

Autorská řešení 7. ročníku



chemiklání

18. 2. 2022

Úloha 1.1 (Jakub Štěpánek)

Kolik gramů skalice modré (pentahydrátu síranu měďnatého) je třeba rozpustit ve 250 ml vody pro vznik 10% (hmotnostně) roztoku síranu měďnatého?

Řešení:

Chceme připravit 10% roztok síranu měďnatého ($M_{\text{CuSO}_4} = 159,6 \text{ g mol}^{-1}$), ale do vody přidáváme jeho pentahydrát, část přidané hmotnosti tedy zabírá krystalová voda ($M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} = 249,7 \text{ g mol}^{-1}$). Původní množství vody – 250 ml, což je přibližně $m_{\text{H}_2\text{O},0} = 250 \text{ g}$ – tedy není veškerá voda, kterou bude výsledný roztok obsahovat. Do hmotnostního zlomku musíme zahrnout i krystalovou vodu:

$$w_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_2\text{O},0}} = 0,1.$$

Jelikož je ale látkové množství hydrátu i bezvodého síranu stejné, platí

$$n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} = n_{\text{CuSO}_4} \implies m_{\text{CuSO}_4} = m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}}.$$

Dáme-li obě rovnice dohromady, získáme

$$\begin{aligned} w_{\text{CuSO}_4} &= \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}}}{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_2\text{O},0}} \\ m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} &= \frac{w_{\text{CuSO}_4} m_{\text{H}_2\text{O},0}}{\frac{M_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}} - w} = \frac{0,1 \times 250}{\frac{159,6}{249,7} - 0,1} \doteq 46,37 \text{ g}. \end{aligned}$$

Úloha 1.2 (Milada Peřinová)

Jedním z nejpoužívanějších doplňků pro posílení imunity je vitamín C. Nejčastěji je užíván ve formě tablet či želatinových tobolek – v našem příkladu se podíváme na šumivou tabletu Celaskonu pro přípravu nápoje. Tableta obsahuje: kyselinu askorbovou, kyselinu citronovou, sorbitol, hydrogenuhličitan sodný, laktosu, pomerančové aroma, makrogol 6000, draselnou sůl acesulfamu a červeně alluru AC. Jaký plyn vzniká po vhození tablety do vody při přípravě nápoje a pomáhá jejímu rozpadu?

Řešení:

Při vhození šumivé tablety do vody se uvolňuje oxid uhličitý CO_2 vznikající acidobazickou reakcí kyselin (citronové a askorbové) a zásady (hydrogenuhličitanu sodného).

Úloha 1.3 (Richard Veselý)

V chemii je mnoho způsobů reprezentace molekul a je velmi užitečné se v nich rychle orientovat, včetně těch méně přehledných. Abyste se v tomto procvičili, připravili jsme si pro vás následující pexeso: Vaším úkolem je uspořádat obrázky 1-10 do dvojic tak, aby obrázky v jedné dvojici reprezentovaly stejnou molekulu.

1 	2 	3 	4 	5
6 	7 	8 	9 	10

Řešení:

1–9, 2–4, 3–7, 5–8, 6–10. Vzorce 1, 3, 4, 5, 7 jsou zakresleny tak, že každý zlom čáry představuje atom uhlíku s počtem atomů vodíku odpovídajícím čtyřvaznosti. Na obrázku 2 kružnice písmena reprezentují jádra atomů daných prvků a červené tečky reprezentují elektrony. Na obrázcích 9 a 10 bílé koule reprezentují atomy vodíku, černé koule atomy uhlíku a červená koule atom kyslíku.

Úloha 1.4 (Vojtěch Laitl)

Ion na křižovatce metabolismu

Rozsivky (*Bacillariophyceae*) jsou zajímavou skupinou mořských mikrořas schopných přímé fixace dusíku rozpuštěného v mořské vodě. Tímto procesem vzniká jistý anorganický ion. Zároveň v metabolických drahách rozsivek najdeme, podobně jako u savců, močovinový cyklus, v němž je tento ion odbouráván. Uveďte vzorec tohoto iontu, víte-li, že:

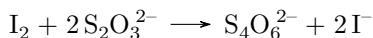
- jde o sloučeninu dusíku a vodíku,
- se chová jako slabá kyselina s $pK_a = 9,25$,
- má tvar pravidelného tetraedru.

Řešení:

Tvar pravidelného tetraedru napovídá čtyři shodné vazebné partnery rozmístěné kolem centrálního atomu. Protože není možné, aby centrálním atomem byl vodík, zvolíme jako centrální atom dusík. Ten nese čtyři atomy vodíku a kladný náboj, což odpovídá ammonému iontu NH_4^+ . Skutečně jde i o slabou kyselinu (konjugovanou ke slabé bázi, NH_3).

Úloha 1.5 (Petr Linhart)

Síra je prvek, který má tendenci k řetězení, což je patrné i ze struktury jedné její alotropické modifikace, cyklooktasíry S_8 . Tato tendence se projevuje i v jejích sloučeninách. Např. oxidací thiosíranového aniontu jodem vzniká tetrathionanový anion:



Jaká jsou průměrná oxidační čísla síry v thiosíranu a v tetrathionanu?

Řešení:

Oxidační číslo kyslíku ve vazbách se sírou je $-II$. Oxidační číslo síry dopočítáme tak, aby se součet rovnal celkovému náboji molekuly. V případě thiosíranu je to $+II$, v případě tetrathionanu $\frac{V}{II}$ ($\frac{5}{2}$).

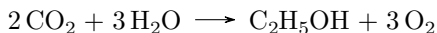
Lze také postupovat úvahou vycházející z podstaty reakce: jod podléhá dvoulektro-
nové redukci, dva thiosíranové anionty proto odezvaly dva elektrony, každý anion
tedy jeden elektron, což odpovídá zvýšení ox.č. o $\frac{1}{2}$ pro každý atom síry. V thiosíra-
nu měla thiosíra původní ox.č. $-II$, centrální síra původní ox.č. $+VI$. Do sumárního
vzorce zapisujeme průměrné ox.č., které je v thiosíranu $\frac{6-2}{2} = +2$, v tetrathionanu
na základě předchozí úvahy pak $2 + \frac{1}{2} = +\frac{5}{2}$.

Úloha 1.6 (Ilija Srpak)

Aby pomohl lidstvu čelit klimatické krizi, rozhodl se Ježíš upravit načasování svého
druhého příchodu. Zamýšlí pohltnout ze vzduchu CO_2 a zreagovat jej s vodou za vzniku
ethanolu (vína) a případných vedlejších produktů.

Zapište rovnici této reakce.

Řešení:



Reakce je opakem spalování ethanolu.

Úloha 2.1 (Richard Veselý)

Antokyany jsou v přírodě hojně zastoupená barviva, jejichž barva závisí na hodno-
tě pH (stupnice, která kvantitativně popisuje kyselost prostředí). Zodpovídají např.
za červenou barvu červeného zelí nebo fialovou barvu některých odrůd brambor.
Různě barevné formy jednoho antokyanu se liší stupněm protonace, tj. různým po-
čtem navázaných/odštěpených vodíkových kationtů. Pokud se podíváme na vzorek
jednoho antokyanu ve velmi kyselém prostředí, má červenou barvu. Postupným při-
líváním hydroxidu můžeme získat mnoho různých barev. V pořadí od červené (silně
kyselé prostředí) do žluté (silně bazické prostředí) dostaneme tyto barvy: červená –
růžová – fialová – modrá – modrozelená – zelená – žlutá. To je zhruba sedm různých
barev. Znamená to, že antokyany mají sedm různých forem, z nichž každá má odliš-
nou barvu? Ne! Antokyany se vyskytují ve třech různých formách: A (silně kyselé
prostředí), B (neutrální prostředí), C (silně bazické prostředí) a vaším úkolem je
určit, jakou barvu má každá z těchto forem. Na výběr máte z následujících barev:
bílá, hnědá, červená, žlutá, oranžová, fialová, lila, zelená, růžová, lososová, pletová,
modrá, okrová, žlutá.

Řešení:

A – červená, B – modrá, C – žlutá. Je třeba si uvědomit, že na začátku je přítomna pouze forma A a roztok má barvu formy A, při přechodu od kyselého do neutrálního prostředí jsou přítomny obě formy zároveň (A i B) a roztok má takovou barvu, která vznikne smícháním barev A a B. V neutrálním roztoku je pak pouze forma B a roztok tedy má barvu formy B. Podobné míchání platí i pro přechod z neutrálního do bazického prostředí. Z toho plyne, že forma ve velmi kyselém prostředí (A) má červenou barvu a forma ve velmi bazickém (C) má žlutou barvu. Tím pádem forma přítomná v neutrálním prostředí (B) musí mít takovou barvu, aby jejím smícháním s červenou nebo se žlutou barvou šlo vytvořit zbytek pozorovaných barev. Taková barva musí být sama jednou z pozorovaných barev. Touto úvahou lze dospět pouze k modré barvě.

Úloha 2.2 (Tatiana Nemirovich)

Energetická hodnota potravin určuje, kolik energie získá organismus při jejich strávení. Při jejím stanovení se nejprve v kalorimetru určí teplo vzniklé spálením vzorku potravin. Získaná hodnota se vynásobí koeficientem 0,85, který odpovídá nedokonalé účinnosti trávení. Energetická hodnota potravin se nejčastěji udává v kilokaloriích nebo kilojoulech. Ve většině států stále přetrvává použití kilokalorií (kcal). Převodní vztah mezi nimi je $1 \text{ kcal} = 4,2 \text{ kJ}$. To znamená, že pokud má například výrobek energetickou hodnotu 100 kcal, má 420 kJ.

Energie však může být získána nejen trávením jídla. Uranová atomová bomba Little Boy, svržená 6. srpna 1945 na japonské město Hirošima, vyvolala výbuch odpovídající ekvivalentu 16 kilotun TNT. Spočítejte, kolik tabulek čokolády byste museli sníst, aby ve vašem těle se uvolnila energie srovnatelná s výbuchem Little Boy nad Hirošimou. Jedna tuna TNT odpovídá (přesně) 4,184 GJ. Ve 100 g čokolády s obsahem kaka 75 % je obsaženo 530 kcal energie.

Řešení:

$$\frac{16 \times 10^3 \times 4,184 \times 10^9}{530 \times 4,2 \times 10^3} = 30 \times 10^6.$$

Museli bychom sníst 30 milionů tabulek čokolády.

Úloha 2.3 (Filip Hůlek)

Jeden z vašich kamarádů se vám před pár dny ozval, že si objednal z eBaye nějaké zázračné tabletky, o kterých si ale o několik dní později přečetl na internetu, že obsahují velké množství rtuti, a požádal vás, abyste se na ně podívali. Vy jste samozřejmě nezaváhali a rozhodli se sami zjistit obsah rtuti.

Vzali jste tedy jednu tabletku o hmotnosti $m = 0,53 \text{ g}$, rozemleli ji a zoxidovali veškerou rtuť na rtuťnaté kationty. Jejich roztok jste následně titrovali roztokem thiokyanatanu draselného (KSCN) o koncentraci $c = 0,021 \text{ mol dm}^{-3}$, se kterým vzniká sraženina thiokyanatanu rtuťnatého ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$). Jako indikátor byly použity železité ionty a červená barva začala přetrvávat po přidání $V = 41,4 \text{ ml}$ roztoku. Limit pro obsah rtuti v tabletách je $0,1 \text{ mg}$ rtuti na kilogram produktu. Kolikrát byl tento limit překročen?

Řešení:

Příběh úlohy vychází ze skutečnosti: takové tablety se opravdu jednu dobu na eBay prodávaly. Vyjdeme-li ze stechiometrie reakce, vidíme, že na vznik jedné molekuly sraženiny ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) jsou třeba dvě molekuly titračního činidla. Látkové množství rtuti v tabletě je proto rovno

$$n_{\text{Hg}} = \frac{1}{2} \times n_{\text{KSCN}} = \frac{1}{2} \times c \times V .$$

Molární hmotnost rtuti je $M_{\text{Hg}} = 200,59 \text{ g mol}^{-1}$, hmotnost rtuti v tabletce je tedy

$$m_{\text{Hg}} = \frac{1}{2} \times c \times V \times M_{\text{Hg}} = 0,5 \times 0,021 \times 41,4 \times 10^{-3} \times 200,89 \doteq 0,0873 \text{ g} = 87,32 \text{ mg} ,$$

což odpovídá $87,32 / 530 \doteq 16,5$ hmotnostním procentům! Limit vyjádřený jako hmotnostní zlomek je

$$\frac{0,1 \text{ mg}}{1 \text{ kg}} = \frac{0,1 \times 10^{-6}}{1} = 1 \times 10^{-7} ,$$

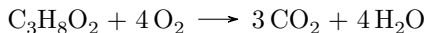
$$\text{byl tedy překročen } \frac{16,5 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-7}} = 1,65 \times 10^6 \text{ krát.}$$

Úloha 2.4 (Sam Holmes)

Kolik molekul kyslíku je třeba na úplnou oxidaci jedné molekuly propan-1,2-diolu?

Řešení:

Z vyčíslené rovnice vyplývá, že je třeba 4 molekul.

**Úloha 2.5 (Petr Linhart)**

„Metoda je rychlá a přesná...“ – návody pro laboratoř fyzikální chemie

Victor Meyer byl německý chemik, jenž vymyslel principiálně jednoduchou a elegantní metodu na měření molární hmotnosti těkavých kapalin. Jeho jméno je notoricky známé všem studentům, kteří absolvovali laboratoř fyzikální chemie a vyráběli (na několikátý pokus i úspěšně) na kahanu skleněné ampulky s hořlavou kapalinou, modlíce se u toho, aby se jim kapalina z ampulky neodvařila, nebo rovnou neshořela.

Pomineme-li náročnější praktické provedení, je metoda v principu opravdu jednoduchá, což je výhodou pro vás. Skleněná ampulka se známým množstvím těkavé kapaliny se spustí do utěsněné pece, kde ampulka praskne a kapalina přejde do plynného stavu. Tato objemová změna způsobí vytlačení stejného objemu vzduchu z prostoru pece. Objem vytlačeného vzduchu měříme za pokojové teploty, tj. při 25 °C. Tlak je v celé soustavě atmosférický. V ampulce je 1,12 g neznámé kapaliny. Po prasknutí jsme zaznamenali vytlačení 595 ml vzduchu. Určete molární hmotnost kapaliny.

Řešení:

Ačkoli neznáme teplotu v peci a tedy ani objem, který zaujala těkavá kapalina, můžeme úlohu vyřešit. Dle zadání bylo totiž vytlačeno množství vzduchu odpovídající stejnému objemu zplynněné těkavé kapaliny. Z definice ideálního plynu odpovídá stejný objem stejnému látkovému množství, objem vytlačeného plynu byl zadán při 25 °C, látkové množství tohoto objemu vzduchu je rovno látkovému množství těkavé kapaliny v ampulce. Aplikujeme tedy stavovou rovnici ideálního plynu,

$$pV = \frac{m}{M_{\text{m}}RT},$$

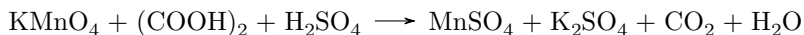
odtud

$$M_{\text{m}} = \frac{mRT}{pV} = \frac{1,12 \times 8,314 \times 298,15}{101\,325 \times 595 \times 10^{-6}} \doteq 46 \text{ g mol}^{-1}.$$

Těkavá kapalina byla ethanol.

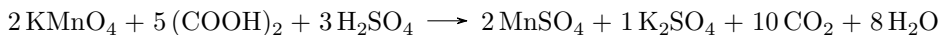
Úloha 2.6 (Martin Balouch)

Biochemika Jardíka zajímalo, jak čistá je voda v potoce za domem, kde bydlí. Dočetl se, že dobrým odhadem množství rozpuštěných organických látek může být tzv. biochemická spotřeba kyslíku. Protože neměl vhodné mikroorganismy ani biosenzor, rozhodl se místo toho stanovit tzv. chemickou spotřebu kyslíku, tedy určit jeho množství potřebné k oxidaci všech oxidovatelných látek ve vzorku, včetně anorganických. Jelikož se chtěl vyhnout práci s roztokem dichromanu, zvolil místo něj manganistan draselný. Aby skutečně přesně zjistil koncentraci odměrného roztoku manganistanu, standardizoval jej titrací roztoku připraveného z navážky bezvodé kyseliny šťavelové. Pro výpočet ovšem musí znát stechiometrii reakce. Vyčíslete rovnici této oxidace pomocí nejmenších celočíselných kladných stechiometrických koeficientů.



Řešení:

Standardním přístupem k řešení vyčíslení rovnice je určení všech oxidujících a redukujících prvků. Oxiduje se pouze uhlík ze stavu +III na stav +IV, redukuje se mangan z +VII na +II. Jelikož jsou ale v oxidované molekule kyseliny šťavelové atomy uhlíku 2, je třeba, aby byl poměr mezi množstvím manganistanu a kyseliny šťavelové 2:5. Pak už jenom snadno dopočítáme další stechiometrické koeficienty.



Úloha 3.1 (Alexandr Zaykov)

Chemička Anička se rozhodla postavit trvajícimu nedostatku aditiva AdBlue po svém, navzdor velkým korporacím. Ví, že komerční název “AdBlue” skrývá prachspřstý vodný roztok močoviny o hmotnostní koncentraci 32,5 % s hustotou 1088 kg m⁻³. Rozhodla se, že bude získávat tento najednou velice drahý roztok biologickou cestou – tedy z moči.

Kolik celých dní by musela extrahovat moč, aby získala dostatek AdBlue pro uskutečnění výletu do nedaleké Prahy a zpátky? Průměrná vzdálenost Prahy od Aniččina domova je 100 km. Průměrné lidské látkové množství vyloučené močoviny močí je 465 mmol/den. Průměrná spotřeba aditiva AdBlue jejího vozu s motorem TDI je 1 litr/1000 km.

Dle Aniččiny rešerše by extrakce močoviny z moči měla mít 20 % účinnost.

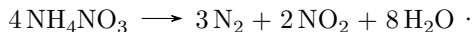
Řešení:

Jde o jednoduché převody jednotek: Na 200km jízdu je potřeba 0,2 litru AdBlue, nebo 217,6 g roztoku. To je 70,72 g čisté močoviny. Člověk za den průměrně vyprodukuje 27,93 g močoviny, Anička je tedy schopna extrakcí získat zhruba 5,59 g za den.

Podělením celkové hmotnosti denním výtěžkem vyjde $70,72 / 5,59 = 12,67$ dne, po zaokrouhlení na celé dny tedy 13 dní.

Úloha 3.2 (Yizhe Lou)

Exploze v Bejrútu 4. srpna 2020 otřásla celým světem a způsobila minimálně 218 úmrtí a 7000 zraněných. V okamžik výbuchu bylo možné zahlédnout hnědočervený hřib. Později se ukázalo, že původcem výbuchu byl náklad 2750 tun dusičnanu amonného. Explozi popisuje rovnice reakce



Vypočítejte objem plynu (v m^3), který vznikl během exploze. Uvažujte, že produkty reakce jsou ideální plyny, reakce proběhla zcela, za tlaku 101 kPa a teploty 700 K.

Řešení:

Nejprve vypočítáme látkové množství dusičnanu amonného:

$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{M_{\text{rNH}_4\text{NO}_3}} = \frac{2,75 \times 10^9 \text{ g}}{80 \text{ g mol}^{-1}} = 3,44 \times 10^7 \text{ mol}$$

Pomocí stechiometrických koeficientů z rovnice vypočítáme látková množství vzniklých plynů, voda bude při dané teplotě také v plynném skupenství:

$$n_{\text{plyny}} = n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \times \frac{3 + 2 + 8}{4} = 1,12 \times 10^8 \text{ mol}$$

Nakonec ze stavové rovnice ideálního plynu vypočteme objem:

$$V = \frac{n_{\text{plyny}} RT}{p} = \frac{1,12 \times 10^8 \text{ mol} \times 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 700 \text{ K}}{101 \text{ kPa}} = 6,45 \times 10^6 \text{ m}^3$$

Úloha 3.3 (Richard Veselý)

Pepíček v praktické části chemické olympiády narazil na úkol, který byl nad jeho teoretické znalosti. Dostal pět neznámých látek A, B, C, D a E, o kterých věděl, že pocházejí z výběru: sacharóza, uhličitan vápenatý, glukóza, chlorid sodný a škrob. Za použití různých činidel měl tyto látky určit. Pepíček se ale nevzdal, a protože byl strašně prase a všiml si, že mezi látkami nejsou žádné jedy, začal látky A-E ochutnávat. Látka A chutnala slane, látka B byla bez chuti a ani se nerozpouštěla, látky C a D chutnaly sladce a látka E se v ústech nerozpouštěla a skřípala mezi zuby. Další nechemickou zkouškou kterou Pepíček zkoušel bylo rozpouštění těchto látek ve vodě. Látky A, C a D se rozpouštěly ve studené vodě, látka B jen v teplé vodě a látka E se nerozpouštěla. Pepíček si pak přeci jen vzpomněl na tzv. Fehlingův test, kterému podrobil látky C a D a zjistil, že látka C je pravděpodobně monosacharid a látka D je pravděpodobně disacharid. Určete látky A - E.

Řešení:

Podle chutí lze rozdělit látky do tří skupin:

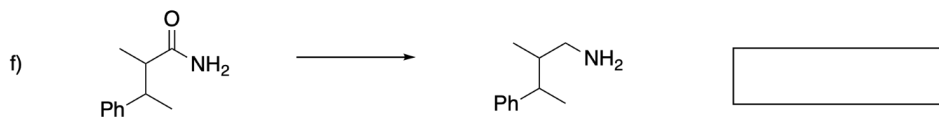
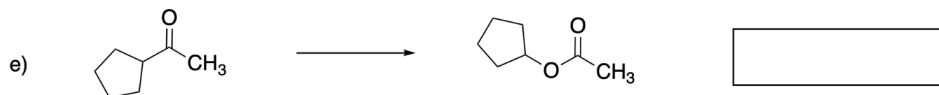
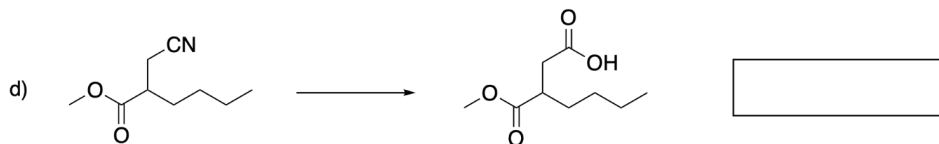
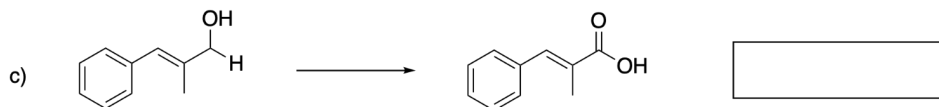
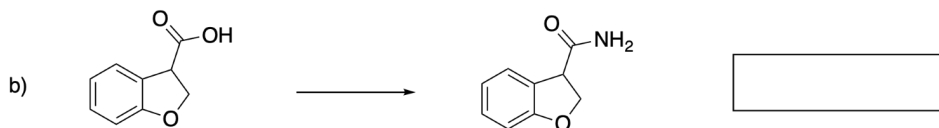
- slané: A – NaCl,
- sladké: C, D – glukóza, sacharóza,
- bez chuti: B, E – škrob, CaCO₃.

Informace o rozpustnosti rozliší mezi B a E škrob od CaCO₃, z nichž škrob je v horké vodě rozpustný a CaCO₃ není. K tomuto rozdělení lze použít i náповědu o skřípání mezi zuby. C a D rozlišíme podle informace o monosacharidu a disacharidu.

Výsledek: A – sůl, B – škrob, C – glukóza, D – sacharóza, E – CaCO₃.

Úloha 3.4 (Alena Budinská)

Uveďte, zda se jedná o oxidaci, redukci, nebo o redoxně neutrální reakci.



Řešení:

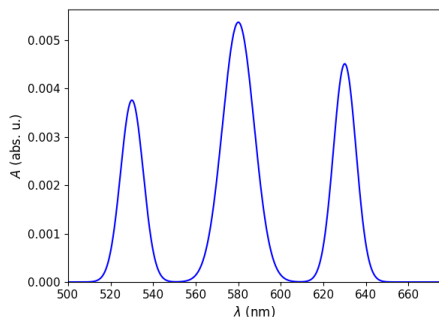
A - redukce, B - neutrální reakce, C - oxidace, D - neutrální reakce, E - oxidace, F - redukce.

Úloha 3.5 (Vojtěch Laitl)

Rozsivky (*Bacillariophyceae*) jsou jednobuněčné mikrořasy schopné vytvářet různobarevné schránky. Představme si, že bychom této vlastnosti chtěli využít, abychom charakterizovali jejich populaci metodami známými z fyzikální chemie. Podle Bouguerova--Lambertova--Beerova zákona je intenzita zbarvení vyjádřená veličinou absorpce dána jako

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda c \ell,$$

kde ϵ_λ je absorpční koeficient při dané vlnové délce, c je koncentrace zkoumané látky a ℓ délka optického prostředí. Uvažujme nádrž, ve které se sešly modré, zelené a červené rozsivky. Ve vzorku odebraném do kyvety o tloušťce $\ell = 1$ dm jsme změřili následující spektrum.



λ (nm)	ϵ_λ (dm ³ buňka ⁻¹ dm ⁻¹)	A_λ
530	$5,00 \times 10^{-4}$	0,05
580	$2,50 \times 10^{-4}$	0,10
630	$1,20 \times 10^{-4}$	0,06

Vypočítejte procentuální zastoupení modrých, zelených a červených rozsivek v nádrži. Předpokládejte, že rozsivka o dané barvě absorbuje pouze v odpovídající oblasti spektra.

Řešení:

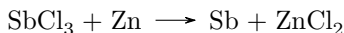
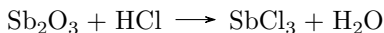
Aplikací Bouguerova–Lambertova–Beerova zákona získáme všechny neznámé koncentrace jako počty jednotlivých rozsivek v jednotkovém objemu:

$$c = \frac{A_\lambda}{\epsilon_\lambda \cdot 1}$$

Modrým rozsivkám odpovídá absorpční maximum u 580 nm (žluté barvy), zeleným pás u 630 nm (červené barvy) a červené rozsivky absorbují u 530 nm zelenou barvu. Postupné vyčíslení vede na koncentrace $c(\text{modrá}) = 400$ buněk dm⁻³, $c(\text{zelená}) = 500$ buněk dm⁻³ a $c(\text{červená}) = 100$ buněk dm⁻³. Dohromady se tak v 1 l nachází 1000 rozsivek. Podíl jednotlivých koncentrací a celkového množství 1000 buněk dm⁻³ vede na zastoupení 40 % modrých, 50 % zelených a 10 % červených rozsivek.

Úloha 3.6 (Adam Jaroš)

Sloučeniny antimonu měly už ve starověkém Egyptě své využití, především v kosmetice, v dnešní době však využíváme i jeho slitin, například s olovem. Na výrobu slitiny potřebujeme antimon v jeho kovové podobě, kterou lze snadno připravit i v laboratoři. Nejprve rozpustíme oxid antimonitý v kyselině chlorovodíkové a ze vzniklého roztoku chloridu antimonitého vyredukujeme antimon pomocí zinkových pilin. Jmenované chemické děje probíhají dle schématu:



Vášim úkolem je vypočítat hmotnost získaného antimonu. Počáteční množství Sb_2O_3 jsou 3 g. Celkový výtěžek reakce je 70 %. Nezapomeňte na stechiometrické poměry.

Řešení:

Teoretickou hmotnost vzniklého antimonu určíme jako součin molární hmotnosti antimonu a dvojnásobku látkového množství vloženého oxidu antimonitého:

$$m_{\text{teor}} = 2 \times n_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \times M_{\text{Sb}} = 2 \times \frac{M_{\text{Sb}}}{M_{\text{Sb}_2\text{O}_3}} \times m_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 2 \times \frac{121,76}{291,5} \times 3 = 2,506 \text{ g}$$

Hmotnost získaného antimonu je omezena 70% výtěžkem:

$$m = \eta \times m_{\text{teor}} = 0,70 \times 2,506 \text{ g} = 1,754 \text{ g}$$

Úloha 4.1 (Richard Veselý)

Dvě nádoby A a B obsahující roztoky měďnatých iontů jsou propojeny měděným drátkem. Nádoba A má objem $1,15 \text{ dm}^3$ a obsahuje roztok měďnatých iontů o koncentraci $0,123 \text{ M}$. Nádoba B má objem $3,55 \text{ dm}^3$ a obsahuje roztok měďnatých iontů o koncentraci $0,042 \text{ M}$. Rozdíl v koncentracích vede k tomu, že na jednom konci se měděný drátek rozpouští, čímž vznikají měďnaté kationty, a zbylé elektrony proudí drátkem do druhé nádoby, kde redukují měďnaté ionty na měď – drátek se zvětšuje. Proud I , který prochází drátkem, závisí na koncentraci c_A měďnatých iontů v nádobě A a koncentraci c_B v nádobě B podle následující rovnice: $I = C \times \ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right)$, kde C je kladná konstanta. Až proud přestane drátkem procházet, zůstanou už koncentrace c_A a c_B neměnné a bude platit rovnice $c_A = c_B \times z$. Určete konstantu z .

Řešení:

Proud přestane procházet tehdy, když se systém dostane do rovnováhy – budou stejné koncentrace v nádobě A a v nádobě B (přepětí je vyloučeno uvedenou rovnicí pro průchod proudy), takže $z = 1$.

Úloha 4.2 (Vláďa Němec)

Při výrobě plastových granulí je potřeba granule dostatečně vychladit, aby se při sušení neslepovaly k sobě a nevytvářely pevné shluky. Chlazení granulí je uskutečněno průchodem granule skrze potrubní systém s chladicí vodou. Jeden z důležitých parametrů počítaných při tomto procesu je doba zdržení granule v potrubním systému. Vypočítejte, jaká je doba zdržení granule v potrubním systému s následujícími parametry:

Vnitřní průměr potrubního systému: 52,5 mm

Délka potrubního systému: 12 m

Průtok chladicí vody s granulemi: $10\,000\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$

Hustota vody: 1000 kg m^{-3}

Hustota granule: 980 kg m^{-3}

Uvažujte, že granule jsou strhávány proudem vody a jejich rychlost je stejná jako rychlost proudění vody.

Řešení:

Jsou-li granule strhávány proudem vody, musíme nejprve vypočítat rychlost jejího proudění v . Voda se pohybuje kolmo na průřezovou plochu potrubí S , pro její objemový tok $\dot{Q}$ platí:

$$\dot{Q} = Sv = \pi \frac{d^2}{4} v \implies v = \frac{4\dot{Q}}{\pi d^2}$$

(jedná se vlastně o výpočet objemu válce). Při výpočtu musíme dát pozor na jednotky, chceme rychlost v metrech za sekundu, proto vše převedeme na základní jednotky SI:

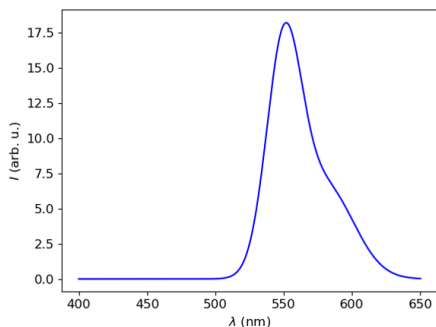
$$\begin{aligned}\dot{Q} &= 10\,000\text{ dm}^3\text{ h}^{-1} = \frac{10000}{1000 \times 3600} = \frac{1}{360}\text{ m}^3\text{ s}^{-1} \\ d &= 52,5\text{ mm} = 0,0525\text{ m}\end{aligned}$$

Po dosazení správných hodnot do rovnice dostaneme $v \doteq 1,283 \text{ m s}^{-1}$. Jelikož je délka potrubního systému $l = 12 \text{ m}$, je doba zdržení

$$\tau = \frac{l}{v} \doteq 9,35 \text{ s.}$$

Úloha 4.3 (Vojtěch Laitl)

Mikrořasy rozsivky (*Bacillariophyceae*) jsou za určitých podmínek schopny metabolizovat organická barviva na bázi rhodaminu a vytvářet tak nanočástice s luminescenčními vlastnostmi. Jejich vznik bývá často sledován spektroskopicky. Při přípravě nanočástic jednou rozsivkou jsme po skončení reakce a vylití obsahu rozsivky do bioreaktoru o objemu 1 L získali následující luminescenční spektrum.



Plocha pod křivkou grafu je úměrná koncentraci nanočástic v mol dm^{-3} , konkrétně platí

$$I = 3,4 \times 10^5 \times c.$$

Plocha pod spektrem pořízeným při experimentu s jednou rozsivkou měla velikost $I = 850$. Odhadněte, kolik celých rozsivek je třeba, abychom v bioreaktoru o objemu 1 L získali 0,05 molu nanočástic. Předpokládejte, že příprava probíhá za stejných podmínek a rozsivky se navzájem neovlivňují.

Řešení:

Integrální intenzitu (plochu pod křivkou ve spektru) získanou při experimentu s jednou rozsivkou lze převést na koncentraci, respektive látkové množství nanočástic v objemu 1 L:

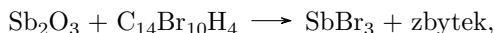
$$n_1 = 1 \times \frac{850}{3,4 \times 10^5} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pokud se jednotlivé rozsvíčky navzájem neovlivňují, je jejich počet nutný pro přípravu $n = 0,05$ mol nanočástic dán prostým podílem

$$N = \frac{n}{n_1} = \frac{0,050}{0,0025} = 20 \text{ rozsvíček.}$$

Úloha 4.4 (Vláda Němec)

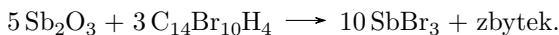
V polymerním průmyslu se používá velké spektrum tzv. zhášedel pro potlačení hoření plastových výrobků (především kabelových svazků v autech, letadlech atd.) Tato úloha se bude zabývat jedním primárním a jedním sekundárním zhášedlem. Jako primární zhášedla jsou často používány polybromované aromatické sloučeniny. Pro účinnější uvolnění radikálů bromu z bromovaného zhášedla je používán oxid antimonitý jako synergista. Jeho účinek může být zapsán následující chemickou reakcí:



kde „zbytek“ v reakci již brom neobsahuje. Bromid antimonitý snadněji uvolňuje radikály bromu, které potlačí vysoce exotermní reakce radikálů s kyslíkem vznikající v prvotních fázích hoření. Vypočítejte, jaké procento (hmotnostní) oxidu antimonitého musí obsahovat formulace, aby došlo ke stechiometrické reakci uvedené výše (není vyčíslená), víte-li, že formulace má obsahovat 20 % (hmotnostních) polybromovaného aromatického zhášedla. $M_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 291,52 \text{ g mol}^{-1}$ $M_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4} = 971,2 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení:

Ačkoli neznáme přesné chemické složení „zbytku“ (pravděpodobně se bude jednat o směs organických sloučenin), reakci je možné vyčíslit. Důležité je, že zbytek již neobsahuje atomy bromu. Správné vyčíslení (zohledňující antimon a brom) je tedy:



Hmotnost zhášedla zde reprezentuje jeho hmotnostní zlomek ve směsi, $w_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4} = 20\%$. Z reakce vidíme, že poměr stechiometrických koeficientů oxidu antimonitého a zhášedla je 5:3. Tedy

$$\frac{n_{\text{Sb}_2\text{O}_3}}{n_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4}} = \frac{5}{3},$$

proto

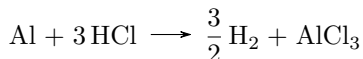
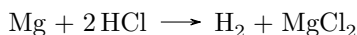
$$m_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = M_{\text{Sb}_2\text{O}_3} n_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = M_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \times \frac{5}{3} \times n_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4} = m_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4} \times \frac{5 \times M_{\text{Sb}_2\text{O}_3}}{3 \times M_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4}}.$$

Stejný vztah platí i pro hmotnostní zlomky (celou rovnici vlastně vydělíme hmotností celé formulace), odkud po dosazení

$$w_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = w_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4} \times \frac{5 \times M_{\text{Sb}_2\text{O}_3}}{3 \times M_{\text{C}_{14}\text{Br}_{10}\text{H}_4}} \doteq 20 \% \times 0,5 = 10 \%.$$

Úloha 4.5 (Yizhe Lou)

V laboratoři byla objevena slitina hliníku a hořčíku. Pro určení jejího složení byl odebrán vzorek o hmotnosti 2,56 g a zcela rozpuštěn ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Byl změřen objem uvolněného vodíku 2,80 L při 0 °C a 1 atm. Určete hmotnostní zlomek hořčíku ve slitině v procentech. (1 mol plynu má při 0 °C a 1 atm objem 22,4 L.)
Užitečné rovnice:



Řešení:

Hmotnostní zlomek je 48,3 %; uznává se výsledek v rozmezí 47 – 49 %.

Při 0 °C a 1 atm se reakcí 1 g hliníku uvolní: $\frac{22,4 \text{ L/mol} \times 1 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} \times 1,5 = 1,244 \text{ L}$.

Z 1 g hořčíku se uvolní: $\frac{22,4 \text{ L/mol} \times 1 \text{ g}}{24 \text{ g/mol} \times 1} = 0,933 \text{ L}$.

Pokud slitina obsahuje x gramů hořčíku, hliník představuje zbývajících $(2,56 - x)$ gramů.

$$1,244(2,56 - x) + 0,933x = 2,80$$

$$x = 1,237 \text{ g}$$

Hmotnostní zlomek je pak

$$\frac{1,237}{2,56} \times 100 \% = 48,3 \%.$$

Úloha 4.6 (Bence Csakany)

Při syntéze fenolu z brombenzenu bylo postupováno následovně:

Brombenzen (1 mmol), $n\text{-Bu}_4\text{NOH} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (544 mg, 3 mmol, použit v přebytku) a voda (0,6 ml) byly během 0,1 hodiny přidány k míchanému roztoku CuI (19,0 mg, 10 % mol.) a 8-hydroxychinaldinu (31,8 mg, 20 % mol., katalytické množství) v DMSO (0,4 ml) a potom byla reakční směs míchána při 120 °C. Průběh reakce byl sledován pomocí TLC (mobilní fáze EtOAc-hexan 1:9). Po dosažení úplné konverze byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu a okyselena 0,5 ml HCl o koncentraci 0,5 M. Vzniklá směs byla extrahována EtOAc (30 ml) a spojené organické vrstvy byly vysušeny nad Na_2SO_4 . Surový produkt po odpaření rozpouštědel byl přečištěn sloupcovou chromatografií (silikagel, EtOAc-hexan), čímž byl získán fenol (0,0894 g). Vypočítejte výtěžek reakce v procentech. Molární hmotnost fenolu je $94,11 \text{ g mol}^{-1}$.

Řešení:

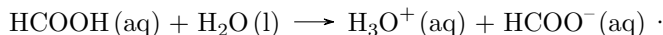
Stechiometrie reakce je 1 : 1 a limitující složka je brombenzen, neboť druhý reaktant je v přebytku. Výtěžek reakce je tedy možné spočítat jako

$$\text{výtěžek} = \frac{n_{\text{fenol}}}{n_{\text{brombenzen}}} = \frac{\frac{m_{\text{fenol}}}{M_{\text{fenol}}}}{n_{\text{brombenzen}}} = \frac{\frac{0,0894}{94,11}}{0,001} \doteq 95 \, \%.$$

Postup následovaný při syntéze není pro výpočet vůbec potřeba.

Úloha 5.1 (Petr Linhart)

Rovnováha je klíčový koncept nejen ve fyzikální chemii. Chemická rovnováha je popsána rovnovážnou konstantou. Na středních školách bývá ale často nesprávně vysvětlována její definice. Ve vzorci na její výpočet totiž jednotlivé členy nejsou koncentrace, ale termodynamické aktivity (představte si je třeba jako „vylepšené koncentrace“). Aktivity rozpuštěných látek sice často aproximujeme číselnou hodnotou rovnovážné koncentrace $a_X \approx [X]$, pro čisté látky (např. rozpouštědla a pevné látky) ale platí $a_X = 1$. Mějme reakci



Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce, víte-li, že roztok kyseliny mravenčí o koncentraci 1 mol dm^{-3} má $\text{pH} = 1,88$. Zanedbejte autoprotolýzu vody (tedy jediným zdrojem H_3O^+ iontů je reakce výše).

Řešení:

$$K = 1,76 \times 10^{-4}$$

Zanedbáme-li autoprotolýzu vody, je jediným zdrojem protonů disociace kyseliny, platí tedy $[H^+] = [A^-]$. Koncentraci H^+ iontů spočítáme ze zadané hodnoty pH: $[H^+] = 10^{-pH} \doteq 0,013 \text{ mol dm}^{-3}$. Zadaná koncentrace kyseliny mravenčí (označme ji c_0) je celková koncentrace, zahrnuje tedy všechny formy kyseliny v roztoku! Ze zadání je dále zřejmé, že aktivita vody (čisté látky) je 1. Po dosazení do definice rovnovážné konstanty

$$K = \frac{a_{H^+} a_{HCOO^-}}{a_{HCOOH} a_{H_2O}} = \frac{[H^+][HCOO^-]}{(c_0 - [HCOO^-]) \times 1} = 1,76 \times 10^{-4}.$$

Úloha 5.2 (Adam Přáda)

Chemik Adam si usmyslel, že známkou punktu je dát si doma veškeré „chemikálie“ do identických chemických nádobek. Bohužel, ve vlhké koupelně přední popisky časem slezly a na těch zadních je jen složení. Pomozte Adamovi přiřadit přední a zadní popisky.

- 1) sprchový gel
 - 2) antiperspirant ve spreji
 - 3) zubní pasta
 - 4) krém na ruce
 - 5) opalovací krém
 - 6) pěna na holení ve spreji
- a) Aqua, Triethanolamine, Palmitic Acid, Stearic Acid, Isobutane, Laureth-23, Sodium Lauryl Sulfate, Propane, Parfum, BHT, Limonene
 - b) Aqua, Sodium Myreth Sulfate, Cocamidopropyl Betaine, Sodium Laureth Sulfate, Glycol Distearate, Decyl Glucoside, Glycerin, Sodium Chloride, Citric Acid, Laureth-4 Tocopherol, Propylene Glycol, Butylene Glycol, Sodium Benzoate, Parfum
 - c) Aqua, Glycerin, Paraffinum Liquidum, Alcohol Denat., Cetyl Alcohol, Glyceryl Stearate, Hydrogenated Coco-Glycerides, Stearyl Alcohol, Cera Microcristallina, Palmitic Acid, Stearic Acid, Tocopheryl Acetate, Sodium carbomer, Myristic Acid, Arachidic Acid, Oleic Acid, Dimethicone, Phenoxyethanol, Methylparaben, Geraniol, Parfum

- d) Aqua, Alcohol Denat., Octocrylene, Glycerin, C12-15 Alkyl Benzoate, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Ethylhexyl Salicylate, Titanium Dioxide (nano), Dicapryl Carbonate, Tocopheryl Acetate, VP/Hexadecene Copolymer, Panthenol, Silica, Parfum, Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer, Ethylhexylglycerine, Sodium Hydroxide, Carbomer, 1,2-hexanediol, Caprylyl Glycol, Xanthan Gum, Disodium EDTA, Dimethicone, Citral, Benzyl Alcohol, Linalool, Citronellol, Tocopherol
- e) Butane, Isobutane, Propane, Cyclomethicone, Aluminium Chlorohydrate, C12-15 Alkyl Benzoate, Isopropyl Palmitoate, Palmitoamidopropyltrimonium Chloride, Octyldodecanol, Propylene Glycol, Distearidimonium Hectorite, Propylene Carbonate, Dimethiconol, Linalool, Limonene, Geraniol, Parfum
- f) Aqua, Hydrated Silica, Sorbitol, Glycerin, Sodium Lauryl Sulfate, Xanthan Gum, Aroma, Titanium Dioxide, PEG-6/PEG-8, Sodium Fluoride, Sodium Saccharin, Carrageenan, Limonene, CI 73360, CI 74160

Řešení:

1b, 2e, 3f, 4c, 5d, 6a

Nejlepší způsob, jak vyřešit tuto úlohu, je se pokusit najít ingredience, které by se mohly nacházet pouze v jednom nebo ve dvou kosmetických přípravcích.

Propan a butan jsou plyny, takže je najdeme jenom ve sprejích. Pěnu na holení od antiperspirantu odlišíme například tím, že antiperspirant obsahuje jako aktivní látku aluminium chlorohydrate (chlorid-hydroxid hlinitý).

Zubní pastu můžeme identifikovat více způsoby. Obsahuje fluorid sodný, který vytvrzuje sklovinu, sacharin, aby lépe chutnala, hydratovanou siliku jako brusný materiál a oxid titaničitý jako bělobu.

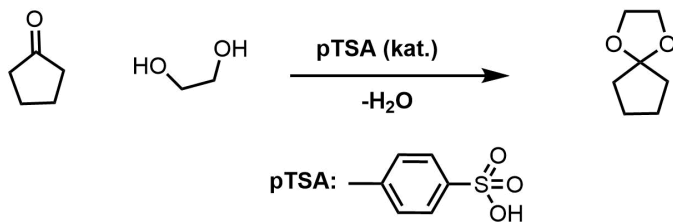
Abychom odlišili sprchový gel od zbylých dvou krémů, hledáme amfifilní molekuly, které jsou aktivní složkou mýdel. Ty většinou mají dlouhý uhlovodíkový ocásek a iontovou hlavičku. Sodium Myreth Sulfate, Cocamidopropyl Betaine a Sodium Laureth Sulfate jsou takovými molekulami.

Nakonec musíme rozlišit krém na ruce od opalovacího krému. Protože jsou to oba krémy, čekáme, že si budou složením velmi podobné. Hlavním rozdílem bude aktivní složka opalovacího krému, která pohlcuje ultrafialové záření. V tomto případě to je oxid titaničitý ve formě nanočástic.

Úloha 5.3 (Ondřej Daněk)

Při chránění karbonylové skupiny tvorbou acetalu kyselé katalyzovanou reakcí s ethylenglykolem (viz schéma) bylo po čtyřech hodinách reakce v Deanově–Starkově aparatuře zachyceno 12,5 ml vody. Reakce byla nasazena ze 100 g cyklopentanonu. Určete stupeň konverze cyklopentanonu (tj. jaká část původního množství cyklopentanonu zreagovala).

(I když reakční směs dole v baňce vře, voda zachycená v Deanově–Starkově aparatuře má pokojovou teplotu, a hustotu lze uvažovat jako 998 kg m^{-3}).



Řešení:

Stupeň konverze vypočítáme z množství vody v Deanově–Starkově aparatuře. látkové množství vody je stejné jako látkové množství zreagovaného cyklopentanonu, a stupeň konverze je potom podíl látkového množství zreagovaného a původního.

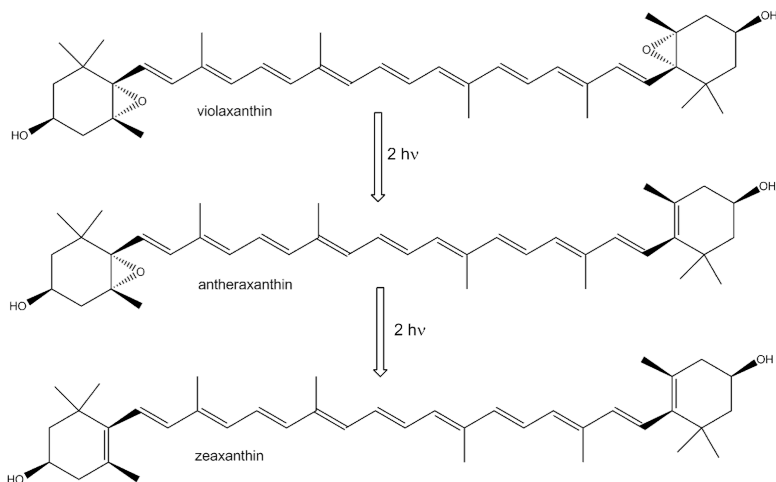
$$\zeta = \frac{n - n_0}{n_0} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_0} = \frac{\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}}{\frac{m_0(\text{cyklopentanon})}{M(\text{cyklopentanon})}} = \frac{\frac{V(\text{H}_2\text{O})\rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}}{\frac{m_0(\text{cyklopentanon})}{M(\text{cyklopentanon})}} = \frac{\frac{12,5 \times 0,998}{18}}{\frac{100}{84,12}} = 0,583$$

Úloha 5.4 (Terezie Císařová)

Barevná změna barvou

V roztocích se nachází mnoho zajímavých isoprenoidních pigmentů, mezi které patří i vyobrazená trojice, která barevně přechází od oranžového violaxanthinu až po žlutý zeaxanthin.

Přeměna violaxanthinu se mimo enzymatické reakce běžné v již zmíněných jednobuněčných organismech dá provést postupným světelným štěpením nejdříve epoxidické a poté i hydroxylové vazby. Vypočtete nejdelší vlnovou délku světelného záření, které stačí na uskutečnění obou kroků přeměny – z oranžové barvy na žlutou. Disociační energie vazby je pro epoxidickou vazbu 2,36 eV, pro hydroxylovou vazbu pak 4,5 eV. Vypočtenou vlnovou délku zařadte barvou do UV-VIS spektra.



Řešení:

Nejdelší vlnová délka odpovídá díky Einsteinově–Planckově vztahu $E = h \frac{c}{\lambda}$ nejnižší energii. Je tedy položen dotaz na nejnižší možnou energii potřebnou k rozštěpení daných typů vazeb. Jelikož hydroxylová vazba má energii vyšší, výpočet dané vlnové délky provedeme právě pro tuto hodnotu energie. Je také nutné převést eV na základní SI jednotku – joule.

$$E[\text{J}] = e \times E[\text{eV}],$$

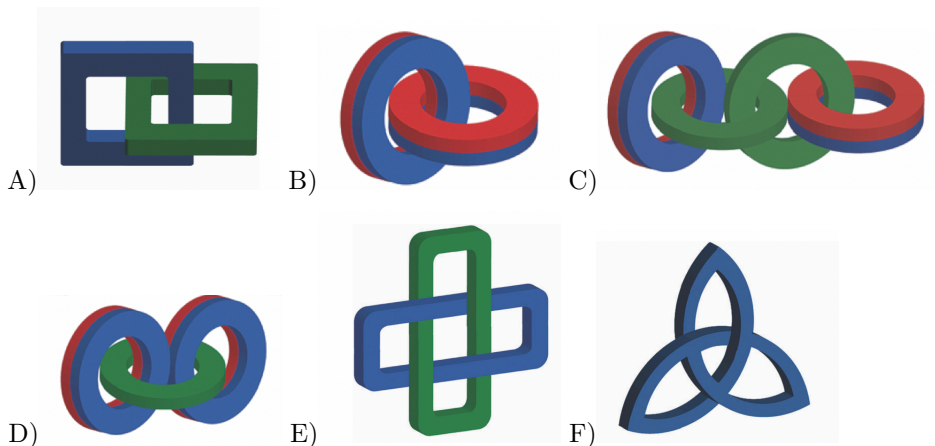
e je elementární náboj. Celkově se tedy vlnová délka λ vypočte

$$\lambda = c \times \frac{h}{E[\text{eV}] \times e} = 3 \times 10^8 \times \frac{6,626 \times 10^{-34}}{4,5 \times 1,602 \times 10^{-19}} \doteq 276 \text{ nm},$$

což odpovídá UV oblasti spektra.

Úloha 5.5 (Sam Holmes)

Katenany jsou molekuly s propletenými cyklickými řetězci, které mohou být chirální. U následujících struktur rozhodněte o tom, zda jsou chirální (může vám pomoci nakreslit si zrcadlové obrazy).



Řešení:

- A) Ne
- B) Ano
- C) Ano
- D) Ne
- E) Ano
- F) Ano

Nakreslení zrcadlových obrazů je jedním ze způsobů řešení této otázky. Dalším řešením může být nalezení rovin zrcadlení v molekulách. Obrázky jsou převzaty z článku: doi 10.1039/C8CS00097B.

Úloha 5.6 (Yizhe Lou)

Radiometrické datování má zásadní význam ve vědách o Zemi, jelikož umožňuje určit absolutní stáří vyvřelých hornin. Jedním z důležitých izotopů pro datování je ^{176}Lu , které se rozpadá na ^{176}Hf s poločasem $3,716 \times 10^{10}$ let, což je dokonce více než stáří Země.

Zatímco stanovování absolutních množství izotopů je velice obtížné, měření jejich poměrů je o dost snazší. Množství přirozeně se vyskytujícího ^{177}Hf je konstantní, proto se obvykle stanovují poměry $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$.

Stáří se pak určuje podle vzorce:

$$\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} = \frac{^{176}\text{Hf}_0}{^{177}\text{Hf}} + \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \times (e^{\lambda t} - 1),$$

kde $^{176}\text{Hf}_0$ je původní množství ^{176}Hf a λ je konstanta, kterou lze určit z poločasu rozpadu vztahem $\ln(c/c_0) = -\lambda t$, kde c_0 je původní zastoupení. Geologové získali několik vzorků z magmatického vniknutí. V prvním vzorku zjistili $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,28630$ a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,42850$; ve druhém vzorku, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,28239$ a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,01470$. Určete stáří magmatického vniknutí.

Řešení:

Stáří vniknutí je $5,04 \times 10^8$ roků. Uznává se výsledek v rozmezí $4,8\text{--}5,2 \times 10^8$.

Úloha se může na první pohled zdát velice obtížná, ale není. Nejprve určíme konstantu λ :

$$\ln\left(\frac{0,5}{1}\right) = -\lambda(3,716 \times 10^{10})$$
$$\lambda = 1,8653 \times 10^{-11} \text{ rok}^{-1}$$

Následně vyjdeme ze vztahu pro určení stáří. Mezi poměry $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ je lineární vztah se směrnici $e^{\lambda t} - 1$ a průsečíkem s osou y u $^{176}\text{Hf}_0/^{177}\text{Hf}$, což představuje hodnotu poměru $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ v době vzniku magmatického vniknutí.

Potom

$$e^{\lambda t} - 1 = \frac{0,28239 - 0,28630}{0,01470 - 0,42850} = 9,4490 \times 10^{-3}$$
$$e^{\lambda t} = 1,009449$$
$$\lambda t = 9,4046 \times 10^{-3}$$

Z hodnoty λ určené výše vyjde

$$t = \frac{9,4046 \times 10^{-3}}{1,8653 \times 10^{-11}} = 5,0419 \times 10^8 \text{ let}$$

Geologové tak určili, že k vniknutí došlo k období kambria. Ve skutečnosti je radiometrické datování o dost složitější. Je třeba nasbírat více dat a přesnější stáří se zjistí lineární regresí.

Úloha 6.1 (Martin Balouch)

Dva nejdůležitější parametry pro biodostupnost léčiva jsou jeho rozpustnost ve vodě a schopnost permeovat biologické membrány. Zatímco koncept rozpustnosti jako maximální koncentrace, kterou daná látka ve vodě může mít a ještě nekrytalizuje, je vám nejspíš znám, představa permeabilitního koeficientu P může být trochu komplikovanější. Lze jej definovat následující rovnicí:

$$j = P\Delta c,$$

kde j je tok látky skrz membránu — množství látky, které projde jednotkovou plochou za jednotkový čas [množství $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] a Δc je rozdíl koncentrací procházející látky mezi donorovou a akceptorovou částí membrány.

Vypočítejte, za jak dlouho projde 1 miligram ibuprofenu žaludeční stěnou, pokud do sebe nasypeme dost ibuprofenu na to, že v žaludku budeme mít nasycený roztok 21 mg/l, který se v případě potřeby bude doplňovat dalším nerozpuštěným ibuprofenem.

Uvažujte, že permeační koeficient pro ibuprofen je $P = 10^{-4,2} \text{ cm s}^{-1}$ a žaludek inženýrsky aproximujte jako kouli o objemu 900 ml plnou kapaliny.

Řešení:

Nejdříve je třeba spočítat povrch žaludko-koule, když známe objem.

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4}V\pi}$$

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \sqrt[3]{\frac{3}{4}V\pi}^2$$

$$S = 2\pi \sqrt[3]{\frac{9V^2}{16\pi^2}} = \sqrt[3]{\frac{64 \times 9(\pi^3 V)^2}{16\pi^2}} = \sqrt[3]{36(\pi V)^2} = 0,045 \text{ m}^2$$

Nyní již stačí dosadit do zadané rovnice, musíme ovšem vědět, co vlastně vyjadřuje tok. Náповědou nám může být jednotka a definice v zadání. Jelikož koncentraci nasyceného roztoku máme zadánu v hmotnostní koncentraci, je výhodné celou rovnici ponechat jako hmotnostní. $j = P\Delta c$

$$\frac{m}{St} = P(c_{\max} - 0)$$

$$t = \frac{m}{PSc_{\max}}$$
$$t = \frac{1 \text{ mg}}{10^{-6,2} \text{ m s}^{-1} \times 0,045 \text{ m}^2 \times 21 \times 10^3 \text{ mg m}^{-3}} = 1677 \text{ s} = 28 \text{ min}$$

Použijeme-li představu, že se léčivo vstřebává permeací v žaludku, vychází čas značně dlouhý. V lidském těle dochází k permeaci zejména ve střevech, která jsou k tomu uzpůsobena svým velkým povrchem.

Úloha 6.2 (Adam Přáda)

Už mnoho inkoustu padlo na diskuse o tom, že svět je navržen pro muže. Jeden z těchto každodenních problémů, kterým jsou ženy vystaveny, je otvírání vakuovacích sklenic. Studie ukázaly, že stereotyp ženy žádající muže o pomoc s otevřením sklenice okurek není neopodstatněný, jelikož maximální moment síly, který je schopen vyvinout muž, je v průměru 6 Nm, zatímco u žen je to asi 4 Nm. Okurky nalezneme většinou ve sklenicích s průměrem uzávěru 85 mm a průměrný moment síly potřebný je jejich otevření je okolo 6 Nm. [1]

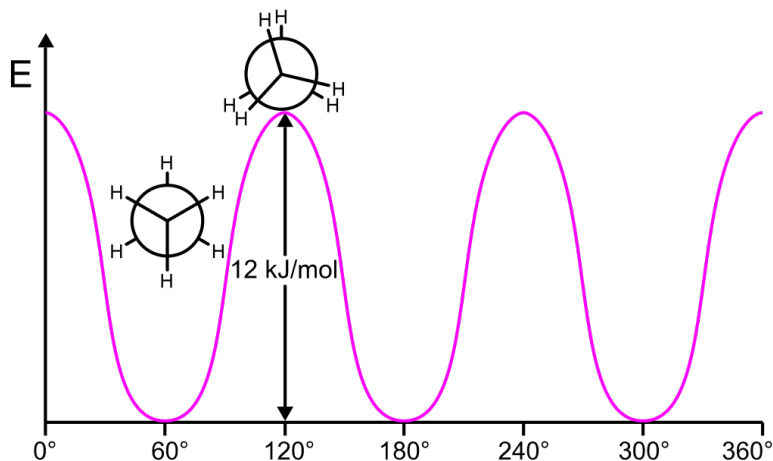
Otázka, kterou jsem si položil, byla, co by se stalo, kdybychom zvětšili molekulu ethanu. Byli by lidé schopni otočit ethanem jako víčkem sklenice od okurek přes jeho rotační bariéru? Vypočtete moment síly potřebný pro protočení molekuly ethanu zvětšeného do velikosti (víčka) sklenice od okurek.

Předpokládejte, že síla potřebná pro protočení molekuly se škáluje přímo úměrně jejímu průměru. Také předpokládejte, že při přetáčení z nezakrytové konformace do zakrytové působíte na vodíky konstantní silou. (Pozor, to je chování odlišné od ideální torzní pružiny.) Na obrázku nalezente ilustraci.

Potřebná data:

Rotační bariéra ethanu je 12 kJ/mol, průměr molekuly ethanu je 204 pm. (t.j. průměr válce opsaného molekule ethanu)

[1] <https://etheses.whiterose.ac.uk/14919/>



Tvar křivky je odlišný od toho který máte předpokládat a je popsáný v úloze.

Řešení:

Nejprve chceme zjistit, jak velká síla je potřeba pro protočení ethanu. Energii lze spočítat jako sílu násobenou uraženou vzdáleností, t.j. $E = FL$. Vzdálenost uražená silou otáčející ethan o úhel θ je $L = R\theta$. Jelikož předpokládáme konstatní sílu a víme, že úhel na vršek bariéry je $\theta = 60^\circ$, můžeme vyjádřit sílu jako $F = E/(R\theta)$. Pak jen sílu naškálujeme lineárně s průměrem molekuly, jak bylo zadáno.

$$E = 12 \text{ kJ/mol} = 1,99265 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$F = \frac{1,99265 \times 10^{-20} \text{ J}}{102 \times 10^{-12} \text{ m} \times 60 \times 2\pi/360} = 1,8655269 \times 10^{-9} \text{ N}$$

$$F_1 = F_2 \frac{D_1}{D_2} = 1,8655269 \times 10^{-9} \text{ N} \times \frac{85 \times 10^{-3}}{204 \times 10^{-12}}$$

$$F_1 = 0,077732111225455 \text{ N}$$

$$M = F_1 R_1 = 0,00330 \text{ Nm}$$

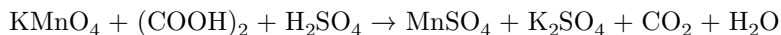
Zjistili jsme, že tímto způsobem zvětšený ethan bychom mohli otočit velice snadno.

Úloha 6.3 (Petr Linhart)

Neznámý kov X má protonové číslo x . Jedná se o kov s velmi zajímavou chemií, jeho dvojmocný kation se v klasické chemické analýze dá dokázat srážením sulfanem v bazickém prostředí NH_3 .

Neznámý prvek Y má protonové číslo y . Za normálních podmínek se vyskytuje v jednom z (v periodické tabulce) minoritních skupenství. Je toxický sám i v podobě svých sloučenin. Jeho sousedi, kteří jsou ve stejné skupině nad ním i pod ním, jsou ale oba biogenní prvky. Jeho soused vlevo je také biogenní, vyskytuje se v některých vzácnějších aminokyselinách. Od jeho souseda vpravo žádnou velkou chemickou aktivitu nečekejte.

Manganometrie je známá metoda klasické chemické analýzy, okyselený analyt při ní titrujeme manganistanem draselným. V kyselém prostředí se manganistan redukuje na manganaté ionty. Vzhledem k reaktivitě manganistanu je ale pro zjištění jeho přesné koncentrace třeba standardizace, která se provádí kyselinou šťavelovou:



Určete neznámé prvky X a Y. Pokud máte s jejich určením problém, vezte, že součet jejich protonových čísel je roven jedné osmdesátině součinu stechiometrických koeficientů vyčísleného manganometrického stanovení uvedeného výše.

Řešení:

Prvek Y je brom, jeho biogenní sousedi jsou chlor a jod, prvek vyskytující se ve vzácných aminokyselinách je selen, prvek s nízkou chemickou reaktivitou je jeden ze vzácných plynů, krypton.

Kov X je ze zadání velice těžké určit, k řešení je třeba vyčíslit rovnici standardizace manganistanu. Koeficienty vyčíslené rovnice jsou (zleva) 2, 5, 3, 2, 1, 10, 8. Jejich součin je 4800, jedna osmdesátina tohoto čísla je $4800/80 = 60$. Protonové číslo bromu je 35, odtud $60 - 35 = 25$ je protonové číslo manganu. Kov X je tedy mangan, jeho sloučeninu vám autor drze dal přímo do zadání jako pomůcku k řešení.

Úloha 6.4 (Richard Veselý)

Chemie občas může být až moc abstraktní, neboť představovat si to, co se děje na molekulární úrovni, může být docela těžké. Proto je dobré hledat analogie všude, kde to jde. To si budete moci vyzkoušet v této úloze. U různých reakčních mechanismů lze hledat analogie v dynamice mezilidských vztahů. Přiřadte mechanismy **1–6** k situacím **I–VI**, u kterých uvažujte, že na počátku Pepíček s Aničkou tvoří pár a Jonatán je single.

Mechanismy:

- 1.** S_N1 , **2.** S_N2 , **3.** $E1$, **4.** $E2$, **5.** Adičně-eliminační mechanismus,
6. Adice

Situace:

- I** Pepíček a Anička spolu chodí a domluví se s Jonatánem, že se k nim přidá do polyamorického vztahu.
II Pepíček se rozejde s Aničkou a nic dalšího se neděje.
III Anička s Jonatánem spolu začnou chodit a po několika měsících se Anička rozejde s Pepíčkem.
IV Jonatán řekne Aničce o Pepíčkovi něco, kvůli čemu se s ním Anička rozejde.
V Jonatán s Pepíčkem by spolu chtěli začít chodit a tak se Pepíček rozejde s Aničkou a pak je s Jonatánem.
VI Anička se rozejde s Pepíčkem a poté se jí začne líbit Jonatán a začne s ním chodit.

Řešení:

1. Substituce nukleofilní monomolekulární (S_N1) probíhá tak, že nejprve odstoupí jedna část molekuly (odstupující skupina, zde Anička) a poté se naváže nová molekula (zde Jonatán). **1–VI**
2. Naopak při reakci S_N2 přichází nová skupina (Jonatán) a zároveň původní odchází (Anička) – děje se tak přes jeden tranzitní stav (něco jako milostný trojúhelník). **2–V**
3. Při eliminaci $E1$ reaguje pouze jedna molekula, z níž se část odštěpí (Pepíček od Aničky). **3–II**
4. K reakci $E2$ je nutně třeba jedna další molekula, která na sebe váže jednu odstupující část (typicky báze vázající proton); zde se reakce účastní Jonatán, jenž rozeštvá Aničku a Pepíčka. **4–IV**
5. Při adičně-eliminačním mechanismu se nejprve jedna molekula aduje (zde Jonatán) a po čase jiná skupina (Pepíček) odstoupí. **5–III**
6. Při prosté adici se nová molekula (Jonatán) naváže na existující molekulu (Pepíčkovi a Aničce). **6–I**

Úloha 6.5 (Karolína Fárníková)

Látka A se při 720 K rozkládá s rychlostní konstantou $k_A = 0,422 \text{ mol}^{-0,25} \text{ dm}^{0,75} \text{ s}^{-1}$ a látka B se při 642 K rozkládá s rychlostní konstantou $k_B = 0,447 \text{ h}^{-1}$. O kolik se liší řády reakce rozkladu látky A a látky B?

Řešení:

Řád reakce látky A je 1,25 a látky B je 1, tudíž jejich rozdíl je 0,25.

Oba řády reakce můžeme odvodit z jednotky rychlostní konstanty podle vztahu pro rychlost, kde c je počáteční koncentrace, k je rychlostní konstanta a n je řád reakce:

$$v = k \cdot c^n$$

Jednotkou rychlosti je $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ a jednotkou koncentrace je mol dm^{-3} .

Úloha 6.6 (Ondřej Daněk)

Ben se zajímal o to, jak účinný je jeho zažívací trakt při vstřebávání živin z potravy. Napadlo ho, že když je energetická hodnota uvedená na obalech potravin určována spalovací kalorimetrií, mohl by stejným způsobem určit i energetickou hodnotu potravin již strávených.

Aby bylo jeho měření konzistentnější, živil se celý týden pouze přípravkem Soylent, který podle informací na obalu obsahuje 6 g vlákniny v jedné porci (60 g). Jelikož je vláknina nestravitelná, měla by být celková účinnost trávicího traktu počítána jen ze zbytku této potravin. Spalná enthalpie vlákniny (celulosa) je $16,2 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Pro kalibraci svého spalovacího kalorimetru (uzavřená ocelová bomba se vzorkem a elektrickým odpalem natlakovaná na 30 atm kyslíkem, jež je ponořena v polystyrenem izolované nádobě naplněné vodou, opatřené míchadlem a teploměrem) vybral Ben pro tyto účely běžně používanou kyselinu benzoovou, jejíž spalná enthalpie je $-3228 \text{ kJ mol}^{-1}$. Po spálení 0,5681 g kyseliny benzoové vzrostla teplota v kalorimetru o $0,9024^\circ\text{C}$.

Pro určení účinnosti svého trávicího ústrojí pak Ben spálil v kalorimetru 0,5445 g suchého bílého prášku Soylent a teplota v kalorimetru vzrostla o $0,6660^\circ\text{C}$.

Nakonec musel Ben ještě změřit spalnou enthalpii stráveného Soylentu. Hnědou mazlavou hmotu nejdříve lyofilizoval, a vzniklý hnědý suchý prášek odvážil a spálil. Při spálení 0,5306 g takto připraveného prášku vzrostla teplota v kalorimetru o $0,5089^\circ\text{C}$.

Určete, s jakou účinností (oproti spálení) dokáže Benův trávicí trakt vstřebávat energii z potravy. Při takto malých rozdílech teplot je možné uvažovat konstantní měr-

nou tepelnou kapacitu vody $c_p = 4183 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Také uvažujte, že pro takovýto relativní výpočet účinnosti lze počítat se spalnými enthalpiemi místo vnitřních energií, i když samotný proces spalení probíhá za konstantního objemu. Předpokládejte, že poměr zastoupení celulózy v lyofilizovaných fekáliích je stejný jako v původním soylentu.

Řešení:

Nejprve musíme vypočítat tepelnou kapacitu kalorimetru na základě pokusu s kyselinou benzoovou:

$$c = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{m}{M} \times \frac{-\Delta H_{\text{spal}}}{\Delta T} = \frac{0,5681 \times 3228000}{122,123 \times 0,9024} = 16\,640,32 \text{ J K}^{-1}$$

Potom je třeba vypočítat spalná tepla soylentu a exkrementu:

$$Q_{\text{spal}}(\text{soylent}) = \Delta T(\text{soylent}) \times c = 0,666 \times 16\,640,32 = 11\,082,45 \text{ J}$$

$$Q_{\text{spal}}(\text{exkrement}) = \Delta T(\text{exkrement}) \times c = 0,5089 \times 16\,640,32 = 8468,26 \text{ J}$$

Od celkového tepla pro daný vzorek je pak potřeba odečíst $0,1 \times m(\text{vzorek}) \times \Delta H_{\text{spal}}(\text{celulosa})$ a zbytek po odečtení vydělit hmotností vzorku. Od získané „stravitelné spalné enthalpie soylentu“ odečteme „stravitelnou entalpii exkrementu“ a výsledný rozdíl podělíme „stravitelným“ spalným teplem samotného soylentu.

Výsledkem je podíl tepla ztraceného účinkem trávení. Tento způsob výpočtu lze použít díky předpokladu stejného obsahu vlákniny v potravině a exkrementu, ale tento předpoklad není příliš přesný.

$$\begin{aligned} q_{\text{spal}}(\text{soylent} - \text{stravitelné}) &= \\ &= \frac{Q_{\text{spal}}(\text{soylent}) - 0,1 \times m(\text{soylent}) \times \Delta H_{\text{spal}}(\text{celulosa})}{m(\text{soylent})} = \\ &= \frac{11\,082,45 - 0,1 \times 0,0005455 \times 16,2 \times 10^6}{0,5445 \text{ g}} = 18\,696,13 \text{ J g}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_{\text{spal}}(\text{exkrement} - \text{stravitelné}) &= \\ &= \frac{Q_{\text{spal}}(\text{exkrement}) - 0,1 \times m(\text{exkrement}) \times \Delta H_{\text{spal}}(\text{celulosa})}{m(\text{exkrement})} = \\ &= \frac{8468,26 - 0,1 \times 0,0005306 \times 16,2 \times 10^6}{0,5306} = 14\,339,78 \text{ J g}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{q_{\text{spal}}(\text{soylent} - \text{stravitelné}) - q_{\text{spal}}(\text{exkrement} - \text{stravitelné})}{q_{\text{spal}}(\text{soylent} - \text{stravitelné})} = \\ &= \frac{18\,696,13 - 14\,339,78}{18\,696,13} = 0,233 = 23,3\%\end{aligned}$$

Úloha A.1 (Sam Holmes)

Často se mluví o hrozícím nedostatku helia. Helium má totiž tak nízkou hustotu, že jakmile je uvolněno do atmosféry, jednoduše uniká zemské gravitaci. Zjistěte hustotu helia při 25 °C, 100 kPa.

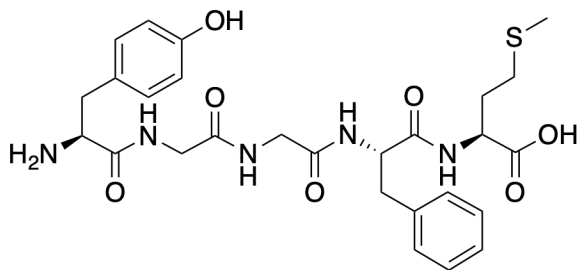
Řešení:

Do definičního vztahu pro hustotu dosadíme hmotnost jako součin látkového množství a molární hmotnosti. Tu vyjádříme ze stavové rovnice ideálního plynu. Hustota je intenzivní veličina, čemuž odpovídá pokrácení objemu ve vzorci.

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{m}{V} = \frac{M \times n}{V} = \frac{M \times p \times V}{R \times T \times V} = \\ &= \frac{M \times p}{R \times T} = \frac{4 \text{ g mol}^{-1} \times 100 \text{ kPa}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0,1614 \text{ g l}^{-1}\end{aligned}$$

Úloha A.2 (Alena Budinská)

Met-enkefalin je opioidní neurotransmitter přirozeně se vyskytující v nervové soustavě člověka. Tento peptid se váže na opioidní receptory, které se podílejí na vnímání tupé bolesti. Podobně fungují také drogy jako opium, morfin nebo kodein. Napište kód tohoto peptidu složený z třípísmenných zkratek aminokyselin.



met-enkephalin

Alanin	Ala
Arginin	Arg
Asparagin	Asn
Kys. asparagová	Asp
Cystein	Cys
Glutamin	Gln
Kys. glutamová	Glu
Glycin	Gly
Histidin	His
Isoleucin	Ile

Leucin	Leu
Lysin	Lys
Methionin	Met
Fenylalanin	Phe
Prolin	Pro
Serin	Ser
Threonin	Thr
Tryptofan	Trp
Tyrosin	Tyr
Valin	Val

Řešení:

Tyr-Gly-Gly-Phe-Met

Úloha A.3 (Terezie Císařová, Vojtěch Laitl)

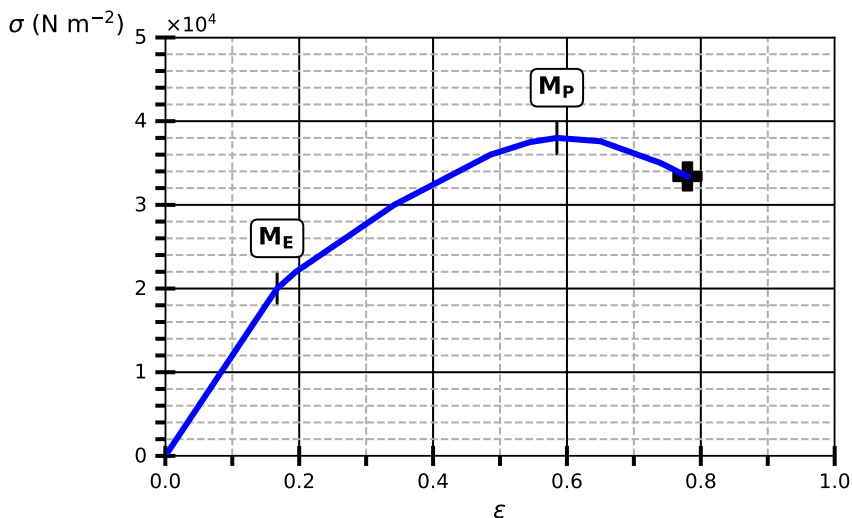
Pro chemického inženýra je velmi důležité znát deformační parametry materiálu, se kterým hodlá pracovat. Jedním ze způsobů charakterisace materiálu je proměření závislosti aplikovaného napětí v tahu σ na relativním prodloužení materiálu ε . V příloze najdete grafické znázornění typického průběhu takové závislosti.

Zobrazená závislost byla získána studiem elastických vlastností sýru Gouda obsahujícího 60 % tuku v sušině. (Z něj lze připravit například oblíbené smažené sýry.)

Pokud na získaný materiál působíme malou silou do takzvané meze elasticity M_E , vrátí se po skončení působení síly do původního tvaru. Závislost $\sigma(\varepsilon)$ je pak popsána takzvaným Hookeovým zákonem $\sigma = E \times \varepsilon$; koeficient E se nazývá Youngův modul pružnosti a $\varepsilon = \Delta L/L_0$ je relativní podélná deformace.

Po překročení meze pružnosti M_E přechází deformace na plastickou. Materiál se tak už nevrací do původního tvaru a relativní prodloužení narůstá. Po překročení meze pevnosti M_P začne deformační působení sil převažovat nad pevností materiálu, což vede k jeho prudkému protažení a následnému přetržení (značeno plusem). Obdobným fyzikálním mechanismem postupujete při oddělování jednotlivých kousků smaženého sýra tahem.

Odhadněte z přiloženého grafu Youngův modul E sýru Gouda.



Řešení:

Úlohu vyřešíme jednoduchým odečtením dat z grafu. Z oblasti lineární závislosti prodloužení na napětí odečteme bod, například $[\varepsilon; \sigma] = [0,1; 1,2 \times 10^4]$.

Dosazením do zmíněné rovnice získáme Youngův modul E :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{1,2 \times 10^4}{0,1} = 0,12 \text{ MPa}$$

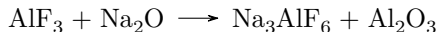
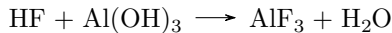
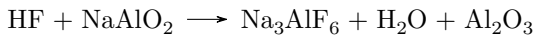
Zdroj dat k obrázku: Luyten, H. The rheological and fracture properties of Gouda cheese. Ph.D.Dissertation, 1219 *Proefschrift Wageningen*, 1988, 62. <https://edepot.wur.nl/201864>

Úloha A.4 (Yuxuan Li)

Při průmyslové výrobě hliníku se alumina (Al_2O_3 , bod tání 2072°C), hlavní produkt zpracování bauxitu, rozpouští v roztaveném kryolitu (Na_3AlF_6 , b.t. 1012°C) za účelem snížení jeho neprakticky vysokého bodu tání.

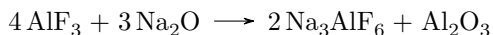
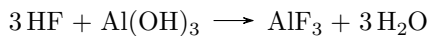
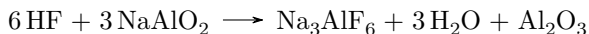
Kryolitu je ale v tomto procesu potřeba mnohem více, než je možné běžně vyrobit. Toto omezení lze řešit použitím HF jako jediné kontinuálně přidávané látky, zatímco ostatní přísady se pouze přidají vsádkově na začátku procesu.

Zde jsou rovnice popisující hlavní kroky procesu:



NaAlO_2 a $\text{Al}(\text{OH})_3$ jsou získávány přečištěním bauxitu, NaAlO_2 je nečistota v alumině.

Vyčíslete uvedené rovnice.

Řešení:

Úloha A.5 (Richard Veselý)

Hlavním metabolitem dusíku u člověka je sloučenina o molární hmotnosti 60 g mol^{-1} . O jakou sloučeninu jde? Nakreslete její strukturu.

Nápovědou vám může být to, že jde o derivát kyseliny uhličité (H_2CO_3) a jako finální metabolit bude pravděpodobně velmi nereaktivní. Deriváty karboxylových kyselin jsou řazeny podle reaktivity zhruba takto: (nejreaktivnější) chlorid > anhydrid > karboxylová kyselina > ester > amid.

Řešení:

Močovina. Jde o diamid kyseliny uhličité, což odpovídá

1. nápovědě o hmotnosti,
2. nereaktivnosti,
3. faktu, že by sloučenina měla obsahovat dusík.

Úloha A.6 (Veronika Boguschová)

Kofein je nejlepší přítel studenta. Stimuluje totiž činnost centrální nervové soustavy a srdce, a tak usnadňuje řešení úloh na Chemiklání. A pokud by vám z nich bylo smutno, sáhněte po čokoládě. V té totiž najdete jiný derivát xanthinu, theobromin, který má vliv na náladu. Systematický název kofeinu je 1,3,7-trimethyl-3,7-dihydro-1H-purin-2,6-dion. Theobromin se od něj liší pouze chybějící methylovou skupinou v poloze 1. Kolik atomů bromu obsahuje theobromin?

Řešení:

Jelikož v systematickém názvu kofeinu není o bromu ani slechu, a není tam přidán (na rozdíl od methylové skupiny), můžeme směle tvrdit, že v theobrominu žádný brom obsažen není.

Úloha B.1 (Sam Holmes)

Mějme 5 M roztok HCl a přidejme do něj určité množství 5 M octové kyseliny. Co se bude dít s pH při postupném přidávání octové kyseliny?

1. Zůstane stejné.
2. Zvýší se, dosahujíc limitní hodnoty.
3. Bude se lineárně zvyšovat.
4. Bude se lineárně snižovat.
5. Sníží se, dosahujíc limitní hodnoty.
6. Zpočátku se zvýší, poté bude klesat až k limitní hodnotě.
7. Zpočátku se sníží, poté bude růst až k limitní hodnotě.
8. Zpočátku se sníží, poté nekonečně poroste.
9. Zpočátku se zvýší, poté bude nekonečně klesat.

Předpokládejte konstatní teplotu.

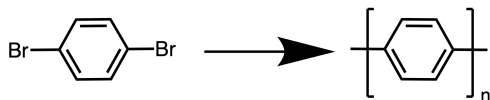
Řešení:

Zvýší se až k limitní hodnotě (pH 5 M roztoku octové kyseliny). V podstatě pouze ředíme roztok HCl, jež zůstane téměř plně disociována. Přidáváme-li stále více octové kyseliny, dostaneme se až do bodu, kdy máme v podstatě roztok čisté kyseliny octové (slabé kyseliny, tedy pH bude vyšší v porovnání se silnou HCl).

Úloha B.2 (Sam Holmes)

Jednou z mnoha metod pro přípravu polymerů je kovy katalyzovaná polymerace. Touto metodou lze připravit různé neobvyklé látky, například poly(*para*-fenylen), PPP. Tato reakce může probíhat podle schématu níže.

Kolik gramů 1,4-dibromobenzenu bychom potřebovali, abychom touto reakcí připravili molekulu PPP tak dlouhou, že obkrouží celý rovník? (Vazebné délky: aromatická C–C 138 pm, C–C 148 pm, délka rovníku 40 075 km).



Řešení:

37,0 µg mikrogramu. Délka molekuly je 424 pm ($2 \times$ aromatická C–C vazba, $1 \times$ C–C vazba). Vydělíme-li tímto číslem délku rovníku, získáme odpovídající počet molekul:

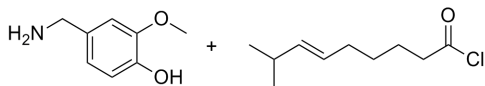
$$N = \frac{40\,075 \times 10^3}{424 \times 10^{-12}} \doteq 9,45 \times 10^{16}.$$

Z tohoto počtu můžeme zjistit hmotnost, je-li molární hmotnost dibrombenzenu $M = 235,9 \text{ g mol}^{-1}$, což můžeme snadno spočítat z jeho struktury:

$$m = Mn = \frac{MN}{N_A} = \frac{235,9 \times 9,45 \times 10^{16}}{6,022 \times 10^{23}} \doteq 37,0 \text{ µg}.$$

Úloha B.3 (Tatiana Nemirovich)

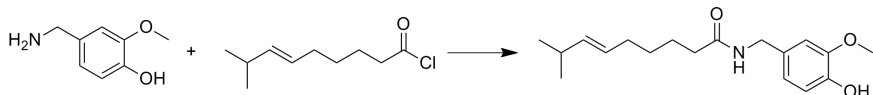
Jeden rostlinný alkaloid, široce používaný například v indické kuchyni, lze připravit v laboratoři reakcí 8-methylnon-6-enoyl chloridu s 4-(aminomethyl)-2-methoxyfenolem (viz obrázek se strukturami výchozích látek):



Nakreslete strukturu požadovaného alkaloidu.

Řešení:

Reakce viz obrázek:



Jde o kapsaicin (zodpovědný za pálivou chuť chilli papriček).

Úloha B.4 (Petr Linhart)

Infračervená spektroskopie je hojně využívaná analytická metoda, která je založena na faktu, že molekuly vibrují a za určitých podmínek jsou schopny absorbovat záření v infračervené oblasti, a dostat se tak na vyšší vibrační mód (získat více energie pro svou vibraci). Tradičně se tyto energie vyjadřují ve vlnočtu $\tilde{\nu}$, v jednotkách cm^{-1} . Notoricky známá je fundamentální vibrace karbonylové skupiny, která absorbuje záření o vlnočtu 1710 cm^{-1} . Jaká je frekvence takového záření v Hz?

Řešení:

$\nu = 5,126 \times 10^{13}\text{ Hz}$. Rozměrovou analýzou snadno zjistíme, že vlnocet je převrácená hodnota vlnové délky, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Infračervené záření je záření elektromagnetické, pohybuje se tedy rychlostí světla. Pro to platí

$$c = \frac{\lambda}{T} = \lambda\nu = \frac{\nu}{\tilde{\nu}} \implies \nu = c\tilde{\nu}.$$

Musíme jen dosadit v odpovídajících jednotkách, $1710\text{ cm}^{-1} = 171\,000\text{ m}^{-1}$. Odtud $\nu = 5,126 \times 10^{13}\text{ Hz}$.

Úloha B.5 (Richard Veselý)

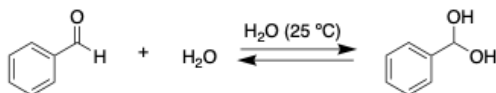
Znáмым faktem je, že nejrozšířenějším prvkem v mezihvězdném prostoru je vodík. Co je ale nejrozšířenějším iontem v mezihvězdném prostoru? Jde o molekulový ion s poměrem náboje ku hmotnosti 1:3 a celkově dvěma elektrony. (Náboj je v jednotkách elementárního náboje a hmotnost v atomových hmotnostních jednotkách.) Uveďte sumární vzorec této sloučeniny, včetně náboje.

Řešení:

H_3^+ . Z moře divných věcí s odpovídajícím poměrem náboje a hmotnosti je tato nejméně divná a k tomu obsahuje pouze vodík, což je konzistentní s jeho vysokým výskytem v mezihvězdném prostoru.

Úloha B.6 (Alena Budinská)

Benzaldehyd ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) je nejjednodušší aromatický aldehyd. Je to bezbarvá kapalina s příjemnou mandlovou vůní – tvoří totiž hlavní součást extraktu z hořkých mandlí a může být izolován z mnoha přírodních materiálů, které ho obsahují, např. z mandlí, semen meruňky, třešně nebo broskve. Na následujícím schématu je zobrazena tvorba hydrátu benzaldehydu ve vodě při 25°C .



Jaká je koncentrace hydrátu, nachází-li se tato reakce v rovnováze a koncentrace benzaldehydu je $0,1\text{ mM}$? Rovnovážná konstanta je $K(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}) = 0,008$, aktivitu vody považujte za jednotkovou.

Řešení:

$$K = \frac{a(\text{hydrát})}{a(\text{aldehyd})a(\text{voda})}$$

$$c(\text{hydrát}) = Kc(\text{aldehyd})a(\text{voda}) = 0,1\text{ mM} \times 0,008 \times 1 = 0,8\text{ }\mu\text{M}$$

Úloha C.1 (Sam Holmes)

Který d-prvek má nejnižší bod tání při atmosferickém tlaku?

Řešení:

Rtuť, jak lze odhadnout z toho, že je kapalná.

Úloha C.2 (Anh Phung)

Prvek X a jeho sloučeniny jsou velmi nechvalně známé pro svůj podíl na mnoha historických událostech. Jednou z nich je otrava sladkostmi v Bradfordu v Anglii v roce 1858, kdy se více než 200 lidí otráвило po konzumaci sladkostí zvaných “humbug”, které prodávala místní cukrárna. Bylo zdokumentováno, že během incidentu bylo prodáno 2,3 kg humbugů. V té době byl cukr drahý, a tak nepoctiví lékárníci – kteří byli zároveň dodavateli cukru – smíchali bílou směs s běžným cukrem a prodávali ji jako humbug cukrářům. Posléze se zjistilo, že směs obsahuje oxid X_2O_3 – viníka otravy.

V době kolem této události byl vyvinut vysoce citlivý test na detekci prvku X, který se dodnes používá ve forenzních studiích. Původní protokol zahrnoval reakci oxidu X se zinkovými granulami a kyselinou dusičnou, při níž vzniká česnekem páchnoucí plyn, jehož molekuly mají tvar trojbokého jehlanu. Při výrazném zahřátí se plyn rozkládá na elementární X a plynný H_2 , který lze odebrat pro kvantitativní měření. Všechny prodané humbugy byly podrobeny výše uvedené zkoušce a při pokojové teplotě ($25^\circ C$) a tlaku 101 325 Pa byl odebrán konečný objem $405,72 \text{ dm}^3 H_2$.

Vypočítejte hmotnost elementárního X v jednom humbugu. Předpokládejte, že jeden humbug váží 2 g a nedochází k žádným dalším vedlejším reakcím. Náповěda: Prvek X je monoizotopický a nachází se ve 4. periodě.

Řešení:

0,721 g

Prvek X je arsen. Plyn s atomy vodíku a arzenu je AsH_3 (skupina 15). Látkové množství vodíku z termálního rozkladu je $n_{H_2} = 405,72 / 24,47 = 16,58 \text{ mol}$. Z toho vyplývající látkové množství arzanu je $n_{AsH_3} = 11,06 \text{ mol}$, což odpovídá i látkovému množství elementárního arsenu. 1 humbug tak obsahuje $9,61 \times 10^{-3} \text{ mol}$ arsenu, což odpovídá hmotnosti 0,721 g.

Úloha C.3 (Kaijia Liu)

Žijeme na Zemi, a přesto jsme dokázali určit, z jakých prvků se skládá Slunce: dnes víme, že je tvořeno především vodíkem. Ještě zhruba před 100 lety se však lidé domnívali, že Slunce má podobné složení jako Země. Russellovi, americkému astronomovi, který kdysi pracoval na observatoři v Cambridge, se často připisují zásluhy za objev, že Slunce obsahuje především vodík. Zjistil to díky spektrální analýze, i když se vedou spory o to, komu mají být připsány zásluhy (Payne měl podle chronologického pořadí na toto téma dřívější objev).

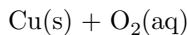
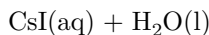
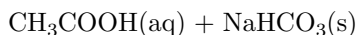
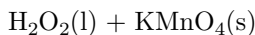
Energetické hladiny atomu vodíku jsou dány rovnicí $E_n = -R \cdot (1/n^2)$, kde n je hlavní kvantové číslo slupky a R je Rydbergova jednotka energie, rovna 13,6 eV. Najděte kterékoli dvě vlnové délky v rozsahu viditelného světla, příslušející záření vznikajícímu tepelnými excitacemi vodíku ve Slunci. Viditelná část spektra je rozmezí mezi 400 nm a 700 nm.

Řešení:

Jakékoli dvě z těchto hodnot: 656 nm, 486 nm, 434 nm, 410 nm. Vyjádřete rozdíl energií mezi jednotlivými hladinami a pak k energii rozdílu určete odpovídající energii fotonu. Několika pokusy by se odpověď měla dát najít bez větších obtíží.

Úloha C.4 (Sam Holmes)

Rozhodněte, zda by smíchání následujících chemikálií vedlo k reakci prudké (P), mírné (M), nebo by reakce neprobíhala (N). Předpokládejte, že případné roztoky jsou nasycené.



Řešení:

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + \text{KMnO}_4(\text{s})$: P – tato kombinace je známa jako „sloní zubní pasta“

$\text{EtCOOH}(\text{aq}) + \text{NaHCO}_3(\text{s})$: P – toto je směs na pokus „sopka“

$\text{Au}(\text{s}) + \text{HF}(\text{g})$: N – HF nemá oxidační účinky

$\text{CsI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$: N – Cs^+ je ve vodě solvatováno, chemicky s ní nereaguje (nápo- vědou je (aq) – CsI je již solvatován)

$\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{aq})$: M – ačkoli je měď odolná vůči korozi, časem se oxiduje.

Úloha C.5 (Kaijia Liu)

Z α -glukosy může být syntetizován glykogen propojením jejích molekul α -1,4- a α -1,6-glykosidickými vazbami. Glykosidická vazba vzniká kondenzací dvou hydroxylových skupin za vzniku etherové skupiny. Molekuly glykogenu se na spojích α -1,6-glykosidickými vazbami větví, čímž je molekule umožněno zaujmout kompaktnější strukturu. Určete molární hmotnost krátké molekuly glykogenu, která vznikla kondenzací 100 molekul glukosy a jež se větví v 11 bodech.

Řešení:

$16\,218\text{ g mol}^{-1}$. Většina zadání je pouze balast, jelikož počet molekul odštěpených při kondenzaci nezáleží na tom, zda vznikla α -1,4- nebo α -1,6-glykosidická vazba. Při spojení 100 molekul se odštěpilo 99 molekul vody. 100 molekul glukosy má sumární vzorec $\text{C}_{100}\text{H}_{1200}\text{O}_{600}$, odečteme-li 99 molekul vody, dostaneme $\text{C}_{100}\text{H}_{1002}\text{O}_{501}$, což má molární hmotnost $16\,218\text{ g mol}^{-1}$.

Úloha C.6 (Terezie Císařová)

Kuchařky na nejmenovaném letním táboře připravovaly každé poledne k obědu okurkový salát. Do desetilitrové nádrže pokaždé pro příjemnou kyselejší chuť přikáply 2 mL octa. Z nepozornosti však nakoupily málo octa, a tak na poslední táborový oběd žádný nevyšel. Kuchařky ovšem byly ženy praktické a chtěly problém vyřešit co nejvýhodněji. A tak se rozhodly do salátu místo octa přidat otravné mravence věčně okupující jejich kuchyni, čímž by smetly takřikajíc dvě mouchy jednou ranou. Kolik mravenců musí kuchařky do nádrže se salátem přidat, aby měl stejné pH jako po okyselení octem?

Průměrná hmotnost jednoho mravence je 0,003 g a každý obsahuje zhruba 3 hmotnostní procenta kyseliny mravenčí. Disociační konstanta kyseliny mravenčí je $2,1 \times 10^{-4}$, její molární hmotnost pak $46,03\text{ g mol}^{-1}$. $\text{p}K_{\text{A}}$ kyseliny octové je pak 4,75, její molární hmotnost $60,052\text{ g mol}^{-1}$. Hmotnostní zlomek kyseliny octové v standardním octu je 8 %, čemuž odpovídá koncentrace 1,33 M. Pro výpočet zanedbejte disociaci vody. Počet mravenců zaokrouhlete nahoru.

Řešení:

399 mravenců. Typickým řešením úloh pro jednosytnou kyselinu HA je sestavení soustavy rovnic, sestávající z definice disociační konstanty

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]},$$

disociace vody ($10^{-14} = [OH^-] \cdot [H^+]$), rovnice elektroneutality ($[A^-] + [OH^-] = [H^+]$) a rovnice pro celkovou koncentraci kyseliny ($c_{HA} = [A^-] + [HA]$).

Při zanedbání disociace vody předpokládáme, že veškeré uvolněné protony pochází jen a pouze z disociované kyseliny. Rovnice elektroneutality se pak zjednoduší na $[H^+] = [A^-]$. Víme, že pH kyseliny získáme z aktivity H^+ iontů, kterou zde zastupuje aktuální koncentrace H^+ iontů. Pro stejné pH obou kyselin tedy můžeme usuzovat, že

$$[OCET^-] = [H^+] = [MRAV^-]$$

(pro zjednodušení zápisu jest $HOOCCH_3 = HMRAV$ a $HOOC-CH_2CH_3 = HOCET$)

Pro obě kyseliny tedy sestavíme zbývající dvě rovnice:

$$K_{OCET} = \frac{[OCET^-][H^+]}{[HOCET]}$$

$$K_{MRAV} = \frac{[MRAV^-][H^+]}{[HMRAV]}$$

$$\begin{aligned} c_{HOCET} &= [OCET^-] + [HOCET] \\ c_{HMRAV} &= [MRAV^-] + [HMRAV], \end{aligned}$$

kde pro kyselinu octovou dosadíme z rovnice pro celkovou koncentraci do rovnice pro disociaci a zároveň máme na paměti, že $[H^+] = [OCET^-]$. Dostaneme

$$K_{OCET} = \frac{[H^+]^2}{c_{HOCET} - [H^+]},$$

což je zároveň kvadratická rovnice pro $[H^+]$. Z jejího řešení vybereme kladný kořen (záporná koncentrace nemá fyzikální smysl)

$$[H^+] = \frac{-K_{OCET} + \sqrt{K_{OCET}^2 - 4 \cdot (-c_{HOCET} \cdot K_{OCET})}}{2}.$$

Při vyčíslení dostaneme $[H^+] \doteq 6,048 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

K_A kyselin bylo získáno z vztahu $pK_A = -\log K_A$, c_{HOCET} v celé nádrži pak přepočtem $\frac{c_{\text{kapka}} V_{\text{kapka}}}{V_{\text{nadrz}} + V_{\text{kapka}}}$.

Dále obdobně upravíme vztah pro K_{MRAV}

$$K_{\text{MRAV}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HMRAV}} - [\text{H}^+]},$$

odkud dostaneme

$$c_{\text{HMRAV}} = \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{MRAV}} \cdot [\text{H}^+]}{K_{\text{MRAV}}} \doteq 7,79 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}.$$

Z koncentrace kyseliny mravenčí v nádrži dostaneme celkovou potřebnou hmotnost této kyseliny

$$m_{\text{HMRAV}} = c_{\text{HMRAV}} \cdot M_{\text{HMRAV}} \cdot (V_{\text{nadrz}} + V_{\text{kapka}}) = 7,79 \times 10^{-5} \cdot 46,03 \cdot 10,002 \doteq 0,0359 \text{ g}.$$

Celkový počet mravenců pak vyjádříme jako $N = \frac{m_{\text{HMRAV}}}{m_{\text{mravenec}} \cdot w_{\text{HMRAV/mravenec}}} = \frac{0,0395}{0,03 \cdot 0,003} = 398,8 \doteq 399$ mravenců.

Úloha D.1 (Milada Peřinová)

V některé z předešlých úloh jsme zmiňovali složení šumivé tablety Celaskonu pro doplnění vitamínu C. Přiřadte dané funkce jednotlivých složek v tabletě (A–G) k daným složkám (1–9). Pozor! Dvě dvojice látek mají tutéž funkci (2 sladidla a 2 pomocné látky pro vývoj plynu).

1 – kyselina askorbová	A – pojivo
2 – kyselina citronová	B – sladidlo (2×)
3 – sorbitol	C – účinná látka
4 – hydrogenuhličitan sodný	D – látka upravující chuť
5 – laktosa	E – látka upravující barvu
6 – pomerančové aroma	F – pomocná látka pro vývoj plynu (2×)
7 – makrogol 6000	G – plnivo.
8 – draselná sůl acesulfamu a	
9 – červeň allura AC.	

Řešení:

1C, 2F, 3B, 4F, 5G, 6D, 7A, 8B, 9E

Kyselina askorbová (1), též označovaná jako vitamín C, zde jasně zastupuje účinnou látku (C). Kyselina citronová (2) a hydrogenuhličitan sodný (4) jsou hlavními reaktanty acidobazické reakce za účelem vývoje oxidu uhličitého pro rozpad tablety (F) – tableta díky uvolnění CO_2 šumí. Sorbitol (3) je znám svým použitím jako sladidlo pro diabetiky (B). Dalším cukrem ve složení je laktosa (5), nicméně jako sladidlo se nepoužívá (ve skutečnosti má pouze slabě sladkou chuť) – její hlavní funkcí je doplnění objemu tablety, tedy plnivo (G). Někteří farmaka a excipienty mají nepříjemnou chuť (D), kterou je potřeba zamaskovat, např. s pomocí pomerančového aroma (6). Aby celá směs držela pohromadě (pojivo – A), je do směsi přidáván Makrogol 6000 (7), tj. polyethylenglykol s průměrnou molekulovou hmotností 6000 g mol^{-1} . Druhé sladidlo je zde představeno draselnou solí acesulfamu, náhradním sladidlem používaným hlavně v minerálních vodách. Jako poslední je zde červeně allura AC (9), jejíž funkcí je dát tabletě, popř. výslednému nápoji, atraktivnější barvu (E).

Úloha D.2 (Kaijia Liu)

Sloučeniny ABH_2 a AH jsou látky stabilní za pokojových podmínek, které by mohly být použity ke skladování a uvolňování vodíku. Při zahřívání ABH_2 se uvolňuje plyn s ostrým zápachem, který barví navlhčený červený lakmusový papírek do modra. Smícháme-li ABH_2 s AH v poměru látkových množství 1:2, za použití vhodného katalyzátoru se veškerý vodík ze směsi uvolní a zaznamenáme úbytek 10,4 % původní hmotnosti pevné směsi. Zjistěte, které prvky jsou A a B.

Řešení:

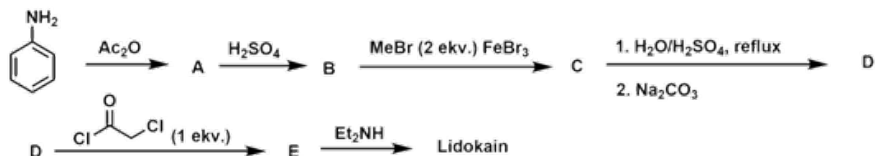
A je Li, B je N. Vzhledem k tomu, že štiplavý plyn barví lakmusový papírek do modra, jde pravděpodobně o amoniak. Plynný amoniak obsahuje dusík, takže buď A, nebo B musí být dusík; protože však sloučenina NH není za pokojových podmínek stabilní, dusík nemůže být A a musí být B. Pak můžeme určit A na základě výpočtu: víme, že reaguje $\text{ANH}_2 + 2 \text{AH} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{A}_3\text{N}$, a ze zákona zachování hmotnosti určíme relativní atomovou hmotnost A, která je 6,9. A je tedy lithium.

Úloha D.3 (Ondřej Daněk)

Lidokain je lokální anestetikum využívané například zubaři pro znecitlivění zubních nervů, které vratně blokuje iontové kanály sodných iontů, a tak dočasně zamezuje přenosu nervových vzruchů. Pokud by ho chtěl běžný garážový chemik Jardík získat, například protože z něj chce připravovat denatonium benzoát (bitrex – jednu z nejhořčejších známých látek), tak by asi nejjednodušší cestou bylo vyextrahovat ho z nějakého běžně dostupného produktu. Naneštěstí pro stydlivého Jardíka je ale nejčastějším běžně dostupným produktem obsahujícím velké množství lidokainu znecitlivující anální lubrikant, takže se Jardík lidokain radši rozhodl syntetizovat hezky od podlahy. Po chvíli probírání ve skříni s chemikáliemi našel vše, co potřeboval, a mohl se pustit do práce.

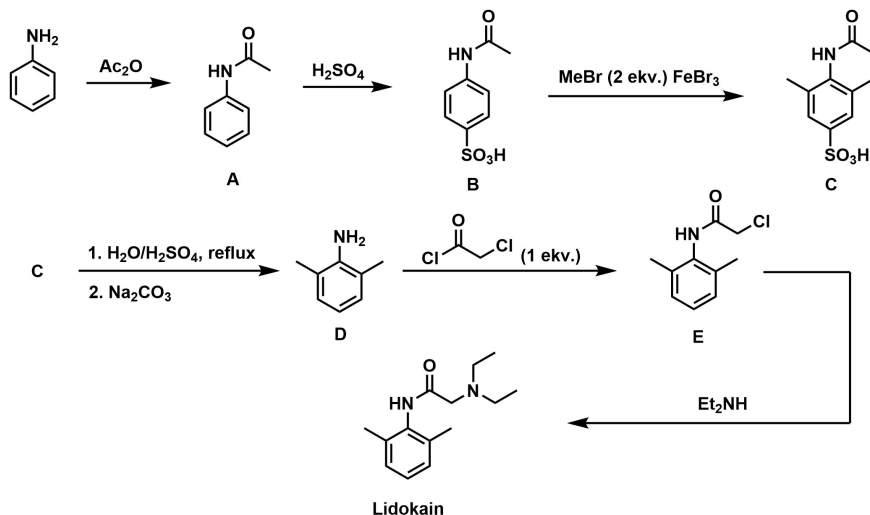
Nejprve z anilinu připravil reakcí s acetanhydridem látku A, kterou následně nechal reagovat s koncentrovanou kyselinou sírovou za vzniku látky B. Při této reakci vzniká převážně para-izomer. Reakcí látky B se dvěma ekvivalenty methylbromidu v přítomnosti bromidu železitého získal látku C ze které poměrně dlouhým vařením ve vodě okyselené kyselinou sírovou a následným zpracováním reakční směsi roztokem uhličitanu sodného získal látku D. Tu potom nechal reagovat s chloridem kyseliny 2-chloroctové, čímž získal látku E, kterou už stačilo jen zahřívát s diethylaminem, aby získal lidokain. Spokojen s tím, jak šestikrokovou syntézou zachránil svou reputaci, už jen provedl posledních pár reakcí vedoucích k denatonium benzoátu a mohl si konečně dopřát opravdu pořádné hořké pivo. Život je hořký, bohudík.

Nakreslete strukturní vzorce látek A, B, C, D, E a lidokainu.



Řešení:

V kroku z D na E je potřeba vzít v úvahu relativní reaktivitu acylchloridu a alkylchloridu. Acylchlorid bude reaktivnější, a vzniká tedy převážně produkt E.

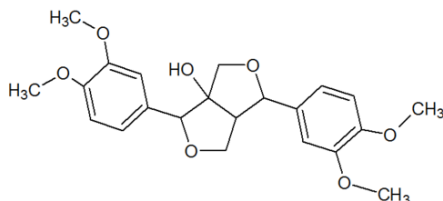


Úloha D.4 (Sam Holmes)

Zeiselovo stanovení bylo vynalezeno rakouským vědcem českého původu Simonem Zeiselem. Před objevem spektroskopických metod se jím stanovovalo množství methoxy a ethoxy skupin ve vzorku. Provedení bylo následující:

1. Známé množství analytu se smíchalo s nadbytkem roztoku jodovodíku.
2. Směs se destilovala za 50°C a destilát byl odebírán.
3. K destilátu se přidal nadbytek okyseleného roztoku dusičnanu stříbrného.
4. Sraženina se odebrala, vysušila a zvažila.

Vědec by chtěl touto metodou stanovit počet methoxy skupin v antimykotiku gmelinolu ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$, struktura viz níže). Do nadbytku jodovodíku proto přidal 5 g gmelinolu. Jaké množství sraženiny získá? Víte, že jeden mol methylových/ethylových skupin je odštěpen jedním molem jodovodíku.



Řešení:

Hmotnost sraženiny je 11,68 g. Ze zadané struktury vidíme, že v gmelinolu jsou 4 methoxy skupiny. Nejprve spočteme jeho molární hmotnost $M(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7) = 402,17 \text{ g mol}^{-1}$, a 5 g gmelinolu tedy odpovídá

$$n = \frac{n}{M} = \frac{5}{402,17} \doteq 0,0124 \text{ mol}$$

této sloučeniny. V zadání je nápověda, že se odštěpují methylové skupiny, z toho usoudíme, že vzniká methyljodid. Jelikož se dále sráží dusičnanem stříbrným, odhadneme, že vzniká jodid stříbrný, AgI. Látkové množství jodidu stříbrného je rovno látkovému množství methoxy skupin v gmelinolu a jeho molární hmotnost je $M(\text{AgI}) = 234,77 \text{ g mol}^{-1}$. Proto je hmotnost získané sraženiny

$$m = 4nM(\text{AgI}) = 4 \cdot 0,0124 \cdot 234,77 \doteq 11,68 \text{ g.}$$

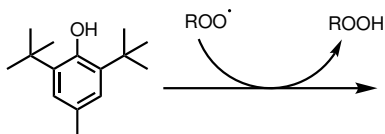
Úloha D.5 (Vladimír Němec)

Plasty prochází při výrobě, ale i při každodenním používání poměrně vysokou oxidační zátěží. Vysoké teploty při zpracování, UV záření při používání, expozice kyslíku i atmosférickému ozonu. Pokud se do formulace nepřidá antioxidant, tyto vlivy se propagují do vlastností materiálu – v průběhu času ztrácí plast pružnost, pevnost, dochází k praskání, v nejzažším případě k rozdrobení plastového výrobku na prach. Těmto nežádoucím důsledkům oxidace mohou zabránit antioxidanty. Jedna skupina antioxidantů, používaných v polymerním průmyslu, jsou stericky bráněné fenoly. Jako model nám poslouží butylovaný hydroxytoluen (BHT).

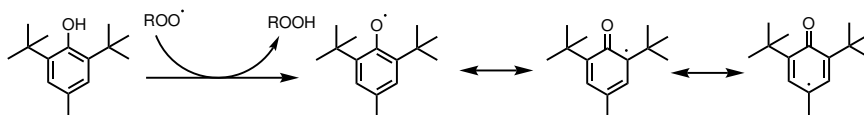
Za přítomnosti kyslíku vznikají v polymerním materiálu organické peroxoradikály. Tyto radikály jsou velmi reaktivní a způsobují štěpení řetězce polymeru, které se makroskopicky projevují jako vady (viz výše).

Molekula BHT reaguje s organickým peroxoradikálem. Výsledná molekula je méně reaktivní než organický peroxoradikál. Díky sterickému bránění obtížněji napadá polymerní řetězec a zároveň je stabilizována delokalizací elektronů.

Zapište produkt reakce níže a zakreslete alespoň 1 další rezonanční strukturu této molekuly, která znázorní delokalizaci elektronů.



Řešení:



Úloha D.6 (Ilija Srpak)

Poměr hmotnostních zlomků kyslíku ve dvou oxidech kovu (M), které lze popsat obecnými vzorci MO a M_2O , je 1,8. Určete kov M.

Řešení:

Porovnáním hmotnostních zlomků získáme poměr dle rovnice

$$\frac{w_{\text{M}}(\text{MO})}{w_{\text{M}}(\text{M}_2\text{O})} = \frac{\frac{M_{\text{M}}}{M_{\text{M}}+16}}{\frac{M_{\text{M}}}{2 \times M_{\text{M}}+16}} = \frac{2 \times M_{\text{M}} + 16}{M_{\text{M}} + 16} = 1,8,$$

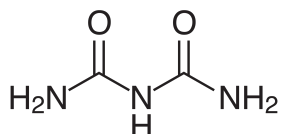
z čehož zjistíme, že molární hmotnost kovu je 64. To je velmi blízko k molární hmotnosti mědi (63,55), ale také zinku (65,4). Zatímco Cu_2O existuje, Zn_2O ne. Neznámý kov je tedy měď.

Úloha E.1 (Petr Linhart)

Neznámá sloučenina je čtyřprvková, skládá se z (hmotnostně): 23,3 % uhlíku, 31,0 % kyslíku, 40,8 % dusíku a 4,9 % vodíku, její molární hmotnost je 103 g mol^{-1} . Nakreslete její strukturní vzorec. Napovíme, že po této sloučenině je pojmenována reakce, která je používána k důkazu proteinů, neboť tato sloučenina díky své struktuře, podobné části proteinu, reaguje v této reakci stejně.

Řešení:

Z hmotnostních poměrů zjistíme, že sumární vzorec sloučeniny je $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_5$. Také víme, že její struktura bude podobná části proteinu, podle atomů nejspíše půjde o peptidovou vazbu. Struktura sloučeniny je následující:



Jde o biuret, sloučeninu odvozenou od močoviny; diskutovaná reakce se nazývá biuretová.

Úloha E.2 (Raz Benson)

Tami je doma po dlouhém dni v laboratoři a chce co nejdříve připravit večeři. Rozhodne se pro těstoviny a začne tím, že odměří doporučených 500 ml vody (na asi 80 g sušených těstovin) a dá ji vařit na plotnu.

Do kuchyně vejde Tamiina spolubydlící Gabi a všimne si, že voda se vaří. Zeptá se jí, zda vodu osolila, na což ona odpoví, že ne. Gabi navrhuje přidat do hrnce špetku soli, protože tím se zvýší teplota varu vody, a tak se zkrátí doba vaření těstovin.

Vypočítejte s přesností na čajové lžičky, kolik soli (chloridu sodného) by Tami potřebovala rozpustit ve vodě, aby se její teplota varu zvýšila o 1°C . Můžete předpokládat, že rozpuštění n_{ionty} molů iontů v $n_{\text{rozpouštědlo}}$ molů rozpouštědla způsobí zvýšení teploty varu rozpouštědla o

$$\Delta T_b = \frac{n_{\text{ionty}} R T_b^2}{n_{\text{rozpouštědlo}} \Delta H_v},$$

kde R je molární plynová konstanta, T_b je teplota varu čistého rozpouštědla (v kelvinech) a ΔH_v jeho výparná entalpie. Všimněte si, že n_{ionty} označuje celkový počet molů rozpuštěných kationtů a aniontů.

Předpokládejte, že jedna čajová lžička váží 6 g, výparná entalpie vody je $\Delta H_v = 40,657 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Řešení:Vysvětlení: $\Delta T_b = 1 \text{ K}$, $T_b = 373,15 \text{ K}$

$$n_{\text{rozpouštědlo}} = \frac{500}{18,0152} = 27,7543 \text{ mol}$$

$$n_{\text{iontů}} = \frac{1 \times 27,7543 \times 40\,657}{8,3145 \times 373,15^2} = 0,9747 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{0,9747}{2} \times (22,9897 + 35,453) = 28,481 \text{ g}$$

Tato hmotnost odpovídá přibližně 5 čajovým lžičkám.

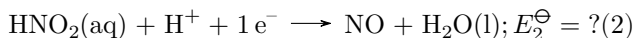
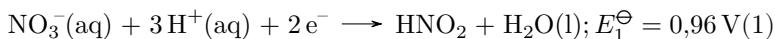
Úloha E.3 (Petr Linhart)

Elektrochemickými metodami jsme schopni velmi elegantně měřit různá termodynamická data. Využíváme zde toho, že redoxní děje jsou založeny na výměně elektronů a při vhodném uspořádání může taková reakce sloužit jako zdroj elektrického napětí. Ochotu sloučeniny redukovat pak místo změny standardní Gibbsovy energie $\Delta G^\ominus$ můžeme vyjádřit pomocí standardního redukčního potenciálu $E^\ominus$:

$$\Delta G^\ominus = -zFE^\ominus,$$

kde z je počet vyměněných elektronů a F je Faradayova konstanta. Standardní redukční potenciál je udáván ve voltech a je vztažen (vždy umíme měřit pouze napětí, tj. rozdíl potenciálů) na redukční potenciál standardní vodíkové elektrody, jenž je definován jako $E_{\text{SHE}}^\ominus = 0 \text{ V}$.

Mějme následující redukční reakce:

Určete standardní redukční potenciál $E_2^\ominus$ druhé reakce.

Řešení:

$$E_2^\ominus = 0,99 \text{ V}.$$

Bylo by chybou uvažovat, že pokud pro reakci (3) platí $(3) = (1) + (2)$, tak standardní potenciál $E_3^\ominus$ bude prostým součtem předchozích dvou, tj. $E_2^\ominus = 0,01 \text{ V}$. Gibbsova energie, stejně jako ostatní termodynamické potenciály (vnitřní energie U , entalpie $H \dots$), nezávisí na cestě, což se někdy nazývá Lavoisierovým–Laplaceovým a Hessovým zákonem. Platí tedy

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus.$$

Vyjádříme Gibbsovy energie pro jednoduchost jako násobky Faradayovy konstanty. Potom

$$3E_3^\ominus = 2E_1^\ominus + E_2^\ominus$$

Odtud vidíme, že redukční potenciál reakce (2) je $E_2^\ominus = 0,99 \text{ V}$.

Úloha E.4 (Petr Linhart)

Z předchozí úlohy již víme, že elektrochemickými metodami můžeme zjistit mnoho o redoxním chování chemických reakcí. Měříme takzvaný standardní redukční potenciál $E^\ominus$, který souvisí s Gibbsovou energií $\Delta G^\ominus$ následujícím způsobem:

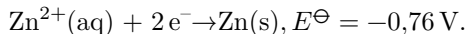
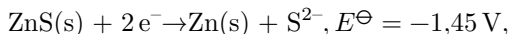
$$\Delta G^\ominus = -zFE^\ominus,$$

kde z je počet vyměněných elektronů a F je Faradayova konstanta. Změna Gibbsovy energie určuje samovolnost reakce a její standardní hodnota $\Delta G^\ominus$ souvisí s rovnovážnou konstantou dle vztahu

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K,$$

kde R je molární plynová konstanta a T je termodynamická teplota, při které reakce probíhá.

Vášim úkolem bude nyní z elektrochemických dat spočítat součin rozpustnosti sulfidu zinečnatého za teploty 25°C a tlaku 101325 Pa (standardní podmínky). Víte, že:

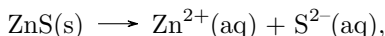


Nápověda: Součin rozpustnosti pevné sloučeniny je rovnovážná konstanta její disociace.

Řešení:

$$K_s = 4,7 \times 10^{-24}.$$

Z předchozí úlohy víme, že Gibbsova energie nezávisí na cestě. Hledáme rovnovážnou konstantu reakce



tu získáme jako rozdíl první a druhé reakce, (1) - (2). Standardní Gibbsova energie této reakce bude tedy $\Delta G^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus$. Nejprve tedy spočítáme hodnoty Gibbsovy energie ze zadaných redukčních potenciálů:

$$\Delta G_1^\ominus = -2F(-1,45) \doteq 279,807 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta G_2^\ominus = -2F(-0,76) \doteq 146,658 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Odtud Gibbsova energie disociace $\Delta G^\ominus = 133,149 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ze zadání také známe vztah mezi standardní změnou Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantou; vyjádříme-li ji, dostaneme

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-133149}{8,314 \cdot 298,15}\right) \doteq 4,70 \times 10^{-24}.$$

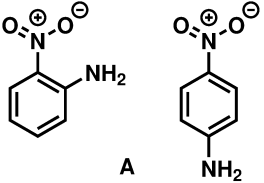
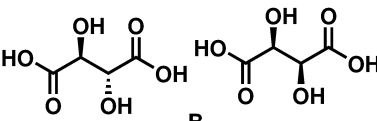
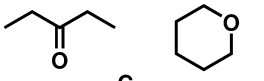
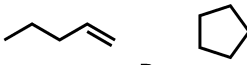
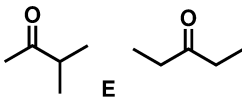
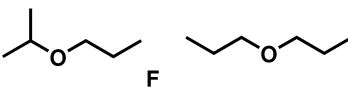
Rovnovážná konstanta má velmi malou hodnotu, což odpovídá faktu, že sulfid zinečnatý je (jako většina sulfidů) téměř nerozpustný ve vodě.

Úloha E.5 (Ondřej Daněk)

V anorganické chemii se často spokojíme se sumárním vzorcem jako dostatečným identifikátorem dané látky. Jakmile si ale začneme hrát s látkami organickými, je nám znalost pouze sumárního vzorce jen málo užitečná. Látek se stejným sumárním vzorcem mohou existovat stovky, a proto je nutné znát strukturní vzorec dané látky. Naštěstí má dnešní organický chemik k dispozici poměrně velké množství analytických metod, pomocí kterých lze strukturu látky zjistit. Ve většině případů si dnes vystačíme s NMR spektroskopií, ale je dobré orientovat se i v dalších instrumentálních i klasických analytických metodách.

K vybraným dvojicím izomerů A–F přiřadte nejvhodnější analytickou metodu (1–6) ze seznamu níže. Metody vybírejte tak, abyste byli schopni z naměřených dat izomery rozlišit pouze na základě kvalitativních informací, tedy i bez hledání přesných hodnot NMR posunů, bodů tání, optické otáčivosti atd. Každou analytickou metodu můžete přiřadit pouze jednou.

- ^1H NMR spektroskopie
- Reakce s jodem bazickém prostředí
- Polarimetrie (měření optické otáčivosti)
- Měření bodu tání
- Infračervená spektroskopie
- Reakce s bromovou vodou

 A B	 C D
 E F	 G H
 I J	 K L

Řešení:

A – 4, B – 3, C – 5, D – 6, E – 2, F – 1

A – Vzájemná poloha aminoskupiny a nitroskupiny na aromatickém jádře silně ovlivňuje bod tání, protože v ortho poloze může nitroskupina s aminoskupinou tvořit intramolekulární vodíkový můstek, a molekuly spolu navzájem tolik neinteragují. Bod tání je proto nižší (71 °C). V para poloze vznikají dlouhé řetězce molekul vzájemně spojených intermolekulárními vodíkovými můstky, a bod tání je proto výrazně vyšší (146–149 °C).

B – Jde o dva izomery kyseliny vinné – opticky aktivní kyselinu D-vinnou a kyselinu meso-vinnou, která má v molekule rovinu symetrie, a není tedy chirální. Proto lze látky odlišit polarimetricky. Zatímco kyselina D-vinná bude stáčet rovinu polarizovaného světla doleva, zatímco kyselina mesovinná nebude rovinu polarizovaného světla stáčet vůbec.

C – Karbonylovou skupinu pentan-3-onu lze velmi zřetelně detekovat v IČ spektru jako silný absorpční pás mezi 1600 a 1900 reciprokými centimetry.

D – Přítomnost dvojné vazby lze potvrdit odbarvením roztoku po přidání červeně zbarvené bromové vody, jelikož přítomný brom reaguje ve smyslu elektrofilní adice na dvojnou vazbu.

E – Haloformovou reakcí lze preparativně oxidovat methylketony na karboxylové kyseliny za vzniku příslušného trihalomethanu. Pokud reakci provedeme s jodem, vzniká žlutě zbarvený krystalický iodoform (CHI_3). Pokud je alfa uhlík substituován další skupinou, reakce může proběhnout maximálně do druhého stupně alfa halogenace, ale k odštěpení haloformu již nedojde.

F – U této dvojice molekul lišících se pouze polohou jedné methylové skupiny bychom pravděpodobně nebyli schopni bez znalosti přesných tabelovaných dat např. retenčních časů v plynové chromatografii látky rozlišit. V ^1H NMR spektru ale uvidíme jasný rozdíl v multiplicitě signálů. Isopropyl(propyl)ether bude v NMR spektru vykazovat typický septet.

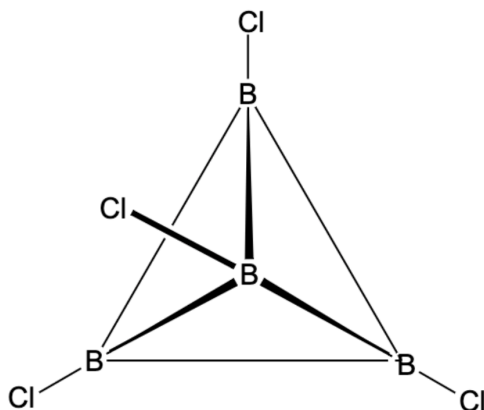
Úloha E.6 (Kaijia Liu)

X a Y jsou dva nekovové prvky. Součet jejich atomových čísel je 22 a dohromady mají 10 valenčních elektronů. Mezi sloučeniny X a Y patří XY , XY_3 (jde o dobrý akceptor elektronových párů), X_2Y_4 a X_4Y_4 . X_4Y_4 má 4 trojčetné rotační osy (struktura se překrývá sama se sebou, když je otočena o 120° kolem osy) a kolem každého atomu X jsou 4 atomy. Navrhněte rozumnou strukturu pro X_4Y_4 s použitím symbolů pro prvky, jakými X a Y skutečně jsou.

Řešení:

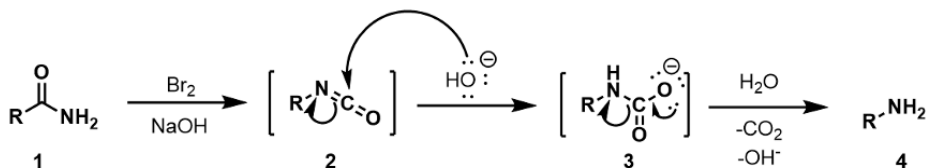
X je bor a Y chlor.

Začněme výčtem prvků, jakými X a Y mohou teoreticky být. S ohledem na součet jejich molárních hmotností (22) musí jít o nekovové prvky, z nichž jeden leží ve druhé a jeden ve třetí periodě. Možnými kombinacemi X a Y jsou tedy dvojice B a Cl, C a S, N a P, nebo O a Si. Pouze bor a chlor jsou však schopny vytvořit všechny nabízené sloučeniny tak, aby oba atomy dosáhly elektronového oktetu. Návrh struktury X_4Y_4 vyžaduje určitou prostorovou představivost, uvedeným prvkům symetrie ale nejlépe odpovídá tetraedr (podobně můžeme uvažovat, že všechny 4 atomy boru mají pravděpodobně symetricky ekvivalentní chemické okolí). Pokud umístíme atomy boru vhodně do prostoru a na každý z nich navážeme po jednom chloru, můžeme po několika málo pokusech získat správnou strukturu.

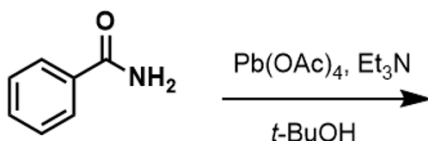


Úloha F.1 (Jiří Ledvinka)

Hoffmanův přesmyk je reakce, při níž z primárního amidu (**1**) vzniká amin (**4**) kratší o karbonylový uhlík. V původním provedení reaguje amid ve vodném roztoku hydroxidu s bromem za vzniku isokyanátu (**2**). Ten je poté na uhlíku atakován hydroxidovým anionem za vzniku aniontu karbamové kyseliny (**3**), který okamžitě uvolňuje oxid uhličitý za vzniku aminu (**4**).

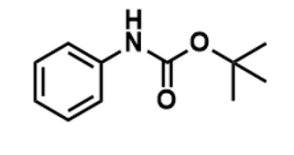


Od svého objevu našla tato reakce mnoho využití a i samotné reagenty používané pro tuto přeměnu byly nahrazovány modernějšími. Narozdíl od samotné karbamové kyseliny jsou její estery výrazně stálější, protože nemohou tak snadno uvolnit oxid uhličitý. Jaký produkt vznikne za následujících podmínek?

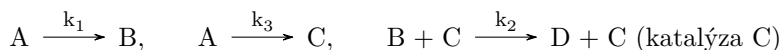


Řešení:

Z amidu vznikne Bocem (*t*-butyloxykarbonylem) chráněný amin.

**Úloha F.2 (Jaroslav Cerman)**

Představme si reakční mechanismus popsaný následujícím schématem:



Cílem syntézy je maximalizace množství produktu B. Po jak dlouhé době by měla být reakce ukončena, abychom získali maximální koncentraci látky B ve vsádkovém reaktoru? Uvažujme, že objem reakční směsi zůstává konstantní.

Uvádíme rychlostní rovnice i jejich řešení, tj. explicitní závislost koncentrací na čase:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_3) & [A] &= [A]_0 - (k_1 + k_3) \cdot t \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 - k_2 \cdot [C] & [B] &= [B]_0 + k_1 \cdot t - k_2 \cdot ([C]_0 \cdot t + k_3 \cdot \frac{t^2}{2}) \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_3 & [C] &= [C]_0 + k_3 \cdot t \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_2 \cdot [C] & [D] &= [D]_0 + k_2 \cdot ([C]_0 \cdot t + k_3 \cdot \frac{t^2}{2}) \end{aligned}$$

$$[A]_0 = 5 \text{ mol l}^{-1}, [B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0 \text{ mol l}^{-1}$$

$$k_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, k_3 = 6,31 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Řešení:

Reakci je optimální ukončit za 1584,8 sekundy.

Pro koncentraci látky B je explicitně vyjádřen časový průběh funkčním předpisem. Funkce při nulovém $[C]_0$ popisuje parabolu

$$k_1 \cdot t - k_2 k_3 \cdot \frac{t^2}{2}.$$

Pro umístění vrcholu paraboly na časové ose lze využít známý vztah

$$t([B] = \max([B])) = \frac{-b}{2a},$$

kde b je koeficient u první mocniny t a a je koeficient druhé mocniny t vystupující v rovnici paraboly.

$$k_1 \cdot t - k_2 k_3 \cdot \frac{t^2}{2} = b \cdot t + a \cdot t^2$$

Koeficient a je záporný, parabola tedy bude mít maximum právě v bodě svého vrcholu.

$$t([B] = \max([B])) = \frac{-k_1}{\frac{-2 \cdot k_2 k_3}{2}} = \frac{k_1}{k_2 k_3} = \frac{1 \times 10^{-3}}{6,31 \times 10^{-4} \cdot 1 \times 10^{-3}} = 1584,8 \text{ s.}$$

Pro řešitele zběhlejší v matematické analýze bude jednodušší využít faktu, že v maximum funkce je její první derivace rovna nule. I vztah pro časovou derivaci koncentrace látky B je zadán, stačí tedy řešit rovnici

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 - k_2 \cdot [C] = k_1 - k_2 k_3 \cdot t = 0$$

$$t([B] = \max([B])) = \frac{k_1}{k_2 k_3} = \frac{1 \times 10^{-3}}{6,31 \times 10^{-4} \cdot 1 \times 10^{-3}} = 1584,8 \text{ s.}$$

Úloha F.3 (Anh Phung)

Lactobacillus bulgaricus je dobře známý jako organismus schopný mléčného kvašení zodpovědného především za celosvětovou produkci jogurtů. Obecně platí, že *L. bulgaricus* metabolizuje za anaerobních podmínek glukózu vícestupňovou glykolytickou cestou (znázorněno na schématu v příloze), přičemž se jako konečný vedlejší produkt uvolňuje laktát.

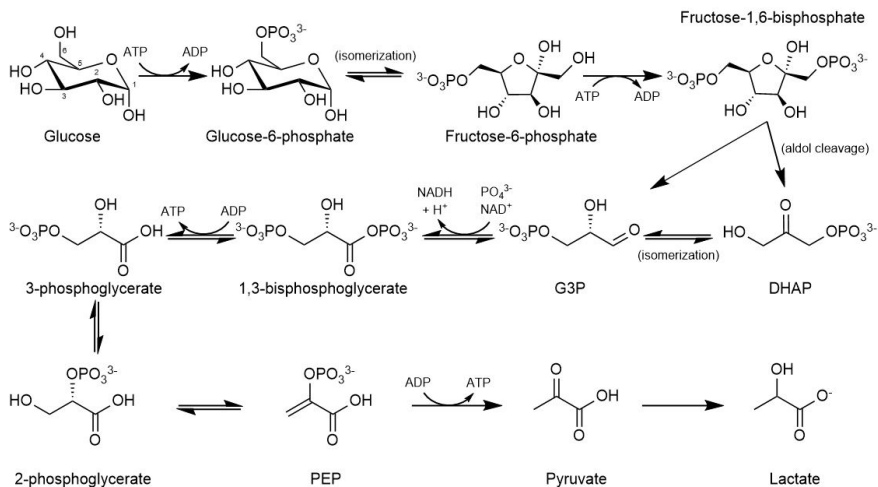
Na *L. bulgaricus* udržovaném v přísně anaerobních podmínkách se provádí experiment „pulse-chase“ s použitím zdrojů uhlíku značených ^{14}C . Postup spočívá v inkubaci malého množství substrátu značeného ^{14}C a nazývaného „puls“ s bakteriální kulturou dostatečně dlouho na to, aby se každý meziprodukt v metabolické dráze označil. Značky se pak „proženou“ dráhou přidáním přebytké nezačené glukosy. Tím se zabrání dalšímu vstupu značené glukosy do dráhy.

Uveďte místo (nebo místa) značeného atomu uhlíku v produktu – laktátu – v každém z následujících případů, kdy jsou jako „pronásledovatelé“ použity různé substráty:

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1. $[1-^{14}\text{C}]$ glukóza | 4. $[4-^{14}\text{C}]$ glukóza |
| 2. $[2-^{14}\text{C}]$ glukóza | 5. $[5-^{14}\text{C}]$ glukóza |
| 3. $[3-^{14}\text{C}]$ glukóza | 6. $[6-^{14}\text{C}]$ glukóza, |

kde $[1-^{14}\text{C}]$ glukóza je glukóza se značeným ^{14}C na C1 atd.

[Tip: Může být užitečné nakreslit si lineární strukturu glukózy a fruktózy.] Schéma glykolýzy:



Řešení:

1. C3, 2. C2, 3. C1, 4. C1, 5. C2, 6. C3

Tato otázka je obtížná, ale nevyžaduje žádné pokročilé výpočty ani organické pojmy; vše potřebné lze nalézt v diagramu glykolýzy. Pokud je C1 značen ^{14}C , pak se podle dráhy až do kroku 4 štěpí fruktosa-1,6BP na 2 izomery, přičemž dihydroxyacetonfosfát (DHAP) obsahuje původní C1,2,3 a glyceraldehyd původní C4,5,6. DHAP izomerizuje na glyceraldehyd inverzí, takže C1 se stává nerozlišitelným s C6, C2 s C5 a C3 s C4. Zbytek dráhy až po laktát nezahrnuje žádnou významnou změnu uhlíkatého skeletu.

Nejzrádnější je druhý krok: izomerizace glukózy-6-P na fruktózu-6-P, protože se při něm mění cyklická struktura. Snadno lze podlehnout myšlence, že pokud se karbonyl (aldehyd) na C1 v glukóze mění na karbonyl (keton) na C2 ve fruktóze, přejde značka z C1 na C2. To však není pravda, protože se nepřesouvají atomy uhlíku, ale pouze funkční skupina, která je k němu připojena, takže značka na C1 je stále na C1 až do kroku 4.

Úloha F.4 (Sam Holmes)

Během lékařského testování musí vědci určit nejlepší způsob dávkování léku. Jednou z metod je injekce, která je z chemického hlediska jednoduchá, ale prakticky nepohodlná. Proto bychom se měli snažit snížit počet injekcí, které člověk potřebuje, a přitom zachovat dostatečnou koncentraci léku v těle pacienta.

Rozklad léků v těle se řídí kinetikou prvního řádu. To znamená, že musíme dbát na to, abychom podávali opakované dávky ve správném intervalu, a zabránili tak hromadění toxických látek. Předpokládejme, že když je lék podán injekčně, začne se veškerý lék v těle okamžitě rozkládat.

Lék má poločas odbourávání 5 hodin. První dávka 100 mg je podána v 9:00, následující dávky 75 mg léku se pak podávají každých 10 hodin po dobu jednoho týdne. Kolik látky je v těle přítomno o týden později v 09:00?

Řešení:

32,99 mg

Popsané dávkování způsobuje, že množství léku zůstane vždy na stejné křivce rozpadu prvního řádu a každých 10 hodin se obnoví na 100 mg. Můžeme tedy ignorovat všechny cykly před posledním.

$$24 \cdot 7 = 168 \text{ hodin}$$

Po 160 hodinách je k dispozici 100 mg (každých 10 hodin resetujeme na 100 mg).

Formulace výrazu pro hmotnost v čase t danou poločasem $t_{1/2}$ by měla být proveditelná bez jakýchkoli předchozích znalostí, protože můžeme vést paralely s geometrickými posloupnostmi s obecným členem $a \cdot r^{n-1}$:

$$m = m_0 \cdot 0,5^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

$m = 32,99 \text{ mg}$ pro $m = 100 \text{ mg}$, $t = 8 \text{ hodin}$, $t_{1/2} = 5 \text{ hodin}$.

Úloha F.5 (Tatiana Nemirovich)

Před několika měsíci sonda Curiosity poprvé detekovala na povrchu Marsu organickou molekulu. Zjistěte, o jakou molekulu jde, pokud je známo, že její ^1H NMR spektrum obsahuje 4 signály, ^{13}C NMR spektrum obsahuje 5 signálů a na hmotnostním spektru vidíme molekulový pík $m/z = 122$ a charakteristický pík $m/z = 77$.

Řešení:

Benzoová kyselina; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

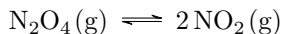
Úloha F.6 (Kaijia Liu)

Pravděpodobně jste se již setkali s rovnovážnou směsí plynného NO_2 a N_2O_4 , která je dobrým příkladem pro ilustraci chemické rovnováhy. Předpokládejme, že máme jeden mol čistého N_2O_4 a umístíme jej do průhledné krychlové nádoby s pístem na jedné straně. Počkáme, až se ustaví rovnováha, přičemž teplota směsi se během tohoto procesu udržuje na 25°C . Poté směs pomocí pístu stlačujeme na polovinu původního objemu. Teplota plynné směsi v nádobě po stlačení je 38°C . Tlak okolí je atmosférický. Předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu. Rovnovážná konstanta K_p reakce

$$a \text{ A (g)} + b \text{ B (g)} \longrightarrow c \text{ C (g)} + d \text{ D (g)} \quad \text{je definovaná jako } K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{C}}}{p^\ominus}\right)^c \left(\frac{p_{\text{D}}}{p^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{p_{\text{A}}}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^\ominus}\right)^b}$$

kde p_x je parciální tlak složky X a $p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$ je standardní tlak.

Rovnovážná konstanta K_p reakce



je 0,141 při 25°C a 0,363 při 38°C . Určete poměr mezi koncentrací N_2O_4 po stlačení a koncentrací N_2O_4 před stlačením.

Řešení:

Nad reakcí začněme přemýšlet v hypotetickém stavu, kdy by byl všechen plyn (1 mol) ve formě N_2O_4 . Pak označme jako ξ tzv. rozsah reakce, který vyjadřuje, jak moc reakce pokročila: odpovídá úbytku látkového množství reaktantu nebo přírůstku látkového množství produktu Δn_i vztaženého na jejich stechiometrický koeficient ν_i (jeho jednotka je také [mol]):

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}.$$

Jelikož je vztažen na stechiometrický koeficient, nezávisí hodnota rozsahu reakce na látce, pro kterou je počítán.

Potom bude platit, že celkové látkové množství plynu je $n_{\text{tot}} = (1 + \xi)$ (na počátku byl 1 mol, ubývá ξ molů N_2O_4 a vzniká 2ξ molů NO_2), látkové množství NO_2 je $n_{\text{NO}_2} = 2\xi$ a látkové množství N_2O_4 je $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1 - \xi)$.

Předpokládáme ideální chování plynu, pak je tlak přímo úměrný látkovému množství:

$$\text{parciální tlak } p_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}} = \frac{2\xi}{1+\xi} p_{\text{tot}}$$

a

$$\text{parciální tlak } p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}} = \frac{1-\xi}{1+\xi} p_{\text{tot}}.$$

Označme celkový tlak směsi v první fázi při 298 K jako $p_{\text{tot},1}$ a v druhé fázi při 311 K jako $p_{\text{tot},2}$. Rovnovážná konstanta K_p potom odpovídá

$$K_{p,1} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2,1}}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4,1}}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{2\xi_1}{1+\xi_1}\right)^2}{\frac{1-\xi_1}{1+\xi_1}} \times \frac{p_{\text{tot},1}}{p^\ominus} = 0,141$$

Jelikož je píst v první fázi volný, musí být okolní tlak roven tlaku uvnitř nádoby, tedy $p_{\text{tot},1} = 1 \text{ atm} = p^\ominus$. Řešením rovnice zjistíme, že $\xi_1 \doteq 0,185$.

V druhé fázi po stlačení pístu bude obdobně platit:

$$K_{p,2} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2,2}}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4,2}}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{2\xi_2}{1+\xi_2}\right)^2}{\frac{1-\xi_2}{1+\xi_2}} \times \frac{p_{\text{tot},2}}{p^\ominus} = 0,363 \quad (1)$$

Dále vyjádříme stavovou rovnici v obou fázích experimentu jako

$$p_{\text{tot},1} V_1 = (1 + \xi_1) \times RT_1 \quad \text{a} \quad p_{\text{tot},2} V_2 = (1 + \xi_2) \times RT_2.$$

Vydělením dostaneme

$$\frac{p_{\text{tot},1}}{p_{\text{tot},2}} = \frac{1 + \xi_1}{1 + \xi_2} \times \frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} \quad (2)$$

a všimeme si, že $\frac{V_2}{V_1} = 0,5$ ze zadání. Dosazením hodnot za $T_1, T_2, \frac{V_2}{V_1}, p_{\text{tot},1}, p^\ominus$ a ξ_1 a současným řešením rovnic (1) a (2) získáme $\xi_2 \doteq 0,203$ a $p_{\text{tot},2} \doteq 2,120 \text{ atm}$. Odtud můžeme spočítat parciální tlaky N_2O_4 :

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4,1} = \frac{1 - \xi_1}{1 + \xi_1} \times p_{\text{tot},1} = 0,688 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4,2} = \frac{1 - \xi_2}{1 + \xi_2} \times p_{\text{tot},2} = 1,405 \text{ atm}.$$

Poměr koncentrací je tedy

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_1} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4,2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4,1}} \times \frac{p_{\text{tot},1}}{p_{\text{tot},2}} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4,2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4,1}} \times \frac{T_1}{T_2} = 1,96.$$

Úlohy vytvořili, sepsali a recenzovali:

Martin Balouch	Yeha Lee
Raz L. Benson	Yuxuan Li
Veronika Boguschová	Petr Linhart
Alena Budinská	Kaijia Liu
Jaroslav Cerman	Yizhe Lou
Andrea Chlebkova	Dănuț Murariu
Stanislav Chvíla	Tatiana Nemirovich
Dylan Cleveland	Vladimír Němec
Bence Csakany	Milada Peřinová
Terezie Císařová	Anh Phung
Ondřej Daněk	Vít Procházka
Samuel Fletcher	Adam Přáda
Karolína Fárníková	Clare Rees-Zimmerman
John Hayton	Holly Smith
Samuel Holmes	Ilija Srpak
Jan Hrabovský	Michal Straka
Jan Hrubeš	Vít Turčín
Rostislav Huňa	Adam Tywoniak
Filip Hůlek	Richard Veselý
Adam Jaroš	Nikola Vršková
Hana Kosíková	Alexandr Zaykov
Vojtěch Laitl	Jakub Štěpánek
Jiří Ledvinka	

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

Sázeno s pomocí $\text{\LaTeX}$ za použití balíčku `natsci` od Adama Přády

Poděkování

Sedmý ročník soutěže Chemiklání pořádala Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge a zapsaný spolek Alumni scientie bohemicae.



<https://fcht.upce.cz/>



**UNIVERSITY OF
CAMBRIDGE**

Yusuf Hamied
Department of Chemistry

<https://www.ch.cam.ac.uk/>



<http://www.czechscience.cz/>



chemistryrace

<http://chemistryrace.com/>

Případné chyby hlašte prosím na `chemiklani@chemiklani.cz`.

Pro více informací navštivte
<http://chemiklani.cz/>

Úlohy jsou publikovány pod licencí Creative Commons Uveďte původ-Neužívejte dílo komerčně-Zachovejte licenci 4.0 Česká republika (CC BY-NC-SA 4.0 CZ).

<http://chemiklani.cz/>