



Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou

Ročník 1 (2002/2003)

Série 2



Korespondenční seminář
probíhá pod záštitou
Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha
166 28 Praha 6, Technická 5

Milí přátelé chemie a přírodních věd vůbec!

Jelikož v tělech uhynulých organismů ubyla zase trocha uhlíku ^{14}C a měsíc s měsícem se sešel, držíte v rukou další sérii KSICHTu. A protože se toho uhlíku nerozpadlo zase tolik, tak snad pochopíte, že výsledky k vám dorazí až se třetí sérií. Doufáme, že i tato série vás potěší stejně, jako série předchozí. A pro ty, kteří KSICHT vidí poprvé:

Co to je korespondenční seminář?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vlastně my (organizátoři) dopisujeme s vámi (řešiteli KSICHTu). Soutěž probíhá během celého školního roku. Vypadá tak, že vždy na začátku roku rozešleme zadání úloh první série na všechna gymnázia a některé další střední školy, ale také loňským řešitelům KSICHTu. Řešitelé nám do určeného termínu pošlou zpět vyřešené úlohy. My je poté opravíme, obodujeme a spolu se zadáním úloh další série a autorským řešením úloh série předchozí je zašleme zpět. Po každé sérii též rozešleme průběžné výsledky. Na konci školního roku potom ty nejlepší pozveme na soustředění, kde je možno setkat se s ostatními řešiteli, vyslechnout zajímavé přednášky a vyzkoušet si i práci v chemické laboratoři. Stranou však jistě nezůstane ani zábava. Vítězové potom budou odměněni věcnými cenami.

Jak by měl vypadat řešitel KSICHTu?

Řešitel KSICHTu je člověk studující nejspíše na nějakém gymnáziu či jiné střední škole, na které se vyučuje chemie. Je to

člověk přemýšlivý a rád řeší různé problémy samostatně. Chemie jej baví a rád by se o ní dozvěděl něco nového. To ale neznamená, že by musel mít hlavu nadupanou chemickými vědomostmi, spíše se vítá zdravý rozum a schopnost vyhledávat potřebné informace. Nebude čekat, že všechny úlohy vyřeší na 100%, vždyť při řešení KSICHTu jde i o zdokonalování sebe sama! Náš řešitel se nebojí zaslat řešení byť jediné úlohy nebo jen řešení částečné - rád se poučí ze svých chyb. Řešitel KSICHTu je také člověk soutěživý a rád by také poznal jiné lidi, které chemie zajímá. Pokud jsi studentem a právě jsi zjistil, že máš všechny vlastnosti řešitele KSICHTu, tak čti dál! Těšíme se na to, až nám pošleš řešení úloh.

A co úlohy?

Úlohy v korespondenčním semináři by měly být spíš zábavné a zajímavé. Zabývají se problémy z různých odvětví chemie. Pokud budeš úlohy řešit, uvidíš, že chemie není jen odporná a zbytečná věda, ale že s její pomocí lze řešit spoustu praktických problémů. Naší snahou je vybírat takové úlohy, aby si v nich každý přišel na své. V každé sérii je pět úloh. Jsou to jak úlohy jednoduché až hravé, které vyřeší i méně zdatní, tak úlohy obtížnější. Úlohy nejsou zaměřené na testování Tvých znalostí. Spíše by měly procvičovat chemickou logiku a schopnost řešit problémy. Nelekni se ovšem, pokud něco nevíš nebo něčemu nerozumíš. Chemik se občas bez nějaké té informace neobejde, a tak i ty budeš muset to, co nevíš, vyhledat v nějaké chemické literatuře. Tvůj profesor chemie Ti jistě rád poradí, kde tu či onu informaci hledat. Neboj se, úlohy nejsou dělané tak, abys jen tupě opisoval informace z literatury. Informace Ti budou jen pomáhat, nebudou Ti vládnout! Protože chemie je přírodní vědou, neobejde se bez jistých základních znalostí ostatních přírodních věd, zejména matematiky a fyziky. V tomto případě ovšem určitě nebude překročen jejich středoškolský rámec!

Každou úlohu vypracuj na zvláštní papír, uveď název a číslo úlohy! Každou úlohu totiž opravuje jiný člověk. **Nezapomeň se na každý papír podepsat!** Pokud na jeden papír napíšeš více úloh,

vystavuješ se nebezpečí, že si dalších úloh nepovšimneme, a tudíž nebudou obodovány! A co se podpisu týče, uvědom si, že po převzetí jsou obálky otevřeny a úlohy roztrženy, takže v případě, že se nepodepíšeš na každý papír, nás vrháš do role grafologů. Řešení piš čitelně, nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

Jak se tedy mohu stát řešitelem KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí jen na adresu

KSICHT

Fakulta chemické technologie VŠCHT Praha

Technická 5, 166 28 Praha 6

(nebo v elektronické podobě na ksicht@host.sk) zaslat řešení dále uvedených úloh. Kromě toho ovšem o Tobě potřebujeme vědět některé informace, které uved' na zvláštní papír:

Jméno a příjmení, kontaktní adresa, na kterou Ti budeme posílat zadání a řešení úloh (pokud si přeješ zadání úloh dostávat na e-mail, napiš nám i e-mail, pokud Ti stačí zadání dostávat pouze na e-mail, též nám to sděl), **škola**, na níž studuješ a **ročník**, ve kterém studuješ (nižší ročníky budou před vyššími mírně bodově zvýhodněny) – studenti víceletých gymnázií uvedou ročník čtyřletého gymnázia, který je ekvivalentní tomu jejich.

KSICHT na internetu

Informace o semináři, zadání a řešení úloh všech sérií (samozřejmě ne řešení série, která právě probíhá), průběžné výsledky a nejnovější informace (např. i errata tištěné podoby série) můžete nalézt na internetu na adrese <http://ksicht.host.sk>. Zde naleznete i kontakt na autory úloh, na něž se můžete kdykoliv obrátit.

Veselé Vánoce a šťastný nový rok vám přejí vaši organizátoři

2. série úloh 1. ročníku KSICHTu

Série bude ukončena **27. 1. 2003**, úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka).

Úloha č. 1: Šifra**(5 bodů)**

autor: Karel Berka

Náš molekulární dešifrátor s krycím jménem RNA-polymerasa vytvořil podle kousku DNA přijatého od spřátelené buňky úsek mRNA, který kóduje protein se zcela ojedinělými vlastnostmi. Čteme-li kódující vlákno mRNA od konce 5' ke konci 3', pak je to tato sekvence:

AUgAAAUCgAUCUGCCAUAACggUAgCAUCggUAAUCACggC
AUgA

(malé g je zde pro větší odlišení od C, aby nám ve vašich odpovědích nenastaly náhodné mutace :)

Do práce, molekulární detektivové!

1. Napište, jak vypadala obě vlákna kousku DNA.
2. Jakým způsobem mRNA pomáhá tvořit protein?
3. Napište, jak vypadal náš protein pomocí jednopísmenných zkratk aminokyselin. Začněte u N-konce proteinu.
4. Jaká je vůbec funkce a působíště našeho dešifrátoru v buňce?

Úloha č. 2: Analytický obrázek**(14 bodů)**

autor: Helena Handrková

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									

Jak vybarvit obrázek? Nejprve rozpoznajte ionty 1 až 12, na výběr máte následující:

Li^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} .

Poté s nimi (hypoteticky) provedete reakce a) až i). Pokud prvek poskytuje danou sraženinu, políčko (N, M) vybarvíte, pokud ne, necháte jej prázdné (N...ion, M...reakce).

- 1) jedovatý ion, který se sráží koncentrovanou H_2SO_4
- 2) bezvodé krystaly solí jsou modré, vodné roztoky malinově červené
- 3) kov 2. skupiny vznikající jako štěpný produkt v JETE (Jaderné elektrárně Temelín)
- 4) ion kapalného kovu
- 5) prudký jed působící vypadávání vlasů, latinský název je odvozen od řeckého výrazu pro "zelenou ratolest"

- 6) hydratovaný ion je fialový, oxid tohoto kovu se používal k barvení 100Kčs bankovek
 7) ion, který se v basickém prostředí stříbrným kationtem oxiduje na burel
 8) dvojmocný ion kovu, používaného v olověných akumulátorech
 9) jednomocný ion ušlechtilého kovu
 10) barví plamen cihlově červeně
 11) ion alkalického kovu
 12) hydratovaný ion je blankytně modrý

- a) s Na_2HPO_4 vzniká žlutá sraženina
 b) s HCl vzniká sraženina
 c) s H_2S vzniká černá sraženina
 d) s $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vzniká sraženina
 e) s koncentrovaným Na_2CO_3 vzniká sraženina
 f) se zředěným KOH vzniká sraženina
 g) s KI vzniká červenooranžová, žlutá či nažloutlá sraženina
 h) s CH_3COONa vzniká sraženina
 i) ion oxiduje v alkalickém prostředí Mn^{2+} na MnO_2

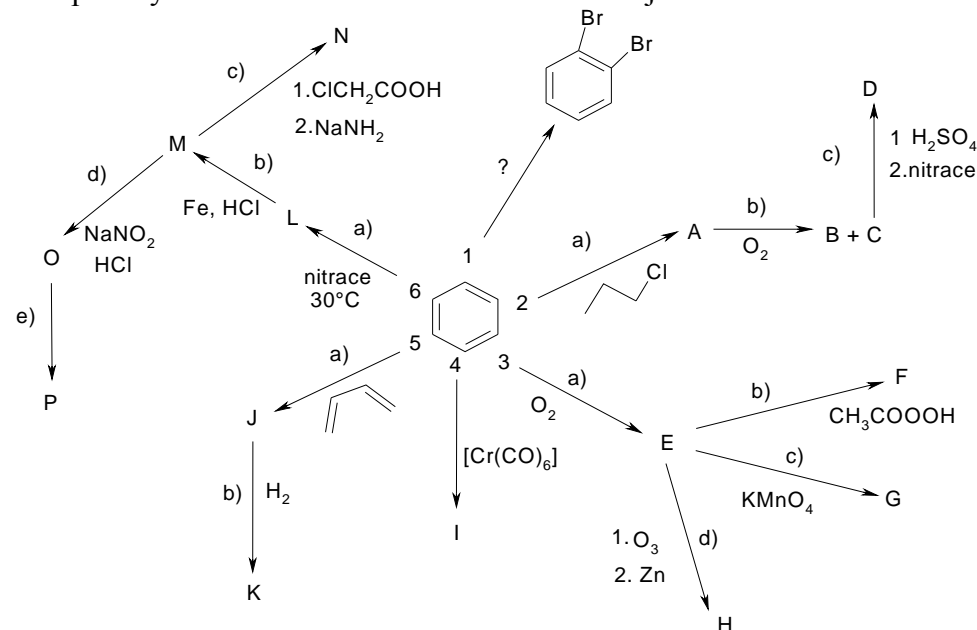
Co se po vybarvení políček objeví na obrázku?

Úloha č. 3: Benzenové sluníčko (12 bodů)

autor: Ondřej Kundera

Při řešení této úlohy si musíte uvědomit, jakou roli hraje **sterický efekt**, který mnohdy nedovolí, aby na sousedících atomech uhlíků byly objemné skupiny. A ruku v ruce s tím souvisejí *ortho-para* a *meta* **dirigující skupiny**, které ovlivňují substituci benzenového jádra do vyšších stupňů. Nezapomeňte také na **skupiny snadno odstupující z arenů**, typickým příkladem je sulfonová skupina, která může být poměrně snadno nahrazena jinou elektrofilní skupinou. Bylo by také dobré se zmínit o **stabilitě karbokationtů**, které formálně vznikají odtržením vodíkového aniontu z molekuly uhlovodíku a jejichž stabilita klesá v pořadí terciární > sekundární >

primární karbokationt. Velmi často u nich potom dochází k vnitřním přesmykům atomu vodíku za vzniku stabilnějšího karbokationtu.



Pokud není uvedeno jinak, napište reakční schémata a produkty pojmenujte. Několik důležitých poznámek a otázek:

- Navrhněte maximálně pětistupňovou syntézu 1,2-dibrombenzenu. Přímou bromací benzenu získáme tento produkt ze sterických důvodů jen v malém množství. Náповěda: volte správnou dobře odstupující skupinu.
- a + b) Friedl-Craftsovou alkylací se připraví látka **A**, jejíž kyselá katalyzovaná oxidací vznikají dva důležité technické produkty, tříuhlíkaté **B** a šestiuhlíkaté **C**. **B** a **C** se touto reakcí dokonce vyrábějí průmyslově.
 c) Sulfonací **C** při 100 °C a následnou nitrací (max. 40 °C) se připraví žlutá krystalická látka **D**, která je silnou Brønstedovou kyselinou ($\text{pK}_A = 0,4$) - **vysvětlete proč. Jakou má D chuť? A co její praktické využití?**

3. a) Destrukční oxidace na katalyzátoru V_2O_5 při $400^\circ C$ vede na anhydrid, který hydrolyzou poskytuje čtyřuhlíkatou kyselinu **E**.
 b) Reakcí **E** s CH_3COOOH a následnou hydrolyzou vzniklého meziproduktu získáme **F**. Vzniká směs dvou izomerů **F**, která nestáčí rovinu polarizovaného světla. **Uveďte Fischerovy vzorce obou vznikajících izomerů F**.
 c) Reakcí **E** s $KMnO_4$ v kyselém prostředí vzniká látka **G**. **Je látka G opticky aktivní? Uveďte její Fischerův vzorec**.
 d) Ozonolýzou následovanou redukcí zinkem ve vodné kyselině octové získáme látku **H**.
4. Varem hexakarbonylchromu v nadbytku benzenu se získá organokovová sloučenina **I**. **Jaké jídlo připomíná struktura této látky?**
5. a + b) reakcí s butan-1,3-dienem se získá látka **J**, jejíž hydrogenací (kat. Ni, $200^\circ C$) dostaneme produkt **K**. Tato látka může být získána jako kinetický (tj. stálý při nižších teplotách, snadněji a rychleji vznikající) nebo termodynamický produkt. **Přiřadte prostorové vzorce oběma produktům, pojmenujte je jak systematicky, tak i triviálně.**
6. c) Sloučenina **N** je přírodní barvivo.
 d) Reakce probíhá za nízké teploty. **Co by vzniklo zahřátím roztoku?**
 e) Reakcí s 2-hydroxynaftalenem v kyselém prostředí vzniká oranžové barvivo **P**. **Co způsobuje barevnost sloučeniny P?**

Úloha č. 4: Cykly**(7 bodů)**

autoři: Michal Řezanka, Pavel Řezanka

Mnoho chemiků přímo miluje cyklení. Pokud mezi ně patříte také, budete určitě nadšeni touto úlohou. A co že to vlastně budeme cyklit? Inu, budeme cyklit zejména nasycené uhlovodíky, ale nejen je. Budeme cyklit také termodynamické veličiny, tedy vlastně jen entalpii. Entalpie je stavovou funkcí. To znamená, že její změna nezávisí na způsobu, jakým se ze stavu 1 dostaneme do stavu 2, ale pouze na stavech samotných. Pokud se tedy z nějakého stavu 1 dostaneme jakkoli složitou cestou zpět do stavu 1 (ach ty cykly...), je změna entalpie pro tento děj nulová (zamyslete se nad tím).

Jedno odvětví fyzikální chemie je postaveno právě na tomto principu. Ano, jedná se o termochemii. Termochemie zkoumá tepla, která se uvolňují nebo spotřebovávají při průběhu reakce, tzv. reakční entalpie. Jedním způsobem, jak toto teplo zjistit, je provést zkoumanou reakci v kalorimetru a z naměřených hodnot toto teplo vypočítat. Většina pro nás zajímavých reakcí neběží tak snadno, nebo neběží vůbec, a tak nezbyvá než si opět vzpomenout na naše drahé cykly a využít výše zmíněných vlastností entalpie. Jak na to nám říkají pánové Lavoisier a Hess, tedy spíše zákony, které nám tu po nich zbyly.

Představme si, že myšlenkově spálíme jeden mol zkoumané látky na její nejstabilnější oxidy. Entalpie, příslušející takovému procesu, se nazývá molární spalná entalpie a my ji budeme značit ΔH_c^0 . Molární spalné entalpie sloučenin byly změřeny a my je můžeme nalézt v tabulkách. Entalpii reakce vyjádříme pomocí spalných entalpií reaktantů a produktů:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{reaktanty}} \Delta H_c^0 - \sum_{\text{produkty}} \Delta H_c^0$$

Výše uvedený vztah se nám bude hodit při výpočtu energie pnutí cykloalkanů. Jak vyplývá z měření spalných tepel, jsou cyklické

sloučeniny energeticky bohatší než odpovídající acyklické řetězce. Toto zvýšení energie zahrnuje: a) Pitzerovo pnutí, způsobené ne vazebnými interakcemi atomů na nesousedních vazbách, b) Bayerovo pnutí, které vzniká z deformace valenčních úhlů, c) transanulární ne vazebné interakce, vyvolané vynucenou vzájemnou blízkostí protilehlých částí kruhu.

1. Uveďte příklad cyklu, kde se uplatňuje zejména Bayerovo a Pitzerovo pnutí, příklad cyklu, kde se uplatňují zejména transanulární ne vazebné interakce, a příklad cyklu, kde je pnutí téměř nulové. Všechny tři případy vysvětlete.

V následující tabulce jsou uvedeny spalné entalpie lineárních a cyklických uhlovodíků:

Sloučenina:	$\Delta H_c^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Sloučenina:	$\Delta H_c^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
propan	-2219,2	cyklopropan	-2091,4
butan	-2876,5	cyklobutan	-2720,9
pentan	-3509,1	cyklopentan	-3289,4
hexan	-4163,0	cyklohexan	-3921,2
heptan	-4816,0	cykloheptan	-4598,4
oktan	-5470,2	cyklooktan	-5266,7
nonan	-6124,6	cyklononan	-5932,5
dekan	-6777,9	cyklodekan	-6586,3

2. S těmito údaji si můžete vámi uvedené vlastnosti cyklů ověřit výpočtem. Vypočtete zvýšení energie pnutí pro jednotlivé uhlovodíky, když víte, že spalné teplo vodíku je $-241,826 \text{ kJ/mol}$. Energie pnutí je rovna energii zacyklení, které vyjadřuje tato rovnice:



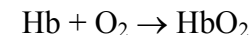
3. Nakreslete závislost energie pnutí na počtu atomů uhlíku. Co z vámi sestrojeného grafu vyplývá?

Úloha č. 5: Otrava oxidem uhelnatým (14 bodů)

autor: Jiří Kysilka

Oxid uhelnatý je jedovatý plyn, který nerozpoznáme ani zrakem ani čichem. A právě v tom tkví jeho nebezpečnost. Vzniká při nedokonalém spalování přírodních materiálů (uhlí, dřevo, nafta...). Znáмым příkladem jsou špatně táhnoucí kamna, kdy lidé přítomní v postižené místnosti zjistí přítomnost nebezpečného plynu až ve chvíli, kdy už jsou otráveni a nemají dost síly na to, aby místnost opustili. Pokud nepřijde pomoc zvnějšku, končí takovéto otravy často tragicky.

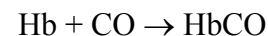
V naší úloze se budeme zabývat biochemickým principem otravy oxidem uhelnatým. Jistě jste již cosi slyšeli o přenosu kyslíku krví. V krvi jsou přítomny červené krvinky (asi **5 milionů na 1 mm³ krve**). V červených krvinkách je vázáno červené krevní barvivo hemoglobin (na každou krvinku připadá asi **282,3 milionů molekul** hemoglobinu). Přítomnost hemoglobinu v krvi významně usnadňuje transport kyslíku krví. Hemoglobin je makromolekula skládající se z bílkoviny (globinu) a porfyrinového komplexu dvojmocného železa (hemu). Hlavní funkcí globinu je ochrana železa z hemu před nežádoucí oxidací. V plicích je krev okysličována a kyslík, který se v krvi rozpustí, je komplexován v souladu s rovnovážnou reakcí:



$$K(\text{O}_2) = [\text{HbO}_2]/([\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2]), \log K(\text{O}_2) = 1,83$$

Na tomto místě je důležité upozornit, že se hemoglobin skládá ze **čtyř rovnocenných částí**, z nichž každá může vázat jednu molekulu kyslíku. Symbolem Hb zde tedy označujeme jednu z těchto jednotek, jedno vazebné místo pro kyslík. V této úloze budeme předpokládat, že vazebná místa se vzájemně neovlivňují.

Je-li ve vzduchu přítomen oxid uhelnatý, probíhá v krvi konkurenční reakce:



$$K(\text{CO}) = [\text{HbCO}]/([\text{Hb}] \cdot [\text{CO}]), \log K(\text{CO}) = 4,81$$

Komplex hemoglobinu s oxidem uhelnatým (tzv. karboxyhemoglobin) je jak vidno mnohem stabilnější, obsadí více vazebných míst pro kyslík a kvalita transportu kyslíku se snižuje. Při vyšších koncentracích oxidu uhelnatého v ovzduší je v krvi přítomno takové množství karboxyhemoglobinu, že cílovým orgánům se nedostává kyslíku, což může vést až k udušení.

A nyní několik otázek (všude je řeč o tepenné krvi, kterou můžete idealizovat jako roztok hemoglobinu, nad nímž je vzduch patřičného složení a teploty 25°C, přítomnost oxidu uhličitého a tím spíše jeho vazbu na hemoglobin zanedbejte):

1. Kolikrát větší afinitu k hemoglobinu má oxid uhelnatý oproti kyslíku?
2. Jaká je celková koncentrace hemoglobinu v krvi? Jaká je koncentrace Hb (vazebných míst pro kyslík) v krvi?
3. Když je v krvi přítomno více než 7% hemoglobinu ve formě karboxyhemoglobinu, projevují se první příznaky otravy oxidem uhelnatým, zejména snížená schopnost soustředit se a řešit úlohy. Vypočítejte, jaké množství oxidu uhelnatého (v mg/m³) by muselo být přítomno ve vzduchu kolem vás, abyste nebyli schopni vyřešit tuto úlohu (tj. aby množství karboxyhemoglobinu ve vaší krvi dosáhlo 7% celkového množství hemoglobinu).
4. Člověk, který setrval v prostředí, v němž byla stálá koncentrace oxidu uhelnatého 4680 mg/m³, zemřel. Za předpokladu, že ustavila rovnováha, vypočítejte, kolik procent hemoglobinu v jeho krvi bylo přítomno ve formě karboxyhemoglobinu.
5. Jak byste co nejrychleji pomohli člověku, který je těžce otráven oxidem uhelnatým, ale ještě žije?

Pár důležitých informací a rad na závěr:

a) Budete určitě potřebovat molární hmotnost oxidu uhelnatého, $M(\text{CO}) = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Dále budeme předpokládat, že všechny přítomné plyny se chovají ideálně, tedy podle stavové rovnice $p\cdot V = n\cdot R\cdot T$, kde p je tlak, V objem, n látkové množství, T termodynamická teplota v Kelvinech, R je molární plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

c) Při výpočtech také potřebujete znát rovnovážné koncentrace kyslíku a oxidu uhelnatého v krvi. V našem případě závisí rovnovážná koncentrace plynů v krvi jen na parciálním tlaku plynu ve vzduchu podle Henryho zákona:

$$[\text{O}_2] = H(\text{O}_2)\cdot p(\text{O}_2)$$

$$[\text{CO}] = H(\text{CO})\cdot p(\text{CO}),$$

kde příslušné Henryho konstanty jsou $H(\text{O}_2) = 1,04\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ a $H(\text{CO}) = 8,4\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

d) Vzduch obsahuje 21% kyslíku, parciální tlak kyslíku tedy vypočtete podle vztahu $p(\text{O}_2) = 0,21\cdot p(\text{atmosférický})$. Atmosférický tlak je jak známo 101,325 kPa.

e) Dávejte si pozor na dosazování ve správných jednotkách!

f) A jedna malá rada na závěr – úlohu byste měli být schopni vyřešit i tehdy, kdybyste neznali molární koncentraci hemoglobinu v krvi, jinými slovy – výsledky jsou na této informaci nezávislé.

Autorské řešení úloh 1. série**Úloha č. 1: Jan Svatopluk Presl****(7 bodů)**

autoři: Pavel Řezanka, Michal Řezanka

Většina z vás správně přiřadila názvy prvků, s odvozením jste už měli problémy. Objevila se i řada velice vtipných odvození (antikoncepční prostředek u niklu atd.)

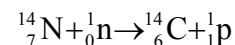
Současné názvy	Preslovy názvy	Odvození
barvík	chrom	chrom tvoří mnoho barevných sloučenin, název je odvozen z řeckého chroma = barva
chaluzík	jod	název je podle chaluh, z nichž byl poprvé izolován
chasoník	titan	název je odvozen podle chasníka = silný, statný muž (stejně jako Titán)
d'asík	kobalt	německy kobold čili skřítek, permoníček
jermík	mangan	název je odvozen od slova jármo (od harmos = pojídlo, spojuji) neboť MnO ₂ byl nazýván pseudomagnes (falešný magnet)
kazík	fluor	podle minerálu kazivce (CaF ₂)
kostík	fosfor	je v kostech
luník	selen	podle bohyně měsíce Selene
nebesík	uran	Uranos = bůh nebes
pochvistík	nikl	tento prvek byl obtížně připravitelný, a proto mu jeho němečtí objevitelé nadávali (slovo nickel, v češtině chvístat)
sladík	beryllium	sladké sloučeniny
solík	chlor	sůl - chlorid sodný
voník	osmium	OsO ₄ „voní“
žestík	molybden	žest' je zastaralý výraz pro kov

Za každý správně přiřazený název 0,2 bodu, za každé správné odvození 0,3 bodu. Celkem 7 bodů.

Úloha č. 2: Ježíšovo roucho**(6 bodů)**

autoři: Richard Chudoba, Karel Berka

1. Stejně množství uhlíku ¹⁴C, které se rozpadne, se vytvoří v horních vrstvách atmosféry dopadem neutronů kosmického záření na atom ¹⁴N.



Poločas rozpadu ¹⁴C je dostatečně dlouhý, a tak se molekula ¹⁴CO₂, která vznikla sloučením uhlíku s kyslíkem, dostane až k zemskému povrchu.

2. Uhlík je organismem přijímán (rostliny fotosyntetizují, živočichové přijímají potravu) a zároveň vylučován (dýchání, vylučování), proto je organismus v průběhu života v rovnováze s okolním prostředím, takže zastoupení ¹⁴C v tkáních odpovídá okolí. V okamžiku smrti je tato rovnováha porušena, nový uhlík organismus již nepřijímá a dále probíhá jen radioaktivní rozpad. Samotné dýchání není dostatečné zdůvodnění rovnováhy, protože uhlík je při tomto metabolickém pochodu vylučován, nikoliv přijímán.

3. Pro radioaktivní rozpad platí rovnice (1) a (2). Rovnici (2) jednoduše odvodíme z (1), když si uvědomíme, že $N = 1/2 N_0$ a $t = T$.

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$\ln 2 = kT \quad (2)$$

Spojením (1) a (2) získáme

$$\frac{N}{N_0} = 2^{-\frac{t}{T}} \quad (3)$$

$$\frac{N}{N_0} = 2^{-\frac{1973}{5730}} \quad (4)$$

$$\frac{N}{N_0} = 0,788 \quad (5)$$

V Ježišově rouchu je 78,8 % ^{14}C oproti původnímu množství. Z obecného vyjádření je vidět, že nemusíme převádět časové údaje na sekundy.

4. Zlogaritmováním upravíme rovnici (3) na tvar

$$t = -T \frac{\ln \frac{N}{N_0}}{\ln 2} \quad (6)$$

$$t = -5730 \frac{\ln 0,908}{\ln 2} \quad (7)$$

$$t = 798 \text{ let} \quad (8)$$

Milánské roucho bylo utkáno přibližně před 800 lety, tedy kolem roku 1200. Nemůže být tedy považováno za Ježišovu relikvii. Přesnost radiuhlíkové metody se pohybuje v jednotkách až desítkách roků, je proto nesmyslné psát stáří s přesností na desetiny let.

Otázka 1 (1 bod), 2 (1,5 bodu), 3 (2,5 bodu - 1,5 bodu postup, 1 bod výsledek) 4 (1 bod). Celkem 6 bodů.


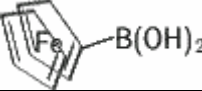

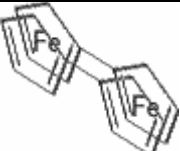
Úloha č. 3: Železný pavouk (12 bodů)

autor: Jakub Fiala

1.

Vzorce látek						
látka	vzorec	bodů		látka	vzorec	bodů
A	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	1,0		H	K_4FeO_4	1,5
B	Fe_2O_3	0,2		I	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	1,0
D	Fe_3C	0,2		J	Fe_2P	0,5
E	FeCl_2	0,2		K	FeCl_3	0,2
F	K_2FeO_4	1,2		L	FeCl_2	0,2
G	FeN	0,2		P	Fe_2O_3	0,5

2.

Strukturní vzorce látek						
látka	vzorec	bodů		látka	vzorec	bodů
C		0,9		N		1,2
M		1,0		O		2,0

Část 1 (6,9 bodu), část 2 (5,1 bodu). Celkem 12 bodů.

Úloha č. 4: Odpadní kýbl (11 bodů)

autoři: Helena Handrková, Jiří Kysilka, Jakub Fiala

1. Jeremyho odpadní kýbl obsahoval *mangan* (1), *hliník* (2) a *baryum* (3), z aniontů potom *hydroxid* (1) a *chlorid* (2). V kýbli byl mangan ve formě Mn^{2+} , hliník ve formě Al^{3+} a baryum ve formě Ba^{2+} .

Za každé správné určení kationtu resp. aniontu 0,5 bodu. Za každé správné určení formy, v jaké se tento kationt, resp. aniont vyskytuje v kýbli, 0,1 bodu. Celkem tedy maximálně 3 body.

2. Látky A až I mají toto složení:

- $\text{MnO}(\text{OH})_2$
- roztok MnSO_4
- MnS
- MnO_4^- , resp. KMnO_4
- $\text{Mn}(\text{OH})_2$
- $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, OH^- , Cl^- , Ba^{2+}
- $\text{Al}(\text{OH})_3$
- BaSO_4
- AgCl

Za správné určení složení každé ze substancí 0,2 bodu. V případě substance F při opomenutí každého z iontů penalizace 0,1 bodu. Celkem tedy maximálně 1,8 bodu.

3. Vyčíslené rovnice:

- $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4 \text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{Mn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{MnS} + 2 \text{NH}_4^+$
- $8 \text{MnSO}_4 + 5 \text{KIO}_4 + 12 \text{KOH} \rightarrow 5 \text{KI} + 8 \text{KMnO}_4 + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$
- $\text{MnSO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$
- $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (nebo $\text{Al}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$)
- $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$
- Reakcí hlinitého kationtu s alizarinem se vylučuje komplex tris(alizarino)hlinitý.
- $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{NO}_3^-$

Za správně vyčíslené rovnice redoxních dějů (1, 3, 5) a reakci s alizarinem (9) přísluší 0,6 bodu, za ostatní správně vyčíslené rovnice (2, 4, 6, 7, 8 a 10) po 0,3 bodu, celkem tedy 4,2 bodu.

4. Kyselina chlorovodíková působila pouze svými kyselými vlastnosti, kdežto chování kyseliny sírové ovlivnil síranový anion, který působil jako srážedlo barnatých iontů.

Za vysvětlení principu rozdílu mezi kyselinami 0,5 bodu.

5. Síran barnatý se ve vodě téměř nerozpouští, proto je koncentrace barnatých iontů v nasyceném roztoku velice nízká (stopové množství), a tak nevyvolá otravu. Příčinou otrav bývá požití technického síranu barnatého, který je znečištěn uhličitanem či

chloridem barnatým. Chlorid barnatý se ve vodě rozpouští velice dobře, a tak způsobuje otravu již v malých dávkách ($\text{LD}_{50} = 118 \text{ mg/kg}$). Rozpustnost uhličitanu je sice podobná síranu, ale účinkem kyseliny chlorovodíkové se v žaludku přemění na chlorid barnatý. Síran takto nereaguje.

Za uvedení nerozpustnosti síranu barnatého 0,5 bodu, za vysvětlení příčiny otrav 0,5 bodu.

6. Aniontů, jejichž důkazy si Jeremy mohl z prosté logiky odpustit, je samozřejmě více. Zde je několik uvedeno:

Síran - nemohl být v roztoku přítomen, jinak by způsobil vysrážení

Uhličitan - kdyby byl v roztoku přítomen, pozorovali bychom při přidávání nadbytku kyseliny sírové unikání bublinek oxidu uhličitého

Chroman - chroman barnatý je nerozpustný, kromě toho roztoky chromanů jsou i v nízkých koncentracích zřetelně žlutě zbarveny

Za každý z aniontů 0,25 bodů, vzhledem k tomu, že byly požadovány jen 2 anionty, tak celkem maximálně 0,5 bodu.

Otázka 1 (3 body), 2 (1,8 bodu), 3 (4,2 bodu), 4 (0,5 bodu), 5 (1 bod), 6 (0,5 bodu). Celkem 11 bodů.

Úloha č. 5: Indikátor (11 bodů)

autoři: Jiří Kysilka, Pavel Řezanka

- Absorpce při 625 nm odpovídá zelenomodré barvě (je absorbována červenooranžová barva, roztok má tedy barvu doplňkovou!). 1 bod
- Označme nejprve $c_0 = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $A_0 = 1,185$, $A_1 = 0,672$, $A_2 = 0,854$

Z Lambert-Beerova zákona plyne: $\varepsilon = A_0/(l \cdot c_0)$, tudíž $\varepsilon = 23\,700 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Dále si vyjádříme koncentrace indikátoru z rovnic $A_1 = \varepsilon \cdot l \cdot [L^-]_1$ a $A_2 = \varepsilon \cdot l \cdot [L^-]_2$:

$[L^-]_1 = A_1 / (\varepsilon \cdot l)$, $[L^-]_2 = A_2 / (\varepsilon \cdot l)$, tudíž $[L^-]_1 = 2,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $[L^-]_2 = 3,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Pro disociaci indikátoru platí: $K_A = [L^-] \cdot [H_3O^+] / [HL]$,

kde $[HL] = c - [L^-]$

Dostáváme tedy dvě rovnice o dvou neznámých:

$K_A = [L^-]_1 \cdot [H_3O^+]_1 / (c - [L^-]_1)$ a $K_A = [L^-]_2 \cdot [H_3O^+]_2 / (c - [L^-]_2)$

a po vyjádření K_A

$K_A = [L^-]_2 \cdot [H_3O^+]_2 - [L^-]_1 \cdot [H_3O^+]_1 / [L^-]_1 - [L^-]_2$

a dosazení získáváme požadovanou hodnotu disociační konstanty:

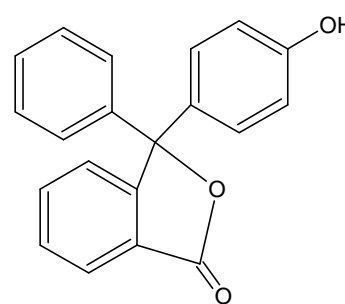
$K_A = 3,65 \cdot 10^{-7}$

6 bodů

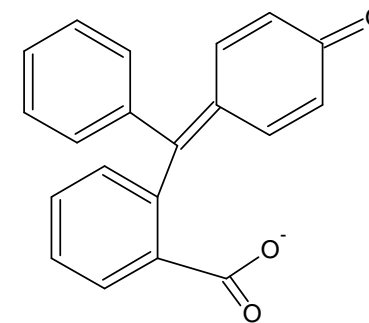
3. pH barevného přechodu je rovno $pK_A = -\log K = 6,44$, oko zaregistruje přechod přibližně v rozmezí pH 5,4 - 7,4 ($pK_A \pm 1$).

1 bod

4. Příkladem budiž fenolftalein, jehož nedisociovaná forma obsahuje tři oddělená benzenová jádra, disociovaná forma potom po odštěpení oxoniového kationtu dává vzniknout chinoidnímu systému, konjugovanému se dvěma zbylými jádry. Ten způsobuje absorpci viditelného záření a tím pádem i zbarvení této formy. Při pročitání vašich řešení jsem zvažoval udělení "Ceny za nepoužití fenolftaleinu" :-)) 2 body



nedisociovaná forma



disociovaná forma

Seriál

Během každého ročníku probíhá seriál, při jehož čtení se můžete dozvědět spoustu zajímavých a užitečných informací, které se Ti mohou hodit jak při řešení úloh KSICHTu, tak při dalším studiu chemie. V každém ročníku bude mít seriál jiné téma. Pište, o čem by měl být seriál v dalším ročníku – jakýkoli návrh je vítán! A zde je další díl seriálu o **spektrálních metodách v chemii**.

2. Infračervená spektrofotometrie

Infračervená spektrometrie je analytická metoda založená na schopnosti látky absorbovat elektromagnetické vlnění, které označujeme jako infračervené záření (IČ), o vlnových délkách (λ) 800 nm až 1 nm (10 cm^{-1} až $12\,500 \text{ cm}^{-1}$). Infračervené záření dělíme na blízké (1000 až 20 nm, resp. 10 až 500 cm^{-1}), střední (20 až 2,5 nm, resp. 500 až 4000 cm^{-1}), které má největší význam pro určování struktury, a daleké (2,5 až 0,8 nm, resp. 4000 až $12\,500 \text{ cm}^{-1}$).

Při absorpci infračerveného záření molekulami měřené látky dochází ke zvýšení jejich vibrační (v plynné fázi také rotační) energie. Infračervená absorpční spektra tak poskytují informaci o vibračních pohybech molekuly, které jsou pro ni charakteristické, a proto lze spekter využít při identifikaci látek a určování jejich struktury.

Vibrační pohyb je v nejjednodušším případě dvouatomové molekuly možno přibližně popsat modelem harmonického oscilátoru. Přitom se předpokládá, že oba atomy molekuly na sebe působí ve směru vazby silou přímo úměrnou odchylce délky vazby od rovnovážné hodnoty. Absorpce elektromagnetického záření je důsledkem jeho interakce s oscilujícím dipólem. Intenzita, s jakou se ve spektru objeví vibrace dvouatomové molekuly, proto závisí na změně dipólového momentu molekuly při prodloužení, resp. zkrácení vazby. Dipól v molekule HBr způsobuje, že tato molekula absorbuje infračervené záření, naproti tomu molekula kyslíku O_2

dipólový moment nemá a ani ho nezíská prodloužením nebo zkrácením vazby, a proto tato molekula nebude absorbovat infračervené záření.

Na N-atomovou molekulu lze pohlížet jako na soubor několika nezávislých harmonických oscilátorů, z nichž každý kmitá s odlišnou frekvencí. Mohutnost absorpce infračerveného záření závisí jako u dvouatomové molekuly na změně dipólového momentu molekuly při prodloužení, resp. zkrácení vazby. U symetrických molekul se proto může stát, že některá vibrace není v IČ spektru aktivní, tzn., že se neprojeví ve spektru odpovídajícím absorpčním pásem. Amplitudy výchylek jednotlivých atomů molekuly jsou pro jednotlivé normální vibrace různé, často však můžeme vibrační pohyb molekuly při normální vibraci lokalizovat na určitou funkční skupinu nebo vazbu. Takové skupiny nebo vazby jsou potom ovlivňovány pouze v malé míře ostatními atomy v molekule. Poloha absorpčních pásů a jejich intenzita, kterými se projeví v IČ spektru, se příliš neliší, je-li tato funkční skupina vázána v různých molekulách. Tato skutečnost umožnila na základě empirických zkušeností sestavit tabulky vlnočtů charakteristických vibrací důležitých skupin a vazeb. Tyto tabulky se používají pro identifikační účely. Podle toho, která souřadnice se nejvíce uplatňuje v normálních souřadnicích, rozeznáváme různé typy vibrací. Mění-li se při vibraci především délka vazby, hovoříme o valenční vibraci, při změně úhlů se jedná o deformační vibraci, kmitá-li nějaký atom mimo rovinu ostatních atomů, jedná se o mimorovinnou vibraci.

Infračervený spektrometr

Infračervený spektrometr je přístroj umožňující měřit závislost absorpčních vlastností vzorku na vlnočtu v oblasti IČ záření. Zdrojem záření je keramická tyčinka, která při zahřátí na $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ emituje spojité záření v infračervené oblasti. Výsledkem je infračervené spektrum látky, tj. závislost procentické propustnosti (tj. transmitance) nebo absorbance na vlnočtu nebo na vlnové délce.

Oblasti spekter označujeme jako absorpční pásy, které obvykle charakterizujeme polohou maxima a relativní intenzitou.

Závislost spekter na experimentálních podmínkách

Většina organických, ale i anorganických látek vykazuje v IČ spektru intenzivní absorpci. Podle Lambert-Beerova zákona (viz minulý seriál) je absorbance přímo úměrná koncentraci aktivní látky a tloušťce měřené vrstvy vzorku. Musíme proto měřit velmi tenké vrstvy látek (řádově 0,1 až 0,01 mm) nebo látku rozpustit nebo naředit vhodným rozpouštědlem. Organická rozpouštědla používaná v IČ oblasti musí být propustná v co nejširším rozsahu spektra. Tento požadavek splňuje pouze několik organických rozpouštědel, například chlorid uhličitý (CCl_4), sirouhlík (CS_2), chloroform (CHCl_3). Všechna rozpouštědla mají vlastní absorpci, a proto pro získání úplného spektra musíme kombinovat měření v různých rozpouštědlech. Látky nerozpustné v organických rozpouštědlech lze měřit metodou suspenze v parafinovém oleji, metodou KBr tablety nebo technikou difúzní reflexe.

Informace vyplývající z IČ spektra o struktuře látky

Infračervené spektrum má z hlediska kvalitativní analýzy látek dvě významné vlastnosti:

1. Ve svých detailech je charakteristické pro jednotlivé látky, takže prakticky neexistují dvě sloučeniny, které by měly zcela shodné IČ spektrum. Pomocí IČ spektra můžeme identifikovat danou látku použitím knihoven spekter.
2. Jednotlivé funkční skupiny se projevují ve spektru podobně, a tak lze rozborem IČ spektra zjistit přítomnost konkrétních funkčních skupin v molekule a též vyloučit výskyt jiných funkčních skupin.

Pro nalezení funkčních skupin v molekule potřebujeme tabulky vlnočtů charakteristických vibrací (viz níže). V tabulkách jsou pro každou funkční skupinu na základě empirických zkušeností uvedeny intervaly vlnočtů, ve kterých se daná funkční skupina musí projevit absorpcí a dále relativní intenzita příslušného absorpčního pásu.

Šířka intervalu vlnočtů je ovlivněna zbytkem molekuly. Některé skupiny jsou charakterizovány několika absorpčními pásy, jiné pouze jedním. Má-li být daná funkční skupina prokázána, musí být nalezeny všechny absorpční pásy, které ji charakterizují, a měly by odpovídat i intenzity jednotlivých absorpčních pásů. Naopak z nepřítomnosti pásů v určitých oblastech lze přítomnost některých funkčních skupin nebo vazeb vyloučit.

V následující tabulce jsou uvedeny vlnočty charakteristických vibrací některých důležitých vazeb a skupin:

vlnočet, cm^{-1}	funkční skupina	poznámka
3400 - 3200	alkohol, O-H	široký pás o silné intenzitě
3500 - 3300	amin, N-H	úzký pás o malé intenzitě
3350 - 3260	alkin, $\equiv\text{C-H}$	úzký pás o střední intenzitě
3080 - 3020	alken, $=\text{C-H}$	úzký pás o střední intenzitě
3400 - 2400	karboxylová kyselina, -OH	široký pás o střední intenzitě, překrývá se s C-H absorpčními pásy alkanu
2820 - 2800 a 2720 - 2700	H-C v H-C=O	dva ostré pásy o střední intenzitě
2250 - 2100	alkin, $-\text{C}\equiv\text{C}$	úzký pás o střední až malé intenzitě
2260 - 2200	nitřil, $-\text{C}\equiv\text{N}$	úzký pás o střední až malé intenzitě
1750 - 1730	ester, C=O	úzký pás o silné intenzitě
1730 - 1720	aldehyd, C=O	úzký pás o silné intenzitě
1720 - 1680	karboxylová kyselina, C=O	široký pás o silné intenzitě
1715 - 1700	keton, C=O	úzký pás o silné intenzitě
1670 - 1645	alken, C=C	úzký pás o střední až malé intenzitě
1250 - 1050	éter, C-O-C	úzký pás o silné intenzitě
1300 - 1050	ester, C-O-C	široký pás o silné intenzitě