



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 3 (2004/2005)

Série 4 – řešení



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

Vážení a milí!

Všimli jste si něčeho zvláštního, když jste dostali do ruky tuto brožurku? Samozřejmě, logo na titulní stránce! KSICHT má konečně své logo. Vděčíme za něj Pavlu Hamříkovi. Díky, díky, díky.

Máme za sebou další výlet s KSICHTem. Uskutečnil se na začátku dubna v Brandýse nad Labem. Bydleli jsme na místním gymnáziu a pořádně jsme toho využili k nejrůznějším zábavám. Také jsme navštívili Spolanu a.s. Neratovice (to byla hlavní atrakce) a brandýský zámek, kde kdysi pobývali habsburští monarchové. Počasí nám sice tentokrát nepřálo, ale díky skvělé organizaci se to na naši náladě vůbec nepromítlo.

Podle očekávání v brožurce najdete řešení poslední série tohoto ročníku a také konečnou výsledkovou listinu. Pro Ty, kteří se umístili na předních místech, máme připraveny hodnotné ceny.

Rádi bychom Vám, řešitelům, poděkovali za snahu, píli a oddanost KSICHTu. Věřím, že se v příštím roce opět nad úlohami s chemickou tematikou setkáme. A pokud máte právě po maturitě, nabízíme Vám, aby Vám nebylo po KSICHTu smutno, místo mezi autory a organizátory. Neváhejte a dejte nám vědět! Uplatnění máme pro každého, neboť pracovní náplní organizátora KSICHTu není zdaleka jen chemie, ale i mnoho dalších zajímavých věcí.

Přeji Vám příjemně strávené letní prázdniny a těším se, až se s Vámi v příštím školním roce opět setkám.

Pavel Řezanka

KSICHT na Internetu

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

Dále na Internetu naleznete diskusní fórum **Nerozpustný křeček**, které je na <http://www.hofyland.cz>, kde se probírají nejrůznější témata nejen z chemie. Neváhejte tedy a zapojte se do diskuse.

Autorské řešení úloh 4. série**Úloha č. 1: Osmisměrka****(9 bodů)**

autor: Michal Řezanka, Pavel Řezanka

Odpovědi na otázky jsou uvedeny v tabulce 1 a dále pak v obrázku. První datum je to, které jste psali nejčastěji, data v závorce jsou ta, které jsme také uznávali. Limitem bylo, aby datum napsalo alespoň 9 řešitelů. Jak tedy vidíte, není vůbec jednoduché určit, kdy byl daný prvek objeven. Pokud je jako datum objevení uveden starověk, znamená to, že byl prvek objeven dříve jak 2000 př.n.l.

Přesná data jsou uvedena jen ze zajímavosti, stačil nám rok.

Tabulka 1. Prvky a jejich data objevení

Prvek	Datum objevení	Prvek	Datum objevení
Americium	1944	Platina	1735 (1741)
Antimon	starověk (1492)	Praseodym	1885
Argon	1894	Radium	1898
Bismut	starověk (1753, 1480)	Radon	1900
Brom	1826 (1825)	Rhenium	1925
Darmstadtium	9. 11. 1994 v 16:39	Roentgenium	8. 12. 1994
Draslík	1807	Rtuť	starověk
Dubnium	1967 (duben 1970)	Ruthenium	1844
Dusík	1772	Rutherfordium	1964
Einsteinium	prosinec 1952	Seaborgium	červen 1974
Fosfor	1669	Selen	1817
Helium	1868 (1895)	Síra	starověk
Hliník	1825 (1827)	Sodík	1807
Holmium	1879 (1878)	Stříbro	starověk
Hořčík	1808 (1775)	Technecium	1937
Chlor	1774	Tellur	1782 (1783)
Iridium	1803 (1804)	Titan	1791
Kobalt	1735	Uhlík	starověk
Křemík	1824 (1823)	Uran	1789
Kyslík	1774 (1773)	Vanad	1801 (1830)
Lawrencium	březen 1961	Vápník	1808
Lithium	1817	Vodík	1766
Meitnerium	29. 8. 1982	Wolfram	1783 (1781, 1793)
Mendelevium	1955	Xenon	1898
Molybden	1778, (1781, 1782)	Zinek	starověk (1746)
Nikl	1751	Zlato	starověk
Olovo	starověk	Železo	starověk

Za každý prvek 0,01 bodu, za datum objevení 0,14 bodu, za tajenku 0,9 bodu. Celkem 9 bodů.

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



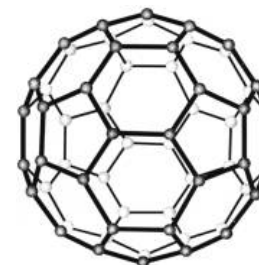
Já vám dám takových pár facek,
že uvidíte všechny prvky Mendělejevovy soustavy!

Úloha č. 2: Neznámá látka

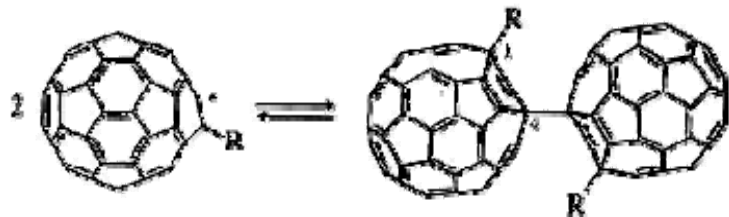
(8 bodů)

autor: Jiří Kysilka

1. Látka *A* je Buck-minster fulleren, neboli C_{60} -fulleren.
2. Struktura látky *A* připomíná fotbalový míč.
3. Ve struktuře fullerenu jsou všechny uhlíky ekvivalentní (proto má také pouze jeden signál v ^{13}C NMR spektru). Chemické vazby ovšem všechny ekvivalentní nejsou. Vazba tvořící společnou stěnu dvou šestiúhelníků je dvojná a je kratší než vazba tvořící společnou stěnu pětiúhelníku a šestiúhelníku. Ta je jednoduchá a je delší.



4. 6 pětičetných os (12 protilehlých pětiúhelníků), 10 trojčetných os (20 protilehlých šestiúhelníků), 15 dvojčetných os, 15 rovin souměrnosti (30 hran mezi sousedními šestiúhelníky), střed symetrie. Rotačně reflexní osy při orientačním pohledu nemusíme uvažovat.
5. Fulleren je na rozdíl od benzenu v podstatě nearomatický. Je to proto, že π -orbitály dvojných vazeb nejsou navzájem rovnoběžné a nedochází k jejich úplnému překryvu. Důvodem je to, že je šestičlenný cyklus přítomen na kulové ploše, na rozdíl od benzenu, kde je rovinný.
6. Fulleren reaguje především adičním mechanismem. Může probíhat jak 1,2-adice, tak 1,4-adice. Při reakci s chlorem vzniká např. 1,2-dichlorfulleren $C_{60}Cl_2$, při reakci s vodíkem vzniká 1,2-dihydrofulleren, při reakci s roztokem manganistanu draselného vzniká fulleren-1,2-diol, při reakci s diethylaminem vzniká 1-diethylamino-2-hydrofulleren.
7. Při fotoexcitaci směsi fullerenu a ethylchloridu vznikají nejprve ethylové radikály, které napadají fulleren a adují se na jeho šestičlenný cyklus za vzniku radikálu. Ten potom při střetu s dalším takovýmto radikálem dimerizuje. Ze sterických důvodů dochází k dimerizaci v poloze 4, ne v poloze 2. Látka *B* je tedy výše zmíněným dimerem, kde R je ethylová skupina.



8. Zápis La@C_{60} znamená, že uvnitř molekuly fullerenu je uzavřen atom lanthanu.
9. Při zahřívání fullerenu v atmosféře helia za vysokého tlaku dojde k excitaci molekul fullerenu, které za těchto podmínek mohou otevírat jakási „okénka“ ve své struktuře. Těmito okénky mohou dovnitř molekuly vstupovat atomy helia. Látka C je tedy He@C_{60} .

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

Úloha č. 3: Snežová guľa do hlavy

(14 bodov)

autor: Viliam Kolivoška

1.

a) Hľadáme teplotu T_2 , pri ktorej bude v rovnovážnom stave ľad s kvapalnou vodou (pri danom tlaku p_2). Topenie je fázový prechod prvého druhu, preto naňho možno aplikovať Clapeyronovu rovnicu (1)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}, \quad (1)$$

kde $\Delta V_m = V_m(l) - V_m(s)$ je zmena molárneho objemu pri topení. Clapeyronovu rovnicu možno upraviť na tvar (2).

$$dp = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} d \ln T \quad (2)$$

A za predpokladu konštantnej entalpie topenia a molárnych objemov zintegrovat' (3).

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

Rovnica (3) sa v odbornej literatúre niekedy označuje ako *Kelvinova – Clapeyronova*. Tlak p_2 vypočítame ako súčet tlaku korčule p_k a atmosférického tlaku, ktorý panuje v okolí, na ľad.

Tlak korčule p_k vypočítame jednoducho z jeho definície (4)

$$p_k = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{80,9,81}{2,0,3,0,5,10^{-3}} = 2,62 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad (4)$$

Dvojka v menovateli sa objavila preto, lebo človek stál na dvoch nohách. A teda

$$p_2 = p_k + p_a = 2,62 \cdot 10^6 + 101325 = 2,72 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad (5)$$

Ďalej vypočítame

$$\Delta V_m = V_m(l) - V_m(s) = M \left(\frac{1}{\rho(l)} - \frac{1}{\rho(s)} \right) =$$

$$= 0,01802 \left(\frac{1}{998} - \frac{1}{920} \right) = -1,53 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6)$$

Teraz už môžeme dosadiť do Kelvinovej – Clapeyronovej rovnice (3), ktorú sme si upravili na vhodný tvar (pre vodu možno použiť $T_1 = 273,15 \text{ K}$ a $p_1 = 101\,325 \text{ Pa}$).

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{\Delta V}{\Delta H} (p_2 - p_1) =$$

$$= \ln 273,15 + \frac{-1,35 \cdot 10^{-6}}{5990} (2,72 \cdot 10^6 - 101325) = 5,6094 \quad (7)$$

A teda $T_2 = 272,97 \text{ K}$ a $t_2 = -0,18 \text{ }^\circ\text{C}$.

b) Existuje niekoľko ďalších vysvetlení tohto efektu. Niektoré z nich sa zakladajú na výsledkoch nedávneho výskumu, ktorý ukázal, že na povrch ľadu sa vždy nachádza tenká vrstva kvapalnej vody. Iné sú zasa postavené na princípe, že v prítomnosti kovu sa mení chemický potenciál ľadu a ľad spontánne prechádza na kvapalnú vodu.

2.

a) Pri $0 \text{ }^\circ\text{C}$ je ľad v rovnováhe s kvapalnou vodou, ktorá sa teda nachádza v snehu. Jej vysoké povrchové napätie zabezpečuje dokonalú súdržnosť medzi jednotlivými snehovými vločkami. Pri $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ je obsah kvapalnej vody v snehu nulový, takže sa tento efekt pri tvorbe snehových gúľ nemôže uplatniť.

b) Snehuliak sa samozrejme najlepšie spraví pri $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

c) Úloha nie je hodnotená, riešenie je nekonečne mnoho.

3.

a) Kyslík je rozpustnejší ako dusík, pretože má menšiu Henryho konštantu.

b) Atmosferický tlak je $p_a = 101\,325 \text{ Pa}$ a teda v zmysle Daltonovho zákona parciálne tlaky oboch plynov vo vzduchu budú:

$$p(\text{O}_2) = p_a x(\text{O}_2, g) = 101325 \cdot 0,21 = 2,13 \cdot 10^4 \text{ Pa} \quad (8)$$

$$p(\text{N}_2) = p_a x(\text{N}_2, g) = 101325 \cdot 0,79 = 8,00 \cdot 10^4 \text{ Pa} \quad (9)$$

Henryho zákon (10) hovorí, že pre dostatočne zriedený roztok je molárny zlomok plynu x_i rozpusteného v kvapaline priamoúmerný parciálnemu tlaku daného plynu p_i nad povrchom tejto kvapaliny (10).

$$p_i = K_i x_i = K_i \frac{n_i}{n(\text{H}_2\text{O})} \quad (10)$$

K_i je Henryho konštanta daného plynu. Na základe Henryho zákona (10) teda môžeme vypočítať látkové množstvá oboch plynov v kvapaline (11).

$$n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) p(\text{O}_2) / K(\text{O}_2) = 1,2,13 \cdot 10^4 / 4,40 \cdot 10^9 = 4,84 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad (11)$$

$$n(\text{N}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) p(\text{N}_2) / K(\text{N}_2) = 1,8,00 \cdot 10^4 / 8,68 \cdot 10^9 = 9,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad (12)$$

Toto sú teda látkové množstvá oboch plynov rozpustených v 1 moli vody.

c) Obsah kyslíka v zmesi rozpustených plynov bude podľa výsledkov vzťahov (11) a (12)

$$x(\text{O}_2, aq) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)} = \frac{4,84 \cdot 10^{-6}}{4,84 \cdot 10^{-6} + 9,22 \cdot 10^{-6}} = 0,344 = 34,4 \% \quad (13)$$

a

$$x(\text{N}_2, aq) = 0,656 = 65,6\% \quad (14)$$

Rybí vzduch je teda percentuálne bohatší na kyslík ako normálny vzduch.

d) Rozpustnosť kyslíka bude klesať. Zvýši sa chaotický pohyb molekúl a budú sa trhať vodíkové väzby spájajúce rozpustený kyslík a vodík z molekuly vody.

4.

a) Je to založené na tom, že zmes soli a ľadu má nižší bod topenia ako čistý ľad. Po rozpustení soli vo vode sa zníži chemický potenciál vody, čo sa sústava snaží kompenzovať topením ľadu a tým zvyšuje „koncentráciu“ a teda aj chemický potenciál vody v roztoku soli.

b) Najprv potrebujeme vypočítať kryoskopickú konštantu vody K_K (pre vodu $T_f = 273,15 \text{ K}$, $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) = 5\,990 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$K_K = M \frac{RT_f^2}{\Delta H} = 0,01802 \frac{8,3145 \cdot 273,15^2}{5990} = 1,866 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (15)$$

Pre výpočet zmeny teploty tuhnutia daného roztoku použijeme kryoskopickú rovnicu

$$\Delta T_f = -K_k b_2 \quad (16)$$

b_2 je celková molalita látok v roztoku. Pretože je zníženie bodu tuhnutia vlastnosť koligatívna, musíme molalitu spočítať ako súčet molalít všetkých rozpustených častíc a v našom prípade bude treba molalitu vynásobiť dvomi, pretože NaCl je vo vode dokonale disociovaný a $i = 2$.

$$b_2 = \frac{i \cdot n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})\rho(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O})} = \quad (17)$$

$$= \frac{2 \cdot 35}{58,44 \cdot 0,9982} = 0,600 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

a dosadením výsledkov z (15) a (17) do (16) dostávame

$$\Delta T_f = -K_k b_2 = -1,866 \cdot 0,600 = -1,12 \text{ K} \quad (18)$$

a teda $t_2 = -1,12 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rovnovážna teplota koexistencie nášho roztoku a ľadu je teda $-1,12 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.

a) Snehové vločky vznikajú z presýtených vodných pár desublimáciou v mrakoch pri teplote nižšej ako $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Častice podporujúce tento vznik sa nazývajú *kondenzačné jadrá*.

b) Hodnotí sa vtipnosť, nápaditosť, symetria a celkový umelecký dojem.

Otázka 1 – 3,5 bodu, 2 – 2 body, 3 – 4 body, 4 – 3 body a 5 – 1,5 bodu. Celkom 14 bodov.

Úloha č. 4: O červené krvince (I. časť)

(12 bodů)

autor: Helena Handrková

- Gustav Embden, Otto Meyerhof, Jacob Parnas
- Transport přes membránové kanály, usnadněná difuze
- $\text{Glc} + 2\text{ADP}^{3-} + 2\text{NAD}^+ + 2\text{P}^{2-} \rightarrow 2\text{Pyr}^{1-} + 2\text{ATP}^{4-} + 2\text{NADH} + 2\text{H}^+$ (při pH=7)
- Fosforylace meziproductů:
 - nabitý fosfát funguje jako „držáček“: meziproducty jsou pro enzymy lépe rozpoznatelné a vážou se k nim s velkou afinitou,
 - nemohou procházet skrz plazmatickou membránu a nehrozí tedy, že by o ně buňka přišla
 - jsou v aktivovaném stavu: obsahují makroergické vazby, jejichž hydrolyzou se uvolní energie
 - s nefosforylovanými analogy meziproductů by tedy řada reakcí neprobíhala, nebo probíhala podstatně hůře.
- Isomerace poskytne produkt s další volnou primární OH skupinou, která se fosforyluje. Fruktosa-1,6-bisfosfát je navíc relativně symetrická: aldolasová reakce poskytne dvě fosfotriosy. Aldolovým štěpením glukosy-6-fosfátu by vznikly dvou- a čtyřuhlíkaté zbytky, navíc jen jeden z nich by byl fosforylován – bylo by třeba více různých enzymů na jejich odbourání.
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$, kde $K = \frac{[\text{G3P}] \cdot [\text{DHAP}]}{[\text{Fru1,6P}_2]}$
(hranatých závkách jsou koncentrace jednotlivých látek)

O hodnotách koncentrací produktů v buňce nerozhoduje ΔG° , ale ΔG . Aby reakce mohla probíhat, musí být ΔG záporné.

Konkrétní koncentrace v buňce mohou být velice různé, systém je mimo termodynamickou rovnováhu, protože glycerinaldehyd-3-fosfát je neustále odčerpáván. Situaci ještě komplikuje vzájemná přeměna obou trios. Kdybyste hledali skutečné koncentrace těchto meziproductů v literatuře, setkali byste se s rozličnými hodnotami – řádově se poměr G3P:Fru1,6P₂ pohybuje kolem 1:10 až 1:100.

Úkolem tedy nebyl fyzikálně-chemický výpočet, ale na správná interpretace ΔG° a odhad fyziologických koncentrací.

7. Protože produkty reakce, triosafosfáty, jsou neustále odčerpávány následujícími reakcemi. Isomery lze velmi snadno převést jeden na druhý bez spotřeby energie a dále se oba triosafosfáty štěpí společnou drahou. Oba jsou v aktivovaném – fosforylovaném stavu. Kdyby produkty nebyly převaditelné jeden na druhý, potřebovali bychom větší počet enzymů, nebo by se snížila jejich specifita (což by nebylo žádoucí).
8. Protože anorganický fosfát je energeticky chudá sloučenina, vzniklé cukr-fosfáty mají větší ΔG než volné cukry a k jejich vzniku je třeba dodat energii spřažením s exergonickou reakcí – zde s hydrolyzou ATP.
9. Energeticky bohaté sloučeniny: jejich hydrolyzou (*nikoliv štěpením*) se uvolňuje energie. Produkty hydrolyzy mají menší ΔG než reaktanty. U bisfosfoglycerátu se jedná o elektrostatické odpuzování na fosfátových zbytcích a u fosfoenolpyruvátu dochází k relaxaci enol-tautomeru na keto-tautomer.
10. Erythrocyty nemají mitochondrie, tedy nemají ani enzymy dýchacího řetězce.

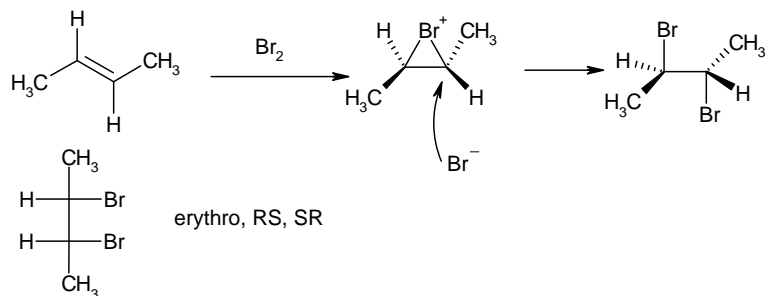
Otázka 1 – 1 bod, 2 – 1 bod, 3 – 1 bod, 4 – 1,5 bodu, 5 – 1 bod, 6 – 1 bod, 7 – 1,5 bodu, 8 – 1,5 bodu, 9 – 1,5 bodu a 10 – 1 bod. Celkem 12 bodů.

Úloha č. 5: Letem světem organika (5 bodů)

autor: Martin Kuchař

1. Reakcí *trans*-butenu s bromem vznikne produkt s konfigurací

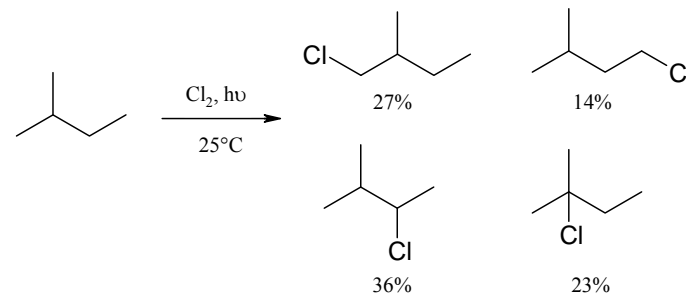
h) *threo* r) *erythro* p) nelze určit d) R,S a) S,R



V zadání měl být *cis*-buten, tedy pak by vyšlo *threo* h). Všechny relevantní odpovědi bylo bodovány.

5. 2-methylbutan byl podroben radikálové chloraci. Z reakční směsi byly izolovány všechny teoretické monochlororderiváty (viz Obrázek). Z procentuálního zastoupení produktů je zřejmé, že substituce probíhá na

primárním, sekundárním a terciárním uhlíku různě rychle. Zamyslete se a zkuste spočítat relativní poměr rychlosti substituce mezi primárním, sekundárním a terciárním atomem uhlíku. Výsledek je zaokrouhlen na celá čísla.



e) 1:3:5 a) 1:2:3 n) 1:4:5 o) 4:3:2 t) 1:2:1

7. Původní české cytostatikum nese ve svém názvu město

p) Krumlov d) Kladno r) **Olomouc** m) Brno

e) Pardubice

známý Olomoucin

8. Před příchodem IR spektroskopie se k důkazu přítomnosti CO skupiny používala reakce s.....za vzniku barevné sloučeniny.

b) anilinem c) toluidinem e) **fenylhydrazinem** j) kresolem

i) jódem

Vzniká žlutá sraženina hydrazonu.

1.h, r, 2.e, 3.r, 4.t, 5.n, 6.d, 7.r, 8.e, 9.t, 10.a, 11.o

Po správném seřazení dostaneme TETRAHEDRON

Za každou správnou odpověď 0,4 bodu, za název časopisu 0,6 bodu. Celkem 5 bodů.