



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 7, série 4

2008/2009



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

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou řešení úloh poslední série sedmého ročníku **K**orespondenčního **S**emináře **I**nspirovaného **C**hemickou **T**ematikou, **KSICHTu**. Seminář pro vás, středoškoláky, připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a dalších vysokých škol. Seminář je podporován v rámci Rozvojového projektu CSM 8/2009.

Závěrečné soustředění KSICHTu

Potvrzení vaší účasti vám bude zasláno e-mailem. Veškeré informace se dozvíte na našich webových stránkách¹.

Přihláška do osmého ročníku KSICHTu

Do dalšího ročníku KSICHTu se můžete přihlásit počínaje 1. červnem 2009 *zaregistrováním*² na našich webových stránkách. První sérii 8. ročníku očekávejte ve svých schránkách začátkem října.

Errata

Následujícím řešitelům byly nedopatřením chybně sečteny body u některých úloh druhé série: Petr Motloch. Velice se omlouváme. Výsledková listina na webových stránkách je již opravena.

Přejeme vám zdárné zakončení školního roku, příjemné prožití letních prázdnin a s mladšími řešiteli se těšíme na shledanou v příštím ročníku KSICHTu. Vám, odrostlejšími řešitelům, přejeme hodně úspěchů a doufáme, že řešení našeho semináře vám pomůže při dalším studiu a práci.

Vaši organizátoři

¹<http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu/9>

²<http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

Řešení úloh 4. série 7. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Osmisměrka****11 bodů**

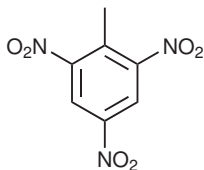
Autoři: Petr Distler a Eva Vrzáčková

1. „*Ne*,“ *vrtí hlavou bytná*, „*to jest chemik, co řešil KSICHT!*“
2. Názvy a vzorce látek zakódovaných v osmisměrce jsou uvedeny v následující tabulce:

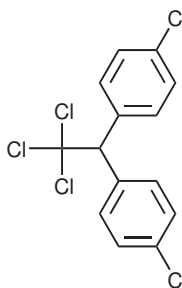
triviální název	systematický název	vzorec	kód
čpavek	amoniak, azan	NH_3	14/17
rajský plyn	oxid dusný	N_2O	16/44
TNT	2,4,6-trinitrotoluen	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	16/227
EDTA	kyselina ethylendiamin-tetraoctová	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	16/292
soda (prací)	dekahydrát uhličitanu sodného	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	23/286
borax	dekahydrát tetraboritanu sodného	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	23/382
alumina	oxid hlinitý	Al_2O_3	27/102
silikagel	oxid křemičitý	SiO_2	28/60
kyselina solná	kyselina chlorovodíková	HCl	35/36
salmiak	chlorid amonný	NH_4Cl	35/53
solanka	chlorid sodný	NaCl	35/58
travex	chlorečnan sodný	NaClO_3	35/106
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$	35/352
cyankáli	kyanid draselný	KCN	39/65
sanytr	dusičnan draselný	KNO_3	39/101
potáš	uhličitan draselný	K_2CO_3	39/138
kamenec	dodekahydrát síranu draselno-hlinitého	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	39/474
pálené vápno	oxid vápenatý	CaO	40/56
sádra	hemihydrát síranu vápenatého	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	40/145
burel	oxid mangančitý	MnO_2	55/87
hypermangan	manganistan draselný	KMnO_4	55/158

vitriol zelený	heptahydrát síranu železnatého	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	56/278
otrušík	oxid arsenitý	As_2O_3	75/198
lapis	dusičnan stříbrný	AgNO_3	108/170
Cassiův purpur	koloidní zlato	Au	197/197
rumělka	sulfid rtuťnatý	HgS	201/233
sublimát	chlorid rtuťnatý	HgCl_2	201/271
kalomel	(dimer) chloridu rtuťného	Hg_2Cl_2	201/472
olovnatý cukr	trihydrát octanu olovnatého	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	207/379
minium	oxid olovnato-olovičitý	Pb_3O_4	207/685

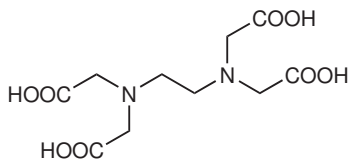
- Před lomítkem je uvedena molární hmotnost nejtěžšího prvku, který je ve sloučenině obsažen, a za lomítkem následuje molární hmotnost celé sloučeniny. Molární hmotnost jednotlivých prvků je zaokrouhlena na jednotky.
- Dural a bronz, neboť se jedná o slitiny, tudíž nemají danou molekulovou hmotnost.
- 108/170 (dusičnan stříbrný) chemické vypalování bradavic a dezinfekce očí novorozenců po porodu; 16/44 (oxid dusný) anestetikum.
-



TNT

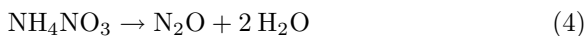
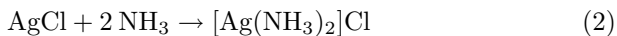


DDT



EDTA

7.



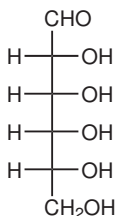
Otázka 1 - 0,4 bodu, otázka 2 - 9 bodů, otázka 3 - 0,4 bodu, otázka 4 - 0,3 bodu, otázka 5 - 0,2 bodu, otázka 6 - 0,3 bodu a otázka 7 - 0,4 bodu. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 2: Šifra mistra Philosophora

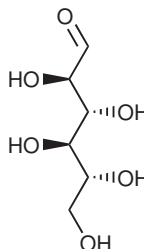
7 bodů

Autoři: Ondřej Demel a Karel Berka

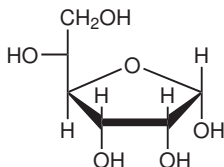
1. D-allosa

2. D-allosa v reprezentaci (lze uznat jak α -, tak β -allosu):

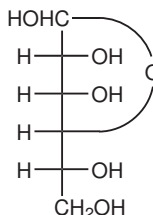
(a) Fischerova projekce



(b) strukturní vzorec s klínkovými vazbami



(c) Haworthův vzorec



(d) Tollensův vzorec

(e) α -D-allofuranosa

3.

čínidlo	NaBH_4	bromová voda	HNO_3
produkt	allitol	kys. allonová	kys. allarová
vzorec	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $
opticky aktivní	není	je	není

4. Existuje 2^3 , tedy 8, jiných aldolů se stejným konstitučním vzorcem a opačnou konfigurací na uhlíku číslo 3.
5. Šifra je založena na známé Caesarově posuvné šifře, která překódovává vzkaz pomocí převodu písmen na čísla, ta jsou pak posunuta o jedno fixní klíčové číslo/písmeno (např. A posunuje o 1 pole). Posunutá čísla jsou pak opět převedena na písmena. Jedinou změnou v našem případě bylo použití jednoho slova (ALLOSA) místo jednoho písmena, takže se každá šestice písmen překódovávala s pomocí klíče 1-12-12-15-19-1. Výsledný vzkaz tedy byl:

KSICHT is better than chocolate. – KSICHT je lepší než čokoláda.

6. Na tento vzkaz jste nám někteří poslali zajímavé odpovědi. Nejlepší byly tyto:

SYRECKY JSOU LEPSI NEZ OBOJI – Pěnkava, V.

SEX IS STILL BETTER – Švec, P.

RESIM KSICHT TEDY JSEM – Dundálek, J.

Coby programátory nás velice potěšil i následující vzkaz, o kterém si myslíme, že zcela přesně vystihuje podstatu programování:

JESTW ZE EXISTUJE PROGRAMOVANI JINAJ BYCH TUHLE

TIFRA YAKODOVAYAL OUL DNE – Mangl, O.

Ano, programování je hlavně o hledání chyb. Ať jich děláte co nejméně.

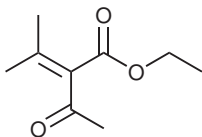
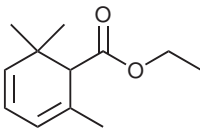
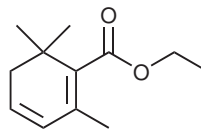
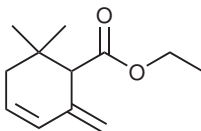
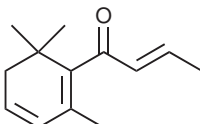
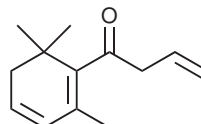
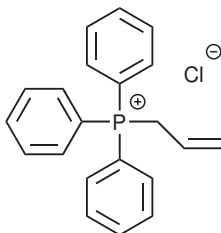
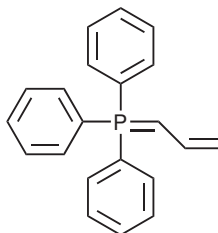
Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 2,5 bodu, otázka 3 – 1,5 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 1 bod a otázka 6 – 1 bod (a 0,5 bodu bonus). Celkem 7 bodů.

Úloha č. 3: Čajové opojení

9 bodů

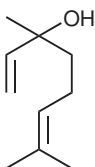
Autor: Ondřej Šimůnek

1.

**A****B****C₁****C₂****D****E****X₁****X₂**

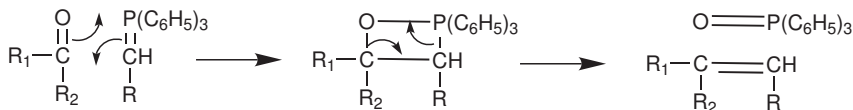
Látka **D** se triviálně nazývá β -damascenon a voní po jablkách.

2. Další vonnou látkou je například linalool, který voní po květinách.

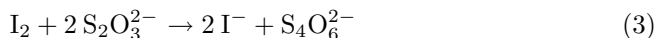
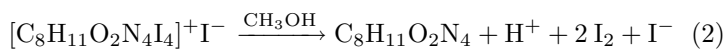


Obrázek 1: linalool

3. Reakce vzniku látky **B** z látky **A** působením činidla **X₂** se nazývá reakce Wittigova. Její mechanismus je následující:



4. V organické syntéze se používá chlorid kyseliny *p*-toluensulfonové, triviálně tosylchlorid. Používá se k zavádění *p*-toluensulfonylové (tosylové) skupiny, což je velmi dobrá odstupující skupina při nukleofilní substituci.
5. Postup stanovení kofeinu je popsán následujícími rovnicemi:



6. Víme, že z 1 molu aduktu kofeinu a jódu se uvolní 2 moly jódu, a dále víme, že 1 mol jódu ztitrujeme 2 moly thiosíranu. Pak tedy víme, že 4 moly spotřebovaného thiosíranu odpovídají 1 molu kofeinu v čaji. Dosazením a následnou úpravou rovnice (4) vypočítáme látkové množství spotřebovaného thiosíranu (5). Z látkové bilance víme, že 4 moly spotřebovaného thiosíranu odpovídají jednomu molu kofeinu (6).

$$c = \frac{n}{V} \quad \Rightarrow \quad n = cV \quad (4)$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,05 \cdot 0,0206 = 1,103 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (5)$$

$$n_{\text{kofein}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{4} = 2,576 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (6)$$

Vynásobením molární hmotností kofeinu následně snadno zjistíme hmotnostní obsah kofeinu. Pokud získaný výsledek vydělíme hmotností vzorku čaje, získáme procentuální obsah kofeinu v čaji:

$$w = \frac{2,576 \cdot 10^{-4} \cdot 194}{1,34} = 3,73 \% \quad (7)$$

7. Stanovení nebylo úplně přesné, neboť spolu s kofeinem byly stanoveny i ostatní alkaloidy obsažené v čaji (theobromin, theofylin aj.). Jejich procentuelní obsah v čaji je ale oproti obsahu kofeinu zanedbatelný, a proto nejsou výsledky natolik zkreslené.

Otázka 1 – 3,5 bodu, otázka 2 – 0,2 bodu, otázka 3 – 0,8 bodu, otázka 4 – 0,6 bodu, otázka 5 – 1,5 bodu, otázka 6 – 2 body a otázka 7 – 0,4 bodu. Celkem 9 bodů.

Úloha č. 4: Kyanotypie**9 bodů**

Autor: Richard Chudoba

1. Kyanotypie dle našeho soudu nejpovedenější si můžete prohlédnout na obrázku na poslední stránce brožury.
2. Původně světlá místa předlohy jsou exponována za vzniku modré barvy. Neexponovaná místa zachovávají barvu podkladu, v případě papíru tedy bílou.
3. Vzniká berlínská modř o chemickém složení $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{14-16}$, což lze *formálně* zapsat jako $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16 \text{H}_2\text{O}$ a systematicky pojmenovat jako hydrát hexakvanoželeznatanu železitého.

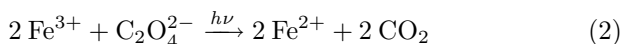
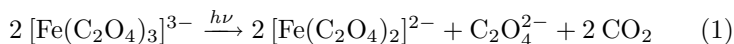
Poznámka: Historicky se sraženina vzniklá reakcí železnatého kationtu s hexakvanoželezitanem (červenou krevní solí) označuje jako Turnbullova modř, nicméně studie ukazují, že se jedná o tutéž látku, která vzniká reakcí železitého kationtu s hexakvanoželezitanem (žlutou krevní solí) – berlínskou modř.

Modré zbarvení sraženiny je způsobeno její intenzivní absorbcí v červené části spektra. Aby mohla molekula absorbovat světlo či obecně elektromagnetické záření musí v molekule docházet k změně rozložení náboje, tedy ke změně dipólového momentu. Změna dipólového momentu je zde způsobena přenosem elektronu (charge transfer, CT) mezi atomy železa v oxidačním stavu II a III přes můstkový kyanidový ligand. Právě kvůli rychlému přenosu náboje je nutno považovat oxidační čísla jednotlivých atomů železa pouze za formální.

4. (a) S citronanem amonno-železitým je nutno pracovat v příšeří, neboť ultrafialové záření obsažené například ve slunečním světle či ve světle výbojky způsobuje oxidaci citronanu na 3-oxoglutarát (3-oxo-pentandioát) za uvolnění oxidu uhličitého.

Oxidaci citronanu současně doprovází redukce železitého iontu na ion železnatý, který při nejbližší příležitosti zreaguje s hexakvanoželezitanem za vzniku berlínské modři. Jinými slovy, reakce, na nichž je postavena kyanotypie, by proběhly předčasně.

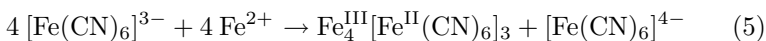
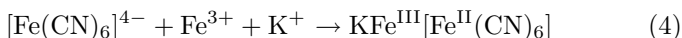
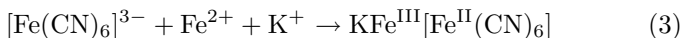
- (b) Šťavelan se oxiduje na oxid uhličitý, přičemž redukuje ion železitý na železnatý (1), zjednodušeně zapsáno rovnicí (2).



- (c) Chlorid železnatý nelze použít, neboť okamžitě reaguje s hexakvanoželezitanem za vzniku berlínské modři.

Chlorid železitý nelze použít, neboť po osvětlení nedochází k jeho redukci na ion železnatý. Důvodem je nedostatečný redukční potenciál chloridu.

5. (a) Pro důkaz iontů železnatých se používá červená krevní sůl – hexakvanoželezitan draselný. Pro důkaz iontů železitých se používá žlutá krevní sůl – hexakvanoželezitan draselný.
- (b) Podle podmínek reakce vzniká sraženina označovaná jako „rozpuštěná³ berlínská modř“ (3–4) nebo jako „nerozpuštěná berlínská modř“ (5–6).



- (c) V obou případech vzniká *stejná* látka, historicky však označovaná v případě reakce (6) jako berlínská (pruská) modř a v případě reakce (5) jako Turnbullova modř. Systematicky lze látku pojmenovat jako hexakvanoželezitan železitý.

Literatura

1. A. Atkins, British Algae: Cyanotype Impressions, 1843–53⁴
2. M. Ware, Cyanotype, NMSI Trading Ltd, 1999, ISBN 1900747073⁵
3. <http://www.mikeware.co.uk/mikeware/>

Otázka 1 – 3 body, otázka 2 – 0,1 bodu, otázka 3 – 1,7 bodu, otázka 4a – 0,4 bodu, otázka 4b – 0,6 bodu, otázka 4c – 0,8 bodu, otázka 5a – 0,4 bodu, otázka 5b – 1,4 bodu a otázka 5c – 0,6 bodu. Celkem 9 bodů.

³pojmenování je zavádějící, neboť se jedná o nerozpuštěnou látku, která však může tvořit velice jemnou disperzi

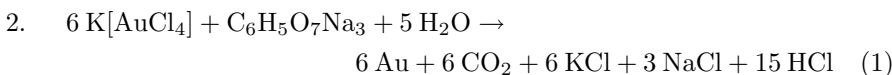
⁴http://digitalgallery.nypl.org/nypldigital/dgtitle_tree.cfm?title_id=100174

⁵<http://books.google.com/books?id=C-7I69gFIbMC>

Úloha č. 5: Být či nebýt?**11 bodů**

Autoři: Pavel Řezanka a Pavel Žvátora

1. Za předpokladu hustoty roztoku 1 g cm^{-3} je 1 ml 1% roztoku 10 mg , $2,5 \text{ ml}$ 1% roztoku 25 mg . Entalpie tedy přidala 10 mg $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ a 25 mg citronanu sodného.



3. Známe celkové množství zlatitanu, tím pádem i zlata. Ze známého průměru spočítáme objem nanočástice (nanoparticle – NP) a pomocí hustoty její hmotnost. Pak už jen dvě čísla vydělíme a získáme počet nanočástic (N_{NP}). Vydělením objemem získáme koncentraci.

Potřebné údaje:

$$M_{\text{K}[\text{AuCl}_4]} = 377,88 \text{ g mol}^{-1}, M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g mol}^{-1}, \rho_{\text{Au}} = 19,32 \text{ g cm}^{-3}, \\ m_{\text{K}[\text{AuCl}_4]} = 10 \text{ mg}, V_{\text{roztoku}} = (100 + 1 + 2,5) \text{ ml} = 103,5 \text{ ml}, \\ d_{\text{NP}} = 15 \text{ nm}, N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

$$m_{\text{Au}} = m_{\text{K}[\text{AuCl}_4]} \cdot M_{\text{Au}}/M_{\text{K}[\text{AuCl}_4]} = 5,21 \text{ mg} \quad (2)$$

$$V_{\text{NP}} = \frac{1}{6}\pi d^3 = 1,77 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \quad (3)$$

$$m_{\text{NP}} = V_{\text{NP}} \cdot \rho_{\text{Au}} = 3,41 \cdot 10^{-14} \text{ mg} \quad (4)$$

$$N_{\text{NP}} = m_{\text{Au}}/m_{\text{NP}} = 1,53 \cdot 10^{14} \quad (5)$$

$$n_{\text{NP}} = N_{\text{NP}}/N_{\text{A}} = 2,54 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \quad (6)$$

$$c_{\text{NP}} = n_{\text{NP}}/V_{\text{roztoku}} = 2,45 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} = 2,45 \text{ nmol dm}^{-3} \quad (7)$$

4. FSH = folikuly stimulující hormon, IgG = imunoglobulin G

5. Z kteréhokoliv kromě myši.

6. hCG = lidský choriový gonadotropin

7. Potřebné údaje:

$$M_{\text{anti-hCG}} = 50\,000 \text{ g mol}^{-1}, c_{\text{anti-hCG}} = 50 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}, V_{\text{anti-hCG}} = 200 \text{ } \mu\text{l}, \\ V_{\text{NP}} = 2 \text{ ml}, V_{\text{roztoku}} = (2 + 0,2) \text{ ml} = 2,2 \text{ ml}.$$

$$c_{\text{anti-hCG v roztoku NP}} = c_{\text{anti-hCG}} \cdot V_{\text{anti-hCG}}/(V_{\text{roztoku}} \cdot M_{\text{anti-hCG}}) \\ = 9,09 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \quad (8)$$

$$c_{\text{NP-anti-hCG}} = c_{\text{NP}} \cdot V_{\text{NP}}/V_{\text{roztoku}} = 2,27 \text{ mol dm}^{-3} \quad (9)$$

$$\text{poměr} = c_{\text{anti-hCG v roztoku NP}}/c_{\text{NP-anti-hCG}} = 40,8 \quad (10)$$

Na jednu nanočástici tedy připadá přibližně 41 molekul myšího anti-hCG.

8. Červenou barvu způsobily nanočástice.
9. Test byl negativní, jedna červená linie odpovídá kontrolnímu pokusu.
10. K interakci došlo, protože anti-mouse IgG (polyklonální protilátka proti myšímú imunoglobulinu G) je protilátkou proti všem myším protilátkám, tj. i myší anti-hCG.
11. Entalpie zjistila, že lidský choriový gonadotropin (hCG) se začíná uvolňovat až po uhníždění (nidaci) a jeho hladina stoupá s časem. Detekovatelné koncentrace dosahuje až 8. den po oplodnění.
12. Testuje se přítomnost lidského choriového gonadotropinu (hCG).
13. S hCG budou reagovat protilátky anti-FSH a anti-hCG. Mezi proteiny FSH a hCG je silná homologie (mají velmi podobnou sekvenci aminokyselin), takže je protilátky anti-FSH a anti-hCG nedovedou vzájemně odlišit.
14. Principem metody je detekce choriového gonadotropinu (hCG), který se začíná v těle uvolňovat po nidaci vajíčka. V případě nulové nebo malé koncentrace hCG ($< 0,1$ ng/ml) projdou nanočástice první zónou a ve druhé zóně dojde k interakci mezi anti-mouse IgG imobilizovaném na testovacím proužku a myším anti-hCG imobilizovaném na nanočásticích (viz odpověď 9). Díky přítomnosti nanočástic vzniká červené zbarvení.
V případě dostatečné koncentrace choriového gonadotropinu dochází k jeho interakci s protilátkou anti-hCG imobilizovanou na nanočásticích. Část takto modifikovaných nanočástic je zachycena v první zóně, neboť vzniklý komplex (nanočástice s anti-hCG)-(hCG) interaguje s protilátkou anti-FSH imobilizovanou na testovacím proužku. Tím dojde ke vzniku „sendviče“ (nanočástice s anti-hCG)-(hCG)-(anti-FSH), což způsobí červené zbarvení díky přítomnosti nanočástic. Interakce ve druhé zóně probíhá stejným způsobem jako bez přítomnosti hormonu.
15. Nejlépe jméno v podobném duchu jako Entalpie.
16. Na ilustračním obrázku je Michal Řezanka.

Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 1,5 bodu, otázka 3 – 2,5 bodu, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 0,25 bodu, otázka 6 – 0,25 bodu, otázka 7 – 1 bod, otázka 8 – 0,4 bodu, otázka 9 – 0,3 bodu, otázka 10 – 0,4 bodu, otázka 11 – 0,4 bodu, otázka 12 – 0,2 bodu, otázka 13 – 0,3 bodu, otázka 14 – 1,2 bodu, otázka 15 – 0,2 bodu a otázka 16 – 0,1 bodu. Celkem 11 bodů.



Autoři kyanotypií jsou Jakub Sedláček, Petr Tampír, Lukáš Vrzal, Jakub Houdek a Martin Černý (u posledního snímku byl digitálně zvýšen dynamický rozsah)