

Autorská řešení 8. ročníku



chemiklání

6. 2. 2023

Úloha 0.11 (Anh Phung)

Podíváte-li se na jakoukoliv moderní periodickou tabulku prvků, nenajdete v ní prvek s názvem „nipponium“ (Np). Tento prvek byl poprvé charakterizován v roce 1908 japonským chemikem Masatakou Ogawou. Ten jej přiřadil jako dosud neobjevený prvek 43. V roce 1996 bylo ale analýzou fotografických spekter, podle kterých Masataka Ogawa nový prvek objevil, zjištěno, že neobjevil prvek s protonovým číslem 43, nýbrž jiný, v té době také dosud neznámý prvek. Kvůli tomuto chybnému přiřazení byl prvek nipponium přejmenován.

Vášim úkolem bude v moderní periodické tabulce najít prvek, který Masataka Ogawa skutečně pozoroval. Jeho elektronová konfigurace je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$.

Řešení:

Rhenium (Re)

Jednoduchým spočtením všech elektronů v zápisu elektronové konfigurace lze dojít k počtu 75, což je pro elektroneutralní atom taky počet protonů. Prvek s protonovým číslem 75 je rhenium.

Ogawa identifikoval nový prvek jako prvek 43 dnes známý jako technecium, jelikož je (stejně jako rhenium) ve stejné skupině jako tehdy již známý mangan. Tyto prvky skutečně sdílejí řadu vlastností, a pravděpodobně proto Ogawa prvek určil špatně. Kvůli tomuto chybnému přiřazení byl jeho přínos k objevení rhenia zapomenut a prvek 75 byl pojmenován až po objevu a správném přiřazení německými chemiky Walterem Noddackem and Idou Noddack v roce 1925. Skoro 20 let po nešťastném objevu Masataky Ogawy.

Úloha 0.12 (Jiří Ledvinka)

Igor bydlí v Jakutsku a probudil se do chladného rána. Teploměr za oknem ukazoval -57°C , a tak rychle vyběhl z postele a pořádně do kamen přiložil místní hnědé uhlí. Toto uhlí přirozeně obsahuje vysoké množství síry a dusíku, a jeho spalováním tedy kromě oxidu uhličitého a vody vzniká oxid siřičitý a oxid dusičitý. Pokud by látky komínem utíkaly jako plyny o atmosférickém tlaku, jaký déšť a jaký sníh by Igor pozoroval padat z komínu? Mohly by se vám hodit následující údaje:

H_2O : b.t. 0°C , b.v. 100°C

CO_2 : b.s. $-78,5^\circ\text{C}$

NO₂: b.t. -9,3°C, b.v. 21,2°C

SO₂: b.t. -72°C, b.v. -10°C

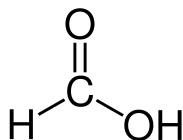
Předpokládejte, že všechny plyny se chovají jako čisté látky a nejsou modifikovány případnými chemickými reakcemi se vzduchem nebo mezi sebou.

Řešení:

Sněžil by sníh a oxid dusičitý, přšel by oxid siřičitý. Pouhým porovnáním teplot varu, tání a sublimace s okolní teplotou zjistíme, že za těchto podmínek by byl oxid siřičitý kapalina („děšť oxidu siřičitého“) a že voda a oxid dusičitý („sníh“) by byly pod bodem tání („sněžení“ vody a oxidu dusičitého).

Úloha 0.13 (Jiří Ledvinka)

Poměrně dlouho se mluví o vozidlech na vodík, ale v provozu se objevují velmi pomalu. Jedním z důvodů je skladování/tankování vodíku. Stlačený vodík představuje spoustu bezpečnostních rizik, a na pumpě si ho tak v nejbližší budoucnosti pravděpodobně jen tak nenatankujete. Proto je spoustu pozornosti upřeno k vývoji alternativních vodíkových paliv, která umožňují snadnější manipulaci. Jedním takovým palivem vyvinutým nizozemskou skupinou je kyselina mravenčí. Ta má být produkována hydrogenací oxidu uhličitého, natankována a při jízdě opět katalyticky rozložena na CO₂ a vodík. Protože byla kyselina mravenčí původně z CO₂ vyrobena, je toto palivo uhlíkově neutrální. Má však jednu nevýhodu. Spočítejte, kolik hmotnostních procent vodíku toto palivo obsahuje.



Řešení:

Sumární vzorec kyseliny mravenčí je CO₂H₂. Máme tedy

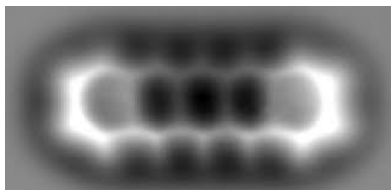
$$\frac{M_r(\text{H}_2)}{M_r(\text{CO}_2\text{H}_2)} = \frac{2}{12 + 16 + 16 + 2} \cdot 100\% = 4,35\%$$

Museli bychom s sebou tedy vozit skutečně velké množství kyseliny mravenčí! Její další nevýhodou je to, že je toxická a způsobuje vážné poleptání kůže.

Úloha 0.14 (Sam Holmes)

Mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy*, AFM) je analytická technika použitelná pro zobrazení povrchů se subnanometrovým rozlišením. Zobrazovací mikroskopy mají ostrý hrot (vrcholem hrotu je jediný atom), kterým je skenován analyzovaný povrch a je měřena síla, jakou je hrot přitahován/odpuzován. Převedením této síly na stupně šedi je poté možné zobrazit zkoumaný povrch. Pomocí AFM je možné zobrazit i strukturu jednotlivých molekul, například organických molekul adsorbovaných na velmi rovný povrch.

Na přiloženém obrázku je záznam AFM molekuly uhlovodíku změřený Grossem a spolupracovníky v roce 2009. Určete sumární vzorec tohoto uhlovodíku.



Řešení:



Na obrázku jsou vidět i jednotlivé protony, což ukazuje opravdu neuvěřitelnou citlivost této metody. Pozorovaná molekula je pentacen, aromatická molekula složená z pěti benzenových jader fúzovaných do rovné molekuly. Při řešení může pomoci si nakreslit sigma skelet molekuly z obrázku.

Více o zmíněném pozorování se můžete dočíst v tomto článku:
<https://doi.org/10.1126/science.1176210>

Úloha 0.15 (Sam Holmes)

Pro jediný sumární vzorec existuje často mnoho možných struktur organických látek. Tyto různé struktury se mohou odlišovat svým sigma skeletem (konstituční isomery) nebo pouze prostorovým uspořádáním (stereoisomery). Takto různé látky se mohou výrazně lišit svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, a je tedy nutné je umět odlišit.

Nakreslete oba stabilní isomery sdílející sumární vzorec C_3H_6 .

Řešení:

Cyklopropan a propen.

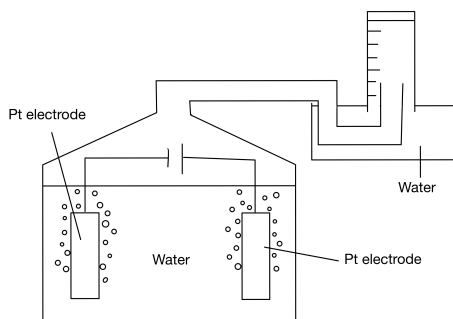
Oproti obecnému sumárnímu vzorci nasyceného uhlovodíku (C_nH_{2n+2}) chybí dva vodíky, což ukazuje na stupeň nenasyčenosti roven jedné. Pro takto malou molekulu už pak není složité určit, že tato nenasyčenost může být způsobena buď jednou dvojnou vazbou, nebo jedním cyklem. Stejný sumární vzorec by měly také dimethylkarben nebo ethylkarben, ty jsou ale vyloučeny požadavkem na stabilitu struktury.

Úloha 0.16 (Sam Holmes)

Elektrolýza může být užita na „zelenou“ výrobu vodíku, která je šetrná k životnímu prostředí, neboť je pro ni použita elektřina pocházející z obnovitelných zdrojů. Jistý student si chce vyrobit „zelený“ vodík pomocí aparatury na obrázku níže. Nejprve nechá všechnen vzduch vyměnit za generovaný plyn a poté jej začne jímat.

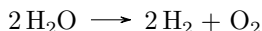
Před dalšími experimenty chce otestovat čistotu takto vytvořeného vodíku. Změří proto jeho hustotu, a překvapeně zjistí, že je mnohem vyšší než hustota čistého vodíku! Domnívá se proto, že v jeho vzorku je příměs jiného plynu.

Určete, o jaký jiný plyn jde, a objemový zlomek vodíku v jímaném plynu.

**Řešení:**

Podářilo se mu jímat také kyslík. Objemově bude vodík tvořit $2/3$ (67%) plynu.

Student jímá vodík a kyslík, protože redukce $H(+I)$ musí být spojena s oxidací $O(-II)$. Celková reakce je



tedy $\frac{2}{3}$ molárně (a u plynů i objemově) jímaného plynu jsou vodíky. Takováto směs je vysoce explozivní – toto tedy by nebyl dobrý způsob na výrobu zeleného vodíku!

Úloha 0.21 (Sam Holmes)

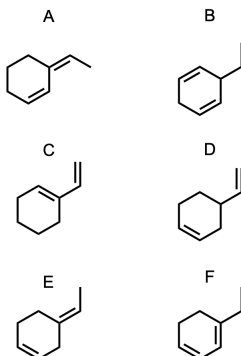
Hydrogendifluoridový anion, $[\text{HF}_2]^-$, je zajímavá částice, neboť jeho vazby nelze popsat klasickým modelem iontových či kovalentních valenčních vazeb. Načrtněte strukturu hydrogendifluoridového aniontu, včetně vyznačení vazebného úhlu na centrálním atomu.

Řešení:

Nejprve musíme určit, zda půjde o strukturu typu $\text{H}-\text{F}-\text{F}$, nebo $\text{F}-\text{H}-\text{F}$ (kvůli deficitu elektronů okamžitě vyřadíme cyklické struktury). Představme si vznik aniontu jako navázání fluoridu, F^- , k jiné molekule fluorovodíku. Záporně nabitý fluorid se bude elektrostaticky přitahovat ke kladnému parciálnímu náboji na vodíku, hledaná struktura je tedy $\text{F}-\text{H}-\text{F}$ (někdy se uvádí, že tento ion obsahuje vůbec nejsilnější vodíkové můstky). Na centrálním atomu vodíku se nenacházejí žádné volné elektronové páry a vazebné elektronové páry jsou od sebe nejdál pod úhlem 180° . Molekula je tedy lineární.

Úloha 0.22 (Sam Holmes)

V chemii (a převážně organické) rozlišujeme mnoho druhů izomerie, na které musíme brát ohled při syntéze. Které z následujících polohových izomerů (pokud vůbec nějaké) vykazují E/Z (ve starším systému cis/trans) izomerii?



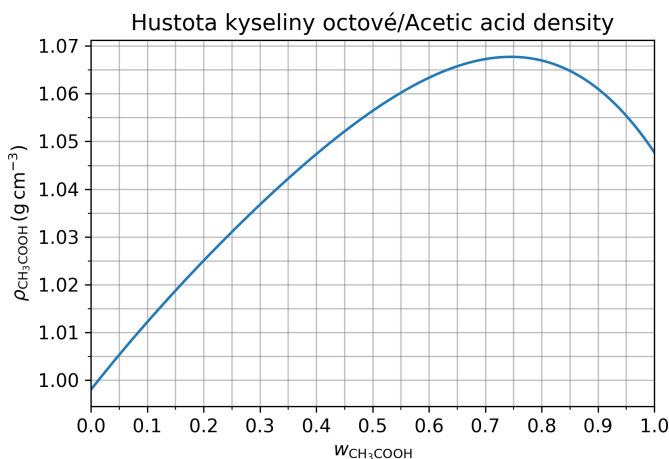
Řešení:

A a E

U molekul A a E se dostaneme k neidentické struktuře právě v případě inverze vazebných partnerů na dvojně vazbě mimo cyklus. Dvojně vazby u cyklů mají pouze jednu stabilní konfiguraci, jinak by byl cyklus příliš zkroucený (což má vysokou energetickou bariéru). Molekula D je chirální (obsahuje atom uhlíku se 4 různými substituenty), což je druh stereoizomerie, nikoli však E/Z izomerie. Dien C přechází mezi dvěma konformacemi (s-cis and s-trans), jde však o konformery, a nikoliv tedy E/Z izomery.

Úloha 0.23 (Jiří Ledvinka)

Pepík si chtěl doma naložit utopence do octa. Protože pracoval v chemické laboratoři a chtěl ušetřit, uloupil si v laboratoři kyselinu octovou. Když přišel domů, uvědomil si, že zapomněl koncentraci uloupené kyseliny. Jako vzdělaný laborant si našel závislost hustoty ρ kyseliny octové na jejím hmotnostním zlomku w (vizte graf v příloze). Přesně odměřil 100 mL této kyseliny a zvažil ji. Hmotnost činila 105,50 gramů. Dále si ale všiml, že když k této kyselině přidal trošku vody, její hustota se zvýšila. Tím byl Pepík úplně zaskočený a nemohl si poradit s výpočtem. Poradte Pepíkovi, kolik hmotnostních % kyseliny octové tento roztok obsahuje, aby si mohl po jejím naředění naložit utopence.



Řešení:

Úlohu vyřešíme pomocí přiloženého grafu: kvůli tvaru závislosti by hustotě $1,055 \text{ g mL}^{-1}$ mohly odpovídat dva různé hmotnostní zlomky kyseliny octové. Ale jelikož si Pepík všiml, že po přidání vody se zvětšila hustota, tedy že ředěním (posunem po ose x doleva) se hustota zvětšuje, musíme se nacházet v části se zápornou směrnici napravo od maxima: hmotnostní zlomek je 95 %.

Úloha 0.24 (Sam Holmes)

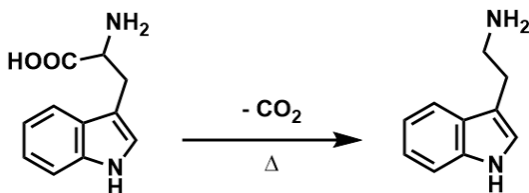
Podnikatel zakládá obchod s prvky; v nabídce má všechny prvky v tabulce s protonovým číslem menším nebo rovným protonovému číslu zinku. Má zaváděcí akci: všechny prvky prodává po £5 za gram. Chceme-li si pořídit 1L balonky se všemi plyny, které prodává, jaký balonek bude nejdražší?

Řešení:

Hledáme plyn s největší hustotou z prvních 30 prvků v tabulce. Uvážíme-li, že podle stavové rovnice ideálního plynu nezávisí objem na druhu chemické látky, potřebujeme nejtěžší z těchto prvků, jež se v elementární formě vyskytuje v plynném skupenství. To je molekulární chlor, Cl_2 .

Úloha 0.25 (Jiří Ledvinka)

Na začátku podzimu 2021 skokově vzrostla cena emisních povolenek až na 1500 Kč za tunu vyprodukovaného CO_2 . To mělo za následek zvýšení cen energií. Nepříjemný fakt je to ale nepochybně pro všechny řádné plátce emisních povolenek. Představte si, že vaše malá firma chce vyprodukovat tunu tryptaminu ($M = 160,216 \text{ g mol}^{-1}$) dekarboxylací tryptofanu ($M = 204,229 \text{ g mol}^{-1}$). Kolik zaplatíte za emisní povolenky při 100% výtěžku reakce?

**Řešení:**

Ze schématu je patrné, že stechiometrický poměr reaktantu, produktu i vedlejšího produktu (CO_2) je 1:1:1. Předpokládáme 100% výtěžek reakce, zadání udává hmotnost produktu ($m_{\text{tryptamin}}$):

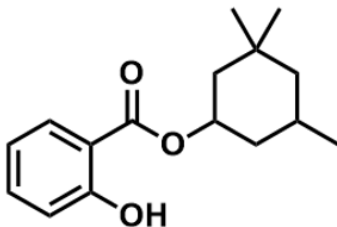
$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{tryptamin}} = \frac{m_{\text{tryptamin}}}{M_{\text{tryptamin}}},$$

$$m_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{tryptamin}}} m_{\text{tryptamin}} = \frac{44}{160,216} \times 1000 \doteq 274,16 \text{ kg},$$

což odpovídá poplatku za emisní povolenky $\frac{274,63}{1000} \times 1500 \doteq 412 \text{ Kč}$.

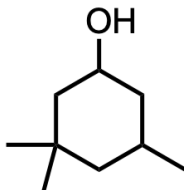
Úloha 0.26 (Jiří Ledvinka)

Homosalát (z angl. *homosalate*; na obrázku níže) je organický ester hojně využívaný v opalovacích krémech. Jako ester se vyrábí esterifikací kyseliny salicylové příslušným alkoholem. Část kyseliny salicylové odpovídá za absorpci UV záření, zatímco zbytek po alkoholu má lipofilní charakter, který zabraňuje smývání vodou. Nakreslete strukturu tohoto alkoholu.



Řešení:

Stačí nám pouze identifikovat funkční skupinu esteru a správně zakreslit alkohol navázaný na salicylovou kyselinu (odtud „salát“ v názvu esteru).

**Úloha 1.1 (Lucie Peterková)**

Ryba fugu z rodu čtverzubců (*Tetraodontidae*) je neodmyslitelnou částí japonské gastronomie. Má však jeden háček, a sice, že při špatné úpravě může obsahovat vysoké dávky tetrodotoxinu. Jde o neurotoxin bakteriálního původu, jehož smrtelná dávka je $8,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ váhy člověka. Kolik **celých** ryb fugu by musel sníst bojovník sumo vážící 160 kg, aby u něj nastala smrtelná otrava? Uvažujme, že v každé rybě, kterou sní, je 0,5 mg tetrodotoxinu.

Řešení:

Správné řešení: Smrtelná dávka pro tohoto sumo bojovníka je $8,7 \times 160 = 1,392$ mg. Počet ryb získáme vydělením smrtelné dávky tetrodotoxinu množstvím tetrodotoxinu v jedné rybě fugu: $N = \frac{1,392}{0,5} \doteq 2,8$. Jednoho 160kg sumo bojovníka by tedy zabily 3 ryby obsahující 0,5 mg tetrodotoxinu.

Poznámka: V opravdu špatně upravené rybě by tetrodotoxinu ve skutečnosti bylo mnohem víc, i jedna ryba totiž může stačit na smrtelnou dávku.

Úloha 1.2 (Adam Přáda)

Mnoho lidí si všímá chemikálií ve svém jídle. Méně lidí si ale všímá obsahu další látky, jež si denně vkládají do úst – zubní pasty. Na pastě nespecifikované značky se dočteme, že obsahuje vodu, hydratovaný oxid křemičitý, sorbitol, glycerin, laurylsíran sodný, xanthanovou gumu, aroma, oxid titaničitý, PEG-6/PEG-8, fluorid sodný, sodnou sůl sacharinu, karagenan, limonen, CI 73360 a CI 74160.

Tedy mnoho ingrediencí! Víte, proč se do pasty přidávají? Přiřaďte ingrediencím jejich funkci (svou odpověď formulujte ve formě dvojic číslo–písmeno). *Příklad:* hydratovaná silika--abrazivum (brusný materiál)

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| 1. sorbitol a sodná sůl sacharinu | a) aroma |
| 2. laurylsíran sodný | b) podpora skloviny |
| 3. xanthanová guma a karagenan | c) sladidlo |
| 4. oxid titaničitý | d) zahušťovadlo/stabilizátor |
| 5. fluorid sodný | e) barvivo |
| 6. limonen | f) detergent/pěnicí látka |

Glycerin a látky s označením PEG jsou zvlhčovadla (udržují v pastě potřebnou vlhkost, čemuž napomáhá i sorbitol). Tajemně pojmenované látky CI 73360 a CI 74160 jsou barviva vytvářející modré a červené pásy v pastě.

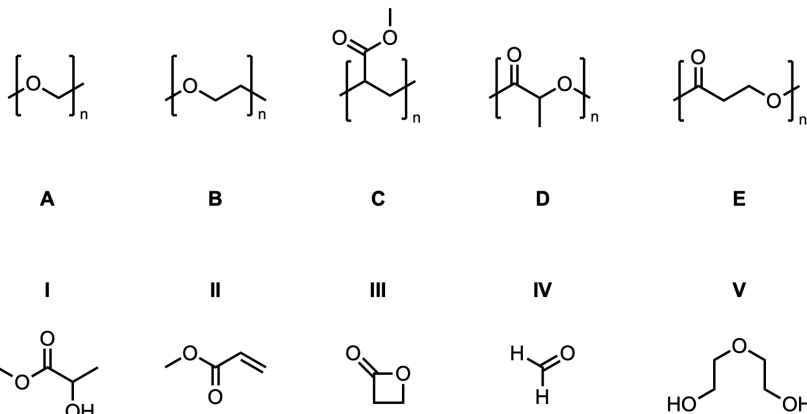
Řešení:

Sorbitol a sodná sůl sacharinu jsou velmi známá umělá sladidla (1c). Limonen je terpen zodpovědný za specifickou vůni všech citrusů (6a). Oxid titaničitý je známý bílý pigment (zde tedy barvivo, 4e). Můžeme předpokládat, že xanthanová guma a karagenan zahušťují konzistenci pasty (3d). Z různých reklam víme, že fluoridy se přidávají na podporu našeho chrupu (5b). Estery dlouhých alifatických alkoholů s kyselinou sírovou jsou často používány jako detergenty (tedy 2f, vizte také například dodecylsíran sodný).

Úloha 1.3 (Sam Holmes)

Polymery jsou velmi důležitou součástí našich životů: mají široké využití a mohou být cíleně vytvořeny tak, aby měly užitečné vlastnosti jako například vodivost nebo biologickou rozložitelnost. Jejich prekursory pak mohou být velmi složité; řada běžných komerčních polymerů ale stále vychází z jednoduchých monomerů.

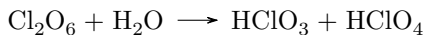
Vytvořte z nabízených látek páry monomer–polymer.

**Řešení:**

Polymer A musí vycházet z monomeru IV (formaldehydu) kvůli poměru atomů uhlíku a kyslíku. B odpovídá V, protože je to jediný polymer s opakovanou dvouuhlíkatou jednotkou. C přiřadíme II, jde o produkt adiční polymerace (postranní řetězec zůstal neporušený). D přiřadíme I kvůli specifickému propojení tří uhlíkových atomů. E vychází z monomeru III, opět kvůli vazebným poměrům – velké pnutí v čtyřčlenném cyklickém řetězci způsobuje jeho snadné otevření.

Úloha 1.4 (Vojtěch Laitl)

Neprůbojný anorganický chemik Vojta se marně snažil vysvětlit svému zkoušejícímu některé základní vlastnosti dimerního oxidu chlorového. Tuto zajímavou sloučeninu můžeme nalézt v kapalně fázi, kde má strukturu smíšeného anhydridu, nebo v pevně fázi, kde tvoří iontové krystaly. V obou formách Cl_2O_6 ochotně reaguje s vodou, při čemž vzniká směs dvou různých oxokyselin chloru. Pomozte Vojtovi a navrhnete vyčíslenou rovnici této chemické reakce. Napovíme, že obě kyseliny vznikají ve stechiometrickém poměru 1:1.

Řešení:

Toto je typická disproportionační reakce: oxidy nekovů v oxidačních stavech, kterým neodpovídá žádná stabilní kyselina, jí obvykle podléhají. Kyseliny chloru jsou

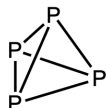
stabilní v lichých oxidačních stavech, navíc víme, že látky vznikají v poměru 1:1. Počet elektronů redukujících jeden atom chloru tedy musel způsobit vzrůst oxidačního čísla druhého atomu chloru o stejnou hodnotu, proto zbývá jediná možnost: $2\text{Cl(VI)} \rightarrow \text{Cl(V)} + \text{Cl(VII)}$. Vzniká kyselina chlorečná a chloristá.

Úloha 1.5 (Stanislav Chvíla)

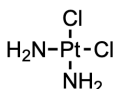
Ve světě estetiky je symetrie něčím oku lahodícím, uspořádaným a příjemným. Matematická definice tohoto pojmu je o něco obsírnější a zahrnuje mnoho popisů nejrůznějších transformací (jako například rotace či zrcadlení), pomocí kterých se objekt zobrazí na sebe sama.

Zkuste si prohlédnout následující výčet molekul a najít v nich tři dvojice, které vykazují zcela stejné prvky symetrie, a které tedy můžeme zařadit do skupiny molekul se stejnou grupou symetrie. Na první pohled bychom mohli říci, že jsou si geometricky podobné. Jedna možnost zůstane nevyužita.

- A bílý fosfor
- B cisplatina
- C oxid uhličitý
- D dusík
- E tetrakarbonylnikl
- F fluorid boritý
- G 1,5- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$



Bílý fosfor

A

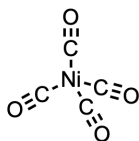
Cisplatina

B

Oxid uhličitý

C

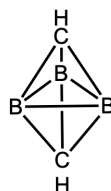
Dusík

D

Tetrakarbonylnikl

E

Fluorid boritý

F1,5- $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_2$ **G**

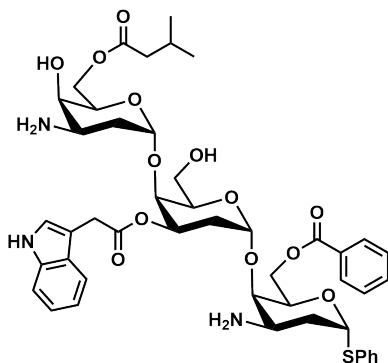
Řešení:

Bílý fosfor i tetrakarbonylníkl mají oba tetraedrickou symetrii (A–E). Dusík i oxid uhličitý jsou lineární molekuly, navíc středově souměrné (C–D). Asi nejtěžší je rozpoznat symetrii karboranu $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$, můžeme si ale povšimnout, že tři atomy boru jsou umístěny do rovnostranného trojúhelníku a kolmo na něj (umístěné nad a pod jeho středem) se nacházejí dvě C–H skupiny. Molekula má tedy trojčetnou rotační osu, v níž tyto dvě C–H skupiny leží, stejně jako rovinu zrcadlení (v té leží trojúhelník atomů boru). To samé můžeme říct o fluoridu boritém (F–G). Zbývá tedy cisplatina, jež jako molekula s nejnižší symetrií z nabízených možností nemá partnera.

Úloha 1.6 (Jiří Ledvinka)

Peptid p53 je antigenem tumorového proteinu MDM2 (váže se na daný protein, a modifikuje tak jeho aktivitu v tumorovém centru). Protože léčiva na bázi peptidů jsou v těle snadno štěpena enzymy, a jsou tak málo účinná, byl připraven analog na bázi trisacharidu.

Toto takzvané peptidomimetikum imituje prostorové uspořádání tří aminokyselinových zbytků peptidu p53, která zapadají do MDM2, a modulují tím jeho funkci. Které tři aminokyseliny jsou klíčem interakce mezi p53 a MDM2?

**Řešení:**

Fenylalanin (Phe, F), tryptophan (Trp, W) a leucin (Leu, L) – místo leucinu lze uznat i valin (Val, V).

Porovnáním aminokyselinových zbytků proteinogenních aminokyselin se strukturou peptidomimetika snadno identifikujeme imitované aminokyseliny, které jsou zodpovědné za zprostředkování uvedené interakce.

Úloha 2.1 (Vít Procházka)

Spektrofotometrie je technika umožňující měřit absorpenci A , která logaritmičtě závisí na tom, do jaké míry sledovaný roztok propouští světlo určité vlnové délky. Absorbance závisí na koncentraci: čím je roztok barevné látky koncentrovanější, tím intenzivnější je jeho zabarvení. Nejsou-li hodnoty absorbance velmi vysoké, lze předpokládat, že tato závislost bude lineární podle Lambertova–Beerova zákona:

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l,$$

kde ε_{λ} je absorpční koeficient, c je koncentrace a l je délka kyvety.

Proteiny obecně ve viditelné oblasti neabsorbují. Toto lze změnit biuretovou reakcí, při které peptidové vazby tvoří modrý komplex s měďnatými ionty v alkalickém prostředí. Roztok vzniklý smícháním 20 μl standardního roztoku hovězího sérového albuminu o koncentraci 70 $\text{g } \ell^{-1}$ a 1 ml biuretového činidla vykazoval při vlnové délce 544 nm absorpenci 0,256. Jaká je hmotnostní koncentrace hovězího sérového albuminu v roztoku připraveného stejným způsobem s absorpencí 0,103 při stejné vlnové délce a měřeného v kyvetě stejné velikosti?

Řešení:

Jelikož pracujeme se stejným proteinem za stejné vlnové délky a stejných podmínek, nezmění se hodnota absorpčního koeficientu ε_{λ} , stejně jako délka kyvety l . Vyjádříme-li absorpční koeficient z Lambertova–Beerova zákona, získáme:

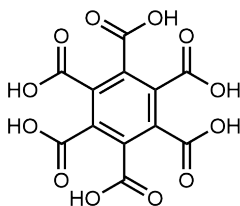
$$\frac{A_1}{c_1 l} = \frac{A_2}{c_2 l}.$$

Evidentně není důležité, jak byla kyveta dlouhá, pokud jsme použili stejnou. Zajímá nás koncentrace c_2 , tedy

$$c_2 = \frac{A_2}{A_1} \cdot c_1 = \frac{0,103}{0,256} \cdot 70 \doteq 28,16 \text{ g } \ell^{-1}.$$

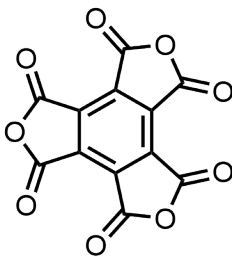
Úloha 2.2 (Anh Phung)

Známe mnoho stabilních oxidů uhlíku, např. oxid uhličitý (CO_2) nebo uhelnatý (CO). Další stabilní oxid uhlíku, mellitanhydrid (anhydrid kyseliny mellitové), má sumární vzorec C_{12}O_9 . Byl poprvé izolován Friedrichem Wöhlerem¹ z minerálu mellitu (německy je pro svou barvu nazýván *Honigstein*, anglicky pak obdobně *honeystone*) v roce 1826, může být ale také připraven dehydratací kyseliny mellitové (struktura je uvedena níže). Navrhněte strukturu anhydridu kyseliny mellitové.



mellitová kyselina

Řešení:



mellitanhydrid

Úloha 2.3 (Petr Linhart)

Nukleové kyseliny (DNA a RNA) kódují aminokyseliny pomocí tzv. kodonů, což jsou sady dusíkatých bází. Známe pět dusíkatých bází: adenin (A), guanin (G), cytosin (C), thymin (T) a uracil (U). Biochemik Alexandr se celou situací snažil pojmout

¹Wöhler, F., Ueber die Honigsteinsäure. *Annalen der Physik* **1826**, 83 (7), 325-334

matemicky: máme-li 20 proteinogenních aminokyselin, jež musíme rozlišit, měly by nám stačit dubletní kodony (skládající se ze dvou dusíkatých bází), neb $5^2 = 25$ různých variací písmen (kódů). Alexandr věc vyhodnotil tak, že biochemie (a příroda) nedává smysl, neboť genetický kód je ve skutečnosti tripletní.

Bohužel pro Alexandra ale příroda díky evolučnímu tlaku obvykle pracuje efektivně a smysluplně a to je i tento případ. Kde je v Alexandrově úvaze chyba? Vypočítejte správné množství všech různých kodonů, jež se mohou vyskytovat v DNA.

Řešení:

Alexandr zapomněl, že se při kódování používají vždy pouze 4 druhy bází: v DNA je to adenin, guanin, cytosin a thymin, v RNA je thymin nahrazen uracilem. Rozdíl mezi thyminem a uracilem tak nenese žádnou informaci, je to jen jiný způsob „zápisu informace“ v různých „médiích“. Ve skutečnosti by proto dubletní kodony nestačily, neboť $4^2 = 16 < 20$, proto jsou kodony tripletní: $4^3 = 64$. To je naopak zbytečně vysoké číslo, což vede k degeneraci genetického kódu: více kombinací kóduje jednu aminokyselinu. To je ovšem jeho pozitivní vlastnost, neboť je pak méně náchylný na bodové mutace.

Úloha 2.4 (Sam Holmes)

Termosféra je vrstva zemské atmosféry mezi 85 a 690 km nad mořem. V takové výšce se molekuly plynů již tak řídce, že nelze spoléhat na běžnou intuici kterou máme o plynech při atmosferickém tlaku.

Střední volná dráha (angl. *mean free path*) L_{mfp} je průměrná vzdálenost, kterou molekula plynu urazí, dokud nenarazí na další molekulu. Tato hodnota je důležitá pro výpočet reakčních rychlostí, jelikož je jí úměrná frekvence srážek molekul, na které závisí reakční rychlost. S pomocí následujících informací vypočtete střední volnou dráhu molekul na vrcholu termosféry, za předpokladu, že kolizní průměr všech molekul ve vzduchu je stejný jako didusíku (N_2).

Pro střední volnou dráhu platí vztah

$$L_{\text{mfp}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N_v},$$

kde N_v je počet molekul na jednotku objemu a d je kolizní průměr.

V termosféře dále platí: $p = 10 \times 10^{-10}$ atm,

$T = 1500$ K (průměrně),

pro didusík je pak $d = 364$ pm.

Řešení:

Z upravené stavové rovnice ideálního plynu nejdříve vypočteme částicovou hustotu:

$$N_v = \frac{pN_A}{RT} = \frac{10 \times 10^{-5} \text{ Pa} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1500 \text{ K}} = 4,83 \times 10^{14} \text{ částice m}^{-3}$$

Poté dosazením do zadaného vzorce lze vypočíst střední volnou dráhu:

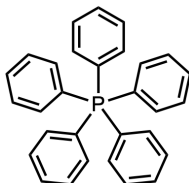
$$L_{\text{mfp}} = \frac{1}{\sqrt{2} \times \pi \times d^2 \times N_v} = \frac{1}{\sqrt{2} \times \pi \times (3,64 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 4,83 \times 10^{14} \text{ částic m}^{-3}} = 3,49 \text{ km.}$$

Na úrovni moře je střední volná dráha ve vzduchu asi 100 nm (1000 průměrů molekuly). Každá molekula se srazí 7×10^9 krát za sekundu s další molekulou (Představte si, že narazíte do každého člověka na planetě během jedné sekundy.). Ve výšce na kraji termosféry je kolizní frekvence snížena na cca 0,3 srážek za sekundu. Když se ale zamyslíte nad tím, jak daleko za tu dobu molekuly doletí, rychlost, kterou se pohybují je neuvěřitelně velká, asi 1 km s^{-1} !

Úloha 2.5 (Jiří Ledvinka)*Mocný fosfor*

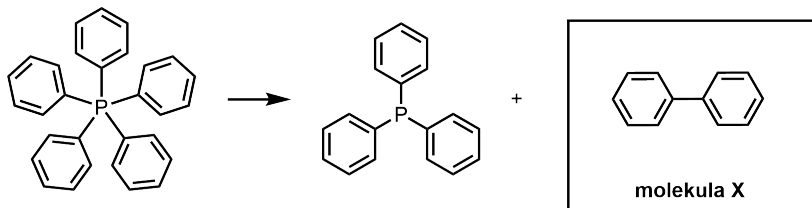
V předchozích ročnících Chemiklání jsme se v několika úlohách zaměřili na chemii dusíku. Abychom se letos neopakovali, podívejme se nyní na chemii fosforu, která má s chemií dusíku mnoho společného a mnoho odlišného.

Tak například fosforový analog trifenylaminu Ph_3N , trifenylfosfin Ph_3P , se může chovat díky volnému elektronovému páru jako nukleofil, narozdíl od sloučenin dusíku ale ochotně tvoří sloučeniny pětivazného fosforu jako třeba trifenylfosfinoxid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Dokonce existuje i pentafenylfosforan Ph_5P (jeho struktura je na obrázku níže). Ten se ovšem zahříváním rozpadá na trifenylfosfin Ph_3P a látku X. Nakreslete strukturu látky X.



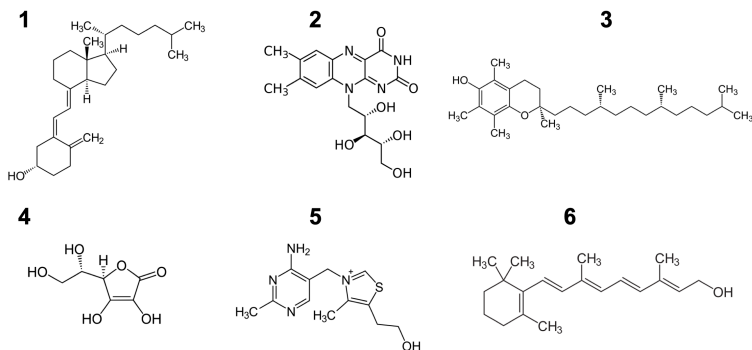
Řešení:

Řešením je bifenyl.

**Úloha 2.6 (Petr Linhart)**

„*Similia similibus solvuntur*“

Podobné se rozpouští v podobném. Toto staré alchymistické pravidlo je nejen v praktickém životě velice užitečné. Z biochemie víme, že některé vitamíny jsou rozpustné pouze v tučích – možná si vzpomenete na mnemotechnickou pomůcku (Z)**ADEK**. Tato vlastnost se může zdát náhodná, ale ze struktury jde (alespoň v některých případech) velmi dobře odhadnout. Věduce, že 3 z následujících vitamínů jsou rozpustné ve vodě, určete, které jsou „podobnější tukům“ (tj. lipofilní, rozpustné v tučích) a které „podobnější vodě“ (tj. hydrofilní, rozpustné ve vodě).

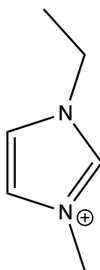


Řešení:

Struktury 1, 3 a 6 jsou si podobné. Všechny mají jednu polární OH skupinu, jinak ale dlouhé, nepolární řetězce. Z toho můžeme usoudit, že se bude jednat o vitamíny nerozpustné ve vodě. Jedná se (po řadě) o kalciferol (vitamín D₃), α-tokoferol (jeden z vitamínů E) a retinol (vitamín A). Zbylé struktury (2, 4, 5) obsahují poměrně více polárních skupin (OH nebo NH₂), struktura E má dokonce náboj. Jsou to (po řadě) riboflavin (vitamín B₂), kyselina askorbová (vitamín C) a thiamin (vitamín B₁).

Úloha 3.1 (Sam Holmes)

Iontové kapaliny jsou látky, které, přestože jsou tvořené ionty, mají bod tání pod pokojovou teplotou. Jsou aktuálními tématy aplikovaného výzkumu, hlavně v oblastech baterií a velkých chemických procesů. Příkladem iontové kapaliny je třeba [Emim]⁺ acetát (ethanoát). Struktura kationtu [Emim]⁺ je zobrazena níže.



1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium
[Emim]⁺

Vodivost kapaliny je mimo jiné faktory závislá na koncentraci nosičů náboje. Vaším úkolem bude spočítat koncentraci [Emim]⁺ kationtů v [Emim]⁺ acetátu. Hustota [Emim]⁺ acetátu je při pokojové teplotě 1090 kg m⁻³.

Řešení:

Je třeba nezapomenout započítat protiion (acetát) do molekulové hmotnosti. Ta je po odečtení ze strukturního vzorce kationtu $M = 170,21 \text{ g mol}^{-1}$.

$$c = \frac{n}{V},$$
$$N = \frac{m}{M},$$
$$\rho = \frac{m}{V}.$$

$$c = \frac{\rho}{M} = \frac{1090 \text{ g dm}^{-3}}{170,21 \text{ g mol}^{-1}} = 6,404 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Úloha 3.2 (Jiří Ledvinka)

Pozor na draslíka

V jednom nedávném vědeckém článku prováděli autoři reakci 1,1'-binaftylu s kovovým draslíkem. V experimentální části autoři varují, že reakce s draslíkem nesmí být míchána teflonovým (PTFE, polytetrafluorethylen) míchadlem, protože jeho reakcí s draslíkem vzniká fluorid draselný a velmi jemný pyroforický černý prášek (na vzduchu se samovolně vznítí). Napište sumární vzorec tohoto černého prášku.

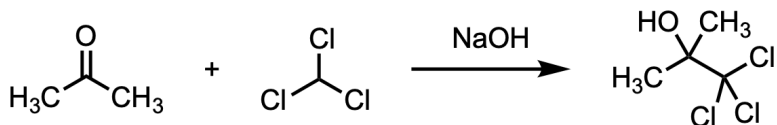
Řešení:

Produktem je prostě uhlík ve formě jemného prášku – proběhla totální defluorace polytetrafluorethylenu.

Úloha 3.3 (Jiří Ledvinka)

Jedno z nejstarších anestetik se připravuje z acetonu (system. propanonu) a chloroformu (system. trichlormethanu). Do směsi těchto kapalin přidáme hydroxid draselný, který by sice mohl způsobit například aldolizaci acetonu, v tomto případě ale deprotonuje chloroform. Deprotonovaný chloroform poté atakuje karbonyl acetonu a vzniká deprotonovaná forma produktu, která protonací přechází na produkt. Nakreslete strukturu tohoto produktu.

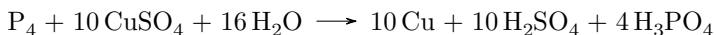
Řešení:



Úloha 3.4 (Jakub Štěpánek)

Bílý fosfor je velmi nebezpečný, jelikož po jeho zapálení se nedá téměř uhasit a působí vážné popáleniny. Spontánně se zapaluje na vzduchu, takže i pokud je uhašen, znovu vzplane při kontaktu s kyslíkem. Je také velmi lepkavý, takže pokud se někomu dostane na kůži, mohou být důsledky velmi vážné. První pomocí v této situaci je intenzivní promývání postiženého místa roztokem modré skalice (síran měďnatý), která dokáže fosfor oxidovat na vodu rozpustnou formu v oxidačním čísle +V. Tímto způsobem se alespoň částečně obalí fosfor vrstvou mědi a nemůže dále hořet. Uvedený proces reakce síranu měďnatého s bílým fosforem (P_4) ilustrujte vyčíslenou chemickou rovnicí.

Řešení:



Dochází k redukci měďnatých iontů na měď a oxidaci fosforu.

Úloha 3.5 (Sam Holmes)

Miloš chtěl na svém nafukovacím člunu ještě jednou přelout svůj oblíbený rybník, ale jelikož už není žádný mladík a do člunu musí nastoupit spolu se svým poměrně těžkým vozíkem, ponořil by se více, než je žádoucí. Milošovi kamarádi Vráta a Martin se rozhodli tento problém vyřešit tak, že místo samotné vody napustí rybník o objemu 3500 m^3 směsí vody (H_2O) a těžké vody (D_2O). Vráta s Martinem spočítali, že aby byl nafukovací člun s Milošem a vozíkem nadnášen stejně dobře jako bez vozíku, musí být hustota vody v rybníku $1,08 \text{ g ml}^{-1}$. Vráťův známý z Osvětiman sehnal těžkou vodu za příznivou cenu $\pounds 1000 \ell^{-1}$. Vypočtete, kolik bude účtovat Kancelář prezidenta republiky za napuštění rybníku touto metodou, předpokládající, že běžná voda je zdarma. Hustota běžné vody je za těchto podmínek $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,997 \text{ g ml}^{-1}$.



Řešení:

Těžká voda má stejnou hustotu částic jako běžná voda, její molární hmotnost je ovšem větší (molekuly jsou přítomností deuteria těžší: 20 g mol^{-1} oproti hustotě běžné vody, 18 g mol^{-1}). Hustota těžké vody je tedy

$$\rho_{\text{D}_2\text{O}} = 0.997 \times \frac{20}{18} = 1,108 \text{ g ml}^{-1}.$$

hustota běžné vody je $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 997 \text{ kg m}^{-3}$. Celkový objem je $V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{D}_2\text{O}} = V = 3500 \text{ m}^3$. Z bilance hmotnosti získáme

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_{\text{D}_2\text{O}} \times V_{\text{D}_2\text{O}} = \bar{\rho} \times V = 3\,780\,000 \text{ kg}.$$

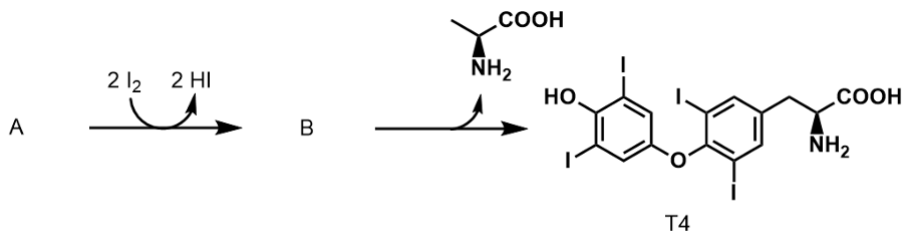
Musíme řešit soustavu dvou rovnic, z ní zjistíme, že

$$V_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{\bar{\rho} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{D}_2\text{O}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \times V = 2\,622\,000 \text{ l}.$$

Budou tedy potřebovat těžkou vodu za $2622000 \cdot 1000 = \text{£ } 2\,622\,000\,000$, tedy více než 2,62 miliardy liber! Raději to ani nepřepočítávejme na koruny...

Úloha 3.6 (Jiří Ledvinka)

Tyroxin T4 je jedním z hormonů štítné žlázy, který spolu s dalšími thyroïdními hormony primárně reguluje metabolismus. Tyto hormony nicméně řídí širokou škálu dalších biochemických procesů v těle. Tyroxin T4 je štítnou žlázou syntetizován z aminokyseliny A, která nejprve podléhá dvojnásobné aromatické jodaci za vzniku látky B. Dvě molekuly látky B následně reagují za vzniku diaryletherové vazby T4 a odštěpení L-alaninu. Identifikujte proteinogenní aminokyselinu A.

**Řešení:**

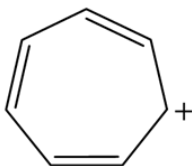
Tyrosin.

Pravá část produktu obsahuje téměř celou strukturu (dvakrát jodovaného) tyrosinu. Levá část také, ovšem ochuzenou o reziduum alaninu, což naznačuje druhý reakční krok.

Úloha 4.1 (Petr Linhart)

Hmotnostní spektrometrie je analytická metoda pracující na principu „rozbíjení“ molekul proudem elektronů nebo jiných částic. Molekula je při tom typicky rozbita na několik nabitých fragmentů, které se v magnetickém poli rozdělí podle velikosti náboje a hmotnosti. Z tohoto rozdělení je pak možné určit, z jakých částí se molekula skládala před rozbitím. Například alifatické řetězce se obvykle štěpí na částice CH_3^+ (rel. mol. hm. 15), CH_3CH_2^+ (rel. mol. hm. 29) a tak dále. U benzenu najdeme částici C_6H_5^+ (rel. mol. hm. 77).

V hmotnostním spektru toluenu ale nepozorujeme ani methylový, ani fenylový karbokation. Naopak si můžeme všimnout velice intenzivního píku u poměru náboje a hmotnosti $m/z = 91$. Nakreslete strukturu této částice, víte-li, že jde o cyklus bez postranních řetězců. Nezapomeňte uvést náboj.

Řešení:

Tropyliový karbokation.

Ionizovaný toluen se stabilizuje přesmykem na tropyliový kation, což je aromatická struktura, a je proto velmi stabilní.

Úloha 4.2 (Michal Straka)

Fenolftalein je bezbarvý indikátor, který v bazickém prostředí přechází do růžovofialové barvy. Této vlastnosti může kromě chemika využít i salonní kouzelník – ve zkumavce opatrně převrství tři rozpouštědla, z nichž jedno obsahuje fenolftalein a další z nich NaOH. Průhledné kapaliny pak může s výkřikem „Abrakadabra!“ protřepat, čímž docílí toho, že bezbarvá směs ve zkumavce zfaloví.

Jaká z uvedených rozpouštědel si musí kouzelník vybrat a v jakém pořadí je má nalít do zkumavky? Uvědomte si, že dané rozpouštědlo se nesmí mísit se žádným dalším, se kterým je v kontaktu.

Nápověda: NaOH se rozpouští v polárních rozpouštědlech a fenolftalein v polárních organických rozpouštědlech a etheru. Předpokládejte, že rozpouštění NaOH ani fenolftaleinu nemění hustotu rozpouštědel.

Rozpouštědlo	Hustota (g cm^{-3})	Mísitelné s:
voda	1	ethanolem
rtuť	13,53	nemísitelná
diethyl ether	0,71	organická rozpouštědla (vč. oleje)
silikonový olej	0,95	nemísitelný
benzen	0,88	organická rozpouštědla mimo olej
ethanol	0,79	voda, organická rozpouštědla mimo olej
tetrachlormethan	1,59	organická rozpouštědla mimo olej

Řešení:

1) voda (+ NaOH), 2) silikonový olej, 3) ethanol (+ fenolftalein)

NaOH se rozpouští pouze ve vodě a v ethanolu, fenolftalein pouze v ethanolu nebo etheru. Abychom získali dva oddělené roztoky, můžeme buď rozpustit NaOH ve vodě a fenolftalein v etheru či ethanolu, anebo NaOH v ethanolu a fenolftalein v etheru. Žádné další z nabízených rozpouštědel však nemá hustotu v intervalu ethanol–ether, aby mohlo pro druhou kombinaci sloužit jako dělicí vrstva. Pro NaOH tedy musíme zvolit vodu a pro fenolftalein ethanol nebo ether. S ohledem na hustoty bychom roztoky mohli oddělit pomocí benzenu nebo silikonového oleje. Benzen je ale mísitelný

s ethanolem a ether se mísí s oběma organickými fázemi, musíme si proto vybrat ethanol a roztoky oddělit silikonovým olejem. Rozpouštědla s vyššími hustotami musíme do zkumavky nalít dříve; správné pořadí je tedy voda (s rozpuštěným NaOH), silikonový olej a nakonec ethanol.

Úloha 4.3 (Vojtěch Laitl)

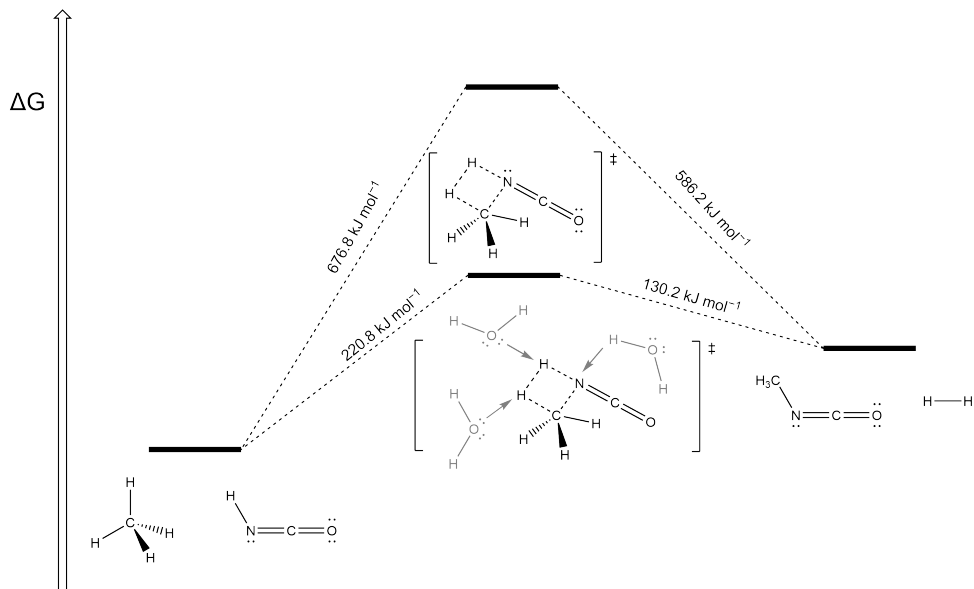
Methyl-isokyanát (H_3CNCO) je prototypový příklad systému, který je v astrochemii studován jako možný prekurzor peptidových vazeb, a tedy biomolekul ve vesmíru. V mezihvězdném prostoru konkrétně vzniká v takzvaných molekulárních mračnecích, což jsou rodiště nových hvězd. Jednou z možných cest jeho vzniku je přímá reakce methanu a kyseliny isokyanaté (HNCO). Aktivační bariéra této reakce je za běžných podmínek nepřekonatelně vysoká, syntézu však může katalyzovat přítomnost vodního ledu.

Obrázek v příloze schematicky znázorňuje Gibbsovy volné energie reaktantů (vlevo), produktů (vpravo) a tranzitních stavů (též „aktivovaných komplexů“, uprostřed) pro katalyzovanou i nekatalyzovanou reakci. Hodnoty energií odpovídají standardním aktivačním Gibbsovým energiím přímých a zpětných reakcí. Na jejich základě vypočítejte

- 1) standardní reakční Gibbsovu energii **nekatalyzované** reakce,
- 2) rovnovážnou konstantu **katalyzované** reakce.

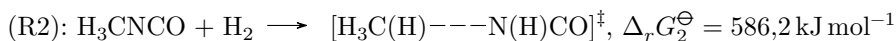
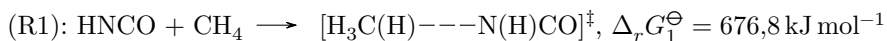
Teplotu molekulárního mračna uvažujte rovnu 20 K.

Nápověda: Jelikož je Gibbsova energie stavová funkce, platí pro ni Hessův zákon. Může se Vám také hodit vztah $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$.

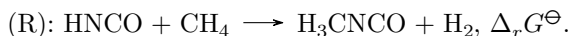
**Řešení:**

1) $90,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; 2) 0

Aktivační energie přímé a zpětné reakce spojují reaktanty, respektive produkty, a tranzitní stav. Jde o standardní reakční Gibbsovy energie reakcí



Standardní reakční Gibbsova energie odpovídá volné energii reakce



Reakci (R) lze zapsat jako formální rozdíl $(R) = (R1) - (R2)$, podle Hessova zákona platí stejný vztah pro reakční energie:

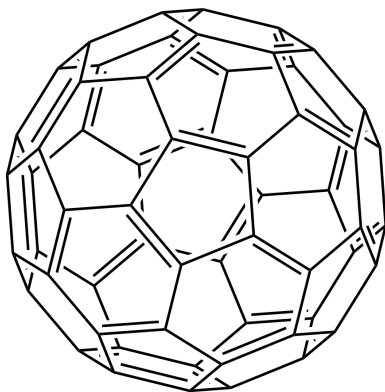
$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus - \Delta_r G_2^\ominus = 90,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Stejný výsledek by poskytly aktivační energie katalyzovaného procesu, protože přítomnost katalyzátoru polohu chemické rovnováhy neovlivňuje. Můžeme si všimnout, že v naznačené přítomnosti vodního ledu se snížila aktivační bariéra přímé i zpětné reakce, katalyzátor má tedy ryze kinetický efekt (snížením aktivační se zvýší reakční rychlost, která ovšem s polohou rovnováhy nesouvisí).

Rovnovážná konstanta je v obou případech rovna výrazu $K = \exp\left(\frac{-90600}{20R}\right)$, který je téměř přesně nulový (formální vyčíslení vede na hodnotu e^{-544} , tedy asi 10^{-236} , což je pod rozlišovací schopností běžné kalkulačky). Navzdory takto nízké hodnotě je syntéza methyl-isokyanátu možná. Prostředí molekulových mračen je totiž otevřený systém velmi daleko od chemické rovnováhy. V přebytku reaktantů může být reakce iniciována různými náhodnými ději, ke kterým ve vesmíru dochází.

Úloha 4.4 (Sam Holmes)

Kolik sigma vazeb je v molekule fullerenu C_{60} (fullerenu obsahujícím 60 atomů uhlíku)?



Řešení:

90. Každý atom uhlíku se váže na tři sousední, a každá vazba sigma je sdílená dvěma atomy. Poměr vazeb k atomům je tedy $3:2 = 1,5$; odtud $60 \times 1,5 = 90$.

Úloha 4.5 (Vojtěch Laitl)

Hodnota Planckovy konstanty byla nedávno ustanovena na přesných $h = 6,62607015 \times 10^{-34}$ J s. Pojdme se podívat na její odhad z (reálných) experimentálních dat. Uvažujme laserový svazek o vlnové délce 200 nm, který v jednom krátkém pulsu vyslal 2×10^{17} fotonů. Puls ozářil křemíkový monokrystal a odpařil z něj $3,5 \times 10^{17}$ atomů, jak jsme zjistili spektroskopickým měřením. Výparnou enthalpii křemíku uvažujte konstantě rovnu 300 kJ mol^{-1} . Jak byste na základě tohoto experimentu odhadli hodnotu Planckovy konstanty?

Nápověda: Použijte energetickou bilanci a sestavte rovnici pro neznámou h . Mohou se Vám hodit hodnoty $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ a $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Řešení:

$5,816 \times 10^{-34}$ J s

Uvažujeme-li, že energie 2×10^{17} fotonů se přemění na výparné teplo $3,5 \times 10^{17}$ atomů křemíku, dostáváme následující energetickou bilanci:

$$2 \times 10^{17} \times \frac{hc}{\lambda} = \frac{3,5 \times 10^{17}}{N_A} \times \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$$

Chceme stanovit hodnotu Planckovy konstanty, zbývající údaje známe. Úprava vede na vztah

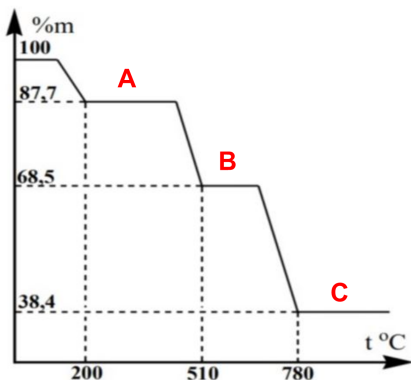
$$h = \frac{3,5 \times 10^{17}}{6,022 \times 10^{23} \times 300\,000} \times \frac{200 \times 10^{-9}}{3 \times 10^8} = 5,816 \times 10^{-34} \text{ J s.}$$

Tato hodnota je zatížena velkou chybou, které jsme se dopustili zanedbáním entropických příspěvků k energetické bilanci. K celkové energii totiž v našem případě nepřispívá pouze teplo, ale také objemové změny způsobené prudkým odpařením křemíku.

Úloha 4.6 (Anh Phung)

Termogravimetrie je analytická metoda zkoumající fázové přechody a chemické reakce pevných látek vyvolané zahříváním. Jejím výstupem je časový záznam hmotnosti vzorku vzhledem k jeho hmotnosti na začátku experimentu vykreslený v závislosti na teplotě.

Mějme šfavelan kovu M. Jeho monohydrát (se vzorcem $MC_2O_4 \cdot H_2O$) byl termogravimetricky analyzován a výsledek této analýzy je uveden v příloženém termogramu. Můžeme v něm vidět tři reakční kroky, při kterých vznikly látky A, B, C. Určete kov M a s jeho pomocí identifikujte vzorci látky A, B a C.



Řešení:

A: CaC_2O_4 , B: $CaCO_3$, C: CaO

První ztráta hmotnosti odpovídá dehydrataci krystalové vody (ztráta 18 g mol^{-1}), což podle diagramu odpovídá $(100 - 87,7) = 12,3\%$ celkové hmotnosti. Na základě tohoto určíme celkovou molární hmotnost monohydrátu: $M(MC_2O_4 \cdot H_2O) = 18/0,123 = 146 \text{ g mol}^{-1}$. Molární hmotnost kovu M je potom $146 - 18 - 2 \times 12 - 4 \times 16 = 40 \text{ g mol}^{-1}$. V periodické tabulce je pouze jeden kov s touto molární hmotností, vápník, sloučenina A je tedy bezvodý šfavelan vápenatý, látka známá svou rolí v tvorbě ledvinových kamenů.

Obdobně určíme, které molekuly se odštěpily při dalších krocích: sloučenina B je $CaCO_3$ (ze šfavelanu se odštěpila jedna molekula CO_2) a sloučenina C je CaO (odštěpila se další molekula CO_2).

Úloha 5.1 (Sam Holmes)

Chirální molekuly jsou molekuly s neztotožnitelnými zrcadlovými obrazy (jako vaše pravá a levá ruka, ostatně pojem chiralita pochází z řeckého $\chi\epsilon\iota\rho$, „cheir“ – dlaň). Typicky (ne však vždy) obsahují chirální centrum, jímž často bývá uhlík se čtyřmi různými substituenty. Naopak, některé molekuly s více chirálními centry mohou

vykazovat vysokou celkovou symetrii, a tak nebýt chirální. Najděte **tři** achirální molekuly ze struktur níže.

Nápověda: molekuly obsahující rovinu symetrie nemohou být chirální.



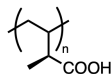
A



B



C



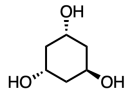
D



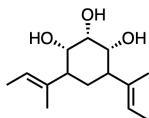
E



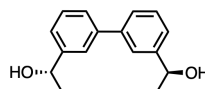
F



G



H



I

Řešení:

B, G and H

Všechny tyto molekuly mají rovinu symetrie, a jejich zrcadlením tedy obdržíme ztotožnitelný zrcadlový obraz.

Úloha 5.2 (Jiří Ledvinka)

S rostoucí cenou energií se stává teplá koupel nedostupným luxusem. Jako chemik se málokdy můžete chlubit zaměstnaneckými benefity, ovšem představte si, že jste zaměstnán v jedné nejmenované neratovické chemičce. Nemáte sice ohromný plat, zato máte přístup k téměř neomezenému množství hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové. A plán je na světě. Co si takhle udělat příjemně teplou mořskou koupel?

Pomozte tomuto vzornému zaměstnanci a spočítejte, kolik kilogramů pevného hydroxidu sodného a kolik kilogramů 31% kyseliny chlorovodíkové musí domů přinést z práce, aby si připravil 150 litrů koupele o teplotě 35 °C z kohoutkové vody o teplotě 10 °C.

Tepelnou kapacitu koupele aproximujte tepelnou kapacitou vody (4,2 kJ kg⁻¹ K⁻¹), hustotu koupele uvažujte 1 kg dm⁻³. Rozpouštěcí enthalpie hydroxidu sodného činí -44,51 kJ mol⁻¹, rozpouštěcí enthalpie chlorovodíku činí -78,4 kJ mol⁻¹,

neutralizační enthalpie NaOH a HCl je $-55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$. Molární hmotnost NaOH je 40 g mol^{-1} , HCl 36 g mol^{-1} .

Řešení:

6,278 kg NaOH a 18,226 kg 31% HCl

Na ohřátí lázně potřebujeme teplo $Q = m \times c \times dT = 150 \times 4200 \times 25 = 15,75 \text{ MJ}$. Toto teplo bude dodáno jednak exotermním rozpuštěním hydroxidu sodného ve vodě a následně neutralizací kyselinou chlorovodíkovou za vzniku "mořské" soli. Protože je nejpříjemnější se koupat v úplně neutrální lázni, veškerý rozpuštěný hydroxid zneutralizujeme. Látkové množství potom bude

$$\begin{aligned} n &= \frac{Q}{dH(\text{rozp. NaOH}) + dH(\text{neutralizace})} \\ &= \frac{15,75 \times 10^6}{44,51 \times 10^3 + 55,84 \times 10^3} \\ &= 156,95 \text{ mol.} \end{aligned}$$

Váhu reaktantů pak získáme následovně:

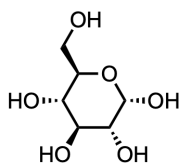
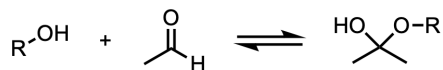
$$\begin{aligned} m(\text{NaOH}) &= n \times M(\text{NaOH}) \\ &= 156,95 \times 0,04 \\ &= 6,278 \text{ kg,} \\ m(\text{HCl}) &= \frac{n \times M(\text{HCl})}{w} \\ &= \frac{156,95 \times 0,036}{0,31} \\ &= 18,226 \text{ kg.} \end{aligned}$$

Úloha 5.3 (Jiří Ledvinka)

Anorganické kyanidy jsou snad nejproslulejším jedem, který znají snad i ti, co neznají jejich chemický vzorec. O kyanidech často slyšíme v kontextu ekologických katastrof, nebo čteme o jejich zneužití v detektivkách. Když dojde k lidské otravě kyanidy, doporučuje se intravenózní podání methylenové modři a následně thiosíranu sodného. To ovšem nejsou úplně běžné domácí potřeby, a tak se v případě jejich

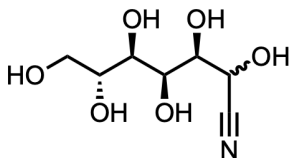
nedostupnosti doporučuje intravenózní podání glukosy, která krevní kyanovodík reverzibilně váže. Nakreslete produkt této reakce, neuvažujte stereochemii.

Nápověda: V přítomnosti alkoholu se aldehydy a ketony běžně vyskytují v rovnováze s hemiacetalovou formou:



D-Glucose

Řešení:



Úloha 5.4 (Sam Holmes)

Chemik Sam chtěl oslavit čtvrtý ročník britské mutace chemiklání (Chemistry Race) tím, že si nafoukne 4 balonky heliem. Balonky chce nafouknout heliem vzniklým alfa rozpadem své zásoby Polonia 210. Polonium ^{210}Po se rozpadá čistě alfa rozpadem na olovo ^{206}Pb s poločasem rozpadu 138 dní. Určete, kolik dní bude Samovi trvat nafouknout čtyři balonky heliem vytvářeným rozpadem 1 kg ^{210}Po . Objem nafouknuté balonky je 10 litrů, tlak v něm je 1,003 atm a teplota Samova skladu radioaktivních látek je 25 °C.

Řešení:

Pomocí stavové rovnice ideálního plynu zjistíme, že potřebujeme

$$n_{\text{He}} = \frac{pV}{RT} = \frac{1,003 \times 101\,325 \times 4 \times 10 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298,15} \doteq 1,64 \text{ mol}$$

helium, což odpovídá množství polonia, jež se musí rozpadnout. Radioaktivní rozpad polonia splňuje rovnici

$$n_{\text{Po}}(t) = n_{\text{Po},0} \times 2^{-t/t_{1/2}},$$

odtud

$$t = -\log_2 \frac{n_{\text{Po}}(t)}{n_{\text{Po},0}} \times t_{1/2}.$$

Na počátku máme

$$n_{\text{Po},0} = \frac{m}{M} = \frac{1000}{210} \text{ mol},$$

po dostatečné době čekání

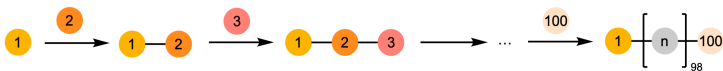
$$n_{\text{Po}}(t) = n_{\text{Po},0} - n_{\text{He}} = \frac{1000}{210} - 1,64 \doteq 3,12 \text{ mol}$$

Dosadíme do vztahu pro čas:

$$t = -\log_2 \frac{3,12}{\frac{1000}{210}} \times 138 \doteq 84,06 \text{ dní.}$$

Úloha 5.5 (Anh Phung)

Umělá syntéza peptidů je v posledních dekadách velmi vyhledávaná. V tomto procesu se jednotlivé aminokyseliny spojují peptidovou vazbou v couplingové reakci. Děj se opakuje a aminokyseliny jsou připojovány jedna po druhé, jak ukazuje následující schéma:



Ačkoli je to metoda velmi slibná, jejím hlavním úskalím je celkový výtěžek reakce. To je způsobeno tím, že 19 z 20 proteinogenních aminokyselin (tedy všechny kromě

glycinu) je chirálních a v přírodě se vyskytují pouze v tzv. L-formě. Běžnou syntézou ovšem připravíme racemát, tedy ekvimolární směs L- a D- izomerů.

Představte si nyní kvantitativní syntetickou cestu, jejímž produktem je L-polypeptid obsahující 100 aminokyselin. Obsahuje glycin na 1., 10., 23. a 58. pozici.

Pokud každý krok provedeme bez přečištění a separace diastereoizomerů, jaké je maximální procentuální množství obsahu „kontaminujících“ D-enantiomerů v každé z přidávaných aminokyselin, pokud požadujeme alespoň 30% výtěžek L-polypeptidu po posledním reakčním kroku?

Řešení:

1,12 %

Řetězec se skládá ze 100 aminokyselin. Někomu může zmást specifikace pozic, na kterých se vyskytuje glycin, ale ve skutečnosti potřebujeme znát jen jejich počet. Celkem se děje $99 - 3 = 96$ syntetických kroků (vyjímaje první krok a zbylé kroky, kde se přidává glycin), kde se do polypeptidu přidá část špatného enantiomeru. Podobně jako u složeného úročení ztratíme v každém takovém kroku část x z enantiomerně čistého produktu; zbude z něj pak $(1 - x)$. Pokud takový krok nastane 96krát, zbyde nám:

$$\begin{aligned}(1 - x)^{96} &= 0,30, \\ 1 - x &= 0,30^{1/96}, \\ \implies x &= 1,12\%.\end{aligned}$$

Celkem tedy může každá chirální aminokyselina obsahovat maximálně 1,12% D-enantiomeru.

Úloha 5.6 (Petr Linhart)

Crownethery jsou cyklické molekuly se zajímavými vlastnostmi: jejich vnitřek je vždy dimenzován přesně na jeden ion alkalického kovu. Takto 12-crown-4-ether komplexuje Li^+ ionty, 15-crown-5-ether komplexuje Na^+ ionty, 18-crown-6-ether komplexuje K^+ ionty a 21-crown-7-ether komplexuje Cs^+ ionty (překvapivě ne Rb^+ ionty!), vizte přílohu.

Ve skutečnosti nejsou planární (všechny atomy v kruhu mají sp^3 hybridizaci a jsou tedy tetraedrické), ale my je za planární pro účely této úlohy považovat budeme. V následující tabulce jsou iontové poloměry iontů alkalických kovů, některé z nich ale chybí:

Kovový ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Iontový poloměr (pm)	74,5	?	?	148	168

Kovalentní poloměr kyslíku je $r_O = 74$ pm.

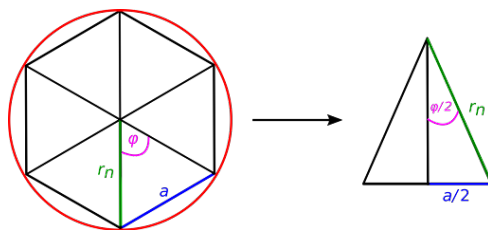
Odhadněte z geometrie crownetherů zbývající iontové poloměry. Předpokládejte, že formované komplexy jsou planární a že atomy můžeme aproximovat tuhými koulemi (jak naznačuje obrázek).

Nápověda: Existuje vztah mezi poloměrem kružnice opsané pravidelnému mnohoúhelníku, délkou jeho strany a počtem jeho stran.



Řešení:

Začneme odvozením vzorce pro poloměr r_n kružnice opsané pravidelnému n -úhelníku. Rozdělíme mnohoúhelník na rovnoramenné trojúhelníky se sdíleným vrcholem v jeho centru (obrázek). Kvůli symetrii mnohoúhelníku je poloměr kružnice jemu opsané roven délce ramena rovnoramenného trojúhelníku. Jelikož se crownethery skládají vždy ze stejných strukturálních motivů (ethylenová skupina s atomy kyslíku na koncích), předpokládáme, že každý z mnohoúhelníku má stejnou délku strany a (v případě šestiúhelníku znázorněného na obrázku jsou trojúhelníky dokonce rovnostranné a platí $a = r_n$).



Zaměříme se na jeden z rovnoramenných trojúhelníků v mnohoúhelníku a použijeme funkci sinus:

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{\frac{a}{2}}{r_n} = \frac{a}{2r_n} \implies r_n = \frac{a}{2 \sin \frac{\varphi}{2}},$$

kde

$$\varphi = \frac{360}{n} \implies r_n = \frac{a}{2 \sin \frac{180}{n}}.$$

Nyní můžeme použít iontový poloměr Li^+ nebo Cs^+ (pozor, Rb^+ přímo nezapadá do žádného z diskutovaných crownetherů!), abychom zjistili délku strany mnohoúhelníku. Musíme si uvědomit, že poloměr kružnice opsané je roven součtu poloměrů atomu kyslíku a příslušného alkalického kovu, $r_n = r_{\text{O}} + r_{\text{alk. kov.}}$. Získáme

$$a = (r_{\text{O}} + r_{\text{alk. kov.}}) \times 2 \sin \frac{180}{n} = 210 \text{ pm.}$$

v obou případech. Pomocí již odvozeného vzorce spočítáme zbylé poloměry kružnice opsané a z nich iontové poloměry příslušných iontů: $r_5 \doteq 178,6 \text{ pm} \implies r_{\text{Na}^+} \doteq 104,6 \text{ pm}$; $r_6 = 210 \text{ pm} \implies r_{\text{K}^+} = 136 \text{ pm}$.

Poznámka: Skutečné hodnoty iontových poloměrů alkalických kovů se od hodnot uvedených v této úloze mírně liší. Odchylka od našeho výpočtu ovšem není velká (pouze několik pm) a je způsobena hlavně tím, že komplex ion-crownether ve skutečnosti není přesně planární.

Úloha 6.1 (Petr Linhart)

Chaotický analytik Matěj má za úkol chelatometricky stanovit obsah hořečnatých iontů v minerální vodě blíže nespécifikované značky. Při chelatometrické titraci se nejprve kation analyzovaného kovu naváže na barevný indikátor. Poté je roztok titrován chelatačním činidlem o známé koncentraci, které na sebe ionty naváže a v bodě ekvivalence se tak změní barva roztoku.

Matěj dostal připravený roztok Chelatonu 3, zapomněl však jeho koncentraci! Naštěstí si umí poradit. Minerální vody má dostatek, zajistil si proto větší množství a k 1 l přidal navíc 0,4 g síranu hořečnatého. Odebral stejné objemy základního i upraveného vzorku a provedl titraci. Na vzorek čisté vody spotřeboval 13,7 ml titračního činidla, při titraci vody obohacené o síran spotřeboval 19,8 ml titračního činidla. Jaká je koncentrace hořečnatých iontů ve vodě? Výsledek uveďte v jednotkách mg dm^{-3} . Pro jednoduchost zanedbáváme interferenci jiných iontů (například vápenatých).

Řešení:181 mg dm⁻³

Ačkoli se na první pohled může zdát, že není možné úlohu řešit bez znalosti kterékoli z koncentrací, úloha je poměrně jednoduše řešitelná. „Konkrétní“ údaj dodává známé množství přidaného síranu hořečnatého. Tato metoda se v analytické chemii často používá a nazývá se metoda standardního přídávku. Označme c_A , V_A po řadě koncentraci a objem analytu, V_1 , V_2 objemy první (bez přídávku) a druhé titrace (s přídávkem), c_T koncentraci titračního činidla a součinem $n_E V_A$ dodané látkové množství hořečnatých iontů do vody (údaj ze zadání se vztahuje na objem). Chelaton 3 se se všemi ionty pojí ve stechiometrickém poměru 1:1. Platí proto

$$n_{\text{Mg}} = n_{\text{chelaton}}.$$

Konkrétně pro první a druhou titraci

$$c_A V_A = c_T V_1,$$

$$c_A V_A + n_E V_A = c_T V_2.$$

Podíl druhé a první rovnice (2)/(1) je

$$\frac{c_A + n_E}{c_A} = \frac{V_2}{V_1},$$

což je výraz s jedinou neznámou – koncentrací titračního činidla c_A . Po jednoduchém vyjádření

$$c_A = \frac{V_1 n_E}{V_2 - V_1} = \frac{13,7 \times 0,4}{(19,8 - 13,7) \times 120,4} \doteq 7,46 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

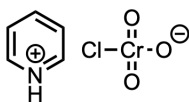
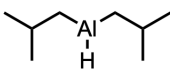
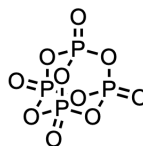
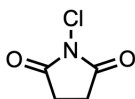
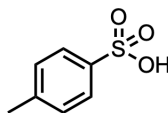
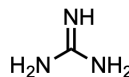
což odpovídá 181 mg dm⁻³ Mg²⁺.

Úloha 6.2 (Sam Holmes)

Na obrázku níže jsou uvedeny struktury řady běžně používaných chemikálií. Přiřaďte každé látce její využití.

- i. silná kyselina
- ii. redukční činidlo

- iii. oxidační činidlo
- iv. silná báze
- v. halogenační činidlo
- vi. dehydratační činidlo
- vii. rozpouštědlo

**A****B****C****D****E****F****G**

Řešení:

A – iii, B – ii, C – vi, D – vii, E – v, F – i, G – iv

Sedmimocný chrom v pyridinium chlorochromátu se nabízí jako oxidační činidlo. Ze zbylých dvou látek obsahujících halogeny je lepším donorem Cl^+ N-chlorsukcinimid (NCS) ve kterém je chlor navázán na elektronegativní dusík. Elektronový odtah ještě zesilují karbonylové skupiny imidu. Chloroform je pak běžně používaným rozpouštědlem. Oxid fosforečný velice ochotně pohlcuje vlhkost za vzniku kyseliny polyfosforečné a posléze fosforečné, často se tedy využívá jako dehydratační činidlo. Kyselina para-toluensulfonová je podobně silná jako kyselina sírová. Díky navázanému organickému zbytku je ale lépe rozpustná v organických rozpouštědlech, a jako s pevnou látkou se s ní také lépe pracuje. Zbývá tedy přiřadit už jen redukční činidlo a bázi. Hydridová redukční činidla jsou i silnými bázemi, ale v přítomnosti elektrofilního centra (např. karbonylu) se chovají spíše jako H nukleofily. Z poměrně elektro pozitivního hliníku diisobutylaluminiumhydridu se hydrid může snadno odpojit a fungovat jako nukleofil, ve zbylém guanidinu se vodík jako hydrid z elektronegativního dusíku

určitě neodpojí. Zbylý guanidin je jedna z používaných organických bazí; elektronové páry na dusíku v kombinaci s možností stabilizace protonované formy rezonancí z něj dělají poměrně silnou bázi.

Úloha 6.3 (Stanislav Chvíla)

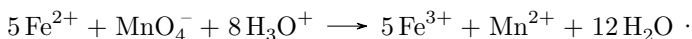
Při závěrečném turnusu laboratoří z anorganické chemie jeden ze studentů ztratil víko od prachovnice se zelenou skalicí (heptahydrátem síranu železnatého). Prachovnici se pokusil schovat do skříně s chemikáliemi, kde však byla laborantkou při inventuře objevena. Laborantka se kvůli nestálosti zelené skalice na vzduchu rozhodla zjistit rozsah škod.

Odvážila z horní vrstvy na analytických vahách 1,022 g zelené skalice neznámé čistoty, rozpustila ji ve 20 ml zředěné kyseliny sírové a po zahřátí titrovala roztokem manganistanu draselného o koncentraci 0,0192 mol ℓ^{-1} . Spotřeba při tomto stanovení činila 31,6 ml. Titraci laborantka opakovala pro vzorek skalice ze dna prachovnice o hmotnosti 1,054 g, přičemž spotřeba činila 39,1 ml. Stanovte na základě těchto titrací procentuální obsah nečistot v horní vrstvě otevřené prachovnice, které lze přičíst oxidaci železnatých kationtů vzdušným kyslíkem.

Řešení:

16,65 %

Reakce, která se odehrává při titraci, je



Výpočet vrchní vrstvy:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0192 \text{ mol } \ell^{-1} \cdot 31,6 \text{ ml} = 6,0672 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 3,0336 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 2,968 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

Výpočet spodní vrstvy

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0192 \text{ mol } \ell^{-1} \cdot 39,1 \text{ ml} = 7,5072 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 3,7536 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 3,561 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

Rozdíl v koncentracích je

$$c(\text{spodní}) - c(\text{vrchní}) = 5,93 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1},$$

z původních Fe^{2+} iontů tedy zreagovalo

$$\frac{5,93 \times 10^{-4}}{3,561 \times 10^{-3}} \cdot 100 \% \doteq 16,65 \%$$

Úloha 6.4 (Sam Holmes)

Smrt královny Alžběty II. v září 2022 byla smutná událost, která ale pravděpodobně zahrnovala zajímavou chemii. Aby tělo vydrželo poměrně dlouhou dobu do pohřbu, musí se tkáň stabilizovat proti rozkladu. Jedním široce používaným činidlem pro stabilizaci tkání je formaldehyd, který vytváří můstky mezi některými aminokyselinami, čímž se proteinové struktury tkání zpevňují. Díky své toxicitě taky formaldehyd zabraňuje degradaci tkání mikroorganismy.

Z následujícího zápisu fragmentu proteinu ve třípísmenných zkratkách vyberte ty aminokyseliny, které by mohly s formaldehydem reagovat za tvorby můstků.

Fragment proteinu:

...—Gly—Lys—Val—Met—Phe—Gly—Ala—Pro—Lys—Tyr—Leu—Phe—Gly—Ala—Cys—...

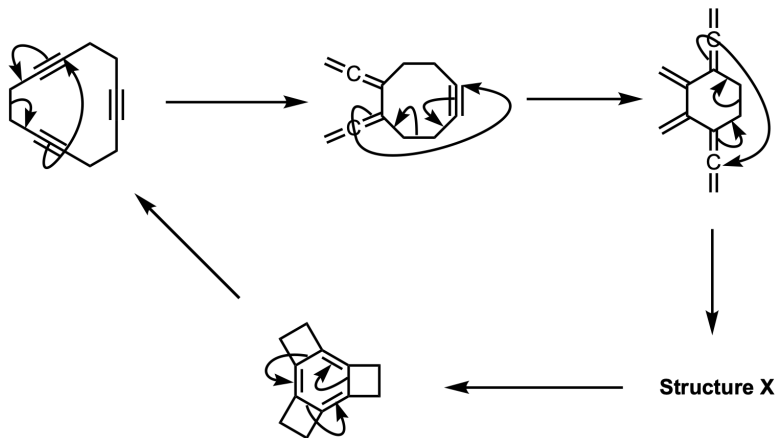
Řešení:

Lys, Cys, Tyr

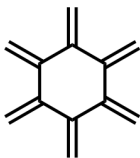
Formaldehyd je aldehyd, a podléhá tedy nukleofilním adicím, pokud se potká s nukleofilem. Amidický dusík vyskytující se v každé aminokyselině v řetězci je kvůli konjugaci s karbonylovou skupinou jen velmi málo nukleofilní, je tedy třeba hledat nukleofilní skupiny ve vedlejších řetězcích. Methionin není správná volba, protože thioetherová skupina v jeho vedlejší řetězci by nesla po nukleofilním ataku na formaldehyd kladný náboj (jako sulfonium), a je tedy i dobrou odstupující skupinou. Aminoskupina lysinu, hydroxyskupina tyrosinu a thioskupina cysteinu se ale mohou po ataku na formaldehyd deprotonovat, a vzniklý hemiacetal, hemiaminal nebo hemithial může za odstoupení vody reagovat s další nukleofilní skupinou jiné aminokyseliny.

Úloha 6.5 (Sam Holmes)

Některé konstituční izomery látky $C_{12}H_{12}$ se mohou postupnými přesmyky proměňovat jedna v druhou. Následujte zahnuté šipky a navrhnete *strukturní vzorec* látky X.



Řešení:



Zde stačí pouze následovat šipky – to je ale těžší úkol, než se zdá! Pokud začíná šipka v dvojně vazbě, stane se z ní jednoduchá; podobně, začíná-li šipka v jednoduché vazbě, tato vazba zaniká úplně. Pokud šipka jde od jednoho atomu uhlíku k druhému, značí to, že mezi nimi vzniká vazba, pokud šipka míří k jednoduché vazbě, stává se z ní dvojná. Pokud budete následovat tato pravidla, dojdete ke struktuře hexaradialenu (velmi nestabilní látky).

Úloha 6.6 (Vojtěch Laitl)

Mikrořasy rozsivky (*Bacillariophyceae*) jsou schopny fixovat dusík rozpuštěný v mořské vodě za vzniku NH_4^+ -iontu. Nadbytek amonného iontu pak odbourávají v močovinovém cyklu. Uvažujme pro tyto procesy zjednodušenou rychlostní rovnici

$$v = k_1 c(\text{N}_2) - k_2 c(\text{NH}_4^+).$$

Biologický poločas fixace dusíku má hodnotu $\tau_{1/2,1} = 2,5$ min, biologický poločas močovinového cyklu $\tau_{1/2,2} = 1,5$ h. Oba tyto procesy považujeme za procesy prvního řádu. Odhadněte ustálenou koncentraci NH_4^+ v buňkách rozsivek, pro kterou je celková reakční rychlost nulová. Koncentraci dusíku považujte pro jednoduchost za konstantu určenou Henryovým zákonem

$$p(\text{N}_2) = K_{\text{H}} c(\text{N}_2).$$

Henryova konstanta má hodnotu $K_{\text{H}} = 115 \text{ MPa mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Nad mořskou vodou s rozsivkami je vzduch o atmosférickém tlaku $101\,325 \text{ Pa}$ se zastoupením dusíku 79 mol. %. Mezi poločasem reakce $\tau_{1/2}$ a rychlostní konstantou k reakce prvního řádu platí vztah

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

Řešení:

$$0,025 \text{ mol dm}^{-3}$$

Tlak dusíku nad mořskou vodou činí $p(\text{N}_2) = 0,79 \cdot 101\,325 \text{ Pa}$. S využitím této informace a korelace mezi rychlostní konstantou a poločasem upravíme rychlostní rovnici pro stacionární koncentraci $c(\text{NH}_4^+)$:

$$0 = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2,1}} \cdot \frac{p(\text{N}_2)}{K_{\text{H}}} - \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2,2}} c(\text{NH}_4^+).$$

Vyjádření neznámé $c(\text{NH}_4^+)$ vede na výraz

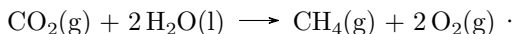
$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{p(\text{N}_2)}{K_{\text{H}}} \cdot \frac{\tau_{1/2,2}}{\tau_{1/2,1}}.$$

Dosažením v konzistentních jednotkách tlaku a poločasu, například Pa a min, získáme výsledek

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{0,79 \cdot 101\,325}{115 \times 10^6} \cdot \frac{1,5 \cdot 60}{2,5} \doteq 0,025 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Úloha 7.1 (Vojtěch Laitl)

Elektrochemická redukce oxidu uhličitého je jednou z intenzivně zkoumaných cest, jak tento všudypřítomný odpadní produkt přeměnit zpět na užitečné chemikálie. Termodynamicky totiž není zdaleka neproveditelná, i když její kinetické bariéry se zatím nepodařilo účinně překročit. Uvažujme úplnou redukci oxidu uhličitého na methan, která probíhá v elektrochemické cele tak, že



Celkový tlak v cele je 1 bar. Parciální tlaky methanu, kyslíku i oxidu uhličitého jsou rovny 200 mbar, zbytek plynné fáze tvoří inertní složka.

Redoxní potenciál této reakce je roven výrazu

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{a(\text{CH}_4)a^2(\text{O}_2)}{a(\text{CO}_2)a(\text{H}_2\text{O})} \right).$$

E^\ominus je standardní redoxní potenciál a $a(\cdot)$ značí termodynamickou aktivitu. Uvažujte, že voda vstupuje jako čistá kapalina, pro kterou $a = 1$. Pro plynné sloučeniny použijte bezrozměrný tlak,

$$a(\cdot) = \frac{p(\cdot)}{1 \text{ bar}}.$$

Reakce probíhá za 298 K, pro tuto teplotu známe standardní slučovací Gibbsovy energie. Odhadněte velikost redoxního potenciálu E .

Sloučenina	$\Delta G^\ominus(298 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
CO ₂ (g)	-394,4
H ₂ O(l)	-237,2
CH ₄ (g)	-50,6
O ₂ (g)	0

Nápověda: Pokud neznáte vztah mezi standardní reakční Gibbsovou energií a standardním elektrochemickým potenciálem (nebo ho nemáte k dispozici), může se Vám hodit definiční rovnice

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{a(\text{CH}_4)a^2(\text{O}_2)}{a(\text{CO}_2)a(\text{H}_2\text{O})} \right).$$

Řešení:

Standardní reakční Gibbsova energie je pro vyčíslenou reakci rovna

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= 2\Delta G^\ominus(\text{O}_2) + \Delta G^\ominus(\text{CH}_4) - \Delta G^\ominus(\text{CO}_2) - 2\Delta G^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -50,6 - 2 \cdot 0 + 394,4 + 2 \cdot 237,2 = 818,2 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Na standardní redoxní potenciál se převádí vztahem

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{8F} = \frac{-818200}{8F} \doteq -1,06 \text{ V}.$$

Pokud bychom tento vztah neznali, můžeme jej odhadnout porovnáním definic

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{a(\text{CH}_4)a^2(\text{O}_2)}{a(\text{CO}_2)a(\text{H}_2\text{O})} \right).$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{a(\text{CH}_4)a^2(\text{O}_2)}{a(\text{CO}_2)a(\text{H}_2\text{O})} \right).$$

Na pravé straně se nachází po dvou členech Gibbsovy energie, respektive redoxního potenciálu. Poslední dva se na sebe navzájem převádějí faktorem $-1/8F$, tento převod tedy musí platit i pro první dva,

$$E^\ominus = \frac{-1}{8F} \cdot \Delta_r G^\ominus$$

Aktivita plynných složek jsou v našem případě přímo rovny jejich parciálním tlakům v násobcích bar, tedy $a(\text{CO}_2) = a(\text{O}_2) = a(\text{CH}_4) = 0,2$. Konečné vyčíslení vede na výsledek

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{8F} - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{a(\text{CH}_4)a^2(\text{O}_2)}{a(\text{CO}_2)a(\text{H}_2\text{O})} \right) = -\frac{818200}{8F} - \frac{298R}{8F} \ln \left(\frac{0,2^2 \cdot 0,2}{0,2 \cdot 1} \right) = -1,05 \text{ V}.$$

Reakce není samovolná, protože $E < 0$. Absolutní hodnota daného potenciálu odpovídá napětí, které bychom na systém museli vložit, podobně jako při elektrolýze. $U = 1,05 \text{ V}$ však zdaleka není nerealisticky vysoká hodnota.

Úloha 7.2 (Petr Linhart)

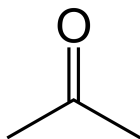
Analytik Martin měl za úkol stanovit vzorek čisté kapalné látky. V důsledku zdražování elektrické energie se ale jeho vedoucí rozhodl k drastickým škrtům a nechal mu přestříhat kabely od všech jeho milovaných spektrometrů. Martinovi proto nezbylo než úkol vyřešit old-schoolově.

Nejprve zkusil látku smíchat s polárními i nepolárními rozpouštědly. Mísila se s vodou, methanolem, hexanem i benzenem. Její odér ho navedl na myšlenku, že patrně jde o látku organickou. Proto nejprve provedl Lassaigneův test na zjištění přítomnosti „exkluzivnějších“ atomů v molekule. Při něm látku taval se sodíkem a později se snažil dokázat přítomnost sulfidu, halogenidu, thiokyanatanu, případně kyanidu sodného. Všechny zkoušky dopadly negativně. Pro stanovení obsahu uhlíku a vodíku spálil Martin 0,5000 g látky, spaliny zachytil absorpcí. Změřený nárůst hmotnosti byl v případě hygroskopického chloristanu hořečnatého 0,465 g a v případě natronového azbestu, který zachytil druhý plynný produkt reakce, 1,1866 g.

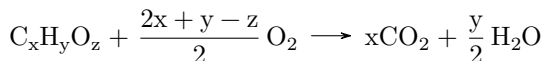
Pro stanovení molární hmotnosti použil metodu Viktora Meyera a 0,5192 g prudce zplynil v píce. Detekovaný objemový vzrůst měřený za tlaku 1010 hPa a teploty 19 °C (šetří se i na topení) byl $\Delta V = 215 \text{ cm}^3$. O jakou látku jde? Uvedte její sumární vzorec a strukturální vzorec, pokud víte, že při reakci této neznámé látky s nadbytkem jodu v bazickém prostředí vznikají žluté krystaly jodoformu (trijodmethanu).

Řešení:

acetone



Informace o rozpustnosti není příliš průkazná, neboť látka se rozpouští v polárních i nepolárních rozpouštědlech. Můžeme odhadovat, že jde o látku s nepolární i polární částí. Dále víme, že jde o organickou látku. Lassaigneův test vyloučil přítomnost síry, dusíku i halogenů. Látka tedy obsahuje pouze uhlík, vodík a případně kyslík. Nutnost polarity molekuly potvrzuje přítomnost kyslíku v ní. Látka má tedy sumární vzorec $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Jejím pálením vzniká oxid uhličitý a voda:



Dále určíme molární hmotnost látky z metody Viktora Meyera. Použijeme stavovou rovnici ideálního plynu:

$$pV = \frac{m}{M_m}RT \implies M_m = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,5192 \times 8,314 \times (19 + 273,15)}{1010 \times 10^2 \times 215 \times 10^{-6}} \doteq 58,075 \text{ g mol}^{-1}.$$

Molární hmotnosti vody a CO_2 jsou $M_m(\text{CO}_2) = 46 \text{ g mol}^{-1}$ a $M_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

Dopočteme látková množství reaktantů (látky A) a produktů během spalování:

$$n(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{M_m(\text{A})} = \frac{0,5}{58,075} \doteq 0,00861 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M_m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,465}{18} \doteq 0,0258 \text{ mol},$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M_m(\text{CO}_2)} = \frac{1,1866}{46} \doteq 0,0258 \text{ mol}.$$

Odtud vidíme, že poměr látkových množství je

$$n(\text{A}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CO}_2) = 0,00861 : 0,0258 : 0,0258 \doteq 1 : 3 : 3,$$

porovnáním z rovnice je tedy $x = 3$ a $y = 2 \times 3 = 6$, látka má tedy vzorec $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_z$. Jelikož známe molární hmotnost, zbývá nám $58,075 - 3 \times 12 - 6 \times 1 \doteq 16,08 \text{ g mol}^{-1}$, což odpovídá molární hmotnosti 1 atomu kyslíku.

Sumární vzorec látky je $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Reakce s jodem v bazickém prostředí je substituce na α -uhlíku (Liebenova haloformová reakce), při které vzniká trijodmethan a kyselina octová.

Neznámá látka tedy musí mít methylovou skupinu vedle karbonylu. Zbývá jediná možnost: neznámá látka je aceton.

Úloha 7.3 (Sam Holmes)

Pokud se vazebné úhly v molekule odchyľují od ideální hodnoty, vzniká v ní pnutí. Pro takové molekuly můžeme spočítat energii pnutí, což je rozdíl mezi energií sledované molekuly a teoretické molekuly s nulovým pnutím, která ovšem obsahuje stejný počet a stejné typy vazeb.

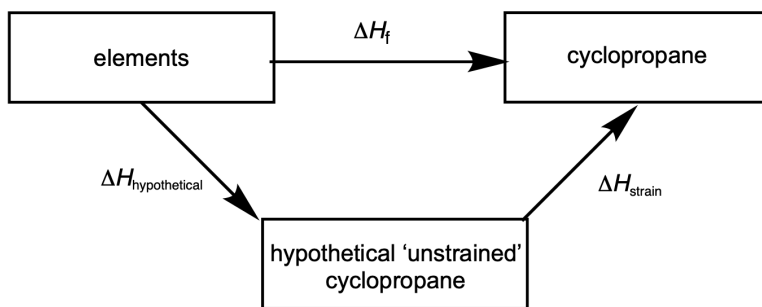
Kupříkladu energie pnutí cyklopropanu se spočítá jako rozdíl mezi slučovací entalpií cyklopropanu a hypotetické molekuly obsahující 3 jednoduché C–C vazby a 6 C–H vazeb. Jelikož ve všech organických molekulách se tyto vazby vyskytují, můžeme počítat s průměrnými hodnotami, jež jsou tabelovány. Úlohu řešíme pomocí Hessova cyklu, jeden takový je naznačen na obrázku níže.

Kuban je molekula s jedním z nejvyšších pnutí, jež kdy byla ve velkém měřítku syntetizována. Spočítejte energii pnutí kubanu s využitím přiložených termodynamických dat. Uvědomte si, že energie pnutí a disociační entalpie vazeb se měří v plynné fázi. Teplota tání kubanu je $t_f = 133,5^\circ\text{C}$.

Disociační entalpie vazeb:

C–C = 348 kJ mol^{-1} ; C–H = 414 kJ mol^{-1} ; H–H = 431 kJ mol^{-1}

Slučovací a výparné entalpie: $\Delta_f H(\text{kuban}) = 542\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} H(\text{C}) = 720\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{vap}} H(\text{kuban}) = 55,2\text{ kJ mol}^{-1}$.

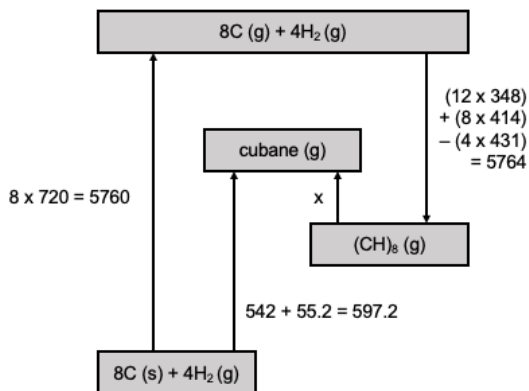


Hess's Law:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{hypothetical}} + \Delta H_{\text{strain}}$$

Řešení:

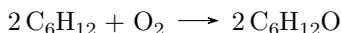
601 kJ mol^{-1} . Vizte přiložený diagram.



Úloha 7.4 (Vojtěch Laitl)

Reaktor s pístovým tokem je užitečný model pro řadu chemických procesů. Předpokládáme, že reaktanty procházejí reaktorem (typicky dlouhou trubkou) konstantní rychlostí jedním směrem a ve všech ostatních směrech jsou neustále promíchávány. Popis reakční kinetiky je tak podobný základním rovnicím, přestože obsahuje prostorovou složku.

V průmyslu se tyto reaktory používají například pro oxidaci cyklohexanu vzdušným kyslíkem, která je prvním krokem výroby nylonu-6. Reakce



využívá cyklohexan současně jako reaktant a jako rozpouštědlo. Je tak reakcí pseudoprvního řádu a pro koncentraci kyslíku platí

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0 \exp(-k\tau)$$

τ je čas, který kyslík stráví v reaktoru, a k je rychlostní konstanta. V průmyslu potřebujeme dosáhnout velké konverze kyslíku, aby jeho zbytky nepředstavovaly riziko pro navazující vysokoteplotní procesy.

Mějme trubkový reaktor o délce 10 m naplněný cyklohexanem. Kyslík do něj přivádíme ze vzduchu o teplotě 300 K, rychlostní konstanta za těchto podmínek $k = 3,05 \text{ s}^{-1}$.

Při rychlosti proudění $6,6 \text{ m s}^{-1}$ dosáhneme konverze O_2 99 % ($[\text{O}_2] = 0,01 [\text{O}_2]_0$). Jakou rychlostí můžeme vzduch vhnět, pokud se spokojíme s konverzí 95 %?

Řešení:

$$10,2 \text{ m s}^{-1}$$

Rezidenční čas τ můžeme spočítat, jak jsme zvyklí pro rovnoměrný pohyb, tedy $\tau = \frac{l}{v}$. Odtud

$$\ln \left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0} \right) = -k \frac{l}{v}$$

a

$$v = \frac{-kl}{\ln \left(\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0} \right)}.$$

Dosazením se přesvědčíme, že pro první případ opravdu

$$v = \frac{-3,05 \times 10}{\ln(0,01)} = 6,6 \text{ m s}^{-1}.$$

Tyto údaje slouží pro kontrolu, pokud bychom si výpočtem τ nebyli jistí. Zbývá dosadit údaje pro konverzi 95 %

$$v = \frac{-3,05 \times 10}{\ln(0,05)} = 10,2 \text{ m s}^{-1}.$$

Čím větší rychlost použijeme, tím menší bude reakční konverze, protože reaktanty setrvávají v reaktoru kratší dobu.

Úloha 7.5 (Anh Phung)

Fullereny jsou známé alotropy uhlíku s dutou kulovou strukturou. Tyto nové nanomateriály jsou předmětem výzkumu na poli materiálových věd a nanotechnologií. Fullereny s n atomy uhlíku mají 12 pětiúhelníkových a $(\frac{n}{2}-10)$ čtyřúhelníkových stěn, kde n je sudé číslo větší než 20.

Jedno (ovšem pouze hypotetické) použití velkých fullerenů ($n \geq 1000$) je výroba „molekulárního balonu“, jenž by se vznášel ve vzduchu. Aby tohoto byl schopen,

musí být jeho hustota menší než hustota vzduchu. Počítejte s hustotou vzduchu (za 298 K a 1 atm) $1,18 \text{ kg m}^{-3}$.

Spočítejte minimální počet atomů uhlíku n , které jsou nutné, aby tato podmínka platila. Předpokládejte, že délka vazby uhlík-uhlík ve fullerenu má všude hodnotu 0,14 nm, a že molekula může být považována za ideální kouli dostatečně pevnou na to, aby si udržela svou strukturu za běžného tlaku vzduchu.

Nápověda: Obsah pravidelného pětiúhelníku lze určit jako

$$S_{\text{pentagon}} = \frac{5a^2}{4\text{tg}36^\circ}$$

a obsah pravidelného šestiúhelníku jako

$$S_{\text{hexagon}} = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2,$$

kde a je délka strany n -úhelníku.

Řešení:

$$1,96 \times 10^9$$

Povrch pětiúhelníkové a šestiúhelníkové stěny fullerenu je

$$S_5 = \frac{5 \times 0,14^2}{4\text{tg}(36^\circ)} = 0,0337 \text{ nm}^2$$

$$S_6 = \left(\frac{3 \times \sqrt{3}}{2} \right) \times 0,14^2 = 0,0509 \text{ nm}^2.$$

Celkový povrch potom

$$S_{\text{celk}} = S_5 \times 12 + S_6 \times \left(\frac{n}{2} - 10 \right) = 0,0337 \times 12 + 0,0509 \times \left(\frac{n}{2} - 10 \right) = 0,0255n - 0,1046 \text{ nm}^2.$$

Jelikož předpokládáme, že fulleren je dokonalá koule, pro povrch také platí

$$S_{\text{celk}} = 4\pi r^2.$$

Porovnáním obou vztahů získáme vztah pro poloměr

$$r = \sqrt{\left(\frac{0,0255n - 0,1046}{4\pi} \right)}.$$

Hmotnost jedné molekuly fullerenu s n atomy uhlíku je $m = M_{\text{r}}(\text{C}) \times \frac{n}{N_{\text{A}}}$. Objem koule (a tedy fullerenu) je $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Z tohoto již můžeme určit hustotu fullerenu závislou na parametru n (počtu atomů)

$$\rho_{\text{fulleren}} = \frac{m}{V} = \frac{\frac{12,01n}{N_{\text{A}}}}{\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{0,0255n-0,1046}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}}} \text{ g nm}^{-3}.$$

Aby se fulleren vznášel, musí být $\rho_{\text{vzduch}} > \rho_{\text{fulleren}}$. Odtud získáme nerovnici

$$1,18 \times 10^{-24} \text{ g nm}^{-3} > \frac{\frac{12,01n}{N_{\text{A}}}}{\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{0,0255n-0,1046}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}}} \text{ g nm}^{-3},$$

jejímž řešením získáme podmínku $n > 1,96 \times 10^9$.

Nejmenší množství atomů v molekule fullerenu tedy je $1,96 \times 10^9$, šlo by o molekulu $\text{C}_{1960000000}$. Tato struktura je ovšem čistě hypotetická.

Úloha 7.6 (Sam Holmes)

Osmnáctielektronové pravidlo se používá k předpovězení vazebných poměrů v komplexech

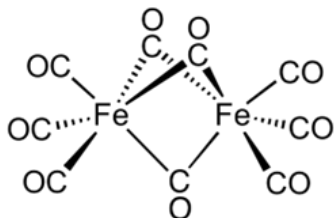
d-kovů. Má-li centrální atom ve svých valenčních orbitalech 18 elektronů, je takové uspořádání typicky stabilní. Do tohoto počtu se počítají valenční elektrony kovu i elektrony darované ligandy na něj navázanými.

Nonakarbonyldiželezo, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, je kovový komplex obsahující dvě kovová centra, obě s oktaedrickým uspořádáním ligandů. Nakreslete strukturu této molekuly a s užitím osmnáctielektronového pravidla určete, jestli je pravděpodobné, že atomy železa budou navíc spojeny jednoduchou vazbou porovnáním počtů elektronů bez a s přítomností této vazby.

Řešení:

Struktura, 17 elektronů bez vazby kov–kov, 18 elektronů s vazbou kov–kov

Jelikož každý kov má šest ligandů (kvůli oktaedrické geometrii), tři musejí být sdíleny mezi oběma (dohromady jich je jen 9). Takže 3 CO ligandy jsou můstkové mezi dvěma centrálními atomy.



Nyní určíme počet elektronů ve valenčních orbitalech železa:

- železo samotné má 8 valenčních elektronů
- každý terminální CO dává jeden elektronový pár, celkem $3 \times 2 = 6$ elektronů
- každý můstkový CO poskytuje každému atomu železa jen jeden elektron z páru, celkem 3 elektrony

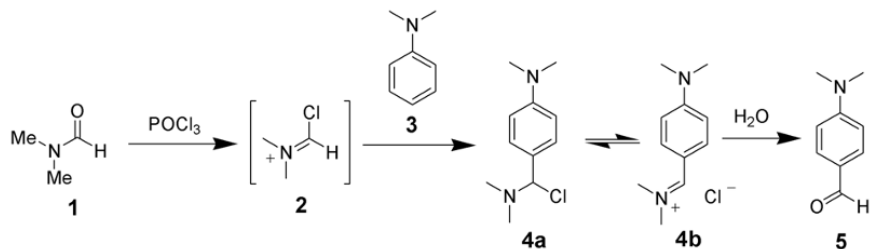
Dohromady $8 + 6 + 3 = 17$ elektronů. **Bez vazby kov–kov komplex nesplňuje osmnáctielektronové pravidlo. Pokud bychom přidali jednu vazbu kov–kov, oba atomy by spolu sdílely elektronový pár, efektivně by se tak zvýšil počet elektronů ve valenčních orbitalech obou na 18.**

Předpokládali bychom, že mezi atomy železa by měla vzniknout vazba. Zde ovšem nevzniká kvůli relativně velké vzdálenosti obou atomů železa, pravděpodobně ze sterických důvodů.

Úloha 8.1 (Ondřej Daněk)

Před objevem modernějších metod musela být skupina CHO na aromatické jádro zaváděna jedovatými reaktanty, jako je HCN/HCl (Gattermannova reakce), nebo CO/HCl (Gattermannova–Kochova reakce) v přítomnosti Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru. Při Vilsmeierově–Haackově formylaci se vyhneme používání jedovatých plynů, a vystačíme si pouze se sice hepatotoxickým, ale alespoň kapalným DMF (N,N-dimethylformamid) a chloridem fosforily (POCl₃).

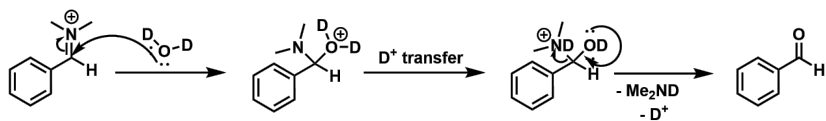
Na následujícím schématu je Vilsmeierova–Haackova reakce demonstrována na formylaci dimethylanilinu, kde vzniká 4-(N,N-dimethylamino)benzaldehyd. Reakcí POCl₃ s DMF se *in situ* generuje karbokation, který pak reaguje s aromátem elektrofilní aromatickou substitucí, čímž vzniká chlorid iminia 4b. Jeho hydrolyzou pak vzniká příslušný aldehyd.



Nakreslete produkt Vilsmeierovy–Haackovy formylace benzenu, pokud v posledním kroku pro hydrolyzu použijeme místo běžné vody těžkou vodu (D_2O).

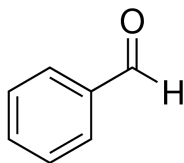
Řešení:

K řešení je nutné si uvědomit, jak probíhá poslední krok Vilsmeierovy–Haackovy reakce, hydrolyza iminu:



Z něj je patrné, že atomy vodíku pocházející z deuterované vodys se v konečném produktu nevyskytují.

Atomy deuteria tedy pro strukturu produktu nehrají roli, produktem je pouze benzaldehyd.

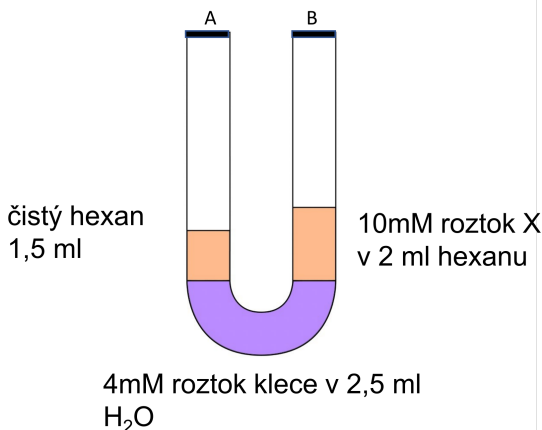


Úloha 8.2 (Mirka Novoveská)

Metalo-organické struktury (angl. *metal-organic cages*, MOC) jsou zajímavé nejen svou topologií, ale dají se také použít na zvýšení stereoselektivity reakcí probíhajících na molekulách, které se nacházejí uvnitř těchto klecí, nebo na chemickou separaci. Jednou z možností je použít roztok klece jako tekutou membránu.

Uvažujte systém znázorněný na obrázku – v U-trubici je na začátku v ramenu A 1,5 ml čistého hexanu a v ramenu B 10 mM roztok X v 2 ml hexanu. Tekutou membránu, která je odděluje, tvoří 2,5 ml 4 mM roztoku klece ve vodě. Obě ramena jsou zazátkována a v rameni A je trochu vyšší tlak, aby byla hladina v tomto ramenu níže než v ramenu B. Sloučenina X se může snadno dostat dovnitř klece na rozhraní hexanu a tekuté membrány a může být takto transportována mezi rameny, rovnovážná konstanta K pro přechod X dovnitř klece je $K = 0,1$. Předpokládejte, že X je jinak nerozpustné ve vodě.

Jaké budou koncentrace X v ramenu A, v ramenu B a v tekuté membráně (uvnitř klece) po dosažení rovnováhy? Uveďte hodnoty v mM a na 3 desetinná místa.



Řešení:

$$[X(\text{rameno A})] = [X(\text{rameno B})] = [X] = 4,789 \text{ mM}, [X(\text{klec})] = 1,295 \text{ mM}$$

Rovnovážná konstanta pro přechod X dovnitř klece (enkapsulaci) se dá vyjádřit jako $K = \frac{[X(\text{klec})]}{[X][\text{klec}]}$. Jelikož víme, že celková koncentrace klece je $C(\text{klec}) = 4 \text{ mM} = [\text{klec}] + [X(\text{klec})]$, můžeme vyjádřit K jako

$$K = \frac{[X(\text{klec})]}{[X](C(\text{klec}) - [X(\text{klec})])},$$

a tak získáme

$$[X(\text{klec})] = K \times C(\text{klec}) \times \frac{[X]}{1 + K \times [X]}.$$

Dalším krokem je vyjádření celkového látkového množství X pomocí $n = c \times V$, jelikož jednotlivé vrstvy mají různé objemy.

Na začátku je X pouze v ramenu B: $n(\text{tot}) = 2 \text{ ml} \times 10 \text{ mM} = 20 \text{ } \mu\text{mol}$.

Po dosažení rovnováhy, koncentrace X je stejná v rameni A jako v rameni B, jelikož transport mezi rameny je hnán pouze koncentračním gradientem, ale koncentrace X uvnitř klece je jiná a závisí na K :

$$\begin{aligned} n(\text{tot}) &= (1,5 \text{ ml} + 2 \text{ ml}) \times [\text{X}] + 2,5 \text{ ml} \times [\text{X}(\text{klec})] \\ &= 3,5 \text{ ml} \times [\text{X}] + 2,5 \text{ ml} \times K \times C(\text{klec}) \times \frac{[\text{X}]}{1 + K \times [\text{X}]} \end{aligned}$$

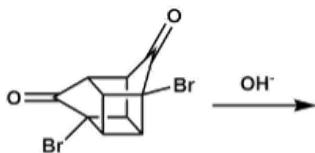
Hodnoty $n(\text{tot})$ na začátku a v rovnováze se rovnají. Dosazením $n(\text{tot})$ do rovnice v rovnováze a vynásobením obou stran $1 + K \times [\text{X}]$ vede ke kvadratické rovnici s **jedním pozitivním (odpověď)** a jedním negativním (nefyzikálním) **řešením** $[\text{X}]$. Dosazením této hodnoty do výrazu pro $[\text{X}(\text{klec})]$ nám dá koncentraci X uvnitř klece.

Výsledné hodnoty: $[\text{X}(\text{rameno A})] = [\text{X}(\text{rameno B})] = [\text{X}] = 4,789 \text{ mM}$, $[\text{X}(\text{klec})] = 1,295 \text{ mM}$.

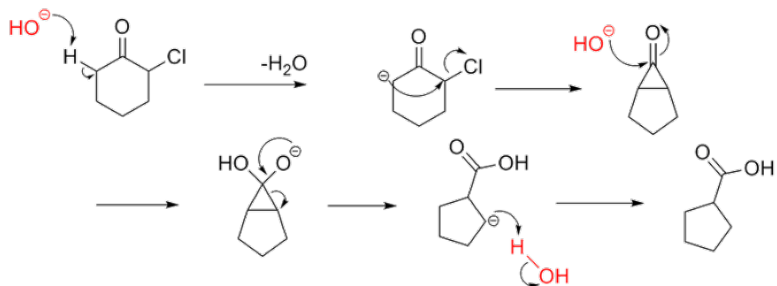
Úloha 8.3 (Ondřej Daněk)

Favorského přesmyk je reakce, kterou je možné cyklické alfa-haloketony převést na cykloalkankarboxylovou kyselinu s cyklem kratším o jeden uhlík, než měl výchozí keton. Mechanismus Favorského přesmyku je uveden v příloze.

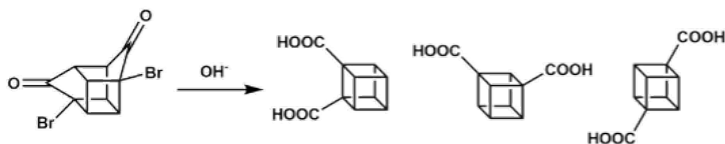
Nakreslete strukturální vzorce všech možných produktů dvojnásobného Favorského přesmyku látky uvedené níže.



Favorského přesmyk:



Řešení:



Úloha 8.4 (Peter Rukovanský)

Jeden mol pevného oxidu B vzniká tepelným rozkladem jednoho molu soli A. Hmotnost obsahu reakční nádoby se během tohoto zmenší o 39,7%. Kromě oxidu B vznikají také dva plynné produkty: jeden mol inertního plynu C a ν_D molů plynu D. Plyn C má hustotu $\rho_C = 1,2506 \text{ g } \ell^{-1}$ za atmosférického tlaku a teploty 0°C .

Pokud plyny vzniknuvší rozkladem proženeme trubicí obsahující bílý práškový síran měďnatý, síran částečně zmodrá. Podmínky jsou nastaveny tak, že reakce proběhnou kvantitativně (látky zreagují úplně). Po rozkladu 1,000 g látky A se hmotnost síranu měďnatého zvýšila o 286 mg. Na vstupu do trubice také otestujeme plyny navlhčeným pH papírkem, vykazují neutrální chování.

Elektrolýza vodného roztoku soli A produkuje v důsledku redukce složky jejího aniontu kov na katodě. Když byl tento kov kvantitativně odstraněn z katody a zvážen, zjistilo se, že odpovídá 41,27% původní hmotnosti látky A. Jinou metodou se také zjistilo, že tento kov tvoří 68,42% (hmotnostních) látky B.

Identifikujte sloučeniny A–D. Svou odpověď uveďte ve formě vyčíslené chemické rovnice tepelného rozkladu včetně skupenství látek A–D.

Řešení:

Nejprve identifikujeme produkty C a D. Nejprve určíme molární hmotnost plynu C ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$pV = nRT \implies pM = \rho RT \implies M = \frac{\rho RT}{p},$$

kde M je molární hmotnost a ρ hustota plynu. Po dosazení

$$M_C = \frac{1,2506 \times 10^3 \times 8,314 \times 273,15}{101325} = 28 \text{ g mol}^{-1}.$$

Pokud uvážíme, že C je inertní plyn s molární hmotností 28 g mol^{-1} , zjistíme, že se jedná o dusík N_2 .

Druhý plynný produkt barví síran měďnatý, což odpovídá tvorbě jeho pentahydrátu (přesněji tetraaquaměďnatého komplexního kationtu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$), produkt D je tedy voda. Amoniak se jako ligand také váže na měď, ten by ovšem neposkytoval neutrální reakci na navlhčeném pH papírku.

Z hmotnostní ztráty víme, že B tvoří $w_B = 100\% - 39,7\% = 60,3\%$ původní hmotnosti A. Hmotnostní zlomek hmoty odpovídající vodě v A byl $w_D = \frac{0,286 \text{ g}}{1,000 \text{ g}} = 28,6\%$. Dopočítáme hmotnostní zlomek dusíku, $w_C = 100\% - 60,3\% - 28,6\% = 11,1\%$ látky A. Z těchto údajů můžeme dopočítat molární hmotnost látek A a D:

$$M_A = \frac{M_C}{w_C} = \frac{28 \text{ g mol}^{-1}}{0,111} = 252 \text{ g mol}^{-1};$$

$$M_B = M_C \frac{w_B}{w_C} = 28 \text{ g mol}^{-1} \times \frac{0,603}{0,111} = 152 \text{ g mol}^{-1}.$$

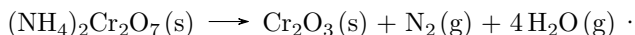
Dále určíme stechiometrický koeficient vody:

$$\nu_D = w_D \frac{M_A}{M_D} = 0,286 \times \frac{252 \text{ g mol}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 4.$$

Můžeme použít jakýkoli údaj o hmotnostním obsahu kovu ve sloučeninách, abychom určili zbývající atomy. Kov totiž zaujímá $M_{\text{kov}} = 252 \times 0,4127 = 104 \text{ g mol}^{-1}$ z molární hmotnosti. Ve sloučenině A tedy máme

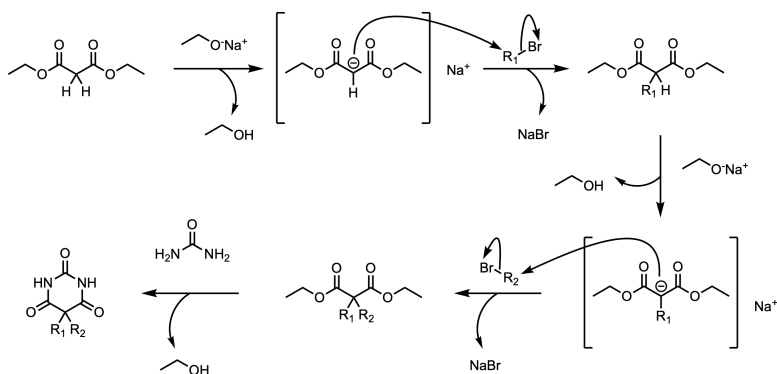
$$M_{\text{nezapočítáno}} = M_A - M_C - 4 \times M_D - M_{\text{kov}} = 252 - 28 - 4 \times 18 - 104 = 48 \text{ g mol}^{-1},$$

což je molární hmotnost odpovídající zbývajícím neurčeným atomům. Jelikož B je oxid, musí se jednat o atomy kyslíku a to celkem o $\frac{48}{16} = 3$. Sůl A tedy obsahuje celkem $4 + 3 = 7$ atomů kyslíku. To je vysoké číslo na sůl jednoduché oxokyseliny, anion pravděpodobně obsahuje 2 atomy kovu o molární hmotnosti $\frac{104}{2} = 52 \text{ g mol}^{-1}$. Tomu odpovídá chrom. K tomuto závěru jde dojít i úvahou, že žádný kov v periodické tabulce nemá molární hmotnost 104 g mol^{-1} . Vzorec látky A tedy je $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, jedná se o dichroman amonný. Vyčíslená reakce rozkladu je

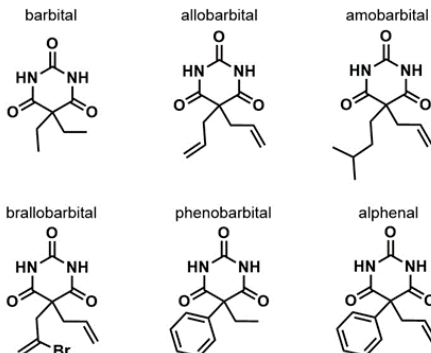


Úloha 8.5 (Jiří Ledvinka)

Na dobrou noc Barbituráty lze považovat za první moderní anestetika, která v nemocnicích po objevení nahrazovala takové legendy jako chloroform, chlorbutanol nebo chloralhydrát. Samotná kyselina barbiturová, která ovšem není biologicky aktivní, byla syntetizována Adolfem von Baeyerem už v roce 1864 kondenzací diethylmalonátu a močoviny. Podobná syntéza se využívá dodnes pro syntézu řady barbiturátů.



Diethylmalonát je nejprve deprotonován ethoxidem sodným a vzniklý karbanion je alkylován příslušným alkylačním činidlem. Tato sekvence je zopakována ještě jednou s odlišným nebo stejným alkylačním činidlem a produkt druhé alkylace je následně podroben kondenzaci s močovinou za vzniku příslušného barbiturátu. Které z následujících barbiturátů nemůžeme připravit výše uvedenou sekvencí?

**Řešení:**

Správným řešením je fenobarbital a alfenal. V druhém reakčním kroku totiž dochází k nukleofilní substituci, s ohledem na bazické prostředí mechanismem S_N2 . Ten ale není možné provést na aromatickém uhlíku. Není tedy možné tímto způsobem zavést do barbiturátu fenylovou skupinu.

Úloha 8.6 (Terezie Císařová)*Svalnaté ozáření*

Zdroje radioaktivního záření nejsou pouze všeobecně známé zářiče a radioaktivní rudy; zdrojem záření jsme si i my sami. Jedním ze zdrojů radioaktivního záření v lidském těle je izotop draslíku $^{40}_{19}\text{K}$. Ten tvoří 0,0117 % celkového hmotnostního výskytu draslíku. Nejvíce se kumuluje ve svalech, kde jsou přibližně 2 g draslíku na 1 kg svaloviny. V lidském tuku se pak žádný draslík nehromadí. Draslík $^{40}_{19}\text{K}$ se rozpadá β^- rozpadem na $^{40}_{20}\text{Ca}$ a antineutrino, energie β^- částice je zde 1,31 MeV. Rozpadová konstanta λ draslíku $^{40}_{19}\text{K}$ je $5,54 \text{ rok}^{-1}$.

Vypočtete, kolikrát větší dávku radioaktivního ozáření dostane šedesátikilová dívka, pokud každou noc (po dobu 8 h) celý život (dejme tomu 60 let) spává vedle 100 kg nabušeného svalnatého borce s 89 % svalové hmoty a žádným tukem oproti možnosti spánku vedle stejně hmotného, ovšem poněkud ochablějšího chlapce. Tento má ve svém těle 54 % svaloviny a záření z ní odstiňuje ještě 4 cm vrstva tuku, jejíž polotloušťka je 25 cm (definice polotloušťky je obdobná definici poločasu rozpadu). Molekulová hmotnost $^{40}_{19}\text{K}$ je $39,96 \text{ g mol}^{-1}$.

Řešení:

SV – svalovec

TC – tučný chlapec

Definice radioaktivní dávky je $D = \frac{E}{m}$, přičemž zde hledaná energie je energie všech β^- částic dopadající na dívku a m její hmotnost. Počet β^- částic je pak dán rozpadem draslíku ${}^{40}_{19}\text{K}$. Vypočteme si tedy, kolik částic radioaktivního draslíku má každý z chlapců v těle:

$$N_{\text{K}} = n_{\text{K}} \times N_{\text{A}} = \frac{m_{\text{K}}}{M_{\text{K}}} \times N_{\text{A}} = \frac{m_{\text{t\acute{e}lo}} w_{\text{sval}} w_{\text{K}} m_{\text{K-sval}}}{M_{\text{K}}} \times N_{\text{A}},$$

kde $m_{\text{t\acute{e}lo}}$ je hmotnost těla, w_{sval} jsou hmotnostní procenta svalu daného chlapce, w_{K} je celkový výskyt draslíku v přírodě a $m_{\text{K-sval}}$ je hmotnost draslíku na 1 kg svalové hmoty.

Víme pak, že dostaneme tolik β^- částic, kolik se nám rozpadne draslíků. Tento rozpad se řídí rozpadovým zákonem $N = N_0 \exp(-\lambda t)$, kde N_0 odpovídá našim vypočítaným počtům částic ${}^{40}_{19}\text{K}$ v těle (N_{K}). Pro počet β^- částic můžeme napsat

$$N_{\beta^-} = N_0 - N = N_0(1 - \exp(-\lambda t)).$$

Dívka spávající vedle tučného chlapce pak navíc nebude vystavena všem „uvolněným“ β^- částicím, jelikož je navíc odstiňována vrstvou tuku. Energie úměrná počtu dopadajících β^- částic bude tedy zmenšena následujícím způsobem:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{\ln(2)}{\mu} l\right),$$

kde μ je polotloušťka tukové vrstvy, l je její aktuální tloušťka a E_0 je energie obsažena ve všech vzniklých β^- částicích. Nyní již máme veškeré prostředky na výpočet dávky D :

$$D = \frac{E}{m_{\text{dívka}}} = \frac{E_{\beta^-} N_{\beta^-}}{m_{\text{dívka}}} = \frac{\frac{m_{\text{t\acute{e}lo}} w_{\text{sval}} w_{\text{K}} m_{\text{K-sval}}}{M_{\text{K}}} \times N_{\text{A}} \times (1 - \exp(-\lambda t)) \times \exp\left(-\frac{\ln(2)}{\mu} l\right)}{m_{\text{dívka}}},$$

Vztah je obecný, pro svalovce by platilo $l_{\text{SV}} = 0$.

Mohli bychom tedy vypočítat absolutní hodnoty dávek od obou jinochů, tázán byl ovšem jejich poměr. Ve výsledném vzorci se nám tedy spousta veličin pokrátí.

$$\frac{D_{\text{SV}}}{D_{\text{TC}}} = \frac{\frac{E_{\beta^-} N_{\beta^-; \text{SV}}}{m_{\text{dívka}}}}{\frac{E_{\beta^-} N_{\beta^-; \text{TC}}}{m_{\text{dívka}}}} = \frac{\frac{m_{\text{t\acute{e}lo}} w_{\text{sval}; \text{SV}} w_{\text{K}} m_{\text{K-sval}}}{M_{\text{K}}} \times N_{\text{A}} \times (1 - \exp(-\lambda t)) \times \exp\left(-\frac{\ln(2)}{\mu} l_{\text{SV}}\right)}{\frac{m_{\text{t\acute{e}lo}} w_{\text{sval}; \text{TC}} w_{\text{K}} m_{\text{K-sval}}}{M_{\text{K}}} \times N_{\text{A}} \times (1 - \exp(-\lambda t)) \times \exp\left(-\frac{\ln(2)}{\mu} l_{\text{TC}}\right)} = \frac{w_{\text{SV}}}{w_{\text{TC}}} \exp\left(\frac{\ln(2)}{\mu} (l_{\text{TC}} - l_{\text{SV}})\right)$$

Po dosazení tedy:

$$\frac{D_{SV}}{D_{TC}} = \frac{0,89}{0,54 \times \exp\left(-\frac{\ln(2)}{25 \times 10^{-2}} \times 4 \times 10^{-2}\right)} \doteq 1,84 \times \text{větší.}$$

Dívka spávající vedle nabušeného borce dostane 1,84krát větší dávku.

Úlohy vytvořili, sepsali, recenzovali a editovali:

Achudha Sathish	Ondřej Daněk
Adam Přáda	Peter Rukovanský
Anh Phung	Petr Linhart
Dylan Cleveland	Samuel Holmes
Irina Edu	Stanislav Chvíla
Jakub Štěpánek	Terezie Císařová
Jan Vavřín	Tom Peretz
Jaroslav Cerman	Tomáš Ovad
Jiří Ledvinka	Vít Procházka
Kamila Kučerová	Vít Turčín
Lucie Peterková	Vojtěch Laitl
Malcolm Lim	Yeha Lee
Michal Buráň	Yizhe Lou
Michal Straka	Ziyou Lu
Mirka Novoveská	Zuzana Hybnerová
Miroslava Novoveská	

Na přání většiny spoluautorů nejsou uvedeny jejich akademické tituly.

Sázeno s pomocí $\text{Xe}_{\text{L}}\text{A}_{\text{T}}\text{E}_{\text{X}}$ za použití balíčku `natsci` od Adama Přády:
<https://github.com/adamprada/natsci>

Poděkování

Osmý ročník soutěže Chemiklání byl pořádán:

- Fakultou chemicko-technologickou Univerzity Pardubice,
- Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge,
- Department of Chemistry, University of Oxford
- a zapsaným spolek Alumni scientie bohemicae

s podporou RSC Local Section Thames Valley.



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



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



<http://chemistryrace.com/>



<https://www.rsc.org/>



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



<https://www.chem.ox.ac.uk/>

Případné chyby hlašte prosím na chemiklani@chemiklani.cz.

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

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

<http://chemiklani.cz/>