

Autorské řešení úloh čtvrtého ročníku

8. 2. 2019



chemiklání

Úloha č. 0.11 (TD)

Již při představení soutěže a vyhlášení pravidel jsme vám kladli na srdce, abyste četli zadání s nejvyšší pečlivostí a vyvarovali se tak zbytečných chyb. Pro vás, mladší kategorii, toto zdůrazňujeme obzvlášť a dovolujeme si prověřit vaši znalost lingvistiky a čtenářské gramotnosti vskutku na elementární úrovni – třeba vaši starší kolegové jsou již nyní postaveni před skutečná umělecká díla! Ze značek chemických prvků periodické soustavy sestavte české či slovenské názvy 4 členských států Evropské unie k 31. prosinci 2018. Diakritická znaménka zanedbejte.

Například:

CeSKO

FINSKO/FInSKO

IrSKO

KYPr

RaKOUSKO

ReCKO

Úloha č. 0.12 (MB)

Trendem poslední doby je klást velký důraz na stravování a složení konzumovaných potravin – „vím, co jím“. V chemické laboratoři se toto pravidlo samozřejmě zapovídá a nahrazuje se univerzálnějším „vím, co dělám“. To je v tomto okamžiku důležitější, jelikož následující sloučeninu byste rozhodně příliš ochutnávat nechtěli. Co o ní víme?

- Jde o oranžovou pevnou látku
- Ve vodném roztoku přidáním hydroxidu mění barvu do žluté
- V anorganické, organické i analytické chemii se používá jako oxidační činidlo
- Látka je klasifikována jako vysoce toxická a karcinogenní
- Kov, který je přítomen v kationtu, má nejstabilnější izotop s nukleonovým číslem 39

Zapište vzorec či název této sloučeniny.

Jedná se o dichroman draselný – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Úloha č. 0.13 (TD)

Na úlevu od soutěžního stresu je při řešení úvodní série trochu brzy. Mnozí jako pomoc ve stresových situacích vyhledávají klid, tmu, příjemnější prostředí mimo budovu univerzity, nebo také sahají po krabičce cigaret. V nich obsažený nikotin je rostlinný pyridinový alkaloid obsažený v tabáku, který je velmi jedovatý. Při kouření přestupuje do organismu pouze malá část nikotinu, při perorální konzumaci cigaret je ale vstřebávání nikotinu téměř stoprocentní. Kolik bezprostředně po sobě požitých cigaret usmrtí dospělého člověka, je-li smrtelná orální dávka pro průměrného dospělého člověka 0,3 mmol, 1 cigareta obsahuje 10 mg nikotinu a molární hmotnost nikotinu je 162 g/mol? Uvažujte pro odhad stoprocentní absorpci nikotinu při konzumaci.

Vypočteme množství nikotinu potřebné k usmrcení dospělého člověka:

$$m = n \cdot M$$

po dosazení:

$$m = 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 162 = 0,0486 \text{ g} = 48,6 \text{ mg}$$

Pomocí trojčlenky (přímá úměra) dopočítáme počet cigaret:

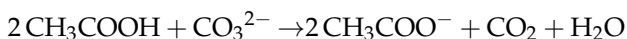
$$N_{\text{cig}} = \frac{48,6}{10} = 4,86 \text{ cigaret}$$

Dospělého člověka usmrtí 5 bezprostředně za sebou požitých cigaret.

Úloha č. 0.14 (SK)

Před několika lety byl velmi intenzivně inzerován jistý přípravek, který odstraňoval vodní kámen z topného tělesa myčky. V současnosti se s těmito problémy potýkají především domácnosti v podhůří Bílých Karpat, které se spoléhají na vlastní studnu. Pokud se doma potýkáte s vodním kamenem, jednou z možností, jak se ho zbavit, je použití zahřátého octa. Napište vyčíslenou chemickou rovnici reakce octa s vodním kamenem **v iontovém tvaru**.

Rovnice reakce octa s obecným vodním kamenem vypadá takto:



Úloha č. 0.15 (MB)

Kyselina chlorovodíková se běžně dodává o koncentraci 35 %. Nepozorný student biochemie Jardík (týž Jardík, který před dvěma lety pojídal v laboratoři škrob) chtěl namíchat pro svůj experiment 15% HCl. Bohužel se spletl a omylem připravil kyselinu 10%. V jakém poměru má nyní smíchat 35% a 10% kyselinu chlorovodíkovou, aby výsledkem byl 15% roztok? Všechna procenta v úloze jsou hmotnostní.

Pro řešení úlohy lze například použít směšovací rovnici:

$$(m_1 + m_2) w_{celk} = m_1 w_1 + m_2 w_2$$

Jelikož nás zajímá poměr hmotností, vydělíme rovnici hmotností 10% HCl.

$$\left(\frac{m_1}{m_2} + 1 \right) w_{celk} = \frac{m_1}{m_2} w_1 + w_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} (w_1 - w_{celk}) = w_{celk} - w_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_{celk} - w_2}{w_1 - w_{celk}}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{0,15 - 0,1}{0,35 - 0,15} = \frac{1}{4}$$

Roztoky je tedy třeba smíchat v poměru 1:4 (35%:10%).

Úloha č. 0.16 (JH)

Běžnou rudou pro výrobu hliníku je bauxit, dihydrát oxidu hlinitého, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V období studené války byl ale hliník jako důležitý konstrukční materiál pro vojenské využití vyráběn v bývalém SSSR v množství okolo 3 megatun ročně také z méně tradiční suroviny nefelinu KAlSiO_4 . Spočítejte rozdíl v množství hliníku (v kilogramech), který lze získat z jedné tuny každé z rud.

Začněme počítáním hmotnostního zlomku hliníku v jednotlivých rudách. Hmotnostní zlomek hliníku v bauxitu je

$$w_{\text{Al}/\text{bauxit}} = \frac{2M_{\text{Al}}}{2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}} + 2M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,39$$

Hmotnostní zlomek hliníku v nefelínu je

$$w_{\text{Al}/\text{KAISiO}_4} = \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{KAISiO}_4}} = 0,17$$

Z jedné tuny nefelínu tedy získám maximálně 0,17 tuny (170 kg) hliníku, kdežto z jedné tuny bauxitu získám 0,39 tuny (390 kg) hliníku. Prostým odečtením těchto hodnot získám požadovaný výsledek:

$$\Delta m_{\text{Al}} = 390 - 170 = 220 \text{ kg}$$

Úloha č. 0.21 (MB)

Téměř ve všech solidních periodických tabulkách můžete najít také relativní atomové hmotnosti. Většina prvků je tvořena směsí několika izotopů, brány v potaz jsou také radioaktivní nuklidy. Relativní hmotnost prvku uváděná v tabulce pak představuje hmotnost jednoho molu atomů, v němž jsou jednotlivé izotopy zastoupeny stejně jako v přírodě. Relativní atomová hmotnost chloru o přírodním složení je 35,45. Vypočítejte molární zlomek chloru 35 v přírodním zastoupení, pokud předpokládáme, že v přírodě vyskytující chlor se skládá pouze z izotopů 35 a 37. Relativní atomové hmotnosti izotopů považujte za rovny jejich nukleonovým číslům.

Molární hmotnost prvku uvedená v tabulce je molární hmotností směsi všech jeho izotopů tak, jak se vyskytují v přírodě. Tuto molární hmotnost můžeme vypočítat jako:

$$M_{\text{tabulka}} = x_1 M_1 + x_2 M_2$$

Nás zajímá molární zlomek x_1 ve směsi. Zároveň pro naši dvousložkovou směs platí:

$$x_1 + x_2 = 1$$

Dosazením do první rovnice získáme výraz pro výpočet molárního zlomku chloru 35 ve směsi.

$$M_{\text{tabulka}} = x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2$$

$$x_1 (M_1 - M_2) = M_{\text{tabulka}} - M_2$$

$$x_1 = \frac{M_{\text{tabulka}} - M_2}{M_1 - M_2}$$

$$x_1 = \frac{35,45 - 37}{35 - 37} = 0,775$$

V přírodním zastoupení je 77,5 % chloru 35.

Úloha č. 0.22 (AT)

„Ferment (z lat. fermentum), kvasidlo. Na působení f-ů závisí velká řada jevů biologických. Jsou činiteli snad ve všech buňkách zvířecích i bylinných, podmiňující jich život i vzrůst, a jsou zplodem žláz organismu. (...) Fermentace jest v podstatě reakcí chemickou. Změny, které určitý f. v látce chemicky přesně definované způsobuje, aniž sám jakýmkoli změnám podléhá, jsou podobny pochodům, zvaným katalytické. (...) Intensita fermentativná závisí na vnějších okolnostech, z nichž hlavní úkol hraje určitá teplota, koncentrace roztoku, alkaličnost neb kyselost jeho, přítomnost solí a p.“¹

Jak se fermenty nazývají dnes?

Řešení: enzymy. Tento pojem odvozený od řeckého ζύμη (zýmé, „kvašené těsto“, „droždí“) zavedl fyziolog Wilhelm Kühne, žák Freidricha Wöhlera v Gotinkách (Göttingen) a od roku 1871 nástupce Hermanna von Helmholtz na univerzitě v Heidelbergu. Již tehdy bylo známo, že enzymy jsou schopny působit i mimo organismy, z nichž byly získány. Označení ferment přetrvává v bulharštině a ruštině (фермент), litevštině (fermentas) a lotyšštině (ferments).²

Úloha č. 0.23 (JM)

O samolibosti autorského kolektivu Chemiklání se dozvídáte nejen osobně, ale také prostřednictvím námi předkládaných úloh. Tato samolibost již překročila úroveň vymýšlení nejrůznějších postů v organizační struktuře a krčení nosu – představte si, že nejeden člen autorského kolektivu by byl radši, kdyby mu proudil v žilách místo obyčejného železa nějaký ušlechtlejší kov, kupříkladu palladium. Vypočítejte, kolik by přibral Honza o hmotnosti 70,245451 kg, kdybychom nahradili veškeré jeho hemové železo palladiem. Předpokládejte, že lidské tělo obsahuje 3,581 g hemového železa.

Celková hmotnost hemového železa je 3,581 g. Po nahrazení veškerého hemového železa palladiem se hmotnost Honzy změní pouze o rozdíl hmotnosti palladia a železa:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot M_{\text{Pd}} - m_{\text{Fe}} = \frac{3,581}{55,845} \cdot 106,421 - 3,581 = 3,243 \text{ g}$$

¹Převzato z Ottova slovníku naučného. Devátý díl. Praha: J. Otto, 1895.

²Původní příspěvek je na straně 190 ve sborníku z roku 1876: <https://archive.org/stream/verhandlungendes7477natu>

Úloha č. 0.24 (JM)

Kyselina mléčná vzniká z pyruvátu ve svalech při vysoké námaze (třeba při sprintu směrem ke stolu, za nímž sedí opravovatelé úloh letošního Chemiklání). Ačkoliv jde o kyselinu spíše slabou, v těle se vyskytuje téměř výhradně ve formě aniontu. Přesvědčte nás o tom výpočtem molárního poměru deprotonované a protonované formy kyseliny při fyziologickém pH 7,4. Hendersonova-Hasselbalchova rovnice je zadána takto:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$\text{p}K_{\text{A}}(\text{kyselina mléčná}) = 3,86$$

Po dosazení do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice dostaneme vztah:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$7,4 = 3,86 - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

Po úpravě vztahu dostaneme:

$$\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = 10^{-3,54} = 2,884 \cdot 10^{-4}$$

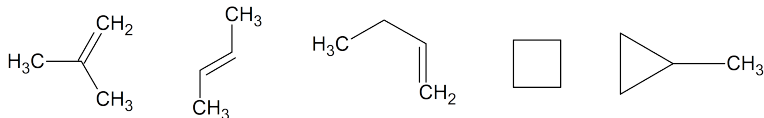
Po převrácení zlomku dostáváme:

$$\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{1}{2,884 \cdot 10^{-4}} = 3467$$

Tudíž na jednu molekulu protonované formy připadá 3467 molekul deprotonované formy.

Úloha č. 0.25 (SO)

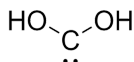
Nakreslete všech pět konstituční izomerů látky se sumárním vzorcem C_4H_8 .



Všech pět izomerů je na obrázku. V případě E/Z-izomerie u but-2-enu se nejedná o konstituční izomerii, proto byly oba dva izomery počítány jako jedna odpověď.

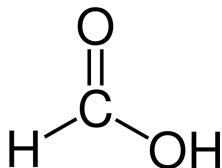
Úloha č. 0.26 (AT)

Podle školních pravidel pro názvy kyselin lze odvodit kyselinu uhelnatou H_2CO_2 , která by měla mít následující strukturní vzorec.



Povšimněte si volného elektronového páru na atomu uhlíku. Jako organická sloučenina má název dihydroxymethyliden, zapisuje se $\text{C}(\text{OH})_2$ a byla detekována pouze v plynném skupenství. Její odvozenou bází je uhelnatanový anion CO_3^{2-} a za nízkých teplot (15 K) byla prokázána existence solí, například Li_2CO_2 . Protonací těchto solí ovšem nevzniká volná kyselina uhelnatá, ale její isomer, který zpravidla řadíme mezi organické sloučeniny. Napište název a vzorec této kyseliny, ze kterého bude jasné propojení atomů. (racionální či strukturní, ne sumární).

Vzniká kyselina mravenčí, nejjednodušší karboxylová kyselina (samozřejmě také H_2CO_2).³



³Schreiner, P. and Reisenauer, H. (2008), Spectroscopic Identification of Dihydroxycarbene. *Angewandte Chemie International Edition*, 47: 7071-7074. DOI:10.1002/anie.200802105

Úloha č. 1.1 (MB)

Pravděpodobně 8. červenec 2014, určitě Hostinec na Křížovce, kolem 2:30 ráno

Honza Hrubeš: A jak tomu budeme říkat?

Martin Balouch: Co já vím? Třeba (tajenka)

Honza Hrubeš: To zní hrozně. Radši Chemiklání.

Martin Balouch: Tak jo, (tajenka) zní fakt hrozně.

Pozn. autora: Původní rozhovor byl pro potřeby soutěže převeden do slušné a literárně publikovatelné podoby, hlavní aspekty však zůstaly zachovány.

Napište znění tajenky.

Znění tajenky je *Chemboj*. Křížovku si můžete stáhnout a vytisknout na www.chemiklani.cz.

Úloha č. 1.2 (SCh)

Prakticky každému laboratornímu praktiku předchází krátká přednáška o bezpečnosti práce v laboratoři. Chemici jejímu průběhu většinou nevěnují mnoho pozornosti, ale základní bezpečnostní povědomí se hodí každému. Jedním z možných bezpečnostních problémů může být únik plynů z tlakových lahví. Které plyny byste byli schopni detekovat na základě jejich charakteristického zápachu?

- kyanovodík
- chlor
- methan
- oxid uhelnatý
- amoniak
- oxid siřičitý

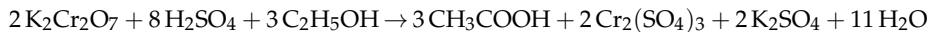
Po čichu bezpečně poznáte kyanovodík páchnoucí po hořkých mandlích, chlor podle zápachu velmi podobného dezinfekci, amoniak podle zcela nezaměnitelného oděru a po pekle páchnoucí oxid siřičitý.

Úloha č. 1.3 (TD)

Jistě je Vám jasné, že počasí s reakcí rozhodně nesouvisí.⁴ Uvnitř skleněné detekční trubičky je na silikagelu zvlhčeném kyselinou sí-

⁴Přílohou k úloze byl text Balady o detekční trubičce od Ivo Jahelky, který se právě na rozdílnou reakci dichromanu v trubičce v závislosti na počasí odvolává. Tento text zde z nezveřejňujeme jak

rovou nanesen dichroman draselný. Účinkem vydechovaného alkoholu dochází k barevné reakci, kterou lze při silniční kontrole zjistit, zda řidič alkohol požil, či nikoliv. Během reakce vzniká mimo jiné kyselina octová a chromitá sůl. Napište a vyčíslete tuto reakci.



Oranžový $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se při této reakci redukuje na zelený $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a oxiduje tak ethanol v dechu na kyselinu octovou.

Úloha č. 1.4 (AB)

Proteiny jsou mimořádně pestrou skupinou biomolekul, které v organismech zajišťují celou řadu funkcí. Přiřadte k uvedeným proteinům I. až V. jejich úlohy a) až e):

I. fibrinogen	a) transportní
II. hemoglobin	b) ochranná, obranná
III. aktin a myosin	c) stavební
IV. kolagen	d) enzymatická, katalytická
V. chymotrypsin	e) zajištění pohybu

I. b), II. a), III. e), IV. c), V. d)

Fibrinogen figuruje jako důležitý protein při poranění: díky němu se sráží krev. Hemoglobin je protein, který po těle zajišťuje transport kyslíku. Jednoznačně mu tedy přísluší transportní funkce.

Aktin a myosin jsou proteiny hrající roli při smršťování a uvolňování svalů, přísluší jim tedy úloha zajištění pohybu.

Kolagen je základním stavebním proteinem těla, má tedy logicky stavební funkci. Chymotrypsin nám pomáhá rozkládat stravu v našem trávicím traktu. Je to enzym, tedy má jasně katalytickou úlohu.

Úloha č. 1.5 (MB)

V první sérii na vás ještě nebudeme klást příliš velké nároky – stojí před vámi lehoučká úloha o mísení dvou různých nuklidů... Vypočítejte molární hmotnost plynné směsi složené z 1,0 gramu molekul lehkého vodíku a 1,0 gramu molekul deuteria. Relativní atomové

z důvodu, že by se sem nevešel, tak z důvodu ochrany autorského práva. Jak pan Jahelka ve svých písničkách dokazuje, právu poměrně dobře rozumí a my bychom se neradi stali aktéry jedné z jeho dalších písniček.

hmotnosti vodíku a deuteria považujte za rovné jejich nukleonovému číslu.

Molární hmotnost směsi vypočteme z definičního vztahu:

$$M = \frac{m_{\text{celk}}}{n_{\text{celk}}} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2}$$

$$M = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1 + 1}{\frac{1}{2} + \frac{1}{4}} = 2,67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Molární hmotnost plynné směsi je $2,67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Úloha č. 1.6 (LP)

Kauza lithium výrazně ovlivnila volby do Poslanecké sněmovny v roce 2017. Podle Andreje Babiše šlo o „kauzu za DVA TISÍCE MILIARD KORUN“. Přehlédněte, prosím, Babišovu zřejmou neznalost číselky bilion a spočítejte, kolik tun cinvalditu, lithné rudy vyskytující se na Cínovci, je potřeba na získání lithia za ony dva tisíce miliard korun! Cinvaldit je minerál o složení popsaném vzorcem $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$. Cena lithia v roce 2017 byla 200 000 Kč/tuna. Efektivita získávání lithia z rudy je 80%.

Dva tisíce miliard korun je $2 \cdot 10^3 \cdot 10^9 = 2 \cdot 10^{12}$ Kč, při ceně lithia $2 \cdot 10^5 \text{ Kč} \cdot \text{t}^{-1}$ je pro získání této částky zapotřebí $\frac{2 \cdot 10^{12}}{2 \cdot 10^5} = 10^7$ t lithia. Při molární hmotnosti cinvalditu $M_{\text{cin}} = 436,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a molární hmotnosti lithia $M_{\text{Li}} = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ by za předpokladu stoprocentní efektivy získávání lithia z cinvalditu bylo potřeba $\frac{436,10}{6,94} \cdot 10^7 = 6,28 \cdot 10^8$ t cinvalditu. Protože je efektivita tohoto procesu jen 80 %, je ve skutečnosti nutno vytěžit $\frac{100}{80} \cdot 6,28 \cdot 10^8 = 7,85 \cdot 10^8$ t cinvalditu.⁵

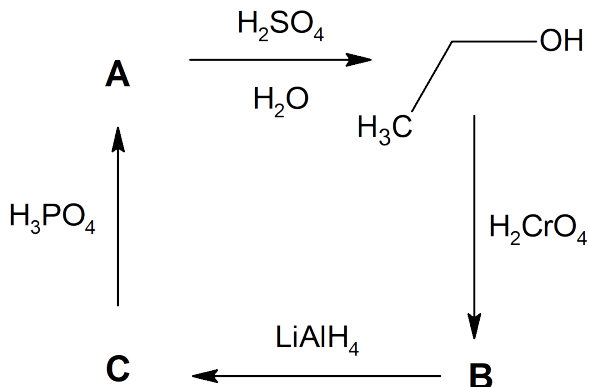
Úloha č. 2.1 (JP)

Študent Filip sa hral v laboratóriu a z neznámej látky **A** nasyntetizoval cez meziprodukt etanol až látku **B**. Keď to zistil jeho učiteľ, dal

⁵Na Cínovci se nalézá asi $6 \cdot 10^8$ t této rudy, a tak je zřejmé, že výpočty bývalého ministra financí v kauze lithium jsou i při zanedbání ceny těžby a rafinace rudy asi o 30 % chybné. Při započtení těžebních nákladů, na jejichž pokrytí je třeba asi 80 % zisku by se Babiš dopustil chyby asi 600 %. Jelikož vy nejste politici, ale chemici budou vám uznány výsledky, které se neliší od autorského řešení o více než 5 %, tj. $7,45 \cdot 10^8 - 8,25 \cdot 10^8$ t cinvalditu.

mu za úlohu z látky **B** spätne vyrobiť látku **A**. Filip to zvládol prostredníctvom premeny najprv na látku **C**, a potom na pôvodnú látku **A**. Vašou úlohou je doplniť názvy a vzorce látok **A**, **B** a **C**.

Poznámka: LiAlH_4 je silné redukovadlo. Reakcia etanolu s kyselinou chrómovou ako aj reakcia látky **B** s LiAlH_4 prebieha až do posledného kroku.



Reakcií etanolu se silným oxidovadlem, jako je kyselina chromová, vznikne kyselina octová (**B**). Tu potom redukuje pomocí nadbytku LiAlH_4 za opětovného vzniku etanolu (**C**), který eliminací vody za přítomnosti kyseliny fosforečné poskytne ethen (**A**), z něhož nešťastný Filip vycházel.

Úloha č. 2.2 (MB)

Entropie. Pro někoho trochu záhadná fyzikální veličina, která nám v nejjednodušší představě udává míru neuspořádanosti systému. Pokud se podíváme do fyzikálně-chemických tabulek a budeme hledat například entropii kapalné vody při 298 K, tak zjistíme hodnotu $S^\ominus = 69,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tato základní fyzikální veličina by si ale zasloužila uvést v násobcích opravdu základních jednotek SI, nemyslíte? Uveďte jednotku entropie jako součin či podíl základních jednotek SI.

Kelvin i mol patří mezi 7 základních jednotek SI. Jediné, co je třeba vyjádřit je joule. Joule je jednotka energie a vzpomeneme-li si na nějaký vztah pro energii,

můžeme tuto jednotku vyjádřit. Použijme například vztah pro potenciální energii v gravitačním poli Země.

$$E = mgh$$

$$[E] = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

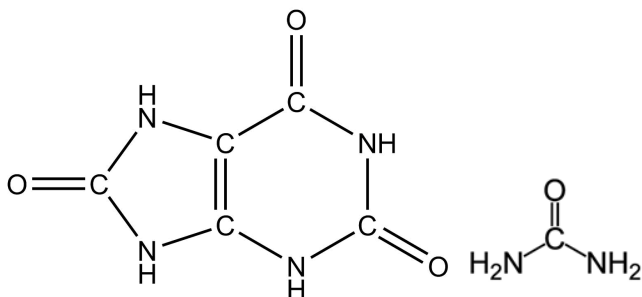
Dosazením do jednotky entropie získáme výsledný vztah.

$$[S] = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Úloha č. 2.3 (AT)

„Biochemie je jako vynášení odpadu. Je dobře, že to někdo dělá, a je dobře, že to nemusím být já.“⁶

Podívejme se nyní na vynášení odpadu v biochemickém významu. Živočichy lze podle způsobu, jakým se zbavují přebytečného dusíku například z odbouraných aminokyselin, rozdělit na amonotelní, urikotelní a ureotelní. Prvně jmenovaní vylučují dusík ve formě amonických iontů, druzí jako kyselinu močovou a třetí jako močovinu. Vzorce posledních dvou jmenovaných látek najdete níže, v uvedeném pořadí zleva. Nejspíš se vám někdy stalo, že jste spolu s odpadky vyhodili i nějaké ještě použitelné předměty. Pokuste se zjistit, která z uvedených skupin živočichů takto plýtvá nejvíce: vyberte z navržených tří látek tu s nejnižším hmotnostním obsahem dusíku v molekule a ten uveďte v procentech. Pro výpočet použijte elektroneutrální formy jednotlivých látek.



⁶široké veřejnosti neznámý student při práci na laboratorním protokolu

Obsah dusíku v hmotnostních procentech se spočítá jako podíl molární hmotnosti všech atomů dusíku ku molární hmotnosti celé molekuly (ν_N je počet dusíků v molekule).

$$w_N = \frac{\nu_N \cdot M_N}{M_{\text{molekuly}}}$$

Výsledky pro jednotlivé sloučeniny sumarizuje následující tabulka:

látko	sumární vzorec	obsah dusíku (hm. %)
amoniak	NH_3	82,4
kyselina močová	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	33,3
močovina	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	46,7

Je evidentní, že nejvíce tělo plýtvá v případě kyseliny močové.

Úloha č. 2.4 (MB)

*Krabička cigaret
a do kafe rum, rum, rum
dvě vodky a fernet
a teď doktore čum čum čum.⁷*

Jedna věc je chvástat se v písni, ale realita bývá jiná. Spoustě z vás je jasné, že jít zcela opilý za lékařem (či třeba prezidentem Ruské federace) není nejlepší nápad. Spočítejte Jarkovi o hmotnosti 85 kg a objemu krve 5,5 litru, za jak dlouho může jít k lékaři po pozření tří rumů, dvou vodka a jednoho fernetu. Uvažujte, že lékař na Jarkovi nepozná opilost, pokud má Jarek v krvi 0,2 promile (obj.) alkoholu. Předpokládejte, že Jarek pil panáky velké 5 cl, všechny vypité druhy alkoholu obsahují 40 objemových procent ethanolu. Dále předpokládejte, že v krvi se projeví pouze 6 % vypitého alkoholu (zbytek je v dalších tkáních). Vylučování ethanolu z organismu se řídí kinetikou 0. řádu tak, že Jarek odbourá z krve 1 ml čistého ethanolu za 70 minut.

Nejdříve vypočítejte objem alkoholu, který bude mít Jarek v sobě ihned po vypití a také po „vystřízlivění“.

$$V_{\text{start}} = \eta \varphi_{\text{EtOH}} V_{\text{vypito}} = 0,06 \cdot 0,40 \cdot 50 \cdot 6 = 7,2 \text{ ml}$$

$$V_{\text{end}} = \%_{\text{00krev}} V_{\text{krev}} = 0,0002 \cdot 5,5 = 0,0011 \text{ l} = 1,1 \text{ ml}$$

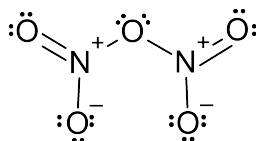
⁷NOHAVICA, Jarek. Pochod marodů [píseň]. V tom roce pitomém. Panton, 1990.

Z výsledků vidíme, že je potřeba odbourat 6,1 ml čistého alkoholu. A jelikož se odbourá 1 ml za 70 minut, tak Jarek vystřízliví na požadovanou hodnotu za 427 minut, tzn. přibližně 7 hodin.

Úloha č. 2.5 (JH)

Největší potíže při kreslení elektronových vzorců činí středoškólákům nepochybně dusík. Narozdíl od ostatních prvků 15. (dříve V.A) skupiny nemůže být pětivazný, protože má k dispozici pouze 4 valenční orbitaly. Sloučeniny dusíku s oxidačním číslem +V však běžně existují (odvoláváme se např. na v Chemiklání loni publikovaný Druhý Cimrmanův chemický vtip). Nakreslete strukturní elektronový (Lewi-sovský) vzorec jedné z nejznámějších sloučenin dusíku: oxidu dusičného.

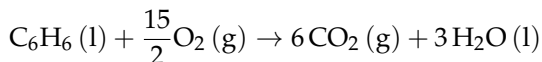
Oxid dusičný má racionální vzorec N_2O_5 . Jeho strukturní elektronový vzorec je zde:



Úloha č. 2.6 (MB)

Při tvorbě úloh se autoři úloh Chemiklání snaží vyhýbat encyklopedickým znalostem a sahat do nejroztodivnějších krajín své fantazie a svých zkušeností. O to obtížnější je pak vycizelovat a vyladit fantaskní a obskurní zadání vymyšlených úloh, kde při jejich kalibraci nezbyvá, než se odvolat na definice a mnohdy úlohy upravit nebo zcela překopat. Jednu definici jsme se rozhodli připomenout i vám. Standardní spalné teplo kapalného benzenu při 298 K je -3300 kJ/mol . Napište vyčíslenou chemickou rovnici reakce, které může být toto spalné teplo přiřazeno jako reakční teplo. Nezapomeňte u všech reaktantů a produktů uvést jejich skupenství: (g) pro plyn, (l) pro kapalinu, (s) pro pevnou látku nebo (aq) pro vodný roztok.

Spalné teplo udává teplo uvolněné reakcí při reakci 1 molu reagující látky s kyslíkem na nejstabilnější produkty oxidace. Vzniká tedy plynný oxid uhličitý a kapalná voda.



Úloha č. 3.1 (MB)

Oscillococcinum[®] je homeopatický přípravek užívaný při příznacích chřipky a nachlazení. Přípravek se připravuje homeopatickým ředěním suspenze získané z kachního srdce a jater až ke zředění 200C (1 díl kachních jater na 10⁴⁰⁰ dílů cukru). Určete, z jakého nejmenšího počtu kachen musela být játra odebrána pro produkci tohoto homeopatika od roku 1950, víte-li, že jedno balení obsahuje 10 g přípravku a ročně se takových balení po celém světě prodá průměrně jedna miliarda. Uvažujte neomezenou trvanlivost získávané suspenze, hmotnost jater průměrné kachny odhadněte jako 100 g; kachna není Prometheus, játra jí lze tedy odebrat pouze jednou.

Ředění, ve kterém se homeopatikum prodává, dalece přesahuje všechny fyzikálně představitelné meze.⁸ Proto nezávisle na zadaných hmotnostech, prodejích či velikosti kachen můžeme směle tvrdit, že na veškerou produkci Oscillococcina[®] od počátku věků stačí játra z jedné jediné kachny.

Úloha č. 3.2 (AT)

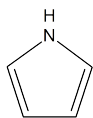
Podle definice IUPAC jsou jako heterocyklické sloučeniny klasifikovány ty, které v kruhu obsahují atomy alespoň dvou různých prvků. Které z následujících sloučenin nepatří mezi heterocyklické sloučeniny?

- pyrrol
- imidazol
- triazol
- tetrazol
- pentazol

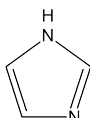
Pentazol neobsahuje ani jeden atom uhlíku a představuje proto homocyklickou sloučeninu.⁹

⁸Podle různých zdrojů je ve vesmíru kolem 10¹⁰⁰ atomů, tedy abychom spotřebovali jeden atom kachních jater, museli bychom mít asi 10³⁰⁰ vesmírů homeopatika Oscillococcinum.

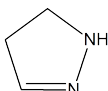
⁹PAC, 1995, 67, 1307. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995), DOI:10.1351/pac199567081307



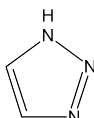
pyrrol



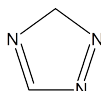
imidazol



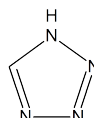
pyrazol



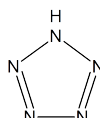
1,2,3-triazol



1,2,4-triazol



tetrazol



pentazol

Úloha č. 3.3 (JH)

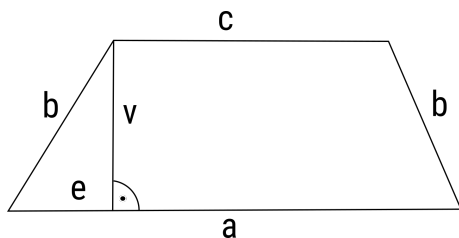
Ještě v roce 1997 unikaly v ČR do ovzduší 2 miliony tun oxidu siřičitého ročně. Jedním z jeho hlavních zdrojů bylo spalování hnědého uhlí v severočeských tepelných elektrárnách. Významná část tohoto oxidu se v atmosféře přemění na kyselinu sírovou. Budeme předpokládat, že tato reakce probíhá kvantitativně. Vypočítejte, jakou molární koncentraci měla kyselina sírová v kyselých deštích dopadajících na Krušné hory, pokud plochu těchto hor aproximujete jako rovnoramenný lichoběžník, jehož základny měří 100 km a 120 km, jeho ramena mají 30 km. Počítejte, že na oblast Krušných hor dopadlo 40 % roční produkce SO_2 a že ročně v Krušných horách naprší 1100 mm srážek.

Abychom mohli spočítat molární koncentraci kyseliny sírové v kyselých deštích, potřebujeme znát látkové množství kyseliny a objem, ve kterém je rozpuštěná. S látkovým množstvím je to jednoduché, to je 0,4 násobek látkového množství oxidu siřičitého. Objem se pak dopočítá jako obsah podstavy lichoběžníku násobený ročním úhrnem. Pozor na to, že je třeba dopočítat ještě výšku lichoběžníku!¹⁰ Objem je také třeba dosazovat v litrech, aby koncentrace vyšla v klasických jednotkách $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$c = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,4 n_{\text{SO}_2} = 0,4 \frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ mol}$$

¹⁰Pokud tedy nepočítáte obsah pomocí Brahmaguptova vzorce: $S = \frac{\sqrt{(s-a)(s-b)(s-c)(s-d)}}{2}$, kde s je polovina obvodu.



Obecné zobrazení rovnoramenného lichoběžníku.

$$V = \frac{(a+c)v}{2} \cdot 1,1 = \frac{(a+c) \sqrt{b^2 - e^2}}{2} \cdot 1,1 = \frac{(a+c) \sqrt{b^2 - \left(\frac{a-c}{2}\right)^2}}{2} \cdot 1,1$$

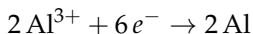
$$V = 3,4 \cdot 10^9 \text{ m}^3 = 3,4 \cdot 10^{12} \text{ dm}^3$$

$$c = \frac{1,25 \cdot 10^{10}}{3,4 \cdot 10^{12}} = 3,7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

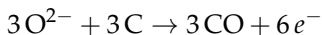
Úloha č. 3.4 (JH)

Při výrobě hliníku se v uhlíkové elektrodové vaně (samotná vana je elektrodou) elektrolyzuje tavenina surové rudy hliníku (pro zjednodušení uvažujme, že rudou je pouze oxid hlinitý), do níž jsou shora ponořeny uhlíkové elektrody. Tyto elektrody při elektrolyze ubývají a je potřeba je v průběhu času vyměňovat. Napište jednotlivé poloreakce na obou elektrodách a napište, zda je elektrodová vana katodou, či anodou.

Na katodě, kterou je elektrodová vana, probíhá redukce hliníku. Ten pak můžeme jednoduše z prostoru odpouštět, protože je těžší než samotná tavenina.



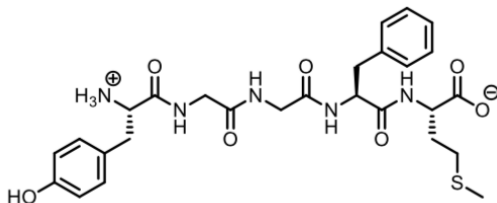
Na anodě probíhá elektrolytické spalování uhlíku:



Bylo též uznáno, pokud jste napsali, že na anodě vzniká oxid uhlíčitý. Pouhý vznik kyslíku uznáván nebyl vzhledem k tomu, že v zadání bylo definováno, že uhlíkové elektrody během elektrolyzy ubývají.

Úloha č. 3.5 (AB)

O pět úloh dříve nejmenovaný autor básnil o (ne)užitečnosti encyklopedických znalostí pro řešení úloh Chemiklání. Spojujeme nyní encyklopedické znalosti s (v autorském kolektivu) široce neoblíbeným oborem biochemie. Pojmenujte následující peptid s využitím třípísmenných zkratk aminokyselin.



H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Met-OH

Úloha č. 3.6 (AT)

V listopadu roku 2017 proběhla v médiích zpráva, že jistý elektrický nákladní tahač vyráběný v Kalifornii potřebuje nabíječku s příkonem jako několik tisíc domácností, tj. v řádu megawattů. Zkuste pro srovnání vypočítat výkon odpovídající chemické energii přenesené při tankování vozidla se spalovacím motorem u stojanu čerpací stanice, který naplní padesátilitrovou nádrž benzínem za 1 minutu a 40 sekund. Benzín považujte za oktan o hustotě $750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ se standardní spalnou entalpií $-5400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Načerpá se $V = 50 \text{ dm}^3$ za $t = 100$ sekund, což představuje objemový tok

$$\dot{V} = \frac{V}{t} = 0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Vynásobením hustotou přepočteme objemový tok na hmotnostní:

$$\dot{m} = \rho \cdot \dot{V} = 375 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

Podělením molární hmotností oktanu $M_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 114,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ určíme molární tok

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{M} = \frac{375}{114,23} = 3,28 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Kolik chemické energie proudí do nádrže, určíme vynásobením molárního toku spalnou entalpií:

$$\dot{E} = \dot{n} \cdot \Delta_{spal} H = 3,28 \cdot 5400 = 17700 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1}$$

Energie za jednotku času již má rozměr výkonu, tedy 17,7 MW (platí $P = \frac{E}{t}$).

Úloha č. 4.1 (SCh)

Cannizzarova reakce je mimořádně zajímavá už jen z toho důvodu, že jde o jeden z mála vzácných případů disproportionace organických sloučenin. Této reakci podléhají v bazickém prostředí aldehydy, které v bezprostředním sousedství aldehydové skupiny (v α -poloze, tedy na uhlíku hned vedle) nemají žádné potenciálně kyselé atomy vodíku; v opačném případě dochází k aldolizaci a někdy i ke kondenzaci. Obecným schématem této reakce je

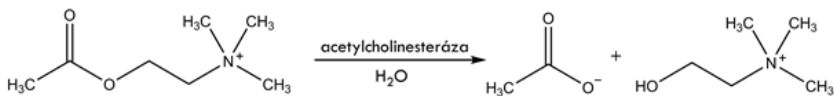


Na základě výše uvedených rad rozhodněte, zdali níže uvedené reaktanty mohou podléhat Cannizzarově reakci (zapsáním ANO/NE).

- a) hexan-1,6-dial
 - b) 4-methoxybenzenkarbaldehyd
 - c) 2,2-dimethylpropanal
 - d) cyklopentankarbaldehyd
 - e) 3-hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propanal.
-
- a) NE, kyselé α -vodíky je mnoho u obou aldehydových skupin
 - b) ANO, aromatické vodíky nejsou kyselé a jsou daleko
 - c) ANO, v α -poloze jsou navěšené methylové skupiny, nikoli vodíky
 - d) NE, jeden kyselé vodík se skrývá na uhlíku kruhu
 - e) ANO, ze stejného důvodu jako c), pouze methylové skupiny jsou substituované, přítomnost hydroxylových skupin reakci neovlivňuje

Úloha č. 4.2. (PM)

Jedním z nejvýkonnějších enzymů lidského těla je acetylcholinesteráza. Tento enzym se vyskytuje na membránách neuronů a svalových buněk a je nezbytně nutný k odbourávání neurotransmiteru acetylcholinu. Doplňte do schématu vzorce produktů této reakce:



Vyplněné schéma vidíte výše (v zadání bylo bez produktů).

Úloha č. 4.3 (SCh)

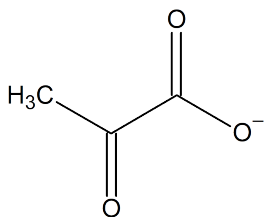
Sušení je prastarou konzervační metodou. V dnešní době se často provádí mechanicky, zejména pokud jde o ovoce či zeleninu. Čerstvé okurky obsahují přibližně 97 hmotnostních procent vody. O kolik procent klesne jejich hmotnost po prvním cyklu sušení, pokud klesne obsah vody na 95 %?

Před sušením ve 100 gramech okurek najdeme 3 g sušiny a 97 g vody. Při sušení se zbavujeme vody, to znamená, že po prvním cyklu tvoří 3 g sušiny 5 procent hmotnosti. Celková hmotnost po prvním sušení je tedy 60 g, což odpovídá poklesu hmotnosti o 40 procent.

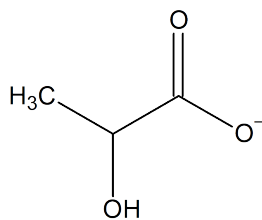
Úloha č. 4.4 (PM)

Doplňte do tabulky vždy druhý biologicky významný člen redoxního páru, tj. oxidovanou či redukovanou formu molekuly:

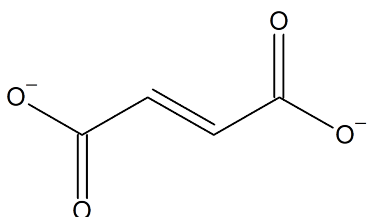
Poznámka: v zadání nebyly struktury pyruvátu, sukcinátu, malátu a acetoacetátu.



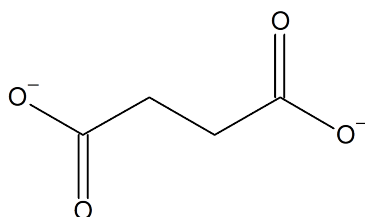
pyruvát



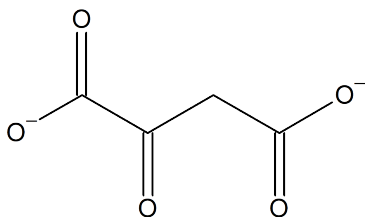
laktát



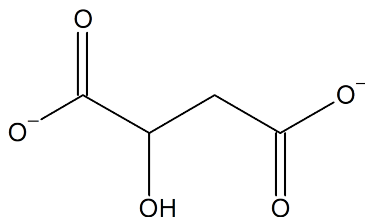
fumarát



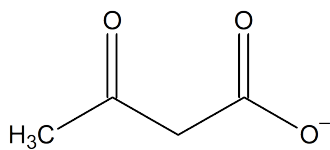
sukcinát



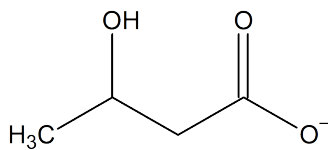
oxalacetát



malát



acetoacetát

 β -hydroxobutyrát

Úloha č. 4.5 (AT)

Titin (podle titánů, obrů v řecké mytologii), také nazývaný konektin, je nejdelší v dnešní době známý protein. Je zodpovědný za mechanickou pružnost uvolněných svalů a v lidském těle se jej běžně vyskytuje půl kilogramu. Jeho systematický název začínající methionyl- má délku 189 819 písmen a vyslovit jej trvá déle než hodinu. Relativní molekulová hmotnost titinu je vyšší než $3 \cdot 10^6$. U člověka obsahuje celkem 34350 zbytků aminokyselin s procentuálním složením (početním, 100 % = 34350) uvedeným v tabulce. Určete koeficient e v sumárním vzorci lidského titinu $C_aH_bN_cO_dS_e$, tedy kolik atomů síry je obsaženo v jednom jeho vlákně.

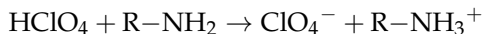
Ala	6,067	Ile	6,003	Gly	6,015	Pro	7,328
Cys	1,493	Lys	8,568	His	1,392	Gln	2,742
Asp	5,007	Leu	6,163	Arg	4,774	Val	9,269
Glu	9,295	Met	1,159	Ser	7,170	Trp	1,357
Phe	2,643	Asn	3,234	Thr	7,412	Tyr	2,908

Síra je obsažena v aminokyselinách cysteinu (Cys) a methioninu (Met). Tyto představují 1,493 % + 1,159 % aminokyselin v titinu, což v řetězci o délce 34350 zbytků aminokyselin znamená $910,962 \approx 911$ aminokyselin (obsahujících po jednom atomu síry).

Úloha č. 4.6 (JH)

Aminokyseliny vystupují v prostředí bezvodé kyseliny octové jako bazické látky. Mnohé z nich tak proto lze přímo titrovat odměrným roztokem kyseliny chloristé, přičemž dochází k acidobazické reakci s aminoskupinou v molekule kyseliny. 1,4382 g neznámé čisté aminokyseliny bylo rozpuštěno v bezvodé kyselině octové ve 100 mL odměrné baňce. Do titrační baňky bylo nedělenou pipetou odpipetováno 10 mL tohoto roztoku, který byl naředěn dalšími 20 mL bezvodé kyseliny octové. Byly přidány dvě kapky roztoku krystalové violeti a titrováno 0,1000 M $HClO_4$. Průměrná spotřeba titračního činidla z několika těchto stanovení byla 8,7 mL. O jakou z proteinogenních aminokyselin se jednalo?

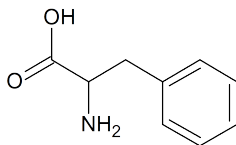
Během titrace dochází k reakci α -aminoskupiny, která se kyselinou chloristou protonuje. Rovnice reakce tedy vypadá zhruba takto:



Jak je z rovnice zřejmé, běžná aminokyselina reaguje s kyselinou pouze jednou.¹¹ Látkové množství použité kyseliny chloristé ponásobené zředovacím faktorem tedy odpovídá látkovému množství aminokyseliny. Molární hmotnost pak do počítáme pomocí vzorce $M = \frac{m}{n}$.

$$M = \frac{1,4382}{0,1 \cdot 0,0087 \cdot 10} = 165,3$$

Vypočtená molární hmotnost odpovídá aminokyselině fenylalanin.



Úloha č. 5.1 (AT)

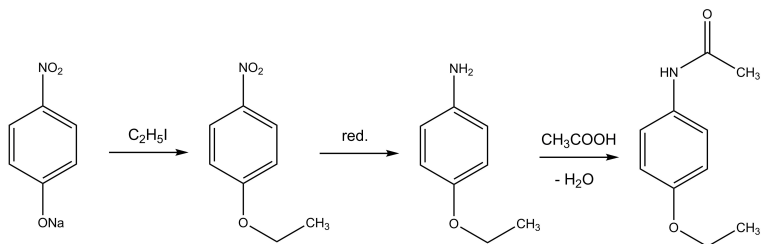
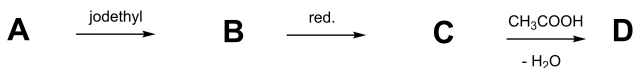
Otevřeme-li devátý díl Ottova slovníku naučného na straně 87, upoutají naši pozornost hned dvě chemická hesla za sebou: Fenacetin a Fenanthren. Podívejme se blíže na první z nich: Fenacetin, acetfenetidín, léčivý prostředek syntetické lučby doby nejnovější. V lékařství upotřebuje se ho hojně hlavně proti horečce (...). Příprava: natrium-paranitrofenol pomocí jodethylu promění se v aethylaether fenolu $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (I), kterýž pak redukcí se mění v paraamidofenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (II). Vařením této sloučeniny s ledovou kyselinou octovou obdržíme f (III). Výroba děje se po továrníku. F. přichází do obchodu v bílých lesklých šlupičkách bez vůně a chuti; rozpouští se snadno v líhu, těžko ve studené vodě; v zahřáté vodě a v glycerinu snadněji. Léčivo to nesmí se v lékárnách bez předpisu lékaře vydati. Předpisuje se v dávkách 0,1 – 1 g.¹²

Doplňte do reakčních schémat dějů (I), (II) a (III) strukturní vzorce A, B, C, D.

¹¹Vícekrát může reagovat např. lysin, ale na ten to nevychází.

¹²Ottův slovník naučný. Devátý díl. Praha : J. Otto, 1895

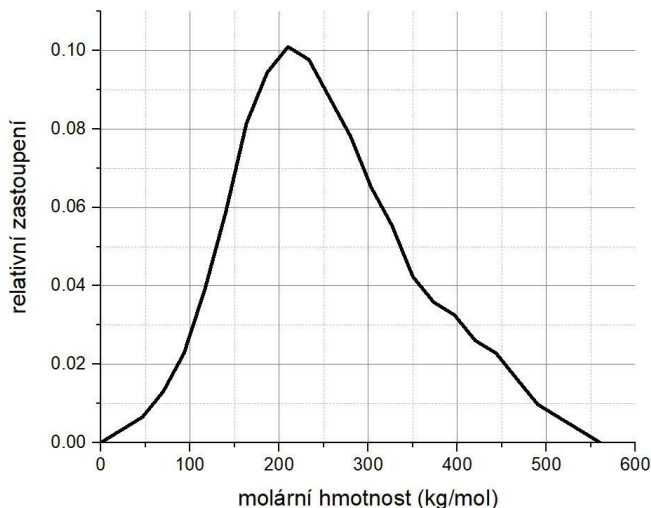
Jde po řadě o (I) nukleofiní substituci (Williamsonovu syntézu etheru, vzniká NaI), (II) redukci nitroskupiny na aminoskupinu a (III) tvorbu amidu reakcí karboxylové kyseliny s primárním aminem.¹³



Úloha č. 5.2 (MB)

Nejmenovaná firma v rámci hodnocení kvality nakupovaných surovin provedla analýzu délky řetězců dodaného polystyrenu. Z přístroje určeného k této analýze vyjel následující graf četnosti výskytu molární hmotnosti polystyrenu. Kolika-mer byl nejčastější v této várce polystyrenu?

¹³Podotýkáme, že reakce III se nyní provádí spíše s acetanhydridem.



Z vrcholku grafu odečteme nejčastější molární hmotnost jako 210 kg/mol. Molární hmotnost monomeru polystyrenu (styrenu) je 104,15 g/mol. Počet monomerů v tomto nejčastějším řetězci vypočítáme podělením obou hodnot:

$$N = \frac{M_{\text{graf}}}{M_{\text{styren}}} = \frac{210\,000}{104,15} = 2016$$

V nejčastěji se vyskytujícím řetězci polystyrenu je 2016 monomerů styrenu. Není bez zajímavosti, že je to zároveň rok, kdy se konal 1. ročník Chemiklání.

Úloha č. 5.3 (JH)

Nepochybně je vám, řešitelům, známý koncept tzv. nejdůležitější odpovědi, 42. V letošním ročníku vám onu klíčovou otázku ještě neodhalíme, můžeme však poukázat na některé zajímavé souvislosti tohoto čísla. Počáteční aktivita vesmírného radioaktivního vzorku je 42 TBq, ten obsahuje 7,7 mmol částic. Jedovatý plyn se do krabice se živou kočkou vypustí, až se rozpadne 60 % původních částic. Spočítejte nejpravděpodobnější datum smrti kočky, pokud tento plyn kočku zabije okamžitě.

Pokus začal 12. 8. 1887.

Aktivita vzorku je definovaná jako počet proběhnuvších rozpadů ve vzorku za jednu sekundu. Z ní můžeme vypočítat snadno rozpadovou konstantu λ , postačí aktivitu vydělit množstvím částic ve vzorku.

$$\lambda = \frac{42 \cdot 10^{12}}{7,7 \cdot 10^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 9,0577 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Tuto konstantu poté dosadíme do rovnice rozpadového zákona:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$t = \frac{-\ln \frac{N}{N_0}}{\lambda} = \frac{-\ln 0,4}{9,0577 \cdot 10^{-9}} = 1,0116 \cdot 10^8 \text{ s}$$

Jeden den odpovídá $24 \cdot 3600 = 86400 \text{ s}$, po podělení spočítaného času touto hodnotou zjistíme počet dní, které uplynuly od začátku pokusu:

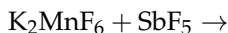
$$1,0116 \cdot 10^8 \text{ s} = 1170,85 \div 1171 \text{ dnů}$$

Ted' už jen zbývá dopočítat, jaké to bude datum. Nezapomeňme, že rok 1888 je přestupný!

Poté nám vyjde, že pokus trval tři roky a 75 dní: datum nejpravděpodobnější smrti je tedy 26. říjen 1890.

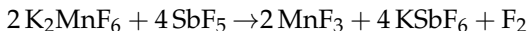
Úloha č. 5.4 (AT, MB)

Karl Otto Christe (narozen 1936) je anorganickým chemikem, který se proslavil výsledky práce s extrémně reaktivními látkami a vysloužil si titul 'The Fluorine God'. Syntézou kationtu pentazenia N^{5+} (Chemiklání 2017, úloha 7.4) přispěl k rozvoji chemie vysokoenergetických materiálů. Při 100. výročí objevu fluoru Henri Moissanem publikoval první chemickou syntézu elementárního fluoru, tedy reakci, jejímž produktem je F_2 . Napište vyčíslenou rovnici popsané syntézy, pokud znáte reaktanty a víte, že mangan podléhá jednoelektronové redukci.

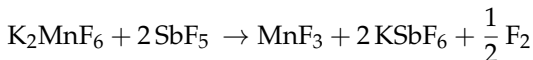


Řešení:¹⁴

¹⁴Chemical synthesis of elemental fluorine. Karl O. Christe Inorg. Chem., 1986, 25(21), pp 3721–3722 DOI: 10.1021/ic00241a001



s polovičními koeficienty pak:



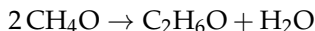
Úloha č. 5.5 (AT)

Dimethylether (DME) se vyrábí kondenzací methanolu na kovovém katalyzátoru. Methanol přiváděný do reaktoru je produktem katalytické redukce oxidu uhelnatého a obsahuje 0,004 obj. % pevných částic katalyzátoru z předchozího stupně výroby, které se usazují na dně. Určete, jak vysoká vrstva tohoto nánosu se vytvoří na dně reaktoru pro výrobu DME, který je nepřetržitě provozován po dobu 5 let s denní produkcí 15 tun DME. Hustota methanolu je $792 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, reaktor má tvar svisle stojícího válce o vnitřním průměru 5 metrů a výšce 7 metrů. Uvažujte, že na DME se přemění 75 % přivedeného methanolu; vrstva nánosu není upěchovaná a je ze 40 % tvořena mezerami a s produktem neodchází žádné pevné částice.

Řešení: 20 až 25 cm (širší tolerance vzhledem k možnému řetězení zaokrouhlovacích chyb)

Základem výpočtu je celková produkce DME: při zadané době provozu 5 let (tj. 1826 dní) a denní produkci $\dot{m} = 15 \text{ t} \cdot \text{den}^{-1}$ se vyrobí celkem $m = 27394 \text{ t} \approx 2,74 \cdot 10^7 \text{ kg DME}$, což je $5,95 \cdot 10^8 \text{ mol}$.

Podle stechiometrie reakce



je třeba přivést dvojnásobné látkové množství methanolu:

$$n_{\text{MeOH}}^{\text{teor}} = 2 \cdot n_{\text{DME}} = 1,19 \cdot 10^9 \text{ mol}$$

Protože se na DME přemění jen 75 % přivedeného methanolu, je skutečné množství větší:

$$n_{\text{MeOH}}^{\text{vstup}} = \frac{1}{0,75} n_{\text{MeOH}}^{\text{teor}} = 1,59 \cdot 10^9 \text{ mol}$$

což je $5,08 \cdot 10^7 \text{ kg}$.

Objem methanolu, který je třeba do reaktoru přivést, určíme podělením hmotnosti hustotou:

$$V_{\text{MeOH}} = \frac{m_{\text{MeOH}}}{\rho_{\text{MeOH}}} = \frac{5,08 \cdot 10^7}{792} = 6,42 \cdot 10^4 \text{ m}^3$$

Podle zadání obsahuje přiváděný methanol 0,004 obj. % pevných částic, jejich objem je tedy

$$V_{\text{částice}} = \frac{V_{\text{MeOH}}}{1 - 0,00004} \cdot 0,00004$$

Protože rozdíl ve jmenovateli předešlého zlomku je nepříliš odlišný od jedničky, lze ho zanedbat a počítat, jako kdyby se rovnal jedné.

$$V_{\text{částice}} = V_{\text{MeOH}} \cdot 0,00004 = 2,57 \text{ m}^3$$

Samotné částice ale představují jen část vzniklé vrstvy (40 % tvoří vzduch), celkový objem vrstvy je větší:

$$V_{\text{vrstva}} = \frac{V_{\text{částice}}}{1 - 0,40} = \frac{V_{\text{částice}}}{0,60} = 4,28 \text{ m}^3$$

Pro určení výšky nánosu je třeba vypočítat obsah dna reaktoru za zadaného vnitřního průměru:

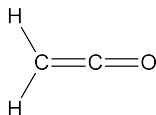
$$S = \pi \frac{d^2}{4} = \pi \frac{5^2}{4} = 19,6 \text{ m}^2$$

Vzniklá vrstva pak bude mít výšku

$$h_{\text{vrstva}} = \frac{V_{\text{vrstva}}}{S} = \frac{4,28}{19,6} = 0,218 \text{ m} = 21,8 \text{ cm}$$

Úloha č. 5.6 (SCh)

Pokaždé, když nestíháte nebo potřebujete dělat několik věcí zároveň, se můžete dopustit zásadní chyby. Tím spíše to platí v laboratoři, pokud pracujete s několika nepopsanými kádinkami. Takto jednou jeden student bakalářského studia neopatrně rozpustil odvážený acetylchlorid ve větším množství triethylaminu. Odměnou mu byl ještě nepříjemnější zápach, než se kterým se dosud musel potýkat. Onen vznikající plyn je jedovatý, výrazně páchne a je tak reaktivní, že je schopen dimerizovat sám se sebou. Ochotně reaguje s vodou, přičemž produkt této reakce používáme běžně ve zředěné formě v kuchyni. Pokud dosud nepoznáváte, napovím, že molární hmotnost tohoto plynu je po zaokrouhlení rovna... ano, 42 gramům na mol. Nakreslete strukturní vzorec tohoto plynu.



Reagující triethylamin a acetylchlorid oba obsahují nejvýše dvouuhlíkaté zbytky. Sudá molární hmotnost 42 g/mol vylučuje přítomnost dusíku v hledané molekule, bez dvou atomů uhlíku tedy zbývá 18 „volných“ g/mol, které mohou odpovídat jedině jednomu atomu kyslíku a dvěma atomům vodíku, sumární vzorec je tedy $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Jelikož tento fragment zjevně pochází z molekuly acetylchloridu a podle rozdílu sumárních vzorců vzešel „eliminací“ pomocí triethylaminu jako báze, vznikla po eliminaci HCl další dvojná vazba. Kumulované dvojné vazby také vysvětlují enormní reaktivitu vedoucí k velmi rychlé dimerizaci.

Úloha č. 6.1 (JH)

Asi 5 g práškovitého kysličníku **X** prvku, který je druhým nejhojněji zastoupeným prvkem v zemské kůře, zahřejeme ve zkumavce s 8 g práškového kovu **A**, jenž se často používá při reakcích dle Grignarda. Zkumavku přitom nedržíme rukou, nýbrž zavěsíme ji do nějakého držáku a to ještě ústím od obličejce, ježto směs zahříváním náhle se rozžhavuje a stříká někdy až ven. Při rozžhnutí směsi vznikne vedle kysličníku **B** i látka **C**, která jest dvouprvkovou sloučeninou. Potom zkumavku rozbijeme a obdrženou hmotu vpravíme na dno vyvíjecí láhve, volný konec plynovodné trubice od této láhve vnoříme do misky s vodou, načež celou láhev i s plynovodnou trubicí naplníme skrze nálevku úplně vodou, abychom tak vypudili z přístroje všechen vzduch. Pak ke hmotě **C** na dně láhve přilijeme nálevkou koncentrované kyseliny solné. Tím začne se vyvinovati plyn, jenž vycházejí bublinami z vody v misce ven, ve styku se vzduchem se ihned spaluje, při čemž se po každé bublině tvoří bělavý prstěnek spálením vzniklého kysličníku **X**.

Pojmenujte látky **A**, **B**, **C**, **X** a napište jejich racionální vzorce. Náověda: Kysličník **X** je v jedné ze svých alotropických modifikací též znám jako drahokam křišťál.

Látkou **X** je oxid křemičitý SiO_2 . Ten reaguje s látkou **A** – práškovým hořčíkem – za vzniku oxidu hořečnatého (látka **B**) a silicidu hořečnatého (látka **C**). Silicid hořečnatý po reakci s HCl uvolňuje silan SiH_4 , který ihned reaguje s kyslíkem ve vzduchu za vzniku SiO_2 a H_2O .

Úloha č. 6.2 (SCh)

Mnohé chemické děje, jako třeba rozpouštění, koroze, adsorpce nebo katalýza, se odehrávají na površích látek. V makrosvětě je, co se týče počtu zúčastněných molekul, povrch látky zanedbatelný vůči celkovému objemu, s klesající velikostí částic ale začíná přibývat počet atomů, které jsou na povrchu, a dochází tak k výrazným změnám chování, především zesílení reaktivity či katalytických účinků. Pokud se ale posuneme ještě o řád níže, přecházíme už do světa, kde začínají hrát prim kvantové efekty. Nedávno objevené nanočástice – kvantové tečky – například už mají energetické hladiny elektronů ne spojité, ale diskrétní (rozdělené) podobně jako atomy, a tak například při osvětlení světlem o určité vlnové délce samy začnou intenzivně vyzařovat. Zkuste sami vypočítat, jaká část atomů (v procentech) je na povrchu jasně zeleně svítící kvantové tečky o hraně 8,4 nm. Velikost atomu odhadněte jako 70 pm.

Poznámka: Kvantovou tečku i atom můžeme v rozumném přiblížení považovat za krychli.

Pokud předpokládáme „krychlovost“ atomu i kvantové tečky podle zadání, je velice snadné si představit, že povrchem je nejsvrchnější vrstva atomů na tečce. Vnitřek je pak krychlí s hranou o dva atomy kratší (jedna vrstva z každé strany tečky se odečítá na povrch). Matematicky vyjádřeno:

$$\alpha = \frac{V_{surf}}{V_{dot}} = \frac{V_{dot} - V_{in}}{V_{dot}} = \frac{8400^3 - (8400 - 2 \cdot 70)^3}{8400^3} = 0,0491712 \dots \hat{=} 4,917 \%$$

Výsledek lze vyjádřit obecně a velmi přesně, uznávány jsou proto pouze hodnoty v uzavřeném intervalu 4,91 až 4,93 procenta.

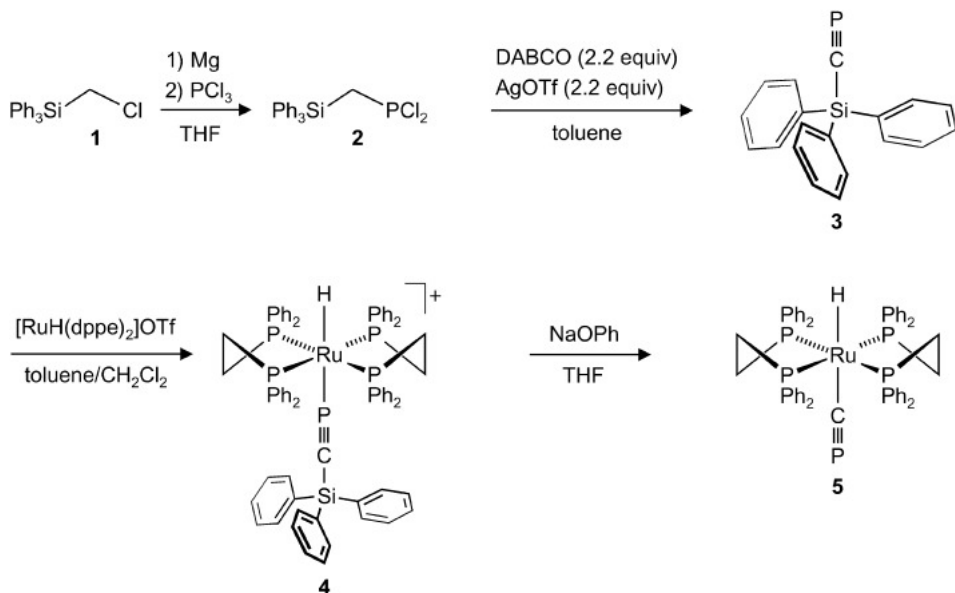
Úloha č. 6.3 (AT)

Kyanidový anion patří mezi nejčastější ligandy v koordinační chemii a je známo mnoho jeho komplexních sloučenin s přechodnými kovy. Příprava komplexu obsahujícího terminálně vázaný ligand $-C \equiv P$, v angličtině nazývaný cyaphide, se poprvé podařila až v roce 2006. Níže najdete citaci z článku, vaším úkolem je přiřadit ke strukturám vyobrazeným v příloze čísla 1-5.

Conversion of **1** into the Grignard reagent followed by treatment with PCl_3 produced the silylsubstituted alkyl phosphonous dichloride (**2**), in over 87 % yield. Employing 2.2 equiv of DABCO (1,8-diazabicyclo[2.2.2]octane) effected the dehydrohalogenation reaction,

and **2** was fully transformed into the triphenylsilyl-substituted phosphaaalkyne (**3**). The reaction occurred at ambient temperature and in multiple solvents in less than one hour. Addition of a solution of **3** in toluene to 0.5 equiv of $[\text{RuH}(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ in CH_2Cl_2 resulted in a color change from dark red to yellow-orange. After workup, the colorless η^1 -coordinated complex **4** was isolated in over 80 % yield as the only product. However, when **4** was treated with a slight excess of sodium phenoxide (NaOPh) in THF, the immediate formation of an intermediate was observed which was then converted into a new product (**5**) after 14 h. The results (...) demonstrate the first structurally characterized metal cyaphide complex.¹⁵

Struktury přiřazené k číslům v reakční sekvenci jsou na obrázku:



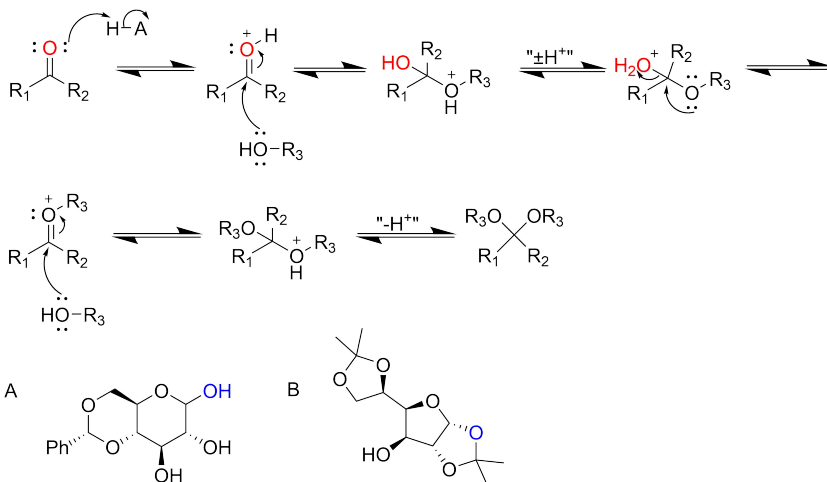
Všimněte si, že úloha byla ve své podstatě spíše úlohou na anglické názvosloví, než chemii kyanidového ligandu.

¹⁵Cordaro, J. G., Stein, D., Rüegger, H. and Grützmacher, H. (2006), Making the True “CP” Ligand. *Angewandte Chemie International Edition*, 45: 6159-6162. DOI:10.1002/anie.200602499

Úloha č. 6.4 (LP)

Sacharidy i přes svou sladkost umí pěkně zhořknout na jazyku a práce s nimi je noční můrou pro nejednoho organického chemika. To je způsobeno velkým množstvím hydroxylových skupin, které je potřeba chránit, a tvorbou neočekávaných (a navzájem naprosto odlišných) produktů za zdánlivě stejných reakčních podmínek. Jednou z tradičních a velmi často používaných chránících skupin je skupina acetalová/ketalová. Po vás nyní chceme, abyste se vžili do role chemika, který chce studovat mechanismus tvorby příslušných acetalů/ketalů, k čemuž se rozhodl použít izotopově značené karbonylové sloučeniny. Protože je nám jasné, že chtít po vás celé mechanismy by bylo moc brutální (a hlavně by se to blbě opravovalo), tak nepožadujeme nic víc než napsat strukturní vzorce produktů reakcí A) a B) obsahujících kyslík ^{18}O , pokud:

- A) β -D-glukopyranosa (2,3,4,5-tetrahydroxo-6-hydroxymethyloxan) reaguje s benzaldehydem- ^{18}O za kyselé katalýzy (nápověda: jeden z produktů obsahuje 2 šestičlenné kruhy)
- B) β -D-glukopyranosa reaguje s acetonem- ^{18}O za kyselé katalýzy (nápověda: jeden z produktů obsahuje tři pětičlenné kruhy).



Při tvorbě acetalu dojde k protonaci karbonylového kyslíku benzaldehydu/acetonu. Poté je takto aktivovaná karbonylová skupina nukleofilně napadena hydro-

xylem glukózy. Na vzniklém tetraedrickém intermediátu pak dojde k intermolekulárnímu přenosu protonu a následnému odstoupení izotopově značené vody (v mechanismu je kyslík ^{18}O vyznačen červeně). Následuje atak dalšího hydroxyly a po ztrátě katalytického protonu vzniká příslušný monoacetal glukózy.

Dále může v průběhu reakce docházet k „izotopovému zašpinění“ hemiacetátového hydroxyly glukózy kyslíkem ^{18}O sekvencí: otevření pyranosového cyklu/hydratace karbonylové skupiny cukru izotopově značenou vodou vzniklou v reakci/dehydratace hydratovaného karbonylu/zpětné uzavření cyklu (vyznačeno modře ve strukturách organických produktů na obrázku). Míra tohoto „špinění“ je závislá na reakčních podmínkách. Vzhledem k tomu, že se reakce většinou provádí s velkým nadbytkem acetonu/benzaldehydu, je jeho míra minimální, protože aceton/benzaldehyd mimoděk slouží i jako „scavenger“ vody. Nám ale stačila prostá odpověď a to:

A) H_2^{18}O ; B) H_2^{16}O . ¹⁶

Úloha č. 6.5 (LP)

Biochemie pro mnohé studenty představuje jen nudné učení se cyklů zpaměti (což je velkou měrou pravda). Nicméně i v biochemii se občas vyskytují úlohy vyžadující použití logiky. Jednou z nich je určování primárních struktur proteinů. Určete primární strukturu peptidu, o němž víte, že:

1. Po reakci se Sangerovým činidlem (1-fluoro-2,4-dinitrobenzen, DNFB) a následné hydrolýze poskytne $1 \times \text{Met-DNP}$, $1 \times \text{Ser-DNP}$, $2 \times \text{Cys}$, $1 \times \text{Lys}$, $1 \times \text{Leu}$, $1 \times \text{Met}$, $1 \times \text{Arg}$ a $1 \times \text{Val}$.
2. Reakcí s 2-merkptoethanolem se rozpadne na dva menší řetězce A a B.
3. Peptid A reakcí s bromkyanem poskytne volný Met a tripeptid.
4. Peptid A po štěpení trypsinem poskytne volný Leu a tripeptid.
5. Peptid B reakcí s bromkyanem poskytne tripeptid a dipeptid Arg-Val.
6. Druhý cyklus Edmanova odbourávání peptidu B poskytne derivát cysteinu.

¹⁶V případě benzaldehydu je preferován vznik stabilnějšího šestičlenného acetalu, kde objemný fenyl zaujímá ekvatoriální polohu. Naopak v případě reakcí s acetonem je termodynamicky preferován vznik o něco málo méně stálého kruhu pětičlenného, protože v šestičlenném kruhu by byl jeden z methylů nucen zaujmout axiální polohu, což je energeticky nevýhodné. Tato znalost však k řešení úlohy nebyla vůbec nutná.

Napište primární strukturu peptidu pomocí třípísmenných zkratk (od N- k C- konci), vyznačte, který řetězec je A a který B a vyznačte případné disulfidické můstky.

Nápověda: Sangerovo činidlo značí N-konce peptidů, 2-merkaptethanol redukuje disulfidické můstky, bromkyan (CNBr) štěpí na C-konci methioninu, trypsin štěpí na C-konci lysinu a argininu a Edmanovo odbourávání odštěpuje aminokyseliny jednu po druhé z N-konce peptidu

Reakce se Sangerovým činidlem následovaná hydrolýzou nám napovídá, jaké aminokyseliny v peptidu jsou, zároveň se dozvídáme, že v peptidu jsou 2 N-koncové aminokyseliny – Met a Ser.¹⁷

Z reakce s merkaptethanolem se zase dozvídáme, že peptid je složený ze 2 řetězců propojených disulfidickým můstkem.

Z reakce peptidu A s bromkyanem se dozvídáme, že peptid A má na N-konci Met a skládá se celkem ze 4 AMK, tj. má strukturu (Met-X-X-X). Dále víme, že na peptid B zbývá 5 AMK a že má na N-konci Ser (zbylou AMK ze 2 AMK označených v experimentu se Sangerovým činidlem, která není Met). Peptid B má tedy strukturu Ser-X-X-X-X.

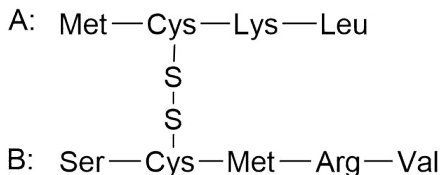
Z experimentu s trypsinem (štěpícím za Lys) je jasné, že na konci sekvence peptidu A je dvojice -Lys-Leu v tomto pořadí. Peptid A má tedy strukturu (Met-X-Lys-Leu)

Z reakce peptidu B s bromkyanem se dozvídáme, že peptid B se skládá z tripeptidu, který končí Met nasledovaným dipeptidem Arg-Val. Peptid B má tedy strukturu (Ser-X-Met-Arg-Val).

Z Edmanova odbourávání peptidu B se dozvídáme, že druhá AMK od jeho N-konce je Cys. Peptid B má tedy strukturu Ser-Cys-Met-Arg-Val.

Poslední neznámou je druhá AMK peptidu A. Na toto místo nám už zbyl jen cystein. Peptid A má tedy strukturu Met-Cys-Lys-Leu.

Primární struktura peptidu je tedy:



¹⁷Narozdíl od ostatních je na N-koncových aminokyselinách navázán dinitrofenyl.

Úloha č. 6.6 (JM)

Magnetismus je v přírodě vlastností iba malej skupinky minerálov. Metalurgický pokrok dovolil vyvinúť novú triedu magnetických materiálov, ktoré sú výhodné vďaka svojím lepším mechanickým vlastnostiam ako súčastky v elektromotoroch. Takouto zliatinou bol v polovici minulého storočia vyvinutý bismanol, ktorého kľúčovými zložkami sú bizmut a zinok.

Vzorka zliatiny o hmotnosti 0,54281 g obsahujúca bizmut a zinok bola rozpustená vo vriacej koncentrovanej kyseline dusičnej. Po vychladnutí bol vzniknutý roztok nariedený, sfiltrovaný a prevedený do 500 ml odmernej banky a doplnený po rysku.

Do titračnej banky sa odpipetovalo 10,0 ml odmerného roztoku dusičnanu olovnatého, ktorý bol pripravený rozpustením 0,3641 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v 10 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej a doplnením na objem 100 ml, a zriedil sa destilovanou vodou na objem cca 50 ml. Následne sa pridalo asi 50 mg xylénovej oranži. Za stáleho miešania bol pridávaný urotropín kým farba roztoku nebola červenofialová. Výsledný roztok bol titrovaný odmerným roztokom Chelatónu III do čisto žltého sfarbenia. Postup bol opakovaný 3krát. Výsledná priemerná spotreba odmerného roztoku bola 19,95 ml. Do titračnej banky bolo odpipetovaných 25,0 ml roztoku vzorky zmesi kationov Bi_3^+ a Zn_2^+ a pridanych asi 50 mg xylénovej oranži. Vzniknutý ružový roztok bol titrovaný odmerným roztokom Chelatónu III do žltého sfarbenia, pričom spotreba činila 9,10 ml. Následne bol za stáleho miešania do roztoku po častiach pridávaný pevný urotropín, kým sa farba roztoku nezmenila na ružovo-fialovú. V titracii odmerným roztokom Chelatónu III sa ďalej pokračovalo až do žltého sfarbenia na celkovú spotrebu 27,7 ml. Tento postup bol opakovaný ešte 3 krát a boli dosiahnuté spotreby: 9,00 a 27,80; 9,15 a 27,75; 9,10 a 27,80 ml. Vypočítajte hmotnostný zlomok bizmutu a zinku v zliatine. Predpokladajte, že iné kovy ako Bi a Zn pri tomto postupe nereagujú. Pri nižšom pH reaguje s Chelatónom iba bizmut, pri vyššom aj zinok.

Nejprve spočítame koncentraci standardného roztoku dusičnanu olovnatého, ktorý byl pripraven rozpúštením 0,3641 g v 100 ml vody:

$$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{rozt-Pb}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{0,3641}{331,2 \cdot 0,1} = 0,010993 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Následně byl standardizován roztok Chelatónu III (Y), jeho koncentrace je:

$$c(Y) = \frac{c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{st-Pb}(\text{NO}_3)_2}}{\bar{V}_1(Y)} = \frac{0,010993 \cdot 0,01}{0,01995} = 5,5105 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Při stanovení vzorku je potřeba si uvědomit, co se v titrační baňce děje. Vzorek slitiny byl rozpuštěn v koncentrované kyselině dusičné a doplněn po značku. pH tohoto roztoku je velice nízké (přibližně 1-2) a při titraci takto kyselého roztoku směsi zinečnatých a bismutitých kationtů vzniká stabilní komplex chelatonu pouze s bismutem. Tudíž z první spotřeby se dá spočítat koncentrace bismutu. Po úpravě pH urotropinem už je možné vytvořit i komplex chelatonu se zinkem. Celková spotřeba chelatonu je tedy spotřeba na oba kovy dohromady a spotřeba na zinek je rozdíl celkové spotřeby a spotřeby na bismut.

Průměrná spotřeba chelatonu na bismut:

$$\bar{V}_{Bi}(Y) = \frac{9,10 + 9,00 + 9,15 + 9,10}{4} = 9,0875 \text{ ml}$$

Průměrná spotřeba chelatonu na zinek:

$$\bar{V}_{Zn}(Y) = \frac{27,70 - 9,10 + 27,80 - 9,00 + 27,75 - 9,15 + 27,80 - 9,10}{4} = 18,675 \text{ ml}$$

Spočítáme tedy koncentrace obou kovů v roztoku vzorku:

$$c_{Bi^{3+}} = \frac{c(Y) \cdot \bar{V}_{Bi}(Y)}{V_{vzorek}} = \frac{5,5105 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0090875}{0,025} = 2,0031 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{c(Y) \cdot \bar{V}_{Zn}(Y)}{V_{vzorek}} = \frac{5,5105 \cdot 10^{-3} \cdot 0,018675}{0,025} = 4,1163 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Z koncentrací je pak možné vypočítat celkovou hmotnost kovů ve vzorku:

$$m_{Bi} = c_{Bi^{3+}} \cdot V_{vzorek-celk} \cdot M_{Bi} = 2,0031 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 208,98 = 0,20930 \text{ g}$$

$$m_{Zn} = c_{Zn^{2+}} \cdot V_{vzorek-celk} \cdot M_{Zn} = 4,1163 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 65,38 = 0,13456 \text{ g}$$

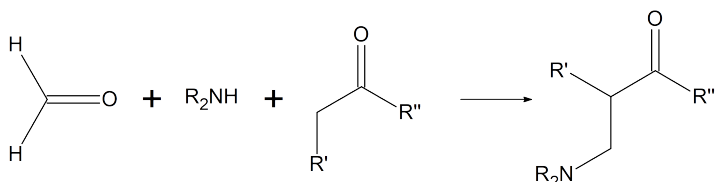
Z hmotností kovů umíme vypočítat hmotnostní zlomky v slitině:

$$w_{Bi} = \frac{m_{Bi}}{m_{VZ}} = \frac{0,20930}{0,54281} = 0,39$$

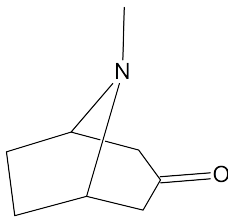
$$w_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{m_{VZ}} = \frac{0,13456}{0,54281} = 0,25$$

Úloha č. 7.1 (JL)

Mannichova reakce je reakcí aldehydu, aminu a ketonu.



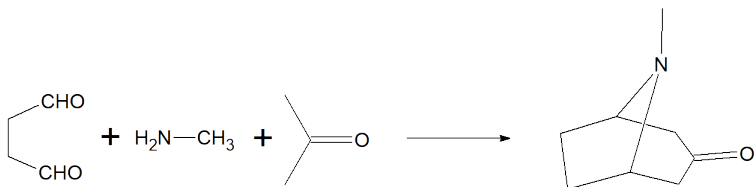
Uplatnění v organické syntéze nachází například při syntéze alkaloidů, které tak lze pohodlně připravit z běžných látek. Například při syntéze atropinu, kterým se léčí otravy nervovými plyny a pesticidy, nebo třeba pomalá tepová frekvence, narazíme na meziprodukt tropinon. Jaké prekurzory potřebujeme pro syntézu tropinonu jednokrakovou Mannichovou reakcí?



Strukturní vzorec tropinonu

Nápověda: Jedním z prekurzorů pro syntézu tropinonu je 1,4-dikarbonylová sloučenina.

Při porovnání obecného schématu Mannichovy reakce a molekuly tropinonu dospějeme k závěru, že tropinon lze připravit jednokrakovou Mannichovou reakcí ze sukcinalddehydu (butandialu), methylaminu a acetonu.



Se sukcinaldehydem se můžeme setkat i ve formě hydrátu (2,5-dihydroxytetrahydrofuranu), který se dá použít také. Methylamin je za standardních termodynamických podmínek plynný a tak raději než s bombou plynu pracujeme s jeho solemi, které lze též uznat. Protože samotný aceton reaguje neochotně a poskytuje tak nízké výtěžky, používá se namísto něj acetondikarboxylová kyselina, která je reaktivnější díky karboxylovým skupinám. Kyselinu acetondikarboxylovou lze uznat také, přestože musí po Mannichově reakci ještě podlehnout dvojité dekarboxylaci a syntézu potom nelze nazvat jednokrokovou.

Úloha č. 7.2 (MB)

Známým pravidlem, kterým se popisuje chování lidí při hledání přátelských vztahů, je otřepané „vrána k vráně sedá“. Toto platí přeneseně i v chemickém světě – podobné substance se dobře vzájemně rozpouštějí, vykazují analogickou reaktivitu a ve směsi se nechovají příliš odlišně od čistých stavů. Například směs hexanu a heptanu se chová z hlediska fyzikálně-chemického téměř ideálně. Vypočítejte složení parní fáze nad směsí 50 g kapalného hexanu a 50 g kapalného heptanu při teplotě 50 °C po dosažení rovnováhy. Tlak nasycených par čistých složek lze spočítat z Antoineovy rovnice:

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T + C}$$

kde T je teplota v K, p_s tlak sytých par v kPa a A , B a C jsou experimentální koeficienty, které máte zadány níže:

Hexan: $A = 13,8216$, $B = 2697,55$, $C = -48,78$

Heptan: $A = 13,8744$, $B = 2895,51$, $C = -53,97$

Nejdříve je třeba vypočítat tlak sytých par obou látek při 50 °C.

$$p_{s6} = e^{A - \frac{B}{T+C}} = e^{13,8216 - \frac{2697,55}{323,15 - 48,78}} = 54,04 \text{ kPa}$$

$$p_{s7} = e^{A - \frac{B}{T+C}} = e^{13,8744 - \frac{2895,51}{323,15 - 53,97}} = 22,59 \text{ kPa}$$

Za předpokladu ideálního chování směsi platí Raoultův zákon pro každou ze složek:

$$py_6 = p_{s6}x_6$$

$$py_7 = p_{s7}x_7$$

kde x_i značíme molární zlomek složky v kapalně fázi a y_i značíme molární zlomek složky v plynné fázi. Víme, že složení kapalně fáze je 50 g hexanu a 50 g heptanu, je třeba spočítat jeho molární složení:

$$x_6 = \frac{n_6}{n_6 + n_7} = \frac{\frac{m_6}{M_6}}{\frac{m_6}{M_6} + \frac{m_7}{M_7}}$$

$$x_6 = \frac{\frac{50}{86,18}}{\frac{50}{86,18} + \frac{50}{100,21}} = 0,538$$

$$x_7 = 1 - x_6 = 0,462$$

dále můžeme nahradit jeden ze zlomků v plynné fázi druhým ze sumace $y_6 + y_7 = 1$. Dostaneme dvě rovnice pro dvě neznámé: y_6 a p .

$$py_6 = p_{s6}x_6p(1 - y_6) = p_{s7}x_7$$

Dosazením p z 1. rovnice do druhé můžeme vyjádřit y_6 :

$$\frac{p_{s6}x_6}{y_6}(1 - y_6) = p_{s7}x_7$$

$$p_{s6}x_6\left(\frac{1}{y_6} - 1\right) = p_{s7}x_7$$

$$\frac{1}{y_6} - 1 = \frac{p_{s7}x_7}{p_{s6}x_6}$$

$$\frac{1}{y_6} = \frac{p_{s7}x_7}{p_{s6}x_6} + 1$$

$$y_6 = \frac{1}{\frac{p_{s7}x_7}{p_{s6}x_6} + 1} = \frac{1}{\frac{22,59 \cdot 0,462}{54,04 \cdot 0,538} + 1} = 0,736$$

$$y_7 = 1 - y_6 = 1 - 0,736 = 0,264$$

Složení parní fáze nad směsí je 73,6 % hexanu a 26,4 % heptanu.

Úloha č. 7.3 (VH)

Barbora měla několik kolonií bakterie E. Coli, které kultivovala v běžném živném médiu a které se dělí každou půl hodinu. Do třech různých zkumavek s médiem byly naočkovány bakterie v 7:00, 8:00 a 9:00. Během přípravy čtvrtého vzorku si ovšem, nešika, smazala popisky ze vzorků připravených v 7 a v 8 hodin.

Vypočtete z následujících údajů, jaká by byla absorbance vzorku, který Barbora připravila v 9:00, kdyby vzorky odpovídaly ideálnímu průběhu ve fázi exponenciálního růstu a měření probíhalo v kyvetě dlouhé 1 cm při 600 nm v 10:00.

Absorbance vzorku A: 0,864

Absorbance vzorku B: 0,216

Absorbance, kterou naměříme v disperzi bakterií, bude úměrná množství bakterií v médiu. Proto vzorek A musel být připraven v 7:00 a vzorek B v 8:00. Exponenciální růst bakterií znamená, že za daný časový úsek (u nás půl hodiny) se jejich počet zdvojnásobí. Tomuto odpovídá i čtyřnásobné zvětšení absorbance mezi vzorky B a A. Jelikož hledaný vzorek byl změřen o hodinu později než vzorek B, jeho absorbance v ideálním případě bude také čtyřikrát menší. Absorbance vzorku, který Barbora připravila v 9:00, je v ideálním případě 0,054.

Úloha č. 7.4 (LP)

Každý z vás se už jistě setkal s důkazovými reakcemi anorganických kationtů a aniontů. Stejně tak jistě mnozí z vás tuší, že k identifikaci organických látek se využívají spektroskopické techniky (NMR, IČ ad.). Před rozvojem těchto technik ve 20. století se však i organičtí chemici museli spoléhat na důkazové reakce funkčních skupin. Vžijte se tedy do role československého chemika počátku minulého století. Stejně jako většina Čechoslováků s oblibou popijíte nejen pivo, ale i další alkoholické nápoje.

Z některých vašich oblíbených lahví se vám podařilo izolovat sloučeniny s výraznou vůní či chutí:

A Eukalyptol, který je obsažen v pelyňku a je zodpovědný za pepermintovou vůni a chladivý efekt absintu,

B Prenyl-acetát, jež se vyskytuje v ginu a má ovocnou vůni,

D β -Damascenon s lehkým jablečným aromatem, který se vyskytuje v tmavých (ale ne bílých) rumech,

E „cis-dubový lakton“, který dodává rumům a whiskey charakteristické „dřevěné tóny“,

F Karyofylen zodpovědný za chmelové aroma piva,

G Humolon, který dává pivu hořkost.

Vialky s vašimi látkami se vám bohužel pomíchaly a vy je teď musíte rozlišit s pomocí následujících testů:

1. Bayerův test: Smícháte 1 kapku neznámého vzorku s 1 kapkou 10% manganistanu v 1 ml ethanolu,

2. Reakce s ceričitou solí: Ke 2 kapkám roztoku ceričité soli přidáte 2 kapky acetonitrilu a 2 kapky neznámého vzorku (vzorky obsahující alkoholické skupiny poskytnou pestré koordinační sloučeniny),

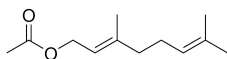
3. Reakce s 2,4-dinitrofenylhydrazinem (DNPH): k 1 kapce vzorku v 1 ml ethanolu se přidá 1 ml roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazinu,

4. Hydroxamátový test s železitou solí: Vzorek se povaří v bazickém ethanolickém roztoku hydroxylaminu, roztok se okyselí a následně se přidá roztok chloridu železitého (z esterů vzniknou hydroxamové kyseliny, které s železitou solí poskytnou sytě zbarvené komplexy). Na základě následující tabulky přiřadte sloučeniny A–G ke vzorkům 1–7. + značí pozitivní výsledek testu, – značí výsledek negativní.

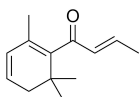
Test/číslo vzorku	1	2	3	4	6	7
Bayerův test	+	+	–	+	+	–
Reakce s Ce^{4+}	+	–	–	–	–	–
Reakce s DNPH	+	–	–	+	–	–
Hydroxamátový test s Fe^{3+} solí	–	–	+	–	+	–



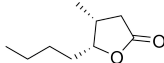
A Eukalyptol



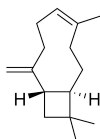
B Prenyl-acetát



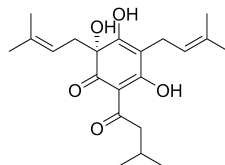
D Beta-Damascenon



E "cis-Dubový lakton



F Karyofylen



G Humulon

Se znalostí chemismu všech příslušných testů je nyní řešení úlohy jednoduché: Vzorek 1 musí obsahovat dvojnou vazbu, alkoholovou funkční skupinu, karbonylovou skupinu a neobsahuje ester, jediná sloučenina splňující tyto požadavky

je hořký humolon (**1G**). Vzorek 2 má ve své struktuře zabudovanou dvojnou vazbu a veškeré ostatní testy po něj vyšly negativně, musí se tedy jednat o karyofylen ze chmelu (**2F**). Vzorek 3 reaguje v hydroxamátovém testu, a tudíž obsahuje ester, mohlo by tak jít o látku **B** nebo **E**. Vzhledem k negativnímu výsledku Bayerova testu ale musí jít o cis-dubový lakton (**3E**). Vzorek 4 je karbonylová sloučenina se dvojnou vazbou, která neobsahuje alkoholovou funkční skupinu ani ester, může to být jediná látka, a to β -Damascenon z tmavých rumů (**4D**). Vzorek 6 je nenasycený ester a jedná se tedy o prenyl-acetát (**6B**). Na vzorek 7 tak zbývá eukalyptol z absintu, který byl ke všem námi prováděným testům inertní (**7A**).

Úloha č. 7.5 (JH)

Tato úloha je věnována prof. Ing. Karlu Vytřasovi, DrSc. za celoživotní přínos v oblasti elektroanalytické chemie. Karel Vytřas byl mj. dlouholetým vedoucím Katedry analytické chemie na Univerzitě Pardubice, jako prorektor této školy se v devadesátých letech významně zasloužil o její rozvoj.

Karel Vytřas odešel z tohoto světa 25. ledna 2019 ve věku 74 let.

Titrace je sice metodou středoškolsky oblíbenou, ale v moderní analytice se stále více používají instrumentální metody. Na stanovení fluoridů se například téměř výhradně používají fluoridové iontově-selektivní elektrody s membránou z fluoridu lanthanitého. Tímto způsobem se dá stanovit i obsah fluoridů ve vodě či v zubní pastě. Fluoridová elektroda byla kalibrována šesti standardními roztoky NaF. Jejich koncentrace a naměřené elektrodové potenciály (vůči referenční argentochloridové elektrodě, solný můstek KNO_3) sumarizuje následující tabulka:

$c \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	$E \text{ (mV)}$	$c \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	$E \text{ (mV)}$
$1 \cdot 10^{-9}$	192,9	$1 \cdot 10^{-6}$	188,6
$3 \cdot 10^{-9}$	192,8	$3 \cdot 10^{-6}$	179,5
$1 \cdot 10^{-8}$	192,7	$1 \cdot 10^{-5}$	160,8
$3 \cdot 10^{-8}$	192,5	$1 \cdot 10^{-4}$	105,8
$1 \cdot 10^{-7}$	192,3	$1 \cdot 10^{-3}$	45,7
$3 \cdot 10^{-7}$	191,3	$1 \cdot 10^{-2}$	-13,2

0,3024 g zubní pasty bylo rozmícháno ve vodě s přídavkem citrátového pufru, následně byla suspenze kvantitativně převedena do

50mL odměrné baňky a doplněna po rysku. Následně byl změřen elektrodový potenciál fluoridové elektrody: 68,0 mV. Určete obsah fluoridu v zubní pastě. Výsledek uvádějte jako hmotnostní promile F^- .

Potenciál elektrody je lineárně závislý na logaritmu koncentrace fluoridových aniontů.¹⁸ Pokud tedy budeme uvažovat, že potenciál je lineární funkcí záporně vzatého dekadického logaritmu koncentrace $E = k \cdot pc + q$, můžeme ze dvou bodů určit rovnici této funkce a následně dopočítat hodnotu koncentrace pro měřený potenciál.

Naměřený potenciál leží mezi potenciály pro koncentrace standardních roztoků 0,001 a 0,0001 mol/dm³. Pokud tedy chceme hledat rovnici závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace, je vhodné použít tyto dvě hodnoty. Směrnice poté vychází

$$k = \frac{\Delta E}{\Delta pc} = \frac{105,8 - 45,7}{4 - 3} = 60,1$$

Úsek je pak

$$q = 45,7 - 60,1 \cdot 3 = -134,6$$

Pomocí získané závislosti $E = 60,1 \cdot pc - 134,6$ spočítáme koncentraci fluoru ve vzorku:

$$c_F = 10^{-\frac{68+134,6}{60,1}} = 4,2555 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Pokud pak chceme znát hmotnost fluoru ve vzorku, pak už pouze stačí vynásobit koncentraci objemem, v němž jsme vzorek rozředili, a molární hmotností fluoru.

$$m_F = c_F \cdot M_F \cdot V = 4,2555 \cdot 10^{-4} \cdot 0,050 \cdot 19 = 4,043 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Hmotnostní promile pak zjistíme dělením hmotnosti fluoru a celkové hmotnosti vzorku.¹⁹

$$w = \frac{m_F}{m_{vz}} = \frac{4,043 \cdot 10^{-4}}{0,3024} = 1,34 \text{ ‰}$$

Poznámka autora: Hodnoty potenciálu pro koncentrace menší než $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ již nejsou lineárně závislé na koncentraci, zde se elektroda dostává pod svou mez detekce.

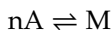
¹⁸To lze odvodit také např. z Nernstovy rovnice: $E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}$

¹⁹Obsah fluoru v zubní pastě se častěji udává v jednotkách ppm (parts per milion). To je v podstatě to stejné jako procenta a promile, akorát ppm dělí celek na milion dílů. Výsledek tohoto příkladu v ppm by tedy byl 1340 ppm.

Úloha č. 7.6 (MB)

Molekuly s jedním polárním koncem a dlouhým nepolárním řetězcem jsou dobře známy svou schopností tvořit micely. Tento jev byl studován u dipalmitoylfosfocholinu (DPPC). U roztoku DPPC o koncentraci $20 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byla při 25°C změřena (a dopočítána) změna Gibbsovy reakční energie spojená s tvorbou micel. Tato se dá vyjádřit jako 867 kJ/mol micel. Dále bylo změřeno, že na konci experimentu bylo v roztoku $1000\times$ více samotných molekul DPPC nežli micel. Vypočítejte, kolik molekul DPPC tvořilo 1 micelu za předpokladu, že všechny micely byly stejné.

Rovnici vzniku micely (označme M) z n molekul DPPC (označme A) můžeme napsat:



Takovéto rovnici můžeme přiřadit rovnovážnou konstantu K :

$$K = \frac{[M]}{[A]^n}$$

Zároveň se rovnovážná konstanta dá vyjádřit z reakční Gibbsovy energie známým vztahem.

$$\Delta_r G = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G}{RT}$$

Ze zadání známe poměr mezi molekulami a micelami, zároveň můžeme použít bilanci celkového množství DPPC.

$$\frac{[A]}{[M]} = 1000$$

$$c = 20 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = [A] + n[M]$$

Nyní máme 3 rovnice pro 3 neznámé $[A]$, n , $[M]$. Hodnotu rovnovážné konstanty můžeme považovat za známou, neboť se přímo dá vypočítat z Gibbsovy reakční energie. Bohužel její hodnota je tak malá, že většina kalkulaček ukáže hodnotu 0, budeme tedy muset pracovat s $\ln K$.

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G}{RT} = \frac{867000}{8,314 \cdot 298,15} = -349,76$$

Vyjádříme $[A] = 1000[M]$ a dosadíme do zbývajících 2 rovnic.

$$K = \frac{[M]}{(1000[M])^n}$$

$$c = 1000[M] + n[M]$$

Z druhé rovnice vyjádříme $[M]$, první rovnici zlogaritmujeme a dosadíme do ní.

$$[M] = \frac{c}{1000 + n}$$

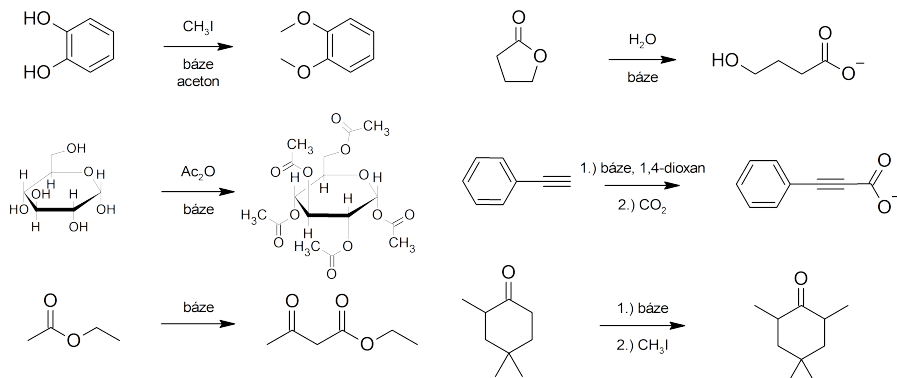
$$\ln K = \ln[M] - n \ln(1000[M])$$

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln\left(\frac{c}{1000 + n}\right) - n \ln\left(\frac{1000c}{1000 + n}\right) \\ -349,76 &= \ln\left(\frac{20}{1000 + n}\right) - n \ln\left(\frac{20000}{1000 + n}\right) \end{aligned}$$

Nyní máme rovnici pro neznámou n , která se nedá explicitně vyjádřit. Musíme ji tedy vyřešit na kalkulačce nebo nějakou numerickou metodou. Pro takto zadané parametry vychází $n = 120$. Jedna micela DPPC je tedy tvořena přibližně 120 molekulami.

Úloha č. 8.1 (JL)

Na úvod osmé série si dovolujeme malou nechemickou vložku. Buridanův paradox hovoří o oslu, který přemýšleje, kterou kupku sena má pozřít, aby nezemřel hladem, nakonec hladem zemře. Tento paradox poprvé nastínil Aristoteles ve svém spisu *De Caelo*, kde figuroval v roli osla hladový a žíznící člověk. Do této role se můžete při řešení následující úlohy vžít – předkládáme vám šest možností, avšak (a to vás může potěšit) našťěstí nejsou zcela stejné. V organické chemii se můžeme setkat se širokou škálou bází. Přiřaďte každé reakci z následujících bází tu optimální. Každá báze smí být použita právě jednou.



- potaš
- hydroxid sodný
- pyridin
- hydrid lithný
- ethoxid sodný
- LDA

Ač nám může na první pohled přijít, že jsou některé báze zaměnitelné, brzy zjistíme, že je každá z dobrých důvodů použitelná jen v jedné z nabízených reakcí. Začneme-li methylací derivátu cyklohexanonu, vidíme, že probíhá ve stericky méně bráněné poloze. Abychom potlačili vznik izomeru vznikajícího methylací ve stericky bráněné poloze, musíme použít stéricky objemnou bázi. Jediná taková v nabídce je LDA.

Při syntéze 3-fenylpropynové kyseliny (respektive její soli) začínáme deprotonací fenylacetyleny. Jakožto terminální alkyne má vysoké pK_A a k deprotonaci tudíž potřebujeme silnou bázi. S výhodou využijeme hydridu lithného, který je dostatečně silný a tvoří solváty s ethery, což usnadňuje reakci.

Claisenova kondenzace je běžně prováděna alkoxidem sodným, kde uhlovodíkový řetězec odpovídá uhlovodíkovému řetězci daného esteru. Jinak totiž probíhá současně do určité míry i transesterifikace.

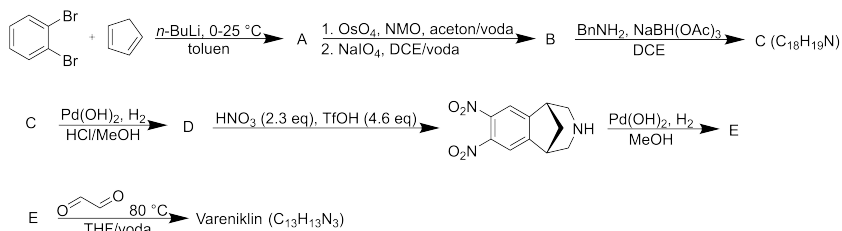
Methylace fenolů se běžně provádí reakcí s methyljodidem. Báze se do reakce přidává proto, aby zachytávala vznikající jodovodík a zabránila tak zpětné reakci. Jelikož je jodovodík značně kyselý, stačí použít slabou bázi, obvykle uhličitán draselný (potaš).

Bazická hydrolyza esterů se provádí výhradně roztoky hydroxidů, jelikož jde o nejsilnější rozumnou bázi, která je ve vodě stálá (silnější báze primárně podlehnou hydrolyze). Potaš není použitelná, protože není dostatečně bazická a reakce by neprobíhala rozumně rychle.

Acetylace sacharidů se provádí především acetanhydridem v přítomnosti báze, která váže vznikající kyselinu octovou. Dříve se používal octan sodný, dnes se používají pyridin a triethylamin.

Úloha č. 8.2 (LP)

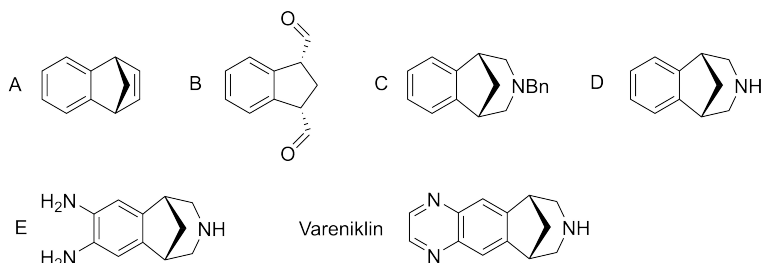
Češi jsou jedním z nejvášnivějších kuřáckých národů na světě (za kuřáky se považuje 22–25 % Čechů). V posledních letech se ale procento kuřáků ve společnosti pomalu daří snižovat. Svůj podíl na tom má i zavádění nových přípravků na odvykání kouření. Jedním z těchto přípravků je i Vareniklin. Toto první léčivo bez obsahu nikotinu působící na nikotin-acetylcholinové receptory $\alpha 4\beta 2$ vyvolalo po zavedení na trh v roce 2006 kontroverze kvůli údajné zvýšené frekvenci sebevražd uživatelů. Toto tvrzení bylo v roce 2012 vyvráceno rozsáhlým přezkoumáním klinických dat. Vareniklin je zajímavý nejen biologickými účinky nebo kontroverzemi, ale i strukturně. Pojďme se tedy podívat na to, jak je tato sloučenina syntetizována. Doplňte vzorce látek A–E a Vareniklinu. Náповěda: Z 1,2-dibrombenzenu je vygenerován benzyn, který je okamžitě zachycen pentadienem a vzniká meziprodukt A. Proces použitý na převedení sloučeniny A na B je analogický ozonolýze. Látka C i Vareniklin obsahují 4 cykly. DCE je 1,2-dichlorethan, NMO je *N*-methylmorfolin-*N*-oxid (oxidační činidlo), TfOH je kyselina trifluormethansulfonová.



V prvním kroku dojde k vygenerování benzynu halogen-lithiovou výměnou následovanou α -eliminací (alternativními postupy, jak generovat intermediáty ben-

zynového typu, jsou například reakce 2-jodofenoltriflátů s organolithnými činidly, reakce 2-halosilylaromátů s fluoridy nebo rozklad 2-diazoniových solí benzoových kyselin). Vzniklý benzyn pak reaguje s cyklopentadienem v Diels-Alderově reakci za vzniku tricyklické sloučeniny A. Touto reakcí je také ustanovena Z poloha substituentů v benzylové poloze (metylenový můstek musí být nutně na jedné straně molekuly), která je zachována po celou dobu syntézy a promítně se i do finálního produktu.

Jak už bylo řečeno, druhý sled reakcí je analogií k ozonolýze. Cenou za vyhnutí se průmyslově obtížně aplikovatelné ozonolýze je ovšem používání (byť jen katalytických množství) toxických sloučenin osmia v první z tandemu reakcí, v níž vzniká vicinální diol. Ten je poté rozštěpen jodistanem na Z-dialdehyd B, který je posléze reduktivně aminován za vzniku terciálního aminu C. Hydrogenolýza meziprojektu C poskytne sekundární amin D, který je následně nitrován. Vzniklý dinitroderivát je poté hydrogenován za vzniku diaminu E. Diamin E poté zkondenzuje s glyoxalem za vzniku vareniklinu.



Úloha č. 8.3 (AT)

Erich Hückel (1896 – 1980) přispěl k moderní chemii zejména studiem termodynamiky elektrolytů v roztocích (Debyeova-Hückelova teorie) a vývojem kvantověmechanického popisu nenasycených molekul (molekulové orbitály, Hückelovo pravidlo). Méně známá je jeho básnická tvorba, komentující jeho současníky a jejich objevy.

Jedno dochované čtyřverší ze 20. let, kdy byl Hückel asistentem u Petera Debye v Curychu, zní takto:

Gar Manches rechnet Erwin schon

Mit seiner Wellenfunktion.

Nur wissen möcht' man gerne wohl

Was man sich dabei vorstell'n soll.

ve volném překladu Felixe Blocha pak:

Erwin with his psi can do

Calculations quite a few.

But one thing has not been seen:

*Just what does psi really mean?*²⁰

Jistě jste poznali, že jde o E. Schrödingera a v té době nový koncept vlnové funkce. Odpovědí na otázku, jaký je její fyzikální význam, bylo rozpracováno několik. Přidržíme se pravděpodobnostní interpretace, kterou vyvinul Max Born: $\psi_{(x)}\psi_{(x)}^* dx$ je pravděpodobnost nalezení popisované částice v intervalu mezi x a $x + dx$, kde x je kartézská souřadnice v prostoru. Vaším úkolem je vyjádřit v jednotkách SI fyzikální rozměr trojrozměrné reálné vlnové funkce $\psi_{(x,y,z)}$.

Pravděpodobnost nalezení částice popsané vlnovou funkcí $\psi_{(x,y,z)}$ v celém trojrozměrném prostoru je rovna 1.²¹ Objemová hustota pravděpodobnosti má rozměr m^{-3} , a jelikož je vyjádřena druhou mocninou vlnové funkce, má samotná $\psi_{(x,y,z)}$ rozměr $m^{-3/2}$.

Úloha č. 8.4 (JH, MB)

Mladší kategorie se setkala s neznámou oranžovou sloučeninou již při svých prvních krocích v letošním ročníku. Do osmé série přikládáme vskutku těžkotonážní úlohu, která je barevností odlišná jen málo. Výchozí látkou pro přípravu žlutého pigmentu je substance **X**. Tato látka reaguje s molekulárním dusíkem za vzniku uhlíku a látky **A**. Tato reakce hrála klíčovou roli v procesu získávání amoniaku před objevem Haberovy syntézy amoniaku. Látka **A** je dále částečně hydrolyzována na dva produkty: hydroxid vápenatý a látku **B**, která reakcí s dusičnanem olovnatým poskytuje mimo jiné požadovaný žlutý pigment. Napište vyčíslenou rovnici popisující poslední krok přípravy.

Reakce látky **X** s molekulárním dusíkem je reakce karbidu vápenatého, vzniká kyanamid vápenatý $CaCN_2$. Částečná hydrolýza poskytuje kromě hydroxidu vápenatého ještě hydrogenkyanamid vápenatý $Ca(HCN_2)_2$. Požadovanou reakci

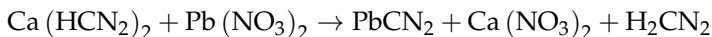
²⁰Heisenberg and the early days of quantum mechanics Bloch, F. Physics Today 29, 12, 23 (1976); DOI: 10.1063/1.3024633

²¹Platí tedy:

$$\iiint_V (\psi_{(x,y,z)} \psi_{(x,y,z)}^*) dx dy dz = 1$$

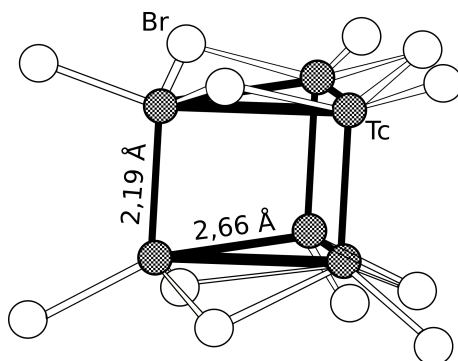
Pravá strana rovnice je bezrozměrná, samotný integrál $dx dy dz$ má rozměr m^3 .

látky **B** - $\text{Ca}(\text{HCN}_2)_2$ s dusičnanem olovnatým je možno zapsat:



Úloha č. 8.5 (AT)

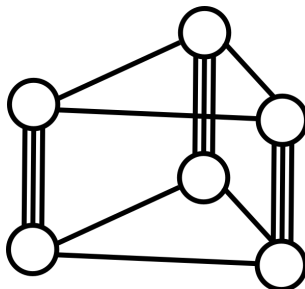
Redukcí hexachloridotechneciitanu $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{TcCl}_6]$ plynným vodíkem v koncentrované kyselině bromovodíkové lze připravit sůl $(\text{Et}_4\text{N})_2[\{\text{Tc}_6(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6\}\text{Br}_2]$, která obsahuje elektroneutrální cluster $[\text{Tc}_6(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6]$. Rentgenostrukturní analýzou byla zjištěna trigonálně-prizmatická struktura s výrazně odlišnými délkami vazeb Tc–Tc.



Navrhněte na základě počtu elektronů, které mají atomy Tc k dispozici, celočíselné řády vazeb Tc–Tc v této molekule. Předpokládejte, že vazby Tc–Tc mají charakter dvouelektronových bivalentních vazeb, elektrony do vazeb Tc–Br pocházejí výhradně od ligandů a na atomech Tc nejsou volné elektronové páry.

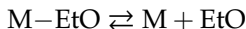
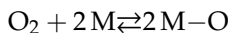
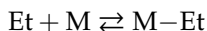
Technecium je ve stejné skupině jako mangan, cluster Tc_6^{12+} proto obsahuje $6 \cdot 7 - 12 = 30$ elektronů. Každý fragment Tc tedy vytváří pět vazeb k sousedním Tc-fragmentům. Jelikož jsou délky všech vazeb Tc–Tc v podstavách hranolu (trojúhelníkových plochách) identické (2,66 Å), uvažujeme pro tyto vazby stejný řád. Vazby mezi podstavami jsou výrazně kratší a očekáváme u nich vyšší řád vazby. Výsledkem této úvahy je přiřazení trojných vazeb třem vazbám mezi rovinami a jednoduchých šesti vazbám v podstavách. Z každého fragmentu Tc tak vychází

pět vazeb typu kov-kov.²²



Úloha č. 8.6 (MB)

Katalytická oxidace ethyleny na ethylenoxid probíhá na povrchu palladiového katalyzátoru následujícím mechanismem: (M značí volné katalytické místo na povrchu katalyzátoru, M-X značí katalytické místo obsazené molekulou X).



kde rovnicím (1) a (2) náleží rovnovážné konstanty adsorpce. Rovnici (4) náleží rovnovážná konstanta desorpce. Reakce (3) probíhající na povrchu katalyzátoru není rovnovážná a přísluší jí rychlostní konstanta.

²²Úloha převzata z Gade, L. H., Koordinationschemie. Wiley-VCH: Weinheim, 1998. ISBN 978-3-527-29503-6 DOI: 10.1002/9783527663927

Primární literatura: Spitzin, V. I., Kryutchkov, S. V., Grigoriev, M. S. and Kuzina, A. F. (1988), Polynuclear clusters of technetium. I. Synthesis, crystal and molecular structure of bromide octanuclear prismatic and hexanuclear octahedral clusters of technetium. Z. anorg. allg. Chem., 563: 136-152. DOI:10.1002/zaac.19885630118

Symmetric vs. asymmetric linear M-X-M linkages in molecules, polymers, and extended networks Ralph A. Wheeler, Myung Hwan. Whangbo, Timothy. Hughbanks, Roald. Hoffmann, Jeremy K. Burdett, and Thomas A. Albricht J. Am. Chem. Soc., 1986, 108 (9), 2222-2236 DOI: 10.1021/ja00269a018

Předpokládejte, že desorpce probíhá okamžitě a volný ethylenoxid okamžitě opouští okolí katalyzátoru. Napište vztah pro reakční rychlost (rychlost tvorby ethylenoxidu) v závislosti na koncentracích volných reaktantů, rychlostní konstantě povrchové reakce a rovnovážných konstantách. Poznámka: Obdobou rovnovážných koncentrací jsou pro povrchově navázané molekuly jejich relativní zastoupení mezi všemi katalytickými místy.

Nejdříve napíšeme vztah pro reakční rychlost. Jelikož rychlost desorpce je okamžitá, rychlost vzniku ethylenoxidu bude stejná jako rychlost vzniku povrchově vázaného ethylenoxidu,

$$r = k_3 \theta_{Et} \theta_O$$

kde θ_i značí relativní zastoupení míst obsazených látkou i . Dále vyjádříme obě konstanty adsorpce.

$$K_1 = \frac{\theta_{Et}}{\theta_{nic} [Et]}$$

$$K_2 = \frac{\theta_O^2}{\theta_{nic}^2 [O_2]}$$

Nyní dosadíme do vztahu pro rychlost za θ_{Et} a θ_O

$$r = k_3 \theta_{nic} K_1 [Et] \theta_{nic} \sqrt{[O_2] K_2} = k_3 K_1 [Et] \theta_{nic}^2 \sqrt{[O_2] K_2}$$

Dále platí, že součet relativních zastoupení všech obsazených i prázdných míst je roven 1. Místa obsazená ethylenoxidem neuvažujeme, neboť je zadáno, že desorpce je okamžitá.

$$\theta_{nic} + \theta_{Et} + \theta_O = 1$$

Dosadíme opět za θ_{Et} a θ_O :

$$\theta_{nic} + \theta_{nic} K_1 [Et] + \theta_{nic} \sqrt{[O_2] K_2} = 1$$

$$\theta_{nic} \left(1 + K_1 [Et] + \sqrt{[O_2] K_2} \right) = 1$$

$$\theta_{nic} = \frac{1}{1 + K_1 [Et] + \sqrt{[O_2] K_2}}$$

Nyní můžeme dosadit do rovnice pro rychlost reakce.

$$r = k_3 \theta_{nic} K_1 [Et] \theta_{nic} \sqrt{[O_2] K_2} = \frac{k_3 K_1 [Et] \sqrt{[O_2] K_2}}{\left(1 + K_1 [Et] + \sqrt{[O_2] K_2} \right)^2}$$

Rychlost reakce se dá vyjádřit v závislostech na koncentracích²³ reaktantů, rychlosti povrchové reakce a konstantách adsorpce jako

$$r = \frac{k_3 K_1 [\text{Et}] \sqrt{[\text{O}_2] K_2}}{\left(1 + K_1 [\text{Et}] + \sqrt{[\text{O}_2] K_2}\right)^2}$$

²³Správnější než koncentrace by bylo uvažovat parciální tlaky reagujících látek, protože ethylen i kyslík jsou při této reakci v plynném skupenství.

Úlohy vytvořili, sepsali a recenzovali:

Adam Tywoniak (AT)
 Alena Budinská (AB)
 Jakub Petrůs (JP)
 Jan Hrubeš (JH)
 Jiří Ledvinka (JL)
 Ladislav Prener (LP)
 Martin Balouch (MB)
 Stanislav Chvíla (SCh)
 Juraj Malinčík (JM)
 Pavlína Muchová (PM)
 Simona Kožnarová (SK)
 Soňa Ondrušová (SO)
 Tereza Dobrovolná (TD)
 Veronika Holubová (VH)

Jan Bartáček
 Jan Bartoň
 Karel Berka
 Jaroslav Cerman
 Matúš Drexler
 Vladimír Finger
 Anna Freislebenová
 Jan Hrabovský
 Lukáš Marek
 Jan Němec
 Vladimír Němec
 Adam Přáda
 Alexandr Zaykov

Na přání většiny autorů a recenzentů nejsou uvedeny jejich akademické tituly. Zkratky v závorkách označují v textu autory jednotlivých úloh.

Poděkování

Čtvrtý ročník soutěže Chemiklání pořádala Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice a zapsaný spolek Alumni scientie bohemicae. Spoluvyhlašovatelem soutěže je Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy. Úlohy jsou přístupné pod licencí Creative Commons Uveďte původ-Neužívejte dílo komerčně-Zachovejte licenci 3.0 Česká republika (CC BY-NC-SA 3.0 CZ)

