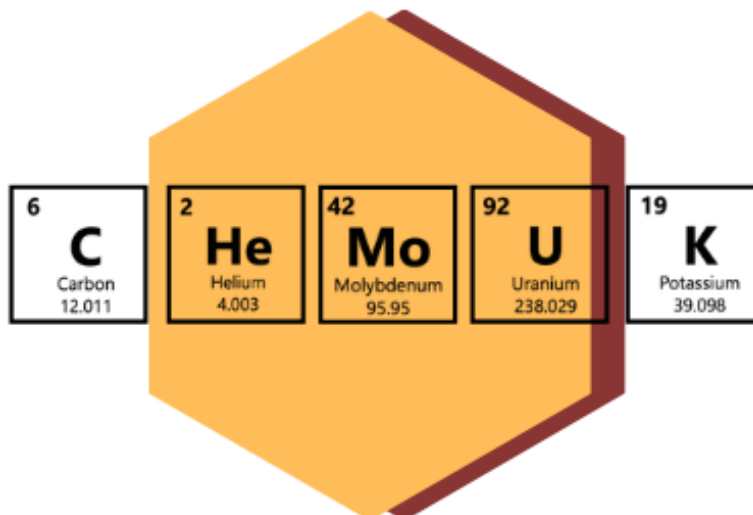


Korešpondenčný seminár z chémie
pre stredné školy



1. ročník
2. kolo – riešenia



Termogravimetria (jana.chrappova@uniba.sk)

Úloha 1: 5 + 5 b

A: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – heptahydrát síranu kobaltnatého

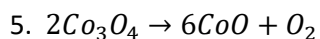
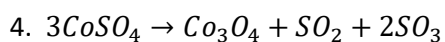
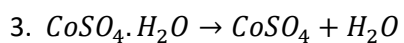
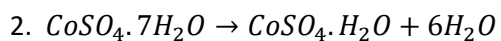
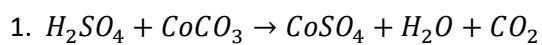
B: $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – monohydrát síranu kobaltnatého

C: CoSO_4 – síran kobaltnatý

D: Co_3O_4 – oxid kobaltnato-kobaltitý

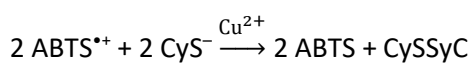
E: CoO – oxid kobaltnatý

Úloha 2: 5 x 3 b



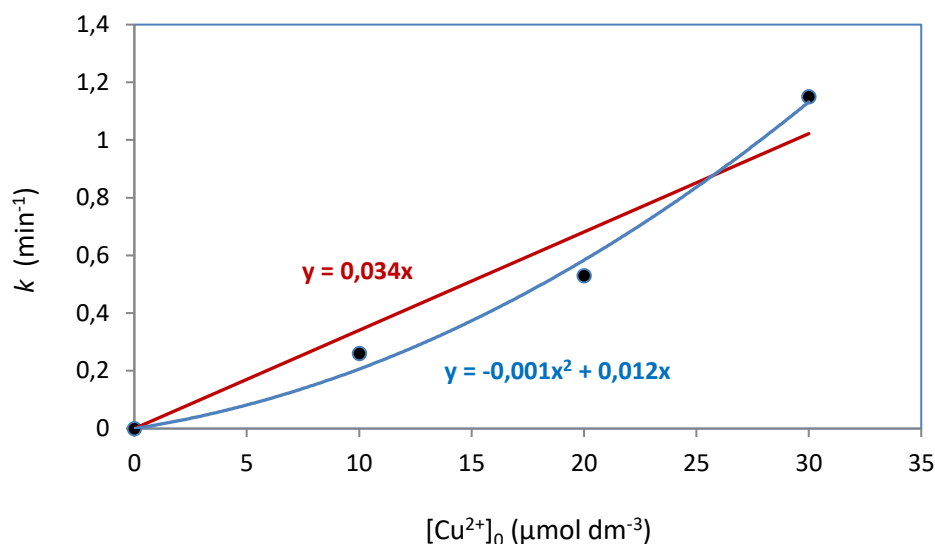
Kinetika reakcie voľného radikálu s cysteínom (ivan.valent@uniba.sk)

Úloha 1.



Úloha 2.

Rýchlostné konštanty (min^{-1}) pre rôzne $[\text{Cu}^{2+}]_0$ ($\mu\text{mol dm}^{-3}$): 0,26 (10); 0,53 (20); 1,15 (30).



Obr. 1. Závislosť rýchlostnej konštanty od začiatočnej koncentrácie Cu²⁺.

Úloha 3.

Keďže zánik koncentrácie ABTS^{••} prebieha exponenciálne, reakcia je 1. poriadku voči ABTS^{••}.

Koncentrácia [Cys]₀ = 100 μmol dm⁻³ je takmer 10-násobne vyššia ako koncentrácia [ABTS^{••}]₀ ≈ 11,5 μmol dm⁻³. Nakoľko tieto látky reagujú v stechiometrickom pomere 1:1, znamená to, že aj pri úplnom zreagovaní ABTS^{••} zostane takmer 90 % nezreagovaného cysteínu. Koncentrácia [Cys] sa preto počas sledovaného úseku reakcie takmer nemení a spomaľovanie reakcie spôsobuje iba pokles koncentrácie ABTS^{••}. V takomto prípade hovoríme, že reakcia je **pseudoprvého poriadku** voči ABTS^{••}.

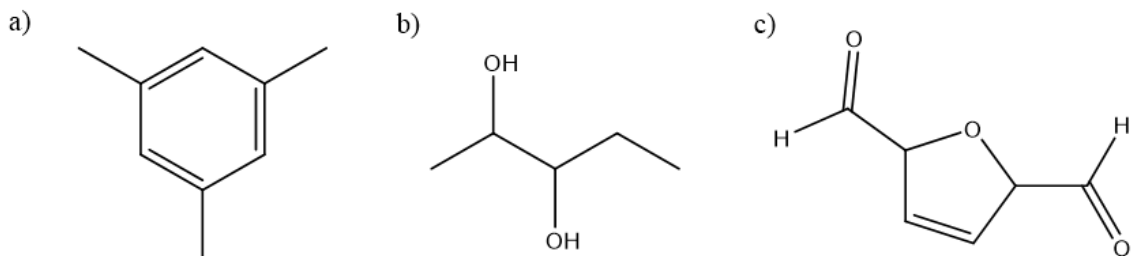
Z obr. 1 vidno, že zistené rýchlostné konštanty presne nesledujú lineárnu závislosť, ktorá by zodpovedala 1. poriadku voči Cu²⁺. Kvadratická závislosť prislúchajúca 2. poriadku zdanlivo vyhovuje lepšie, predpovedá však nefyzikálnu zápornú hodnotu rýchlostnej konštanty. Reakcia je preto s najväčšou pravdepodobnosťou 1. poriadku voči Cu²⁺. Odklon od priamky je spôsobený jednak experimentálnou chybou merania (presnejšie určenie rýchlostnej konštanty vyžaduje použitie priemeru 3-5 opakovaných meraní) a tiež nepresnosťou použitej matematickej metódy vyhodnotenia rýchlostnej konštanty. Presnejšie metódy využívajú **nelineárnu regresiu** priamo nameraných hodnôt namiesto ich linearizácie (v tomto prípade logaritmovaním). Akákoľvek nelineárna matematická transformácia dát pred ich vyhodnotením regresiou zosilňuje experimentálnu nepresnosť, čo sa prejaví zvýšením chyby určenia daného parametra (v tomto prípade rýchlostnej konštanty).

Katalytický účinok Cu²⁺ iónov možno vysvetliť tvorbou prechodného komplexu medzi Cu²⁺ a cysteínom. Predpokladá sa, že v tomto komplexe dôjde k zmene oxidačného stupňa medi na Cu^I. Takémuto javu hovoríme **reduktívna chelácia**. Cu^I-komplex je schopný odovzdávať elektrón radikálu ABTS^{••} oveľa rýchlejšie ako samotný cysteín. Po tejto elektrónovej výmene sa komplex rozpadne na Cu²⁺ a radikál cysteínu, ktorý dimerizuje alebo reaguje s cysteínom za vzniku disulfidu cysteínu (CySSyC).

NMR - Nukleárna magnetická rezonancia alebo *Nameraj moju reakciu...*

(andrejcak6@uniba.sk, jela.nociarova@gmail.com)

Úloha 1 : Napíšte, koľko signálov by ste očakávali v ^1H NMR spektre nasledovných zlúčenín. Taktiež uveďte aj ich štiepenie.



Riešenie:

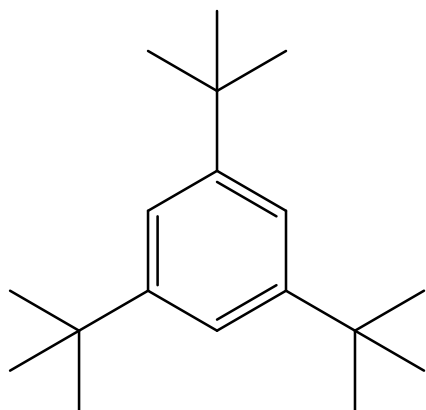
a) keďže molekula je symetrická, očakávame len dva signály, a to 1 signál (singlet) pre 9 atómov vodíka CH_3 skupín, 1 signál (singlet) pre 3 atómy vodíka viazané na benzénové jadro

b) v spektre očakávame 7 signálov, a to dva singlety pre dva atómy vodíka OH skupín, kvartet pre CH_3 skupinu ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$), dublet kvartetu pre 1 atóm vodíka ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$), dublet tripletu pre 1 atóm vodíka ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$), dublet kvartetu pre 2 atómy vodíka ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$), triplet pre koncovú CH_3 skupinu ($(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$).

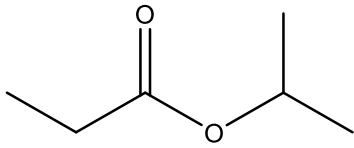
c) v spektre očakávame 3 signály: singlet pre 2 atómy vodíka karbonylových skupín, 1 dublet pre atómy CH skupiny vedľa atómu kyslíka, jeden dublet pre atómy vodíka naviazané na dvojitú väzbu, spôsobené symetriou molekuly.

Úloha 2: Na základe sumárneho vzorca a ^1H NMR spektra určte štruktúru zlúčenín A-D.

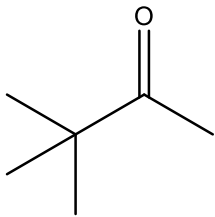
a)



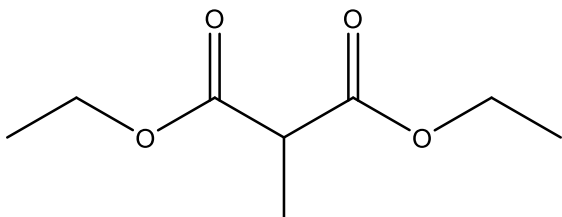
b)



c)

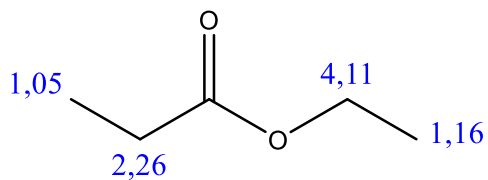


d)

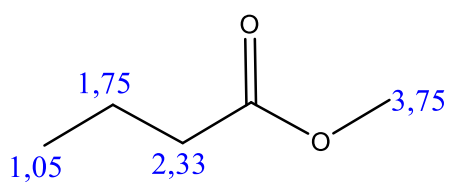


Úloha 3: Chemik Kamil si zle označil skúmavky, z ktorých každá obsahuje iný konštitučný izomér zlúčeniny so sumárnym vzorcom $C_5H_{10}O_2$. Túto nepríjemnú situáciu sa rozhodol vyriešiť tak, že zmeral 1H NMR spektrá všetkých látok. Pomôžte mu určiť štruktúrne vzorce zlúčenín, nachádzajúcich sa v jednotlivých skúmavkách a priradte všetky namerané signály.

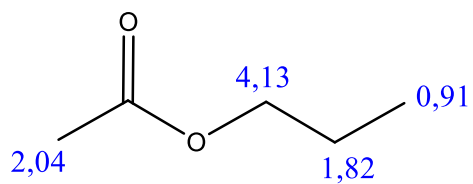
a)



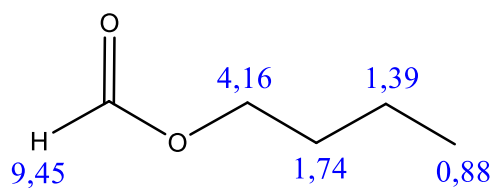
b)



c)



d)



Úloha 4:

a) Koľko signálov by ste očakávali v ^1H NMR spektre látky SA-01?

3 signály

b) Na základe nameraného ^1H NMR spektra dolu napíšte, či Samova reakcia bola úspešná.

Áno, reakcia bola úspešná – sedí počet signálov, ich multiplicita, poloha aj integrálna intenzita.

