. Na druhej strane vytvorenie uhlíkovej rúrky s priemerom 20 milióntin metra nie je rozhodne úloha pre sochára, ale zaoberajú sa ňou najmä chemici a fyzici. Otázkou je, kde sa z hľadiska záujmov chemikov nachádza hranica medzi "objektmi" veľkými a malými. Na túto otázku nie je úplne jednoznačná odpoveď. Vo väčšine prípadov chemici ovplyvňujú veľkosť častíc tuhých látok, ktoré sú menšie ako 100 mikrometrov. Látky s časticami pod touto hranicou sa obyčajne označujú ako partikulárne látky. Tuhé látky s veľkosťou častíc nad touto hranicou sa nazývajú granule a monolitné telesá. Pri objektoch, ktorých geometrické rozmery sa veľmi nelíšia, možno problém kategorizácie "malý" – "veľký" s menšími či väčšími výhradami vyriešiť. Väčší problém je však s takými objektmi, pri ktorých sú tieto rozdiely veľké, to znamená, že sú na úrovni niekoľkých poriadkov. K takýmto objektom patria vláknité štruktúry (dva rozmery sú malé a jeden je veľký) a foliálne štruktúry, ktoré majú dva rozmery veľké a jeden malý. Problém terminologickej kategorizácie takýchto objektov sa preto obyčajne rieši nejakou dohodou. Tak napríklad známym termínom "nanočastica" sa označuje taká častica, ktorej aspoň jeden rozmer je menší ako 100 nanometrov.

Vrstvy, filmy a povlaky sú akýmsi prechodným hybridom medzi "objektmi" veľkými a veľmi malými, pretože pri ich štruktúrach sú dva rozmery skutočne

veľké, t. j. na úrovni niekoľkých centimetrov až metrov, avšak jeden rozmer je na úrovni niekoľkých nanometrov až mikrometrov. S rôznymi vrstvami sa stretávame veľmi často, pretože sa využívajú najmä na ochranu veľkého množstva látok a materiálov proti korózii. Pri posudzovaní kvality a vzhľadu rôznych predmetov prideme do styku najprv s vrstvou, ktorou je materiál pokrytý. Látky, ktoré tvoria hlavnú časť nejakého objektu, zostávajú tak skryté pod vrstvou a často nemožno ani odhadnúť, z akého materiálu látka pozostáva. I keď zameranie tohto príspevku by sa dalo zdôvodniť obrovským významom tejto problematiky, zámerom autora je skôr upozorniť na mimoriadnu odbornú príťažlivosť tejto témy.

Z terminologického hľadiska sú významy názov "film" a "tenká vrstva" veľmi podobné a používajú sa pre označenie tuhých alebo kvapalných povlakov, ktoré vznikajú nanosením na pevný alebo kvapalný podklad. Odborným termínom "tenká vrstva" sa však označujú tenké štruktúry s hrúbkou do 1 mikrometra, kým štruktúry nad touto hranicou sú označované ako "hrubé vrstvy". Napriek tejto konvencii sa však v ďalšom texte budú tieto výrazy používať v ich všeobecnom chápaní, pričom pozornosť sa bude venovať iba skupine takých tuhých vrstiev, ktoré sú vytvárané na pevných látkach.

Typy vrstiev a ich využitie

Všeobecne možno vrstvy (filmy) roztriediť podľa rôznych charakteristík, napríklad podľa ich zloženia, priepustnosti svetla, pórovitosti, hustoty, vodivosti a pod. Z hľadiska ich využitia rozoznávame filmy optické, elektronické, ochranné a vyrovnávacie.

Z hľadiska množstva priemyselne vyrábaných produktov sú najdôležitejšie optické vrstvy. Z nich najväčší podiel pripadá na vrstvy, ktorými sú pokryté obkladové sklá budov. Ich vzhľad ovplyvňuje zloženie skla, ale najmä zloženie nanosených vrstiev. Tieto určujú sfarbenie, reflexné vlastnosti, index lomu, absorpciu svetla a iné vlastnosti. Napríklad farebný odtieň určuje obsah chrómu, kobaltu, medi, železa alebo iných prvkov. Sfarbenie obkladových skiel je

z estetického hľadiska určite veľmi dôležité, avšak ešte dôležitejším parametrom je ich svetelná odrazivosť a priepustnosť. Je to preto, že tieto fyzikálne vlastnosti významným spôsobom ovplyvňujú svetelný a tepelný režim budov.

Antireflexné vrstvy. Významnú skupinu optických vrstiev tvoria anti-reflexné vrstvy. Ich použitie je viac-menej známe. Nachádzajú sa na dioptrických a slnečných okuliaroch, na šošovkách ďalekohľadov a fotoaparátov, na optických častiach mnohých prístrojov, na obkladových sklách, solárnych paneloch a inde. Funkcia antireflexných vrstiev je vo všetkých prípadoch podobná. Napríklad antireflexné vrstvy na objektívoch a okuliaroch zvyšujú kontrast obrazu a zabraňujú vzniku reflexných obrazcov, ktoré vznikajú pri šikmom dopade svetla. Pretože odraz svetla je v tomto prípade vlastne chybou v prenose obrazu alebo optického signálu, antireflexné vrstvy v optických častiach prístrojov zlepšujú kvalitu týchto zariadení. Účelom antireflexných vrstiev v solárnych článkoch a solárnych kolektoroch je získať čo najväčšiu časť svetelnej energie, ktorá dopadá na ich povrch. Veľmi populárne je použitie antireflexných vrstiev na displejoch a monitoroch, kde tieto vrstvy zvyšujú kontrast obrazu a umožňujú rozširovať uhol, pri ktorom ich dokážeme ešte využívať. Rovnaká vlastnosť sa využíva aj v antireflexných sklách používaných pre ochranu umeleckých obrazov a fotografií.

Účinok antireflexných vrstiev možno hodnotiť rôznym spôsobom, napríklad kvantifikáciou množstva odrazeného svetla. Významné zmenšenie odrazu sa však dosahuje iba kombináciou niekoľkých vrstiev. Takéto vrstvy ho redukujú desať- až tisícnásobne.

Reflexné vrstvy majú úplne opačnú funkciu. Ich úlohou je zväčšiť množstvo odrazeného svetla na maximum alebo na určitú požadovanú úroveň. Prvý prípad reprezentujú bežné zrkadlá alebo automobilové spätné zrkadlá. Väčšie nároky sa však kladú na zrkadlá v rôznych projektoroch obrazu, osvetľovacích telesách, objektívoch, astronomických ďalekohľadoch a v prístrojoch. Zrkadlá sa využívajú aj v solárnych elektrárňach, kde zabezpečujú koncentrovanie slnečného žiarenia z veľkej na malú plochu. Druhým prípadom sú polopriepustné zrkadlá a vrstvy na sklách budov. Aj pre reflexné vrstvy je častou požiadavkou,

aby zabezpečovali vysoký kontrast obrazu. Je to dôležité najmä pri zrkadlách, ktoré sa používajú vo vysokosofistikovaných prístrojoch.

Zrkadlá sa obyčajne tvoria vrstvami z nekorodujúcich kovov. Často sa pre tento účel využíva striebro, avšak tento kov práve túto požiadavku nespĺňa, pretože sa časom pokrýva vrstvou čierneho sulfidu strieborného Ag_2S . Tomuto problému možno čeliť vytvorením nejakej ochrannej vrstvy, napríklad vrstvy z ruténia alebo ródia. Nekorodujúce vrstvy možno vytvoriť z hliníka, platiny, paládia, ródia, ruténia alebo india. Najkvalitnejšie zrkadlá sú z india a používajú sa okrem iného aj vo svetlometoch určených pre osvetľovanie v hmle. Pre tento účel sa používa aj zliatina striebra a india. Nevýhodou india môže byť jeho nízky bod topenia ($156\text{ }^\circ\text{C}$), a preto veľmi výkonné reflektory vyžadujú chladenie reflexného zrkadla. Zaujímavé sú platinové zrkadlá, ktoré sú zo zadnej strany priehľadné.

I keď pod slovom zrkadlo sa obyčajne chápe reflexná plocha odrážajúca viditeľné svetlo, vo všeobecnosti zrkadlom je aj plocha reflektujúca ultrafialovú a infračervenú časť spektra. Dôležité je použitie reflexných vrstiev pre infračervené žiarenie. Toto sa využíva najmä v termoskách a termoizolačných fóliách, používaných pre zabránenie podchladenia zranených osôb.

Optické filmy sa široko využívajú aj v laserovej optike, optoelektronike, pri výrobe monitorov a optických pamäťových médií. Napriek tomu, že existujú rôzne skupiny optických filmov, ich kvalitatívne zloženie je často veľmi podobné. Súvisí to s tým, že reflexné a antireflexné vlastnosti vrstiev sú určované najmä kombináciou indexu lomu a hrúbky vrstiev.

Na optimalizáciu pomeru reflexných a antireflexných vlastností sa využíva závislosť indexu lomu od chemického zloženia vrstvy, ako aj od jej pórovitosti. Tieto dve závislosti postačujú na to, aby sa mohol vyvinúť celý rad vrstiev s plynule sa meniacim pomerom oboch týchto vlastností, a to s použitím aj veľmi obmedzeného počtu látok. Typickým príkladom sú vrstvy pozostávajúce z čistého oxidu kremičitého SiO_2 alebo oxidu titaničitého TiO_2 , resp. z oboch uvedených oxidov. Určitá komplikácia je však v tom, že optické vlastnosti vo všeobecnosti závisia aj od vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla, čo znamená, že

každá vrstva má optimálne vlastnosti iba vo veľmi úzkej "pracovnej" oblasti. Tento problém sa rieši tak, že väčšinu optických vrstiev tvorí niekoľko rôznych čiastkových vrstiev (subvrstiev) s rôznym zložením. Napríklad vrstvy, ktoré tvoria oxid kremičitý a oxid titaničitý (SiO_2 – TiO_2), pozostávajú veľmi často z troch až piatich takýchto "subvrstiev" s rôznym pomerom oboch zložiek. Z hľadiska počtu zložiek sú zvláštnou kategóriou antireflexné vrstvy pre ultrafialové žiarenie, ktoré obsahujú vrstvy s vysokým indexom lomu na báze oxidov lantánu, hafnia, tória a zirkónia (La_2O_3 , HfO_2 , ThO_2 a ZrO_2), ale aj vrstvu na báze oxidu kremičitého, ktorá má nízky index lomu. Reflexné vlastnosti povrchov však možno znižovať aj omnoho jednoduchším spôsobom ako zmenou indexu lomu. Tento spôsob sa zakladá na obyčajnom zmatnení povrchu. Pre tento účel sa využívajú vrstvy s premenlivou hrúbkou, alebo vrstvy, ktorých vonkajší povrch tvoria veľké častice. Takéto riešenie má však tú nevýhodu, že môže spôsobovať zhoršenie kvality obrazu. Tento spôsob zmenšenia reflexov sa používa veľmi často najmä v moderných LCD monitoroch.

Elektronické filmy. Na rozdiel od predchádzajúcej skupiny optických filmov, s ktorými sa možno stretnúť takmer na každom kroku, elektronické filmy sú obvykle ukryté v rôznych súčiastkach, ako sú napríklad kondenzátory, tyristory, mikroprocesory, senzory, piezoelektrické súčiastky a mnohé iné. Je tu ešte jeden významný rozdiel. Elektronické vrstvy svojou plochou značne zaostávajú za vrstvami optickými. Z oboch pravidiel však existujú aj výnimky, ktoré zastupujú najmä svetlo emitujúce vrstvy.

Elektronické filmy a povlaky sú reprezentované najmä rôznymi typmi vodivých, nevodivých, polovodivých, supravodivých, svetlocitlivých a svetloemitujúcich filmov. Ich hlavnými zložkami sú najmä kremík, gálium, germánium, bárium, arzén, titán, cín, tálium, zlato, striebro, meď, volfrám, kobalt a chróm. Supravodivé filmy reprezentuje najmä skupina filmov na báze oxidov yttria, bária, a medi. Mnohé filmy sú určené na znižovanie povrchového statického náboja. Pre tento účel sa využívajú najmä filmy na báze oxidu vanadičného V_2O_5 . Problematika elektronických filmov a vrstiev je veľmi široká. Ich význam je

obrovský, pretože primárne určuje úroveň v oblasti výpočtovej a komunikačnej techniky a následne aj v iných oblastiach vedy a techniky.

Ochranné povlaky sú ďalšou významnou skupinou anorganických vrstiev. Ich funkcia spočíva v zabraňovaní degradácie veľkého počtu kovových, ale aj nekovových materiálov. Ich úlohou je zabrániť chemickej interakcii istých látok s okolím alebo ich mechanickému poškodeniu. Anorganické vrstvy sa spravidla používajú tam, kde nemožno použiť organické povlaky, napríklad pre ich nízku termickú stabilitu. Veľmi zaujímavú skupinu tvoria anorganické filmy na nekovových látkach. Ich ochranná funkcia spočíva najčastejšie v ich väčšej tvrdosti v porovnaní s organickým podkladovým materiálom. Ako príklad možno uviesť použitie vrstvy oxidu kremičitého na okuliároch. Okuliare sa v súčasnosti vyrábajú z transparentných plastov. Ich výhodou oproti skleneným okuliarom je menšia hmotnosť a nerozbitnosť, čo platí najmä pre polykarbonáty. Tu treba pripomenúť, že okuliare sú reprezentatívnym príkladom využitia rôznych typov vrstiev – antireflexných, reflexných a ochranných. Väčšiu pestrosť týchto vrstiev možno pozorovať najmä na okuliaroch slnečných. Je to preto, že externé svetelné podmienky sú neporovnateľné s podmienkami v interiéroch. Vnútorne osvetlenie budov je obvyčajne zabezpečené žiarivkami, ktorých svetelný výkon sa pohybuje vo veľmi úzkom intervale. Slnečné žiarenie však prekračuje tento výkon o mnoho poriadkov a navyše má aj významnú infračervenú a ultrafialovú zložku. Anorganické filmy na organických materiáloch nie sú však doménou iba okuliarov. Naopak, mnohé iné typy optických, ale aj elektronických filmov sa s obľubou deponujú na organických materiáloch. Dôvody sú tie isté – konečný produkt má podstatne menšiu hmotnosť ako napríklad produkt, ktorého hlavnú časť tvorí sklo alebo keramický materiál. Kým pri malých optických zariadeniach, ako sú napríklad ďalekohľady, objektívy fotoaparátov alebo rôzne prístroje, je to len otázkou užívateľského komfortu, pri veľkých zariadeniach sa touto náhradou rieši problém vzniku veľkých deformácií spôsobených obrovskou hmotnosťou zariadenia. Napriek tomu, vo veľkých astronomických teleskopoch sa používajú zrkadlá vyrobené zo skiel pokrytých tenkou vrstvou kovu. Hmotnosť týchto

zrkadiel môže byť niekoľko desiatok ton. V súčasnosti najväčšie zrkadlo astronomického teleskopu váži 260 ton.

Svetlocitlivé vrstvy. Ešte pred nedávnom mali dominantné postavenie svetlocitlivé vrstvy na báze halogenidov striebra (AgCl, AgBr a AgI). Ich hegemonia pri zázname obrazu trvala od roku 1839 asi do roku 2004, t. j. 165 rokov. Svetlocitlivé vrstvy sú v súčasnosti reprezentované najmä elektronickými filmami, ktoré reagujú na svetlo zmenou nejakej elektrickej vlastnosti.

Vyrovňavacie filmy. Ich hlavnou funkciou je vyrovnávať nerovnosti povrchov. Tieto filmy sa používajú pri výrobe zrkadiel, optických častí prístrojov, astronomických ďalekohľadov a časť z nich možno zaradiť zároveň aj do kategórie optických filmov.

Celkom iný charakter majú vrstvy vytvárané pre chemické účely. Tieto vrstvy nemajú obvykle rovinný tvar, pretože sa používajú najmä pre výrobu katalyzátorov a sorbentov, ktoré sa pripravujú vo forme práškov, granúl alebo pórovitých matric. Metódy prípravy takýchto vrstiev sa obvykle veľmi odlišujú od prípravy iných typov filmov.

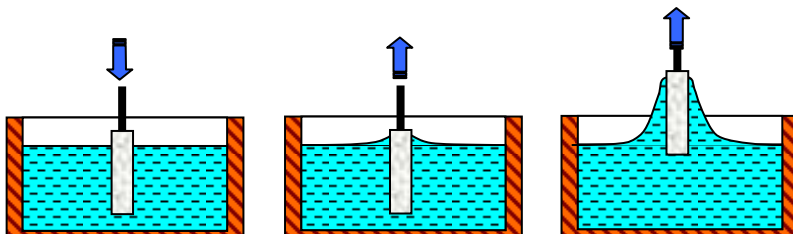
Metódy prípravy vrstiev

Väčšina vyššie spomenutých aplikácií vrstiev spadá do oblasti optiky a elektroniky a tento fakt určuje aj vysoké nároky na ich kvalitu. Preto pre tieto účely boli vyvinuté špecifické techniky, ktoré sa značne líšia od metód, používaných pre prípravu rôznych hrubých vrstiev, reprezentovaných najmä rôznymi organickými povlakmi.

Veľmi rozšírenou metódou vytvárania tenkých filmov je tzv. dip-coating. Názov tejto metódy je odvodený od anglických slov dip – ponoriť, namočiť a coating – nanášanie). Najjednoduchším variantom tejto metódy je ponorenie telesa do roztoku a jeho následné pomalé vyťahovanie (obr. 1.) Povlak sa vytvára odparením kvapaliny a tvoria ho molekuly rozpustenej zložky roztoku. Druhou možnosťou je, že počas vyťahovania telesa dochádza na jeho povrchu k polymerizačnej reakcii, pri ktorej sa vytvára z malých molekúl (monomérov) jediná veľká makromolekula. Medzi týmito dvoma prípadmi existuje mnoho

prechodných možností, ktoré charakterizuje rôzna veľkosť častíc vytváraných polymerizáciou.

Obr. 1 Schéma vytvárania vrstvy metódou "dip-coating".

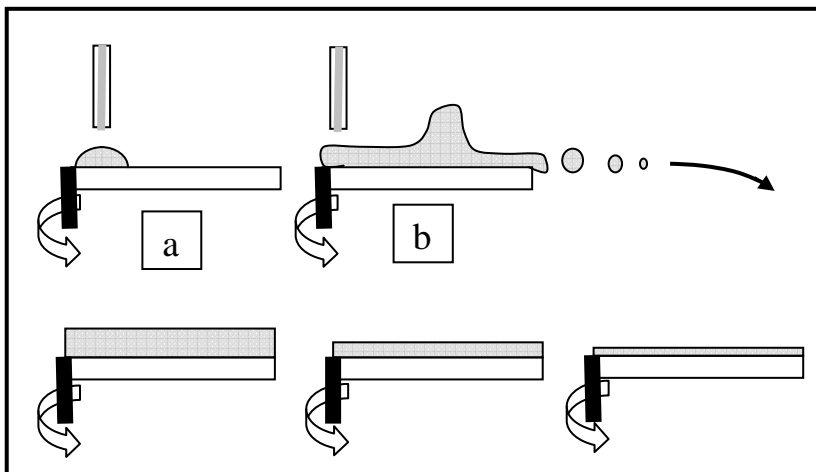


Dip-coating je síce veľmi jednoduchá metóda, avšak jej praktická realizácia v laboratórnych podmienkach a priemyselnej výrobe nie je jednoduchá. Teleso sa vyťahuje s určitou konštantnou rýchlosťou, ktorú treba optimalizovať s ohľadom na rýchlosť polymerizácie. Pohyb telesa musí byť priamočiary a bez otrasov a často treba tento dej realizovať v inertnej argónovej atmosfére.

Ďalšia, často používaná metóda, je tzv. metóda rotujúcej podložky ("spin-coating"). Na rotujúci predmet sa dávkuje malé množstvo roztoku, ktorý sa v dôsledku odstredivej sily začne pohybovať k jeho okraju a pritom zanecháva na ňom tenkú vrstvu (obr. 2). Film sa vytvára v dôsledku podobných dejov ako v predchádzajúcom prípade. Hrúbka filmu závisí ako od chemických a fyzikálnych vlastností kvapaliny a podložky, tak aj od rýchlosti otáčania podložky. Pri optimalizácii hrúbky filmu a morfológie jeho povrchu sa riešia podobné problémy ako v predchádzajúcom prípade.

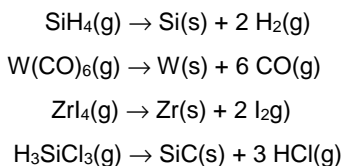
Anorganické filmy a vrstvy sa môžu tiež pripravovať nanášaním kvapalných substrátov vo forme aerosólu, gravitačnou sedimentáciou tuhých častíc zo suspenzií alebo depozíciou elektricky nabitých častíc. Posledný spôsob je reprezentovaný elektrolytickými a elektroforetickými metódami.

Obr. 2 Schéma vytvárania vrstvy metódou rotujúcej podložky (spin-coating).

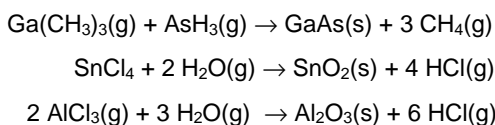


Veľmi tenké povlaky sa získavajú súborom technicky veľmi náročných metód, ku ktorým patrí epitaxia molekulovým zväzkom, depozícia termickým odparovaním, laserová ablácia, magnetrónová depozícia a depozícia z plynnej fázy. Zväčša sú to fyzikálne metódy, avšak, ako aj v predchádzajúcich prípadoch, nemožno urobiť úplne jasnú deliacu čiaru medzi chemickým a fyzikálnym charakterom metódy. Spoločným znakom vymenovaných metód je premena tuhých východiskových látok (napr. kovov alebo oxidov) na plyn alebo pary, ktoré následne kondenzujú na cieľovej tuhej podložke. Premenu takých tuhých látok, ako sú kovy, kovové oxidy a iné stabilné anorganické látky, možno uskutočniť iba s dodaním veľkej energie. Pre tento účel sa využíva výkonový laser, elektrónový zväzok, bombardovanie tzv. energetickými iónmi alebo zahriatie látky na vysokú teplotu v elektrickom výboji. Väčšina z týchto metód sa realizuje v inertnej atmosfére pri nízkych alebo veľmi nízkych tlakoch ($1 \cdot 10^{-9}$ Pa až 1 Pa). Uľahčuje sa tým transport atómov a radikálov zo zdrojového materiálu a súčasne sa zabraňuje ich oxidácii vzdušným kyslíkom (alebo všeobecne interakcii so zložkami vzduchu). V súbore vymenovaných metód má zvláštne postavenie

tzv. CVD metóda (skratka: Chemical vapour deposition - chemická depozícia pár). Pri tejto metóde je podložka vystavená parám jednej alebo viacerých látok. Tieto pary kondenzujú bez zmeny ich chemických vlastností, alebo naopak rozkladajú sa resp. navzájom reagujú a vytvárajú tak na podložke súvislú vrstvu. Rozklad alebo reakcia sa obvykle iniciuje zvýšením teploty alebo ultrafialovým žiarením. Rozkladné reakcie sa využívajú napríklad pri príprave vrstiev kremíka, volfrámu, zirkónia a karbidu kremíka:



Reakcie medzi prekurzormi sa využívajú pri príprave polovodičových gálium-arzénových GaAs vrstiev a vrstiev oxidu cíničitého SnO_2 a oxidu hlinitého Al_2O_3 :



Anorganické vrstvy sa môžu svojou hrúbkou veľmi odlišovať. Spodná hranica sa pohybuje na úrovni niekoľkých nanometrov a horná na úrovni niekoľkých desiatok mikrometrov. Tenké a hrubé vrstvy sa však kvalitatívne odlišujú. Zatiaľ čo hrubá vrstva reprezentuje nejaké konkrétne chemické individuum so svojimi typickými vlastnosťami, tenkú vrstvu reprezentujú viaceré vlastnosti spoja medzi vrstvou a podložkou. Úplne evidentné je to pri elektrických súčiastkach (napr. polovodičoch), pri ktorých sa využívajú práve vlastnosti tohto spoja. Pri hrubých vrstvách je však väzba medzi vrstvou a podložkou tiež veľmi dôležitá, pretože zabezpečuje mechanickú stabilitu vrstvy a zabraňuje jej odlupovaniu. Zabezpečenie stability vrstvy nemusí byť jednoduché najmä pri pružných a mechanicky namáhaných výrobkoch. Znamená to, že nároky na vlastnosti spojov sú síce v oboch prípadoch úplne odlišné, ale sú zároveň aj veľmi vysoké. Povaha spoja má veľmi často chemický charakter.

Mnohé typy povlakov sa preto po nanosení tepelne spracovávajú. Zmyslom tejto finálnej úpravy je nielen stabilizácia vrstvy na podložke, ale aj odstránenie reziduálnej organickej zložky alebo zmena zloženia vrstvy. Podstatou tohto kroku sú ako reakcie medzi podložkou a vrstvou, tak aj reakcie medzi jednotlivými zložkami vrstiev. Aj v prípade, že vrstvu tvorí iba jeden typ látky, môže dochádzať k vzájomnej premene jej štruktúrne odlišných (tzv. alotropických) foriem. Napríklad povlak oxidu titaničitého TiO_2 môžu v závislosti od teploty spracovania tvoriť čiastočky minerálu rutilu alebo minerálu anatasu.

Metódy hodnotenia kvality vrstiev

Pre posúdenie kvality vrstiev sa používa mnoho metód, ktorými sa hodnotia predovšetkým tie vlastnosti, ktoré sa plánujú využívať v konečnom produkte. Sú to teda najmä optické, elektrické a mechanické vlastnosti. Všetky tieto vlastnosti vo všeobecnosti závisia od chemického a fázového zloženia vrstiev, od ich hrúbky, homogenity a tvaru ich povrchu. Preto sú uvedené vlastnosti vždy zahrňované do výberu najdôležitejších kritérií pre ich kvalitatívne hodnotenie.

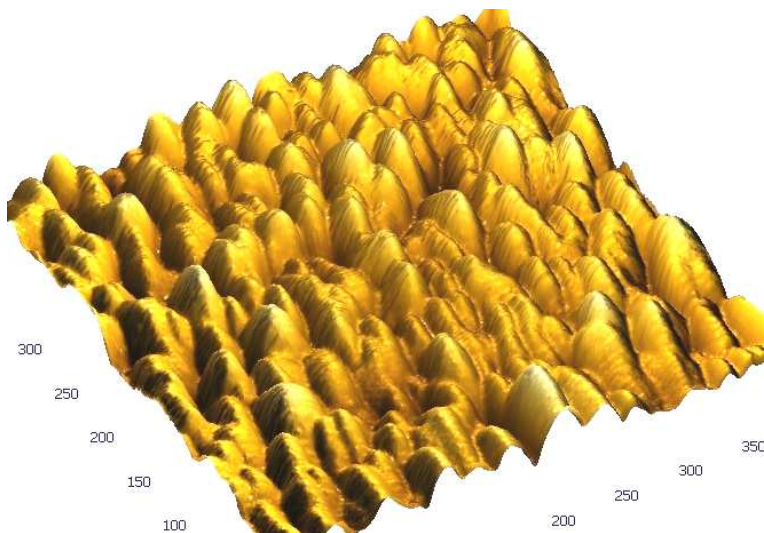
Chemické zloženie vrstiev možno zistiť pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Analyzovaná plocha má v tomto prípade rozmer len asi $10 \mu\text{m}^2$ a poskytuje informácie o zastúpení takmer všetkých prvkov periodickej tabuľky asi do hĺbky $5 \mu\text{m}$ pod povrchom. Pre fázové zloženie vrstiev sa môže využiť RTG difrakčná analýza, avšak veľmi malá hrúbka vrstiev môže predstavovať značné obmedzenie využiteľnosti tejto metódy. Kontrolu tvaru povrchu možno robiť rôznymi typmi optických mikroskopov alebo tzv. AFM metódou (AFM je skratka pre "Atomic force microscopy"). Pre ilustráciu je na obr. 3 zobrazený tvar povrchu vrstvy, získaný touto metódou.

Reálne obrázky povrchu a prierezu vrstiev poskytuje tiež transmisná elektrónová mikroskopia (TEM).

Zaujímavý je problém kontroly hrúbky vrstiev. Požiadavky na povolené odchýlky tohto parametra sú spravidla veľmi vysoké. Väčšina metód dokáže túto

vlastnosť kontrolovať na veľmi nízkej úrovni rozmerov, napríklad 200 nm až 20 μm . Zistiť však pomocou týchto metód nehomogenitu s rozmerom $2 \times 10 \text{ mm}$ na sklenenej platni s rozmerom 4 m^2 je veľmi ťažké. Paradoxne, takýto defekt

Obr. 3 Zobrazenie povrchu vrstvy AFM metódou.



objavíme už na prvý pohľad bez použitia akejkoľvek techniky, pretože sa jasne prejaví ako zmena sfarbenia alebo zmena priehľadnosti vrstvy. Denne sa o tom môžeme presvedčiť pri čistení okuliarov s antireflexnými vrstvami (v súčasnosti takmer všetky majú tieto vrstvy), na ktorých sú aj mikroskopické nečistoty zreteľne viditeľné.

Niektoré časté problémy pri tvorbe tenkých anorganických vrstiev možno ilustrovať na príklade, ktorý nemá na prvý pohľad s týmto problémom nič spoločné a tým je vytváranie námrazy. Jedna z možností vzniku námrazy je kondenzácia vodných pár na telesách s teplotou nižšou ako 0°C . Tvar častôčiek ľadu, ktoré sa pri námraze vytvárajú, môže byť pritom veľmi rôzny a závisí to

predovšetkým od koncentrácie a teploty pár, doby trvania rastu kryštálikov, ďalej od teploty a tvaru podložky. Tomuto deju zodpovedá vyššie spomenutá CVD metóda depozície tenkých vrstiev. Aj v tomto prípade prvými nukleačnými centrami pri príprave filmov sú miesta s veľkým zakrivením, teda ostré nerovnosti. Znamená to, že základným predpokladom pre vytvorenie hladkej vrstvy je zabezpečenie čo najdokonalejšieho povrchu podkladu. Ak povrch telesa bude obsahovať rôzne nečistoty a výčnelky, konečný povrch deponovanej vrstvy bude v tomto smere omnoho horší ako pôvodný povrch. Zdalo by sa, že najväčšie nároky na kvalitu povrchov sa kladú na elektronické filmy. Avšak elektronické filmy majú veľkú výhodu v tom, že ich plocha je obvykle veľmi malá, t. j. niekoľko štvorcových milimetrov až mikrometrov, prípadne aj menej. Na druhej strane, povrchy zrkadiel astronomických teleskopov majú plochu veľkú desiatky štvorcových metrov a "vyvýšeniny" nesmú presahovať hranicu 20 nm. Navyše tieto zrkadlá nemajú rovinný, ale konkávny tvar. Z tohto dôvodu výroba takýchto zrkadiel je mimoriadnym technickým problémom. Napríklad výbrus a leštenie skleneného odliatku jednoliateho zrkadla trvá približne jeden rok.

Záver

Vzhľadom na obrovskú prevahu počtu organických látok nad anorganickými je aj spektrum anorganických vrstiev výrazne užšie. Avšak ich neporovnateľne vyššia termická stabilita a lepšie mechanické, optické a elektrické vlastnosti sú príčinou ich obrovského významu vo všetkých oblastiach modernej vedy a techniky. Je preto veľmi nepravdepodobné, že rozsah náhrady anorganických vrstiev vrstvami organickými nadobudne v blízkej budúcnosti významnejšie rozmery.

Pod'akovanie:

Dovoľujem si úprimne poďakovať RNDr. Ľubomírovi Kuchtovi, PhD. za cenné pripomienky k rukopisu článku.

Literatúra:

1. K. Tanaka, T. Hisanada, A. P. Rivera: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier, 1993.
2. A. Mlčoch, F. Prusek: *Titánová běloba – komodita nebo speciality?* Sborník příspěvků 7. ročníku “Konference o speciálních anorganických pigmentech”. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 2005, s. 28 – 31.
3. M. Zavadil, B. Pinková, A. Goebel: *Rychlé hodnocení fotoaktivity pigmentů*. Sborník příspěvků 7. ročníku “Konference o speciálních anorganických pigmentech”. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 2005, s. 31 - 39.

ADRESY AUTOROV

| | |
|---|--|
| Doc. RNDr. Andrej Boháč, PhD. PRIF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4 | Ing. Boris Lakatoš, PhD. FCHPT STU Radlinského 9 812 37 Bratislava 1 |
| Ing. Anna Ďuricová SPŠ Samuela Stankovianskeho Akademická 13 969 04 Banská Bystrica | Doc. RNDr. Martin Putala, CSc. PRIF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4 |
| Ing. Martina Gánovská Združená stredná škola Štefánikova 39 059 21 Svit | Doc. Ing. Ján Reguli, CSc. Katedra chémie PdF TUF Priemyselná 4 918 43 Trnava |
| RNDr. Karol Jesenák PRIF UK Mlynská dolina CH-2 842 15 Bratislava 4 | Doc. RNDr. Marta Sališová, CSc. PRIF UK Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava 4 |
| RNDr. Stanislav Keďžuch Ústav anorganickej chémie SAV Dúbravská cesta 9 845 36 Bratislava 45 | RNDr. Anton Sirota, PhD. Medzinárodné centrum MCHO IUVENTA Karloveská 64, 842 58 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 SPŠCH Rastislavova 332 972 71 Nováky | |

ADRESA REDAKCIE

Redakcia Chemických rozhľadov
IUVENTA
Karloveská 64
842 58 Bratislava 4

e-mail: anton.sirota@stuba.sk

