



Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou

Ročník 2 (2003/2004)

Série 4 – řešení



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

Vážení a milí!

Tak se nám sešel rok s rokem a Vy právě držíte v rukou řešení poslední série KSICHTu v tomto ročníku.

Od 31. května do 4. června se na VŠCHT v Praze uskutečnilo historicky druhé soustředění KSICHTu. Podle mne se nám vyvedlo a doufám, že všichni zúčastnění si to myslí také! Rád bych proto poděkoval Vysoké škole chemicko-technologické za poskytnutí prostor pro konání soustředění a veškerou péči, Přírodovědecké fakultě UK za to, že jsme díky ní mohli účastníkům předat dárky a těm nejlepším řešitelům i hodnotné knižní odměny. V neposlední řadě si poděkování zaslouží i Mensa ČR, která na ceny také přispěla. Pokud jste zvědaví na fotky ze soustředění, určitě je zanedlouho najdete na našich internetových stránkách.

Rádi bychom Vám, řešitelům, poděkovali za snahu, píli a oddanost KSICHTu. Věřím, že se v příštím roce opět nad úlohami s chemickou tematikou setkáme. A pokud máte právě po maturitě, nemusí Vám být po KSICHTu smutno. S nadšením Vás přijmeme mezi autory a organizátory. Neváhejte a dejte nám vědět! Uplatnit se může každý, neboť pracovní náplní organizátora KSICHTu není jen chemie, ale i mnoho dalších zajímavých věcí.

Pavel Řezanka

Autorské řešení úloh 4. série

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. Odpovědi na otázku 1. jsou v tabulkách 1 a 2.
2. Sehnal jsem lučavku královskou, ty moje zlato! 0,3 b
3. Sloučeniny v jednotlivých tabulkách jsou seřazeny podle abecedy, jen ne klasicky, nýbrž retrográdně. 0,3 b



Sehnal jsem lučavku královskou, Ty moje zlato!

Tabulka 1. Sloučeniny, u nichž stačilo určit systematický název, po 0,1 b

1 voda	8 stiban	15 stanán	21 tetrafluoroboritan
2 jodid	9 dichlor-disulfan	16 oktafluoro-rhenan	22 dusitan
3 arsenid	10 alan	17 hydrogen-selenan	23 hexakynoželezitan
4 nitrid	11 galan	18 fluoroselenan	24 dikyan
5 oxid	12 hexaoxo-xenoničelan	19 arsan	25 ozón
6 azid	13 selan	20 isothiokyanatan	26 tetraethylolovo
7 amoniak	14 tellan		

Tabulka 2. Sloučeniny, u nichž se musely použít triviálními názvy

27 soda	0,2 b	35 cisplatin	0,3 b	43 dahlit	0,3 b
28 rumělka	0,2 b	36 bismutin	0,2 b	44 diatomit	0,3 b
29 salmiak	0,2 b	37 natron	0,3 b	45 galenit	0,2 b
30 arsenik	0,2 b	38 realgar	0,2 b	46 antimonit	0,2 b
31 kalomel	0,2 b	39 salnitř	0,3 b	47 laurit	0,3 b
32 rutil	0,2 b	40 l�apis	0,3 b	48 pyrit	0,2 b
33 nosean	0,3 b	41 haradait	0,3 b	49 klejt	0,3 b
34 hypermangan	0,2 b	42 scheelit	0,2 b	50 borax	0,2 b

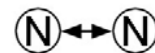
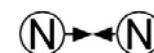
Úloha  . 2: Degrees of Freedom**(5 bod )**

autor: Richard Chudoba, Jiři Kysilka

1. Soustava má 6 stupně volnosti (tři polohov  souřadnice pro kařd  ze dvou atomů). 0,2 bodu
2. Molekula dusiku m  5 stupně volnosti. Jsou to souřadnice v prostoru (x, y, z) a dva úhly natočení ( ,  ).

0,2 bodu za počet stupně volnosti, 0,1 bodu za souřadnice a kařd   hel. Celkem 0,5 bodu.

3. Molekula dusiku m  jeden vibra nı mod (obr. 1). Pozn.: N kteřı řešitel  uváděli dva vibra nı mody. Druh m podle nich byl mod zn zorn n  na obrázku 2. Nejedná se ale o jin  vibra nı mod, n brř o zn zorn nı druh  půlperiody toho samého modu. Atomy dusiku se přece od sebe nemohou vzdalovat nekone n  dlouho.

Obr. 1. Vibra nı mod N₂Obr. 2. Jin  zn zorn nı vibra nıho modu N₂

0,2 bodu za počet mod , 0,2 bodu za nakreslenı modu. Celkem 0,4 bodu.

4. H-C≡N, molekula je line rnı. Hybridizujı se sigma vazby a voln  elektronov  páry.

H – Vazby se  castnı jen s orbital, takře hybridizace nenı nutn .

C – Tvořı dvě sigma vazby, proto je v hybridizaci sp.

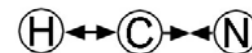
N – Dusık tvořı jednu sigma vazbu a obsahuje jeden elektronov  p r, coř znamen  hybridizaci sp.

Za nakreslenı tvaru molekuly 0,2 bodu, za kařdou (ne)hybridizaci 0,1 bodu. Celkem 0,5 bodu.

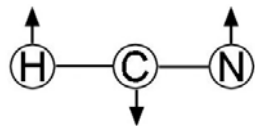
5. Kyanovodık vyv řı 4 vibra nı mody (obr. 3 ař 6).



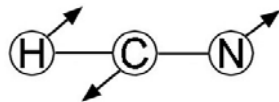
Obr. 3. Symetrick  mod



Obr. 4. Antisymetrick  mod



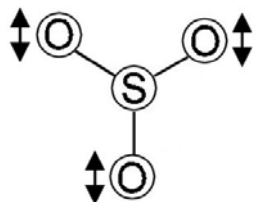
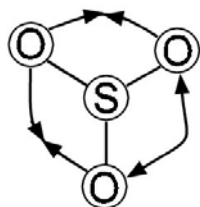
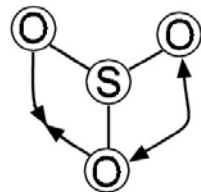
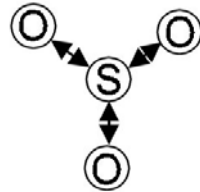
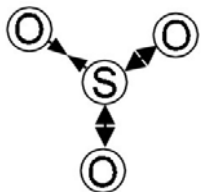
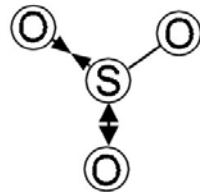
Obr. 5. Deformační mod v rovině xy



Obr. 6. Deformační mod v rovině xz

0,2 bodu za počet modů, po 0,2 bodu za každý nakreslený mod. Celkem 1 bod.

6. Molekula oxidu sírového má 6 vibračních modů (obr. 7 až 12), z čehož dvě dvojice jsou degenerované.

Obr. 7. $\lambda = 167 \text{ cm}^{-1}$ (deštníkový efekt)Obr. 8. $\lambda = 275 \text{ cm}^{-1}$ Obr. 9. $\lambda = 275 \text{ cm}^{-1}$ Obr. 10. $\lambda = 782 \text{ cm}^{-1}$ Obr. 11. $\lambda = 998 \text{ cm}^{-1}$ Obr. 12. $\lambda = 998 \text{ cm}^{-1}$

0,2 bodu za počet modů, po 0,3 bodu za každý „základní mod“, po 0,1 bodu za každý druhý degenerovaný mod. Celkem 1,6 bodu.

7. Je nutné rozlišit mezi lineárními a nelineárními molekulami. Lineární molekuly mají 5 stupňů volnosti (x, y, z; α , β), kdežto nelineární molekuly

mají šest stupňů volnosti (x, y, z; α , β – směr jedné zvolené vazby; γ – otočení kolem této vazby). Lineární molekuly totiž nepotřebují k popisu své polohy v prostoru úhel γ , protože otočením kolem libovolné vazby se jejich orientace v prostoru nemění.

n atomů má $3n$ stupňů volnosti. Lineární molekula jich má 5, proto vibračních modů bude $3n - 5$. Nelineární molekula jich má 6, proto vibračních modů bude $3n - 6$.

Po 0,2 za každý vztah, 0,4 bodu za zdůvodnění. Celkem 0,8 bodu.

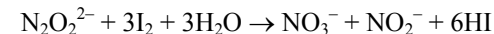
Úloha č. 3: Anorganické praktikum

(6 bodů)

autor: Zbyněk Rohlík

1. Didusnan sodný, $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 1 bod
2. Planární anion $[\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}]^{2-}$, atomy O jsou *trans*, na atomech N jsou volné elektronové páry. 1 bod
3. Kyselina didusná je náchylná k explozivnímu rozkladu. 1 bod
4. Výsledek stanovení plyne z nepatrného rozdílu relativních molekulových hmotností $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (275,74820) a Ag_2CO_3 (275,74520) a též $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (105,99174) a Na_2CO_3 (105,98874). Uhlíčan stříbrný se sráží spolu s didusnanem stříbrným. 2 body

Lze použít jodometrické stanovení podle reakce:



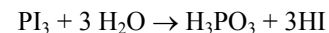
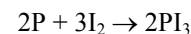
1 bod

Úloha č. 4: Chemikovy neřesti

(15 bodů)

autor: Richard Chudoba, Jiří Kysilka

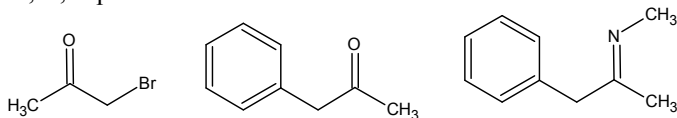
1. Efedrin lze z pervitinu připravit redukcí OH skupiny. Možností je mnoho, obvykle se užívá např. nadbytek jodovodíku, NaBH_4 , LAH ... Vícekrokově je též možná dehydratace kyselinou sírovou či fosforečnou a následná hydrogenace vzniklé dvojné vazby. 1 bod
2. Pervitin bývá znečištěn jodem a červeným fosforem, které se používají pro přípravu jodovodíku *in situ* reakcemi:



Jodovodík je potom oním redukčním činidlem. V prvním kroku vznikne z alkoholu jodid a ten se v redukčním prostředí spontánně nahrazuje vodíkem.

1 bod

3. Látky A, B, C po řadě:



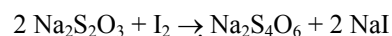
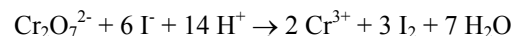
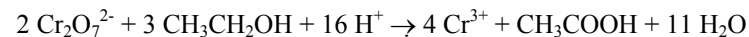
1,5 bodu

4. Důvodů je v tomto případě spousta. Ale v první řadě je třeba zmínit neekonomičnost vícekových syntéz. Každý krok navíc v postupu výrazně snižuje výtěžek. Představíme-li si např., že každá reakce má výtěžek 75% (což v podmínkách amatérské přípravy je více než optimistické), potom máme po čtyřech krocích výtěžek $0,75^4$, což je necelých 32%. A to je velice málo, vzhledem k tomu, jak jsou některé z použitých chemikálií drahé, těžko dostupné a nebezpečné. Navíc je vícezkrová syntéza časově náročná. A práce s žíravým bromem, slzotvorným bromacetonem, karcinogenním benzenem, plynným a zapáchajícím methylaminem a drahým natriumborohydridem taky není pro nějakou větší výrobu rozhodně nejvhodnější. 0,5 bodu

5. V trubičce je na nosiči okyselený roztok dichromanu, který se při průchodu redukující látky (alkohol, menthol, organické zplodiny z tlejících zbytků jídla, kouř z cigaret) redukuje na chromité ionty, které jsou zelené. Zkouška je jen orientační, alkohol vzhledem k popsané nespecifičnosti nedokazuje. Proto je třeba stanovit hladinu alkoholu v krvi. 1 bod

6. I přes mnohé vaše originální návrhy (zajištění vysokého tlaku pro průběh reakce, přítomnost plynných katalyzátorů a podobně) je účelem balónku pouze zajištění kontroly množství vydechnutého vzduchu. 0,5 bodu

7.



2 body

8.

Spotřeba thiosíranu: $0,04 \cdot 0,0187 \cdot 0,9983 = 7,467 \cdot 10^{-4}$ mol

Spotřeba jodu: $7,467 \cdot 10^{-4} / 2 = 3,73364 \cdot 10^{-4}$ mol I_2

Přebytek je tedy $1,245 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

V připraveném roztoku bylo $0,01 \cdot 0,025 \cdot 1,0163 = 2,54075 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Na ethanol $1,296 \cdot 10^{-4} \cdot 3/2 = 1,944 \cdot 10^{-4}$ mol lihu

To odpovídá $8,959 \cdot 10^{-3}$ g lihu, což je 0,01123 ml lihu, neboli $0,01123 \cdot 1000/7 = 1,60$ ‰.

2 body

9. Údaj Widmarkovy metody je mírně vyšší. Widmarkova metoda totiž stanoví veškeré těkavé redukující složky v krvi, tedy také např. acetaldehyd, aceton a podobně. Plynová chromatografie stanoví obsah alkoholu v krvi přesněji.

0,5 bodu

10. Při přiřazování spekter v podstatě stačilo vycházet z počtu ekvivalentních vodíků a přibližných jednoduchých NMR korelací předpokladu a skutečnosti.

Spektrum 1 – heroin

Spektrum 2 – THC

Spektrum 3 – pervitin

Spektrum 4 – morfin

Spektrum 5 – LSD

Spektrum 6 – kokain

3 body

11. Dublet u 1,1 – CH_3 skupina vázaná na CH skupině

Singlet u 2,3 – CH_3 skupina vázaná na dusíku

Multiplety kolem 2,5 a 3,0 – CH skupina a CH_2 skupiny

Signál nad 7,0 – vodíky aromatického jádra

1 bod

12. Náš chemik si dopřál jointa, tj. v jeho krvi kolovalo THC. Objektivně to lze zjistit ze spektra krve a porovnáním s teoretickými spektry čistých látek. Zde je nutno upozornit na jednu poměrně častou chybu. Ve spektru krve jsou zajisté zachyceny i mnohé další látky, a to i po zakoncentrování drogy. Není tedy možné signály v krvi přímo přiřazovat signálům drog. Naopak, pro důkaz

látky v krvi je třeba ve spektru drogy najít několik výrazných signálů a ty hledat v krvi. Měly by se vyskytnout všechny v podobném poměru intenzit jako v teoretickém spektru. V našem případě můžeme nalézt signály methylylů THC ze spektra 2 u 1,5 a 1,4.

Z vnějších faktů to podporují tyto indicie: červené oči, bujná fantazie a přehnaná opatrnost při řízení, neschopnost řešit náhlou situaci, usnutí na policejní stanici (to celkem rázně vylučuje užití pervitinu či kokainu). LSD by to teoreticky mohlo také být, ale je zde jistý rozdíl mezi halucinacemi na LSD (které by chemika zřejmě přiměly skončit v nejbližším stromě či příkopě) a bujnou fantazií „zhulence“.

1 bod

Úloha č. 5: Aristotelovy živly: Země

(11 bodů)

autor: Richard Chudoba, Jan Kotek, Zbyněk Rohlík

1. Monazit. *0,2 bodu*
2. Thorium. *0,2 bodu*
3. Existuje jich celá řada, např. gadolinit ($\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$) a allanit ($\text{Ca, Ce, La, Y}_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$). Další lze snadno dohledat v mineralogických atlasech. *0,8 bodu*
4. Jedná se o fluoridy a šťavelany. *0,4 bodu*
5. Díky lanthanoidové kontrakci mají těžší lanthanoidy vyšší hustotu náboje na povrchu iontu, a proto coulombicky více interagují (přitahují se) s elektronovými páry ligandů. Jejich komplexy jsou proto stabilnější. *1 bod*
6. Jedná se o Bohuslava Braunera, Rudym rozdělil na praseodym a neodým (alternativní odpověď: Carl Auer von Welsbach, 1935, to však nebyl profesor UK). *0,6 bodu*
7. Využívá se cer. Podle něho se metoda jmenuje cerimetrie. Princip spočívá v redoxní titraci Ce(IV)/Ce(III), jako indikátor se používá ferroin. Podrobnější informace naleznete v učebnicích analytické chemie. *1 bod*

Platónské těleso

1. Krychle má 8 vrcholů, 12 hran, 6 stěn a 9 rovin souměrnosti. *0,8 bodu*
2. Ke krychlové symetrii koordinačního okolí je nutno uvažovat orbitaly f , které jsou však energeticky náročné (s výjimkou lanthanoidů a aktinoidů). *0,5 bodu*
3. Komplex se může vyskytovat ve dvou izomerech (je nutné, aby se jednotlivé ligandy vázaly na sousední místa, tedy *cis*). *1 bod*

4. Jedná se o α -polonium. *0,2 bodu*
5. Je tomu tak ze sterických důvodů. V krychlovém uspořádání si ligandy nejvíce překáží. *0,5 bodu*
6. Antiprisma má 8 vrcholů, 16 hran, 10 stěn a 4 roviny souměrnosti. *0,8 bodu*
7. Je mnoho možných způsobů, jak ořezávat antiprisma (event. krychli nebo komolý hranol), které mohou vést k výpočtu objemu. Nikdo ze soutěžících úlohu nevyřešil správně, proto nebyla bodována a autorské řešení nebude zveřejněno. Soutěžícím tak necháváme něco na přemýšlení přes prázdniny...
8. Platónských těles je právě 5. V dalším textu se rozumí *pravidelné* n -stěny a *pravidelné* n -úhelníky. Nejprve dokážeme, že jich je nejvýše 5. U každého vrcholu se musí stýkat alespoň tři stěny a součet vrcholových úhlů těchto stěn musí být menší než 360° , jinak by nemohly vytvořit vrchol tělesa. Možnosti jsou 3 trojúhelníky (180° , čtyřstěn), 4 trojúhelníky (240° , osmistěn), 5 trojúhelníků (300° , dvacetistěn). Šest trojúhelníků a více již nevytvoří vrchol tělesa. Čtverce se mohou ve vrcholu stýkat jen 3 (270° , krychle). Rovněž pětiúhelníky v počtu 3 tvoří vrchol (324° , dvanáctistěn). Tři šestiúhelníky (360°) již netvoří vrchol, ale rovinu. Víceúhelníky potom nemohou vytvořit ani rovinu.

Odhad zespoda (alespoň 5) provedeme výčtem. Čtyřstěn, osmistěn, krychle, dvanáctistěn, dvacetistěn.

1 bod