

Na závěr bych rád dodal, že mě málem při opravování trefil infarkt. Jednak jsme úlohy opravovali v den, kdy český národní tým na hokejovém mistrovství světa tristně prohrál s výběrem Švédska, ale hlavně jsem nemohl rozdýchat dvě hrůzostrašné odpovědi. Uznejte prosím, že odpovědi „sulfid hexafluoritý“ a „oxid uhlový“ znějí naprosto nechutně. Prosím tedy řešitele, aby při případné další naší úloze neusilovali o můj život. Děkuji.

*Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 2 body, otázka 6 – 3 body, otázka 7 – 0,5 bodu, otázka 8 – 0,5 bodu, otázka 9 – 0,5 bodu, otázka 10 – 1 bod a otázka 11 – 0,5 bodu. Celkem 11 bodů.*



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 9, řešení série 4

2010/2011

nejoriginálnější, proto v naší soutěži o čokoládovou tyčinku neudělujeme první místo a cena propadá organizátorům. (Přeloženo: Lukáš na ni dostal chuť a snědl ji.) Velmi nás však pobavila řešení „kladivo – Marie Curie taky obstála, když rozbíjela atom“ (bohužel však za 0 bodů) a „Dal bych ho Lumcovi a on by si s ním už poradil“.

8. Jelikož helium má menší hustotu než vzduch, obtéká hlasivky mnohem ochotněji a ty se tím pádem s radostí rozechvějí na vyšší frekvenci. Analogicky se chovají hlasivky i ve fluoridu sírovém – v hustším plynu se chvějí pomaleji. Jen pro doplnění – čím vyšší frekvence zvuku, tím vyšší tón slyšíme.
9. Oba dva navržené plyny by také modulovaly náš hlas. Alespoň po zlomek sekundy. Tím chceme říci, že nejpodstatnější rozdíl by byl ve fyziologických účincích na naše plíce. Vodík by nám ještě relativně nic neudělal (pokud nemáte ve zvyku si po pěveckém výkonu zapálit), ovšem raději ho dýchat nezkoušejte, protože k inertnosti má daleko. S bromem by byla větší zába-va, ten by nás po krátkém čase odpravil do pitevny, kde by odhalili naše krásné, bromem poleptané plíce a dýchací cesty. Br<sub>2</sub> se velmi rád aduje na nenasycené vazby uhlík-uhlík, a že jich v plicích je požehnaně. Teď samozřejmě ale zanedbáváme ten podstatný fakt, že hned na počátku pokusu zhluboka vdechnout páry bromu, by došlo k aktivaci kašlacího reflexu.

Další rozdíl je samozřejmě v hustotě obou „záložních“ plynů. Jak brom, tak vodík mají poloviční hustotu než jejich bezpečné analogy. Pokud tedy zanedbáme malichernosti, způsobené nedokonalostí tělesné schránky průměrného zpěváka, tak v případě bromu by modulace hlasu nebyla tak výrazná, ale zato vodík by hlas posunul do tóniny sboru šmoulích kastrátů.

10. Jedná se o krkání (= eruktace) a prdění (= flatulence). Omlouváme se za použité výrazy, ale vy jste je museli napsat také. Eruktace je obecně způsobena unikáním plynů ze žaludku. Často se jedná o CO<sub>2</sub> (např. ze sycených nápojů) nebo vzduch polknutý spolu s potravou. Flatulence je pro změnu uvolňování plynů ze střev. Jsou to buď nižší uhlovodíky nebo organické sulfidy a sulfanyly vzniklé hnilobnými procesy.
11. Zde uvádíme jen náš osobní názor: Po vdechnutí SF<sub>6</sub> se člověk rázem změní na Goa'ulda z populárního seriálu Hvězdná brána, zatímco šlukování hélia z nás dělá roztomilé (s tímto slovem ovšem jeden z autorů této úlohy nesouhlasí) šmouly – což byla mimochodem Vaše nejčastější odpověď. Z těch vtipnějších a originálnějších bych zmínil v případě SF<sub>6</sub> „losa v říji“, „učitele ze ZUŠ Jilemnice“ nebo „smích Santy Clause“. U He se nám líbily odpovědi „naspeedovaná veverka“ a „mimozemšťan z reklamy“.

oproti  $E_0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}$ . Uznávali jsme i odpověď „protože by vznikající fluor hned reagoval s vodou“, ale striktně vzato to není správně, protože právě kvůli hodnotám redukčních potenciálů ani ke vzniku fluoru nedochází. K anodě by putovaly ionty  $\text{OH}^-$ , které by se oxidovaly na  $\text{O}_2$ .

$$M(\text{S}) = 32,065 \text{ g mol}^{-1}; M(\text{SF}_4) = 108,059 \text{ g mol}^{-1}$$

Vznik **D** z výchozích prvků:  $\text{S} + 2 \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_4$ . Takže z 1,00 kg síry vznikne ideálně (108,059/32,065) kg  $\text{SF}_4$ . Při 1,00% výtěžku to dělá 33,7 g, což odpovídá 0,312 mol. Na tomto místě bychom se rádi omluvili za neupřesnění toho, jak myslíme 1,00% výtěžek. Uznávali jsme jakékoliv rozumné interpretace tohoto zadání. Každopádně výpočet podle té výše uvedené: Na jednu molekulu  $\text{SF}_4$  pak připadají 2 molekuly regenerovaného  $\text{F}_2$ , tzn. 0,624 mol. Přepočteno podle stavové rovnice ideálního plynu:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,624 \cdot 8,3145 \cdot 291,15}{98000} \text{ m}^3 = 15,4 \text{ dm}^3. \quad (2)$$

Co se týče elektrolýzy, je látkové množství fluoridových aniontů v roztoku dvakrát větší než výsledného  $\text{F}_2$ , čili 1,25 mol. Pak dobu elektrolýzy můžeme spočítat pomocí Faradayovy rovnice elektrolýzy:

$$t = \frac{nzF}{I}, \quad (3)$$

kde  $z$  je náboj iontu,  $n$  jeho látkové množství,  $F$  Faradayova konstanta a  $I$  efektivní proud.

$$t = \frac{1,25 \cdot 1 \cdot 96485}{0,95 \cdot 6,00} \text{ s} = 2,11 \cdot 10^5 \text{ s} = 5 \text{ h } 52 \text{ min} \quad (4)$$

Někteří řešitelé nepochopili proudový výtěžek, takže myslím, že je na místě tento termín vysvětlit: Proudový výtěžek, když si to přeformulujete, je výtěžek proudu. V elektrickém obvodu a hlavně v elektrolyzáru dochází ke ztrátám, takže ne 100% proudu „pracuje“. Skutečný proud, který pak efektivně protéká obvodem, je v našem případě 0,95krát 6 ampér. Elektrolýza potom musí probíhat déle, neznamená to, že budeme mít menší výtěžek regenerované látky.

7. Způsobů je více, např. lithiem nebo některou ze superkyselin ( $\text{SbF}_5 \cdot \text{HF}$ ). Nutno upozornit, že podle zadání jsme chtěli chemickou přesvědčovací metodu, nicméně mnoho řešitelů psalo, že by  $\text{SF}_6$  zahřáli, zvýšili tlak, apod. To jsou všechno fyzikální metody! Každopádně u ostatních byly odpovědi rozmanité a mnohé nás pobavily. Nemohli jsme se rozhodnout, kdo byl



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 zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už devátým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti a pracovníci Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické, Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého.

## Anketa

Nejprve bychom chtěli všem poděkovat za vyplnění ankety. Sešlo se nám jich 36. Oproti loňskému ročníku jste se letos nejčastěji seznámili se seminářem na Internetu (8), teprve pak na Běstvině (5). Ve škole se s KSICHTem seznámili jen 3 řešitelé. Zbylí „prvořešitelé“ KSICHTu se k semináři dostali různě přes olympiády, sourozence a kamarády. Většina ale už KSICHT řešila loni, takže vybrat nejoblíbenější úlohu nebylo složité. Na prvním místě se umístila úloha „Lodě“ se sedmi hlasy, na druhém a třetím pak shodně „O čem se dešťovkám ani nesnilo...“ a „Variace na kvantové téma“ s pěti hlasy. V letošním ročníku vás nejvíce zaujaly úlohy „DNA z banánů“ a „Osmisměrka“ se šesti hlasy a těsně za nimi se na třetím místě umístila úloha „Puzzlovaná“ s pěti hlasy. A teď to nejdůležitější, v příštím ročníku vás čeká seriál s názvem Úvod do kvantové chemie (molekulové modelování).

Závěrem mnohokrát děkujeme za vaše názory, připomínky i děkované dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k vaší spokojenosti.

## Příhláška do desátého ročníku KSICHTu

Do dalšího ročníku KSICHTu se můžete přihlásit počínaje 1. červencem 2011 registrací<sup>1</sup> na našich webových stránkách. První sérii 10. ročníku očekávejte ve svých schránkách začátkem října.

<sup>1</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

## Staňte se KSICHTím organizátorem

Pro ty z vás, kteří již teď litují, že se s KSICHTem již víckrát nesetkají, neboť již opouštějí řady středoškoláků, máme dobrou zprávu. Stačí se stát KSICHTím organizátorem a KSICHT z vašeho života nezmizí. Co pro to stačí udělat? Kontaktujte nás a nebo ještě lépe zkuste napsat krátkou úlohu o něčem, co vás poslední dobou zaujalo, a pošlete nám ji.

## Errata

V zadání úlohy „Po stopách arsenu I“ má být rovnice (2) správně  $\text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{AsS}_2^- + \text{AsS}(\text{OH})_2^-$ .

V zadání úlohy „Všestranný katalyzátor“ je omylem očíslován běžný odstavec jako otázka. Odstavec číslovaný jako otázka 3 má být bez čísla a následující otázky číslované 4–7 mají mít správně číslo 3–6.

Celkový počet bodů za úlohu „Osmisměrka“ je 9, nikoliv 11.

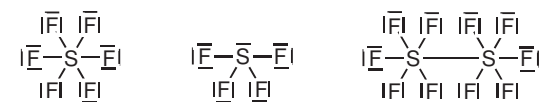
Následujícím řešitelům byly nedopatřením chybně sečteny body u některých úloh třetí série: Peter Horváth. Velice se omlouváme. Výsledková listina na webových stránkách je již opravena.

*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*

Tato odpověď nám u velké většiny řešitelů chyběla, a proto jen málokdo má za tuto podúlohu plný počet bodů. Je samozřejmě pravda, že vazba S–F je v  $\text{SF}_6$  velmi pevná a že oktaedrické uspořádání je velmi výhodné, nicméně to nejsou dostačující podmínky. Protiargumentem jsou právě např. vyšší analogy z 16. skupiny PSP, které tyto vlastnosti mají taky, ale inertní nejsou.  $\text{SeF}_6$  sice není navenek nijak extrémně reaktivní, nicméně na člověka má podobné účinky jako  $\text{Cl}_2$ , který se, jak jistě všichni víte, používal jako bojový plyn.

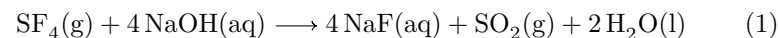
Vedlejší produkty při syntéze  $\text{SF}_6$ : fluorid siřičitý (**D**) a „dekafluorid disírový“  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  (**C**).



Obrázek 1: Zleva fluorid sírový, fluorid siřičitý a „dekafluorid disírový“

Tvary molekul:  $\text{SF}_6$  je oktaedr.  $\text{SF}_4$  má tvar houpačky (anglicky see-saw), příp. vah (úplně správně disfenoid, též jsme uznávali nepravidelný čtyřstěn apod.).  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  lze označit za čtvercové antiprisma s tetragonálními pyramidami na podstavných čtvercích nebo vůbec nejspřávnější je pravidelný dvanáctistěn (tedy dodekaedr). Mnozí z vás odpovídali oktaedr, což není pravda. Oktaedrické uspořádání se nachází kolem atomu síry, nicméně tvar celé molekuly je zcela jiný. Uznávali jsme též dva spojené oktaedry, nicméně je nutné si uvědomit, že ty oktaedry jsou proti sobě natočené o  $45^\circ$ . Kdyby navzájem natočené nebyly, docházelo by k silným repulsivním interakcím mezi fluory.

6. Reakce **D** v roztoku NaOH:



Elektrolyzér musí být vyroben z čistého niklu nebo lépe z tzv. Monelova kovu (slitina mědi a niklu), protože tyto kovy jako jedny z mála odolávají agresivnímu chování plynného  $\text{F}_2$ . Samozřejmě v úvahu by přicházel i teflon, ale častou obecnou odpověď „z plastu“ jsme uznat nemohli, protože zdaleka ne všechny plasty fluoru odolávají.

Kdybychom elektrolyzovali roztok NaF, vznikal by na anodě  $\text{O}_2$  místo  $\text{F}_2$ . To je způsobeno větším redukčním potenciálem  $\text{F}_2/\text{F}^-$  ( $E_0 = 2,87\text{ V}$ )

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

### Úloha č. 5: Plynový sbor Tomáše Garrigua Masaryka 11 bodů

Autoři: Tomáš Fiala a Lukáš Mikulů

1. Tento chemik, hudebník atd. se i se všemi tituly jmenuje *Doc. RNDr. Petr Slaviček, PhD.* Často se v odpovědích objevovalo jméno Jiří Kolafa, které jsme rovněž uznávali. Je pravda, že to byl on, kdo navrhl koncovku pro oxidační stupeň IX, každopádně hlavním autorem zmíněného článku a především autorem nápadu byl docent Slaviček. Koncovka pro oxidační stupeň IX je tedy *-utý* a danou sloučeninu nazveme *hexafluoroantimoničnan tetraoxoiridutý*. Nechápeme, proč značné množství z vás nesprávně odpovědělo hexafluoridoantimoničnan. Podle současného názvosloví se záporné nabité ligandy nazývají s koncovkou *-o*, tedy atom je „fluor“ + koncovka *-o* dává „fluoro“.
2. Plyn **X**: fluorid sírový – moduluje hlas do hlubších tónin.  
Plyn **Y**: helium – ten nám naopak hlas zvyšuje do kastrátské polohy.
3. Převážně se helium získává frakční destilací zkapalněného zemního plynu, kde může být jeho obsah až 7 %. K dalším zdrojům mohou patřit některé minerály (např. thorianit –  $\text{ThO}_2$ ), kde helium vzniklo  $\alpha$ -rozpadem radioaktivního prvku. Ujišťuji vás, že helium se nemůže získávat frakční destilací zkapalněného vzduchu, jak někteří psali, neboť helium se v atmosféře neudrží a uniká do vesmíru. Je totiž příliš lehké, než aby na něj stačila zemská přitažlivost.
4. Existuje klathrátová sloučenina označovaná jako  $\text{He}@C_{60}$ , což je buckminsterfulleren, ve kterém je uzavřený atom helia. Vzniká kondenzací par grafitu v atmosféře helia. Dále existuje helium v tzv. excimerech (tj. excitovaných oligomerech). Tyto „sloučeniny“ však vydrží jen extrémně krátkou dobu a vznikají za brutálních podmínek elektrických výbojů a v plazmatu za vysokých teplot.
5. Důvod jeho inertnosti spočívá v kouzelně dokonalém rozložení atomů fluoru kolem centrální síry. Fluory obalí síru tak, že se k ní žádný zlý nukleofil ani jiný podobný úchyl nedostane. Pro srovnání – fluorid selenový je toxický už ve velmi malých koncentracích.

## Řešení úloh 4. série 9. ročníku KSICHTu

### Úloha č. 1: Osmisměrka

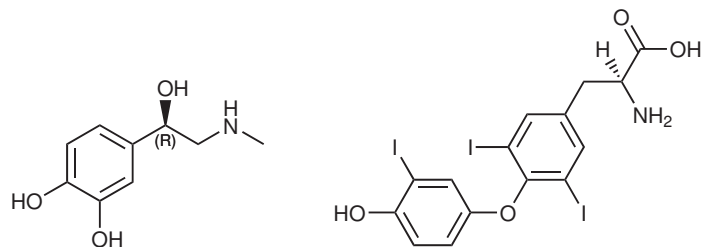
9 bodů

Autoři: Petr Distler a Eva Vrzáčková

1. 1 – adrenalin, 2 – aldosteron, 3 – androgeny, 4 – auxiny, 5 – brasinosteroidy, 6 – cytokininy, 7 – estrogen, 8 – ethylen, 9 – feromony, 10 – folitropin, 11 – gibereliny, 12 – glukagon, 13 – inzulín, 14 – kalcitonin, 15 – kortikotropin, 16 – kyselina abscisová, 17 – noradrenalin, 19 – parathormon, 18 – oxytocin, 20 – pepsin, 21 – progesteron, 22 – somatotropin, 23 – testosteron, 24 – trijodthyronin, 25 – trypsin, 26 – tyrotropin, 27 – vasopresin.
2. „Já za to nemůžu, milá paní učitelko,“ dušuje se žák, „snědl mi je mraveček!“
3. Jedná se o enzymy – pepsin a trypsin.
4. Hormony produkují žlázy s vnitřní sekrecí, hormony jsou distribuovány krví.
5. Rostlinné hormony: auxiny, cytokininy, gibereliny, kyselina abscisová, ethylen, brasinosteroidy. Ostatní hormony jsou živočišné povahy vyjma již dvou zmíněných enzymů – pepsinu a trypsinu – a feromonů, které jsou někdy řazeny mezi ektohormony.
6.
  - aminokyselina: adrenalin, noradrenalin, trijodthyronin
  - peptid: glukagon, inzulín, kalcitonin, kortikotropin, oxytocin, parathormon, somatotropin, vasopresin
  - steroidy: aldosteron, androgeny, brasinosteroidy, estrogen, progesteron, testosteron
  - glykoprotein: folitropin, tyrotropin
  - alkaloidy: auxiny
  - adenin + aromatický nebo isoprenoidní řetězec: cytokininy
  - alken: ethylen
  - diterpeny: gibereliny
  - seskviterpeny: kyselina abscisová
  - různé struktury: feromony

Hormony jsou odvozeny od aminokyselin, mohou být peptidové a steroidní povahy apod.

7. Struktury látek jsou znázorněny na obrázku 1.



Obrázek 1: Struktura adrenalinu (vlevo) a trijodthyroninu (vpravo)

8. (a) Kretenismus: nižší vzrůst, zaostání v inteligenčním a sociálním vývoji, často doprovázen ztrátou sluchu, způsoben nedostatkem tyroxinu (tetrajodthyronin) či jódu v těhotenství nebo během vývoje.
- (a) Diabetes mellitus I. typu: slinivka břišní vytváří málo nebo žádný inzulín a tělo pak není schopno převádět cukry z krve do buněk, a tím regulovat hladinu cukru v krvi, způsobena nedostatkem inzulínu.
- (a) Basedowova nemoc: projevuje se vyboulenýma očima (očnice se vyplňují tkání – oči vylézají z důlků), způsobena nadbytkem tyroxinu nebo trijodthyroninu.
9. Enzym trypsin se nachází ve dvanáctníku, štěpí bílkoviny.
10. Ethylen (patřící mezi alkeny) můžeme dokázat více reakcemi, například adicí bromu na dvojnou vazbu (tzv. odbarvení bromové vody) nebo odbarvením okyseleného roztoku manganistanu draselného (oxidace na dvojnou vazbu).
11. Inzulín – glukagon, kalcitonin – parathormon.

Otázka 1 – 2,7 bodu, otázka 2 – 1,3 bodu, otázka 3 – 0,4 bodu, otázka 4 – 0,3 bodu, otázka 5 – 0,3 bodu, otázka 6 – 1,5 bodu, otázka 7 – 0,6 bodu, otázka 8 – 0,9 bodu, otázka 9 – 0,3 bodu, otázka 10 – 0,3 bodu a otázka 11 – 0,4 bodu. Celkem 9 bodů.

Po dosazení za  $m(\text{As}_2\text{S}_3) = 0,1148 \text{ g}$ ,  $M(\text{As}_2\text{S}_3) = 246,036 \text{ g mol}^{-1}$  a  $V = 0,1500 \text{ l}$  dospějeme k rovnovážné koncentraci  $[\text{AsS}_2^-] = 3,111 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Vypočteme-li pravou stranu nerovnosti (8), dostaneme

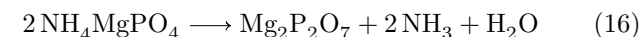
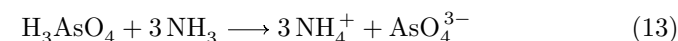
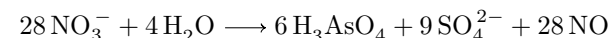
$$K \cdot [\text{OH}^-]^2 = K \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{2,15} \cdot 0,548^2 = 42,4, \quad (10)$$

zatímco levá strana nerovnosti (8) odhadnutá pomocí rovnovážných koncentrací obou thioarsenitanových species dává hodnotu

$$[\text{AsS}_2^-][\text{AsS}(\text{OH})_2^-] = (3,111 \cdot 10^{-3})^2 = 9,678 \cdot 10^{-6}. \quad (11)$$

Z uvedeného vyplývá, že nerovnost (8) je splněna. Tím pádem je úplná rozpustnost dané navážky auripigmentu v roztoku KOH ověřena.

- (b) Děje jsou popsány rovnicemi (12–16).



Vzorce látek jsou **A**:  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ , **B**:  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ , **C**:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

- (c) Aby se srážení provedlo kvantitativně, je třeba, aby bylo v roztoku přítomno maximální množství těch aniontů, které figurují v příslušné srážecí rovnováze. Disociaci kyseliny arseničné do třetího stupně je možno docílit až v silně bazickém prostředí, které se zde ale nehodí, protože od pH cca 9 by v tomto případě docházelo ke srážení hořečnatých iontů ve formě  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , který by nedefinovaně znečistil vyloučený  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ . Hodnotu pH tedy je třeba zvýšit, ale nesmí se přitom překročit mez srážení  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- (d) Na základě rovnic dějů uvedených v předešlé dílčí odpovědi lze psát úhrnný poměr látkových množství  $\text{As}_2\text{S}_3$  a  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$$n(\text{As}_2\text{S}_3) = n(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \quad (17)$$

Na základě hmotnosti navážky vzorku auripigmentu je možné dosazením do vzorce

$$w(\text{As}_2\text{S}_3) = \frac{m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{m(\text{navážka})} \frac{M(\text{As}_2\text{S}_3)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{0,0926}{0,1148} \frac{246,036}{222,551} \quad (18)$$

dojít k výsledku, že vzorek obsahoval 89,2 % hm.  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Vyjádříme-li odtud  $[H_2S]$  a dosadíme-li ji do definice rovnovážné konstanty rozpouštěcí rovnováhy  $K_s$ , dostáváme výraz (2)

$$K_s = [H_2S]^3 [H_3AsO_3]^2 = \frac{27}{8} [H_3AsO_5]^5, \quad (2)$$

z něhož snadno vyjádříme  $[H_3AsO_3]$  jako

$$[H_3AsO_3] = \sqrt[5]{\frac{8}{27} K_s} = 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ při } 25^\circ \text{C}. \quad (3)$$

Pro hmotnost sulfidu arsenitého rozpuštěného v 1 l roztoku pak platí

$$m(As_2S_3) = \frac{1}{2} [H_3AsO_3] M(As_2S_3) = \quad (4)$$

$$= 0,5 \cdot 3,62 \cdot 10^{-5} \cdot 246,036 = 4,453 \text{ mg}. \quad (5)$$

- (b) Akutně toxický nebude, neboť smrtelná dávka oxidu arsenitého se pro dospělého člověka pohybuje od 70 do 180 mg. Nicméně z chronického hlediska již tento roztok představuje nebezpečí, protože při příjmu např. 3 l roztoku nasyceného při  $25^\circ \text{C}$  denně se přijme okolo 13 mg sulfidu arsenitého. Už srovnatelný příjem 10 mg  $As_2O_3$  za den může způsobit nežádoucí projevy jako brnění končetin, bolesti hlavy a vysoký krevní tlak. Kromě toho jsou téměř všechny anorganické sloučeniny arsenu prokázanými karcinogeny kategorie 1.

4. (a) Koncentrace KOH v roztoku bude po dosazení rovna

$$c(\text{KOH}) = \frac{\rho w}{M} = \frac{1024,2 \cdot 0,030}{56,11} = 0,548 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (6)$$

Rovnovážná konstanta děje je definována jako (7)

$$K = \frac{a(AsS_2^-) a(AsS(OH)_2^-)}{a^2(OH^-)} \frac{[AsS_2^-] [AsS(OH)_2^-]}{[OH^-]^2}, \quad (7)$$

za předpokladu, že aktivity ve výrazu pro termodynamickou rovnovážnou konstantu nahradíme rovnovážnými koncentracemi vystupujících částic. Podmínku rozpustnosti pak tedy lze formulovat jako

$$[AsS_2^-] [AsS(OH)_2^-] < K \cdot [OH^-]^2. \quad (8)$$

Z látkové bilance plyne, že obě aktivity na levé straně nerovnosti jsou si rovny. Pro jejich odhad pomocí rovnovážných koncentrací můžeme psát

$$[AsS_2^-] = \frac{1}{2} [AsS_2^-] + \frac{1}{2} [AsS(OH)_2^-] = \frac{m(As_2S_3)}{M(As_2S_3)V}. \quad (9)$$

## Úloha č. 2: Chemie napříč stoletími

8 bodů

Autor: Kateřina Heczková

- Voda na povrchu země obsahuje určitý podíl rozpuštěného oxidu uhličitého. Tato směs přeměňuje uhličitán vápenatý – vápenec – na hydrogenuhličitán, který je ve vodě rozpustný. Roztok prostupuje půdou a dostává se do podzemních jeskyní, kde se oxid uhličitý začne z roztoku uvolňovat, vyloučí se uhličitán a z něj vzniknou krápníky.



- V jeskyních se hromadí  $CO_2$  (což plyne z předchozí odpovědi), který má vyšší hustotu než vzduch a drží se při zemi. Proto je blízko u země méně kyslíku. Pokud do jeskyně vstoupilo jakékoli menší zvíře (nejčastěji psi), udusilo se. Vzhledem k tomu, že louč neseme a nenachází se tedy blízko země, bude mít dostatek kyslíku k hoření a je možné ji použít.
- Černé barvivo se připravovalo rozetřením  $PbS$  nebo  $Sb_2S_3$  v tuku. Egyptané toto barvivo nazývali meschemet. Oba sulfidy mohou způsobit podráždění očí.
- Podle všeho papyrus v octu nerozpustíme. Pokud bychom brali papyrus jako celulosu, pak bychom ho rozpustili v silných minerálních kyselinách (např. 70%  $H_2SO_4$ ).
- Černý (střelný) prach typicky obsahuje 75 %  $KNO_3$ , 15 % dřevěného uhlí a 10 % síry, tj. poměr 15:3:2.

28,6 g síry ..... 10 %

x g  $KNO_3$  ..... 75 %

$$x = \frac{28,6 \text{ g} \cdot 75 \%}{10 \%} = 214,5 \text{ g } KNO_3$$

28,6 g síry ..... 10 %

x g uhlí ..... 15 %

$$x = \frac{28,6 \text{ g} \cdot 15 \%}{10 \%} = 42,9 \text{ g uhlí}$$

- Primární struktura fibroinu je  $(Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala)_n$ , sekundární strukturu tvoří skládaný list.

7. Empiricky (prostým zkoušením) se přišlo na to, že pokud se do dynamitu při jeho přípravě přidá menší množství jedlé sody, systém se stane stabilnějším, tj. vybuchne, jen když má, a ne tehdy, kdy se mu zachce. Dlouho se nevědělo, proč tomu tak je (ještě pořád se to s jistotou neví), ale předpokládá se, že soda pomáhá udržet slabě bazické pH, nebo přesněji řečeno, neutralizuje  $\text{HNO}_3$  vznikající hydrolyzou nitroglycerinu a způsobující nestabilitu dynamitu.
8. Používá se k okamžitému snížení krevního tlaku u pacientů s chorobami srdce a také k diagnostice vazovagálních synkop.

Otázka 1 – 1,25 bodu, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 0,75 bodu, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 2 body, otázka 6 – 1 bod, otázka 7 – 0,75 bodu a otázka 8 – 0,75 bodu. Celkem 8 bodů.

#### Úloha č. 4: Po stopách arsenu I

9 bodů

Autoři: Alan Liška a Alice Jarošíková

1. Myšák je starý triviální název pro oxid arsenitý.

Arsenofágové byli horalové, kteří využívali hypertenzních účinků arsenitých sloučenin k usnadnění existence ve vysokých polohách. Na  $\text{As}_2\text{O}_3$  si lze totiž vypěstovat po čase určitý návyk a přijímat najednou i větší množství, než je stanoveno limitem  $\text{LD}_{50}$ , bez okamžité újmy na zdraví.

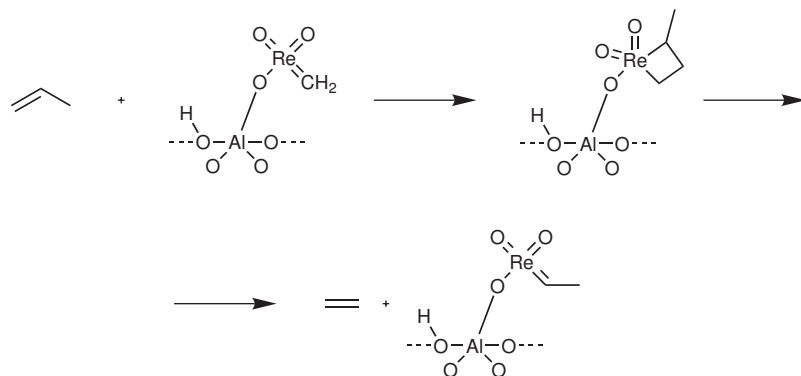
2. (a)

realgar	$\text{As}_4\text{S}_4$	červená
farmakolit	$\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bezbarvá, bílá
claudetit	$\text{As}_2\text{O}_3$	bílá
arsenolamprit	As	šedobílá
arsenopyrit	FeAsS	ocelově šedá, nažloutlá
annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	zelená
erytrin	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	červenofialová
skorodit	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	šedozeleň

- (b) Claudetit krystalizuje v jednodílné soustavě a má větší tvrdost, zatímco arsenolit je kubický
- (c) Metaloid – prvek s chemickými vlastnostmi kovů i nekovů, ekvivalentní název pro polokovy.
- (d)  $\text{As}^{\text{III}}$  je toxičtější než  $\text{As}^{\text{V}}$ . Mutagenní – způsobující genetickou mutaci. Karcinogenní – vyvolávající rakovinu, rakovinou tvorný. Teratogenní – vyvolávající vrozenou vadu vyvíjejícího se plodu.
- (e) Auripigment byl součástí žlutého pigmentu zvaného královská žlutá a říkalo se mu také sklo arsenové. Pigment – barevná látka nerozpustná ve vodě (resp. pojivu), to znamená, že se nanáší formou suspenze. Barvivo – barevná látka rozpustná v pojivu a nanáší se formou roztoku (buď jen v pojivu, nebo s rozpouštědlem).
- (f) Látku **X** označovanou jako *Salvarsan* či *Arsphenamin* vyvinul německý vědec, imunolog a nositel Nobelovy ceny Paul Ehrlich. Salvarsan byl používán jako antibiotikum až do objevu penicilinu sirem Alexandrem Flemigem.
3. (a) Ve vodném roztoku (majícím  $\text{pH} = 7,00$ ) je splněna podmínka, že převažující forma existence kyseliny arsenité je její neutrální forma ( $\text{pK}_A = 9,08$ ). Z jednoduché látkové bilance plyne, že







Obrázek 6: První dva reakční kroky metatézy propenu, katalyzované methyltrioxorheniem

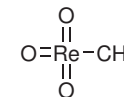
Otázka 1 – 0,6 bodu, otázka 2 – 1,2 bodu, otázka 3 – 0,8 bodu, otázka 4 – 1,4 bodu, otázka 5 – 1,6 bodu, otázka 6 – 1,6 bodu, otázka 7 – 0,6 bodu, otázka 8 – 1,2 bodu, otázka 9 – 1,6 bodu, otázka 10 – 1,8 bodu a otázka 11 – 1,6 bodu. Celkem 14 bodů.

### Úloha č. 3: Všestranný katalyzátor

14 bodů

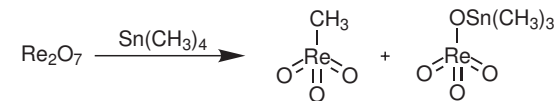
Autor: Ondřej Šimůnek

1. Jedná se o methyltrioxorhenium (obrázek 1), často označované pomocí zkratky MTO.



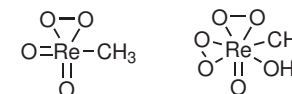
Obrázek 1: Methyltrioxorhenium

2. Methyltrioxorhenium se získává z oxidu rhenistého methylací, přičemž se jako methylační činidlo používá nejčastěji tetramethylcín (správnou odpovědí jsou ale i další organokovové sloučeniny s odpovídající reaktivitou). Nevýhodou tohoto syntetického postupu je vznik poměrně nereaktivního polymerního vedlejšího produktu, (trimethylstanoxy)trioxorhenia, jak ukazuje obrázek 2. Důsledkem toho je skutečnost, že pouze polovina látkového množství rhenia se přemění na požadované methyltrioxorhenium.



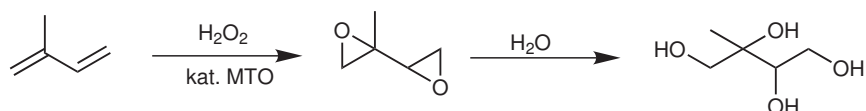
Obrázek 2: Syntéza methyltrioxorhenia z oxidu rhenistého

- 3.



Obrázek 3: Peroxokomplexy methyltrioxorhenia

4. Nejvhodnější jsou pro toto použití organická rozpouštědla mísitelná s vodou, a to proto, aby rozpouštěla jak nepolární alken, tak aby dovolila mísení s vodným roztokem peroxidu vodíku. Z uvedené skupiny rozpouštědel se pro tyto účely nejčastěji používá acetonitril či methanol.
5. Problémem je nestabilita epoxidového kruhu vůči nukleofilům (tedy i vodě, přítomné v reakční směsi v poměrně značném množství) a jeho snadné otevření (v případě vody jako nukleofilu za vzniku vicinálních diolů). Provedeme-li tedy epoxidaci isoprenu (2-methyl-buta-1,3-dienu), tak kromě hlavního produktu (diepoxidu) bude v reakční směsi obsažen i produkt vedlejší, vzniklý otevřením epoxidových kruhů (tetraol) – viz obrázek 4.



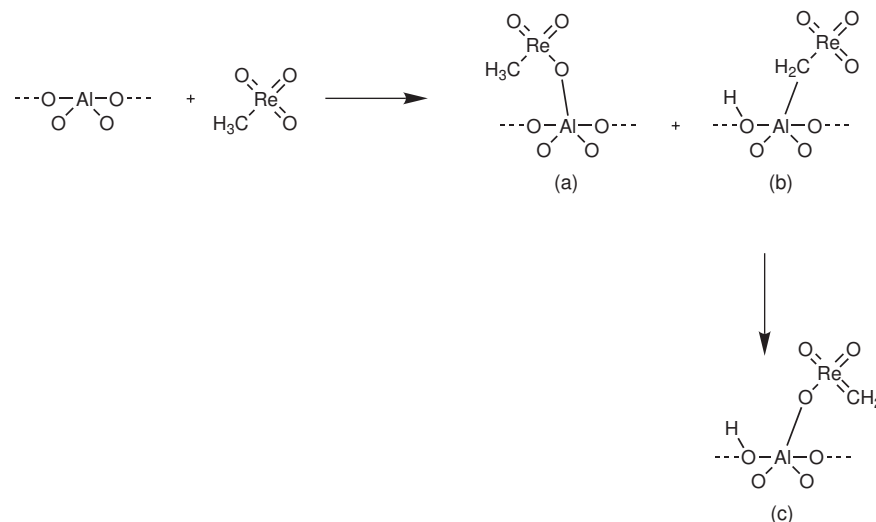
Obrázek 4: Epoxidace isoprenu s následnou hydrolyzou

6. Nejsnazší je použít místo peroxidu vodíku jiné oxidační činidlo, které neobsahuje vodu. Nejčastěji se proto používá adukt močoviny a peroxidu vodíku, označovaný zkratkou UHP (z angl. urea-hydrogen peroxide), dále také různé anorganické peroxosoli (peroxouhličitan, peroxoboritan). Jejich použití umožňuje provedení reakce v bezvodém prostředí. Teoreticky by bylo možné použít i bezvodý peroxid vodíku, ovšem zde by byl problém se snadnou aplikovatelností v praxi, jak bylo požadováno v zadání, neboť bezvodý peroxid vodíku je látka explozivní a manipulace s ním s sebou nese mnoho rizik.

Jako správná byla samozřejmě uznávána i jakákoli jiná odpověď, řešící problém s hydrolytickým otevíráním epoxidových kruhů.

7. Jedná se o metatézi, která je katalyzovaná karbenovými komplexy přechodných kovů (tedy takovými sloučeninami, které ve své molekule obsahují dvojnou vazbu mezi atomem přechodného kovu a atomem uhlíku). Za výzkum v této oblasti byli roku 2005 Nobelovou cenou oceněni Y. Chauvin, R. H. Grubbs a R. R. Schrock.
8. Nosiče jsou seřazeny od nejvhodnějšího po nejméně vhodný: oxid niobitý (značná Lewisova i Brønstedova kyselost povrchu), oxid titaničitý (Lewisova kyselost povrchu), oxid křemičitý (slabá Brønstedova kyselost povrchu), oxid hořečnatý (nemá kyselý povrch).

9. Před použitím by bylo nutné aluminu vysušit, neboť se na místa, kam by se mělo vázat methyltrioxorhenium, sorbuje vzdušná vlhkost. Obsahuje-li alumina větší procento vlhkosti, suší se tzv. kalcinací, což znamená záhřev na cca  $500\text{ }^\circ\text{C}$  v proudu suchého plynu v kalcinační peci. Při nižším obsahu vlhkosti stačí záhřev na nižší teplotu (cca  $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ) pod vakuem. Jako správná odpověď byl uznán i jakýkoli jiný postup, vedoucí k odstranění povrchové vlhkosti z nosiče.
10. Katalyticky neaktivní uspořádání vzniká vazbou methyltrioxorhenia prostřednictvím jeho oxoskupin (obrázek 5a), katalyticky aktivní pak prostřednictvím jeho methylové skupiny (obrázek 5b). Vlastní agens, obsahující karbenové uskupení, pak vzniká „tautomerizací“ této formy (obrázek 5c).



Obrázek 5: (a) neaktivní vazba MTO na aluminu, (b) aktivní vazba MTO na aluminu, (c) vlastní katalyzátor metatéze

11. Metatézí propenu vzniká po prvních dvou reakčních krocích ethen, jak ukazuje obrázek 6. V dalších reakčních krocích pak kromě ethenu vzniká také směs *cis*- a *trans*-izomerů but-2-enu.