

Autorská řešení 6. ročníku



chemiklání

5. 2. 2021

Úloha 0.11 (Richard Veselý)

Představte si, že někdo zhubne o 10 kg za tři měsíce. To je celkem nemalá hmotnost, a přesto z toho člověka neodpadávají kusy masa. Jak tedy tuk opouští tělo? Napište vzorce **dvou hlavních produktů** metabolismu tuku.

Řešení:

Oxid uhličitý a voda. K tomu by šlo dojít i selským rozumem na základě toho, že stále vydechujeme oxid uhličitý a velbloudi „ukládají“ vodu do tuku.

Úloha 0.12 (Pavλίna Muchová)

Pacientovi chceme napojit kontinuální infuzi léku na uklidnění. Chceme do 50 ml infuze dát 10 dvoumilitrových ampulek, kdy každá obsahuje 100 mg účinné látky. Zbýlý objem doplníme fyziologickým roztokem. Takovou infuzi chceme kapat rychlostí 2 ml h^{-1} . Po chvíli ale přijde sestřička, že infuzi vůbec fyziologickým roztokem nenařadila a kape neředěný roztok. Jak rychle má kapat infuze, aby byla dávka účinné látky za hodinu stejná jako ta, kterou jsme požadovali?

Řešení:

Je-li v jedné ampuli 100 mg účinné látky, pak v 10 ampulích je jí celkem 1000 mg. Hmotnostní koncentrace zředěné a neředěné infuze jsou pak

$$\rho_{\text{zřed}} = \frac{m}{V_{\text{zřed}}} = \frac{1000}{50} = 20 \text{ mg ml}^{-1}$$
$$\rho_{\text{nezř}} = \frac{m}{V_{\text{nezř}}} = \frac{1000}{20} = 50 \text{ mg ml}^{-1}$$

2 mililitry roztoku o správné koncentraci za hodinu pak znamenají přísun 40 mg účinné látky každou hodinu, takže je neředěný roztok třeba dávkovat rychlostí

$$\dot{V}_{\text{nezř}} = \frac{\dot{m}_{\text{lék}}}{\rho_{\text{nezř}}} = \frac{40}{50} = 0,8 \text{ ml h}^{-1}$$

Úloha 0.13 (Marie Grunová)

Chemik Eda dostal za úkol uklidit starý sklad s chemikáliemi. Úplně vzadu v rožku našel záhadnou láhev bez štítku, a protože byl zvědavý, rozhodl se, že zjistí, co obsahuje. Uvnitř láhve byl pod vrstvou kapaliny kov, který šlo krájet snadno nožem. Když hodil kov do vody, došlo k poměrně bouřlivé reakci a po přidání fenolftaleinu roztok zžloutl. Eda roztok zneutralizoval HCl a rozhodl se s ním provést plamenovou zkoušku. Po přidání chloridu neznámého kovu do plamene měl plamen jasně žlutou barvu. Pomozte Edovi zjistit, který kov byl v lahvi.

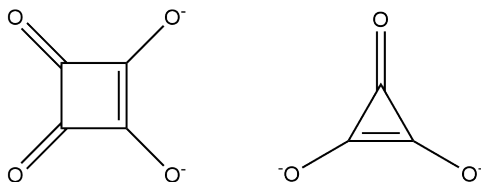
Řešení:

Naprosto zjevně jde o sodík.

Úloha 0.14 (Adam Tywoniak)

Kyseliny čtvercová a deltová (vlevo a vpravo) jsou příkladem organických molekul pojmenovaných na základě svého geometrického tvaru. Jejich příslušné konjugované báze, čtvercový a deltový anion ($C_4O_4^{2-}$ a $C_3O_3^{2-}$) oba představují binární sloučeniny uhlíku s kyslíkem. Napište vzorec nejjednoduššího, v přírodě se vyskytujícího aniontu složeného z uhlíku a kyslíku.

Nápověda: Je také vysoce symetrický a častěji se o něm zmiňují učebnice anorganické chemie.



Řešení:

Uhličitanový anion, CO_3^{2-}

Úloha 0.15 (Vít Procházka)

Kamence jsou podvojně sírany obecného vzorce $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Využívají se například jako mořidlo, při výrobě ohnivzdorných materiálů, pomáhají zastavit krvácení, v minulosti se používaly jako deodorant a vzhledem k současné módě přírodní kosmetiky se toto jejich použití rozšiřuje. Typickým zástupcem je kamenec draselno-hlinitý. Rozpustnost bezvodého $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ve vodě při 20°C je $5,90 \text{ g}/(100 \text{ g H}_2\text{O})$. Kolik gramů dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého je třeba navážit pro přípravu 200 g vodného roztoku nasyceného při 20°C ?

Řešení:

Je-li rozpustnost kamence $5,9 \text{ g}/(100 \text{ g H}_2\text{O})$, znamená to, že je rozpustnost $5,9 \text{ g}$ na $105,9 \text{ g}$ roztoku. Ve 200 g roztoku je tedy obsaženo

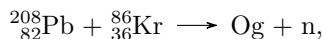
$$m_{2,\text{bezdový}} = \frac{m_{1,\text{bezdový}} \times m_{2,\text{roztok}}}{m_{1,\text{roztok}}} = \frac{5,9 \times 200}{105,9} = 11,143 \text{ g}$$

což odpovídá

$$m_{\text{dodekahydrát}} = \frac{m_{2,\text{bezdový}} \times M_{\text{dodekahydrát}}}{M_{\text{bezdový}}} = \frac{11,143 \times 474,39}{258,206} = 20,472 \text{ g}$$

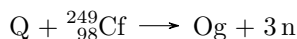
Úloha 0.16 (Adam Tywoniak)

Oganesson (Og) je nedávno objevený, či vynalezený prvek s elektronovou konfigurací $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$. Jeho příprava byla poprvé ohlášena jako



tu se ale nepodařilo reprodukovat. Dokonce bylo vysloveno důvodné podezření na fabrikaci dat.

Izotop Og o jednotku těžší byl nakonec připraven ostřelováním terčíku kalifornia-249 urychlenými částicemi Q:



Určete identitu částice Q včetně nukleonového čísla.

Řešení:

$\text{Q} = {}^{48}_{20}\text{Ca}$, vzácný, ale poměrně trvanlivý izotop vápníku.

Úloha 0.21 (Stanislav Chvíla)

Biochemik Jardík se po ovocnářské sezoně roku 2020 rozhodl amatérsky zabývat také chemií kvasnou. Do svého sklepa kromě dvou skleněných demižonů plných jablečného moštu snesl také bednu plnou hrušek. Po týdnu zjistil, že o jeho ovoce projevují velký zájem také nejrůznější hmyzí druhy. Nad dveře proto pověsil mucholapku. Dva dny nato zjistil, že se na jeho feromonovou past nalepil mol a dvacet octomilek. Jardík se ušklíbl, zamyslel a poté místo staré lepivé nástrahy pověsil jinou, ke které se vrátil opět za dva dny. Tentokrát se na ni nalepili tři moli a patnáct octomilek. Obě pastičky pak Jardík zvážil, očistil od hmyzu a opět zvážil. Přitom zjistil, že starší návnada byla po očištění lehčí o 31,5 mg a novější o 40,5 mg. Na základě Jardíkova pokusu se nyní spolu s ním výpočetně doberte k hmotnosti jednoho molu molů, a to v kilogramech.

Řešení:

Dvě mucholapky a dva hmyzí druhy celkem jasně směřují k soustavě dvou rovnic o dvou neznámých. Označme m hmotnost mola a o hmotnost octomilky, poté můžeme psát:

$$m + 20o = 31,5$$

$$3m + 15o = 40,5$$

jejímž řešením je $m = 7,5$ mg a $o = 1,2$ mg. Jeden mol molů má pak hmotnost:

$$m(m_m) = N_A \times 1 \times 10^{-6} \times m = 6,022 \times 10^{23} \times 1 \times 10^{-6} \times 7,5 = 4,52 \times 10^{18} \text{ kg}$$

Úloha 0.22 (Ryan Kang)

Subsalicylát bismutitý ($C_7H_5BiO_4$) je antacidním léčivem hojně využívaným při léčbě zažívacího traktu jako např. průjemy či pálení žáhy (známý jako Pepto-Bismol). Můžeme jej připravit opatrnou hydrolyzou salicylátu bismutitého. V každé tabletce léku Pepto-Bismol je obsaženo 262 mg subsalicylátu bismutitého. Kolik gramů bismutu tak obsahuje balení o 48 tabletkách?

Řešení:

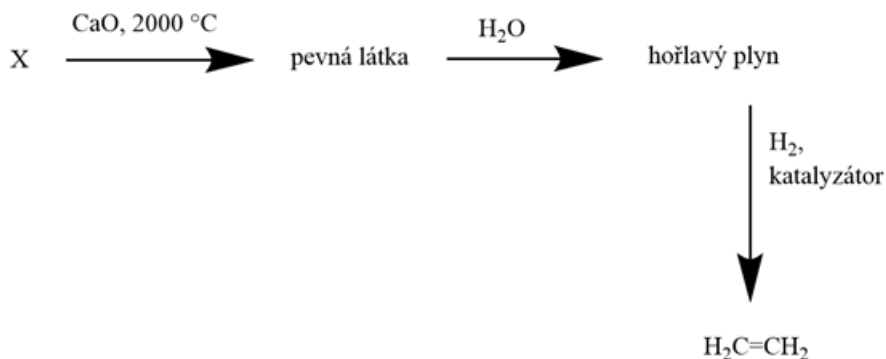
Relativní molekulová hmotnost subsalicylátu bismutitého je $362,093 \text{ g mol}^{-1}$ a relativní atomová hmotnost bismutu je $208,98 \text{ g mol}^{-1}$.

Celkové množství bismutu v balení pak lze spočítat jako:

$$m_{\text{Bi}} = \frac{N_{\text{tbl}} \times m_{\text{tbl}} \times A_r(\text{Bi})}{M_r(\text{subsalicylát})} = \frac{48 \times 0,262 \times 208,98}{362,093} = 7,258 \text{ g}$$

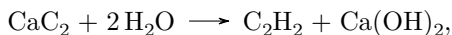
Úloha 0.23 (Rostislav Huňa)

Polyethylen, jeden z nejběžnějších plastů, se dá vyrobit například polymerací ethenu, známého jako ethylen. Vaším úkolem bude určit sumární vzorec výchozí látky X v následujícím reakčním schématu možné syntézy ethenu.

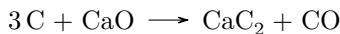


Řešení:

Při poslední reakci došlo k redukci acetylenu (ethynu), plynu majícího o dva vodíky méně než ethen. Acetylen se dá připravit reakcí karbidu vápenatého s vodou



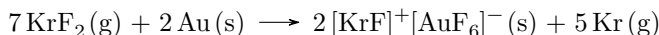
což je reakce známá mimo jiné i mezi zahradníky bojujícími s krtky. Karbid vápenatý se vyrábí disproportionací uhlíku:



Správný sumární vzorec je tedy C.

Úloha 0.24 (Jiří Ledvinka)

Fluorid kryptonatý KrF_2 je v současné době nejsilnějším oxidačním činidlem. Díky tomu má mnoho pro chemika zajímavých vlastností. Je například schopen oxidovat kovové zlato až do jeho nejvyššího známého oxidačního čísla. Reakci popisuje následující rovnice:



Jaké je nejvyšší známé oxidační číslo zlata?

Řešení:

Zjevně jde při reakci fluoridu kryptonatého se zlatem o redoxní reakci. Při ní se pět molekul fluoridu kryptonatého redukuje na krypton (tj. dohromady o 10 elektronů) a současně se oxidují dva atomy zlata (samozřejmě též dohromady o 10 elektronů). Oxidační číslo zlata v produktu je tedy $+V$.

Ke stejnému číslu pochopitelně dojdeme analýzou vzorce komplexního produktu: hexafluoridozlatičný anion má záporný náboj -1 a zbylých pět záporných nábojů fluoridů je kompenzováno zlatem v oxidačním čísle $+V$.

Úloha 0.25 (Vít Procházka)

Relativní hmotnostní zlomek je vyjádření koncentrace látky ve směsi jako poměru hmotnosti této látky a hmotnosti referenční složky (typicky rozpouštědla). Tato veličina nachází uplatnění v chemickém inženýrství – některé závislosti jsou při použití relativních zlomků lineární, což zjednodušuje práci s nimi. Uvažujte nyní vodný roztok amoniaku s relativním hmotnostním zlomkem $X'(\text{NH}_3) = 0,15$. Jaký je hmotnostní zlomek amoniaku v tomto roztoku?

Řešení:

Relativní hmotnostní zlomek je definován jako

$$X' = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{rozp}}}$$

a hmotnostní zlomek jako

$$w = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{rozp}} + m_{\text{NH}_3}}$$

Vyjádříme m_{NH_3} z definice X' jako $X'm_{\text{rozp}}$ a dosadíme do druhé rovnice:

$$w = \frac{X'm_{\text{rozp}}}{X'm_{\text{rozp}} + m_{\text{rozp}}} = \frac{X'}{X' + 1}$$

Protože víme, že $X' = 0,15$:

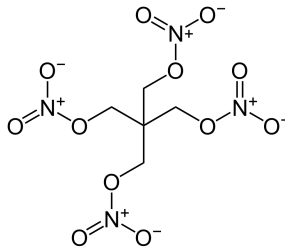
$$w = \frac{0,15}{1,15} = 0,1304$$

Úloha 0.26 (Jan Hrubeš)

Město Pardubice je známé též tím, že v něm sídlí firma Explosia, která se specializuje na výrobu výbušnin, mj. i známého semtexu. Jednou z charakteristik výbušnin je kyslíková bilance. Ta udává, kolik kyslíku zbyde (případně chybí) po dokonalém spálení molekuly (produktem je oxid uhličitý, voda a dusík). Značme ji třeba OB , uvádí se v molárních procentech. Hodnota $+32\%$ znamená, že po explozi 1 molu výbušnin zbyde 0,32 mol kyslíku. Spočítá se takto:

$$OB = 16 \times \frac{N_{\text{O}} - 2N_{\text{C}} - \frac{1}{2}N_{\text{H}}}{M_{\text{sloučenina}}} \times 100\%$$

kde N_{O} , N_{C} , a N_{H} jsou počty atomů kyslíku, uhlíku, a vodíku v molekule. (Například pro methanol, CH_3OH , je $N_{\text{C}} = 1$, $N_{\text{H}} = 4$, $N_{\text{O}} = 1$.) $M_{\text{sloučenina}}$ je pak očividně molární hmotnost sloučeniny v gramech na mol. Spočítejte kyslíkovou bilanci pentritu, jedné ze složek pardubického semtexu.



Řešení:

Ze struktury pentritu si snadno spočteme sumární vzorec $C_5H_8N_4O_{12}$ a molární hmotnost $316,137 \text{ g mol}^{-1}$. Pak již není obtížné dosadit do vzorce:

$$OB = 16 \times \frac{12 - 2 \times 5 - \frac{1}{2} \times 8}{316,137} \times 100\%$$

Výsledkem je hodnota $-10,12\%$. Sluší se poznamenat, že pro komerční trhaviny je ideální kyslíková bilance co nejbližší nule, aby nevznikaly nežádoucí produkty jako např. oxid uhelnatý.

Úloha 1.1 (Adam Jaroš)

Kolik atomů je v $1,66 \times 10^{-24}$ molu argonu?

Řešení:

$$N = n \times N_A = 1,66 \times 10^{-24} \times 6,022 \times 10^{23} = 1$$

Úloha 1.2 (Stanislav Chvíla)

Těžší nebo lehčí než vzduch? Tato otázka bývá při představení plynných látek v kurzech chemie na základních školách zodpovězena téměř ihned po vzorci, názvu, skupenství, barvě a zápachu nově představené látky. Alespoň trochu znalý chemik by měl odpovědět bez zamyšlení, proto i vy označte z následující palety plynů ty, které jsou lehčí než vzduch.

Argon, kyslík, methan, oxid uhličitý, vodík, neon, chloroform (trichlormethan).

Nápověda: Pro naše účely postačuje přiblížení vzduchu jako 80 molárních procent dusíku, zbytek kyslík.

Řešení:

V našem přiblížení vzduchu jako směsi 80 molárních procent dusíku a zbytek kyslíku vychází molární hmotnost vzduchu jako

$$M_{\text{vzduch}} = M_{N_2}x_{N_2} + M_{O_2}x_{O_2} = 0,8 \times 28 + 0,2 \times 32 = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$$

Lehčí než vzduch (tj. mající nižší molární hmotnost) jsou pak pouze methan ($M = 16 \text{ g mol}^{-1}$), vodík ($M = 2 \text{ g mol}^{-1}$) a neon ($M = 20,18 \text{ g mol}^{-1}$).

Úloha 1.3 (Wojciech Jankowski)

Jaký nejvyšší hmotnostní zlomek vodíku můžeme zjistit v neutrální molekule uhlovodíku?

Odpověď uveďte v procentech.

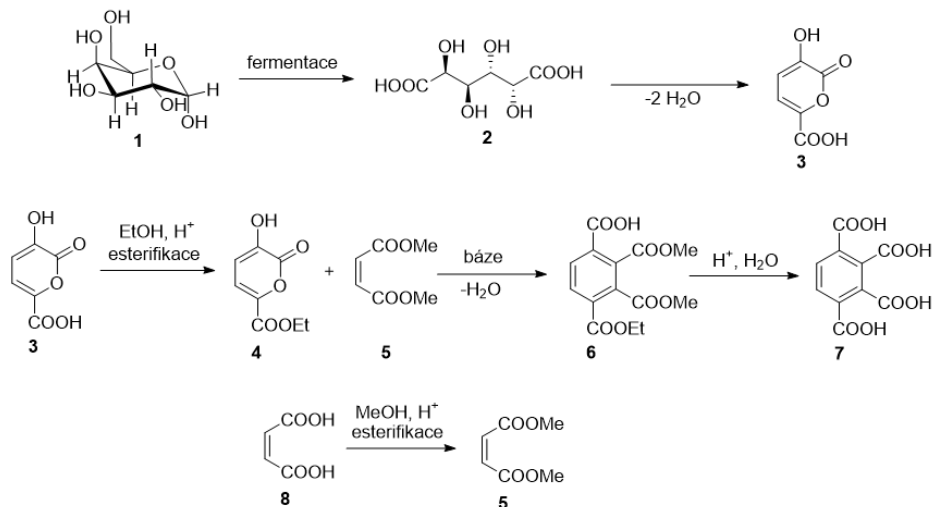
Řešení:

Chceme-li zajistit co největší obsah vodíku v neutrální molekule uhlovodíku, můžeme jít dvěma směry: maximalizovat počet vodíků (což je logicky zřejmé, nejlépe úplnou nasyceností — molekulou alkanu) a minimalizovat počet uhlíků. Toho chceme dosáhnout proto, že vlivem relativní atomové hmotnosti uhlíku a vodíku (12, resp. 1,008) pro zvětšující se molekuly alkanů roste obsah uhlíku s rostoucí délkou řetězce. Řešení je pak prosté — nejkratší možný řetězec, tedy methan. Obsah vodíku v methanu je pak roven 25,1 %.

Úloha 1.4 (Jiří Ledvinka)

Ekologie se v dnešní době značně promítá i do organické chemie. Například kyselina tereftalová, která je produkována v ohromných množstvích jako prekurzor PET polymeru se klasicky poměrně snadnou cestou vyrábí vzdušnou oxidací *p*-xyleny získaného z ropy. Kdybychom ale kyselinu tereftalovou chtěli vyrobit z obnovitelných zdrojů, budeme se muset vydat delší cestou. V této úloze při přípravě derivátu kyseliny tereftalové (**7**) vyjdeme z přírodně získané galaktosy (**1**), kterou fermentací převedeme na kyselinu slizovou (**2**). Kyselinu slizovou převedeme dehydratací na kyselinu 3-hydroxy-2-pyron-6-karboxylovou (**3**). Tu esterifikujeme bioethanolem získaným z řepky olejky za vzniku odpovídajícího esteru (**4**). Tento ester za bazické katalýzy reakcí s dimethyl-maleátem (**5**) vytvoří produkt (**6**) za odštěpení molekuly vody. Tento ester kyselou hydrolyzou převedeme na příslušnou kyselinu (**7**). Dimethyl-maleát (**5**) získáme esterifikací přírodně získané kyseliny maleinové (**8**) methanolem vyrobeným ze syntézního plynu.

Kolik atomů uhlíku výsledné kyseliny **7** pochází z obnovitelných zdrojů?

**Řešení:**

Jak je napsáno v textu, jediným „syntetickým“ zdrojem uhlíku je methanol. Tyto methylové skupiny se dále objeví v methyl-esterech, ale finální látka **7** už je opět neobsahuje. **Všech 10 uhlíků** výsledné kyseliny **7** tedy pochází z obnovitelných zdrojů.

Úloha 1.5 (Adam Jaroš)

V hotelu „U Periodické tabulky“ se zabydlel prvek, jehož jméno si zbrklý recepční nestihl zapsat. Je mu trapné jít se zeptat, a proto raději využívá znalosti o hostech, kteří jsou ubytovaní v pokojích sousedících s pokojem neznámého prvku. První soused se rád vyskytuje v šamponech a vzácných aminokyselinách, druhému vyhovují spíše polovičatá pojetí kovovosti, třetí kdysi vypomáhal v tiskařství a čtvrtý doslova hoří láskou ke tření. Víte, o koho jde?

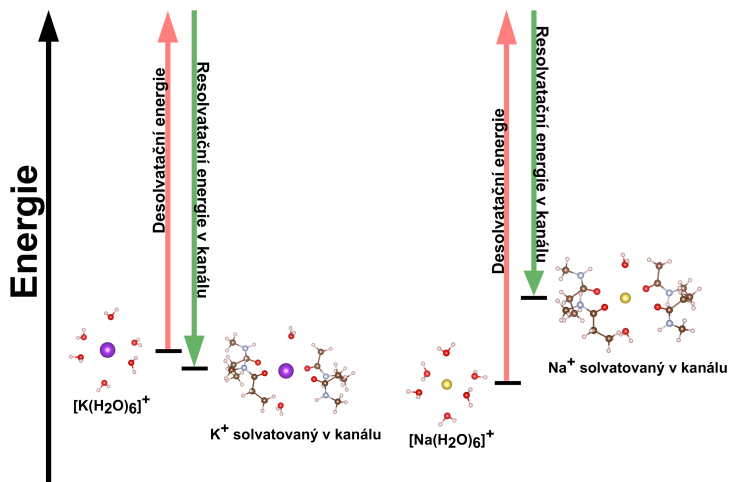
Řešení:

Sousedé jsou selen, antimon, germanium a fosfor. Neznámý prvek je tedy arsen.

Úloha 1.6 (Matůš Drexler)

Na přiloženém obrázku je schematicky znázorněná velikost solvatační energie draselného (potassium) a sodného (sodium) kationtu ve vodném prostředí buňky. V průběhu transportu těchto kationtů skrz membránový kanál (tvořený proteinem) je pozmeněné nejbližší koordinační okolí těchto kationtů (voda je nahrazena karboxylovými/karboxylovými skupinami aminokyselin např. z kys. glutamové a asparagové). Vyberte všechny správné odpovědi:

- A) Kanálem budou procházet oba ionty.
- B) Kanálem bude procházet pouze sodný kation, protože je menší (než draselný).
- C) Kanálem bude procházet pouze draselný kation, protože je menší (než sodný).
- D) Kanálem nebude procházet ani jeden kation.
- E) Kanálem bude procházet draselný kation, neboť je v kanálu lépe solvatovaný.
- F) Kanálem bude procházet sodný kation, neboť je v kanálu lépe solvatovaný.



Řešení:

Při pohledu na obrázek je vidět, že pro kation draselný (vlevo) je energeticky výhodnější pobývat v kanálu než v okolním vodném prostředí, a tím pádem bude docházet k jeho transportu. Naopak v případě kationtu sodného není resolvatace v kanálu energeticky výhodná, proto nedojde k jeho transportu. Správně tedy je pouze možnost E.

Úloha 2.1 (Stanislav Chvíla)

Mnohdy si středoškolští nebo vysokoškolští studenti stěžují na to, že jim pedagogové svými testy, zkouškami nebo přístupem „píjí krev“. Tento pocit může zesílit v případě, že jste profesorem zkoušení a máte pocit, že jeho otázky mají za cíl vás od zkoušky poslat s co nejhorším výsledkem. Nejhorší pověst na autorově škole mají zkoušky z matematiky a biochemie. Kolika studentům by musel zkoušející matematiky ve čtvrtek odpoledne (16:00) vypít krev, aby z ní vyžil do pondělního rána (8:00)? Předpokládejme, že jednomu studentovi může zkoušející vypít 0,5 l krve. Jediným podstatným zdrojem energie v krvi je krevní bílkovina v průměrné koncentraci 7 g na 100 ml. 1 g bílkovin katabolicky poskytne 17 kJ energie, metabolismus zkoušejícího pokryje 6000 kJ denně.

Řešení:

Mezi zkušebním termínem ve čtvrtek odpoledne a pátečním ránem uplyne 88 hodin. Celkový příjem energie je tak roven

$$E_{\text{celkem}} = \frac{t_{\text{celkem}}}{t_{\text{den}}} \times E_{\text{den}} = \frac{88 \times 6000}{24} = 22\,000 \text{ kJ}.$$

Jedno zkoušení pak poskytne

$$E_{\text{zkoušení}} = \frac{V_{\text{celkem}}}{V_{\text{ref}}} \times m_{\text{bílkovin}} \times c_{\text{bílkovin}} = \frac{0,5}{0,1} \times 7 \times 17 = 595 \text{ kJ}.$$

Počet studentů nakonec získáme v jednom kroku:

$$N_{\text{studentů}} = \frac{E_{\text{celkem}}}{E_{\text{zkoušení}}} = 36,97;$$

tj. 37 studentů minimálně.

Úloha 2.2 (Stanislav Chvíla)

V přírodě nalezneme mnoho různých cest, kterými se rostliny a živočichové přizpůsobují extrémním podmínkám. V suchých oblastech a v pouštích je například klíčové zajistit si dostatečné zásoby vody pro přežití, čehož například rostliny dosahují hromaděním vody ve svých tělech a co největším omezením evapotranspirace. Zvířata nemohou tak snadno shromažďovat vodu, vtipnou evoluční cestu však našli velbloudi (rod *Camelus*). Ti shromažďují své tukové zásoby v hrbu či hrbech na zádech,

čímž zabraňují přehřátí svého těla. Kromě toho je nahromaděný tuk zajímavým zdrojem metabolické vody.

Spočítejte, kolik gramů metabolické vody může velbloud získat úplným metabolickým zpracováním jednoho kilogramu tuku, který pro jednoduchost považujeme za glycerol-tripalmitát, jehož molární hmotnost je $807,34 \text{ g mol}^{-1}$.

Nápověda: Kyselina palmitová je nasycená karboxylová kyselina obsahující 16 uhlíků v řetězci.

Řešení:

Nejobtížnějším krokem je spočtení příslušného množství molekul vody vzniklého aerobní oxidací. Glycerol-tripalmitát obsahuje 51 atomů uhlíku (tříkrát 16 za každou mastnou kyselinu a 3 za glycerol) a tři dvojně vazby (po jedné v každé esterové skupině), takže jeho sumární vzorec je $\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6$. Jeho spálením získáme 49násobně více molů vody, a tedy:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = 49 \times \frac{m_{\text{tuk}}}{M_{\text{tuk}}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = 49 \times \frac{1000}{807,34} \times 18 = 1092,5 \text{ g}$$

Úloha 2.3 (Tereza Dobrovolná)

Kolik konstitučních izomerů má sloučenina, která obsahuje 82,8 % uhlíku a 17,2 % vodíku, jestliže její molární hmotnost je 58 g mol^{-1} ?

Řešení:

Z procentuálního složení a molární hmotnosti můžeme vypočítat empirický vzorec. Rychlejší je ale následující úvaha: příspěvek uhlíku musí být násobkem 12, tedy 24, 36, 48 nebo 60 (což už je příliš). Pokud 48 připadá na uhlík, zbylých 10 musí zůstat na vodík, což znamená vzorec C_4H_{10} . Možnosti jsou pak pouze dvě — butan a 2-methylpropan.

Úloha 2.4 (Yeha Lee)

Molekuly se mohou pohybovat různými způsoby: v prostoru, rotovat či vibrovat. Každý z těchto pohybů je možno zesílit absorpcí příslušného množství energie (intenzivnější vibrace, rychlejší pohyb po místnosti). Podobně lze vybudit do vyšších hladin také elektrony. Jak možná víte, typická energetická škála vypadá takto: $E(\text{translace}) \ll E(\text{rotace}) < E(\text{vibrace}) < E(\text{elektronové přechody})$.

K dispozici máte mikrovlnnou, ultrafialovou a infračervenou lampu a fén. Jaký přístroj byste použili pro vyvolání každého ze čtyř druhů excitace? Každý přístroj můžete použít pouze jednou.

Řešení:

Translace — fén

Rotace — mikrovlnná lampa

Vibrace — infračervená lampa

Elektronový přechod — ultrafialová lampa

Spektroskopie jsou analytické metody využívající emise, absorpce nebo rozptylu světla při různých vlnových délkách.

Mikrovlnnou spektroskopii lze použít ke studiu rotačních hladin molekul, které nám mohou prozradit tvar molekuly nebo délky vazeb. Infračervená spektroskopie poskytuje informace především o funkčních skupinách přítomných v molekule a případně o síle některých vazeb. Ultrafialová spektroskopie pak odhaluje elektronickou strukturu molekul, čímž nám něco říká o povaze vazeb mezi atomy, např. energie orbitalů.

Kombinací různých spektroskopických metod můžeme o molekulách odhalit ohromné množství informací!

Úloha 2.5 (Tereza Dobrovolná)

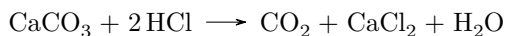
Hlemýždí ulita o hmotnosti 27,7 g byla ponořena do HCl. Reakcí při teplotě 25 °C a tlaku 1 atmosféry se uvolnilo 6440 ml CO₂. Kolik hmotnostních procent CaCO₃ ulita obsahuje?

Řešení:

Za daných podmínek se uvolní látkové množství plynu, které můžeme zjistit pomocí přepočtu ze stavové rovnice:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{V_p}{RT} = \frac{0,00644 \times 101325}{8,314 \times 298,15} = 0,263 \text{ mol}$$

Podle rovnice popisující průběh reakce



vidíme, že i $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaCO}_3}$.

Pak je snadné spočítat hmotnostní zlomek uhličitanu vápenatého v ulitě:

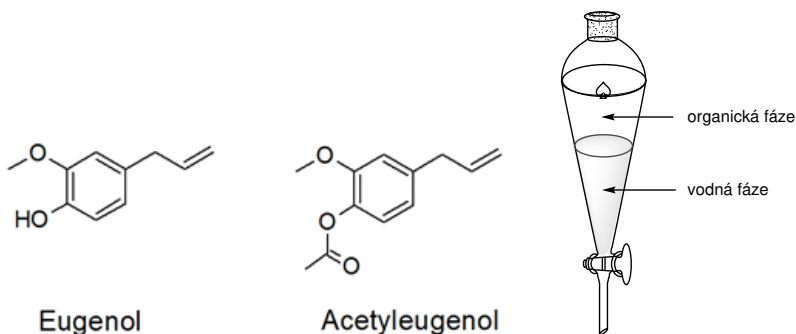
$$w_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{ulita}}} = \frac{0,263 \times 100,09}{27,7} = 0,9512$$

což odpovídá 95,12 hmotnostním procentům.

Úloha 2.6 (Jiří Ledvinka, Jan Hrubeš)

Destilací suspenze hřebíčku (slovensky klinček) s vodní parou získáme destilát obsahující převážně eugenol a acetyleugenol. Ty lze výhodně oddělit tak, že k destilátu přidáme ether a etherický roztok extrahujeme (protřepeme a necháme fáze rozdělit) třikrát 5% roztokem hydroxidu sodného.

Počítejte, že do vodné fáze (roztok hydroxidu sodného) přejde vždy 95 % molekul jedné z těchto dvou látek a 0 % té druhé. Jaká bude čistota látky izolované odpařením etherického extraktu? Výsledek uveďte v hmotnostních procentech **s přesností na tisícinu procenta**. Předpokládejte přitom, že v destilátu bylo před zahájením extrakce obsažené stejné látkové množství obou látek (ekvimolární směs). $M(\text{eugenol}) = 164,2 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{acetyleugenol}) = 206,2 \text{ g mol}^{-1}$.



Řešení:

Hydroxid sodný deprotonuje fenolovou skupinu eugenolu, který poté ochotně přechází do vodné fáze. V etherické fázi tedy zbyde po třech extrakcích roztokem hydroxidu $(1 - 0,95)^3 = 1,25 \times 10^{-4}$ původního množství molekul eugenolu a celé původní množství acetyleugenolu. Látková čistota acetyleugenolu je tedy

$$100 \% \times \frac{1}{1 + 1,25 \times 10^{-4}} = 99,9875 \%$$

Pro získání čistoty v hmotnostních procentech jednotlivá látková množství musíme vynásobit molární hmotností dané látky:

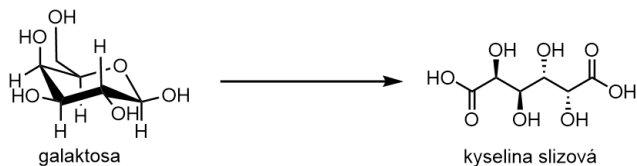
$$100 \% \times \frac{1 \times M_{\text{acetyleugenol}}}{1 \times M_{\text{acetyleugenol}} + 1,25 \times 10^{-4} \times M_{\text{eugenol}}} = 99,9900 \%$$

Hmotnostní čistota je vyšší než látková, protože acetyleugenol má větší molární hmotnost než eugenol.

Úloha 3.1 (Jiří Ledvinka)

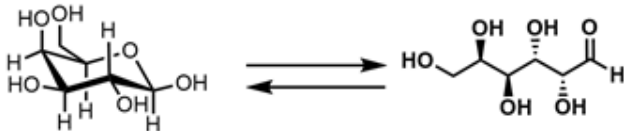
Kyselina slizová je produkována řadou slizkých hub oxidací galaktosy. Kolik molekul NAD^+ taková slizká houba potřebuje na oxidaci jedné molekuly galaktosy?

Nápověda: Jedna molekula NAD^+ je schopna přijmout dva elektrony.



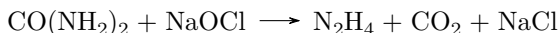
Řešení:

Pokud si rozkreslíme lineární vzorec galaktosy, zjistíme, že potřebujeme zoxidovat hydroxymethylovou skupinu (ox. č. uhlíku $-I$) a aldehydicou skupinu (ox. č. uhlíku $+I$) na skupiny karboxylové (ox. č. uhlíku $+III$). Dohromady jde tedy o šestielektro-novou oxidaci, tudíž houba potřebuje **tři molekuly NAD^+** .



Úloha 3.2 (Jiří Ledvinka)

V jednom pražském aquaparku mají mimo jiné bazén o rozměrech 10×50 metrů s hloubkou 120 cm. Ten denně navštíví průměrně 1500 plavců. Koncentrace chloru je udržována na hodnotě $0,6 \text{ mg l}^{-1}$, ale rozbitý přístroj udržující pH nechal hodnotu pH vystoupat až na 12. Pravděpodobnost, že se návštěvník do bazénu vymočí, je 0,2. Průměrný objem moči je 200 ml a koncentrace močoviny v moči je $9,3 \text{ g l}^{-1}$. Kolik gramů hydrazinu vznikne za jeden den v tomto bazénu za předpokladu 50% výtěžku reakce?



$$M_r(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60,06$$

$$M_r(\text{N}_2\text{H}_4) = 32,05$$

Řešení:

Limitujícím reaktantem je zjevně močovina, protože chlor je konstantě doplňován a v bazickém prostředí disproportionuje na chlornan a chlorid. Látkové množství močoviny, které se do bazénu denně dostane, spočteme následovně:

$$n_{\text{močovina}} = \frac{N_{\text{plavců}} \cdot P_{\text{vymočení}} \cdot V_{\text{moči}} \cdot \rho_{\text{močovina}}}{M_{\text{močovina}}} = \frac{1500 \times 0,2 \times 0,2 \times 9,3}{60,06} = 9,29 \text{ mol}$$

Reakcí z jedné molekuly močoviny vzniká jedna molekula hydrazinu, nesmíme nicméně zapomenout na 50% výtěžek (ϕ). Hmotnost hydrazinu vzniklého za jeden den je tedy

$$m_{\text{hydrazin}} = n_{\text{močovina}} \times \phi \times M_{\text{hydrazin}} = 9,29 \times 0,5 \times 32,05 = 149 \text{ g}$$

Úloha 3.3 (Stanislav Chvíla)

Jelikož se v minulých ročnících Chemiklání báječně osvědčily úlohy, ve kterých vám předkládáme ke spočtení nebo jako vstupní údaj pH, dovoluujeme si nabídku těchto úloh rozšířit něčím malinko jiným.

Které rovnováhy z následujícího výčtu budou platné v roztoku chloridu draselného nachystaného pro elektrolýzu ještě před zapojením elektrického obvodu?

- A) $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$
- B) $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$
- C) $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$
- D) $[\text{H}^+] = [\text{Na}^+]$
- E) $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

Řešení:

Úloha je chytákem — v roztoku chloridu draselného se zjevně žádné sodné kationty nenacházejí. Platná je pouze rovnost mezi ionty H^+ a OH^- , o které se můžete přesvědčit např. měřením pH.

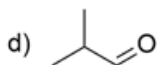
Úloha 3.4 (Jiří Ledvinka)

Poptávka po poměrně složitých organických látkách často vede ke složitým mnohokrokovým syntézám. Alternativní cestou, jak vytvořit i složité organické látky elegantně a jednoduše, jsou multikomponentní reakce. Výhody jsou tedy jasné, smícháme všechny reagenty a rovnou získáme často vysoce sofistikovaný produkt. Tak například dobře známá Hantzschova syntéza dihydropyridinů poskytuje látky, z nichž se řada přímo využívá pro léčbu vysokého krevního tlaku.

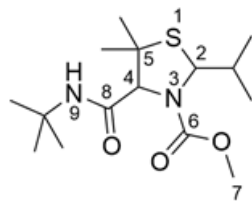
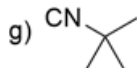
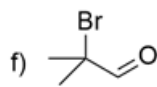


Jednou z modernějších multikomponentních reakcí je Ugiho reakce, která využívá reaktivitu isonitrilů ($R-NC$) s karbonyly; v základním provedení jde o čtyřkomponentní reakci. Ugi ovšem v roce 1993 publikoval modifikaci, která nechává produkt vzniknout dokonce ze sedmi výchozích látek:

a) NaSH b) MeOH c) NH_3



e) CO_2



Přiřadte, z kterých výchozích látek a)–g) pochází jednotlivé atomy produktu 1–9.

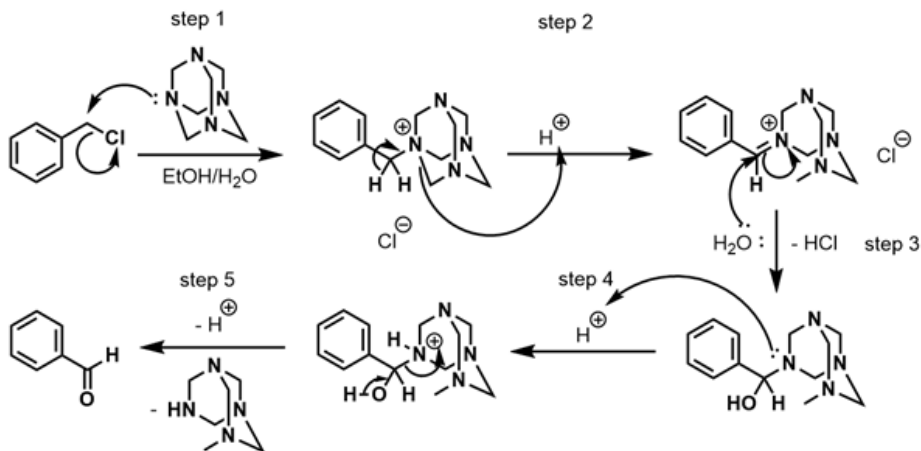
Řešení:

Dívající se na produkt, vidíme, že síra 1 může pocházet pouze z hydrogensulfidu a). *Terc*-butylová skupina isonitrilu se zase objevuje pouze na dusíku 9. Dusík 9 a uhlík 8 tedy pochází z isonitrilu g). Jak bylo v textu řečeno, isonitril reaguje s karbonylovou skupinou (v tomto provedení nejprve vznikne imin, se kterým isonitril následně reaguje), kterou obsahují pouze aldehydy d) a f). Isopropyllová skupina produktu musí patřit aldehydu d), ze kterého tedy pochází i uhlík 2. Z druhého aldehydu tedy musí pocházet uhlíky 4) a 5) a dusík 3 vznikl z amoniaku c) (z toho vzniká onen imin). Zbývá nám už jen methanol b), který zjevně dal vzniknout uhlíku 7 methyl-esteru, a oxid uhličitý e), ze kterého vznikl karboxylátový uhlík 6.

Přiřazení: a) 1; b) 7; c) 3; d) 2; e) 6; f) 4,5; g) 8,9.

Úloha 3.5 (Jiří Ledvinka)

Sommeletova reakce je jednou z podivných příprav aromatických aldehydů. Benzylchlorid reaguje nejprve s urotropinem (hexamethyltetraaminem) za vzniku kvartérní ammoniové soli, která se v kyselém prostředí postupně přemění na benzaldehyd za uvolnění „otevřeného urotropinu“. Došlo tedy k poměrně neobvyklému chování: urotropin zoxidoval aromatický substrát. Určete, v kterém kroku dochází k oxidaci našeho substrátu a v kterém kroku dochází k redukci urotropinu.



Řešení:

Každý slušně vychovaný chemik ví, že čím víc vazeb na elektronegativnější prvek je na jeden atom navázáno, tím vyšší je jeho oxidační číslo. Nejinak je tomu v tomto případě. V druhém kroku vzniká z amoniové soli s jednou vazbou benzylického uhlíku na elektronegativní prvek iminiová sůl, ve které má již benzylický uhlík dvojitou vazbu na elektronegativní prvek. V tomto kroku tedy došlo k oxidaci našeho substrátu, a tím pádem i k redukci urotropinové části, jak je patrné z přeměny methylenové skupiny na skupinu methylovou.

Úloha 3.6 (Jaroslav Cerman)

V indikátorech vlhkosti se používá modrá krystalická látka, která působením vody zrudne. Určete vzorec tohoto neznámého hydrátu, který obsahuje 24,77 % (hmot.) kobaltu a 45,44 % (hmot.) vody; zbytek jeho hmotnosti tvoří chlor.

Řešení:

Řešení úlohy spočívá v postupné aplikaci tří přímých úměrností (trojčlenek). Víme, že zbytek molekuly tvoří chlor, jeho zastoupení je tedy $100 - 45,44 - 24,77 = 29,79\%$. Dále pokud je kobaltu 24,77 % a jeho molární hmotnost je $58,93 \text{ g mol}^{-1}$, tak 1 % molární hmotnosti molekuly hydrátu bude

$$\frac{58,93}{24,77} = 2,38 \text{ g mol}^{-1}.$$

Toto číslo nyní vynásobíme procentním zastoupením chloru v molekule, a výsledek podělíme jeho molární hmotností, čímž získáme, kolikrát více je v molekule chloru oproti kobaltu:

$$2,38 \times \frac{29,79}{35,45} = 2.$$

Nyní již stačí aplikovat stejný postup na počet molekul koordinované vody:

$$2,38 \times \frac{45,44}{18} = 6.$$

Konečný vzorec je $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Úloha 4.1 (Anna Kovárnová, Miroslava Novoveská)

I přes rostoucí počet případů koronaviru se francouzské město Landerneau rozhodlo 7. března 2020 uspořádat největší šmoulí shromáždění v historii. Málo už se ale ví, že se v okolních městečkách pod heslem „Nesmíme přestat žít“ paralelně uskutečnila shromáždění Shreků, Elmů, Mimoňů a Otravných pomerančů. Barvy pro všechny průvody s rekordní návštěvností měla dodat firma *Couleurs de Vie et De mort*, bohužel se ale dodávky po cestě pomíchaly. Naštěstí byla na krabicích s barvivy jejich UV-ViS absorpční spektra. Přiřaďte pozice píků ve viditelné části absorpčních spekter (cca 400-700 nm) k jednotlivým barvivům, aby Francouzi nemuseli krabice otevírat.

- | | |
|--|---------------------|
| a. 430 nm | |
| b. 455 nm a 485 nm | 1. β -karoten |
| c. 555 nm | 2. hemoglobin |
| d. 612 nm | 3. chlorofyl |
| e. 430 nm a 660 nm (zde pík u 430 nm pro jednoduchost ignorujte) | 4. indigo |
| | 5. kurkumin |

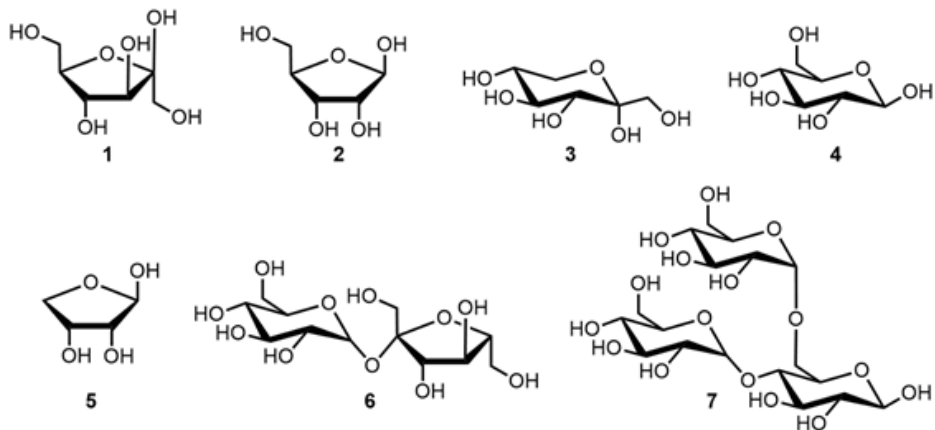
Řešení:

1b; 2c; 3e; 4d; 5a

Úloha 4.2 (Jiří Ledvinka)

Cukráři!

Sacharidy jsou biomolekuly přítomné téměř všude v přírodě. Z chemického hlediska se jedná o polyhydroxyaldehydy (aldosy) a polyhydroxyketony (ketosy). Historicky mezi nimi lze rozlišovat podle redukčních vlastností. Jedním z obvyklých činidel pro tento test je Fehlingovo činidlo obsahující komplexované měďnaté ionty. Ty jsou při zahřívání schopné oxidovat aldosity, přičemž se z modrého roztoku vylučuje oranžový oxid měďný. Sacharidy nicméně v roztoku tvoří cyklické struktury, hemiacetaly a acetyly, a tak bychom v jejich struktuře marně hledali aldehydický karbonyl. V neutrálním vodném prostředí mají redukční účinky pouze hemiacetaly, které jsou v rovnováze s volnými aldehydy. Vyberte z následujících sacharidů ty s redukčními účinky (obsahující hemiacetal aldehydu).

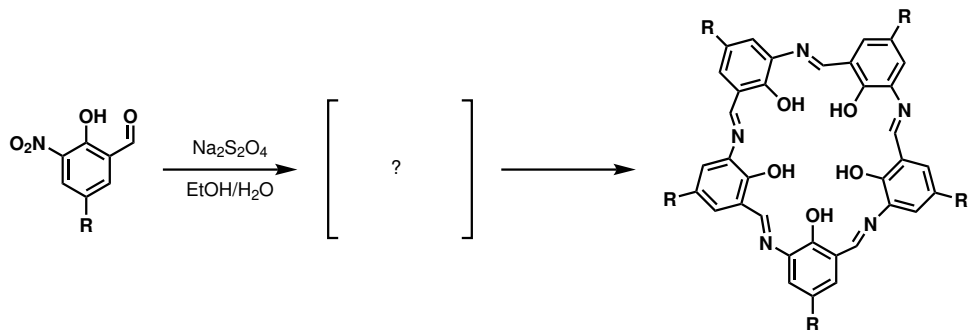


Řešení:

Hemiacetal aldehydu v cyklické formě sacharidů vypadá tak, že na onen aldehydický uhlík je vázán heterocyklický kyslík, volná hydroxy skupina a vodík. Tento strukturální motiv je k nalezení v molekulách **2**, **4**, **5** a **7**.

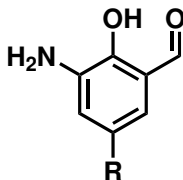
Úloha 4.3 (Jiří Ledvinka)

Reakcí formaldehydu s fenolem nemusí vzniknout jen bakelit. Pokud má fenol zablokovanou polohu 4 například terciárním butylem, pak s formaldehydem reagují pouze polohy 2 a 6 a vznikají ve velké míře cyklické produkty. Kolik fenolových jednotek výsledný produkt obsahuje, do značné míry záleží na podmínkách. Z 4-*tert*-butylfenolu lze reakcí s formaldehydem v bazickém prostředí získat produkt s 4-, 6- a 8-četnou symetrií (tj. se 4, 6 a 8 fenolovými jednotkami). Ostatní homologa už je poměrně obtížné získat. Nedávno byla publikována syntéza několika derivátů campestarenu, který je planární a má poměrně neobvyklou pětičetnou symetrii. Syntéza spočívá v redukci 5-substituovaných 3-nitrosalicylaldehydů za vzniku meziprojektu, který okamžitě kondenzuje za vzniku příslušného makrocyklu. Nakreslete strukturu tohoto meziprojektu.



Řešení:

Jak je zřejmé ze struktury produktu, kondenzuje aldehydická skupina s dusíkatou skupinou za vzniku iminového můstku. Jedinou rozumnou dusíkatou skupinou je aminoskupina, jejíž kondenzace s aldehydem probíhá za odštěpení vody. Vzorec intermediátu je tedy následující:



Úloha 4.4 (Stanislav Chvíla)

Lidových pořekadel, rčení a pranostik je takové množství, že snad není možné, aby si alespoň některá dvě neprotiřečila. Za všechny jeden příklad – ke rčení „vrána k vráně sedá“ již zmíněnému pro případ hexanu a heptanu v jednom z minulých ročníků přidáme „protiklady se přitahují“, tentokrát pro směs hexanu a vody. Tyto dvě kapaliny se ale příliš přitažlivě nechovají, jelikož tvoří dvě různé fáze. Vzájemná rozpustnost těchto látek je 0,00124 hmotnostních procent hexanu ve vodě a 0,009 hm. procent v druhém případě. Smísíme nyní 5 ml vody ($\rho = 0,9982 \text{ g cm}^{-3}$) a 45 ml hexanu ($\rho = 0,655 \text{ g cm}^{-3}$), necháme 30 minut intenzivně protřepávat a pak je necháme dostatečně dlouho usadit v odměrném válci o objemu 50 ml. Spočítejte nyní, kolik procent ze všech molekul vody přítomných ve válci se po ustálení nachází v organické vrstvě.

Řešení:

Po pozorném přečtení zadání zjistíme, že vzájemná rozpustnost obou složek je natolik nízká, že můžeme pro jednoduchost úplně zanedbat úbytek molekul hexanu do vodné fáze. Můžeme tak přímo vypočítat, kolik vody se rovnovážně rozpustí ve 45 ml hexanu:

$$m_{\text{hex}} = \rho_{\text{hex}} \times V_{\text{hex}} = 0,655 \times 45 = 29,475 \text{ g}$$

$$m_{\text{aq}} = m_{\text{hex}} \times \text{ppm}_{\text{aq-hex}} = 29,475 \times 90 \times 10^{-6} = 0,00265 \text{ g}$$

Celková hmotnost přilité vodné fáze je pak

$$m_{\text{aq-all}} = V_{\text{aq}} \times \rho_{\text{aq}} = 5 \times 0,9982 = 4,991 \text{ g},$$

což odpovídá podílu počtu molekul

$$p = m_{\text{aq}}/m_{\text{aq-all}} = 0,00265/4,991 = 0,00053$$

tedy 0,053 %.

Úloha 4.5 (Vojtěch Laitl)

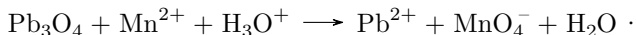
Takzvaný efekt inertního páru je jev, který lze pozorovat u některých kationtů kovů, v jejichž elektronové struktuře nalézáme volný elektronový pár. Ten stabilizuje kladný náboj, a činí tak daný oxidační stav kovu energeticky velmi výhodným. Typickým příkladem je ion Pb^{2+} : $[\text{Xe}] 4f^{14} 6d^{10} 6s^2 6p^0$. Pokud se olovo vyskytuje ve vyšších mocenstvích, typicky Pb(IV) , snaží se dosáhnout výhodné konfigurace Pb(II) , a je tak velmi silným oxidačním činidlem. Pokud například převrstvíme pevné oranžovočervené minium (oxid diolovnat-ořivčítý) okyseleným roztokem bezbarvé manganaté soli, dojde k chemické reakci a roztok zřialoví. Zapište probíhající přeměnu vyčíslenou chemickou rovnicí.

Poznámka: Kyselé prostředí, v němž reakce probíhá, reprezentujte pomocí iontu H_3O^+ .

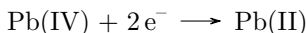
Řešení:

Ve struktuře minia, $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, nalézáme olovo v oxidačním stavu +IV. Z naznačených vlastností lze nahlédnout, že půjde o velmi silné oxidační činidlo, podstatou reakce je tedy oxidace manganatých iontů. Fialové zbarvení produktu dále ukazuje, v souladu s kyselým prostředím reakční směsi, na vznik vysoce oxidovaného stavu Mn, manganistanového iontu.

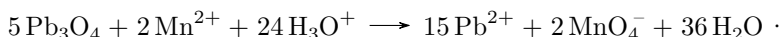
Pb(IV) se redukuje na olovnatou sůl, reakce tedy schematicky probíhá jako



Zapišme redoxní poloreakce



jež při bilanci elektronů vedou na poměr reaktantů 5:2. Odtud vyčíslíme stechiometrické koeficienty všech sloučenin kovů na pravé straně rovnice a pomocí koeficientů H_3O^+ -iontu a vody doplníme nábojovou bilanci a vyčíslení zbývajících atomů kyslíku a vodíku. Takto postupně provedené řešení vede na výslednou chemickou rovnici



Úloha 4.6 (Stanislav Chvíla)

Klasickým koloritem předchozích ročníků byly úlohy, kdy jsme po vás požadovali nakreslení elektronového vzorce některé z dusíkatých sloučenin (Chemiklání 2016, úloha 4.1, Chemiklání 2017, úloha 7.4, Chemiklání 2018, úloha 3.3, Chemiklání 2019, úloha 2.5, Chemiklání 2020, úloha 7.6). Letos však poprvé nebude k nalezení...

Známou „tréninkovou“ redoxní chemickou rovnicí je vyčíslování oxidace mědi zředěnou kyselinou dusičnou. Pokud však vyměníme měď za zinek, může být spektrum vznikajících dusíkatých produktů v závislosti na koncentraci kyseliny dusičné výrazně pestřejší — kromě známých oxidů, bezbarvého oxidu **A** a zrnavých par dimerizujícího oxidu **B** najdeme mezi produkty také sůl notoricky známé binární sloučeniny **C** se specifickým zápachem a hmotnostním obsahem dusíku vyšším než 80 %, líný prvek **X** nebo jen o maličko méně symetrický oxid **D** s narkotickými účinky. Dodáme, že **A** na vzduchu pomalu oxiduje na **B**. Seřadte nyní látky **A**, **B**, **C**, **D** a **X** podle vzrůstajícího průměrného oxidačního čísla dusíku v molekule.

Řešení:

Na první pohled můžeme určit oxid **B** jako oxid dusičitý už jen podle barvy, stejně pak prvek **X** jako dusík. Látkou **C** podle zadání může být pouze amoniak, narkotické účinky vykazuje oxid dusný (rajský plyn), který je látkou **D**. Na látku **A** tedy zbývá oxid dusnatý. Finální seřazení je pak již triviální: **1C 2X 3D 4A 5B**, neboli $\text{NH}_3 < \text{N}_2 < \text{N}_2\text{O} < \text{NO} < \text{NO}_2$.

Úloha 5.1 (Jaroslav Cerman)

V posledních letech se Evropa snaží omezit emise CO_2 v ovzduší. Kromě toho, že má tento oxid prokazatelný vliv na oteplování planety, je však v mnohých oblastech vědy a techniky velmi užitečný. Plyn popsal Jan Baptist van Helmont jako první plyn odlišný od vzduchu kolem roku 1640, čímž vysvětlil ztrátu hmotnosti materiálu při hoření.

CO_2 má molární hmotnost 44 g mol^{-1} , lineární tvar molekuly a kyselé vlastnosti. Jeho kritická teplota činí $304,17 \text{ K}$, kritický tlak $7,39 \text{ MPa}$ a koncentrace kapalného CO_2 při 10°C a tlaku $4,5 \text{ MPa}$ je $19,6 \text{ mol l}^{-1}$.

CO_2 se používá v pevném stavu jako takzvaný suchý led ke chlazení reakčních směsí v laboratořích po celém světě. Můžeme jej najít také ve „sněhových“ hasicích přístrojích, ve kterých je přítomen jako kapalina. CO_2 poprvé zkapalnil roku 1823 Michael Faraday. Ochladil při tom plyn na teplotu nižší než 0°C , aby nemusel používat příliš velký tlak, protože například při teplotě 10°C začíná plyn kondenzovat až při $4,5 \text{ MPa}$.

Mějme jeden mol CO_2 při $283,15 \text{ K}$ uzavřený v nádobě s pístem o objemu 600 ml . Tento plyn nyní izotermicky stlačme na objem 400 ml . Jaký bude tlak v nádobě po stlačení?

Řešení:

Spočtěme, jaký tlak by hypoteticky měl ideální plyn po stlačení:

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{8,314 \times 283,15}{400 \times 10^{-6}} = 5,9 \times 10^6 \text{ Pa.}$$

Když se však podíváme do zadání, zjistíme, že CO_2 při 283 K zkapalňuje již při $4,5 \text{ MPa}$. Ideální chování při takto vysokých tlacích je daleko od reality a tlak v nádobě zůstane na $4,5 \text{ MPa}$, dokud všechen plyn nezkapalní. Pro kontrolu si můžeme ověřit, že všechen CO_2 ještě není kapalný. Ze zadání známe molaritu kapalného CO_2 při 10°C :

$$c = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{n}{c} = \frac{1}{19,6} = 0,051 = 50 \text{ ml.}$$

Všechen plyn tedy zkondenzuje až při izotermním stlačení na objem 50 ml . Pro chování reálných plynů máme samozřejmě také stavové rovnice. Asi nejnámější z nich

je Van der Waalsova. Její nevýhoda je v přidání dvou parametrů a v tom, že v ní je objem plynu ve třetí mocnině. Dodatečné parametry rovnic mohou být většinou získány z kritických veličin dané látky, což jsou experimentální hodnoty. Můžeme nyní reálný výsledek porovnat s výsledkem přesnější stavové rovnice:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2},$$

kde V_m je objem jednoho molu plynu a a , b jsou konstanty pro daný plyn:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} = \frac{27 \times 8,314^2 \times 304,17^2}{647,386 \times 10^6} = 0,37 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8,314 \times 304,17}{8 \times 7,386} = 4,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$p = \frac{8,314 \times 283,15}{400 \times 10^{-6} - 4,3 \times 10^{-5}} - \frac{0,37}{(400 \times 10^{-6})^2} = 4,3 \times 10^6 \text{ Pa},$$

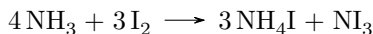
což je výsledek nižší než reálný, ale přesto lepší než pro ideální plyn.

Úloha 5.2 (Jiří Ledvinka)

Chemické nehody nejsou omezeny jen na chemický průmysl. Například na jedné americké škole se studenti pokoušeli o aromatickou jodaci 4-hydroxybenzonitrilu. Reagenty ale do baňky předložili ve špatném pořadí: do koncentrovaného vodného roztoku amoniaku postupně přidali jodid draselný, jod a poté 4-hydroxybenzonitril. Po uplynutí reakční doby studenti omylem trochu produktu rozsypali při filtraci. Dozorující asistent byl poněkud znepokojen praskáním podlahy a začal zkoumat co se děje. Mezitím část produktu explodovala za vzniku fialového oblaku, což vedlo k evakuaci celé laboratoře. Namísto chemika tak reakční směs zpracovával pyrotechnik. Napište vyčíslenou chemickou rovnici reakce, kterou studenti nechtěně provedli. Třaskavý produkt připravený omylem je binární sloučenina.

Řešení:

Jelikož byl produkt binární sloučeninou, podle fialových par obsahující jod, muselo jít o jodid dusitý (těžko bychom si asi představili vznik binární sloučeniny s kyslíkem ve vodném prostředí). Rovnice reakce, kterou studenti omylem provedli, je následující:



Úloha 5.3 (Ondřej Daněk)

Ultimátní způsob, jak zastrašit své protivníky, je bojovat proti nim mečem vyrobeným z krve jejich spolubojovníků. Kolik takových spolubojovníků by ale bylo nejdříve nutné porazit nějakým normálním mečem?

Průměrný válečník má objem krve 6 litrů a počet červených krvinek na 1 mm^3 je 6×10^6 . Každá červená krvinka obsahuje průměrně 250 milionů molekul hemoglobinu a každá molekula hemoglobinu je složená ze čtyř podjednotek, z nichž každá obsahuje jednu molekulu hemu (dokáže komplexovat 1 železnatý ion). Použijte molární hmotnost železa $55,845 \text{ g mol}^{-1}$.

Kolik válečných zajatců byste museli popravít a vykrváct, abyste z jejich krve dostali dostatek železa na ukování jednoho skotského obouručního meče Claymore? Hmotnost železných částí meče činí 4,8612 lb (tj. imperiálních liber) a souhrnné ztráty železa při izolaci z krve a při kování jsou 35 %.

Řešení:

Nejprve musíme převést hmotnost meče na civilizovanější jednotky

$$4,8612 \text{ lb} = 2,205 \text{ kg}$$

po započítání ztrát je tedy potřeba $2,205/0,65 = 3,3923 \text{ kg}$ železa.

Výpočet látkového množství železa:

$$n(\text{Fe}) = m/M = 3392,3/55,845 = 60,7451 \text{ mol}$$

$$n(\text{hemoglobin}) = n(\text{Fe})/4 = 15,1863 \text{ mol}$$

$$n(\text{krvinek}) = \frac{n(\text{hemoglobin})}{250 \times 10^6} = 6,074 \times 10^{-8} \text{ mol} \rightarrow N(\text{krvinek}) = n \times N_A = 3,6582 \times 10^{16}$$

$$V(\text{krve}) = \frac{N(\text{krvinek})}{N(\text{krvinek na } \mu\text{l}) \times 1 \times 10^6} = 6096,922 \text{ dm}^3$$

$$N(\text{zajatců}) = V(\text{krve})/V(\text{krve 1 zajatce}) = 1016,154$$

Bylo by nutné popravít 1017 válečných zajatců.

Úloha 5.4 (Ondřej Daněk)

Zaměstnanec jedné české chemičky měl na noční směně obsluhovat kaustifikační jednotku. Podle firemního slangu to měla být jen taková pohodička, tak jen zkontroloval, že je uzávěr reaktoru podepřený kusem dřeva, aby v reaktoru příliš nestoupl tlak, a po zapnutí zahřívání si šel zdřímnout.

V kaustifikační jednotce spolu reaguje uhličitán sodný s hašeným vápnem za vzniku nerozpustného uhličitánu vápenatého a hydroxidu sodného. Do reaktoru bylo napumpováno 18 m^3 sody získané jako odpadní produkt jiného průmyslového procesu (ve firemním slangu nazývaném smradárna). Tato směs má hustotu 1460 kg m^{-3} a obsahuje 42 hmotnostních % monohydrátu uhličitánu sodného. Do reaktoru je pak přidáno 6 m^3 vody a postupně 3 m^3 hašeného vápna. Když zaměstnanec spal, začala se směs v reaktoru prudce vařit a otevřeným poklopem jí 12 m^3 uniklo otevřeným víkem ven z reaktoru do nedaleké řeky. Za způsobení tohoto úniku dostal zaměstnanec pokutu 2500 Kč.

Za předpokladu úplné konverze a toho, že zbylé vzniklé látky jsou pro firmu bezcenné a že pokuta měla právě pokrýt ztrátu hydroxidu sodného, vypočtete cenu hydroxidu sodného v Kč/kg. (Sankce za způsobení ekologické katastrofy se nebojí, neboť pro takové případy má lidi na správných místech.) Zanedbejte objemové kontrakce v reaktoru.

Řešení:

Nejprve je nutné vypočíst látkové množství uniklého hydroxidu sodného. To tvoří $12/27$ celkového látkového množství NaOH, které je z reakční stechiometrie dvakrát větší než látkové množství uhličitánu sodného, který je zde limitující složkou, protože hydroxid vápenatý je v nadbytku. Právě uhličitán sodný je zde limitující složkou, protože hydroxid vápenatý je v nadbytku.

$$\begin{aligned} n(\text{NaOH}) &= \frac{12}{27} \times n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times 2 = \frac{12}{27} \times \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times 2 \\ &= \frac{12}{27} \times \frac{V \rho w}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times 2 = \frac{12}{27} \times \frac{18 \times 1460 \times 1000 \times 0,42}{124,004} \times 2 \\ &= 79\,120,03 \text{ mol} \end{aligned}$$

Hmotnost uniklého NaOH je tedy

$$m = n \times M = \frac{79\,120,03 \times 39,997}{1000} = 3164,56 \text{ kg}$$

Cena hydroxidu sodného je tedy

$$\frac{2500}{3164,5638} = 0,7900 \text{ Kč kg}^{-1}.$$

Úloha 5.5 (Jiří Ledvinka)

Znáte to, pečete perník, ale omylem troubu přehřejete na špatnou teplotu. “Nadýchaný hrnečkový perník” se peče při 170 °C 20 minut. My jsme ale omylem troubu přehřáli na 250 °C. Namísto čekání na vychladnutí trouby se při pečení spolehne na znalosti z fyzikální chemie. Budeme předpokládat, že se pečení perníku v tomto teplotním rozsahu řídí Arrheniovým zákonem a aktivační energii představuje v tomto jednoduchém případě téměř výhradně výparná entalpie vody za normálního bodu varu. Za jak dlouho bude tento fyzikální chemie znalý perník upečený?

Arrheniův zákon zní: $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, kde k je rychlostní konstanta reakce, A je koeficient konstantní pro danou reakci, E_a je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota, výparná entalpie vody při normální teplotě varu je 40 660 J mol⁻¹.

Řešení:

Označme si $t(T_1)$ dobu pečení při teplotě $T_1 = 170 + 273,15 \text{ K} = 443,15 \text{ K}$ a $t(T_2)$ dobu pečení při teplotě $T_2 = 250 \text{ K} + 273,15 \text{ K} = 523,15 \text{ K}$. Protože čím kratší bude doba pečení, tím rychlejší musí být „reakce pečení“ a tím musí být vyšší ji příslušující rychlostní konstanta, bude zřejmě platit: $\frac{t(T_2)}{t(T_1)} = \frac{k_1}{k_2}$, kde k_1 , resp. k_2 , jsou rychlostní konstanty reakce při teplotě T_1 resp. T_2 . Po dosazení Arrheniova zákona do tohoto vzorce získáme:

$$\frac{t(T_2)}{t(T_1)} = \frac{A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

Po dosazení všech hodnot do tohoto vzorce získáme $t(T_2) = 3,7 \text{ min}$. Sluší se poznamenat, že aktivační energie je často velmi obtížné odhadnout a nemají mnoho společného s výparnou entalpií.

Úloha 5.6 (Ondřej Daněk)

Chemik Zdenko sušil diethylether sodíkem, a když ho pak chtěl po dostatečně dlouhé době, kdy si byl jistý, že už je suchý, použít jako rozpouštědlo pro přípravu Grignardova činidla, vnitřní zátká z lahve vyletěla do výšky. Z výšky, do které zátká vyletěla, Zdenko vypočítal, že přetlak v lahvi oproti vnějšímu atmosférickému tlaku (1 atm) musel být 5 atm.

V litrové lahvi bylo 900 ml etheru (objem sodíku zanedbejte) a zbylých 100 ml byl objem natlakovaného plynu. Vypočtete, kolik vody obsahoval diethylether před suše-

ním (v jednotkách g/100 ml), za předpokladu úplné těsnosti lahve a ideálního chování všech plynů v nádobě. Taky předpokládejte, že lahev byla uzavřena za parného letního odpoledne, takže ve chvíli uzavření byl objem nad kapalinou v lahvi vyplněn jen parami etheru a zanedbejte rozpouštění plynů v diethyletheru. Nakonec také předpokládejte, že ze sodíku při sušení rozpouštědla vzniká kromě plynného produktu pouze hydroxid sodný. Tlak nasycených par diethyletheru při teplotě laboratoře (20 °C) je 379,6 Torr.

Řešení:

Celkový tlak v lahvi je součtem okolního tlaku a přetlaku, takže $6 \text{ atm} = 607\,950 \text{ Pa}$. Tento celkový tlak je součtem tlaku nasycených par diethyletheru (379,6 Torr = 50 609,1711 Pa) a tlaku vodíku vzniklého reakcí sodíku s vodou. Celkový tlak vodíku je tedy:

$$p_{\text{H}_2} = p - p_{\text{Et}_2\text{O}} = 607\,950 - 50\,609,1711 = 557\,340,8289 \text{ Pa}$$

Látkové množství vodíku je ze stavové rovnice ideálního plynu

$$n = \frac{p \times V}{R \times T} = \frac{557\,340,8289 \times 0,0001}{8,314 \times 293,15} = 0,02287 \text{ mol}$$

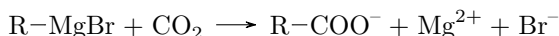
Látkové množství vody je ze stechiometrie reakce dvojnásobné, tedy $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04574 \text{ mol}$ a celková hmotnost vody v lahvi před sušením je tedy

$$m = n \times M = 0,04574 \times 18,01528 = 0,82402 \text{ g}$$

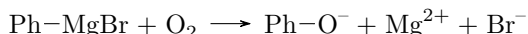
Po vydělení 9 dostáváme konečný výsledek 0,09156 g/100 ml.

Úloha 6.1 (Jiří Ledvinka)

Grignardovo činidlo R-MgBr je zdrojem nukleofilního uhlíku, který reaguje například s karbonylovými sloučeninami. Reakcí Grignardova činidla s oxidem uhličitým vzniká příslušná sůl karboxylové kyseliny:



Tato reakce se dá pohodlně provést nalitím roztoku Grignardova činidla na suchý led. Chemik Viktor prováděl podobnou reakci, kdy reaguje fenylmagnesiumbromid s kyslíkem za vzniku příslušného fenolátu:



Protože se mu nechtělo bublat do etherického roztoku fenylnagnesiumbromidu kyslík, zvolil uspořádání reakce jako u reakce se suchým ledem: zředěný roztok Grignardova činidla nalil do kapalného kyslíku. Nutno podotknout, že reakce byla poněkud exotermičtější než očekával. Napište dva hlavní produkty, které Viktor připravil.

Řešení:

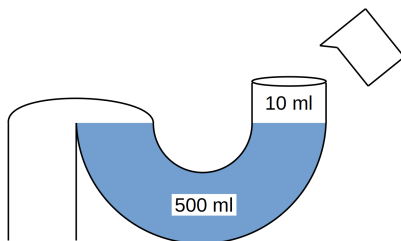
Viktor při svém experimentování zjistil, že kapalný kyslík ochotně oxiduje organické látky. Protože do kyslíku nalil zředěný etherický roztok, který tedy obsahoval zejména ether, připravil Viktor převážně **vodu** a **oxid uhličitý**.

Úloha 6.2 (Adam Přádá)

Teoretický chemik Adam se nedávno setkal s praktickým problémem. Odtok ve sprše byl ucpán vlasy. Šel do obchodu a koupil běžně dostupný čistící prostředek, který můžeme v prvním přiblížení považovat za roztok hydroxidu sodného o pH 11. Aby bylo dosaženo účinné hydrolyzy keratinu, stukturního proteinu vlasů, musí pH stoupnout alespoň na hodnotu 10. Adam však může najednou nalít do odtoku pouze 10 ml roztoku, tj. naplnit ucpaný odtok po okraj. Pak musí čekat, než kapalina pomalu odteče, než může nalít další dávku. Objem kapaliny v sifonu po ustálení hladiny je 500 ml.

Kolikrát musí Adam nalít tímto způsobem hydroxid do odtoku, aby dosáhl účinného vyčištění?

Předpokládejte, že pokaždé, když do odtoku nalije novou dávku, roztok se dokonale promísí předtím, než pomalu odteče do odpadu. Na začátku měla směs pH 7 a pro potřeby této úlohy předpokládejte, že jde o čistou vodu, i když v reálu k ní má nechtuně daleko.



Řešení:

Označme koncentraci hydroxidu v nové dávce a její objem c_d a V_d . Objem sifonu je V_s a koncentrace hydroxidu v sifonu po nalití n dávek je c_n . S použitím definice koncentrace (tj. látkové množství na objem) můžeme vypočítat koncentraci po $(n+1)$. dávce jako

$$c_{n+1} = \frac{c_d V_d + c_n V_s}{V_d + V_s}$$

Tento výpočet můžeme dokolečka opakovat, než zjistíme, že k dosažení pH většího než 10 je potřeba 6 dávek. Případně můžeme využít toho, že se jedná o geometrickou řadu

$$c_N = \sum_{n=0}^{N+1} ab^n,$$

kde $a = \frac{c_d V_d}{V_d + V_s}$ a $b = \frac{V_s}{V_d + V_s}$. Tato suma je rovna

$$c_N = \frac{a(1 - b^N)}{1 - b}$$

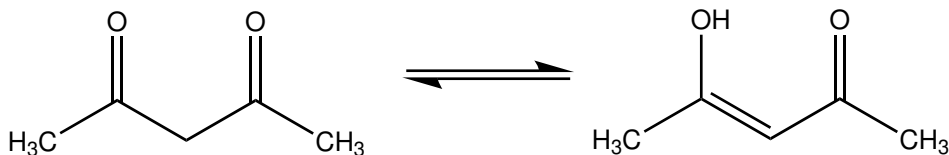
Vyjádřením N jako funkce c_N získáme

$$N = \frac{\log(1 - \frac{c_N}{a}(1 - b))}{\log b}$$

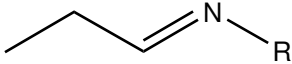
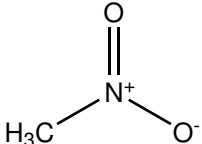
Dosažením koncentrace odpovídající konečnému pH do tohoto vzorce dostaneme $N = 5,32$, tj. **6 dávek** (musíme zaokrouhlit nahoru, protože počet dávek je celé číslo a 5 dávek je nepostačuje).

Úloha 6.3 (Adam Tywoniak)

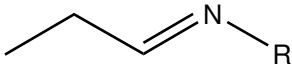
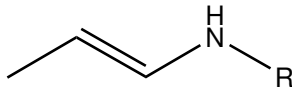
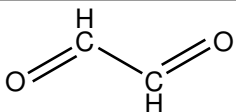
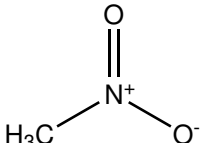
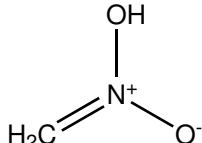
Tautomerie je vztah mezi dvěma isomery lišícími se polohou jednoho atomu vodíku a přiléhající násobné vazby. Snadno podléhají vzájemné přeměně a často existují v rovnováze. Učebnicovým příkladem je rovnováha mezi ketonem či aldehydem a enolem (alkoholem s přiléhající dvojnou vazbou).



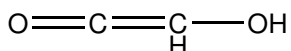
Podívejme se nyní na některé méně časté příklady. Doplňte do tabulky vždy druhý člen páru. Mějte na paměti, že jde o isomery, oba členy páru tedy mají stejný sumární vzorec.

keto tautomer	enol tautomer
	
	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OH}$
<i>Zde uplatníte postup dvakrát.</i>	$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OH}$
	

Řešení:

keto tautomer	enol tautomer
	
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OH}$
	$\text{HO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OH}$
	

Ethyn-1,2-diol přechází na glyoxal (ethandial) přes 2-hydroxyethen-1-on.

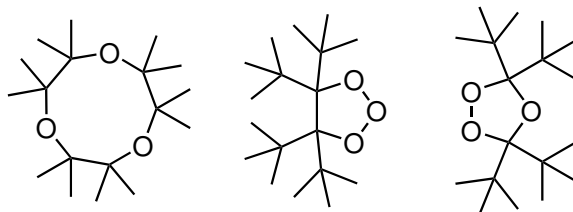


Úloha 6.4 (Richard Veselý)

Představte si, že chcete určit strukturu molekuly, u níž jste z hmotnostní spektrometrie zjistili, že má sumární vzorec $C_{18}O_3H_{36}$. Molekul s tímto sumárním vzorcem je docela hodně. Naštěstí máme 1H NMR spektrum molekuly, ve kterém nalézáme právě jeden pík. Nakreslete strukturu neznámé molekuly.

Řešení:

Jeden pík implikuje, že všechny vodíky jsou ekvivalentní, což splňují následující tři molekuly:



Úloha 6.5 (Vojtěch Laitl)

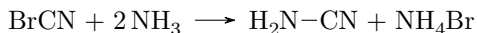
V organické chemii se můžeme často setkat s deriváty karboxylových kyselin a reakcemi, kterými přecházejí v sebe navzájem. Funkční i substituční deriváty kyselin však zdaleka nejsou doménou pouze organické syntézy, zajímavé reakce můžeme pozorovat i u anorganických molekul. Reakce bromkyanu, $Br-C\equiv N\bullet$, s vodným amoniakem probíhá podobným mechanismem jako nukleofilní acylová substituce. Hlavním produktem je sloučenina obsahující atom uhlíku vázaný na dva atomy dusíku. Navrhněte úplnou chemickou rovnici této reakce. Pozor na acidobazické vlastnosti reaktantů a možných (vedlejších) produktů!

Řešení:

Z popisu reakce lze správně usoudit, že vodný amoniak bude substituovat atom bromu za aminoskupinu, čímž vznikne molekula $H_2N-C\equiv N\bullet$, kyanamid. Naznačme mechanismus reakce, jehož klíčovým krokem je přechodné zvýšení hybridizace centrálního atomu substrátu (C-atomu bromkyanu) z sp na sp^2 :



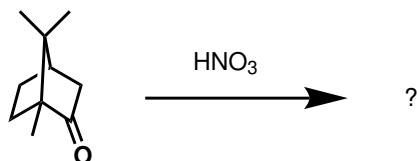
Produkty reakce jsou kyanamid, bromidový ion a amonný ion, odkud zapíšeme souhrnnou rovnici ve tvaru



Pro správné řešení nebylo vyžadováno deklarovat detailní mechanismus; pochopení reakce jako formální substituce bylo dostačující. V takovém případě je však nutno si uvědomit, že v zásaditém prostředí není možné vytěsnit silně kyselý HBr, jak by odpovídalo triviální stechiometrii 1:1, a že správným meziproduktem je amoniová sůl.

Úloha 6.6 (Jiří Ledvinka)

Kafr je přírodně se vyskytující keton příjemné vůně. Při výrobě farmaceutik se používá kafrová kyselina, která vzniká z kafru oxidací kyselinou dusičnou, která oxidativně štěpí C–C vazbu. Která z následujících kyselin může vzniknout oxidací níže uvedeného izomeru kafru?



- a)
- b)
- c)
- d)
- e)
- f)

Řešení:

Molekulu kafru si musíme zorientovat tak, abychom v ní viděli cyklopentanový skelet produktu, tedy levým ethylenovým můstkem dozadu a pravým můstkem s ketonem dopředu. Potom je zřejmé, že štěpením vazby aktivované ketonem vznikne kyselina b), která má obě karboxylové skupiny orientované dopředu.

Úloha 7.1 (Stanislav Chvíla)

Vzhledem ke klimatickým změnám se přenesla pozornost společnosti ke sledování informací o počasí. Každá trocha srážek je ve střední Evropě nyní i přes dočasné zhoršení počasí vítána nejen lidskou populací, ale také vším rostlinstvem.

Na počátku července v podhůří Železných hor v noci vydatně pršelo. Ve dne se pak vyjasnilo a panovalo bezvětří, ve 14 hodin byla změřena na stanici Seč teplota $28,5^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkost vzduchu 57 %. Následující noci teplota poklesla na 16°C za stálého bezvětří. Spočítejte, jaký podíl vzdušné vlhkosti se do rána vysrážel na louku poblíž rybníka Hluboš; výsledek vyjádřete v procentech.

Předpokládejte, že tlak nasycených par vody p^s (v mm Hg) sleduje závislost

$$\log_{10} p^s = 8,07131 - \frac{1730,63}{233,426 + t},$$

kde t je teplota ve stupních Celsia.

Řešení:

Skutečnost, že je tlak udán v milimetrech rtuti, nás nemusí nijak trápit, protože nás zajímá pouze výsledný podíl. V noci je tlak vodních par roven tlaku nasycenému, ve dne je ponížěn o relativní vlhkost:

$$\log_{10} p_{\text{den,nasyc.}}^s = 8,07131 - \frac{1730,63}{233,426 + 28,5}$$

$$p_{\text{den,nasyc.}}^s = 29,106 \text{ mm Hg}$$

$$\log_{10} p_{\text{noc}}^s = 8,07131 - \frac{1730,63}{233,426 + 16}$$

$$p_{\text{noc}}^s = 13,579 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{den}}^s = \phi \times p_{\text{den,nasyc.}}^s = 0,57 \times 29,106 = 16,591 \text{ mm Hg}$$

Množství zkapalněné vody pak lze vyjádřit podílem na tlaku nasycených par ve dne:

$$q = \frac{p_{\text{den}}^s - p_{\text{noc}}^s}{p_{\text{den}}^s} = \frac{16,591 - 13,579}{16,591} = 0,1815,$$

neboli požadovaných 18,15 %.

Úloha 7.2 (Vojtěch Laitl)

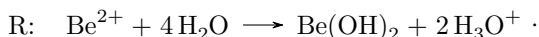
Ionty kovů d- a p-bloku jsou známé svou Lewisovou aciditou, díky které ve vodných roztocích typicky hydrolyzují. s-kovy takovéto vlastnosti typicky nemají; výjimkou je beryllium, jehož ion Be^{2+} reaguje s vodou za vzniku nerozpustného hydroxidu berylnatého:



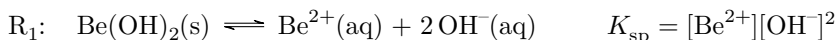
Stanovte rovnovážnou konstantu hydrolyzy berylnatého kationtu (výše uvedené reakce), znáte-li součin rozpustnosti pevného hydroxidu $K_{\text{sp}}(\text{Be}(\text{OH})_2) = 6,92 \times 10^{-22}$. Počítejte s hodnotou $K_{\text{w}} = 1 \times 10^{-14}$.

Řešení:

Rovnovážná konstanta hydrolyzy berylnatého kationtu je rovnovážnou konstantou zadané reakce R



Deklarujme reakce, pro něž jsou definovány konstanty K_{sp} a K_{w} :



Reakci R můžeme realizovat jako formální kombinaci $\text{R} = -\text{R}_1 + 2\text{R}_2$. Stejný algebraický vztah platí pro standardní reakční Gibbsovy energie, z něhož je podle vztahu $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K)$ možné osamostatnit neznámou rovnovážnou konstantu reakce R:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -\Delta_r G^\ominus(\text{R}_1) + 2\Delta_r G^\ominus(\text{R}_2) \\ -RT \ln(K) &= +RT \ln(K_{\text{sp}}) - 2RT \ln(K_{\text{w}}) \end{aligned}$$

$$K = \frac{K_{\text{w}}^2}{K_{\text{sp}}} \doteq 1,45 \times 10^{-7}$$

Ke stejnému výsledku bychom došli, pokud bychom do explicitního vyjádření rovnovážné konstanty

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Be}^{2+}]}$$

dosadili za $[\text{H}_3\text{O}^+]$ z definice iontového součinu vody:

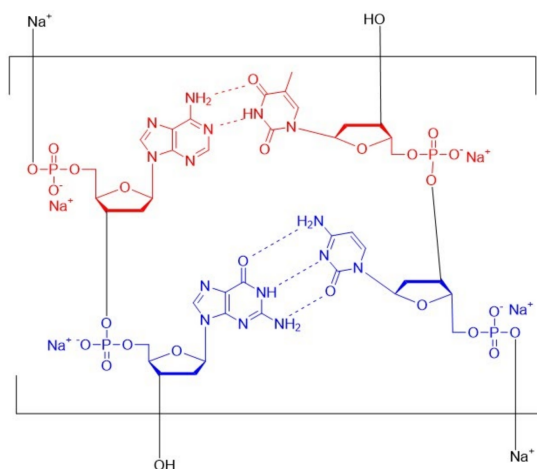
$$K = \frac{K_w}{[\text{Be}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{K_w^2}{K_{\text{sp}}}$$

Úloha 7.3 (Ladislav Prener)

Plasmodium falciparum je parazit způsobující malárii, jíž je nakaženo přibližně 220 milionů lidí, ze kterých téměř půl milionu ročně na toto onemocnění zemře. V roce 2002 byl přečten celý genom tohoto organismu a zjistilo se, že obsahuje 7406 intronů o průměrné délce 178,7 párů basí. Pokud byste provedli elementární analýzu směsi všech intronů, zjistili byste, že obsah dusíku je $x_{\text{N}} = 15,11$ hm. %. Jaké je molární procentuální zastoupení C–G párů v intronech výše zmíněného prvoka?

Pro potřeby výpočtu předpokládejte, že veškerý záporný náboj na fosfátech je kompenzován sodnými kationty. Hmotnostní zlomky zaokrouhlete na 4 desetinná místa. Výsledek v procentech udejte s přesností na 1 desetinné místo.

$M_r(\text{C}) = 12,011$; $M_r(\text{H}) = 1,008$; $M_r(\text{O}) = 15,999$; $M_r(\text{N}) = 14,007$; $M_r(\text{P}) = 30,974$; $M_r(\text{Na}) = 22,989$



Řešení:

Řetězec DNA vzniká kondenzací (spojením molekul za odštěpení molekuly vody) mezi 3'-hydroxylem jednoho nukleotid fosfátu a 5'-fosfátovou skupinou následujícího nukleotid fosfátu. Tyto řetězce se párují do dvoušroubovice tak, že deoxyadenosin (A) se páruje s thymidinem (T) a deoxyguanosin (G) s deoxycytidinem (C). Každý pár basí (na schématu A–T červeně, G–C modře) tak můžeme pokládat za strukturní podjednotku dvoušroubovice (vzorek tak musí obsahovat stejný počet A jako T).

Červeně vyznačený A–T pár basí má sumární vzorec $C_{20}H_{23}N_7Na_2O_{12}P_2$. Modře označený G–C pár má sumární vzorec $C_{19}H_{22}N_8Na_2O_{12}P_2$. Každý intron má na koncích navíc 2 hydroxyly a 2 sodíky. Pokud bychom chtěli počítat opravdu precizně, museli bychom část molárních hmotností těchto hydroxyly a sodíků přičíst k molární hmotnosti jednotlivých párů basí a iterativně řešit soustavu rovnic. Pokud si ale uvědomíme, že při průměrné délce intronu 178,7 párů basí je hmotnost těchto koncových skupin zanedbatelná, celý problém se značně zjednoduší.

A–T pár basí má pak molární hmotnost $661,367 \text{ g mol}^{-1}$ a hmotnostní zlomek dusíku $x_{AT} = 0,1483$, G–C pár basí má molární hmotnost $662,355 \text{ g mol}^{-1}$ a hmotnostní zlomek dusíku $x_{GC} = 0,1692$. Celkový hmotnostní zlomek dusíku je součtem hmotnostních zlomků dusíku přenesených jejich molárními zlomky ve vzorku:

$$\begin{aligned}x_N &= y_{GC} \times x_{GC} + y_{AT} \times x_{AT} \\x_N &= y_{GC} \times x_{GC} + (1 - y_{GC}) \times x_{AT} \\0,1511 &= y_{GC} \times 0,1692 + (1 - y_{GC}) \times 0,1483 \\y_{GC} &= 0,1340\end{aligned}$$

Introny *P. falciparum* tak obsahují 13,4 % G–C párů basí, což z něj činí rekordmana v bohatosti A–T párů basí.

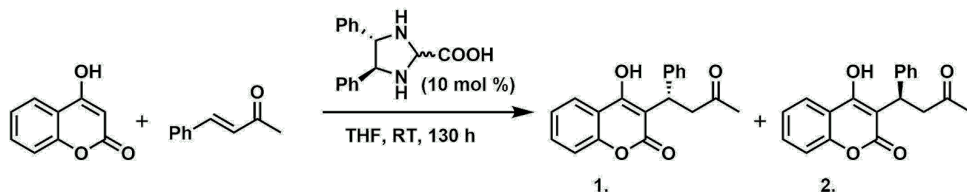
Úloha 7.4 (Ondřej Daněk)

Fritz má po operaci válečného zranění problémy se srážlivostí krve, proto se rozhodl nasyntetizovat si warfarin, který se využívá jako antikoagulancium (látka snižující srážlivost krve). Protože do sebe ale chce Fritz warfarinu vpravovat co nejméně, chce získat co nejvyšší podíl účinnějšího *S*-izomeru.

Warfarin lze připravit Michaelovou adicí 4-hydroxykumarinu na 4-fenylbut-3-en-2-on (viz schéma). Při této reakci vzniká chirální centrum, a bez chirálního katalyzátoru by vznikala racemická směs obou enantiomerů. Použitím chirálního katalyzátoru

však lze docílit významného nadbytku jednoho z enantiomerů. (*S*)-warfarin má specifickou otáčivost $-25,50 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-1}$, pokud je rozpuštěný v ledové kyselině octové při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a při vlnové délce polarizovaného světla $589,5924 \text{ nm}$ (D-čáry sodíku). Po reakci a izolaci produktu navázil Fritz $2,5096 \text{ g}$ připraveného warfarinu, rozpustil ho v $20,00 \text{ ml}$ ledové kyseliny octové a roztokem naplnil polarimetrickou kyvetu o délce 1 dm . Při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ naměřil úhel otočení roviny polarizovaného světla ze sodíkové výbojky $\alpha = -2,67^\circ$.

Vypočítejte, kolik molárních procent (zaokrouhlo na setinu procenta) produktu 1. obsahuje warfarin připravený Fritzem.



Řešení:

Optická otáčivost roztoku je, jak je již z jednotky specifické otáčivosti zřejmé, závislá na koncentraci chirální látky a délce kyvety.

Enantiomery mají stejně veliké a opačné specifické otáčivosti, a racemická směs enantiomerů proto rovinu polarizace světla nestáčí vůbec, takže hmotnostní koncentraci *S*-warfarinu zodpovědnou za naměřený úhel otočení můžeme vyjádřit jako

$$\rho = \rho^{\text{směs}} - 2\rho^{(R)}$$

Hmotnostní koncentraci směsi ($\rho^{\text{směs}}$) známe:

$$\rho^{\text{směs}} = \frac{m}{V} = \frac{2,5096}{20} = 0,1255 \text{ g cm}^{-3}$$

a hmotnostní koncentraci *S*-warfarinu zodpovědnou za stáčení roviny polarizovaného světla můžeme vypočíst z naměřeného úhlu otočení a specifické otáčivosti:

$$\rho = \frac{\alpha}{[\alpha]} = \frac{-2,67}{-25,5} = 0,1047 \text{ g cm}^{-3}$$

Jelikož byla optická stáčivost měřena při stejné teplotě, pro kterou známe specifickou otáčivost a v kyvetě o délce 1 dm , stačí jen vydělit naměřený úhel otočení specifickou otáčivostí.

Dosazením do první rovnice získáváme

$$\begin{aligned}0,1047 &= 0,1255 - 2\rho^{(R)} \\ \rho^{(R)} &= 0,0104 \text{ g cm}^{-3} \\ w^{(R)} &= \frac{\rho^{(R)}}{\rho^{\text{směs}}} = \frac{0,0104}{0,1255} = 0,08287 \\ w^{(S)} &= 1 - w^{(R)} = 0,91713\end{aligned}$$

Jelikož jde o směs izomerů, je hmotnostní zlomek roven molárnímu zlomku, a správné řešení v procentech je tedy 91,71 % (látka 1 je totiž požadovaný izomer *S*).

Úloha 7.5 (Stanislav Chvíla)

Pro málo prostudovanou dvojsytnou organickou kyselinu bylo dosud publikováno pK_a pouze pro disociaci do prvního stupně ($pK_a = 4,67$) a absorpční spektra ve viditelné oblasti při různých pH. Předběžná titrační křivka kyseliny vykazuje dva rozlišené body ekvivalence. Pro absorpční maximum, které se nalézalo u 581 nm, byly naměřeny hodnoty absorbance $A = 0,227$ pro pH 5,02 a $A = 0,208$ pro pH 7,95, přičemž oba měřené roztoky kyseliny měly stejnou koncentraci a byly měřeny ve stejné kyvetě.

Za zjednodušujícího předpokladu, že neutrální forma kyseliny ani její dianion neabsorbují záření ve viditelné oblasti spektra, nyní vypočtěte druhé pK_a této kyseliny.

Řešení:

Klíčem ke správnému vyřešení této úlohy je Hendersonova-Hasselbalchova rovnice. Použijeme ji postupně dvakrát pro obě dvojice konjugovaných kyselin a bází. Pro první disociační konstantu je konjugovanou kyselinou bezbarvá kyselina a konjugovanou bází barevný monoanion. Všechna měření proběhla v téže kyvetě, za téže koncentrace a s touž látkou, proto můžeme hodnoty absorbancí pro účel poměru vnímat analogicky koncentracím. Neznámou koncentraci můžeme jednoduchou bilanční náhradou zaměnit s celkovou koncentrací, od které odečteme koncentraci barevného monoaniontu:

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_{\text{a},1} + \log_{10} \frac{A_{\text{konj.b.}}}{(T - A_{\text{konj.b.}})}$$

$$5,02 = 4,67 + \log_{10} \frac{0,227}{(T - 0,227)}$$

Řešením rovnice je $T = 0,3284$. Tuto celkovou koncentraci/absorbanci můžeme promptně dosadit do rovnice pro druhé $\text{p}K_{\text{a}}$, nesmíme však zapomenout, že nyní je barevný monoanion konjugovanou kyselinou:

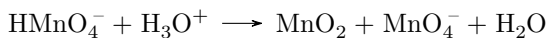
$$\text{pH}_2 = \text{p}K_{\text{a},2} + \log_{10} \frac{(T - A_{\text{konj.k.}})}{A_{\text{konj.k.}}}$$

$$7,95 = \text{p}K_{\text{a},2} + \log_{10} \frac{(0,3284 - 0,208)}{0,208}$$

$$\text{p}K_{\text{a},2} = 8,19$$

Úloha 7.6 (Vojtěch Laitl)

Fialové manganistanové ionty se v silně zásaditém prostředí redukují na tmavě zelené ionty mangananové. Po okyselení roztoku vzniká ion hydrogenmangananový, pro nějž lze uvažovat disproportionaci podle schematické rovnice:



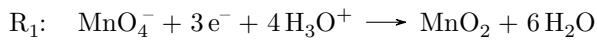
Stanovte standardní molární změnu její reakční Gibbsovy energie (tj. pro jeden mol reakčních přeměn pro rovnici vyčíslenou s nejmenšími celočíselnými stechiometrickými koeficienty). K dispozici máte standardní redoxní potenciály:

$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{MnO}_2) = +1,9 \text{ V}$$

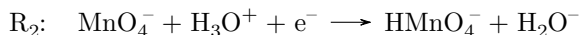
$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{HMnO}_4^-) = +0,9 \text{ V}$$

Řešení:

Začneme zápisem redoxních poloreakcí, pro něž máme definovány standardní redoxní potenciály. S ohledem na definici E^\ominus je vhodné obě z nich uvést ve směru redukce:

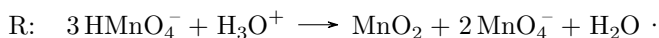


$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{MnO}_2) = +1,9 \text{ V}$$



$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{HMnO}_4^-) = +0,9 \text{ V}$$

Rovnici uvažované disproporcionace zapíšeme ve vyčísleném tvaru jako



Reakci R lze vnímat jako formální kombinací $R = R_1 - 3R_2$. Stejný algebraický vztah platí pro standardní reakční Gibbsovy energie, které pro dílčí poloreakce vyčíslíme vztahem $\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$ (z je počet elektronů vyměněných při poloreakci, $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ je Faradayova konstanta):

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus(R_1) - 3\Delta_r G^\ominus(R_2)$$

$$\Delta_r G^\ominus = -z_1 FE^\ominus(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{MnO}_2) + 3z_2 FE^\ominus(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{HMnO}_4^-)$$

$$\Delta_r G^\ominus \doteq -289,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

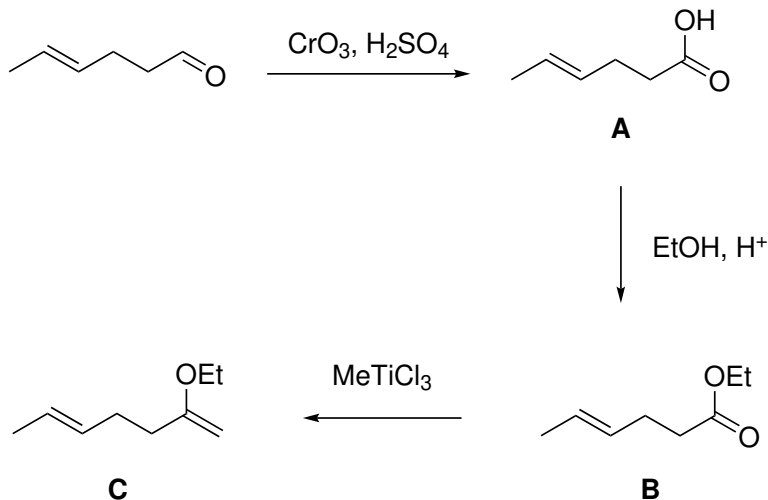
Při dosazení jsme využili, že R_1 je tříelektronová ($z_1 = 3$) a R_2 jednoelektronová ($z_2 = 1$) redukce. Protože je výsledná reakční Gibbsova energie záporná, bude se hydrogenmangananový ion v kyselém prostředí rozkládat samovolně; Mn(VI) je stabilní pouze v silně zásaditém prostředí.

Úloha 8.1 (Jan Hruběš)

Užitečnou reakcí na přeměnu karbonylové skupiny v alkeny je kromě Wittigovy reakce i reakce s organokovovými sloučeninami titanu. Ty se totiž velmi ochotně koordinují ke kyslíku. Výhodou těchto činidel je, že jsou schopné reagovat i s méně aktivními ketony a dokonce i s estery. Tímto postupem pak vznikají vinylétery. Hex-4-enal reaguje s Jonesovým reagentem za vzniku látky A, která obsahuje nezměněný počet vodíků. Látka A posléze reaguje za kyselých katalýz s ethanolem za vzniku látky B. Tato reaguje s methyltitaniumtrichloridem za vzniku produktu C, obsahujícího pouze uhlík, vodík a kyslík. Nakreslete vzorce látek A, B a C.

Řešení:

První reakce je jednoduchou oxidací na karboxylovou kyselinu, dvojná vazba zůstává nezměněna. Druhou reakcí je kyselou katalyzovaná esterifikace, po níž následuje výměna kyslíku v karbonylové skupině za methylenovou skupinu $\text{CH}_2=$. Schéma reakcí se strukturami A–C vidíte níže:



[A: hex-4-enová kyselina, B: ethyl hex-4-enoát, C: hepta-1,5-dien-2-yl(ethyl)ether]

Úloha 8.2 (Wojciech Jankowski)

Za pokojové teploty kov X pozvolna reaguje s kyslíkem, přičemž vzniká binární sloučenina Y, která obsahuje 25,17 % kyslíku. Sloučenina Y reaguje s plynným fluorem za vzniku Z (obsahuje 13,76 hmotnostních % fluoru) a jako vedlejší produkt vzniká plyn W. (Aby vznikla jedna molekula W, musí s látkou Y zreagovat 2 molekuly fluoru).

Napište vzorce látek X, Y, Z a W.

Nápověda: X je prvkem s velmi vysokou hustotou a vysokým bodem tání.

Řešení:

Po vyzkoušení všech osmi možných vzorců počínaje X_2O a konče XO_4 zjistíme, že kovem X je osmium (Os) a oxidem Y oxid osmičelý (OsO_4). Reakcí oxidu osmičelého s fluorem, aneb fluorací, dojde k částečné fluoraci, jejíž míru ze zadání odečteme: unikajícím plynem bude zjevně oxidovaný kyslík. Z možných produktů fluorace po započítání hmotnostního zlomku určíme jako správný OsO_3F_2 .

Přiřazení je následující:

X: Os

Z: OsO_3F_2

Y: OsO_4

W: O_2

Úloha 8.3 (Jiří Ledvinka)

Formaldehyd v podobě vodného roztoku se používá ke konzervaci tkáňových i zvířecích preparátů. Jako nežádoucí složku ho nalezneme například v novém nábytku, nebo cigaretovém kouři. I elektronické cigarety produkují formaldehyd rozkladem přítomného propylenglykolu nebo glycerolu.

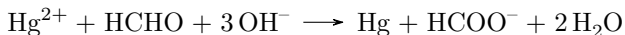
Chceme stanovit množství formaldehydu v jednom nádechu z elektronické cigarety. Formaldehyd se dá stanovit řadou redoxních titrací, ale aby nám neinterferovaly alkoholy přítomné v našem vzorku, použijeme selektivnější metodu. Formaldehyd v bazickém prostředí redukuje dvoumocnou rtuť na kovovou a současně se oxiduje na mravenčan. Zatímco dvoumocná rtuť tvoří stabilní komplex s EDTA, kovová rtuť s ní nereaguje.

Postup stanovení je následující:

Do 50 ml destilované vody nabubláme deset nádechů z elektronické cigarety (absorpce formaldehydu do vody je kvantitativní) a vzorek doplníme po rysku ve 100 ml odměrné baňce. Do titrační baňky odpipetujeme 20 ml 0,1 M EDTA, 15 ml 0,1 M $Hg(NO_3)_2$ a počkáme do vyčerení roztoku. Dále přidáme 10 ml připraveného roztoku vzorku, upravíme pH v titrační baňce 2 M NaOH na pH 9–10 a ponecháme dvě hodiny reagovat. Po uplynutí tohoto času je na dně titrační baňky černá vyloučená rtuť. pH roztoku nyní upravíme na hodnotu 4–5 2 M HNO_3 a přidáme lžičku urotropinu. Nadbytečnou EDTA titrujeme 0,1 M $Hg(NO_3)_2$ v přítomnosti methylthymolové modři ze žluté barvy do modré. Spotřeba odměrného roztoku činí 15 ml. Kolik miligramů formaldehydu ($M_r = 30,03$) obsahuje jeden nádech z elektronické cigarety?

Řešení:

Titrace nadbytečné EDTA pomocí 15 ml 0,1 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ odpovídá 1,5 mmol volné EDTA. Při stanovení tedy z původních 2,0 mmol EDTA zreagovalo 0,5 mmol s dvoumocnou rtutí. Zbytek dvoumocné rtuti, tedy 1,0 mmol, reagoval se stanovovaným formaldehydem. Rovnice reakce je nastíněna v textu:



Podstatné je, že 1,0 mmol dvoumocné rtuti tedy odpovídá 1,0 mmol formaldehydu. Do odměrné baňky jsme nabubrali deset nádechů, přičemž podíl odebraný pro stanovení odpovídá jednomu nádechu. Jeden nádech z elektronické cigarety tedy obsahuje $m = n \times M = 30 \text{ mg}$ formaldehydu.

Úloha 8.4 (Jiří Ledvinka)

V minulých eurovolbách se objevilo téma dvojí kvality potravin. Na voliče mělo cílit zmíněním rozdílných chuťových kvalit potravin. Voliče by v tomto ohledu měly ale především zajímat rozdílné fyzikální vlastnosti. Tak například oblíbený nápoj Coca-Cola prodávaný v Německu obsahuje 10,6 g sacharózy na 100 ml, zatímco nápoj prodávaný v České republice obsahuje glukózo-fruktózový sirup s výsledným obsahem sacharidů 11,2 g na 100 ml.

Jaký je rozdíl bodů tání těchto dvou nápojů?
(v našem výpočtu zanedbáme vliv ostatních složek)

Potřebná data:

Hustota Coca-Coly: $1,042 \text{ g ml}^{-1}$

Enthalpie tání vody: $333,55 \text{ J g}^{-1}$

Změna bodu tání je dána rovnicí

$$\Delta T_t = ibK_f, \quad (1)$$

kde i je počet částic, na které rozp. látka disociuje, K_f je kryoskopická konst. a b je molalita v jednotkách mol rozp. látky na kg rozpouštědla.

Kryoskopická konstanta je dána rovnicí

$$K_f = \frac{RMT_t^2}{\Delta H_t}, \quad (2)$$

kde R je molární plynová konstanta, M je molární hmotnost rozpouštědla, T_t je teplota tání čistého rozpouštědla a ΔH_t je enthalpie tání rozpouštědla.

$M(\text{voda}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$,

$M(\text{glukosa}) = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$,

$M(\text{sacharosa}) = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$,

$M(\text{fruktosa}) = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení:

Ze zadání vidíme, že oba druhy Coca-Coly budou mít zjevně jiný bod tání než voda. V obou případech ho tedy budeme muset použít rovnici (1). Protože sacharidy v roztocích nedisociují, je i rovno jedné. Dále spočteme kryskopickou konstantu vody z rovnice (2). Musíme si dát ale pozor na jednotky. Jelikož ve vzorci (1) je zjevně i bezrozměrné a molalita b má rozměr mol kg^{-1} , musí mít kryskopická konstanta K_f rozměr K kg mol^{-1} .

Je vhodné udělat rozměrovou analýzu, abychom zjistili, v jakých jednotkách máme za jednotlivé veličiny ve vzorci (2) dosadit:

$$\text{K kg mol}^{-1} = \frac{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times \text{kg mol}^{-1} \times \text{K}^2}{\text{J mol}^{-1}}.$$

Molární hmotnost tedy dosadíme v kilogramech na mol a enthalpii tání vody v J mol^{-1} :

$$K_f = \frac{8,314 \times 0,01802 \times 273,15^2}{333,55 \times 18,02} \text{K kg mol}^{-1} = 1,860 \text{K kg mol}^{-1}.$$

Teď nám pro výpočet bodů tání schází pouze příslušné molality. Ty spočteme z definičního vztahu, tedy že se jedná o počet molů rozpuštěné látky vydělený hmotností rozpouštědla v kilogramech:

$$b(\text{sacharosa}) = \frac{10,6/342,3}{0,1042 - 0,0106} \text{mol kg}^{-1} = 0,3308 \text{mol kg}^{-1}$$

a obdobně

$$b(\text{glu} - \text{fru}) = \frac{11,2/180,16}{0,1042 - 0,0112} \text{mol kg}^{-1} = 0,6685 \text{mol kg}^{-1}.$$

Nyní už můžeme spočítat snížení bodů tání ze vztahu (1):

$$\Delta T_m(\text{sacharosa}) = 1 \times 1,860 \times 0,3308 \text{K} = 0,6153 \text{K}$$

a

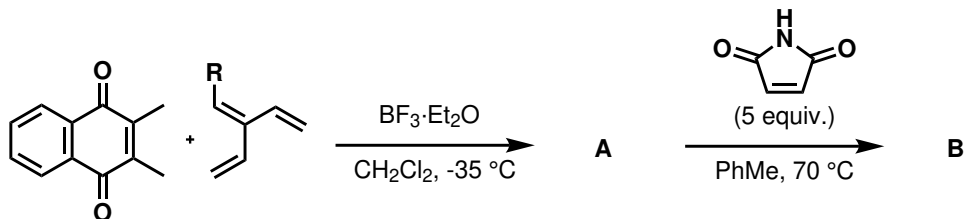
$$\Delta T_m(\text{glu} - \text{fru}) = 1 \times 1,860 \times 0,6685 \text{K} = 1,243 \text{K}.$$

Rozdíl teplot tání obou nápojů je tedy

$$\Delta T_m = |\Delta T_m(\text{sacharosa}) - \Delta T_m(\text{glu} - \text{fru})| = 0,628 \text{K}.$$

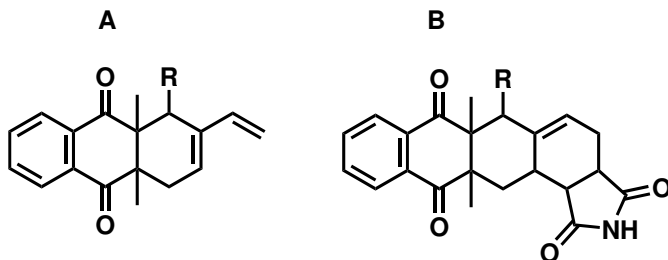
Úloha 8.5 (Jiří Ledvinka)

Pericyklické reakce jsou skupina reakcí probíhajících přes cyklický tranzitní stav. Jak název napovídá, lze je využít všude, kde se nám v syntéze hodí vytvořit nový cyklus, takže syntéza tetracyklinů a jejich analogů k tomu přímo vyzývá. Nakreslete struktury meziproductu A a analogu tetracyklinu B. Stereochemii produktů nehodnotíme.



Řešení:

Jak říká úvodní text, jedná se v této úloze o pericyklickou reakci a to tu pojmenovanou po Dielsovi a Alderovi. V první reakci reaguje chinon jako dienofil a vzniká látka A obsahující cyklohexenový skelet. Díky struktuře použitého dienu obsahuje látka A také dienový systém, který může opět reagovat s dienofilem, v tomto případě sukcinimidem. Vzniklá látka B opět obsahuje cyklohexenový skelet a celkově dva šestičlenné cykly této látky byly vytvořeny dvěma následnými Diels-Alderovými reakcemi.

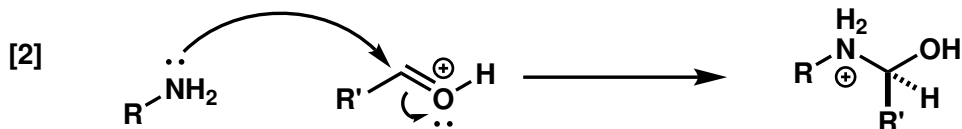
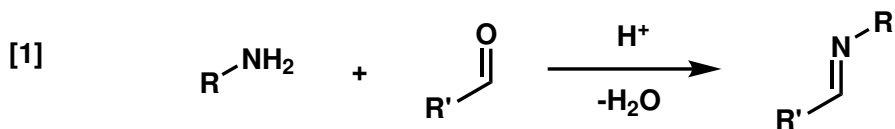


Úloha 8.6 (Richard Veselý)

Jednou z nejzábnějších částí organické chemie je studium kinetiky organických reakcí. Pojďme se podívat na reakci mezi aminem a aldehydem, při které vzniká imin (Obrázek 1). Tato reakce probíhá nejrychleji v mírně kyselém prostředí. Rychlost reakce určuje nejpomalejší krok, kterým je v tomto případě nukleofilní atak uhlíku aldehydové skupiny dusíkem, znázorněný na obrázku dva. Je-li ale prostředí moc kyselé, aminoskupina je protonována a reakce nebude probíhat. Ne-li prostředí kyselé, karbonyl nebude protonovaný a reakce bude probíhat extrémně pomalu.

Za předpokladu, že rychlost reakce je dána rychlostí nejpomalejšího kroku, který je znázorněn na obrázku 2, vyjádřete celkovou rychlost reakce r jako funkci

- koncentrace vodíkových kationtů c_{H^+} ,
- celkové koncentrace (tj. neutrální i protonované formy) aminu c_{N} ,
- celkové koncentrace (tj. neutrální i protonované formy) aldehydu c_{O} ,
- disociační konstanty protonovaného aminu K_{N} ,
- disociační konstanty protonovaného aldehydu K_{O} a
- rychlostní konstanty nejpomalejšího kroku k_{r} .



Řešení:

Rychlost reakce je rovna rychlosti nejpomalejšího kroku, která je dána:

$$r = k_r[\text{N}][\text{O}^+],$$

kde $[\text{N}]$ značí koncentraci deprotonované formy aminu a $[\text{O}^+]$ značí koncentraci protonovaného aldehydu.

Využijme všech informací, které máme o systému. Látková bilance aminu:

$$c_{\text{N}} = [\text{N}] + [\text{N}^+],$$

kde $[\text{N}^+]$ je koncentrace protonované formy aminu.

Látková bilance aldehydu:

$$c_{\text{O}} = [\text{O}] + [\text{O}^+],$$

kde $[\text{O}]$ je neutrální forma aldehydu.

Disociační konstanta protonovaného aminu:

$$K_{\text{N}} = \frac{c_{\text{H}}[\text{N}]}{[\text{N}^+]}$$

Disociační konstanta protonovaného aldehydu:

$$K_{\text{O}} = \frac{c_{\text{H}}[\text{O}]}{[\text{O}^+]}$$

Kombinací výše uvedených rovnic obdržíme:

$$[\text{N}] = \frac{K_{\text{N}}c_{\text{N}}}{c_{\text{H}} + K_{\text{N}}}$$

a

$$[\text{O}^+] = \frac{c_{\text{H}}c_{\text{O}}}{K_{\text{O}} + c_{\text{H}}}$$

Dosadíme-li do rovnice pro rychlost reakce, dostaneme:

$$r = k_r \frac{K_{\text{N}}c_{\text{N}}c_{\text{H}}c_{\text{O}}}{(c_{\text{H}} + K_{\text{N}})(K_{\text{O}} + c_{\text{H}})}$$

Úlohy vytvořili, sepsali a recenzovali:

Martin Balouch	Vojtěch Laitl
Jan Bartáček	Jiří Ledvinka
Raz L. Benson	Yeha Lee
Jaroslav Cerman	Juraj Malinčík
Stanislav Chvíla	Lukáš Marek
Ondřej Daněk	Pavel Měrka
Tereza Dobrovolná	Pavčina Muchová
Matúš Drexler	Vladimír Němec
Vladimír Finger	Jan Němec
Anna Freislebenová	Miroslava Novoveská
Tereza Gistrová	Soňa Ondrušová
Marie Grunová	Jakub Petrús
Jan Hrabovský	Adam Příklad
Jan Hrubeš	Ladislav Prener
Rostislav Huňa	Vít Procházka
Wojciech Jankowski	Clare Rees-Zimmerman
Adam Jaroš	Holly Smith
Vadim Kablukov	Adam Tywoniak
Ryan Kang	Richard Veselý
Ondřej Kopilec	Nikola Vršková
Anna Kovárnová	Alexandr Zaykov

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

Sázeno s pomocí X_YL^AT_EX za použití balíčku `natsci` od Adama Příklad

Poděkování

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



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



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



Yusuf Hamied
Department of Chemistry

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



<http://chemistryrace.com/>

Případné chyby hlašte prosím na chemiklani@chemiklani.cz.

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

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

<http://chemiklani.cz/>