



Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou

Ročník 2 (2003/2004)

Série 4



Korespondenční seminář
probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Vážení a milí!

Děkuji všem za vyplnění ankety, jejíž vyhodnocení naleznete na následující stránce. Mám pro Vás také velmi zajímavou a důležitou novinu: soustředění KSICHTu proběhne 31. 5. až 4. 6. 2004 na VŠCHT v Praze. Bližší informace hledejte o kousek dále. Pokud chcete na soustředění přijet, neváhejte a vyplněný formulář, který jste dostali spolu s touto sérií, nám co nejdříve pošlete. Zúčastnit se může každý, nezáleží vůbec na tom, jak jste úspěšní při řešení úloh. Hlavní je, že se chcete něco přiučit, něco si zkusit a pobavit se.

Máme za sebou i druhý výlet s KSICHTem. Uskutečnil se na konci března, tentokrát v Brně. Navštívili jsme jadernou elektrárnu Dukovany a blízkou zříceninu Rabštejn, poznali (a proběhali) centrum Brna při hře „Za jadernou hlavici“ a zahráli si i spoustu jiných her. V rámci celého výletu probíhala soutěž o nejlepší pečenou buchtu, kterou vyhrál Vašek Kubát se svým Wolframovým hřebem. Gratulujeme! Za skvělý výlet bych jménem svým a doufám, že i jménem všech zúčastněných, poděkoval Pavle Spáčilové, Hance Medové a Michalu Řezankovi, kteří mají tento výlet na svědomí.

A jaké úlohy že jsme to pro Vás nachystali? Co vás čeká a nemine? Vyluštíte osmisměrku, tentokrát plnou anorganických sloučenin, oslavíte výročí nezávislosti, podíváte se do anorganického praktika, zažijete velmi zajímavé události s J. a dozvíte se mnoho nového o vnitřně přechodných kovech.

Těším se na Vaše řešení a doufám, že se s Vámi setkám na soustředění KSICHTu.

Pavel Řezanka

Anketa

Anketu vyplnilo celkem 29 řešitelů. (Jak žalostně málo!) Z 19 nových řešitelů na otázku, kde se o KSICHTu dověděli, odpovědělo 8 ve škole, 8 na Běstvině a 3 odjinud.

V příštím ročníku bude vycházet seriál o léčivech a jejich přípravě. Pro tento návrh jste se vyslovili 87 body. 72 bodů získala nukleární magnetická rezonance, následovaná v těsném závěsu alchymii se 71 body a chemií v kuchyni se 70 body. 63 bodů získala chromatografie a 59 bodů fyzikální chemie.

Úlohy byste v naprosté většině chtěli takové, které souvisí s každodenním životem. Pokusíme se na to brát v příštím ročníku ohled. Co se týče bodování, naprostá většina souhlasí se současným stavem, tudíž se systém bodování měnit nebude.

Nejvíce se Vám líbila úloha „Spanilá jízda periodickým systémem“, kterou zvolilo 10 lidí, druhé místo patří „Omalovance“, pro kterou se vyslovilo 7 lidí a třetí místo obsadil „Princip palčivé chuti“ s pěti hlasy.

Co se týká Vašich připomínek, tak části z Vás úlohy připadají příliš složité. To máte pravdu, není to nic jednoduchého. Je třeba si ale uvědomit, že úlohy korespondenčního semináře by obecně měly být složitější než třeba úlohy v písemce ze středoškolské chemie. Na jejich řešení máte dost času (vyskytl se ale také názor, že by bylo třeba času ještě více, nicméně je třeba si uvědomit, že i nám chvíli trvá, než úlohy opravíme a připravíme další sérii), můžete o problémech v klidu přemýšlet a informace, které nemáte, si můžete nalézt v literatuře. Nicméně si tento problém uvědomujeme a pro příští ročník se pokusíme vymýšlet jednodušší úlohy. Někteří z Vás si oprávněně stěžovali na příliš velký bodový rozsah jednotlivých úloh a na přítomnost stejného oboru chemie v několika úlohách v jedné sérii. Pokusíme se těmto problémům v budoucnu vyhnout.

Poděkování



Rádi bychom poděkovali Mense České republiky (www.mensa.cz). Poskytnula KSICHTu grant na odměny pro řešitele v hodnotě 3 000 Kč. Částka byla využita na nákup odborných knih, které Vám nejspěšnějším budou předány po skončení tohoto ročníku.

Organizátoři

Soustředění KSICHTu

Od 31. května do 4. června se na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze uskuteční soustředění KSICHTu. Je určeno všem řešitelům bez ohledu na pořadí na výsledkové listině. Na programu budou přednášky z různých oblastí chemie a také práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě nebudou chybět ani hry na odreagování. Ubytování bude hrazeno.

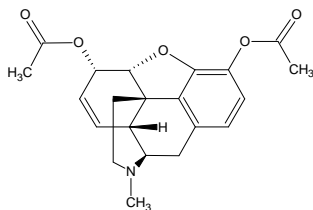
Pokud se chceš tohoto soustředění zúčastnit, vyplň prosím přiložený formulář a pošli nám ho co nejdříve zpět (nejpozději do 26. 4.). Podrobné informace Ti pošleme začátkem května, kdy se také objeví na www stránkách.

KSICHT na internetu

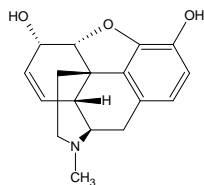
Informace o semináři, zadání a řešení úloh všech sérií, průběžné výsledky a nejnovější informace můžete nalézt na internetu na adrese <http://ksicht.iglu.cz>. Zde naleznete i kontakty na nás, autory úloh. Neváhejte se na nás kdykoli obrátit, jsme tu pro Vás. Úlohy na internetu jsou obohaceny o barevné obrázky a o užitečné odkazy, které se Vám budou při řešení jistě hodit.

Seriál – Omamné látky IV

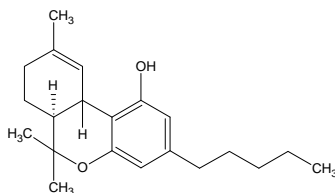
Velice se omlouváme, ale z časových důvodů vyjde poslední část seriálu až s řešením 4. série. Uvádíme zde tedy pouze vzorce látek, jejichž znalost se Vám bude hodit při řešení Chemikových neřestí.



heroin



morfin



tetrahydrokanabinol (THC)

4. série úloh 2. ročníku KSICHTu

Série bude ukončena **24. 5. 2004**, úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den.

Úloha č. 1: Osmisměrka

(9 bodů)

autor: Michal Řezanka, Pavel Řezanka

N A L E Č I N O N E X O X O A X E H T
 A R S E N I K S A J B N A E S O N Y E
 N S E H T S N A T O L A S J T A P T
 E A S R I O E I R D M T T S J K E R
 H N I P A T L A O I L I U C O E L R A
 R D Á Č D H X A N D B Z H V D L Ě M F
 O L K U A I K R A L E Á L A K M A L
 R H Y D R O G E N S E L E N A N U N U
 O O V I A K A A S L M E D I X O R G O
 U S S A H Y L K I A O Ž R E A L G A R
 L T E T R A E T H Y L O L O V O O N O
 F A U O G N N N A P A N I T U M S I B
 A N N M , A I Ó L Y K A I M L A S T O
 T A A I T T Z A R T Y Y T M I A R
 K N Y T O A M O N I A K S J R R E L I
 O K T I N O M I T N A Z E U U L P T
 A D I N E S R A Z I D X T A L O T S A
 V O D A F L U O R O S E L E N A N I N
 N A F L U S I D R O L H C I D ! N C L

1. Každému vzorci z tabulky 1 a 2 přiřaďte název a ten potom zaškrtněte v osmisměrce. Osmisměrku nám posílat nemusíte, stačí, když nám napíšete číslo vzorce a k němu příslušný název (vždy jednoslovný; např. SO_4^{2-} je síran).
2. Nevyškrtnuté znaky (včetně mezer atd.) tvoří tajenku. Napište ji.
3. Seřazení sloučenin v tabulkách není náhodné. Podle čeho jsou tedy seřazeny?

Upozornění: Písmeno CH považujte za dva znaky, tzn. za C a H!

Tabulka 1. Sloučeniny, u nichž stačí určit systematický název

1	H ₂ O	8	SbH ₃	15	SnH ₄	21	[BF ₄] ⁻
2	I ⁻	9	S ₂ Cl ₂	16	[ReF ₈] ²⁻	22	NO ₂ ⁻
3	As ³⁻	10	(AlH ₃) _n	17	HSeO ₄ ⁻	23	[Fe(CN) ₆] ³⁻
4	N ³⁻	11	GaH ₃	18	SeO ₃ F ⁻	24	(CN) ₂
5	O ²⁻	12	XeO ₆ ⁴⁻	19	AsH ₃	25	O ₃
6	N ₃ ⁻	13	H ₂ Se	20	NCS ⁻	26	Pb(C ₂ H ₅) ₄
7	NH ₃	14	H ₂ Te				

Tabulka 2. Sloučeniny, u nichž užívejte triviálními názvy*

27	Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O	35	cis-[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	43	(Na,Ca) ₅ (PO ₄ ,CO ₃) ₃ OH
28	HgS	36	Bi ₂ S ₃	44	(SiO ₂) _n
29	NH ₄ Cl	37	NaOH	45	PbS
30	As ₂ O ₃	38	As ₄ S ₄	46	Sb ₂ S ₃
31	Hg ₂ Cl ₂	39	KNO ₃	47	RuS ₂
32	TiO ₂	40	AgNO ₃	48	FeS ₂
33	Na ₈ (SO ₄)(Al ₆ Si ₆ O ₂₄)	41	Sr ₂ (VO)Si ₄ O ₁₂	49	PbO
34	KMnO ₄	42	CaWO ₄	50	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄]·8 H ₂ O

* Při hledání názvů nezapomeňte, že existují různé modifikace daných sloučenin!



... vtip je uveden v tajence

Úloha č. 2: Degrees of Freedom

(5 bodů)

autor: Richard Chudoba, Jiří Kysilka



4. června 1989 došlo v Číně k masakru studentů při demonstraci za svobodu. Stovky lidí byly zabity a tisíce zraněny.

Vše začalo na jaře 1989, kdy se studenti domáhali setkání s vládou a požadovali uvolnění cenzury. 13. května se shromáždilo 500-600 studentů na náměstí Nebeského klidu v Pekingu. Mnoho z nich zahájilo hladovku. V průběhu dní se k nim přidávali další a další lidé. 15. května se na náměstí nacházelo asi 800 000 lidí.

Vláda vyhlásila stanné právo. Okolo Pekingu se shromáždila armáda. Do centra však nedokázala proniknout, neboť ulice byly zaplaveny obyvateli, kteří podporovali demonstranty. Stávka na náměstí pokračovala. Byla postavena socha bohyň Demokracie jako její symbol.

V noci na 4. června dostala armáda rozkaz vstoupit do města a převzít kontrolu nad náměstím Nebeského klidu za každou cenu. Demonstrantům dala ultimátum, aby náměstí opustili. Ale hodinu před vypršením ultimáta do nich zahájila střelbu z automatických zbraní. Mnoho z nich bylo zastřeleno do zad při útěku. Nejvíce lidí bylo zabito u mostu, když křičeli: „Prosím neublížte studentům!“

Demonstrace byla rozehnána a mrtvoly spáleny. Kdo si dnes vzpomene na zastřelené studenty, kteří položili svůj život za ideál demokracie? Vždyť letos už uplyne 15 let od této události...

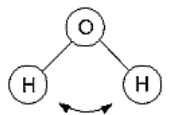
Výraz „degrees of freedom“ (stupně volnosti) se používá i ve statistické termodynamice, kde charakterizuje počet nezávislých souřadnic, kterými je dostatečně popsán systém. Ostatní veličiny již dokážeme z těchto souřadnic vypočítat.

Malý příklad. Představte si molekulu vody. Kdyby její atomy k sobě nebyly poutány vazbami, potřebovali bychom k popisu systému obsahujícímu jednu molekulu vody právě 9 souřadnic (x, y, z každého atomu). Další souřadnicí by mohl být např. úhel, který svírají atomy vodíku a atom kyslíku. Ten ale již dokážeme vypočítat, proto patří do „ostatních veličin“.

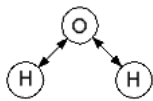
Nyní si představme, že atomy jsou v molekule vody poutány tak silně, že se atomy vůči sobě ani nehnou. Molekula sama se přesto může volně pohybovat

v prostoru a různě se v něm otáčej. Její polohu dostatečně popíšeme šesti souřadnicemi (x, y, z souřadnice umístění a α , β , γ úhly otočení).

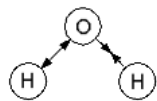
Zbylé 3 souřadnice se v reálné molekule vody promění ve vnitřní vibrační mody:



bend – deformační



stretch – symetrický



stretch – antisymetrický

1. Představte si dva zcela svobodné atomy dusíku. Kolik stupňů volnosti má tato soustava?
2. Tvrdá ruka režimu svázala atomy dusíku chemickou vazbou pevné délky. Kolik stupňů volnosti má systém nyní? Přiřaďte jim fyzikální význam (druhy pohybů).
3. Atomy dusíku jsou s touto situací nespokojeny a míru své nespokojenosti vyjadřují patřičným počtem vibračních modů. Kolik vibračních modů má molekula dusíku? Nakreslete je.
4. Nakreslete tvar molekuly kyanovodíku. Určete hybridizaci na jednotlivých atomech.
5. Jak jsou „nespokojeny“ atomy kyanovodíku? (Tedy jaké vibrační mody má molekula kyanovodíku?) Předved'te na obrázcích.

Nepodceňujte nespokojenost kyanovodíku! Dejte pozor, abyste vyčerpali vskutku všechny nezávislé vibrační mody.

6. Kolik vibračních modů má molekula oxidu sírového? Nakreslete, jak atomy protestují (tzn. druhy vibračních modů).
7. Z předchozích úvah formulujte vzorec pro počet vibračních modů n-atomové molekuly. Možná budete muset rozlišit mezi lineárními a nelineárními molekulami. Pokud budete muset rozlišit různé typy molekul, zdůvodněte, proč jste tak učinili.

Poznámka: Na Internetu lze nalézt více obrázků a odkazy na filmové ukázky.

Úloha č. 3: Anorganické praktikum

(6 bodů)

autor: Zbyněk Rohlík

V anorganickém praktiku pro pokročilé měl autor této úlohy tu čest seznámiti se blíže s různými roztomilými sloučeninami. Mimo jiné bylo mu vnášeti kašovitý

amalgám sodíku do chlazeného vodného roztoku dusitanu sodného. Po oddělení rtuti (v dělicí nálevce :o)) bylo lze izolovati v nevalném výtěžku bílou pevnou látku, sodnou sůl jisté oxokyseliny dusíku. Vakuovým sušením byla získaná látka zbavena krystalové vody. Isolovat volnou kyselinu bylo vedoucími praktika zapovězeno.

V návodu se dále pravilo, že je možno provést gravimetrické stanovení čistoty, kdy vázkovou formou je stříbrná sůl srážející se kvantitativně z vodného roztoku soli sodné. Autor úlohy vskutku toto stanovení provedl; dva vzorky o navážce 0,1000 g byly rozpuštěny v destilované vodě a rychle sráženy roztokem dusičnanu stříbrného. Po obvyklém zpracování byl produkt shledán čistým (tj. obsah stanovované látky v navážce 100 %).

Nyní ale provedme následující pokus: ke dvěma vzorkům téže soli o hmotnosti 0,0850 g přidejme 0,0150 g bezvodého Na_2CO_3 (uhličitan sodný je nejobvyklejší nečistota vznikající v průběhu izolace produktu). Po provedení gravimetrického stanovení stejným způsobem s hrůzou zjistíme, že obsah naší sodné soli vychází v tomto případě také 100 % (odhlédneme-li od drobných chyb stanovení, důvěřující autorovu i vlastnímu analytickému kumštu).

1. Jaká látka byla připravena?
2. Jak vypadá dianion dotyčné kyseliny? Vyznačte i stereochemii.
3. Proč není vhodné připravovat volnou kyselinu?
4. Jak lze vysvětlit překvapující výsledek gravimetrického stanovení, víme-li (ze spektroskopických měření), že produkt použitý k přípravě vzorků pro gravimetrii neobsahoval Na_2CO_3 a byl bezvodý? Naleznete v literatuře jinou metodu analytického stanovení obsahu naší neznámé látky ve vzorku.

Úloha č. 4: Chemikovy neřesti

(15 bodů)

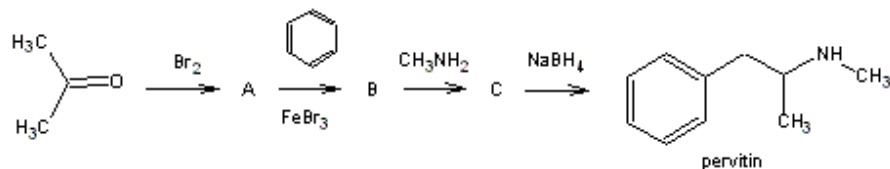
autor: Richard Chudoba, Jiří Kysilka

J. se zamračil. Materiál, který mu dealer tak draze prodal, ani v nejmenším nevyhovoval jeho představám. Sevřel v ruce pytlík s červenohnědým práškem. Do hlavy se mu nahrmla krev: „A dost. Ode dneška si pervitin budu připravovat sám, jsem přece chemik!“ Jak se pervitin vyrábí, věděl už dávno, jen jeho vlastní pohodlnost mu bránila. Odebral se tedy do lékárny nakoupit potřebné látky. Byl velice překvapen, když mu lékárnice odmítla bez receptu prodat 20 balení Solutanu, což je lék proti kašli, obsahující efedrin. Zle se na ni podíval a odešel.

1. Jak byste z efedrinu (1-fenyl-2-methylamino-1-propanolu) připravili pervitin?
2. Zamyslete se nad tím, kterými dvěma prvky může být způsobeno červenohnědé zbarvení nekvalitní drogy. Vysvětlete, k čemu se tyto dvě látky

při výrobě pervitinu z efedrinu používají. Popište mechanismus jejich působení.

Nenechal se náš vytrvalý J. odradit prvním nezdarem a rozhodl se, že vymyslí vlastní způsob syntézy pervitinu tak, aby mohl vycházet z relativně dostupných látek, které se dají sehnat v obchodě nebo v chemické laboratoři. Na papír si v rychlosti načmáral reakční schéma, v němž některé z látek kvůli utajení označil písmenky:



3. Nakreslete strukturu látek A, B a C.
4. Proč si myslíte, že se pervitin na černém trhu tímto způsobem nevyrábí, i když použité látky jsou legálně dostupnější než efedrin? Uvažujte zejména praktické a ekonomické záležitosti.

Odbila šestá hodina a pod okny již troubili jeho kamarádi. Stejně jako každý sobotní večer se společně chystají na blízkou technoparty. Všichni se už těšili na další vydařenou akcičku...

... okolo třetí hodiny ráno se J. ve velice veselé náladě vypoťoval ven. Když se zamyslel nad stavem ostatních, kteří se na nohou udrželi spíš jakýmsi zázrakem než vlastním přičiněním a jejich stav by se dal popsat jako labilní rovnováha, uvědomil si, že řídit bude pravděpodobně on. Chvilí hledali auto, nikdo z nich si nemohl vzpomenout, kam je vlastně zaparkovali. Když ho našli, nejspíš se neobratně se nacpali dovnitř. J. se červenými očima mrknul do zrcátka, aby se přesvědčil, že jsou všichni připraveni vyjet. Pohledem na dva vyděšené obličejy zjistil, že ne, a tak vyjel. Musel jet velice pomalu, neb zpoza každého rohu na něj vyskakovaly výplody jeho bujně fantazie. Policejní auto, které jej předjelo, však bohužel takovým výplodem nebylo. Na pokyn STOP zastavil, nic lepšího ho totiž nenapadlo. „Pane řidiči, vystupte si. Vaše jízda byla velice podezřelá. Provedeme dechovou zkoušku,“ obrátil se na něj jeden z policistů. Vypoťoval se ven ve snaze vypadat co nejstřízlivěji a vydechl vzduch do k tomu určené trubičky, opatřené na opačném konci balónek. Obsah trubičky změnil svou barvu z oranžové na zelenou.

5. Jaká látka je přítomna uvnitř trubičky? Na jakém principu tato primitivní dechová zkouška funguje? Může v nějakém případě selhat?
6. Za jakým účelem je trubička opatřena balónek?

„Pane řidiči, vy jste pil! Takovou nezodpovědnost nesnáším, buďme rádi, že to dopadlo takto. Budeme si vás muset odvézt!“ řekl příslušník Policie České republiky. O několik minut později již všichni seděli v policejním autě. Okamžitě po příjezdu do nemocnice byl J. postaven před svobodnou volbu – nechat či nenechat si odebrat krev? V druhém případě by však prý ztráta řidičského průkazu byla automatická, v prvním pouze velice pravděpodobná. O výši vyměřené pokuty ani nemluvě. J. tedy usoudil, že bude vhodněji nechat si krev odebrat.

Obsah alkoholu v krvi byl nejprve stanoven Widmarkovou metodou. Pro stanovení bylo odebráno 7,00 ml krve. Krev byla kvantitativně převedena do destilační baňky a destilát byl jímán do titrační baňky s 25,00 ml 0,01M roztoku dichromanu draselného ($f = 1,0163$). Do titrační baňky byl poté přidán 1 g jodidu draselného. Uvolněný jod byl ztitrován 0,04M roztokem thiosíranu sodného ($f = 0,9983$). Průměrná spotřeba činila 18,70 ml.

7. Napište vyčíslené chemické rovnice dějů, probíhajících při stanovení.
8. Spočítejte množství alkoholu v krvi, výsledek uveďte v promile (pozn.: Objemovou kontrakci lze při takto nízké koncentraci ethanolu zanedbat, $\rho_{\text{lihu}} = 798 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $M_{\text{lihu}} = 46,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.)
- Paralelně bylo provedeno stanovení obsahu alkoholu v krvi plynovou chromatografií. Podle něj měl J. v krvi 1,57 %.
9. Liší se tento údaj od údaje zjištěného vašim výpočtem? Pokud ano, zdůvodněte proč.

V prázdné nemocniční místnosti byl J. ponechán napospas přeludům své košaté fantazie, a tak mu nezbylo než si s nimi povídat. „To se ti teda povedlo, nechat si odebrat krev. Určitě vzorek podrobí NMR analýze a odhalí tak všechno.“

„Nesmysl!“ vypískl zesinalý J. „Jak by to asi tak provedli?“

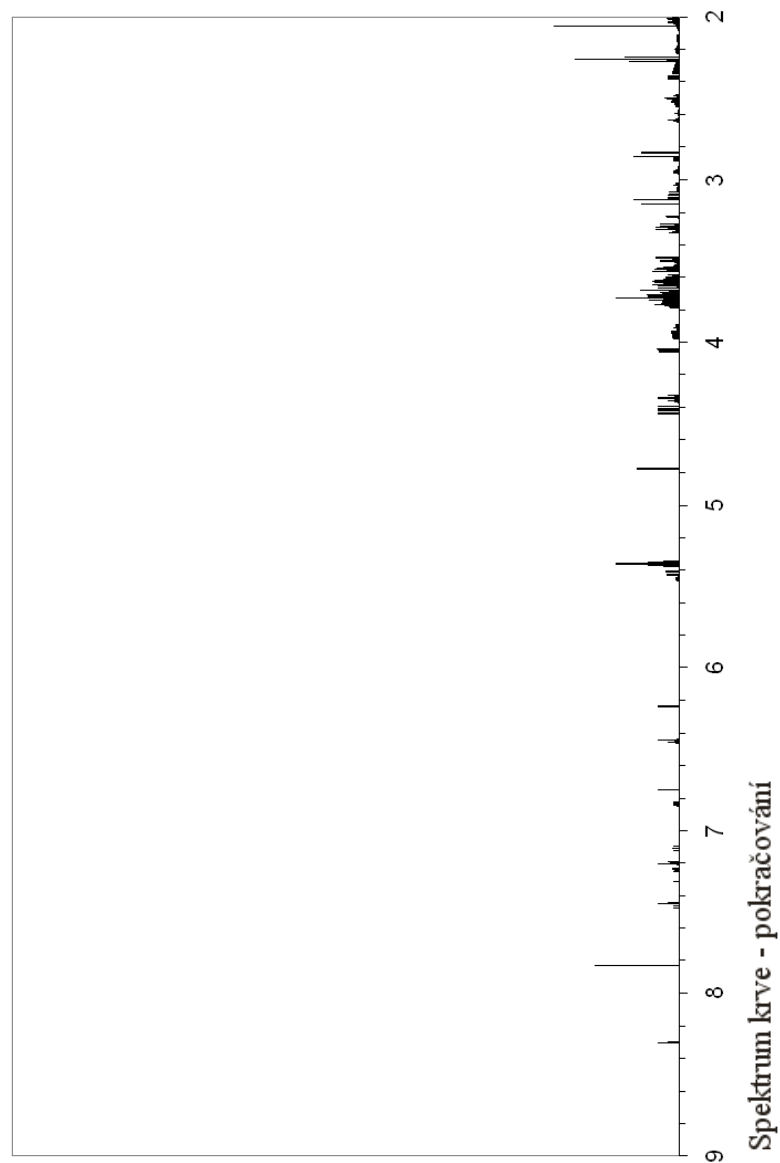
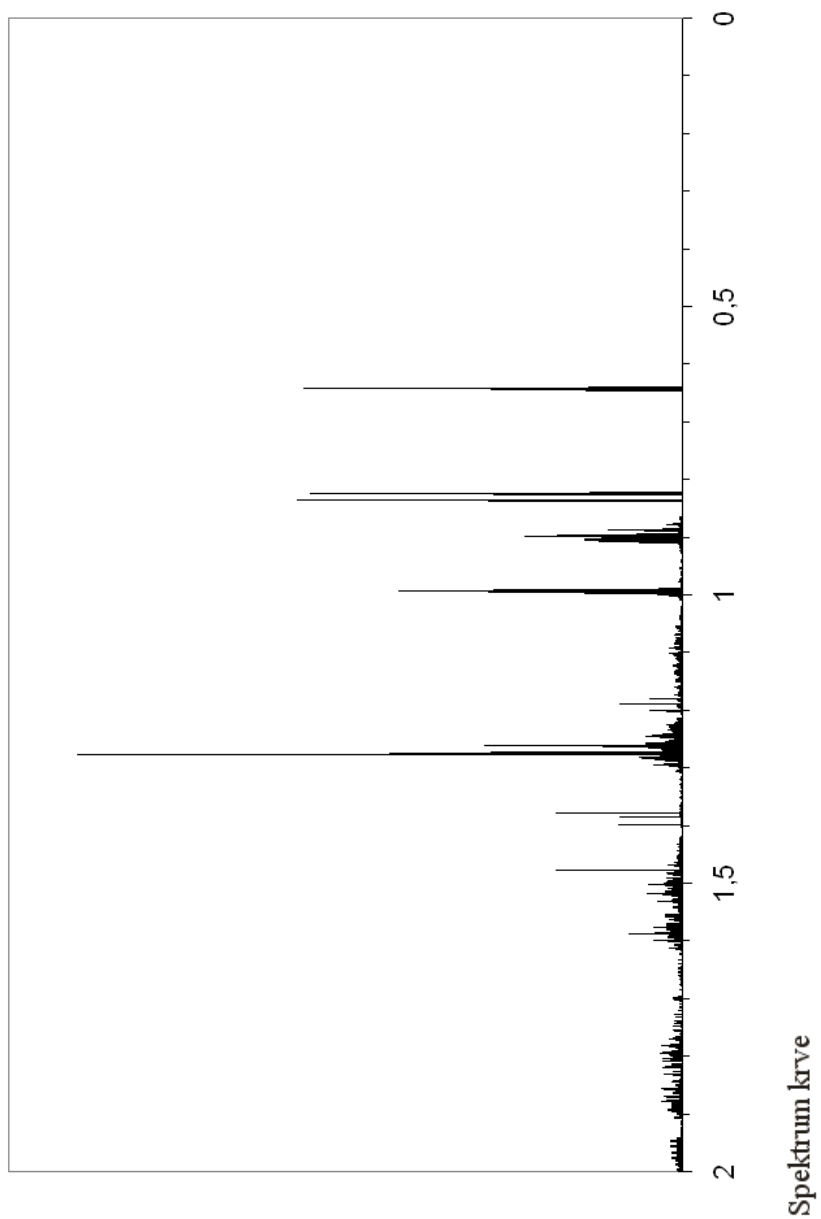
„Mohou krevní plasmu vysušit a potom rozpustit v deuterovaném rozpouštědle, nebo ji do něj přímo vytřepat,“ odvětil přízrak.

„Té látky v krvi určitě není tolik, aby ji mohli určit. Krom toho ji zastíní signály ostatních složek krve.“

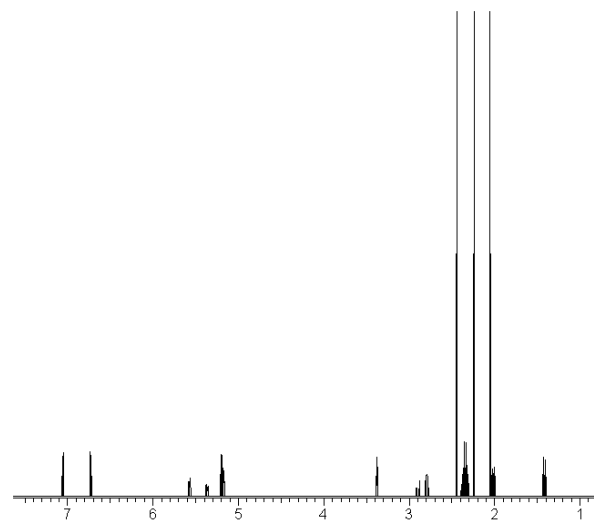
„Co když od tvého spektra odečtu spektrum normální krve, he? Dostanou tě!“

J. se vzmožil jen na záupnění a ke své hrůze zjistil, že jej před bídným usvědčením může spasit jen naděje, že lékaři nebudou mít náladu tuto analýzu provádět... J. pomalu usínal v nemocniční cele a pod víčky se mu objevovalo spektrum jeho krve a spektra rozličných drog.

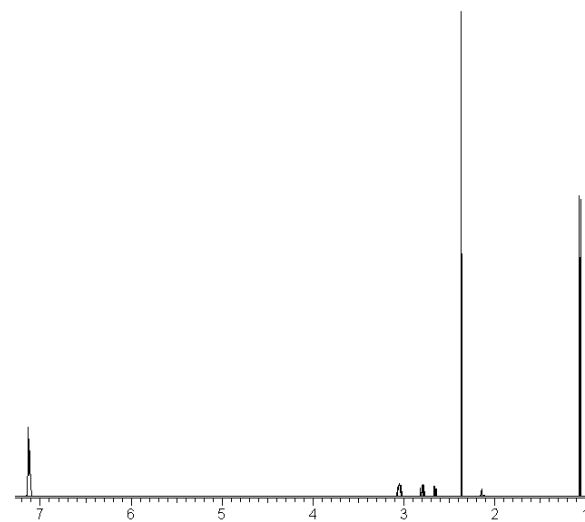
Na prvních dvou obrázcích vidíte spektrum krve tak, jak si ho představoval J.



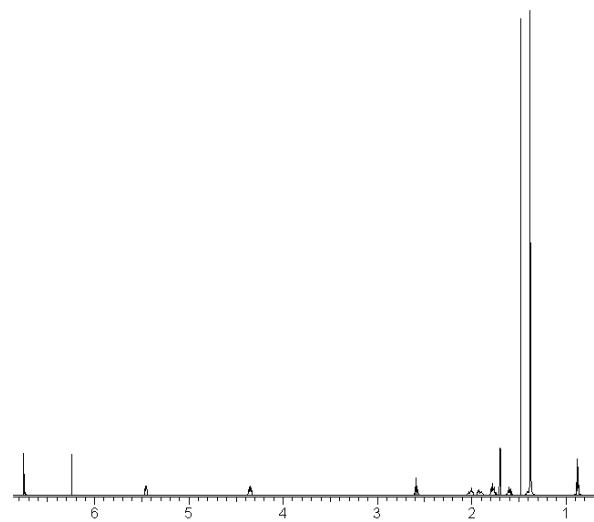
Na dalších obrázcích jsou ^1H -NMR spektra šesti látek, které se J. vybavily.



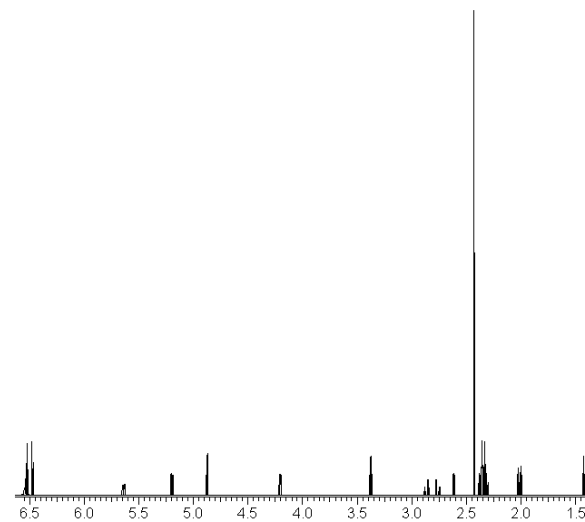
Spektrum 1



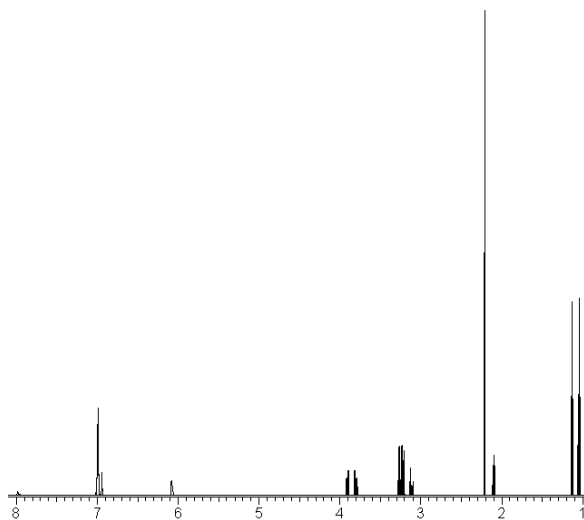
Spektrum 3



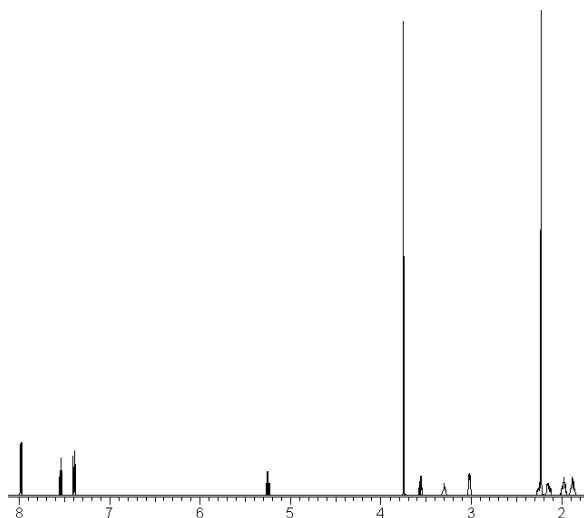
Spektrum 2



Spektrum 4



Spektrum 5



Spektrum 6

10. Zjistěte, kterým látkám tato spektra přísluší. Jak bylo řečeno, může se jednat o heroin, kokain, LSD, morfin, pervitin či tetrahydrokanabinol.
11. Ve spektru pervitinu přiřaďte signály jednotlivým vodíkům. Své přiřazení zdůvodněte.
12. Podpoříte J. v jeho paranoie? Poznáte, jakou z drog (kromě alkoholu) si J. toho večera užíval? Zdůvodněte jednak na základě spektra krve, jednak na základě vnějších faktů, uvedených v příběhu.

NMR spektrum byla věnována série 4 loňského ročníku, kterou můžete nalézt na www.strankach KSICHTu.

Úloha č. 5: Aristotelovy živly: Země

(11 bodů)

autor: Richard Chudoba, Jan Kotek, Zbyněk Rohlík

Lanthanoidy – jinak těž vzácné zeminy – nejsou na Zemi až tak málo rozšířené, jak by se mohlo podle jejich jména zdát. Nejvzácnější z nich, thulium (Tm), je dokonce běžnější než prvky jako rtuť či selen. První z nich byly objeveny v píscích, které byly používány jako zátěž prázdných zámořských lodí vracejících se od břehů Brazílie a Cejlonu. Tyto písky měly (v porovnání s klasickým křemenným pískem) podstatně vyšší hustotu, což zaujalo Carla Auera, který se pustil do jejich analýzy a zjistil v nich vysoký podíl zrn jistého minerálu (CePO_4). Kromě ceru z něj izoloval i jeden z aktinoidů a zbohatl na využití jejich sloučenin jako přísad do svítících punčošek plynových lamp. Tím se bezcenný písek, vysypávaný v evropských přístavech do moře, stal přes noc žádanou a cennou průmyslovou surovinou.

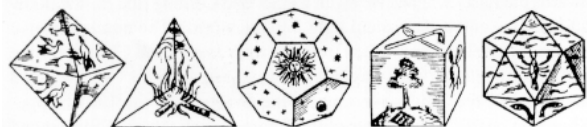
1. Jak se jmenuje minerál, podle kterého se lanthanoidonosné písky označují?
2. Který prvek (kromě ceru) našel využití jako přísada do punčošek pouličních plynových lamp?
3. Jaké jiné minerály lanthanoidů znáte? Uveďte alespoň dva i s jejich idealizovaným chemickým vzorcem.
4. Lanthanoidy lze separovat od většiny ostatních iontů díky faktu, že tvoří nerozpustné soli s jedním z halogenidů a s jedním běžným organickým aniontem. O jaké nerozpustné soli se jedná?
5. Těžší z lanthanoidů tvoří stabilnější komplexy s polydentátními O,N-donorovými ligandy než jejich lehčí kolegové (srovnej $\log K$ komplexů H_4edta s lanthanem (15,36) a s luteciem (19,74)). Vysvětlete.
6. Podobnost chemického chování jednotlivých lanthanoidů významně ovlivnila i jejich objevování. Velice často byly za nový prvek vydávány směsi dvou

(nebo i více) lanthanoidů. Z těchto se podařilo až dalším badatelům oddělit a izolovat jednotlivé čisté složky. Stejný osud potkal i tzv. didym (didymos = dvojčata, „prvek“ byl nazván podle extrémní chemické podobnosti s lanthanem, spolu se kterým se vždy vyskytoval a spolu se kterým byl objeven). Didym byl roku 1933 rozštěpen na dva lanthanoidy jedním z profesorů University Karlovy. Uveďte jméno tohoto badatele. Na které dva lanthanoidy rozdělil původní didym?

7. Jeden z lanthanoidů je významně používán v odměrné analýze. Který? Jak se jmenuje metoda, jež ho využívá? Stručně popište její princip.

Platónské těleso

- Kolik hran, stěn, vrcholů a rovin souměrnosti má krychle?
- Proč se s krychlovým koordinačním okolím setkáváme téměř výhradně u f-prvků (vzácně u lanthanoidů, častěji pak u aktinoidů)?
- Jeden z mála krychlových komplexů lanthanoidů je $[\text{La}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}$ ($\text{bipyO}_2 = 2,2'$ -bipyridyl- N,N' -dioxid, ligand se koordinuje bidentátně pomocí atomů kyslíku). V kolika možných geometrických izomerech se může daný komplex vyskytovat?
- Který prvek krystaluje s primitivní krychlovou buňkou?
- Nejčastějšími tvary koordinačního polyedru pro koordinační číslo 8 v komplexech lanthanoidů jsou čtvercové antiprisma a dodekaedr. Výše zmíněná krychle však není příliš zastoupena. Proč?
- Kolik hran, stěn, vrcholů a rovin souměrnosti má čtvercové antiprisma?
- Pro náročné: Jak se liší objem krychle od objemu čtvercového antiprismatu? Uvažujte, že délka hrany podstavy antiprismatu a jeho výška je stejná jako délka hrany krychle. Výsledek vyjádřete v procentech.
- Pro hloubavé: Starověkým Řekům bylo známo právě 5 platónských těles (pravidelných konvexních n-stěnů). Kolik však takových těles může teoreticky existovat? Svě tvrzení dokažte!



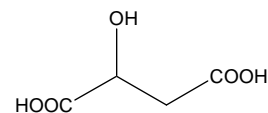
Autorské řešení úloh 3. série

Úloha č. 1: Křížovka

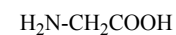
(10 bodů)

autor: Pavla Spáčilová

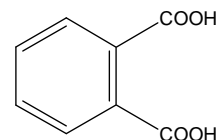
1	J	A	B	L	E	Č	N	Á												
2			G	L	Y	C	I	N												
3					F	T	A	L	O	V	Á									
4	P	Y	R	O	H	R	O	Z	N	O	V	Á								
5				S	K	O	Ř	I	C	O	V	Á								
6				M	A	N	D	L	O	V	Á									
7					P	E	L	A	R	G	O	N	O	V	Á					
8						P	I	K	R	O	V	Á								
9							O	C	T	O	V	Á								
10					K	Y	A	N	U	R	O	V	Á							
11						Š	Ť	A	V	E	L	O	V	Á						
12								M	R	A	V	E	N	Č	Í					



kys. 2-hydroxybutandiová



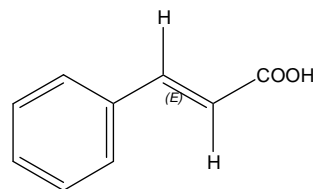
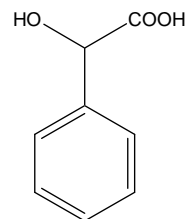
kys. 2-aminoethanová



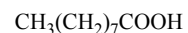
kys. benzen-1,2-dikarboxylová



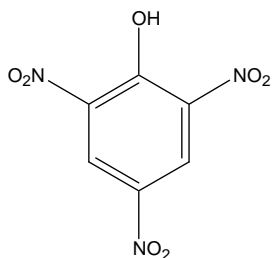
kys. 2-oxopropanová

kys. *E*-3-fenylprop-2-enová

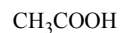
kys. 2-fenyl-2-hydroxyethanová



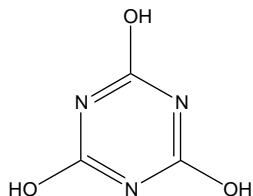
kys. nonanová



2,4,6-trinitrofenol



kys. ethanová



1,3,5-triazin-2,4,6-triol



kys. ethandiová



kys. methanová

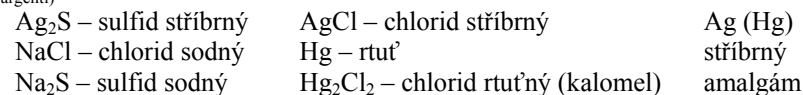
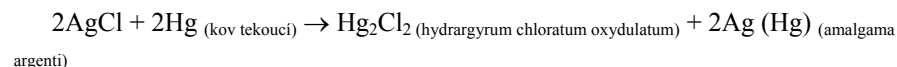
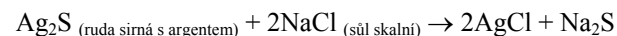
Triviální název 0,25 b., systematický název 0,25 b., vzorec 0,25 b. Tajenka 1b.
Celkem max. 10 b.

Úloha č. 2: Bolivijské Argentum**(6 bodů)**

autor: Karel Berka

Zde já, Karel Berka, podávám zprávu o Argentu jakémsi.

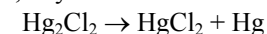
1. Z rovnic lze usuzovati na následující:

*Celkem 2 b*

2. Vezmeme-li v úvahu, že bylo vyrobeno 10 000 t Ag, pak $n_{(\text{Ag})} = m_{(\text{Ag})} / M_{(\text{Ag})}$ tedy $10^{10} / 107,868 = 9,27 \cdot 10^7$ molů Ag. U poslední reakce vidíme, že je potřeba 1 mol Hg na 1 mol Ag. Přeneseno zpět k našim číslíčkům je to $9,27 \cdot 10^7$ molů Hg. Odtud snadno spočteme spotřebu rtuti $m_{(\text{Hg})} = n_{(\text{Hg})} \cdot M_{(\text{Hg})} = 9,27 \cdot 10^7 \cdot 200,59 = 18\,596$ t Hg. Tolik rtuti je třeba k zisku 10 000 t Ag, tj. dařilo se recyklovat zhruba 8 600 t Hg.

První krok recyklace je vlastně už samo rozdělení amalgámu kupelací na rtuť a stříbro. Ten sám by ale nestačil, protože velké množství rtuti padne na tvorbu kalomelu. Z kalomelu lze dostat rtuť dvěma disproportionačními cestami:

- buď sublimací kalomelu, kdy vzniká chlorid rtuťnatý (sublimát) a rtuť



- nebo disproportionací s pomocí S^{2-} , OH^- , CN^- , NH_3 , acetylacetonu a jiných, kdy místo sublimátu vznikají složitější produkty, např. při použití amoniaku (azanu):



Zajímavý je z tohoto hlediska onen amoniak, který zřejmě vznikal hydrolyzou močoviny. Hlavně ale ruda dozajista obsahovala i žilky a žíly čistého stříbra, takže recyklace možná nebyla nutná. *Celkem 1,5 b*

3. Muly a obsluha nemohli vydržet příliš mnoho (a také nevydrželi), posuďte sami:

Již atomární rtuť je zdrojem otrav, zvláště při inhalační expozici parami. Dobře se vstřebává i kůží. Takže pokud se v ní nevolníci a muly čvachtali, tak jim moc dobře nebylo. Je zvláštní, že spolknutí rtuti tak závažné není, neboť se v zažívacím traktu příliš nevstřebává. Lokálně soli rtuti leptají a dráždí.

Rozpuštěné sloučeniny rtuti jsou prudce jedovaté. Jsou nefrotoxické (ledviny) a neurotoxické (nervy). Akutními projevy jsou pálení v ústech, slinění, bolesti břicha, krvavé průjmy. Postupně zduří slinné žlázy a začne zánět ústní sliznice.

Při chronickém působení a kumulaci rumělky (Hg_2S) ji organismus postupně přeměňuje na podstatně toxičtější mňamky, zvláště organokovového rázu.

Chronická expozice rtuti a jejích sloučenin je doprovázena tvorbou šedého lemu kolem zubních krčků a zuby vypadávají a vypadávají. No nic, nechal jsem se unést. Další příznaky jsou poškození ledvin, omezení močení, uremie, smrt (nelze-li ledviny nahradit).

Kromě ledvin je napadena i nervová soustava. K jejímu poškození dochází zdánlivě bez viditelných příčin a až po určité době. Nejprve je zasažena mozková kůra, zhoršuje se schopnost soustředění, roste zapomnětlivost (cože jsem to měl napsat? Aha, řešení!), dostává se pocit únavy, slabosti a nemohoucnosti. Pak nastoupí stadium třesu končetin, někdy i očních víček, rtů a jazyka. Typicky se otrava projevuje spavostí a ovlivňuje i písmo. Postižený napíše několik slov zřetelně, postupně jsou méně čitelná, až nečitelná. Někdy přistupují i poruchy hmatu, sluchu a rovnováhy. *Celkem 2 b*

4. Tím Královstvím, nad nímž Slunce nezapadalo, bylo Španělsko, neboť se mezi jeho državy počítala nejen Bolívie, ale i Filipíny. Jeho centrem byl Pyrenejský poloostrov a hlavním městem Madrid. *0,5 b*

Úloha č. 3: Ústa

(10 bodů)

autor: Helena Handrková

Lingvistická poznámka: Ve spisovné češtině je trend nahrazovat v přejatých termínech „s“ písmenem „z“ tam, kde se takto čte. V zadání této úlohy jsem se k tomu přiklonila proto, abych zjistila, zda si na to zvyknu také. Nicméně nestalo se tak, a proto se vracím ke starému pravopisu, u kterého už zůstanu. Příznivci „z“ nechť mě omluví.

A) Vnímání chuti

1. Slaná chuť: chloridový anion, kyselá: oxoniový kation (H_3O^+). *2*0,3 b*

Sladká chuť: residuum $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$ neboli vicinální diol. *0,5 b*

Škrob je nerozpustný-látky musí být roztoku, aby mohly podráždit chuťové receptory. *0,3 b*

Lehce slané mohou být i některé další ionty, ale ne TAK slané, jako chlorid. Podobně existuje více látek s nasládlou chutí, uvádí se např. Be^{2+} , ale jedná se spíš o mimiku (OH skupiny hydratačního obalu).

2. Sensorická analýza potravin – např. degustace vín. *0,4 b* (Pověstný kanárek v klínce umístěné v laboratoři, aby pracovníci poznali, zda ve vzduchu nejsou škodliviny, není považován za správnou odpověď.)

3. Spolu s chuťovými pohárky se na vytváření chuťového vjemu podílí čichové buňky na sliznici nosu. V mozku jsou signály z obou typů receptorů vyhodnocovány společně. Sliznice nosu je vlivem virové infekce poněkud oteklá a vylučuje hlen, není proto divu, že se vonné látky nedostanou ke svým receptorům. *0,2 b*

Celkem 2 b.

B) Sliny

1. Současný název enzymu X: slinná amylasa (α -amylasa), dříve ptyalin. *2*0,2b*

2. Hydrolyza (*0,2 b*). Štěpení O-glykosidické ($1 \rightarrow 4$ α -D) vazby (*0,3 b*) v polysacharidech za vzniku oligosacharidů různé velikosti. (*0,2 b*). *Max. 0,7 b*

3. Graf znázorňující pH v ústech jako funkci času je uveden již v zadání úlohy dostupném na Internetu. V reklamě je křivka použita jako trik – působí odborně (na laiky) a měřítko je voleno tak, aby se pokles pH jevil dramatickým až hrozivým. *0,2 b*

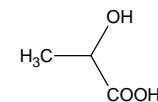
4. Jako pufrý působí především bílkoviny. Jejich postranní skupiny mohou mít charakter slabé kyseliny (Asp, Glu), nebo báze (His, Arg). V úzké oblasti pH kolem 7 pracují jako pufrý, při větších změnách pH dochází k denaturaci proteinu a ztrátě jeho funkce (nejen pufráční). Dále se jako pufrý chovají směsi slabých kyselin (uhličitá, fosforečná, ...) s jejich soli. *0,6 b*

5. Virus HIV je chráněn ochranným obalem – kapsidem, který je v ústech rozštěpen enzymem lysozymem. Salmonella patří mezi gramnegativní bakterie a látky obsažené ve slinách její buněčnou stěnu nenapadají. *2*0,3 b*

Celkem 3 b.

C) Ústní mikroflora

1. Kyselina mléčná. *2*0,3 b*



2. Nejsprávnější by byla odpověď, že vzhledem k přítomnosti různých pufráčních systémů v ústech se jen ze znalosti pH koncentrace kys. mléčné (v ústech) spočítat nedá. Použití běžných vzorců pro pH slabé kyseliny

(v kádince) vede proto k velice nízkým koncentracím. Uvádím nejjednodušší vzorec, který navíc nezohledňuje autoprotolysu vody: $\text{pH} = 0,5 * (\text{pK} - \log c)$, kde c je molární koncentrace kyseliny. Po úpravě dostaneme $(\text{pK} - 2 * \text{pH}) = \log c$ odkud po odlogaritmování získáme hledanou koncentraci. $\text{pK} = -\log K = 3,860$ a $\text{pH} = 5,5$, dostáváme $\log c = -7,140$, tedy $c = 72,4 \text{ nM}$. *0,5 + 0,1 b*

- Slouží k vytvoření vhodného prostředí pro růst bakterie a také jako jejich zásobní látka. V ústech nejsou přítomny enzymy, které by jej štěpily. *0,4 b*
- Doba replikace 1 chromosomu je $t = (10\,000\,000 / 2 * 1000) = 5000\text{s}$, začíná totiž z jednoho bodu a probíhá na obou vláčknech. Za čas $2 * t$ začne další replikace. Za dobu $(n * 2t)$ se 1 jedinec namnoží na $2^{\text{exp}(n)}$ jedinců. $(n * 2t) = 6 \text{ h} = 21\,600 \text{ s}$, tedy $n = 2,16$. Bakterie se stihne tedy rozmnožit na pouhé 4 jedince. *1,0 b*

Velikost bakteriálního genomu se mezi jednotlivými druhy řádově liší, kolísá však kolem milionu, nikoliv miliardy párů basí, jak je uvedeno chybně v zadání. Konkrétně *Streptococcus pneumoniae* má 2 200 000 bp, takže by se za daných podmínek namnožil 1024^* . Odhad času stráveného mezi dvěma děleními byl patrně také dost nadsazený, a tak např., pokud by replikace následovaly ihned po sobě, došlo by ke 1 048 576* zmnožení. Tento příklad měl být pouze ilustrativní.

- Enolasa. Enzym, který bakterie nezbytně potřebuje k životu. Lidská enolasa je rovněž inhibována fluoridem. Toxická dávka je však o několik řádů vyšší než množství, kterému je člověk vystaven při čištění zubů. Otrava prostým vstřebáním fluoridu ze zubní pasty při nadměrném čištění zubů nebyla popsána. *2*0,3 b*

Celkem 3,2 b

D) Zuby, pohroma huby

- Jára (da) Cimrman, hra Švestka. *0,3 b*
- Ocel: + dobře kouše a je odolná, – má vysokou hmotnost a ocelový úsměv nepůsobí příliš vlídně

Hliník: + o poznání lehčí než ocel, docela dobře kouše, – menší odolnost, má vlastní specifickou chuť, uvolňuje toxické ionty hlinité.

Sádra: + výborné estetické vlastnosti, je levná, – malá trvanlivost (v ústech se záhy rozpadá na sádrovou kaši), nevhodná k rozměňování potravy. *3*0,1 b*

- Hydroxyapatit, mění se na (ještě méně rozpustný) fluorapatit. *2*0,3 b*

Celkem 1,2 b

E) Líbání

+ Uvolňování endorfinů (tzv. „hormonů štěstí“) do krve, zapojení jemného svalstva rtů a jazyka, příznivý vliv na imunitní systém (organismus přichází do kontaktu s cizími látkami či patogeny, ovšem v malé koncentraci. Nevyvolají onemocnění, ale působí spíš jako očkování), prokazatelný účinek proti zubnímu kazu (sliny pomáhají udržovat pH neutrální, pak je tu i nepřímý efekt). Příznivě ovlivňuje i oběhový systém... Organismus je obohacen smyslovými vjemy, líbání může také sloužit k přípravě obou jedinců na rozmnožování (začnou se vylučovat pohlavní hormony a projevují se další sekundární změny). Mezi matkou a potomkem je líbání důležité hlavně k posílení citového vztahu a kvůli vlivu na imunitní systém.

– Možnost přenosu nemocí.

Celkem 0,6 b

Za úlohu celkem 10 bodů

Úloha č. 4: Princip palčivé chuti

(18 bodů)

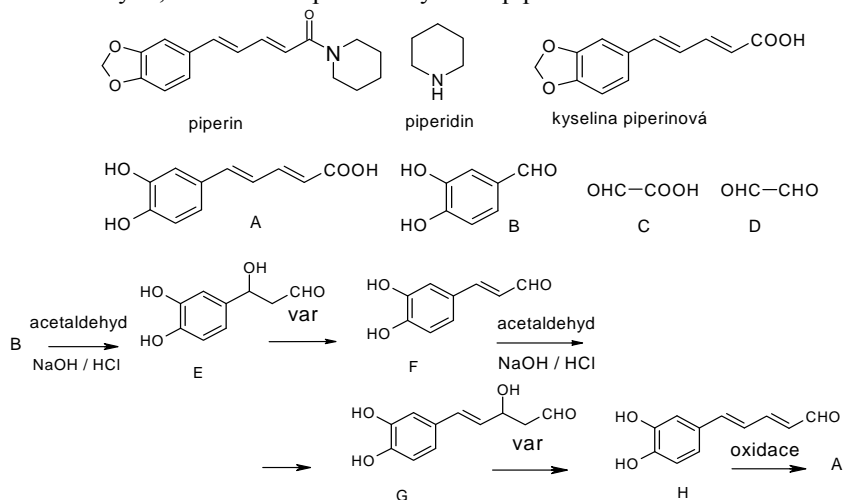
autor: Jiří Kysilka, Pavel Řezanka

- Pepa (pro důvěrné známé piperin) je amidem piperidinu a kyseliny piperinové, alias pepové, na které je hydrolyticky rozkládán. Kyselina piperinová při další hydrolyze uvolňuje formaldehyd, což je způsobeno tím, že dvě sousední hydroxylové skupiny ve struktuře této látky obsahují navázaný formaldehyd ve formě acetalu. Látka A tedy obsahuje sousední volné hydroxylové skupiny, které jsou navázány přímo na aromatickém jádře. Tomu nasvědčuje pozitivní reakce s chloridem železitým, která dokazuje fenolické skupiny. Látka A tedy obsahuje i aromatické jádro.

Ozonolýzou dokazujeme polohu dvojných vazeb. Vznikají nejprve nestálé ozonidy, které se redukcí štěpí na odpovídající aldehydy či ketony. Z uvedených informací vyplývá, že látka C je kyselina 2-oxoethanová a látka D je ethandial. Z informací, uvedených o látce B, jednoznačně vyplývá, že jde o 3,4-dihydroxybenzaldehyd. Na přítomnost aldehydickej skupiny ukazují redukční účinky (pozitivní reakce s Fehlingovým a Tollensovým činidlem), na přítomnost dvou hydroxyskupin v *ortho*-poloze ukazují vlastnosti látky A (látka B je jejím štěpem), tj. odštěpování acetalového formaldehydu, jednak reakce s chloridem železitým.

Popsaná reakce látky B s acetaldehydem v prostředí sodného louhu je vlastně dvojnásobnou aldolovou kondenzací látky B a s acetaldehydem. Vzniká tak nenasyčený konjugovaný aldehyd H, který oxidací přechází na kyselinu – látku A.

Při její kyselé katalyzované reakci s formaldehydem dochází k acetalizaci formaldehydu, takže vzniká původní kyselina piperinová.



Za vzorec Pepy (piperinu) 1 bod, za vzorec piperidinu a látek C, D 0,2 bodu, za zbylé látky 0,4 bodu, celkem tedy max. 4,4 bodu.

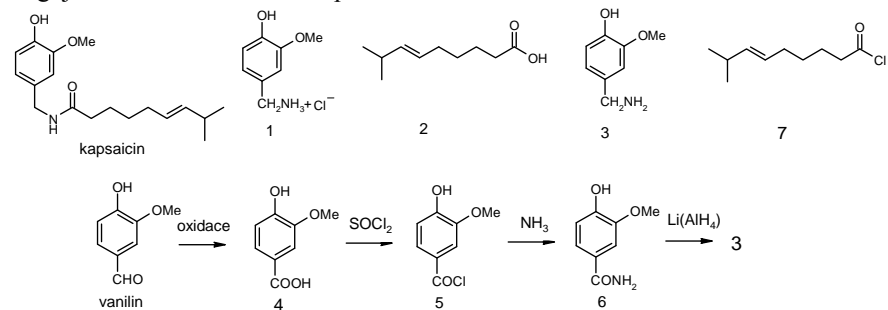
2. Ozonolýza se v ideálním případě používá pro zjištění polohy izolovaných dvojných vazeb. V případě konjugovaného systému neprobíhá tak ideálně a vzniká celá řada produktů, které bychom bez uvažování konjugace dvojných vazeb nezískali. Benzenové jádro je díky své aromaticitě vůči ozonolýze znatelně odolnější, než zbytek molekuly, avšak i ono se bude pod vlivem ozonu jistě z části štěpit na menší fragmenty.

Za vysvětlení, zmiňující nejednoznačnost ozonolýzy na konjugovaném systému dvojných vazeb a aromatickém jádře maximálně 1,8 bodu, za ostatní rozumná vysvětlení podle úvahy méně.

3. Kepa (vlastním jménem kapsaicin) je amidem kyseliny (*E*)-8-methyl-6-nonenové (látka 2) a 4-hydroxy-3-methoxy-1-aminomethylbenzenu (látka 3). Vzhledem k tomu, že hydrolyza probíhala v prostředí chlorovodíku, neuvolnil se volný amin, ale jeho hydrochlorid (látka 1). Ten samozřejmě po neutralizaci hydroxidem sodným dává volný amin (látka 3). Jeho strukturu můžeme zjistit pomocí reakcí vanilinu. Oxidací vanilinu přechází aldehydová skupina na karboxylovou, která po reakci s thionylchloridem přechází ve svůj chlorid, na který stačí zapůsobit amoniakem, abychom získali amid. Amid je potom redukován silným redukčním činidlem (lithium-aluminium hydrid) na amin

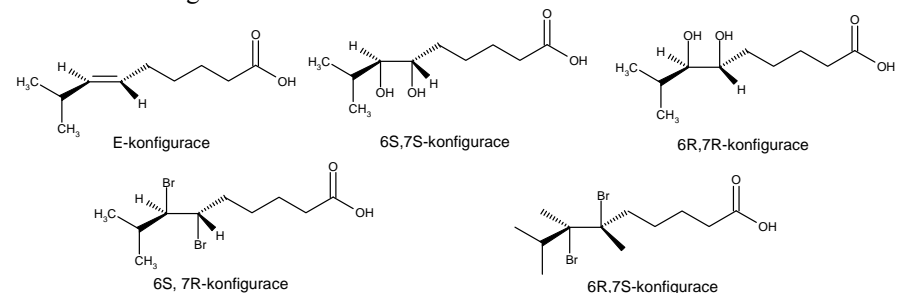
(látka 3). Reakce látky 2 s vodíkem, manganistanem i bromem dokazují dvojnou vazbu, přičemž vzniklé produkty zároveň dokazují její polohu.

K tomu, abychom z látky 3 a látky 2 (tedy z kyseliny a aminu, vzniklých hydrolyzou) získali zpět kapsaicin, je nejprve třeba kyselinu převést na její chlorid (látka 7), což provádíme opět za pomoci thionylchloridu. Chlorid kyseliny potom reaguje s aminem za vzniku kapsaicinu.



Za vzorec Kepy (kapsaicinu) 1 bod, za vzorce zbylých látek 0,4 bodu, celkem tedy max. 3,8 bodu.

4. Konfigurace produktů při reakci látky 2 s manganistanem a s bromem jednoznačně určuje konfiguraci původní kyseliny (látka 2), která je *E*-izomerem. Konfigurace *E* vyplývá z konfigurací vzniklých produktů. Reakce s manganistanem, podobně jako reakce s oxidem osmičelým, je *cis*-adice, což znamená, že obě hydroxyskupiny jsou umístěny na stejnou stranu dvojně vazby. Je to způsobeno tím, že během reakce vzniká cyklický meziprodukt. Ostatní adice většinou probíhají *trans*-mechanismem, protože umístění adovaných atomů na opačné strany dvojně vazby je výhodnější. Proto při reakci s bromem vznikly produkty konfigurované odlišně než při reakci s manganistanem.



Za určení *E* konfigurace 1 bod, za naznačení mechanismu adicí po 0,5 bodu, za každý ze vzorců, z nějž je patrné prostorové rozložení 0,25 bodu, celkem tedy max. 3 body.

5. Jelikož piperidin nemá ostrou chuť a jelikož látky I, II a III ostré jsou, je vyloučeno, aby ostrá chuť závisela na piperidinovém systému. Za palčivost nebude odpovědná ani methyldiooxidová skupina, neboť kyselina piperinová ani látka VI palčivé nejsou. Vzhledem k nepalčivosti látek 1 a 3 je též nepravděpodobné, že by palčivou chuť zapříčiňovala fenolická skupina, methoxylová skupina či jejich kombinace. Vzhledem k tomu, že látky II a III (a ostatně i kapsaicin) jsou palčivé, naopak nebude za palčivost odpovědný konjugovaný systém dvojných vazeb, vycházející z jádra. Vzhledem k nepalčivosti látky V nestačí k vyvolání palčivosti pouhá přítomnost amidové skupiny a vzhledem k nepalčivosti látky VI je vidět, že k vyvolání palčivosti nestačí ani pouhá společná přítomnost amidové skupiny a aromatického jádra. Ze všech pozorování vyplývá, že za palčivou chuť je odpovědný systém, obsahující **amidickou skupinu, vázanou čtyřmi uhlíkovými atomy na benzenové jádro, případně na jiný nenasyčený systém.**

Za naprosto správné vysvětlení, kterému nic nechybělo, 5 bodů, ostatní odpovědi bodově odstupňovány podle toho, jak hodně se přiblížily skutečnosti.

Úloha č. 5: Aristotelovy živly: Vzduch

(20 bodů)

autor: Richard Chudoba, Zbyněk Rohlík

Dejme látce tvar!

Z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice (1) určíme tlak syté páry při teplotě 30 °C a 17 °C. Pro zadané číselné hodnoty vychází $p'_{30} = 4253$ Pa a $p'_{17} = 1944$ Pa.

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

Relativní vlhkost ϕ vyjadřuje, z jaké části je vzduch vodní parou nasycen. Skutečný tlak vodní páry p přes den proto spočteme jako

$$p = \phi p'_{30} \quad (2)$$

Při 40% vlhkosti bude tlak vodní páry přes den 1701 Pa, což je méně než 1944 Pa. Po ochlazení tak nebude tlak vodní páry dosahovat tlaku syté páry p'_{17} , a ke kondenzaci proto nedojde – žádná rosa nespadne.

Při 80% vlhkosti bude tlak vodní páry přes den 3402 Pa, což po ochlazení znamená překročení tlaku syté páry $p'_{17} = 1944$ Pa. „Přebytečná“ pára se vysráží jako rosa. Nyní spočítáme, kolik jí spadne.

Označme n_D počet molů vodní páry přes den a n_N počet molů vodní páry v noci. Počet molů zkondenzované vody označme n_V a celkový počet molů částic (nejen vody) n . p_D značí parciální tlak vodní páry přes den, p_N v noci.

$$p_D = \phi p'_{30} = 3402 \text{ Pa}$$

$$p_N = p'_{17} = 1944 \text{ Pa}$$

Nejlépe je si představit 1 m³ vzduchu jako krychli o hraně 1 m neprodyšně obalenou igelitem. Protože se jedná o uzavřenou soustavu, kde neprobíhá chemická reakce, tak se celkový počet částic nemění. A nemění se ani celkový počet molů vody (3).

$$n_D = n_N + n_V \quad (3)$$

Pro vzduch platí stavová rovnice ideálního plynu (4).

$$pV = nRT_D \quad (4)$$

$p = 101\,325$ Pa představuje celkový tlak, $V = 1$ m³ objem a $T_D = 303$ K denní teplotu. Denní teplotu volíme proto, abychom znali objem naší krychle vzduchu. V noci se totiž krychle vzduchu vlivem poklesu teploty a kondenzací vody poněkud zmenší. A my teď nejsme schopni přesně určit o kolik se zmenší.

Ještě запиšme vztahy platící pro parciální tlak vodní páry přes den (5) a v noci (6).

$$(n_D / n) p = p_D \quad (5)$$

$$\frac{n_N}{n - n_V} p = p_N \quad (6)$$

Rovnice (3) – (6) tvoří soustavu čtyř rovnic o čtyřech neznámých. Substituční metodou se snadno dobereme k počtu molů spadlé rosy n_V

$$n_V = \frac{pV}{RT_D} \frac{p_D - p_N}{p - p_N} \quad (7)$$

Nyní již stačí krůček k tomu, abychom počet molů vody převedli na objem v mililitrech.

$$V = \frac{M}{\rho} \frac{pV}{RT_D} \frac{p_D - p_N}{p - p_N} \quad (8)$$

M molární hmotnost vody, ρ hustota vody

$$V = 10,6 \text{ ml} \quad (9)$$

Při 40% vlhkosti žádná rosa nespadne, při 80% vlhkosti spadne z jednoho metru krychlového vzduchu 10,6 ml vody.

Pokud jste zanedbali změnu objemu kondenzací vody dopustili jste se chyby okolo 2 %, což lze tolerovat. Potom, ale nesmíte uvádět výsledek na příliš mnoho desetinných míst – nedává to smysl. Pokud jste ještě navíc zanedbali změnu objemu teplotní roztažností, dopustili jste se chyby 8 %, což už považují za příliš.

Za výpočty parciálních tlaků páry z (1) 2×0,2 bodu, za vztah (2) 0,2 bodu a za odpovídající číselné hodnoty 2×0,1 bodu, správnou odpověď pro 40% vlhkost 0,8 bodu. Za představu odpovídající uzavřenému systému 0,2 bodu, za rovnice (3) a (4) po 0,3 bodu, za rovnice (5) a (6) po 0,2 bodu, za rovnici (7) 1,2 bodu, za rovnici (8) 0,5 bodu. Za přesný výsledek nebo výsledek s chybou do 2 %, ale na odpovídající počet platných číslic 1 bod. Za výsledek s chybou do 2 % 0,5 bodu. Za tuto část celkem 5,5 bodu.

Ptejme se na účel!



0,2 bodu

2. Pro změnu reakční Gibbsovy energie platí vztah (11). Proměnná Q je definována jako součin aktivit jednotlivých látek (reaktantů a produktů) umocněných na svá stechiometrická čísla (12). (Absolutní hodnota stechiometrického čísla odpovídá stechiometrickému koeficientu; pro produkty je stechiometrické číslo kladné, pro reaktanty záporné.)

V rovnováze se reakční Gibbsova energie nemění ($\Delta G_R = 0$). Vztah (11) proto můžeme přepsat na (13). Proměnná Q se nyní nazývá rovnovážnou konstantou a značí se K .

Abychom spočítali hodnotu rovnovážné konstanty reakce (10), stačí určit hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie, která je $\Delta G_R^\circ = -32,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q \quad (11)$$

$$Q = \prod a_i^{v_i} \quad (12)$$

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K \quad (13)$$

$$K = 5,8 \cdot 10^5 \quad (14)$$

Zásadní rozdíl mezi proměnnou Q a konstantou K je ten, že u rovnovážné konstanty K počítáme vždy s rovnovážnými aktivitami, kdežto u proměnné Q s aktivitami obecnými!

0,5 bodu za vztah (13), 0,2 bodu za hodnotu reakční Gibbsovy energie, 0,3 bodu za správný výsledek. Celkem 1 bod.

3. Chování dusíku a vodíku není v nesouladu s vypočtenou hodnotou rovnovážné konstanty, neboť termodynamika nám nic neříká o tom, jakou rychlostí reakce poběží. Pouze nám dává informace, zda je reakce uskutečnitelná. Studium rychlostí a mechanismy chemických reakcí se zabývá chemická kinetika.

0,5 bodu

4. Zahřátí nevede ke zrychlení reakce, neboť při této teplotě reakce již neběží. Se zvyšující se teplotou se totiž zvyšuje i rychlost zpětné reakce a to více než reakce zprava doleva. Číselné zdůvodnění je uvedeno v řešení další otázky. Zvýšení tlaku urychlí reakci, neboť se zvýší počet účinných srážek mezi molekulami. Další možností, jak zrychlit průběh reakce, je použití katalyzátoru. Katalyzátor snižuje aktivační energii, proto je překonání energetické bariéry snazší.

0,2 bodu za třetí způsob, po 0,3 bodu za jednotlivá zdůvodnění. Celkem 1,1 bodu.

5. Zahřátím se změní hodnota standardní reakční Gibbsovy energie. Novou hodnotu spočítáme z definičního vztahu (15) pomocí entalpie a entropie. Protože rozdíl teplot je značný, nelze uvažovat konstantní hodnoty entalpie a entropie, ale musíme je dopočítat (16), (18) pomocí tepelné kapacity, jejíž hodnotu již lze považovat přibližně za konstantní.

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ \quad (15)$$

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta_f H(\text{NH}_3) + \Delta T [2C_{p,m}(\text{NH}_3) - 3C_{p,m}(\text{H}_2) - C_{p,m}(\text{N}_2)] \quad (16)$$

$$\Delta H_R^\circ = -136,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta S_R^\circ = 2S^\circ(\text{NH}_3) - S^\circ(\text{N}_2) - 3S^\circ(\text{H}_2) + \ln(T_2 / T_1) [2C_{p,m}(\text{NH}_3) - 3C_{p,m}(\text{H}_2) - C_{p,m}(\text{N}_2)] \quad (18)$$

$$\Delta S_R^\circ = -264,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (19)$$

$$\Delta G_R^\circ = 200,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (20)$$

Podle vztahu (13) dostaneme

$$K = 6,0 \cdot 10^{-9} \quad (21)$$

Pojem „standardní“ se u veličin jako entalpie, entropie, Gibbsova energie, atd. vždy vztahuje k tlaku (aktivitě). Teplota může být libovolná a pořád se bude jednat o standardní hodnoty. Proto se u hodnot standardních veličin uvádí, pro kterou teplotu platí.

Zvýšení tlaku nemá vliv na hodnotu rovnovážné konstanty. Má však vliv na rovnovážné složení směsi. Použití katalyzátoru rovněž neovlivňuje hodnotu rovnovážné konstanty.

0,2 bodu za definici Gibbsovy energie (15), po 0,4 bodu za výpočet entalpie a entropie, 0,2 bodu za výpočet Gibbsovy energie, 0,3 bodu za hodnotu rovnovážné konstanty. Za určení rovnovážné konstanty za jiného tlaku a při použití katalyzátoru po 0,3 bodu. Celkem 2,1 bodu.

6. Rovnovážná konstanta K je definována jako součin rovnovážných aktivit reaktantů a produktů umocněných na svá stechiometrická čísla (22). (Srovnej s proměnnou Q (12).) Aktivita plynu je definována jako poměr fugacity ku standardnímu tlaku $p^\circ = 101\,325$ Pa, či v prvním přiblížení jako poměr tlaku plynu ku standardnímu tlaku (23). Tlak plynu je známý z molárního zlomku x_i a celkového tlaku p (24).

$$K = \prod a_i^{v_i} \quad (22)$$

$$a_i = f_i / p^\circ \approx p_i / p^\circ \quad (23)$$

$$p_i = x_i p \quad (24)$$

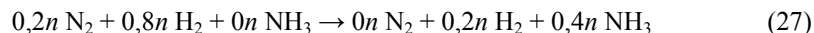
Z rovnic (22) – (24) získáme obecný vztah

$$K = \prod \left(\frac{x_i^0 p}{p^0} \right)^{v_i} \quad (25)$$

Po dosazení do (16) a jednoduché algebraické úrovně (vytknutí p a p°) získáme

$$K = [x(\text{NH}_3)]^2 [x(\text{H}_2)]^{-3} [x(\text{N}_2)]^{-1} (p / p^\circ)^{-2} \quad (26)$$

Na základě velikosti rovnovážné konstanty lze očekávat, že reakce proběhne téměř úplně (27). Označme počet molekul plynu na počátku n .



Určíme molární zlomek vodíku a amoniaku po ustanovení rovnováhy (28). Získané hodnoty jsou velmi přesné, neboť lze očekávat, že molární zlomek dusíku bude řádově menší.

$$x(\text{H}_2) = 0,2 / (0,2 + 0,4) = 1/3$$

$$x(\text{NH}_3) = 0,4 / (0,2 + 0,4) = 2/3 \quad (28)$$

Molární zlomky a hodnoty rovnovážné konstanty (14) dosadíme do (26) a vypočteme molární zlomek dusíku.

$$x(\text{N}_2) = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ (při } 101325 \text{ Pa)}$$

$$x(\text{N}_2) = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ (při } 1 \text{ MPa)} \quad (29)$$

Odpověď vystihuje níže uvedená tabulka.

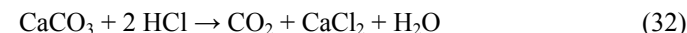
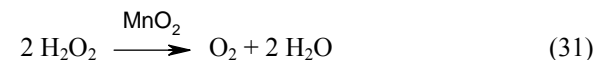
p [Pa]	$x(\text{N}_2)$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{NH}_3)$
1,01.10⁵	$2,07 \cdot 10^{-5}$	0,333	0,667
1,00.10⁶	$2,12 \cdot 10^{-7}$	0,333	0,667

0,6 bodu za vyjádření rovnovážné konstanty (26), 0,6 bodu za aproximaci úplné reakce, po 0,1 bodu za hodnotu molárního zlomku vodíku a amoniaku a $2 \times 0,1$ bodu za hodnoty molárního zlomku dusíku. Celkem 1,6 bodu.

Za tuto část celkem 6,5 bodu.

Omlouváme se, že v tištěné verzi vypadla znaménka minus u hodnot termochemických veličin. Internetová verze tuto chybu neobsahuje.

Hle činná příčina!



Za rovnice přípravy každého plynu po 0,2 bodu. Celkem 0,6 bodu.

2. Pomocí stavové rovnice ideálního plynu a definičního vztahu pro molární hmotnost spočteme molární hmotnost molekuly dusíku. Vycházíme přitom z dat experimentu s čistým dusíkem.

$$M(\text{N}_2) = mRT / (pV) \quad (33)$$

$$M(\text{N}_2) = 28,014 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (34)$$

Druhý experiment popíšeme rovnicemi (35) – (37). Přepočítáme molární zlomek dusíku a argonu ve „vzduchu“ po odstranění všech ostatních plynů (35). Počet molů (36) pak plyne přímo ze stavové rovnice ideálního plynu. Rovnicí (37) popíše hmotnost soustavy.

$$x(\text{N}_2) = 0,7566 / (0,7566 + 0,0087) = 0,9886$$

$$x(\text{Ar}) = 0,0087 / (0,7566 + 0,0087) = 0,0114 \quad (35)$$

$$n(\text{N}_2) = x(\text{N}_2) pV / RT = 4,041 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = x(\text{Ar}) pV / RT = 4,6470 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (36)$$

$$n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + n(\text{Ar})M(\text{Ar}) = m \quad (37)$$

Dosazením rovnic (36) a výsledku (34) do (37) získáme molární hmotnost molekuly argonu

$$M(\text{Ar}) = 40,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (38)$$

Molární hmotnost molekuly argonu je $40,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

0,2 bodu za vztah (33), 0,2 bodu za molární hmotnost dusíku, 0,3 bodu za molární zlomky plynů, 0,2 bodu za množství plynů, 0,2 bodu za rovnici (37), 0,4 bodu za výsledek na čtyři platné číslice, jinak 0,2 bodu. Celkem 1,5 bodu.

3. Vhodným experimentem je měření molární tepelné kapacity za konstantního objemu (C_V) nebo tlaku (C_p). Pro monoatomické molekuly ideálního chování platí $C_V = 3/2R$ a $C_p = 5/2R$.

0,4 bodu za návrh experimentu, 0,2 bodu za předpovězení jeho výsledku. Celkem 0,6 bodu.



Za každou rovnici po 0,3 bodu. Celkem 1,2 bodu.

5. Název argon pochází z řeckého slova αργος – líný, nečinný. *0,3 bodu*

6. Sir Ramsay ještě objevil helium (ἥλιος – Slunce), neon (νεοζ – nový), krypton (κρυπτος – ukrytý) a xenon (ξενος – cizí). Důvod, proč vybral taková slova, je nasnadě.

Spektrální čáry helia byly poprvé pozorovány v chromosféře Slunce. Protože nepatřily žádnému známému prvku, usoudilo se, že patří prvku novému. Ale až Sir Ramsay jej objevil na Zemi a isoloval. Proto může být přisouzení objevu helia Ramsayemu sporné.

Za uvedení alespoň tří prvků $3 \times 0,1$ bodu. Celkem 0,3 bodu.

Za tuto část celkem 4,5 bodu.

Platónské těleso

1. Pravidelný oktaedr má 6 vrcholů, 12 hran, 8 stěn a 1 střed souměrnosti. Všechny vrcholy jsou ekvivalentní!

Za počet vrcholů, hran a stěn po 0,05 bodu, za počet středů souměrnosti 0,1 bodu, za počet typů vrcholů 0,35 bodu. Celkem 0,6 bodu.

2. Vznikne kuboooktaedr. *0,5 bodu*

3. Věta platí. *0,5 bodu*

4. Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Co^{III} atd., neuvažujeme-li Jahnův-Tellerův jev.

V zadání byly jasně požadovány *trojmocné* kationty *přechodných* kovů. Mnoho z vás uvádělo kationty jiného mocenství či nepřechodných kovů.

$3 \times 0,3$ bodu

5. Oktaedrická dutina je větší, (0,225 versus 0,414). Doporučuji k nahlédnutí kapitolku o spinelech v Chemii prvků I (hledejte pod hliníkem).

Postup 0,8 bodu, číselná hodnota 0,2 bodu

Za tuto část celkem 3,5 bodu.