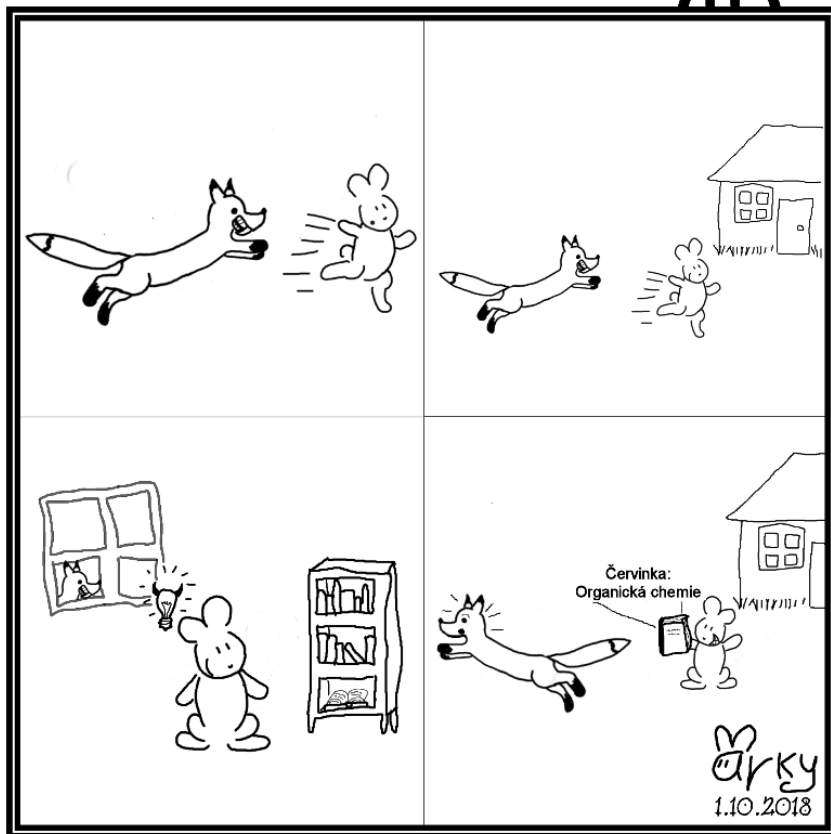


Zajíček chemik



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 17 (2018/2019)

Série 1

kde t je čas, během kterého relaxace proběhla a T_1 je tzv. **relaxační čas T_1** . Při spin-mřížkové relaxaci dochází k obnově velikosti vektoru magnetizace v ose z , která odpovídá rovnovážnému stavu (obrázek 10). Hodnota T_1 se liší podle vlastností daného nuklidu. Pro jeden nuklid je potom obvyklé, že s rostoucí velikostí molekuly roste i T_1 . Jeho hodnota se pohybuje od milisekund po jednotky sekund u velkých molekul a mnohem větší hodnoty jsou pozorovány např. při měření NMR v pevné fázi. Velikost T_1 např. určuje, jak dlouho je třeba po excitaci počkat před dalším měřením.

Při **příčné (spin-spinové) relaxaci** dochází k dipól-dipólové interakci mezi jednotlivými jadernými spiny, což vede k fázovému posunu precesních pohybů vektorů magnetizace jednotlivých jader, který má za následek zmenšování složky jaderné magnetizace M_{xy} podle vztahu

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2},$$

kde t je čas, během kterého relaxace proběhla a T_2 je tzv. **relaxační čas T_2** . Tento proces způsobuje rozšiřování spektrálních linií, neboť platí

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2},$$

kde $\Delta\nu$ je teoretická šířka linie v polovině výšky¹³. Tato teoretická šířka se od skutečné šířky odečtené ze spektra liší zejména v důsledku tzv. nehomogenního rozšíření, které je způsobeno nehomogenním magnetickým polem.

Shrnutí

Nejčastěji kapalný vzorek je umístěn mezi póly silného elektromagnetu. Působením magnetického pole dochází k energetickému rozlišení možných spinových stavů jader. Při měření je vzorek ozařován vysokofrekvenčními elektromagnetickými pulsy, které způsobí přechod ze základního spinového stavu do stavu s vyšší energií. Při relaxaci do původního stavu dochází k uvolnění energie, jejíž časový průběh se detekuje a matematicky převádí (Fourierovou transformací) na spektrum, tj. závislost intenzity signálu na frekvenci.

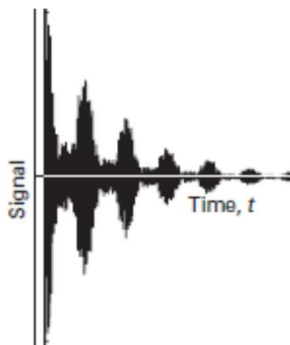
Literatura:

Záruba K., Král V., Mestek O., Řezanka P., Setnička V., Urban S., Volka K.: Analytická chemie (2. díl), Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2016, ISBN 978-80-7080-951-8.

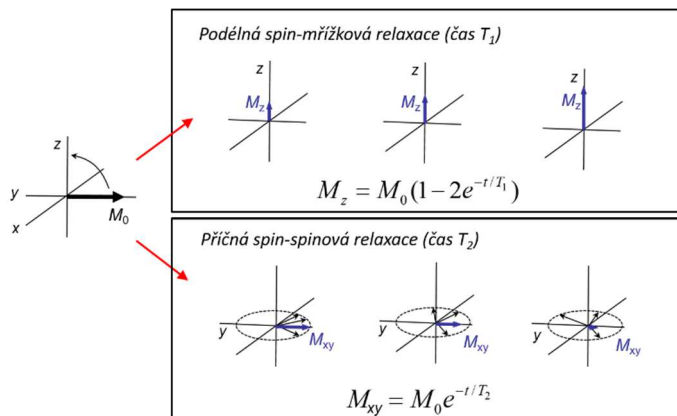
Příslušné části textů dostupných na <http://bit.ly/SerialNMR1> (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Handout) a <http://bit.ly/SerialNMR2>

¹³ Jde o důsledek relací neurčitosti času a energie, jeden z projevů kvantového chování hmoty. Zmíněná šířka linie se označuje FWHM, z angl. full width at half maximum.

vektor M_0 rozdělíme na složku M_z , která představuje průmět do osy z , a složku M_{xy} , která představuje průmět do roviny $\langle xy \rangle$. Před excitací při pulzním experimentu platí $M_{xy} = 0$, po excitaci $M_{xy} \neq 0$.



Obrázek 9: Závislost protékajícího proudu na čase při návratu vektoru jaderné magnetizace zpět do rovnováhy, tj. při relaxaci jader



Obrázek 10: Schematické znázornění dvou procesů probíhajících při relaxaci jader

Podélná (spin-mřížková) relaxace je mechanismus, jehož podstatou je obnovení rovnovážného stavu daného Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením, které se uskuteční přenosem energie z jader v excitovaném stavu na okolní atomy a molekuly ve formě tepla. Časový průběh spin-mřížkové relaxace lze popsat rovnicí

$$M_z = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}\right),$$



Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem sebe a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečnostvům s chemií spojeným jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 17. rokem proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kupu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Spektroskopie nukleární magnetické rezonance*, jehož název mluví za vše. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců.

Mimo to, úspěšní řešitelé získávají i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PŘF UK a Univerzitě Palackého v Olomouci¹, a ti nejméně úspěšní z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PŘF UK nebo VŠCHT.

¹ KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

Jak řešit KSICHT?<http://ksicht.natur.cuni.cz/>

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.² Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

Letáček

Přiložený letáček prosím vyvěste na viditelné místo ve vaší škole, aby si ho mohli prohlédnout všichni studenti. Děkujeme.

Podzimní výlet s KSICHTem

V listopadu proběhne první výlet tohoto ročníku, který již pro vás intenzivně připravujeme. Nezapomeňte proto sledovat webové stránky,³ kde se brzy objeví konkrétní informace.

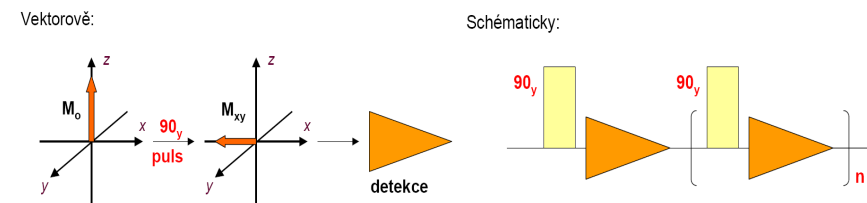
² Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

³ <https://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

Obrázek 6: Vychýlení vektoru jaderné magnetizace o úhel θ působením oscilujícího elektromagnetického záření po dobu t_p

1D pulzní sekvence

Nejjednodušší provedení NMR experimentu je znázorněno na obrázku 7 a je označováno jako 1D pulzní sekvence. Využívá se při něm tzv. 90° sklápěcí úhel v ose y.



Obrázek 7: Zobrazení 1D pulzní sekvence vektorově (vlevo) a schématicky (vpravo); oranžový trojúhelník označuje detekci, tzv. FID, viz níže.

Detekce signálu

Po excitaci a zastavení působení oscilujícího elektromagnetického záření na vzorek nastává **relaxace jader**, tj. návrat vektoru jaderné magnetizace zpět do rovnováhy (obrázek 8), tj. obnovuje se původní distribuce populace N_α/N_β .



Obrázek 8: Návrat vektoru jaderné magnetizace zpět do rovnováhy

Tato relaxace indukuje elektrické napětí v přijímací cívce (oscilace vektoru M_{xy} vytváří fluktuující magnetické pole). Je třeba zmínit, že každý spinový systém (různá jádra ve vzorku) vykazuje vlastní relaxaci, a proto má měřený proud protékající detekční smyčkou často komplikovaný průběh (obrázek 9, označuje se jako FID (free induction decay). Záznam FIDu je superpozicí několika různě tlumených kmitání, lze přirovnat k tlumenému kmitání několika mechanických oscilátorů (závaží zavěšených na pružinách s různou tuhostí), kde bychom v každém čase sečetli výchylky všech závaží.

Relaxace jader

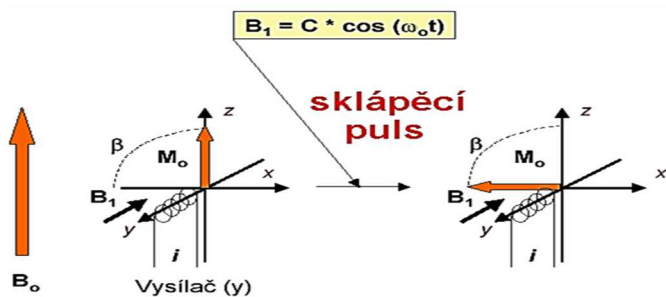
K relaxaci jader dochází dvěma mechanismy: spin-mřížkovou relaxací a spin-spinovou relaxací (obrázek 10). Pro lepší pochopení tohoto procesu si

Excitace jader

Samotný NMR experiment spočívá ve vystavení vzorku oscilujícímu elektromagnetickému záření s frekvencí ω po dobu t_p (záření je generováno střídavým proudem). To vede ke vzniku magnetického pole o intenzitě B_1 , které působí ve směru osy y (obrázek 5), a jehož velikost lze spočítat následujícím vztahem:

$$B_1 = C \cdot \cos(\omega_0 t_p),$$

kde C je konstanta pro daný přístroj. Pokud je splněna rezonanční podmínka (frekvence pole B_1 je rovna frekvenci precesního pohybu jaderné magnetizace M_0), systém absorbuje energii a dojde ke změně vektoru jaderné magnetizace M_0 (obrázek 5).

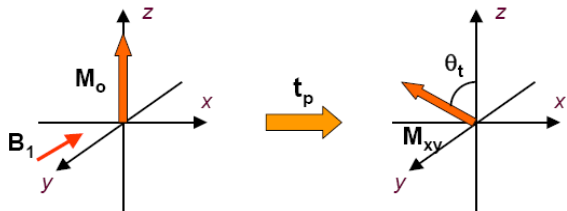


Obrázek 5: Princip excitace vzorku radiofrekvenčním pulsem, při které dojde ke změně vektoru jaderné magnetizace M_0 z osy z do osy x .

Úhel vychýlení jaderné magnetizace θ z rovnovážného stavu do roviny $\langle xy \rangle$ (obrázek 6) je dán vztahem

$$\theta_t = B_1 \cdot t_p \cdot \gamma,$$

kde γ je gyromagnetický poměr a doba působení t_p je obvykle 1 až 10 μs .



Termín pro odeslání řešení 1. série:

12. 11. 2018

Elektronicky (PDF)	Papírově
http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

KSICHTÍ desatero řešení úloh

Vzhledem k tomu, že se opakovaně někteří řešitelé dopouští neopustitelných či méně závažných prohřešků, kvůli kterým zbytečně přicházejí o body, vytvořili jsme pro Vás seznam zásad, kterých je dobré se držet.

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět Gúghlu ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.⁴
4. Nezkopíruješ W'k'p'e'd'i českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.⁵
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Cti organizátory své.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.⁶
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTÍ jméno důsledně šířiti budeš.

⁴ Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídit a kriticky vyhodnocovat dostupné informace. Proto můžete k řešení používat jakékoli tištěné i elektronické zdroje, se kterými je ale třeba správně zacházet – více v další poznámce.

⁵ Odevzdání textu získaného pomocí Ctrl+C, Ctrl+V není řešením úlohy. Tím má být vaše vlastní formulace odpovědi na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace.

⁶ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Drazí Ksichtřáci, drahé Ksichtřačky,

Horké letní dny jsou již minulostí a stejně jako stromy brzy začnou zasypávat jinovatkou pokrytou zem svými pestrobarevnými listy, rozhodli jsme se i my zasypat vaše poštovní schránky našimi pestrými úlohami. Dovolte mi proto vás pozvat na krátkou chemicko-botanickou vycházku po naší zbrusu nové brožurce.

Na samotném počátku si můžete povšimnout nádherné tabule květin s periodicky uspořádanými prvky rozmístěnými v několika řadách. Některé z nich vynikají svojí lehkostí, jiné svou odolností. Poprosil bych vás však, abyste si dali při prohlížení pozor na výhonky z nejspodnější části, nápadné svou radioluminiscencí. Mohly by vás nepříjemně popálit. Přejdeme však již raději do oddělení léčivěk. Tato pestrá skupina nenápadných bylinek má silné dezinfekční účinky, díky kterým se s nimi můžeme setkat v mnoha léčivých přípravcích. Některé z nich mohou při vnitřním podání silně pálit v krku, přesto jsou však jejich léčivé schopnosti prověřené mnoha generacemi našich předků.

Ve třetí části naší exkurze se dostáváme k pavilonu Divokého západu. Zdejší kvítka jsou uvyklá na vyčerpávající vedro spolu s dechberoucím suchem střídaným občasnými prachovými bouřkami. Za dlouhá léta si proto vyvinula pozoruhodné obranné mechanismy, díky kterým umí vyhrát leckterou hru o přežití. Troufnete si s nimi porovnat své síly i vy?

Případné přeživší nyní poprosím, aby se shromáždili k prohlídce předposlední části naší výstavy. Zdejší pestrobarevné krásky vynikají svou schopností ulpívat na nehostinných površích, které postupně pokrývají souvislou neproniknutelnou vrstvou. Vynikají také svou dlouhověkostí a mnohé z nich se tu dočkají i doby, kdy my už tu dávno nebudeme.

Na samotný závěr jsme si pro vás pak přichystali opravdovou vzácnost. Naše unikátní, kovově lesklé ligandožravky jsou schopné svými důmyslnými páry elektronů chytat nebohé ionty za svého okolí a obohacovat si jimi svůj jídelníček až do úplného nasycení. Naše exkurze se pomalu blíží ke svému závěru. Děkuji vám proto za pozornost a budu se těšit na naše další společné setkání.

Za celé sdružení pěstitelů chemických úloh

Honza Havlík

kde N_α a N_β jsou počty spinů v základním, resp. excitovaném stavu, ΔE je rozdíl energií mezi základním a excitovaným stavem (obrázek 2), k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota v Kelvinech.

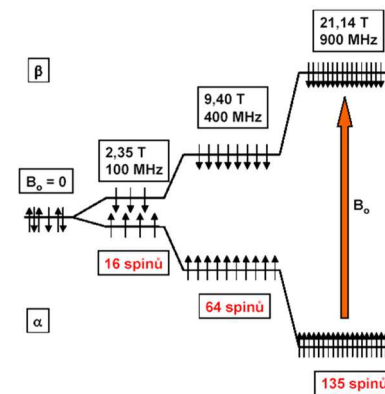
Dosazení rozdílu energie ΔE odpovídajícího rezonanční frekvenci např. izotopu ^1H pro $B = 10 \text{ T}$ (hodnota γ z tabulky 2)

$$\Delta E = \gamma \hbar B = 26,75 \cdot 10^7 \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2\pi} \cdot 10 \frac{\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{T}}{\text{T} \cdot \text{s}} = 2,821 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

do Maxwelllova-Boltzmannova rozdělení při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/k_B T} = e^{-\frac{2,821 \cdot 10^{-25}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15}} = 0,99931$$

ukazuje, že přirozený poměr jader v excitovaném (N_β) a základním (N_α) stavu je blízký jedné (obrázek 4). Výsledkem nepatrného „přebytku“ v základním stavu je nenulová hodnota jaderná magnetizace M_0 . Jádra v základním stavu mohou absorbovat vnější energii, avšak snadno může dojít k vyrovnání obou populací, po kterém již vzorek není schopen absorbovat další energii – došlo k tzv. **saturaci vzorku**. Tento přebytek lze zvýšit vyšší hodnotou magnetické indukce (přítomností silnějšího magnetu) nebo nižší teplotou měření (obtížně uskutečnitelné). Možnosti saturace je při pulzním NMR experimentu využíváno k tzv. dekaplingu (viz 3. díl tohoto seriálu).



Obrázek 4: Přebytek jader se souhlasným spinem (N_α) pro $N_\beta = 10^6$ v prostředí o různé intenzitě magnetického \vec{B}_0 a odpovídající rezonanční frekvence pro ^1H . V silnějším magnetickém poli je větší přebytek jader se souhlasnou orientací a roste i rezonanční frekvence

Hodnoty gyromagnetických poměrů a rezonančních frekvencí některých nuklidů uvádí tabulka 2. Magnetická indukce B odpovídá poli působícímu na dané jádro. Její velikost se od magnetické indukce vnějšího magnetického pole B_0 liší z důvodu **stínění** jádra elektrony, které ho obklopují. Působící (efektivní) magnetická indukce B je dána vztahem

$$B = B_0(1 - \sigma),$$

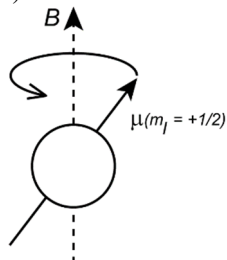
kde σ je konstanta stínění, která bude detailněji vysvětlena ve 2. díle tohoto seriálu.

Tabulka 2: Rezonanční frekvence ν pro magnetické pole o velikosti indukce 9,40 T, hodnoty gyromagnetických poměrů γ a přirozené zastoupení vybraných nuklidů v přírodě

Nuklid	ν (MHz)	γ ($10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Přirozené zastoupení (%)
^1H	400,0	26,75	99,989
^2H	61,4	4,11	0,0115
^{13}C	100,6	6,73	1,10
^{19}F	376,5	25,18	100,0
^{31}P	162,1	10,84	100,0

Jaderná magnetizace

Vektor jaderného magnetického momentu μ vykonává ve vnějším magnetickém poli precesní pohyb (obrázek 3) s frekvencí odpovídající rezonanční frekvenci (tabulka 2 a text výše).



Obrázek 3: Schéma precesního pohybu vektoru jaderného magnetického momentu kolem osy působícího vnějšího magnetického pole

Vektorový součet jaderných magnetických momentů všech jader vzorku je označován jako **jaderná magnetizace M_0** . V případě náhodné orientace jaderných magnetických momentů je jaderná magnetizace nulová.

Rovnovážné zastoupení spinů v základním a excitovaném stavu je dáno Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením

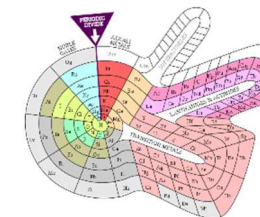
$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/k_B T},$$

Zadání úloh 1. série 17. ročníku KSICHTU

Úloha č. 1: 3D periodická soustava prvků

(6 bodů)

Autor: Pavel Řezanka

*Helenu Líbal Na Kolínku Robustní Cestář Frantík.**Helenu Líbal Na Kolena Robustní Cestář Franz.**Helenu Líbal Na Koleno Robustní Cestář Franta.**Helena Líbal Na Kolínko Robustního Cestáře France.**Hanu Líbal Na Kolínka Robustní Cestář Franta.*

Tak byla to Helena nebo Hana, Franta nebo Franz a kdo koho líbal? Takové otázky byste si mohli klást po přečtení výše uvedených řádků. Vaším úkolem ale naštěstí nebude tato dilemata řešit, neboť se podíváme na samotnou periodickou tabulku prvků.

- Podle čeho byly řazeny prvky v periodické tabulce, kterou sestavil Mendělejev? A podle čeho jsou řazeny dnes?
- Složte si periodickou tabulku, která je součástí brožurky a zašlete⁷ nám její fotku, na které bude spolu s touto brožurkou. Pokuste se tabulku vyfotit tak, aby co nejvíce vynikly její zvláštnosti. Body budou uděleny i za správný název souboru.
- Jak se nazývá částice, která vystupuje v tabulce pod písmenem „n“? Uveďte její nukleonové a protonové číslo a zdůvodněte její umístění v tabulce.
- Jak vidíte, vodík není v tabulce nad lithiem ani nad fluorem, ale „mezi“ nimi. Napište alespoň dvě vlastnosti, které má vodík podobné s lithiem a alespoň dvě vlastnosti, které má podobné s fluorem. Jednou vlastností je ale bližší jednomu prvku mezi lithiem a fluorem. Který je to prvek a jaká je to vlastnost?
- Další zajímavá nejednotnost je ve 13. skupině. Které **d** prvky mohou být pod hliníkem, tj. ve 4. a 5. řadě a kterou společnou vlastnost mají tyto prvky shodnou s hliníkem?
- Napište elektronovou konfiguraci lawrencia⁸ a uveďte, zda byste ho zařadili mezi **s**, **p**, **d** nebo **f** prvky. Vytvarujte periodickou tabulku tak, aby byl do

⁷ Fotky o velikosti maximálně 4 MB s názvem „PSP_prijmeni_jmeno“ pošlete na e-mail pavel.rezanka@ksicht.natur.cuni.cz

⁸ Použijte co nejnovější zdroj.

těchto bloků správně zařazen a napište, jaké prvky pak budou v jeho skupině, tj. sloupci.

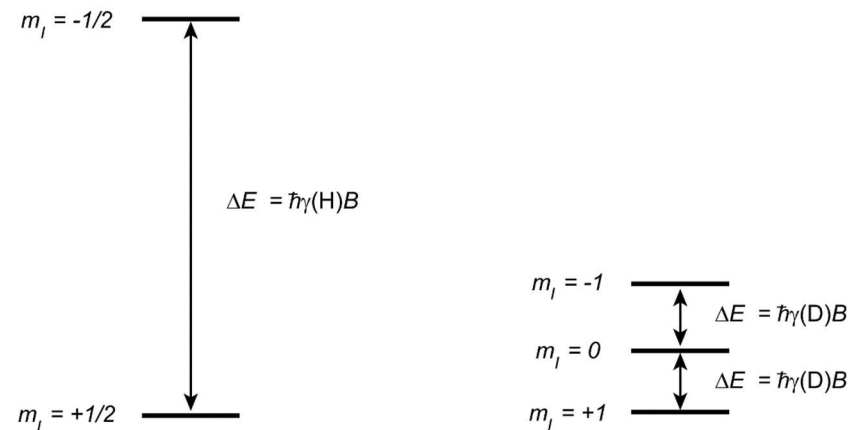
7. Mnemotechnické pomůcky k zapamatování periodické tabulky prvků se těší velké oblibě. Vymyslete a napište básničku pro zapamatování **d** prvků 7. řady, tj. počínaje Rf a končící Cn.

Energie jader nuklidů ve vnějším magnetickém poli

Energie jader nuklidů ve vnějším magnetickém poli je dána vztahem

$$E = m_I \gamma \hbar B,$$

kde γ je tzv. **gyromagnetický poměr** charakteristický pro daný nuklid (tabulka 2), \hbar je redukovaná Planckova konstanta ($\hbar = h/(2\pi)$); h je Planckova konstanta) a B je magnetická indukce (více viz níže). Z rovnice je tedy patrné, že působením vnějšího magnetického pole dochází k rozlišení energií jader s různými magnetickými kvantovými čísly. Počet **energetických hladin** je roven $2I + 1$ (pro ^1H tedy dvě (srovnej s obrázkem 1B) a pro ^2H tři) a energie potřebná pro přechod mezi těmito hladinami je pak dána rozdílem energií příslušných hladin (obrázek 2).



Obrázek 2: Štěpení hladin jádra vodíku ($I = 1/2$) a deuteria ($I = 1$) s vyznačenými dvěma resp. třemi přechody (při konst. B je vzdálenost hladin úměrná hodnotě γ (tabulka 2)).

Pro přechod mezi hladinami pro jádra s jaderným spinem $1/2$ musí být splněna tzv. rezonanční podmínka

$$\Delta E = \frac{1}{2} \gamma \hbar B - \left(-\frac{1}{2} \gamma \hbar B\right) = \gamma \hbar B = h\nu,$$

kde ν je tzv. rezonanční (Larmorova) frekvence jaderného magnetického momentu okolo osy z (obrázek 3 a text níže), kterou lze z výše uvedené rovnice vyjádřit jako

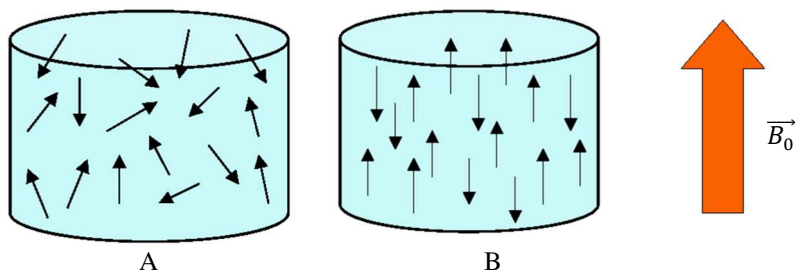
$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

Z praktického hlediska se jeví jako nejvýznamnější jádra s jaderným spinem $\frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P). Hovoříme potom o ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{15}N -NMR, ... spektroskopii. Jádra s větším jaderným spinem (^2H , ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O) dávají složitá NMR spektra a jsou tedy méně vhodná pro praktickou aplikaci.

Jak je vidět z tabulky 1, mezi jádra s nulovým jaderným spinem patří například ^{12}C a ^{16}O . Proto je, i když se často vyskytují v organických molekulách, nemůžeme měřit.

Vliv vnějšího magnetického pole

S nenulovým jaderným spinem jader je spojen **jaderný magnetický moment μ** a **magnetické kvantové číslo jader m_l** . Velikost jaderného magnetického momentu je kvantována a jeho směr v prostředí bez vnějšího magnetického pole je náhodný (obrázek 1A).



Obrázek 1: Znárodnění jaderných magnetických momentů pro $I = \frac{1}{2}$ v prostředí A) bez vnějšího magnetického pole a B) s vnějším magnetickým polem B_0 .

Magnetické kvantové číslo jader m_l nabývá různých hodnot podle velikosti jaderného spinu. Pro jádra s jaderným spinem I platí $m_l = -I, -I+1, \dots, I$. Například pro ^1H je I rovno $\frac{1}{2}$ a tudíž $m_{\frac{1}{2}}$ nabývá hodnot $-\frac{1}{2}$ a $+\frac{1}{2}$. Pro ^2H (deuterium) je I rovno 1 a tudíž m_1 nabývá hodnot $-1, 0$ a 1 (obrázek 2).

Vystavíme-li vzorek obsahující jádra s jaderným spinem $\frac{1}{2}$ působení vnějšího magnetického pole, budou v rovnovážném stavu jaderné magnetické momenty jader s magnetickým kvantovým číslem $+\frac{1}{2}$ zorientovány shodně se směrem magnetické indukce \vec{B}_0 , zatímco magnetické momenty jader s magnetickým kvantovým číslem $-\frac{1}{2}$ budou orientovány opačně (proti směru magnetické indukce; obrázek 1B). První uspořádání má nižší energii a představuje proto základní stav, druhé pak excitovaný stav s vyšší energií.

Úloha č. 2: Dezinfekce

(7 bodů)

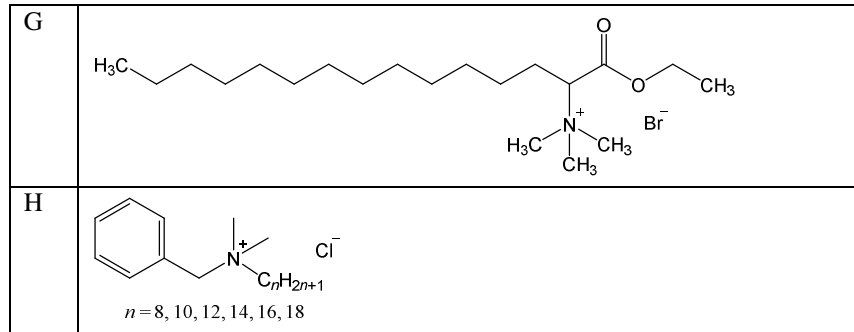
Autor: Pavlína Muchová

Každodenní drobná poranění kůže, od odřenin po pořezání laboratorním sklem, je vhodné vydezinfikovat, abychom snížili riziko infekce. Můžeme si vybrat ze široké řady látek, které s různou mírou účinnosti ničí choroboplodné zárodky. Takovéto lokální přípravky na kůži nazýváme antiseptiky. Antiseptice tedy označuje očištění lidské (či zvířecí) kůže od choroboplodných zárodků. Dezinfekce je pojmem širším, zahrnuje i odstranění bakterií, virů z povrchů. Sterilizace je pojem ještě „drsnější“, vyžaduje odstranění i odolných spor, které se běžnou dezinfekcí nezneškodní.



1. Myšlenka, že je třeba snižovat riziko infekce preventivními opatřeními, se začala uplatňovat až v polovině 19. století. Jak se jmenoval lékař, který zavedl praxi, aby si lékaři před porodem myli ruce i nástroje ve chlorovém vápně?
2. Následuje řada molekul či směsí používaných k čištění ran. Zapište jejich nejčastější (chemické či triviální) názvy.

A	H_2O_2
B	
C	
D	I_2
E	KI
F	



- Uveďte ke každé látce alespoň jeden přípravek, jehož je daná molekula hlavní účinnou látkou. Zaměřte se na produkty, které si můžete pořídit v lékárně jako běžný uživatel.
- Obecně můžeme dezinfekční látky rozdělit do několika skupin podle jejich mechanismu účinku: do jaké skupiny patří látky F-H?
- Kromě přípravků k čištění ran existuje i množství jiných lokálních antiseptik (například pro čištění dutiny ústní), mezi často používaná patří například manganistan draselný. Ten patří společně se sloučeninou A do další skupiny dezinfekčních látek. Jaký mechanismus účinku tyto dvě látky spojuje?
- Napište rovnici reakce manganistanu draselného s látkou A. Vyznačte, který z produktů této reakce působí destruktivně na bakterie.
- Mezi dezinfekční činidla, která se hojně využívají pro čištění ploch ve zdravotnických zařízeních, patří Persteril®. Určete hlavní účinnou sloučeninu tohoto přípravku, její zařazení do skupin dezinfekčních látek podle mechanismu účinku a navrhněte její syntézu ze dvou výchozích látek.

Seriál: Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR)

1. díl: Princip metody

Autor: Pavel Řezanka

Slovo úvodem

Milá čtenářko, milý čtenáři,

v letošním seriálu se seznámíte s analytickou metodou, která našla využití nejen při určování struktury molekul a při sledování mezimolekulárních interakcí. Mimo jiné je využívána i v lékařství, kde je známá spíše pod termínem zobrazování magnetickou rezonancí (magnetická rezonanční tomografie), MRI, z anglického magnetic resonance imaging.

V tomto prvním dílu se podíváme na princip NMR. Druhý díl bude zaměřen na instrumentaci a interpretaci spekter, zejména vodíkových. Třetí díl se bude týkat spekter dalších prvků a 2D NMR. Poslední díl bude zaměřen na aplikace NMR i pro jiné účely než určování struktur a dočkáte se samozřejmě i seriálové úlohy.

Princip NMR

Jaderný spin

Jednou z kvantových vlastností elementárních částic včetně nukleonů (protonů a neutronů) je jejich spin, který je pro proton, neutron a elektron roven $\frac{1}{2}$ ¹² a spinové kvantové číslo m_s pak nabývá hodnot $\pm\frac{1}{2}$.

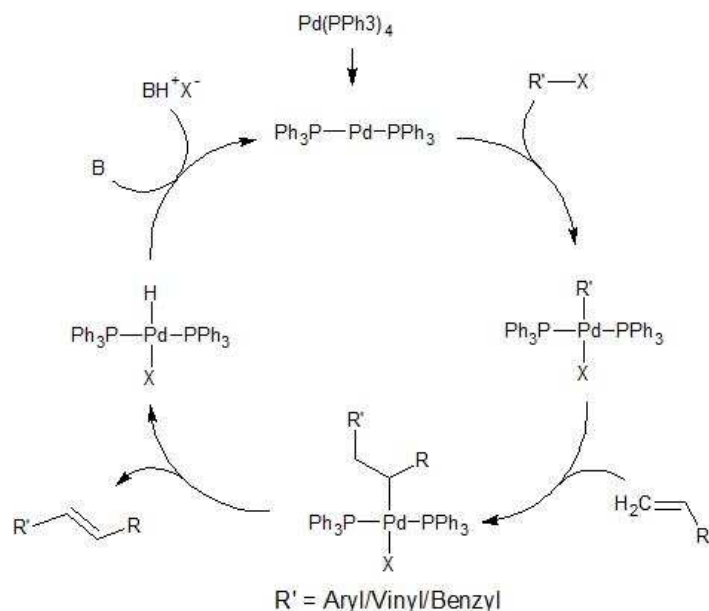
Výsledkem vzájemného působení spinů protonů a neutronů v jednom jádře je **jaderný spin I** , který nabývá, podle počtu nukleonů, pro jádra se sudým počtem nukleonů hodnot 0, 1, 2, ... a pro jádra s lichým počtem nukleonů hodnot $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ (tabulka 1). **Magnetickou rezonancí lze měřit pouze u nuklidů, jejichž jaderný spin je různý od nuly**, tedy od všech izotopů, které nemají sudý počet protonů a zároveň sudý počet neutronů.

Tabulka 1: Jaderný spin I vybraných nuklidů

I	Nuklid	Počet protonů	Počet neutronů
0	¹² C, ¹⁶ O	sudý	sudý
1, 2, 3, ...	² H, ¹⁴ N, ¹⁰ B	lichý	lichý
1/2, 3/2, 5/2, ...	¹ H, ¹⁵ N, ¹⁹ F, ³¹ P, ¹¹ B, ²³ Na, ³⁵ Cl, ³⁷ Cl, ²⁷ Al	lichý	sudý
	¹³ C, ¹⁷ O, ²⁹ Si	sudý	lichý

¹² Uvedené částice patří mezi fermiony, další souvislosti najdete v učebnicích částicové a kvantové fyziky.

Příkladem homogenní katalýzy je například Heckova reakce:



8. a) Zapište, k jakým reakcím (z otázky č. 7) dochází v jednotlivých reakčních krocích.
- b) Proč se jako katalyzátor používá $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, i když se cyklu přímo neúčastní?
- c) Co by se mohlo stát, kdyby R' byl namísto uvedených skupin alkyl?
9. Navrhněte katalytický cyklus pro přípravu propanalu z prop-2-en-1-olu, katalyzovaný pomocí $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$. Byl by toto vhodný postup také pro přípravu butanalu z but-2-en-1-olu?

Úloha č. 3: BANG!

Autoři: Iva Švecová a Martin Balouch

(9 bodů)

V městečku paří slunce. Obyvatelé, shluknuvše se kolem vás, ani nedutají. Napětí ve vzduchu by se dalo krájet a vy tušíte, že se schyluje k souboji. Kolty ale už vyšly z módy – protivníka nyní musíte odzbrojit svou bystrostí a odrovnat svou genialitou.



Většina z vás už se pravděpodobně někdy setkala s karetní hrou BANG! (Pokud ne, doporučujeme vám se s ní alespoň zběžně seznámit – už kvůli vašemu kulturnímu rozhledu.) V této úloze máte možnost si jednu partii zahrát, s tím rozdílem, že vašimi zbraněmi budou vaše znalosti.

- Abyste působili dojmem obávaného pistolníka a zastrašili tak své protivníky, potřebujete správně znějící jméno. Vaším prvním úkolem je proto vymyslet si vhodné westernové přízvisko a připsat ho ke svému jménu v záhlaví vašeho řešení.

Vaším soupeřem je algoritmus Steve. Ten se řídí podle níže sepsaných pravidel a vy v přiložené tabulce vidíte, jaké karty dostane v kterém tahu. Vaším cílem je správným zodpovězením otázek získat karty a pomocí nich zabít Steva dřív, než zničí on vás.

Pravidla jsou následující:

Jak vy, tak Steve začínáte se třemi kartami, v každém tahu získáváte dvě další (vy libovolně dvě, které jste si „nabili“ zodpovězením otázky, Steve dvě napsané v odpovídajícím řádku). Počáteční karty si vybíráte stejným systémem jako karty během hry. V každém tahu můžete hrát libovolný počet karet, na konci tahu pak můžete mít pouze tolik karet, kolik máte životů. Za tah můžete zahrát pouze jednu kartu BANG!. Hru začínáte vy.

Na začátku máte dva životy a Steve pět. Každým zásahem (kartou BANG!, prohrou v Duelu, nebo neodhozením BANG! na Indiány) ztrácíte jeden život. Při ztrátě všech životů hráč umírá a vyhrává jeho protivník. Životy lze zpátky doplňovat pouze kartou Pivo (vždy jeden za každou kartu), nikdy ovšem nemůžete mít více životů, než s kolika jste začínali.

Stevova hra se řídí následujícím sledem kroků, přičemž každý jednotlivý krok opakuje tak dlouho, dokud může:

- Když má Paniku a vy máte karty, ukradne vám kartu s nejvyšší prioritou: Panika (nejdříve) > Pivo > Vedle > Indiáni > BANG! > Duel.
- Když má Pivo a nemá plný počet životů, zahraje ho.

- Když má Indiány, zahraje je.
- Když má Duel a vy máte méně nebo stejně karet BANG! jako on, zahraje ho.
- Vystřelí pouze jeden BANG!. (neopakujte se)
- Pokud má na konci tahu více karet, než by měl mít, odhodí potřebný počet podle tohoto seznamu: Duel (nejdříve) > Indiáni > BANG! > Panika > Pivo > Vedle.

Mimo tah:

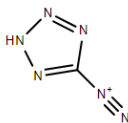
- Když po něm strělíte kartou BANG! a on má Vedle, vyhne se vám jeho zahazením.
- Pokud proti němu zahrajete Duel, použije postupně všechny své karty BANG!, dokud duel neskončí.

Jednotlivé karty a jejich význam:

BANG! Zahráním této karty uberete soupeřovi život.

Vaše střelba musí být výbušná, děsivá a nepředvídatelná – stejně jako organická syntéza.

- K pořádnému výbuchu vám pomůže kyselina pikrová. Napište její systematický název a mechanismus její přípravy z fenolu, včetně podmínek. (U jednotlivých typů reakcí stačí mechanismus rozepsat pouze jednou – například pokud dochází k navázání více stejných funkčních skupin identickým postupem.)
- Vysvětlete, proč jsou nitrosloučeniny často výbušné.
- Nebezpečné nejsou jen nitroderiváty. Pomocí posunu elektronů vysvětlete rizikovost sloučeniny na obrázku 1 a napište, co by se teoreticky dalo z této sloučeniny připravit. (Nápověda: jedná se o stejnou reakci, jež způsobuje nebezpečnost této sloučeniny, a výsledkem je neobvyklá forma jedné známé látky.)
- V minulosti vám sledování westernové přestřelky mohl pokazit náhlý požár kinosálu. Jaká látka byla tehdy důvodem těchto požárů, a proč?
- Jaký musí být průměrný výtěžek jednotlivých reakcí pětikrokové syntézy, aby výtěžek celé reakce dosáhl 60 %?



Obrázek 1

- Jaké podmínky musí splňovat elektronová konfigurace a geometrické uspořádání ligandů, aby tyto komplexy byly stabilní? Jmenujte pět centrálních atomů, které typicky tvoří tyto komplexy.

Pro reakce organokovových komplexů jsou typické přechody mezi jejich koordinačně nasycenými (splňujícími 18elektronové pravidlo) a koordinačně nenasyčenými formami (nesplňujícími 18elektronové pravidlo).

Mezi nejčastější reakce koordinačních sloučenin patří:

- substituce ligandu
- oxidativní adice
- reduktivní eliminace
- migrace alkylu/vodíku
- eliminace β -vodíku ligandu
- odtržení α -vodíku ligandu

- Stručně popište každý typ reakce a запиšte, jak se změní počet elektronů na kovu. Do jaké skupiny organických sloučenin patří ligand vzniklý odtržením α -vodíku?

Sledem těchto jednotlivých reakcí pak mohou vznikat katalytické cykly, prostřednictvím kterých probíhá homogenní katalýza (katalyzátor je v téže fázi jako reaktanty¹¹).

¹¹ Druhou možností je heterogenní katalýza například pevným katalyzátorem v plynné fázi.

Úloha č. 5: Organokovová**(10 bodů)**

Autor: Martin Crhán



Chemie organokovových komplexů (koordinačních sloučenin obsahujících ligandy s uhlíkem) d prvků je velmi rozsáhlá a stále se rozvíjející oblast chemie, jejíž význam spočívá zejména v katalýze. Význam této oblasti chemie dokládá řada nedávno udělených Nobelových cen za výzkum v této oblasti.

Obecně se koordinační sloučeniny skládají z centrálního atomu a řady navázaných molekul či iontů, nazývaných ligandy, vázaných koordinačně-kovalentními vazbami. Například komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ se skládá z centrálního atomu Cu^{2+} a pěti H_2O ligandů.

1. Jak vzniká koordinačně-kovalentní vazba? Jak se liší od běžné kovalentní vazby?
2. Jakou vlastnost musí mít molekula, aby mohla vystupovat jako ligand?

Většina anorganických ligandů, jako jsou například H_2O , NH_3 nebo F^- tvoří komplexy pomocí svých volných elektronových párů. Stejným způsobem se může vázat i řada organických sloučenin či iontů.

3. Jaké částice formálně vystupují jako ligandy v komplexním aniontu $[\text{Cu}(\text{CH}_3)_2]^-$? Uveďte tři jiné organické sloučeniny, které mohou vystupovat jako ligandy využívající volných elektronových párů.

Všechny vazby mezi centrálním atomem a ligandy v doposud zmíněných komplexech se řadí mezi σ -vazby. Některé organické ligandy mají ovšem schopnost tvořit komplexy pomocí svých π -vazeb místo elektronového páru: příkladem takového komplexu je např. $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$.

4. Které další organické sloučeniny by mohly podobně tvořit komplexy? Co znamená označení η^2 v názvu komplexu? Jaký má tato sůl triviální název?

Relativní stabilitu organokovových komplexů můžeme odhadnout pomocí tzv. 18-elektronového pravidla, které splňuje většina komplexů této kategorie.

5. Vysvětlete 18-elektronové pravidlo a určete, zda je splněno u následujících komplexů: $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$, $[\text{Fe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_4]$, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (Cp = cyklopentadienylový anion)

Jednou z nejvýznamnějších výjimek z tohoto pravidla je řada kovů tvořících relativně stabilní 16-elektronové komplexy, které hrají významnou roli v řadě katalytických procesů.

6. Jedním z méně předvídatelných typů reakcí jsou ty, které probíhají radikálovým mechanismem. Při chloraci 2-methylbutanu dochází k substituci do 1. stupně na primárním, sekundárním, nebo terciárním uhlíku v poměru 43:33:24. Vypočítejte relativní reaktivitu vodíkových atomů na těchto atomech uhlíku.
7. Seřadte ethylový, ethenylový, *terc*-butylový a propylový radikál (vždy v té nejstabilnější formě) podle stability a zdůvodněte své rozhodnutí.

Vedle Odhozením této karty se ochráníte před ztrátou života způsobenou kartou BANG!.

Před smrtí vás zachrání pouze rychlá reakce. Jak moc rychlá, to musíte vypočítat.

1. Kdybyste byli radioaktivní izotop ^{226}Ra (což nejste – snad), mohli byste zásahu uniknout přeměnou na plynný, taktéž radioaktivní ^{222}Rn . Pokud bychom vás aproximovali jako kužel z práškového radia o výšce 2 metry a poloměru podstavu 1,2 metru, za jak dlouho byste se zmenšili tak, aby vás nezasáhla střela letící ve výšce 1,5 metru? (Počítejte s tím, že rozpadem jakožto kužel neměníte tvar, tj. ani úhel při základně, pouze se zmenšujete – část z vás postupně odlétává ve formě plynného radonu. Rychlostní konstanta pro rozpad ^{226}Ra se rovná $4,33 \cdot 10^{-4} \text{ rok}^{-1}$).
2. Kinetikou kolikátého řádu se řídí úbytek střelců na divokém západě v důsledku přestřelek? Uvažujte, že střelci bojují naráz pouze dva proti sobě a oba při souboji vždy zemrou – tento souboj považujte za elementární reakci.
3. Pistolník obklopen přebytkem nepřátel je schopen zastřelit dva nepřátele za minutu. Jaký faktor je v tomto případě rychlost určujícím krokem? Co by bylo rychlost určujícím krokem v případě, že by pistolník dokázal střílet desetkrát rychleji, ale nepřátelé by od něj byli rozptýleni dál, než je jeho dostřel?
4. Výstřel z protivníkovy pistole proběhne díky expanzi plynu vzniklého rozkladem střelného prachu v nábojnici – jedná se o směs oxidů uhlíku, dusíku a případných dalších plynů. Jaká by byla střední kvadratická rychlost molekul plynu ve zbrani při teplotě 2 500 °C, pokud by vznikala pouze CO_2 ? Předpokládejte, že se plyn chová ideálně.
5. Abyste mohli rychle zareagovat, hodí se být střízlivý. Odbourávání ethanolu se v těle může řídit kinetikou 0. řádu (rychlost ubývání ethanolu je konstantní). Průměrný kovboj odbourá jedno dvanáctistupňové pivo za dvě hodiny. Za jak dlouho odbourá tři dvanáctistupňová piva?

- Zatímco uhýbáte, probíhá ve vás nespočet enzymatických reakcí. Bez nich byste se nebyli schopni ani nadechnout, natožpak si uvědomit, že po vás někdo střílí. Vysvětlíte, jaký je rozdíl mezi enzymy a laboratorními či průmyslovými katalyzátory, jako jsou například platinové kovy.
- Po souboji se přihlížející postupně začínají rozcházet. Nejprve se vytrácejí jednotlivci, po chvíli se rozkouká většina a dav v krátké době téměř zmizí. Zbyde jen pár opozdílů, kteří zamyšleně postávají, a tak trvá déle, než nakonec všichni odejdou. Pokuste se načrtnout graf rychlosti rozcházení davu. Předpokládejte, že na začátku je lidí velké množství a graf tak bude plynulý, bez výchytek. Kde jinde v chemii se setkáte s podobným typem křivky?

Pivo Zahráním této karty si přidáte život.

Na dně sklenice se může skrývat tajemství života. Stejně jako v těchto otázkách.

- Některé silnější formy roztoku ethanolu vám můžou při otravě jinou látkou opravdu zachránit život. O jaký jed se jedná a na jakém principu tato léčba funguje?
- Obyčejným kvašením je možné vyrobit nápoj pouze s omezeným množstvím alkoholu – běžné kvasinky totiž při cca 14 obj. % ethanolu umírají. Napište rovnici reakce výroby ethanolu v kvasinkách a vypočítejte, kolik výchozí látky musí zpracovat kvasinky v 1 l živného média, aby se tímto způsobem zahubily ($\rho(\text{ethanol}) = 789 \text{ kg/m}^3$). Zanedbejte objemovou kontrakci při mísení vody a ethanolu.
- O chřestýše a jiné hady na divokém západě není nouze, a jejich uštknutí vás může stát život. Pokud ovšem hadí jed vypijete, je relativně neškodný. Vysvětlíte, proč tomu tak je.
- Příkladem molekul, které jsou esenciální pro život, mohou být nukleové kyseliny. Abychom s nimi mohli pracovat, je dobré zvětšit jejich množství. K namnožení DNA se používá metoda zvaná PCR, při které se v cyklech geometrickou řadou navyšuje množství DNA. Kolik cyklů je potřeba pro namnožení jedné dvoušroubovice se 100 páry bází, aby ji bylo možné detekovat, když detekční limit je 300 ng DNA? Počítejte s průměrnou molární hmotností páru bází 660 g/mol.

Duel Vyzvaný první odhazuje BANG!, po něm pokračuje vyzývající, dále se střídají. Kdo první nemá BANG!, ztrácí život.

Přihlížející jsou napjatí a vše čeká jen na to, kdo první naruší křehkou rovnováhu připomínající ticho před bouří. Le Chatelier budiž vám nápomocen.

Takto jsme získali hotové nátěrové hmoty (PANI EB 1 %, PANI EB 10 %, PANI EB 30 %, PANI ES 1 %, PANI ES 10 %, PANI ES 30 %), hurá na natírání! Každý správný natěrač ovšem potřebuje malířskou čepici...

- Složte si malířskou čepici, vyfoťte se v ní společně s aktuální KSICHTÍ brožurkou a obrázek nám pošlete⁹.

Nátěrové hmoty byly aplikovány na nízkouhlíkové ocelové panely, které byly před natíráním odmaštěny chloroformem. Nátěr byl nanesen pomocí krabicového nanášecího pravítka se šterbinou o velikosti 250 μm . Jeden panel byl natřen samotnou nepigmentovanou epoxysterovou pryskyřicí.

- Jmenujte dalších pět způsobů aplikace nátěrových hmot. Proč se k natírání plechů pro testy používají krabicová nanášecí pravítka a ne štětce?

- Proč je jeden nátěr pouze s epoxysterovou pryskyřicí?

Ke zjištění, která nátěrová hmota je nejlepší a nejlépe ochrání materiál před degradací, byla provedena řada zkoušek, mezi které patří zrychlené korozní testy, destrukční mechanické testy, měření relativní povrchové tvrdosti, korozních úbytků, změny pH a měrné elektrické vodivosti vodných výluhů pigmentů ad.

Tuto úlohu zjednodušíme na zkoumání antikorozi účinnosti v komoře simulující prostředí NaCl.

- Jaké prostředí komorou napodobujeme?

Nyní se stanete pravými výzkumníky. Budete vyhodnocovat testované nátěrové filmy a sledovat jejich antikorozi účinnost. Zde: <https://1url.cz/AMubY> najdete postup a naskenované panely.

- Své výsledky zapisujte do tabulek, které jste obdrželi poštou a dostupné jsou i zde: <https://1url.cz/wMubn>¹⁰. Zjistěte, která nátěrová hmota nejlépe ochrání materiál před degradací. Ověřte, že použité pigmenty vykazují vyšší antikorozi účinnost než samotná nepigmentovaná epoxysterová pryskyřice.

⁹ Obrázek pojmenujte naterac_jmeno_prijmeni a pošlete na e-mail tereza.dobrovolna@ksicht.natur.cuni.cz.

¹⁰ Vy, kteří odesíláte řešení elektronicky, tabulky s výsledky pojmenujte tabulky_jmeno_prijmeni a pošlete společně s obrázkem e-mailem. Vy, kteří řešení posíláte poštou, tabulky s výsledky vložte do obálky.

Vodivé polymery jsou látky se zpracovatelskými vlastnostmi polymerů a elektrickými vlastnostmi typickými pro polovodiče nebo kovy. Elektrická vodivost je umožněna systémem konjugovaných dvojných vazeb v polymeru. Další nezbytnou podmínkou je přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci.

4. Jmenujte dalších pět vodivých polymerů a nakreslete jejich strukturu.

Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla dokonce udělena Nobelova cena za chemii!

5. Napište jména vědců, kteří jsou držiteli Nobelovy ceny za objevy v této oblasti. Ve kterém roce ji získali?

6. Jmenujte alespoň tři výhody polyanilinových nátěrů.

Již zmíněný polyanilin se vyskytuje v pěti formách, které se liší stupněm oxidace či protonace. Stabilní jsou pouze dvě formy, mezi nimiž dokáže PANI samostatně přecházet podle pH prostředí, v němž se právě nachází. Sám dokáže změnit svou strukturu na tu, ve které vykazuje vyšší antikoroziční účinnost.

Dalším odebráním nebo dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí lze získat formy s různou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi.

7. Nakreslete schéma přechodů jednotlivých forem mezi sebou pomocí strukturních vzorců a pro jednotlivé přechody doplňte bilanci protonů a elektronů (tj. vyčíslíte). Dále struktury pojmenujte, přiřipšte k nim jejich barevnost a označte stabilní formy.

Nyní přejdeme k přípravě PANI. Polyanilin byl připraven oxidační polymerací anilinu peroxodisíranem amonným v kyselém prostředí kyseliny fosforečné. Reakce probíhala na vzduchu za laboratorních podmínek.

8. Přípravu polyanilinové soli (PANI ES) zapište chemickou reakcí, nezapomeňte ji vyčíslit.

Polyanilinová báze (PANI EB) byla získána deprotonací polyanilinové soli amoniakem.

Pro přípravu nátěrových hmot bylo důležité komponenty charakterizovat a následně naformulovat do jednoho celku. K tomu nám pomohl počítačový program, který dopočítal přesné navážky jednotlivých složek pro OKP (objemová koncentrace pigmentů) 1 %, 10 % a 30 %. Chemikálie pak byly naváženy a společně dispergovány v dispergátoru.

1. Jelikož Ester byste na divokém západě asi moc nenašli, esterifikace vám k výhře duelu nepomůže. Ale Mary by mohla. Napište schéma maryfikace (obecné reakce karboxylové kyseliny s nukleofilem). Jakým způsobem lze posunout rovnováhu ve prospěch produktu, v našem případě Mary?

2. Váš sok se tváří pěkně kysele. Tak mu namíchejte pořádně zásaditý roztok, třeba mu to zlepší náladu. Kolik gramů Na_2CO_3 je třeba rozpustit v 0,5 l vody, aby výsledný roztok měl pH vyšší než 9,5? ($pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,33$, $pK_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10,33$)

3. Místo zkoušení šancí v duelu byste svého protivníka mohli raději otrávit – jako jed můžou posloužit sloučeniny barya. Některé z nich jsou ovšem méně toxické než jiné, a to kvůli jejich rozpustnosti. Vypočítejte rozpustnost BaSO_4 v destilované vodě, když $K_s = 1,08 \cdot 10^{-10}$.

Indiáni Soupeř musí odhodit BANG!, jinak ztrácí život.

Pomalovaný indián je děsivý indián. A co souvisí s barvivy? Přece koordinační chemie!

1. Sehnat na divokém západě barevné sloučeniny není zas tak lehké, a v některých chemických laboratořích je to ještě těžší – většina sloučenin jsou bílé prášky. Proč je vodný roztok Zn^{2+} bezbarvý, zatímco vodný roztok Cu^{2+} modrý? (Odpověď, že (ne)absorbuje ve viditelné oblasti, se nepočítá.)

2. Napište mineralogický název alespoň jednoho anorganického pigmentu, který byste použili pro červené maskování na tvář svého indiána.

3. Komplex $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ absorbuje nejintenzivněji světlo o vlnové délce 439 nm. Jakou bude mít barvu?

Panika Touto kartou můžete soupeřovi ukrást libovolnou kartu, kterou má momentálně k dispozici – kartu si můžete vybrat.

Abyste způsobili paniku, musíte nejprve důkladně analyzovat nejen situaci.

1. Paniku může vyvolat třeba cákanec krve na verandě salónu. Jakou látkou dokážete, že se jedná opravdu o krev, a ne jen o planý poplach?

2. V některých oblastech divokého západu (například v Nevadě) docházelo k otrávám arsenem z vodních zdrojů. Napište, jak se jmenuje tradiční analytická zkouška na přítomnost arsenu např. ve vzorcích tkání, a vysvětlete její princip.

3. Vyděšení přihlížející jsou ve tvářích bílí jako stěna. Bílý je také zákal v baňce při titraci chloridových aniontů roztokem AgNO_3 . Vypočítejte

hmotnostní zlomek NH_4Cl ve vzorku o hmotnosti 0,6444 g. Vzorek byl rozpuštěn v 1 l vody, z něj bylo odebráno 25 ml a titrováno roztokem AgNO_3 o koncentraci 0,01 mol/l. Průměrná spotřeba v bodě ekvivalence činila 12,65 ml.

Vaším úkolem je sepsat sekvenci karet do tabulky tak, aby vaše tahy byly podle pravidel. Zároveň запиšte Stevovy reakce tak, aby odpovídaly výše uvedeným pravidlům.

K výhře potřebujete zodpovědět právě jednu otázku z dané skupiny za každou zahraniční kartu. K tomu odpovězte navíc na pět zcela libovolných otázek (jedna za každý ubraný Stevův život). Bodování bude probíhat následujícím způsobem: pokud se vám podaří vytvořit správnou sekvenci pro zabití Steva, dostanete plný počet bodů minus 0,5 bodu za každou špatně zodpovězenou otázku. Pokud se vám nepodaří vytvořit výherní sekvenci, nezoufejte, body budou udělovány i za dílčí úspěchy.

2. Odpovězte na potřebný počet otázek a do tabulky vyplňte průběh své hry. Tabulku naleznete přiloženou k aktuální brožurce, případně v elektronické podobě zde: http://bit.ly/BANG_tabulka. Po vyplnění nám tabulku zašlete spolu s řešením.

Úloha č. 4: Natřete to korozi

(12 bodů)

Autorka: Tereza Dobrovolná

„A Jaroslave, proč jsi to nenatřel modrou? Přece jsem říkala, že by se mi to líbilo modrou.“
 „My jsme si s Věrkou říkali, že to takhle bude lepší.“ „Jaroslave, až to budeš natírat příště, musíš to vzít modrou. Příště -“ „Maminko, až to budu natírat příště, vy už tady nebudete.“



<https://1url.cz/xMub8>

1. Jakou barvou natřel Jaroslav z úvodního textu plot?

Zřejmě úplně každý se někdy setkal s „oranžovým“ plotem, „červeným“ hřebíkem nebo třeba „modrozelenou“ bronzovou sochou. Důvodem je tvorba rzi při procesu zvaném koroze.

Korozí označujeme postupné chemické nebo fyzikálně-chemické znehodnocování (degradaci) materiálů působením vnějších vlivů, nejčastěji kapalinami nebo plyny.

2. Které materiály podléhají korozi? Jedná se jen o kovy?

Nejčastějším korozním prostředím je okolní atmosféra. Korozní děj probíhá pod velmi tenkou vrstvou vody nasycenou rozpustnými složkami atmosféry, hlavně SO_2 , CO , NH_3 , HCl . Velký význam zde má i kyslík, který celý proces urychluje.

Korozí dochází ke změně fyzikálních, mechanických a jiných užitečných vlastností materiálu, změněm vzhledu nebo dokonce k jeho úplnému rozpadu.

Škody způsobené korozi kovů a s ní souvisejícím opotřebením se dají jen velice těžko vyčíslit, odhadem jde o 3 až 8 % hrubého národního produktu. Je tedy zřejmé, že ochrana proti korozi je významným oborem technické činnosti a je jí věnována značná pozornost.

3. Jak se lze korozi bránit? Napište alespoň pět způsobů antikorozi ochrany.

Jednou z možností je povrchová úprava materiálů pomocí organických nátěrů, na tu se zaměříme.

Nejprve syntetizujeme pigment, z něho připravíme nátěrovou hmotu, tu aplikujeme na ocelové panely a pomocí řady testů a zkoušek zjistíme, která nátěrová hmota nejlépe ochrání materiál před korozi.

Jedním z těchto pigmentů je polyanilin (PANI), který patří do velice zajímavé skupiny organických látek: vodivých polymerů.

Vy							
Tah	Karty z předchozích kol	Nově nalízané karty	Zahrané karty			Životy	
			ve vašem tahu	ve Stevově tahu	ztracené	získané	celkem
0	/		/	/	/	/	/
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							

Steve						
Karty z předchozí	Nově nalízané karty	Zahrané karty			Životy	
		ve vašem tahu	ve Stevově tahu	ztracené	získané	celkem
/	Bang, Vedle, Vedle	/	/	/	/	/
	Bang, Panika					
	Vedle, Pivo					
	Bang, Bang					
	Duel, Vedle					
	Indiáni, Bang					
	Vedle, Bang					
	Bang, Bang					
	Pivo, Bang					
	Vedle, Panika					
	Bang, Bang					

TABULKY; Komora simulující prostředí NaCl

Do tab. 1 doplňte hodnocení puchýřů na ploše i v řezu (na panelech vyjmutých z komory simulující problematické prostředí) dle fotografických standardů. Podkorodování na ploše vyhodnoťte na „svléknutých“ plechách.

Tabulka 1: Hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po zrychlených korozních zkouškách v NaCl komoře.

vzorek	OKP [%]	puchýře [ASTM-D]		podkorodování		adheze [st.]
		plocha	řez	plocha [%]	řez [mm]	
PANI EB	1				7	4
	10				6	4
	30				2	1
PANI ES	1				2	4
	10				5	2
	30				0	0
PRYSKYŘICE	0				9	5

Údaje vyjádřete v hodnotících číslech, tedy v procentech do tab. 2.

Tabulka 2: Procentuální hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po zrychlených korozních zkouškách v NaCl komoře.

vzorek	OKP [%]	puchýře		podkorodování		adheze
		plocha	řez	plocha	řez	
PANI EB	1				35	20
	10				40	20
	30				65	90
PANI ES	1				65	20
	10				45	75
	30				100	100
PRYSKYŘICE	0				30	0

Vypočítejte antikoroziční účinnost jako aritmetický průměr hodnot z tab. 2: puchýře v ploše, puchýře v řezu, podkorodování na ploše, podkorodování v řezu a adheze. Výsledky запиšte do tab. 3.

Tabulka 3: Antikoroziční účinnost v NaCl komoře.

vzorek	OKP [%]	A _{NaCl} [%]
PANI EB	1	
PANI EB	10	
PANI EB	30	
PANI ES	1	
PANI ES	10	
PANI ES	30	
PRYSKYŘICE	0	