

Autorské řešení úloh druhého ročníku

10.2.2017

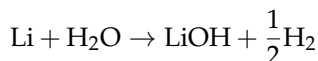


chemiklání

Úloha č. 1.1

Reakce alkalických kovů s vodou je evergreenem školních chemických pokusů. Obvykle se do vody s přidaným acidobazickým indikátorem fenolftaleinem hodí kus sodíku, který pak začne rejdít po hladině, zanechávaje za sebou fialovou stopu. Jiný alkalický kov, lithium, se dnes díky své pozici na samém levém konci Beketovovy řadě kovů, používá v lithium-iontových akumulátorech (Li-Ion). Tyto baterie jsou ale poněkud citlivé na neopatrné vnější zásahy: pokud porušíte jejich obal nebo je vystavíte vysoké teplotě, riskujete požár, případně explozi. Vraťme se ale na začátek. Co se stane, když hodíme kovové lithium do vody? Napište vyčíslenou chemickou reakci.

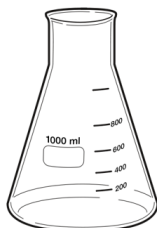
Lithium reaguje s vodou za vzniku hydroxidu lithného a vodíku:



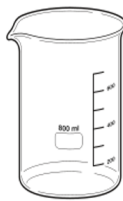
Vznikající hydroxid lithný způsobuje, že se acidobazický indikátor fenolftalein zbarví do růžova.

Úloha č. 1.2

Chemik se bez správného skla v laboratoři neobejde. Musí se však vyznat v jeho názvech. Doplňte k těmto kuskům chemického nádobí jejich běžně užívané názvy:



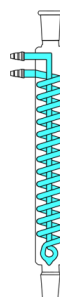
Erlenmeyerova baňka



kádinka



byreta



Dimrothův zpětný chladič
(stačilo "chladič")

Úloha č. 1.3

„Pohybem ke zdraví.“ — oblíbená věta všech zastánců zdravého životního stylu. V této úloze se zaměříme na biochemické děje probíhající v lidském těle při zátěži. Jak známo, svaly jako vykonavatele pohybu musíme sytit palivem. Základní molekula, která je zdrojem energie nejen pro svaly, ale i většinu ostatních buněk v těle, je přítomna v krvi v přísně regulované koncentraci. Jaký je název tohoto sacharidu?

Sacharid se jmenuje glukóza. Jeho koncentraci v krvi řídí hormon inzulín.

Úloha č. 1.4

Již ve třetím tisíciletí před naším letopočtem se Chetitě naučili vyrábět primitivní železné nástroje, čímž získali při boji s dalšími národy velkou výhodu: železné zbraně byly totiž oproti bronzovým výrazně odolnější. Nejsme ale vojáci, nýbrž chemici, tak se na železo podíváme z chemického pohledu. Zapište elektronovou konfiguraci železitého kationtu. Můžete využít zkráceného zápisu pomocí elektronové konfigurace vzácného plynu.

Elektronová konfigurace železitého kationtu je následující:



Elektrony se všechny přesunou do orbitalu d, ten pak bude právě z půlky zaplněný a bude tak stabilní.

Úloha č. 1.5

Snem mnoha lidí je z různých příčin navázání komunikace s vyspělou mimozemskou civilizací. Pokud by se nám takový kontakt zdařil, je možné, že by přišlo na výměnu znalostí. Problém by nastal při pokusu o předání našich fyzikálních zákonů, protože jedna ze sedmi základních fyzikálních jednotek, kilogram, je definována podle hmotnosti

mezinárodního prototypu kilogramu. Ten je, jak známo, uložen v Mezinárodním úřadu pro míry a váhy v Sèvres u Paříže. Mimosměštané by tedy pro pochopení našeho systému fyzikálních jednotek museli vážit cestu do Francie a vyvstává obava, že se jim nebude chtít. Důsledkem této definice kilogramu je fakt, že Avogadrova konstanta není konstantou, protože se může měnit s tím, jak se mění hmotnost prototypu. Současná hodnota Avogadrovy konstanty se udává jako $N_A = (6,022140857 \pm 0,000000074) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Pokud bychom změřili Avogadrovu konstantu zcela přesně, mohli bychom vytvořit novou definici kilogramu a mimosměštané by tak nemuseli do Francie. Pro vás máme úkol o poznání jednodušší. Kolik atomů manganu je v 55 ng dokonale čistého $\text{Mg}(\text{OH})_2$? $\text{Ar}(\text{Mg}) = 24,31$, $\text{Ar}(\text{O}) = 16,00$, $\text{Ar}(\text{H}) = 1,01$.

V hydroxidu hořečnatém se mangan nenachází. Správnou odpověď je tedy 0 atomů.

Úloha č. 1.6

Tato sloučenina se již ve staré Indii využívala k barvení látek a vzhledem ke své nezvyklé barvě byla i velice cenná. Její triviální název se dokonce dostal do obecného povědomí do té míry, že podle ní sám Sir Isaac Newton pojmenoval jednu ze základních barev ve svém díle *Lectiones Opticae*. Nemusíme ani chodit tak daleko, vždyť tuto barvu potkáte mnohokrát i na českých zámcích — příkladem bude zámek Sychrov, kde je celý jeden salonek obložen plátnem barveným právě touto sloučeninou. Tato barva tedy ještě donedávna byla atributem vyšších společenských vrstev společně se svým derivátem, který si dokonce zasloužil jméno královská purpura. Nyní však máte možnost tuto dříve drahocennou látku vidět na vlastní oči, jelikož oděv opravovatele této úlohy právě obsahuje část, která byla barvena touto substancí. Pokud jste sledovali facebookové stránky této soutěže, mohli jste se též dozvědět o jistém profesorovi s poněkud neobvyklým jménem. Uveďte název popsané sloučeniny.

Název popsané sloučeniny je 2,2'-bis(2,3-dihydro-3-oxoindolylden), ale mnohem známější je pod názvem indigo. Používá se jako barvivo především pro džínovinu.

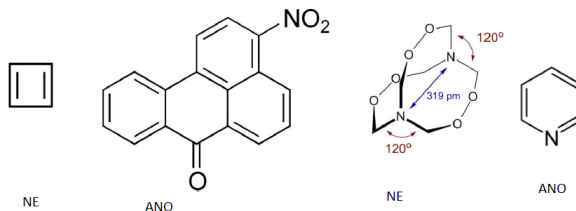
Úloha č. 2.1

Teploty bodu varu čistých látek jsme zvyklí považovat za konstantní. Je ale třeba si uvědomit, že tato teplota konstantou není, její hodnota závisí na množství dalších parametrů. Voda v rychlovarné konvici o výkonu 1000 W vře při teplotě 373,02 K. Při jaké teplotě bude vřít voda v konvici o výkonu 1500 W, je-li v obou konvicích stejný tlak?

Výkon konvice nemá na teplotu varu žádný vliv. Teplota v druhé konvici bude tedy stejná jako v té první.

Úloha č. 2.2

První užití pojmu „aromaticita“ pro popis skupiny molekul je doloženo v roce 1855, kdy tak August Wilhelm Hofmann označil sloučeniny obsahující fenylovou skupinu. (Tento významný německý chemik se u příležitosti svých 70. narozenin dočkal povýšení do šlechtického stavu, od té doby se jeho příjmení zapisuje jako „von Hofmann“.) Dodnes ale s jistotou nevíme, proč se A. W. Hofmann rozhodl použít přídavné jméno vztahující se k smyslovému vjemu pro označení skupiny látek, z nichž jen některé mají charakteristickou vůni či zápach. Naproti tomu, mnoho přírodních vonných látek patří do třídy terpenů, které z chemického pohledu aromatické nejsou. Označení tak pravděpodobně souvisí s vyšším počtem nenasycených vazeb, který je společným znakem „pravých“ aromátů i terpenů. Určete u každé z následujících organických molekul, zda její struktura nebo její část představuje aromatický systém.



Aby byla sloučenina aromatická, musí splňovat tato pravidla: musí být planární (rovinná), musí existovat alespoň dvě odlišné rezonanční struktury vzniklé posunem π -elektronů a počet elektronů účastnících se aromatického systému musí nabývat hodnot $4n+2$, kde n je přirozené číslo (Hückelovo pravidlo).

Cyklobutadien na prvním obrázku nesplňuje Hückelovo pravidlo, obsahuje pouze 4 π -elektrony. **3-nitrobenzanthron**, který je druhý zleva, obsahuje tři aromatická jádra, z toho dvě kondenzovaná a je tedy řazen mezi deriváty polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs). Vyskytuje se ve zplodinách vznětových motorů, kde vzniká na povrchu jemných částic reakcí ketonů (meziproduktů spalování) s oxidy dusíku. Třetí struktura zleva, **hexamethylen triperoxid diamin** (HMTD) je vysokoenergetická pevná látka ze skupiny organických peroxidů. Aromatický charakter je zcela vyloučen, jelikož molekula HMTD neobsahuje žádnou násobnou vazbu ani není planární. **Pyridin** zcela vpravo naproti tomu aromatický je, volný elektronový pár na dusíku, který není zapojen do aromatického systému, může přijmout proton, pyridin je tedy také příkladem bazické molekuly.

Úloha č. 2.3

Smrtelná dávka kofeinu pro člověka je 120 mg/kg živé váhy. Uvažujeme, že průměrná hmotnost studenta před maturitou je 75 kg. Jedno 100g balení instantní kávy obsahuje 4 g kofeinu, běžný energetický nápoj pak 32 mg kofeinu ve 100 ml. Vypočítejte, kolik bezprostředně po sobě vypitých hrnečků s instantní kávou zalitou energetickým nápojem studenta zabije. Nápoj se připravuje zalitím čtyř gramů instantní kávy 200 ml energetického nápoje. Neuvažujte jiný důvod smrti než předávkování kofeinem.

Smrtelná dávka pro 75kg člověka je $LD = 120 \cdot 75 = 9000$ mg kofeinu. Jeden „energy hrneček“ obsahuje $2 \cdot 32$ g kofeinu z energy drinku a $4 \cdot \frac{4}{100}$ g kofeinu z kávy, což celkem dělá 224 mg na jeden hrnek. Počet hrnků zjistíme jednoduchým podělením: $N = \frac{9000}{224} = 40,18$. Počet hrnků však musíme zaokrouhlit nahoru, protože ve 40 hrncích ještě není obsaženo dost kofeinu na zabití studenta.

Povšimněte si, jak se počet hrnků blíží číslu 42.

Úloha č. 2.4

Nobelova cena za chemii je od roku 1901 téměř každoročně udělována Královskou švédskou akademií věd a jejím prvním držitelem se stal Jacobus Henricus van 't Hoff. Mezi vyznamenanými některé osobnosti obzvlášť vystupují z řady: v průběhu 20. století byla celkem čtyřem osobám udělena Nobelova cena dokonce dvakrát, ať samostatně nebo rozdělená mezi více držitelů. Nám postačí, když uvedete jméno alespoň jednoho z takto vyznamenaných držitelů; pochopitelně se nemusíte omezovat pouze na chemii.

V průběhu let byly více než jednou Nobelovou cenou vyznamenány tyto osobnosti, v chronologickém pořadí:

Marie Skłodowska-Curie

- Nobelova cenu za fyziku, 1903, za objev a výzkum radioaktivity ($\frac{1}{4}$ M. S.-C., dále $\frac{1}{4}$ Pierre Curie, $\frac{1}{2}$ Antoine Henri Becquerel)
- Nobelova cenu za chemii, 1911, za objev prvků radia a polonia, izolaci radia a výzkum jeho vlastností a sloučenin tohoto prvku (neděleně)

Linus Carl Pauling

- Nobelova cenu za chemii, 1954, za výzkum povahy chemické vazby a jeho použití pro objasnění struktury komplexních sloučenin
- Nobelova cenu míru, 1962, za snahu o omezení zbraní hromadného ničení (obě ceny neděleně)

John Bardeen

- Nobelova cenu za fyziku, 1956, za výzkum polovodičů a objev tranzistorového efektu ($\frac{1}{3}$ J. B., dále $\frac{1}{3}$ William Bradford Shockley, $\frac{1}{3}$ Walter Houser Brattain)
- Nobelova cenu za fyziku, 1972, za teorii supravodivosti ($\frac{1}{3}$ J. B., dále $\frac{1}{3}$ Leon Neil Cooper, $\frac{1}{3}$ John Robert Schrieffer)

Frederick Sanger

- Nobelova cenu za chemii, 1958, za práci na struktuře proteinů, zejména inzulinu (neděleně)
- Nobelova cenu za chemii, 1980, za studium biochemie nukleových kyselin, zejména rekombinantní DNA a za určení sekvencí bází v nukleových kyselinách ($\frac{1}{4}$ F. S., dále $\frac{1}{4}$ Walter Gilbert, $\frac{1}{2}$ Paul Berg)

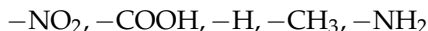
Pokud kromě osobností vezmeme v úvahu i významované instituce, je třeba zmínit ještě Mezinárodní komisi Červeného kříže (Nobelova cena míru 1917, 1944, 1963) a Úřad vysokého komisaře OSN pro uprchlíky (Nobelova cena míru 1954, 1981).

Úloha č. 2.5

Elektrofilní aromatická substituce je jedním z evergreenů středoškolské organické chemie. Z toho důvodu jsme ji neopomněli zařadit ani sem. Substituce na samotném benzenu je triviální, podívejme se proto, jak bude substituce probíhat na benzenu, kde už jedna funkční skupina přítomna je. Seřadte benzen a jeho monosubstituované deriváty podle rostoucí reaktivity při elektrofilní aromatické substituci. Uvažujte následující funkční skupiny:

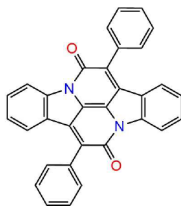


Pořadí reaktivity je určeno mezomerním a indukčním efektem, přičemž důležitější je efekt mezomerní. Pořadí reaktivity:



Úloha č. 2.6

Složitějším sledem reakcí, jehož část si ukážeme později, se můžeme dostat od látky, která se skrývala v odpovědi na první otázku této série, až k molekule s touto strukturou:



Tato látka má silný absorpční pás v elektromagnetickém spektru kolem vlnové délky 450 – 460 nm. Jaké barvy budou krystalky této látky?

Uvedená vlnová délka odpovídá modré barvě. Krystalky budou mít barvu doplňkovou k této barvě, a to žlutooranžovou. Uznáváme i pouze žlutou.

Úloha č. 3.1

Biochemik Jardík dostal v laborce zoufalou chuť na sladké, nemůže však najít žádný cukr. Které látky má zkombinovat, aby dostal něco sladkého, když má v laborce k dispozici: chymosin, vzorek viru HIV, latexové rukavice, alkoholdehydrogenázu, amylázu, polypropylen, pyruvátdekarboxylázu, amoniak, škrob a kyselinu šťavelovou?

Smícháním amylasy a škrobu si může Jardík připravit jednodušší cukry.

Úloha č. 3.2

V úloze 1.1 jsme si povídali o alkalických kovech. Tyto kovy se však v přírodě vyskytují pouze ve sloučeninách, jelikož jsou tak reaktivní, že by v elementárním stavu (na rozdíl třeba od zlata) nevydržely. Nelze je získávat ani redukcí uhlíkem v pecích tak jako železo, protože na to jsou v

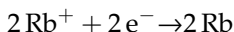
Beketovově řadě kovů příliš nalevo. Musíme si tedy pomoci jinak: vyrábíme je elektrolyzou. Nemůžeme však elektrolyzovat vodné roztoky, protože alkalické kovy s vodou reagují; proto elektrolyzujeme přímo taveniny jejich sloučenin. Napište reakce, které probíhají na katodě a anodě při elektrolyze taveniny chloridu rubidného. Uveďte také, která reakce přísluší katodě a která anodě.

Jak je v textu zadání napovězeno, v tavenině nemůže vznikat nic jiného než prvky, ze kterých se elektrolyzovaná sůl skládá. Dále je třeba mít na paměti, že na anodě probíhá vždy oxidace.

Reakce na anodě:



Katoda:



Úloha č. 3.3

„Bledník, známka jest Bl., mocnina 11 neb 135 až 136 dobývá se z bledny, starým již známé salaje, proti blednici užívané, a i k pájení na tvrdo. Bledník s kyslíkem dává kys bledenec, který v lihu rozpuštěn bledě zeleně hoří. Tento bledenec se žíravou sodou dává blednu. Bledenec náleží mezi kysy v ohni stálé a jest tedy dosti podoben ku křemenu. Bledník co prvek jest hnědý prach.“

— Amerling, Karel. *Karla Amerlinga Orbis Pictus: čili svět v obrazích. Stupeň druhý, Co pokračování prvního stupně, ježž sepsal Amos Komenský. V Praze: B. F. Mohrmann, 1852.*

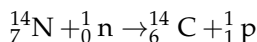
Napište dnešní název pro bledník.

Bledník, atomová hmotnost 11, jehož sloučeniny hoří v lihu zeleně, je bor.

Úloha 3.4

Radiokarbonová metoda datace je založena na měření obsahu izotopu uhlíku ve vzorcích biologického původu.

Radioaktivní izotop zvaný radiouhlík vzniká v atmosféře srážkami neutronů z kosmického záření s atomy dusíku:



Uhlík ${}^{14}_6\text{C}$ je ve formě oxidu „radiouhličitého“ vstřebáván rostlinami a stává se tak součástí biosféry. Jelikož živý organismus radiouhlík průběžně přijímá z okolního prostředí, lze jeho obsah v živé hmotě považovat za konstantní. Od okamžiku, kdy organismus přestane vyměňovat látky s okolním prostředím, klesá relativní obsah radiouhlíku v mrtvých tkáních v důsledku radioaktivní přeměny, konkrétně β –rozpadu spojeného s uvolněním elektronového antineutrína:



Rozpad jader je typickým dějem prvního řádu, rychlost poklesu obsahu izotopu je tedy přímo úměrná jeho okamžitému množství. Závislost počtu jader na čase popisuje exponenciální vztah

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau_{1/2}}}$$

kde N_0 je počet radioaktivních jader na počátku a $\tau_{1/2}$ je poločas rozpadu daného izotopu (pro ${}^{14}_6\text{C}$ 5730 let). Vaším úkolem je rozhodnout a doložit výpočtem, zda kousek kosti nalezený ve slovanském hradišti v Mikulčicích mohl patřit svatému Metodějovi, víte-li, že relativní obsah radiouhlíku byl stanoven jako 89,435 % hodnoty v živé hmotě. Jako výsledek uveďte také počet let, který uplynul od smrti zkoumaného organismu.

Ze zadání plyne, že okamžitá hodnota $N(t) = 0,89435 \cdot N_0$. Dosazením do exponenciálního vztahu dostaneme rovnici s jednou neznámou t :

$$0,89435 = e^{-\frac{t \cdot \ln 2}{\tau_{1/2}}}$$

Postupnými úpravami:

$$\ln(0,89435) = -\frac{t \cdot \ln 2}{\tau_{1/2}}$$

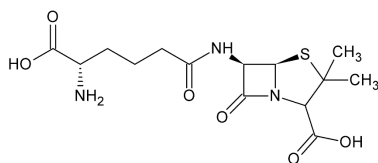
dojdeme k výsledku

$$t = -\ln(0,89435) \cdot \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} = +0,11166 \cdot \frac{5730}{0,69315} = 923 \text{ let}$$

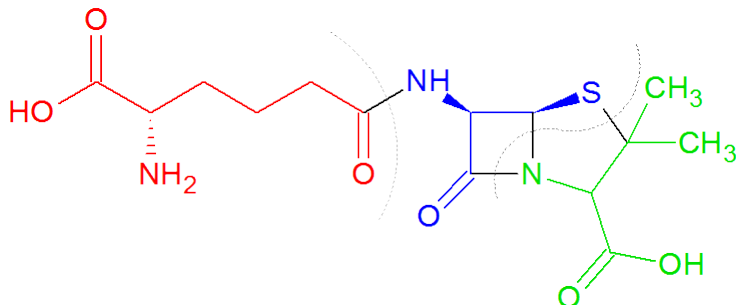
Od okamžiku, kdy zkoumaný organismus přestal vyměňovat látky s okolím, tedy uplynulo asi 923 let. Vzhledem k tomu, že se jako datum úmrtí Metoděje ze Soluně nejčastěji uvádí 6. duben 885, můžeme s jistotou říci, že zkoumané ostatky nepatří tomuto významnému moravskému světcovi, ale spíše nějakému současníkovi přemyslovského knížete Břetislava II.

Úloha č. 3.5

Bicyclická molekula isopenicillin N je meziproduktem biosyntézy penicilinu. Vzniká přeměnou lineárního tripeptidu (na obrázku) působením enzymu isopenicilin N synthasy. Určete, ze kterých dvou kódovaných proteinogenních aminokyselin tento tripeptid vzniká. (Třetí složkou je neproteinogenní L- α -aminoadipová kyselina.)



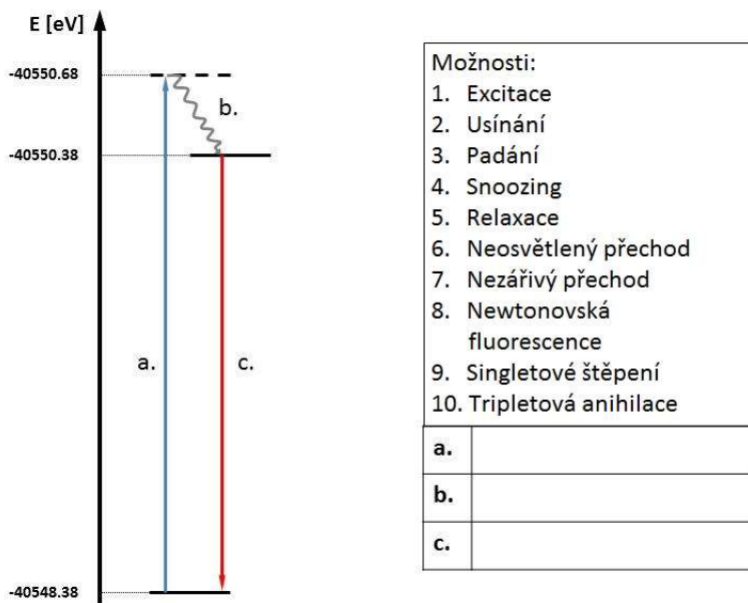
Po „odečtení“ zmíněné neproteinogenní kyseliny identifikujeme ve zbytku molekuly druhou peptidovou vazbu a zbytky dvou aminokyselin, obecně -NH-CR-C(O)-, kde R je vedlejší řetězec, kterým se jednotlivé aminokyseliny liší. V postranním řetězci prostřední aminokyseliny je zvláště významný atom síry, jde tedy o cystein nebo methionin. Počet uhlíků odpovídá cysteinu. Zcela vpravo pak vidíme rozvětvený alifatický řetězec, příslušející valinu. Přesný způsob vzniku pětičlenného heterocyklického uspořádání není pro určení původu celé molekuly podstatný.



Podle: Kodíček, M.; Valentová, O.; Hyněk, R. *Biochemie: chemický pohled na biologický svět*, 1. vydání; VŠCHT Praha, 2015.

Úloha 3.6

Látka, popsaná v úloze 2.6, je zajímavá nejen svojí barvou, ale také tím, že velice ráda (z mého pohledu až žhavě) fluoreskuje. Fluorescence je jev, při kterém molekula absorbuje světlo či UV záření, které vybudí elektron z nejvyššího obsazeného orbitalu do vyššího (ne nutně nejbližšího) neobsazeného orbitalu. Vzhledem k tomu, že tento stav je energeticky nevýhodný, chová se elektron jako zralé jablko nad Isaacem Newtonem. Tedy párkrát se „zhoupne“ a tím mírně sníží svou energii tzv. nezářivými přechody, pak velice rychle (v řádu nanosekund) padá na pomyslnou Newtonovu hlavu – do základního stavu. Vyberte z možností 1 – 10 správné názvy jevů, znázorněných šipkami a., b., c. v energetickém, tzv. Jablonského (správně Jabłońskiego, čti Jabuońskjeg) diagramu.



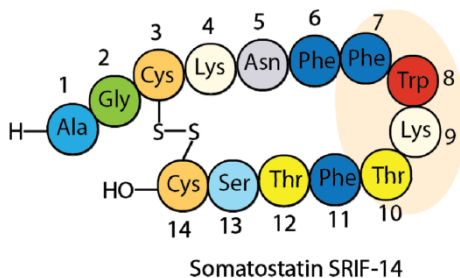
První šipka ukazuje buzení elektronu, též excitaci, do energeticky vyššího orbitalu. Druhá pak nespecifikovaný nezářivý přechod a třetí relaxaci, též deexcitaci, elektronu.

Úloha č. 4.1

Somatostatin je tetradeka-peptid produkovaný v hypothalamu, slinivce břišní a dalších orgánech, tlumící uvolňování růstového hormonu. Zapište jeho primární strukturu od N-konce k C-konci třípísmennými zkratkami a uveďte případné modifikace řetězce, víte-li, že:

- Působením aminopeptidázy byl uvolněn alanin a následně menší množství glycinu.
- Enzymatickou hydrolýzou byly získány peptidové fragmenty těchto sekvencí:
 - Phe-Trp
 - Thr-Ser-Cys

- Lys-Thr-Phe
 - Thr-Phe-Thr-Ser-Cys
 - Asn-Phe-Phe-Trp-Lys
 - Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe
- V řetězci somatostatinu je přítomna disulfidická vazba.



Výsledek působení aminopeptidázy dává informaci o aminokyselinách na N-konci řetězce. Sekvence tedy začíná Ala-Gly. Z fragmentů získaných hydrolýzou tomu odpovídá pořadí prvních šesti aminokyselin Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe. Následně vybereme z dalších fragmentů ten, který navazuje na začátek řetězce, tj. Asn-Phe-Phe-Trp-Lys. Takto sestavíme celou sekvenci 14 aminokyselin: Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe-Phe-Trp-Lys-Thr-Phe-Thr-Ser-Cys. Správnost navržené sekvence ověříme tím, že v ní jsou zastoupeny i všechny kratší fragmenty. Disulfidická vazba nemůže být jinde, než mezi zbytky cysteinu, které jsou 3. a 14. v pořadí.

Úloha č. 4.2.

Soli slabých kyselin a silných zásad vykazují mírně zásaditou reakci. Výpočet přesného pH není ale zas tak triviální záležitostí, jak by se na první pohled mohlo zdát. Jaká musí být koncentrace octanu vápenatého v roztoku, aby jeho pH bylo stejné jako pH roztoku citronanu sodného o koncentraci 0,01 mol/l? Potřebné údaje: pK_A (k.octová) = 4,76, pK_{A3} (k.citronová) = 6,40.

pOH slabých zásad se s uspokojivou přesností spočítá následujícím vztahem:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log c_{\text{zásady}})$$

Pokud vezmeme v úvahu, že $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ a že $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$ ($\text{p}K_a$ konjugované kyseliny), lze psát

$$14 - \text{pH} = \frac{1}{2} (14 - \text{p}K_a - \log c_{\text{zásady}})$$

Po matematických úpravách dostaneme vztah

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log c_{\text{zásady}})$$

Tento vztah je univerzální a lze pomocí něho spočítat celý příklad. Nejprve si pomocí něho spočítáme pH roztoku citronanu:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (6,4 + \log 0,01) = 9,2$$

Tuto hodnotu pH dosadíme do vztahu pro pH octanu:

$$9,2 = 7 + \frac{1}{2} (4,76 + \log c_{\text{octan}})$$

Po vyřešení této exponenciální rovnice vyjde $c_{\text{octan}} = 0,437 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jedna molekula octanu vápenatého ovšem uvolňuje dva octanové anionty, výslednou koncentraci je proto třeba ještě podělit dvěma. Pak nám vyjde

$$c_{\text{Ca}(\text{OAc})_2} = 0,219 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Úloha č. 4.3

Baňka o objemu 1 dm^3 obsahuje 10^{23} molekul vodíku. Tlak v baňce je 100 kPa. Jaká bude teplota v baňce? Jak se tato teplota změní, pokud budeme mít místo vodíku stejné množství kyslíku? Předpokládejte ideální chování obou plynů.

Ak je plyn ideálny, môžeme použiť stavovú rovnicu ideálneho plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Z tejto rovnice je možné vyjadriť teplotu:

$$T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R}$$

Pre látkové množstvo platí Avogadrov zákon:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Po dosadení dostávame vzťah:

$$T = \frac{p \cdot V \cdot N_A}{N \cdot R}$$

V tejto rovnici už poznáme všetky veličiny, takže môžeme dosadiť v základných jednotkách a vypočítať: $T = \frac{100000 \cdot 0,001 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{10^{23} \cdot 8,314} = 72,43 \text{ K}$

Nakoľko považujeme plyn za ideálny, tlak plynu v nádobe o danom objeme a teplote závisí len od počtu častíc a nie od ich druhu.

Úloha č. 4.4

Kolem DNA se dnes točí svět. Kary B. Mullis dostal v roce 1993 Nobelovu cenu za vynález metody PCR, která umožňuje zmnožit úseky DNA jednoduchým procesem během několika málo hodin. V této úloze si ale vyzkoušíme opačný proces: analýzu. Analýzou úseku dvouvláknové DNA bylo zjištěno, že 30,3 % počtu jejích bází je tvořeno adeninem. Určete procentuální obsah guaninu a uracilu ve zkoumaném úseku.

Ve dvoušroubovici DNA jsou k sobě párovány vždy dvěma vodíkovými vazbami adenin a thymin (A=T) a třemi vazbami cytosin a guanin (C≡G), a proto platí rovnost obsahů % A = % T a % C = % G. Z toho také plyne, že celkový obsah purinových bází (A+G) je roven obsahu pyrimidinových bází (C+T). Tato pravidla poprvé uvedl rakousko-americký biochemik Erwin Chargaff roku 1950. Využitím těchto pravidel a dopočtem do 100 % zjistíme ze zadaného obsahu adeninu zastoupení zbývajících bází: 30,3 % T a shodně 19,7 % C a G. Uracil ve vzorku není přítomen, jelikož se jedná o DNA. (Uracil se vyskytuje v RNA.)

Úloha č. 4.5

Přiřadte toxickým látkám jejich mechanismus účinku:

1) rozpustné soli Pb^{2+}	a) reakce s významnými ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} za vzniku nerozpustných solí
2) sarin, isopropylester kyseliny methylfluorofosfonové 	b) inhibitor enzymů s SH skupinou v aktivním místě a některých metaloproteinů
3) rozpustné fluoridy, F^-	c) inhibitor cytochrom c oxidasy, způsobující „buněčné dušení“
4) fosgen, $COCl_2$	d) inhibitor acetylcholinesterasy
5) kyanid draselný, KCN	e) hydrolýza v organismu za vzniku žíravých produktů, poškození proteinů reakcí s aminoskupinami

Správné přiřazení je: **1b, 2d, 3a, 4e, 5c.**

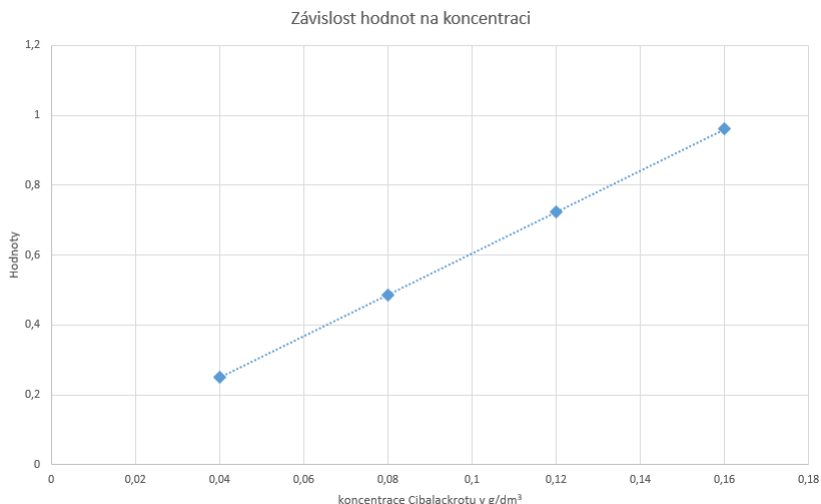
Zmíněný sarin je velmi silný neurotoxin a je řazen mezi zakázané zbraně hromadného ničení. Projevuje se nervově paralyticky a přímá expozice je smrtelná již za velmi nízkých koncentrací. Působí jako nevratný inhibitor acetylcholinesterasy, enzymu zajišťujícího reaktivaci nervových synapsí po přenosu vzruchu.

Úloha č. 4.6

Těžiště kvantitativní analýzy v moderní analytické chemii již několik posledních let či desítek let neleží u (na střední škole populárních) titrací. Titrace jsou stále velmi často zařazovány do výuky na různém stupni vzdělávání a jsou používány v praxi jako velmi levná metoda, avšak i naše soutěž by měla reflektovat posun směrem k instrumentálním metodám. Nevýhodou instrumentálních metod je fakt, že nezkušený chemik často vůbec netuší, jak metoda funguje a celý přístroj se pro něj stává jakousi „černou skříňkou plivající výsledky“. Přesto i s takovým handicapem se dá pracovat. Představte si, že máte před sebou jednu takovou „černou skříňku“ a chcete zjistit koncentraci Cibalackrotu

(barevné látky z předchozích úloh) ve vzorku. Ze 100ml zásobní lahve roztoku Cibalackrotu v dichlormethanu o koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ jsme vždy do 25ml odměrných baněk pipetovali 1, 2, 3 a 4 ml tohoto roztoku. Baňky jsme pak doplnili po rysku dichlormethanem a řádně promíchali. Každý roztok jsme pak proměřili naší černou skříňkou, která nám pro tyto roztoky ukázala následující hodnoty: 0,250, 0,487, 0,724 a 0,961. Hodnota téže veličiny pro vzorek o neznámé koncentraci činila za stejných podmínek měření 0,500. Kolik miligramů neznámé látky je ve vzorku? Vzorek je podobně jako standardní roztoky předložen v 25mL odměrné baňce a doplněn po rysku.

Je celkem rozumné předpokládat, že přístrojem vyplivnuté hodnoty lineárně závisí na koncentraci. Abychom si to ověřili, můžeme použít data ze čtyř standardních roztoků. Po vynesení těchto hodnot v závislosti na koncentraci dostaneme takovýto graf:



Z tohoto grafu je jasné patrné, že závislost lineární je. Její rovnice je následující: $y = 5,925x + 0,013$ (spočítá se z jakýchkoliv dvou bodů soustavou dvou rovnic o dvou neznámých). Pokud si z této rovnice vyjádřím koncentraci (x), dostanu následující vztah:

$$x = \frac{y - 0,013}{5,925}$$

Koncentrace Cibalackrotu je tedy $x = \frac{0,5 - 0,013}{5,925} = 0,0822 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ve vzorku pak budou $0,0822 \cdot 25 \doteq 2 \text{ mg}$ Cibalackrotu

Úloha č. 5.1

Podle legislativy platné v EU od roku 2010 nesmí denní průměr koncentrace ozonu za osm hodin překročit hodnotu $120 \text{ }^{-}\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. V USA je podle federálních standardů vydávaných EPA (Environmental Protection Agency) tento limit 70 ppb. Určete, který z těchto limitů je přísnější. Svou odpověď doložte přepočtem jednoho limitu na jednotky, ve kterých je uveden druhý limit.

Přepočteme například americký limit na jednotky hmotnostní koncentrace: Zadaný údaj 70 ppb představuje 70 částic z jedné miliardy (anglicky billion), tedy molární zlomek $7 \cdot 10^{-8}$. V jednom metru krychlovém vzduchu je za standardních podmínek přítomno $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{100000 \cdot 1}{8,314 \cdot 273,15} = 44,03 \text{ mol}$ ideálního plynu. Vynásobením toho množství zadanou molární koncentrací získáme látkové množství ozonu v 1 m^3 , což je $3,082 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$. Při molární hmotnosti ozonu $48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ má toto množství hmotnost $148 \text{ }_{\mu}\text{g}$. Evropský limit je tedy přísnější. (V případě dosazení normálních podmínek, tj. teploty $293,15 \text{ K}$ a tlaku 101325 Pa , vyjde hmotnostní koncentrace $140 \text{ }^{-}\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.) Zvolíme-li opačný směr výpočtu, dojdeme k výsledku, že evropskému limitu odpovídá koncentrace mezi 57 a 60 ppb (v závislosti na zvolených podmínkách).

Úloha č. 5.2

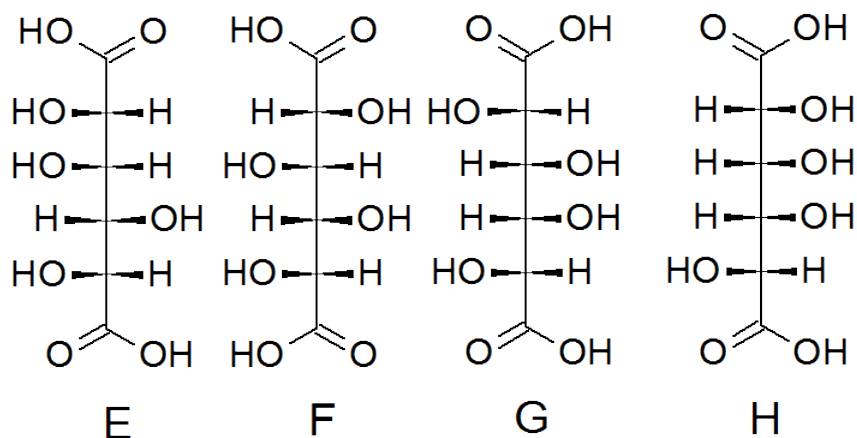
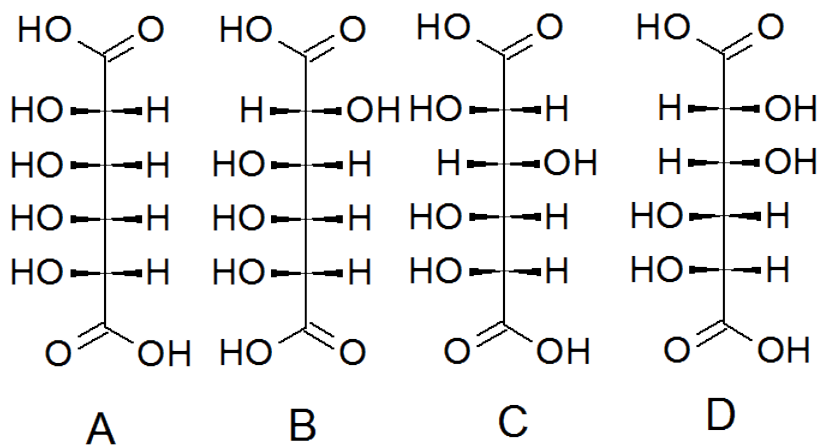
Výhodou psaní schémat v organické chemii je především skutečnost, že tímto způsobem zapsané reakce se většinou ponechávají nevyčíslené. Pokud se totiž rozhodneme psát „klasickou“ vyčíslenou rovnici například pro oxidaci komplikovanější molekuly, třeba derivátů alkaloidů fenanthrenového typu, stechiometrické koeficienty mohou nepříjemně vzrůst. Bývá-li nutné takovou reakci skutečně vyčíslit, mnohdy pomáhá zapsat průměrné oxidační číslo atomu

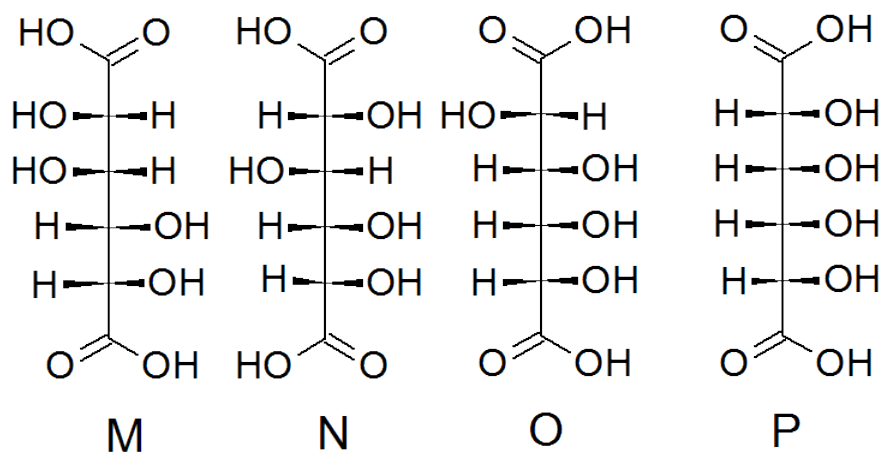
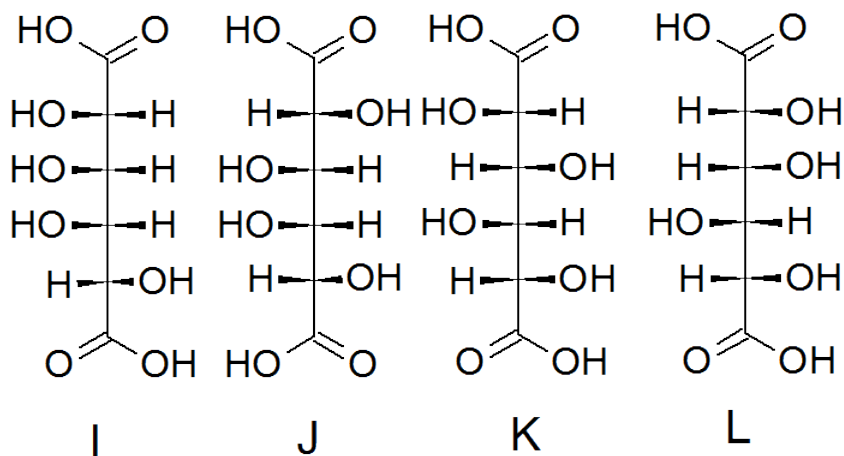
(typicky uhlíku). Při této příležitosti spočítejte nebo kvalifikovaně odhadněte, jaké je průměrné oxidační číslo uhlíku v běžném českém lese. Tolerujeme odchylku do 0,5.

Převážná většina hmoty lesa je tvořena stromy. A převážná většina hmoty stromů je tvořena celulosou. Obecný vzorec celulosy je $[C_{12}H_{22}O_{11}]_n$. Protože vodík má vždy oxidační číslo +1 a kyslík vždy -2, vychází na uhlík nula.

Úloha č. 5.3

Látky, které jsou optickými izomery, mají stejný sumární vzorec. Dokonce i napojení jednotlivých funkčních skupin na atomy hlavního řetězce je stejné, rozdíl je pouze v jejich prostorovém uspořádání, tj. konfiguraci. Kolik optických isomerů má kyselina 2,3,4,5-tetrahydroxohexandiová?





Zde je všech 16 možných optických izomerů ve Fischerově projekci. Některé z těchto izomerů nejsou unikátní, šest z nich lze vyrobit z jiných izomerů, pokud je otočíme o 180° . Jedná se konkrétně o tyto isomery:

Izomer A je totožný s izomerem P.

Izomer B je totožný s izomerem H.

Izomer C je totožný s izomerem L.

Izomer E je totožný s izomerem N.

Izomer G je totožný s izomerem J.

Izomer I je totožný s izomerem O.

Vidíme, že nám vzniká šest *mesoformních* diastereoizomerů a čtyři pravé stereoisomery. Celkem tedy máme deset optických izomerů.

Úloha č. 5.4

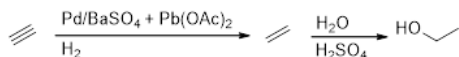
Zobrazování měkkých tkání na rentgenu je dosti problematické. Tyto tkáně ve srovnání s kostmi obsahují méně atomů schopných pohltit procházející záření, a tak jsou na snímcích často nezřetelné. S podobnými problémy se setkáváme i u pokročilých medicínských zobrazovacích metod, například u magnetické rezonance. Pro zvýraznění měkkých tkání se běžně používá kontrastních látek, jež jsou pacientům podávány před vyšetřením. Kontrastní látka musí obsahovat atomy, které při průchodu sledovanou tkání zaručí pohlcení dopadajícího záření. Tyto vlastnosti splňuje například gadolinium, jehož sloučeniny se používají jako kontrastní látky při zobrazování metodou magnetické rezonance. Mnoho sloučenin gadolinia(3+) je ale vysoce toxických. Jak je možné, že pacienti neumírají na intoxikaci gadoliniem?

Gadolinité sole sú toxické len ak sa dostanú do živých tkanív. Ako kontrastné látky sa používajú komplexné zlúčeniny gadolína (cheláty), ktoré sú veľmi stabilné a zároveň nie sú schopné prenikať bunkovými membránami. Vďaka tomu sa gadolinité kationy neuvolňujú do krvného riečiska a ani neprenikajú do tkanív.

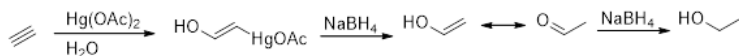
Úloha č. 5.5

V nejmenovaných kruzích kolují legendy o tom, že se pivo Ostravar vyrábí z černouhelného dehtu. Takovému pivu by ale rozhodně chyběl kýžený ethanol. Vaším úkolem je navrhnout syntézu ethanolu z jiného produktu koksárenského průmyslu – acetylenu – v maximálně třech reakčních krocích.

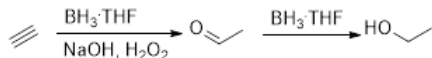
Možností je veľa, například: varianta A – ekonomicky asi nejvýhodnější. Katalyzátor sa dá recyklovať. Dva reakčné kroky



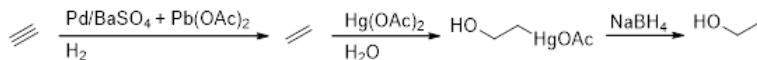
varianta B – „one pot“ syntéza, rozpísané je to z dôvodu pochopenia, čo sa v reakčnom systéme deje. Suma sumárum dva reakčné kroky.



varianta C – v nadbytku boránu sa to pochopiteľne na aldehyde nezaštaví. Dá sa to napísať ako jeden reakčný krok



varianta D – Je zbytočné to robiť takto komplikovane, ale je to správne riešenie na 3 reakčné kroky.

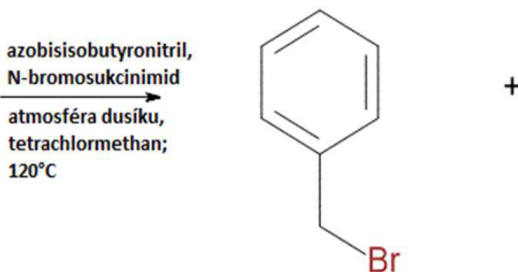


Uznávame každé správne riešenie spĺňajúce podmienku troch krokov.

Úloha č. 5.6

Na konci predchádzajúceho ročníku Chemiklání nám mnozí účastníci v dotazníkoch psali, že v úlohách bylo málo „opravdové“ (čti: „organické“) a moc „zlé a ošklivé“ (čti: „fyzikální“) chemie. Já, jakožto fyzikálně-organický chemik, s

takovýmto škatulkováním nemůžu souhlasit, nicméně jsem si pro vás připravil i nějaké opravdu pěkné chemické úlohy po té sérii zlých a ošklivých úloh, kterou jste si prošli. Začneme tedy rovnou malou rozcvičkou. Doplňte výchozí látku reakce a vyberte správnou odpověď na otázku pod ní:



Při čištění produktu této reakce jste si ale všimli, že oproti předpokladu vznikl ještě jeden produkt. Je to oranžovo-hnědá kapalná látka, viskozitou připomínající lehce připečený karamel a nevábně páchne. Co vám vzniklo a proč?

- A. Geminální dibromid na methylové skupině; N-bromosukcinimid tvoří bromové radikály, které ochotně reagují v benzylové poloze
- B. Nitril; Azobisisobutyronitril ochotně pouští při 120 °C nitrilovou skupinu, a tak vzniká nitril v benzylové poloze
- C. N-benzylsukcinimid; zbylá výchozí látka ochotně reaguje v tetrachlormethanu se vzniknuvším sukcinimidem za vzniku N-benzylsukcinimidu, který nevábně páchne kvůli imidové skupině

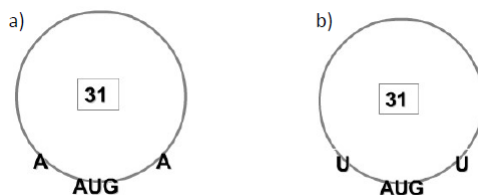
N-bromosukcinimid je bromační činidlo, které se využívá při radikálové bromaci. Výchozí látkou tedy byl toluen a onen „připečený, páchnoucí karamel“ byl geminální dibromid.

Úloha č. 6.1

V nedávné době byla objevena funkce cirkulárních RNA v lidském genomu. Tyto cirkulární RNA obsahují speciální

místa, kam váží miRNA, čímž brání sestřihu mRNA a post-transkripčním modifikacím. Takto funguje například gen pro determinaci mužského pohlaví SRY, který po transkripci do mRNA cirkularizuje a blokuje miR-138. U bakterií však mohou tyto RNA kódovat i určité proteiny, což je umožněno absencí intronů a jiným než splicingovým vznikem. Určete, která z následujících cirkulárních RNA kóduje protein a zapište jeho sekvenci.

Pozn.: Číslo 31 značí 31 bází A, resp. U v kruhu. Obě RNA tedy sestávají z 34 bází.



	U		C		A		G	
U	UUU	fenylalanin	UCU	serin	UAU	tyrosin	UGU	cystein
	UUC	fenylalanin	UCC	serin	UAC	tyrosin	UGC	cystein
	UUA	leucin	UCA	serin	UAA	stop	UGA	stop
	UUG	leucin	UCG	serin	UAG	stop	UGG	tryptofan
C	CUU	leucin	CCU	prolin	CAU	histidin	CGU	arginin
	CUC	leucin	CCC	prolin	CAC	histidin	CGC	arginin
	CUA	leucin	CCA	prolin	CAA	glutamin	CGA	arginin
	CUG	leucin	CCG	prolin	CAG	glutamin	CGG	arginin
A	AUU	izoleucin	ACU	treonin	AAU	asparagin	AGU	serin
	AUC	izoleucin	ACC	treonin	AAC	asparagin	AGC	serin
	AUA	izoleucin	ACA	treonin	AAA	lysin	AGA	arginin
	AUG	metionin	ACG	treonin	AAG	lysin	AGG	arginin
G	GUU	valin	GCU	alanin	GAU	kys.	GGU	glycin
	GUC	valin	GCC	alanin	GAC	asparagová	GGC	glycin
	GUA	valin	GCA	alanin	GAA	kys.	GGA	glycin
	GUG	valin	GCG	alanin	GAG	glutamová	GGG	glycin

AUG má též význam start kodonu.

mRNA se začíná translatovat od AUG kodónu. Ten v obou mRNA je

pouze jeden, pokud tedy začneme translatovat mRNA s adeniny získáme: AUG - methionin, 10*AAA - 10*lysin, AAU - asparagin, GAA - kys.glutamová, 9*AAA - 9*lysin, AAA - lysin UGA- stop kodón. Tento protein je tedy možné vytvořit. U druhé cirkulární mRNA s uracily získáme: AUG - methionin, 10*UUU - 10*fenylalanin, UAU - tyrosin, GUU - valin, 9*UUU - 9*fenylalanin, UUA - leucin, UGU - cystein, 10*UUU - 10*fenylalanin, AUG - methionin... vzhledem k tomu, že se v proteinu nenachází žádný stop kodón a mohl by se translatovat donekonečna, není možné vytvořit takovýto protein.

Úloha č. 6.2

Běh na 100 metrů je jednou z nejsledovanějších atletických disciplín. Však se také držitel světového rekordu na této trati může pyšnit titulem „nejrychlejší člověk planety“. Od roku 1912, kdy IAAF (Mezinárodní atletická federace) začala světové rekordy evidovat, se na pozici světového rekordmana vystřídal více než 50 sportovců a nejlepší čas na této trati se snížil o více než sekundu. V současnosti je držitelem světového rekordu fenomenální jamajský sprinter Usain Bolt. Jaká byla průměrná de Broglieho vlnová délka Usaina Bolta během závodu, v němž ustanovil světový rekord v běhu na 100 metrů? Usain Bolt proběhl 16. 8. 2009 v Berlíně tuto trať za 9,58 s. Uvažujte, že atlet při závodu vážil 94 kg. Planckova konstanta je $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

De Broglieho vlnová délka se počítá ze známého vztahu: $\lambda = \frac{h}{p}$, kde h je zadaná Planckova konstanta a p je hybnost. Z mechaniky víme, že hybnost je rovna součinu hmotnosti a rychlosti a rychlost spočítáme z dráhy a času. Vznikne vztah, ve kterém známe všechny veličiny, takže můžeme dosadit.

$$\lambda = \frac{h \cdot t}{m \cdot s} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 9,58}{94 \cdot 100} = 6,75 \cdot 10^{-37} \text{ m}$$

Úloha 6.3

Pozoruhodná komplexní sloučenina kobaltu má následující elementární složení: 3,84 % H, 71,20 % N, 24,96 %

Co. Její molární hmotnost je 472,17 g/mol. Zapište její racionální vzorec, víte-li, že obsahuje komplexní kation s nábojem 3+ a komplexní anion s nábojem opačným.

Hmotnostní procenta jednotlivých prvků podělíme jejich molárními hmotnostmi, abychom dostali poměr, ve kterém jsou jednotlivé atomy vůči sobě:

$$n_H : n_N : n_{Co} = 3,8095 : 5,0832 : 0,4236$$

Poměr upravíme vydělením všech čísel číslem 0,4236, abychom dostali celočíselné koeficienty:

$$n_H : n_N : n_{Co} = 9 : 12 : 1$$

Empirický vzorec našeho komplexu je tedy $H_9N_{12}Co$. Molekulová hmotnost tomu odpovídající je 236,085. Pokud podělíme touto hmotností molekulovou hmotnost komplexu, zjistíme, kolikrát musíme vynásobit koeficienty empirického vzorce, abychom dostali vzorec sumární. $\frac{472,17}{236,08} \doteq 2$, sumární vzorec neznámého komplexu je tedy $Co_2N_{24}H_{18}$. Protože kation i anion jsou komplexní, hledáme komplex s racionálním vzorcem $[Co(X)_n][Co(Y)_m]$.

Nejstabilnější oxidací kobaltu je +III. Předpokládejme tedy, že se kobalt komplexu účastní ve formě Co^{3+} kationtů.

Kobalt tvoří stabilní oktaedrické komplexy. V těchto komplexech má kobalt koordinační číslo 6, většinou je na něj tedy navázáno šest ligandů. Můžeme tedy předpokládat $n = m = 6$.

Jedním z ligandů bude pravděpodobně neutrální ammin NH_3 . Ten se může šestkrát navázat na kobaltitý kation, výsledný náboj komplexního kationtu $[Co(NH_3)_6]$ bude 3+. Po odečtení šesti dusíků a osmnácti uhlíků nám v sumárním vzorci jako materiál pro ligandy aniontu zbude pouze 18 atomů dusíku. Komplexní kobalt bude mít opět nejpravděpodobněji ox. č. 3+, tudíž každý z atomů dusíku by měl mít náboj $-1/3$, nebo také skupina N_3 musí mít náboj -1 . Jedná se tedy o ligand azidový N_3^- . Naším komplexním aniontem je potom tedy $[Co(N_3)_6]^{3-}$. Hledaným komplexem je $[Co(NH_3)_6][Co(N_3)_6]$

Úloha 6.4

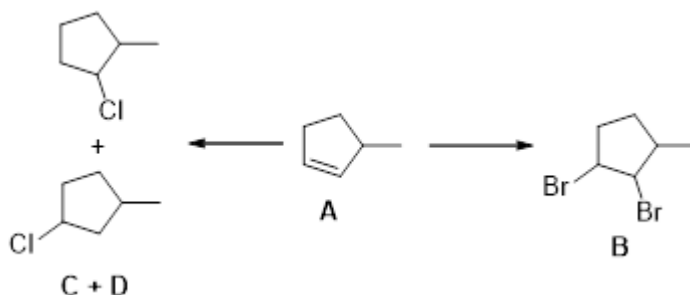
Na poškozené etiketě lahve s uhlovodíkem A bylo možné přečíst pouze údaj o molární hmotnosti 82 g/mol a ze vzorce

se dalo rozeznat jen, že obsahuje pětičlenný kruh. Experimentálně bylo zjištěno, že po přidání bromu k látce A se aduje jeden ekvivalent bromu za vzniku produktu B. Elektrofílní adice HCl na látku A vede ke vzniku dvou produktů C a D v poměru přibližně 1:1, tyto produkty nejsou optickými izomery. Napište strukturní vzorce látek A, B, C a D.

Logický postup:

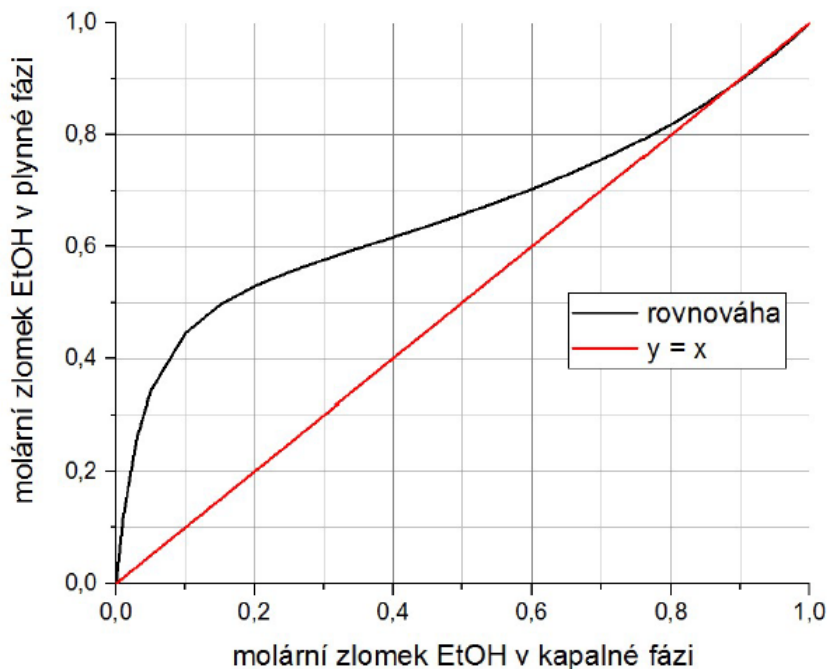
1. Jediný sumární vzorec splňující molární hmotnost 82 g/mol vychází C_6H_{10} .
2. Stupeň nenasýtenosti vychází 2. Takže struktúra obsahuje okrem 5-členného kruhu aj druhý kruh alebo dvojité väzbu.
3. Adícia brómu prebieha, takže struktúra musí obsahovať dvojité väzbu. Možnosť s dvoma kruhmi je týmto vylúčená.
4. Adícia HCl poskytuje dva produkty a pomer produktov je približne 1:1. Nakoľko sa nejedná o optickú izomériu, dvojité väzba musí byť symetrická
5. Všetky tieto kritéria splňuje jediná štruktúra A.

Reakčné schémy a vzorce látok A-D:



Úloha č. 6.5

Kolikrát minimálně budu muset provést destilaci směsi voda-ethanol o molárním zlomku ethanolu $x = 0,1$, abych získal alespoň nepatrné množství směsi o obsahu ethanolu minimálně 84 hmotnostních procent? Rovnováha mezi plynou a kapalnou fází je zadána grafem.



Nejprve si přepočteme požadovaný obsah ethanolu z hmotnostních procent na molární zlomek.

Ve 100 gramech směsi bude 84 g ethanolu a 16 g vody. Molární množství ethanolu ve směsi je

$$n_{EtOH} = \frac{m_{EtOH}}{M_{EtOH}} = \frac{84}{46} = 1,826 \text{ mol}$$

Molární množství vody pak spočítáme analogicky:

$$n_{H_2O} = \frac{16}{18} = 0,889 \text{ mol}$$

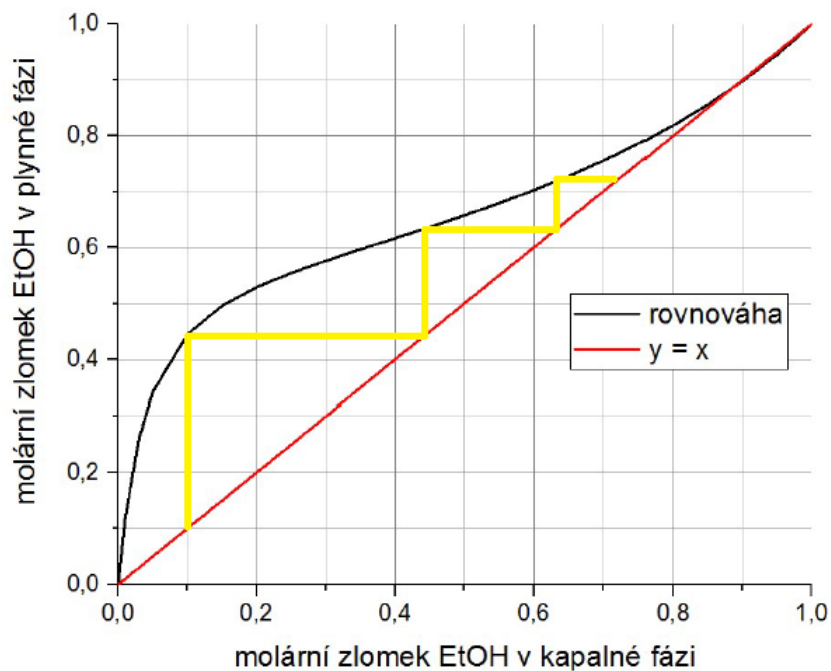
Molární zlomek ethanolu pak lze spočítat následujícím způsobem:

$$x_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}}{n_{EtOH} + n_{H_2O}} = \frac{1,826}{1,826 + 0,889} = 0,673$$

Při složení kapalné fáze, kde $x_{EtOH(poč)} = 0,1$ je obsah ethanolu v parách cca 45 mol. % (odečteno z grafu). Pokud tato fáze později zkondukuje, mohou s ní provést další destilaci. Molární zlomek ethanolu v parách při složení kapalné fáze $x_{EtOH(1)} = 0,45$ je zhruba 0,62-0,63. To je stále málo, budeme tedy muset provést ještě jednu destilaci, kterou se v ideálním případě dostaneme nad 70 mol. % ethanolu ve směsi.

Správná odpověď je tedy taková, že je třeba provést destilaci **tříkrát**.

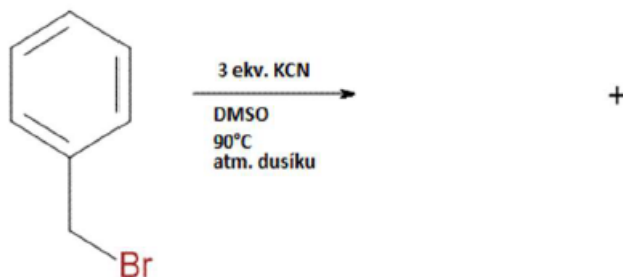
Úlohu lze řešit i graficky způsobem na obrázku níže.



Úloha č. 6.6

V syntéze kyseliny jste se posunuli opět o kousek dál a po chvílce čištění se vám podařilo oddělit smradlavý karamel, vzniklý v úloze 5.6. První z produktů, který jste získali destilací té oranžovohnědé směsi za sníženého tlaku, necháme zreagovat stále pod atmosférou dusíku s asi třemi ekvivalenty kyanidu draselného rozpuštěného ve skoro vroucím dimethylsulfoxidu (DMSO). Zde je třeba upozornit na velkou prostupnost DMSO přes běžné laboratorní rukavice. (Proto postupujte při myšlenkovém experimentu velice opatrně a snažte se rozpuštěný kyanid myšlenkově nikde nerozlít.) Po reakci, která trvala více než týden, jste nedočkavě odlili malou část reakční směsi a tu nastříkli na již připravenou kolonu pro plynovou chromatografii. Překvapilo vás ale, že místo jednoho píku produktu, který jste očekávali podle učebnice i na základě své chemické intuice, vidíte na chromatogramu dva přibližně stejně velké píky vypichující skutečnost, že vznikly dva různé produkty. Doplňte jeden produkt reakce a vyberte, co bude druhým produktem?

- Vznikla kyselina fenyloctová, protože došlo k oxidaci vzdušným kyslíkem.
- Vznikl benzyldikyanid, protože jsme přidali příliš mnoho kyanidu draselného a reakce pokračovala do druhého stupně.
- Vznikl benzylalkohol, protože dimethylsulfoxid byl vlhký a obecně rád vlhne.
- Vznikají dva stereoisomery, protože na methylové skupině vzniká touto reakcí chirální centrum.



Produktem této reakce je benzylnitril, vedlejším produktem je pak benzylalkohol, protože rozpouštědlem je velice hygroskopická látka, dimethylsulfoxid. Proto pokud se chcete dát na dráhu organického chemika, noste tuto úlohu v hlavě!

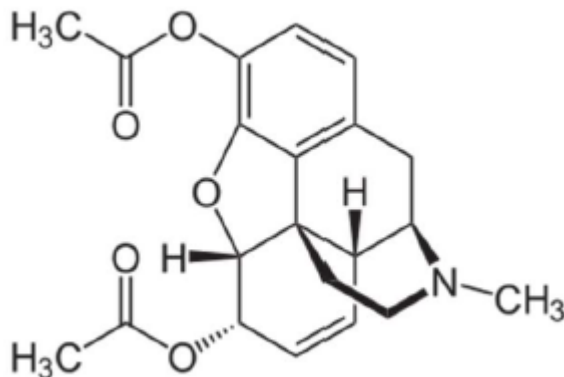
Úloha č. 7.1

»A tak jsem jela s těma sedmi pětimarkovkami na trh, kterej bejval ráno u menzy technický univerzity, obstarala si fet a už při pořádným abstáku si na záchodě konečně píchla. Matka mi teď každéj den kontrolovala ruce, jestli tam nemam čerstvý vpichy. Píchala jsem se do ruky, pořád do stejného místa. Měla jsem tam už strup. Matce jsem nakecala, že je to poranění, který se mi špatně hojí. Jednou si přece jen všimla, že tam mám čerstvej vpich. Řekla jsem: „No jo, jasně. Jenom dneska. Dělam to jenom někdy, to vůbec neškodí.“«

– F., Christiane, Kai Hermann, Horst Rieck. *My děti ze stanice ZOO*.

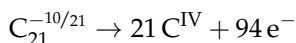
Heroin je droga hojně zneužívaná narkomany, která se před aplikací rozehřeje na lžičce a pak vstříkne („vpálí“) do žíly. Nebylo tomu tak vždy: Od roku 1896, kdy byl vyvinut proces jeho syntézy v průmyslovém měřítku, byl heroin široce užívaným prostředkem proti kašli a bolestem. O osm let později bylo ale potvrzeno, že užívání heroinu vede ke vzniku tolerance a závislosti dokonce rychleji, než je tomu u morfia. V této úloze si ale vyzkoušíte proces opačný k

syntéze heroinu, totiž jeho totální oxidaci. Zapište vyčíslenou rovnici reakce heroinu s manganistanem v kyselém prostředí. Heroin se oxidační na dusík, oxid uhličitý a vodu. Strukturní vzorec heroinu máte uveden na následujícím obrázku.

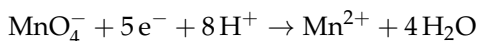


Sumární vzorec heroinu je $C_{21}H_{23}NO_5$. Pokud budeme chtít zjistit, kolik elektronů je třeba odebrat heroinu pro oxidaci, je třeba určit oxidační čísla jednotlivých skupin atomů. Oxidační číslo kyslíků a vodíků zůstává stejné v heroinu i v produktech, mění se tedy pouze oxidační číslo dusíku a uhlíku. Dusík má v heroinu oxidační číslo -III, průměrné oxidační číslo uhlíku pak je $-\frac{23-10-3}{21} = -\frac{10}{21}$.

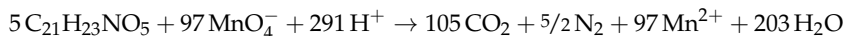
Rovnice oxidací jsou níže:



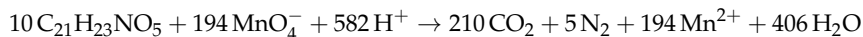
Celkem na oxidaci potřebujeme 97 elektronů. Ty získáme z manganistanu, který se v kyselém prostředí redukuje na manganatou sůl:



Na oxidaci pěti molekul heroinu spotřebují 97 molekul manganistanu. Vyčíslenou rovnici máte níže:



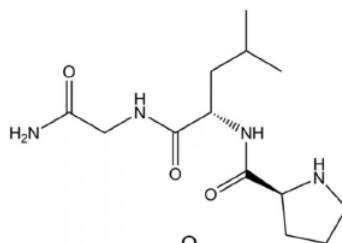
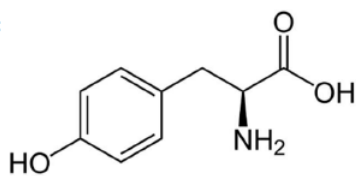
Pokud se mi nebude líbit necelý koeficient u dusíku, vynásobím všechny koeficienty dvěma:



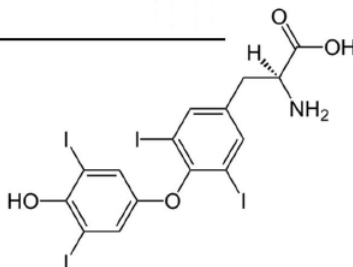
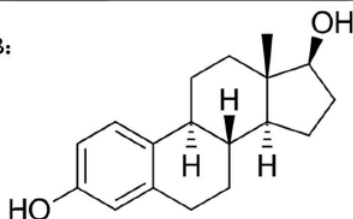
Úloha č. 7.2

S určitou mírou zjednodušení můžeme lidské hormony rozdělit podle jejich místa působení na dva typy: první skupina hormonů se váže na receptory na povrchu cytoplasmatické membrány a zprostředkovává přenos signálu buď pomocí dalších proteinů (G-proteiny), nebo vlastní enzymatickou aktivitou (příkladem budiž adenylát cyklasa). Hormony druhého typu účinkují až v cytosolu, kde se váží na regulátory transkripční aktivity (nukleární faktory ovlivňující RNA polymerázu). Vyberte, která ze skupin A či B je příkladem hormonů působících až po průchodu membránou a svůj výběr zdůvodněte.

A:



B:

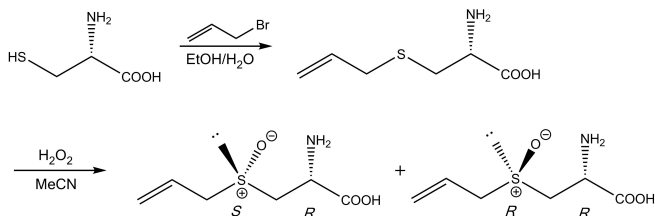


Plazmatická membrána se skládá z fosfolipidové dvojvrstvy, kdy mastné kyseliny - tedy lipofilní část je obrácená dovnitř a hydrofilní hlavička fosfolipidů je obrácena do extracelulární tekutiny a do cytoplasmy. Díky lipofilnímu vnitřku membrány mohou pouze lipofilní hormony proniknout plazmatickou membránou a vázat se na receptory v cytoplazmatické membráně, což platí pro hormony skupiny B.

Všimněte si, že lipofilní hormony bývají mnohem méně polární než ty hydrofilní.

Úloha č. 7.3

Za pozoruhodné biologické účinky i charakteristický zápach česneku a dalších cibulovitých rostlin je zodpovědná široká škála těkavých organosírných sloučenin. Tyto vznikají při rozrušení rostlinných buněk působením enzymu alliinasy na netěkavé prekurzory, z nichž zvláště významný je alliin, systematickým názvem (+)-S-allyl-L-cystein sulfoxid. Při pokusu o přípravu syntetického alliinu byl L-cystein nejprve alkylován allylbromidem ve směsi ethanolu a vody a následně oxidován 30% peroxidem vodíku v acetonitrilu. Výsledný produkt vykazoval odlišnou hodnotu optické otáčivosti než přírodní alliin a afinita enzymu alliinasy k takto získanému substrátu byla menší, než k alliinu získanému extrakcí z rostlinné hmoty. Vysvětlete, v čem se produkt popsané syntézy liší od přírodní látky.

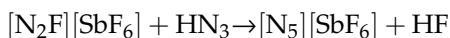


Úskalí je v druhém kroku syntézy alliinu. Při oxidaci atomu síry za vzniku asymetrického sulfoxidu na něm vzniká přibližně tetraedrické uspořádání, u kterého jsou možné dvě různé konfigurace. (Volný elektronový pár je považován za substituent s protonovým číslem nula). Produktem je proto směs alliinu, (Rc,Ss)-S-allyl-L-cystein sulfoxidu a

allo-alliin, (Rc,Rs)-S-allyl-L-cystein sulfoxidu. Racemická směs má jinou optickou aktivitu než čistý alliin a při enzymatické reakci také vykazuje jiné kinetické vlastnosti, protože alliinasa má k oběma diastereomerům odlišnou afinitu. Není bez zajímavosti, že v cibulovitých rostlinách vznikají oba tyto sulfoxidy, ovšem allo-alliin ve výrazně menším zastoupení.

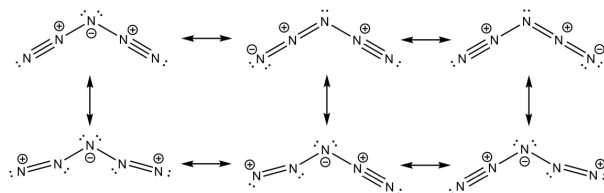
Úloha 7.4

Pentazenium, kation se stručným vzorcem N_5^+ , představuje vedle běžné dvouatomové molekuly a azidového aniontu jedno ze tří stálých chemických individuí tvořených pouze atomy dusíku. Reakcí za chladu v kapalném fluorovodíku lze připravit jeho sůl, která je překvapivě stabilní při teplotách do 60 °C:

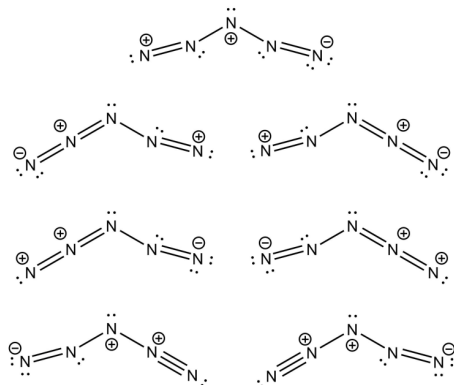


Zakreslit jeho elektronovou strukturu (kompletní vzorec) už ale tak snadné není. Napovíme, že atomy dusíku jsou uspořádány přibližně do tvaru písmene V. Zakreslete právě šest rezonančních struktur pentazenia pomocí strukturních elektronových vzorců.

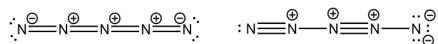
První popsané rezonanční struktury pentazenia uvádíme na následujícím obrázku.



Povšimněte si, že struktury s kladným nábojem na terminálním atomu dusíku nesplňují osmielektronové pravidlo, nejsou tedy zcela lewisovské. Jako další (minoritní) struktury přispívající k výslednému rozložení elektronů můžeme uvažovat tyto rezonanční hybridy:



Tyto obsahují méně násobných vazeb a také jsou na nich souhlasné náboje rozmístěny blíže k sobě, tedy energeticky méně výhodně. Dále jsou myslitelné ještě dva krajní případy lineárních struktur se součtem velikostí nábojů o dva vyšším:



Úloha č. 7.5

Běžné nápojové kartony jsou vrstveným obalem, obsahujícím vrstvu hliníku vloženou mezi polyetylenové folie. Z kartonového obalu byl vystřižen obdélník o rozměrech 35 x 45 mm a z něj odtržením a odmočením odstraněn přilepený karton. Očištěná folie byla vložena do kádinky a k ní přililo asi 10 ml 20% kyseliny chlorovodíkové. Směs byla po přikrytí hodinovým sklem ponechána přes noc do rozpuštění veškerého hliníku. Obsah kádinky byl přefiltrován, kádinka vypláchnuta destilovanou vodou a roztok kvantitativně převeden do 100ml odměrné baňky. K vlastnímu stanovení bylo odpipetováno 10,00 ml tohoto roztoku do titrační baňky a přidáno 25,00 ml standardního roztoku Chelatonu III o koncentraci 0,0204 mol/dm³. Směs byla přivedena k varu a na 10 minut umístěna na vodní lázeň. Po ochlazení byl roztok zředěn destilovanou vodou a přidáno

několik kapek xylenolové oranže. Za stálého míchání byl přidáván pevný urotropin, dokud jasně žluté zbarvení neztratilo na zářivosti. Roztok byl pak titrován roztokem dusičnanu olovnatého o koncentraci 0,0501 mol/dm³ do červenofialového zbarvení. Byly zaznamenány tyto spotřeby titračního činidla v ml: 8,20; 8,25; 8,20. $A_r(\text{Al}) = 26,98$; hustota hliníku $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Vypočítejte průměrnou tloušťku hliníkové vrstvy.

Popsaný postup stanovení je založen na nepřímé titraci, kdy je vzorek hliníkové folie nejprve rozpuštěn v silné kyselině za vzniku roztoku Al^{3+} soli, která následně reaguje s definovaným množstvím Chelatonu III (komplexačního činidla). Výhodná je zde skutečnost, že Chelaton III (disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové, EDTA) reaguje s kationty kovů ve stechiometrickém poměru 1:1, nezávisle na náboji kationtu. Přebytek přidaného komplexačního činidla je následně stanoven titrací standardním roztokem Pb^{2+} soli. Nejprve vypočteme látkové množství přidaného Chelatonu III:

$$n_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = 0,0204 \cdot 0,025 = 5,100 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Dále je třeba na základě průměrné spotřeby při třech titracích určit množství přidané Pb^{2+} soli:

$$n_{\text{Pb}} = c_{\text{Pb}} \cdot \overline{V_{\text{Pb}}} = 0,0501 \cdot 0,00822 = 4,1165 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Množství Al^{3+} , které zreagovalo s komplexačním činidlem, určíme jako rozdíl těchto látkových množství:

$$n_{\text{Al}} = n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Pb}} = 9,8345 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

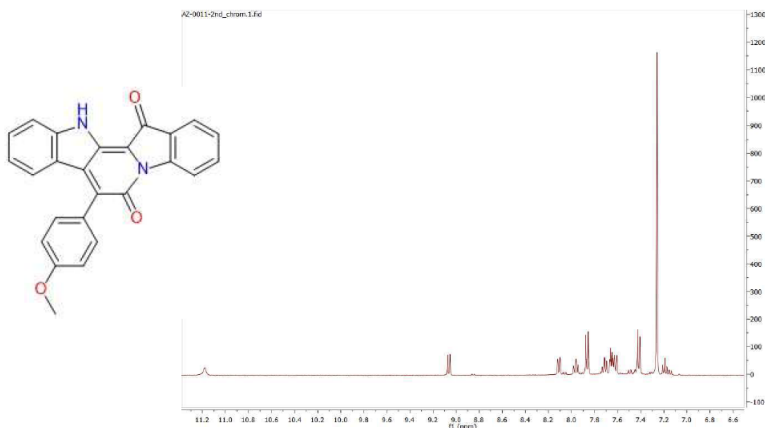
To je látkové množství hliníku obsažené v 10 ml vzorku. Jelikož tento vzorek pochází z odměrné baňky se 100 ml roztoku získaného rozpuštěním hliníkové folie, je celkové množství Al desetinásobné, tj. $9,8345 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Vynásobením látkového množství molární hmotností (relativní atomovou hmotností) hliníku získáme obsah 0,026533 g Al ve vzorku. Při zadané hustotě hliníku má toto množství objem $9,8272 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Vydělením tohoto objemu plochou vystřižené folie ($35 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} = 1,575 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$) získáme tloušťku $6,239 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 6,239 \text{ m}$.

Při výrobě vícevrstevných obalů je nejčastěji opravdu používána hliníková folie o tloušťce mezi 6 a 9 μm .

Úloha č. 7.6

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratek a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů. Mnohdy už se objevují zkratky, které nelze rozeznat od skutečných anglických slov – představte si třeba, že do baňky sypete sloučeninu, kterou běžný organik tituluje výhradně jako DEAD. Oproti tomu existují mnohem ochočenější, probádanější a hezčí zkratky. Tak například NMR je metodou analýzy struktury sloučenin, jež využívá zajímavých vlastností jader atomů. Některá jádra (ta, která mají nenulový spin) po vložení do magnetického pole absorbují určité délky elektromagnetického záření, což se projeví jako signál (pík) v absorpčním spektru. Kdy a kolik signálů se může objevit?

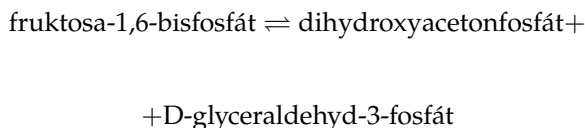
Představme si nějakou slušně vychovanou molekulu, třeba fluorid sírový. Z teorie VSEPR si i student nechemik zjistí, že fluorid sírový má tvar oktaedru s atomem síry v jeho středu, všechny atomy jsou tedy ve vzájemně ekvivalentních polohách a není mezi nimi jediného chemického rozdílu. V ^{19}F NMR spektru se proto objeví jediný signál. Podívejme se v periodické tabulce jen o políčko dál a zaměňme síru za atom fosforu ^{31}P . Jádro fosforu je NMR-aktivní, což se ve spektru projeví tak, že každých n NMR-aktivních jader rozštěpí signál ve spektru na $n+1$ menších píků. Pokud bychom tedy měli hypotetický či reálný hexafluoridofosforečnanový anion, ve spektru ^{19}F se v důsledku štěpení atomem fosforu objeví 2 signály, ve spektru ^{31}P se na obrazovce počítače ukáže 7 signálů, což odpovídá štěpení šesti atomů fluoru... ..tento text si mohli přečíst účastníci minulého kola Chemiklání a závěrem byla přidána jednoduchá otázka s triviálním řešením. Následující otázka však tak jednoduchá nebude. Molekulu na obrázku jsme rozpustili v deuterovaném chloroformu a nechali jste ji změřit na přístroji Bruker s frekvencí pulsu 400 MHz. Získali jste spektrum. Překvapil vás velký a úzký pík na 7.26. Který vodík se za ním skrývá? Jako řešení můžete například zakroužkovat vodík na přiloženém obrázku molekuly.



Pod píkem 7.26 se skrývá rozpouštědlo, kterým byl chloroform.

Úloha č. 8.1

V lidském těle probíhá degradace glukózy až na pyruvát. Jedna z reakcí této metabolické dráhy je katalyzována enzymem aldolasou:



Tato reakce má při fyziologickém pH ale kladnou hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie ($\Delta G^\ominus = 23,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). My ale cukr běžně jíme. Jak je tedy možné, že reakce v těle probíhá? Své tvrzení podložte výpočtem. Koncentrace látek v těle jsou přibližně:

$$c_{\text{fruktosa-1,6-bisfosfát}} = 150 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$c_{\text{dihydroxyacetonfosfát}} = 4,3 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{a } c_{\text{D-glyceraldehyd-3-fosfát}} = 96 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Teplotu lidského těla uvažujte 36,5 °C.

Na průběh reakce je potřeba, aby reakčná Gibbsova energia byla záporná. Vztah pro Gibbsovu energii je nasledovný:

$$\Delta G_r = \Delta G^\ominus + R \cdot T \cdot \ln Q$$

kde Q , je reakčný kvocient: $Q = \frac{c_{GAF} \cdot c_{DHAF}}{c_{FBF}}$ Po dosadení reakčného kvocientu a hodnôt zo zadania v základných jednotkách dostávame vzťah a výsledok:

$$\Delta G_r = 23850 + 8,314 \cdot 309,65 \cdot \ln \left(\frac{96 \cdot 10^{-6} \cdot 4,3 \cdot 10^{-6}}{150 \cdot 10^{-6}} \right) = -9112 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Úloha č. 8.2

Směs práškového hliníku a oxidu železitého, běžně nazývaná termit, je dobře známá pro svou schopnost uvolňovat při hoření velké množství tepla. Britský youtuber *colinfurze* se rozhodl tuto reakci využít pro konstrukci rychlovarné konvice. Vaším úkolem je vypočítat, kolik gramů stechiometrické směsi oxidu železitého a hliníku je třeba na ohřátí vody pro přípravu jedné konvice čaje (1 pinty, tj. 568 ml). Na přípravu čaje je nejvhodnější voda o teplotě 90 °C. Voda z vodovodu, konvice a reakční směs mají teplotu 20 °C. Standardní slučovací entalpie oxidu hlinitého a oxidu železitého jsou:

$$\Delta_{sluč} H_{Al_2O_3}^\ominus = -1676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{sluč} H_{Fe_2O_3}^\ominus = -826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Molární tepelné kapacity jsou

$$c_{Al_2O_3} = 111,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

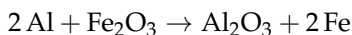
$$c_{Fe} = 33,87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$c_{H_2O} = 76,36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Tepelná kapacita konvice je } C_{konv} = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Všechny tepelné kapacity považujte za nezávislé na teplotě, počítejte s hustotou vody 1 g/ml.

Při hoření probíhá následující reakce:



Její enthalpii vyjádříme pomocí slučovacích entalpií jednotlivých produktů a reaktantů (pomocí Hessova zákona)

$$\Delta_{reakce}H^{\ominus} = \Delta_{sluč}H^{\ominus}_{Al_2O_3} - \Delta_{sluč}H^{\ominus}_{Fe_2O_3}$$

$$\Delta_{reakce}H^{\ominus} = -1676 + 826 = -850 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Látkové množství ohřívání vody si spočtu jednoduše. Protože máme v zadání, že uvažujeme hustotu vody $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ v celém teplotním intervalu úlohy, objem vody v mililitrech se číselně rovná její hmotnosti v gramech. Lze tedy psát

$$n_{H_2O} = \frac{568}{18} = 31,56 \text{ mol.}$$

Celková tepelná kapacita soustavy voda-konvice pak činí

$$C_{all} = C_{konv} + c_{H_2O} \cdot n_{H_2O} = 31,56 \cdot 76,36 + 150 = 12,56 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Kromě ohřevu konvice a vody musím také ohřívat produkty spalovací reakce ($Al_2O_3 + Fe$). Na to spotřebuji část vyprodukovaného tepla.

$$q_{zahř.} = 70 \cdot (c_{Al_2O_3} + 2c_{Fe})$$

$$q_{zahř} = 0,07 \cdot (111,06 + 2 \cdot 33,87) = 12,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Konečná teplotní bilance tedy vypadá následovně:

$$(\Delta_{reakce}H^{\ominus} + q_{zahř}) \cdot n_{reakce} + C_{all} \cdot \Delta T = 0$$

Pak tedy

$$n_{reakce} = \frac{-C_{all}\Delta T}{\Delta_{reakce}H^{\ominus} + q_{zahř}} = \frac{-179195}{-850 + 12,56} = 0,214 \text{ mol}$$

Spočítání hmotností oxidu železitého a hliníku je pak triviální.

$$m_{Fe_2O_3} = 159,69 \cdot 0,2140 = 34,17 \text{ g}$$

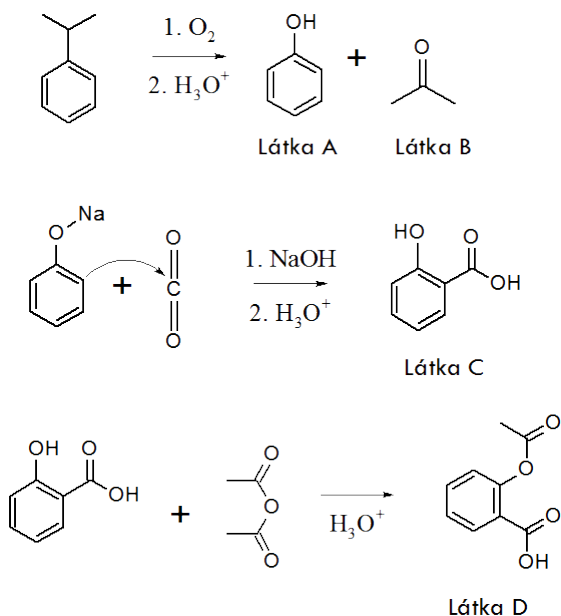
$$m_{Al} = 2 \cdot 27 \cdot 0,2140 = 11,55 \text{ g}$$

Celková hmotnost směsi termit je pak součtem těchto dvou hmotností.

$$m_{termit} = 11,55 + 34,17 = 45,72 \text{ g}$$

Úloha 8.3

Oxidací kumenu (isopropylbenzenu) a následným zpracováním vznikají dvě látky (látky A a látka B), které mají široké využití v průmyslu. Sodná sůl látky s vyšší molekulovou hmotností může reagovat s oxidem uhličitým, po následném okyselení směsi vznikne látka C, která je významnou surovinou ve farmaceutické výrobě: produkt esterifikace této látky (látku D) si můžete v lékárně koupit jako acylpyrin. Na vás bude napsat vzorce a názvy látek A až D.

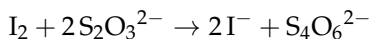
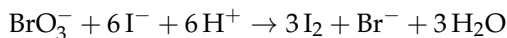


Oxidací kumenu vzdušným kyslíkem vzniká radikálovým mechanismem fenol a aceton. Fenolát sodný poté může v *Kolbe-Schmittově reakci* reagovat s oxidem uhličitým za vzniku 2-hydroxobenzoové kyseliny. Ta může postoupit na hydroxylové skupině esterifikační reakci s acetanhydridem za vzniku kyseliny acetylsalicylové, která je známá a hojně používaná pod názvem Acylpyrin.

Úloha č. 8.4

Fenol je možno stanovit pomoci bromatometrie. Jako standard byl navážen bromičnan draselný, $m_{KBrO_3} = 2,0621$ g. Navážka bromičnanu draselného byla kvantitativně převedena do 250 ml odměrné baňky a doplněn po značku. Z roztoku bromičnanu draselného bylo odpipetováno 20 ml, převedeno do zábrusové Erlenmeyerovy baňky, přidáno asi 1,2 g jodidu draselného a 2,5 ml 5M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Baňka byla uzavřena špuntem, promíchána a nechána napospas osudu na tmavém místě po dobu 5 minut. Následně byla zátka opláchnuta destilovanou vodou a výsledný roztok titrován roztokem thiosíranu sodného. Tento postup byl opakován třikrát. Průměrná spotřeba při titraci činila 28,1 ml. Následně bylo odebráno 10 ml vzorku fenolu ze 100 ml odměrné baňky doplněné po značku. K tomuto roztoku bylo přidáno 25 ml roztoku bromičnanu draselného, asi 1 g bromidu draselného a 2,5 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové. Baňka byla uzavřena špuntem, promíchána a ponechána v temnu po dobu 15 minut. Následně byla zátka opláchnuta destilovanou vodou a do roztoku přidáno asi 1,2 g jodidu draselného. Roztok byl promíchán a ponechán v temnu dalších 5 minut. Po opětovném opláchnutí zátky byl výsledný roztok titrován roztokem thiosíranu sodného. Tento postup byl opakován třikrát. Průměrná spotřeba při titraci činila 32,7 ml. Vypočítejte hmotnost fenolu ve vzorku. $M_{Br} = 119,002 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{KBrO_3} = 166,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{KI} = 165,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{fenol} = 94,113 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Na vypočítanie hmotnosti fenolu vo vzorke je potreba najprv zistiť koncentráciu tiosíranu sodného, ktorý sa v prvej časti úlohy štandardizoval. Rovnice prebiehajúcich reakcií:



Pre koncentráciu štandardného roztoku bromičnanu draselného platí vzťah:

$$c_{KBrO_3} = \frac{m_{KBrO_3}}{M_{KBrO_3} \cdot V_{banky}}$$

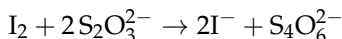
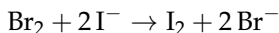
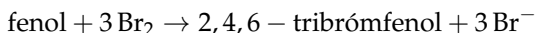
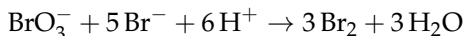
ktorý po dosadení poskytuje príslušnú koncentráciu:

$c_{KBrO_3} = 0,04939 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Teraz môžeme odvodiť vzťah pre koncentráciu tiosíranu s využitím znalosti pomeru látkových množstiev reaktantov a produktov:

$$c_{NaS_2O_3} = \frac{n_{NaS_2O_3}}{V_{NaS_2O_3}} = 6 \cdot \frac{n_{KBrO_3}}{V_{NaS_2O_3}} = \frac{6 \cdot c_{KBrO_3} V_{KBrO_3}}{V_{NaS_2O_3}}$$

Po dosadení čísel dostávame koncentráciu tiosíranu sodného: $c_{NaS_2O_3} = \frac{6 \cdot 0,0493919 \cdot 0,02}{0,0281} = 0,210926 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Pre výpočet koncentrácie fenolu je treba si uvedomiť niekoľko vecí. V prvom rade je potreba poznať rovnice prebiehajúcich reakcií:



Z reakcií vyplýva, že v prvom kroku sa in situ vygeneruje bróm, ktorý ihneď nabrómuje fenol do polôh 2, 4 a 6. Z dôvodu prchavosti a toxicity brómu sa po reakcii prevedie prebytočný bróm na jód, ktorý sa následne stitruje tiosíranom sodným.

Pre výpočet koncentrácie fenolu je nutné si ujasniť pomery látkových množstiev, ktoré sa dajú odvodiť z reakcií. Platí vzťah: $n_{KBrO_3} = n_{\text{fenol}}$ Z tohto vzťahu vyplýva, že postačí zbilancovať bromičnan, nakoľko iba z neho sa vytvára bróm pre reakciu, aby sme boli schopní vypočítať koncentráciu fenolu. Začneme celkovým bromičnanom:

$$n_{KBrO_3} = c_{KBrO_3} \cdot V_{KBrO_3}$$

Po dosazení a vyčíslení: $n_{KBrO_3} = 0,0493919 \cdot 0,025 = 1,23480 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 Prebytočný bromičnan sa spočíta zo spotreby tiosíranu:

$$n_{KBrO_3 \text{ pr}} = \frac{1}{6} c_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$$

Po dosazení a vyčíslení: $n_{\text{preb } KBrO_3} = \frac{1}{6} \cdot 0,210926 \cdot 0,0327 = 1,14955 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Zo zvyšného bromičnanu vznikal bróm pre bromáciu fenolu. Jeho množstvo získame jednoduchým odčítaním:

$$n_{\text{zreag } KBrO_3} = n_{KBrO_3} - n_{\text{preb } KBrO_3}$$

Po dosazení a vyčíslení: $n_{\text{zreag } KBrO_3} = 1,23480 \cdot 10^{-3} - 1,14955 \cdot 10^{-3} = 8,525 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Teraz už konečne môžeme vypočítať koncentráciu fenolu vo vzorke:

$$c_{\text{fenol}} = \frac{n_{\text{zreag } KBrO_3}}{V_{\text{fenol}}}$$

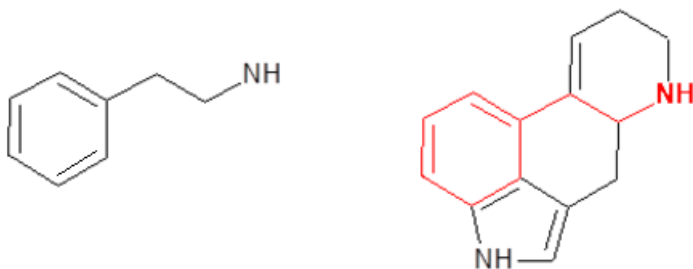
Po dosazení a vyčíslení: $c_{\text{fenol}} = \frac{8,525 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 8,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Pre hmotnosť fenolu vo vzorke potom platí vzťah: $m_{\text{fenol}} = M_{\text{fenol}} \cdot n_{\text{fenol}} = M_{\text{fenol}} \cdot c_{\text{fenol}} \cdot V_{\text{fenol}}$ Po dosazení a vyčíslení: $m_{\text{fenol}} = 94,113 \cdot 8,525 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 0,08023 \text{ g}$

Úloha č. 8.5

Kyselina lysergová a její deriváty (zejména amidy) tvoří skupinu rostlinných alkaloidů vyskytujících se ve sklerociích paličkovice nachové, houby parazitující na žitných klasech. Sklerocium neboli námel je jediným zdrojem těchto látek, souhrnně označovaných jako námelové alkaloidy. Farmakologicky se tyto látky řadí mezi antiadrenergika (sympatolytika, adrenolytika). Působí totiž jako antagonisté přirozených neurotransmiterů produkovaných zakončeními nervových vláken sympatické části nervového ústrojí. Často se

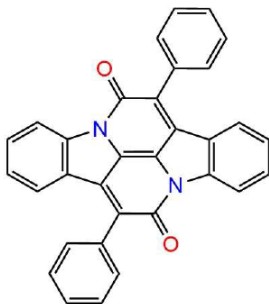
používají jako součást léků snižující krevní tlak, protože způsobují roztažení cév. Základem struktury námelových alkaloidů je ergolenové uskupení, které je zobrazeno na obrázku. Vyznačte část jeho struktury, díky které mohou zmíněné látky působit podobně jako přirozené neurotransmitery.



Námelové alkaloidy působí jako antagonisté katecholaminů – noradrenalinu, adrenalinu a dopaminu. Interakci alkaloidů s dopaminergními receptory, kam se katecholaminy v sympatiku váží, má na svědomí jejich strukturní podobnost. Konkrétně fenylethylaminová struktura, kterou lze nalézt jak u katecholaminů, tak ve struktuře ergolenu.

Úloha č. 8.6

V úloze 2.6. jsme se vás ptali na barvu krystalků molekuly Cibalakrotu (na obrázku), přičemž jste dostali vlnovou délku absorpčního maxima. Jak by se ale tato vlnová délka dala spočítat či spíše odhadnout?



Uvažujme následující model:

1. Uvažujme planární 2D molekulu.
2. Delokalizovaný systém π elektronů má pro elektrony v něm obsažené nulový potenciál. Potenciál v ostatním prostoru je nekonečně velký.

3. Modelu se účastní pouze π elektrony nacházející se v delokalizovaném systému. 2 fenyle nenáleží delokalizovanému systému a jejich π elektrony se modelu neúčastní.

4. Pro energii elektronu na hladině x, y platí: $E_{x,y} = \frac{h^2}{8m_e} \cdot \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} \right)$, kde h je Planckova konstanta, m_e hmotnost elektronu, n_x, n_y jsou kvantová čísla s hodnotami nabývanými přirozených čísel, l_x, l_y jsou rozměry potenciálové jámy.

5. Absorpční maximum náleží přechodu mezi HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) a LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) elektronovými hladinami.

6. V molekulových orbitalech platí Pauliho vylučovací princip a Hundovo pravidlo.

7. Delokalizovaný systém aproximujeme jako obdélník s délkami stran 400 pm a 800 pm.

Vypočítejte, jaká vlnová délka náleží maximu absorpce elektronu podle uvedeného modelu.

V zadaném modelu se nachází celkem 11 elektronových párů. Je třeba znát minimálně 12 nejnižších hladin tohoto 2D systému. Dosazením do zadané rovnice pro energii hladin získáme následující pořadí hladin:

č.	n_x	n_y	$E/\text{J}\cdot 10^{19}$
1	1	1	4,71
2	1	2	7,53
3	1	3	12,24
4	2	1	16,00
5	1	4	18,83
6	2	2	18,83
7	2	3	23,53
8	1	5	27,30
9	2	4	30,12
10	3	1	34,83
11	1	6	37,65
12	3	2	37,65
13	2	5	38,60

HOMO jsou 2 degenerované orbitaly s energií $37,65 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, LUMO je orbital s energií $38,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Foton absorbovaný přechodem mezi HOMO a LUMO má energii $9,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, což odpovídá vlnové délce přibližně $2 \mu\text{m}$. Z rozdílu mezi experimentální hodnotou a vypočtenou hodnotou lze vidět, že zvolený model byl naprosto nevhodný.

Úlohy vytvořili, sepsali a recenzovali:

Martin Balouch
Jan Bartoň
Alena Budinská
Jaroslav Cerman
Anna Freislebenová
Veronika Holubová
Jan Hruběš
Stanislav Chvíla
Juraj Malinčík
Pavel Měrka
Pavlína Muchová
Soňa Ondrušová
Ladislav Prener
Adam Tywoniak
Alexandr Zaykov

Poděkování

Druhý ročník soutěže Chemiklání pořádala Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice. Úlohy jsou přístupné pod licencí Creative Commons Uvedte původ-Neužívejte dílo komerčně-Zachovejte licenci 3.0 Česká republika (CC BY-NC-SA 3.0 CZ)