

# Autorské řešení úloh třetího ročníku

9.2.2018



**chemiklání**

## Úloha č. 0.11 (JHra, AT)

Vyplněná křížovka:

1					H	E	Y	R	O	V	S	K	Ý
2			F	Y	Z	I	K	Á	L	N	Í		
3		J	A	R	D	A							
4				O	R	T	U	Ž					
5				V	A	N	_	'	T	_	H	O	F
6		S	E	I	F	E	R	T					
7				H	G								
8		F	A	R	A	D	A	Y					
9				K	A	R	L	O	V	A			
10				B	R	A	U	N	E	R			
11	S	T	O	C	K	H	O	L	M				

Hydrargyrum je staré označení rtuti (přes latinu ze starořeckého ὑδράργυρος: vodní, tj. tekuté stříbro).

Původní legenda:

1. příjmení československého držitele Nobelovy ceny za chemii
2. odvětví chemie, kam lze zařadit elektrochemii
3. křestní jméno téhož nositele Nobelovy ceny (domácky)
4. prvek s atomovým číslem 80 (slovensky)
5. první nositel Nobelovy ceny za chemii
6. příjmení československého držitele Nobelovy ceny za literaturu
7. značka prvku se  $Z = 80$
8. objevitel elektromagnetické indukce, benzenu a zákonů elektrolýzy
9. název univerzity, kde nobelista z otázek 1 a 3 získal titul doktora filozofie
10. objevitel prvků Nd a Pr, přítel D.I. Mendělejeva, člen komise navrhovatelů Nobelovy ceny za chemii
11. město, kde jsou na radnici slavnostně předávány Nobelovy ceny

### Úloha č. 0.12 (AB)

S chemikáliemi se setkáváme nejen v laboratoři, ale také téměř každý den doma v kuchyni. Pod jakým názvem bychom následující sloučeniny koupili v obchodě s potravinami?

- a) NaCl
- b) NaHCO<sub>3</sub>
- c) CH<sub>3</sub>COOH (8% obj. vodný roztok)
- d) C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>
- e) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (40% obj. roztok s vodou)

- a) kuchyňská sůl
- b) jedlá soda
- c) ocet
- d) cukr
- e) vodka (příp. jiné lihoviny)

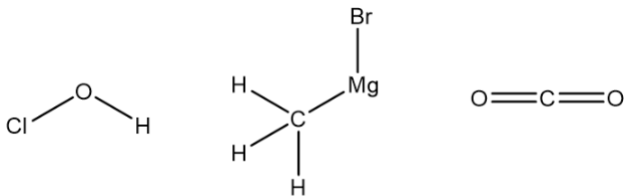
### Úloha č. 0.13 (JHru)

Anorganická sůl obsahující pouze dusík, vodík a kyslík v hmotnostních poměrech 10,8 : 1,54 : 18,5 byla rozpuštěna ve vodě za vzniku bezbarvého roztoku. Po přilítí koncentrovaného louhu se z roztoku začal uvolňovat páchnoucí plyn, který barvil navlhčený univerzální indikátorový papírek modře. Napište vzorec tohoto plynu.

Zmíněný plyn je amoniak, česky čpavek. Vzorec plynu je NH<sub>3</sub>.

### Úloha č. 0.14 (JHru)

Chemie je věda o valenčních elektronech, tedy těch, které se mohou účastnit chemické vazby. Celkem často se stává, že jsou elektrony v rámci jedné vazby sdíleny mezi dvěma partnery nerovnoměrně: jeden si jich užívá víc než druhý. Označte v následujících molekulách atom s největším částečným kladným nábojem.



V prvním případě se jedná o atom vodíku, vazba O–H je jediná polární vazba v molekule. V druhém případě se jedná o hořčík, který má zdaleka nejnižší elektronegativitu, navíc je jako jediný atom vázán k silně elektronegativnímu bromu. Ve třetím případě je to uhlík, který, podobně jako v druhém případě, je z celé molekuly nejméně elektronegativní.

### Úloha č. 0.15 (MB)

Na scéně alternativní medicíny se v posledních letech objevují různé způsoby, které by měly obyčejnou vodu nějak „harmonizovat“, „tachyonizovat“, nebo například „naspínovat“. Všechny tyto metody jsou samozřejmě založené na lžích, které mají za úkol hlavně vyždímat peněženky důvěřivých zákazníků. Kdyby však autoři poslední zmíněné metody měli na mysli elektronový spin, bylo by vhodné vědět, kolik elektronů molekula vody vlastně obsahuje. Určete celkový počet elektronů v molekule vody.

Molekula vody obsahuje dva atomy vodíku a jeden atom kyslíku. Vodíky mají každý po jednom elektronu, kyslík má celkem 8 elektronů (z toho šest v nejvyšší, valenční vrstvě). Celkem je tedy v molekule vody elektronů 10.

### Úloha č. 0.16 (JHru)

Železná ruda, kterou dovezli do provozu ostravských oceláren, obsahovala 46 % hm. hematitu (též krevele,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Jiné sloučeniny s obsahem železa nebyly v rudě obsaženy. Jaké nejmenší množství této rudy se spotřebuje na výrobu 15 tun surového železa, které obsahuje 5 % nečistot?

V 15 tunách surového železa je 5 % nečistot. Hmotnost čistého železa tedy bude

$$m_{\text{Fe}} = 0,95 \cdot 15 = 14,25 \text{ t}$$

Hmotnostní zlomek železa v hematitu je:

$$w_{Fe} = \frac{2 \cdot 55,85}{2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16} = 0,7 = 70\%$$

Množství čistého hematitu dokážeme spočítat takto:

$$m_{hem} = \frac{m_{Fe}}{w_{Fe}} = \frac{14,25}{0,7} = 20,4 \text{ t}$$

Obdobným postupem dopočítáme množství potřebné rudy:

$$m_{ruda} = \frac{m_{hem}}{w_{hem}} = \frac{20,36}{0,46} = 44,3 \text{ t}$$

### Úloha č. 0.21 (JM, MB)

Chlorid vápenatý je známý pro své výborné kryoskopické vlastnosti, což znamená, že roztok  $\text{CaCl}_2$  ve vodě bude tát při teplotě nižší než  $0^\circ\text{C}$ . Teplotní posun je samozřejmě závislý na koncentraci roztoku, koncentrovanější roztoky obvykle snesou nižší teploty zůstávajíce v kapalném stavu. Tento jev samozřejmě velmi dobře znáte například ze zimního posypu silnic. Po vás v této jednoduché úloze budeme chtít vypočítat, při jaké teplotě taje  $0,592 \text{ g}$  čistého  $\text{CaCl}_2$ , pokud víte, že  $1,703 \text{ g}$   $\text{CaCl}_2$  taje při teplotě  $775^\circ\text{C}$ . V obou případech měříme za atmosférického tlaku.

$$M_{r(\text{CaCl}_2)} = 109,9$$

Rozpustnost ve vodě je  $0,745 \text{ g/ml}$  při  $20^\circ\text{C}$ .

Hustota pevného  $\text{CaCl}_2$  je  $2,15 \text{ g/ml}$  při  $68^\circ\text{F}$ , hustota 1M roztoku je  $1,086 \text{ g/ml}$ .

Molární entropie kapalného  $\text{CaCl}_2$  je  $123,87 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , molární entropie pevného  $\text{CaCl}_2$  je  $104,62 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Teplota tání nezávisí na tom, kolik čisté látky máme (není to extenzivní veličina). Teplota tání  $0,592 \text{ g}$   $\text{CaCl}_2$  bude tedy také  $775^\circ\text{C}$ .

*Všimněte si, kolik údajů jste k vyřešení této úlohy nepotřebovali.*

### Úloha č. 0.22 (JHru)

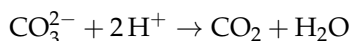
Vajíčka jsou nedílnou součástí české kuchyně. Všichni jistě víte, že jejich skořápky jsou tvořeny uhličitany, nejčastěji  $\text{CaCO}_3$ , ale v men-

ším množství i  $\text{MgCO}_3$ . Vzorek skořápky o hmotnosti 0,9845 g obsahuje neznámé množství uhličitánů. Při reakci s 10 ml koncentrované  $\text{HCl}$  se uvolnilo 50 ml plynu. Uvažujte molární objem plynu  $V_m = 22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Jaký je hmotnostní zlomek **uhličitanového aniontu** ve vzorku?

Hmotnostní zlomek uhličitanového aniontu je definován jako podíl hmotnosti všech molekul aniontu ku hmotnosti vzorku. Vzorcem:

$$w = \frac{m_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{vz}}} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot M_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{vz}}}$$

Počet molekul uhličitanu bude rovný látkovému množství oxidu uhličitého, která z uhličitánů vzniká dle rovnice:



Toto látkové množství spočítáme pomocí zadaného molárního objemu:

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_m}$$

Po dosazení příslušných hodnot ( $M_{\text{CO}_3^{2-}} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) vyjde hodnota  $w = 0,136 = 13,6\%$ .

## Úloha č. 0.23 (JC)

Před několika lety se objevila petice požadující zákaz látky DHMO. Posuďte sami, proč:

- při vdechnutí většího množství způsobuje smrt,
- byla nalezena v rakovinných nádorech,
- umožňuje život škodlivým bakteriím,
- způsobuje korozi materiálů,
- je hlavní složkou kyselých dešťů,
- přispívá ke skleníkovému efektu,
- je známá také jako oxidan,
- po kontaktu s lidskou kůží na ní zůstává i po důkladném umytí.

Uvedte nejběžnější název této chemikálie.

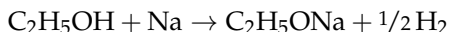
Jedná se o obyčejnou vodu.

**Úloha č. 0.24 (JHru)**

Alkalické kovy jsou obecně velmi reaktivními substancemi, reagují skoro se vším. Když hodíme sodík do vody, vzniká během bouřlivé reakce hydroxid sodný a vodík. Když ale vhodíme sodík do ethanolu, reakce probíhá o poznání méně bouřlivě.

Napište rovnici reakce kovového sodíku s ethanolem.

Sodík reaguje s ethanolem v acidobazické reakci za vzniku ethanolátu sodného a vodíku.

**Úloha č. 0.25 (PM)**

Běžně jsme zvyklí udávat hladinu glukosy v mmol/l. V anglofonních zemích preferují jiné, mnohdy mnohem komplikovanější soustavy jednotek, např. v USA se pro udávání „cukru v krvi“ používá jednotka mg/dl. Za normální hodnotu se v českém prostředí považuje koncentrace glukosy 3,9 až 5,6 mmol/l. Vyjádřete tento údaj v obvyklých amerických jednotkách.

Určíme molární hmotnost glukosy:  $M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a převedeme dolní hranici na jednotky mol/l.  $c_1 = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Tuto molární koncentraci následně převedeme na hmotnostní:  $m = c \cdot M$ , tedy  $m_1 = 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 180 = 0,702 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Poté přepočteme údaj, aby odpovídal americkým jednotkám:  $m_1 = 70,2 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1}$ . Pro výpočet druhé hraniční hodnoty lze využít analogický postup jako pro dolní hraniční hodnotu, nebo lze použít trojčlenku. Výsledek poté vyjde  $m_2 = 100,8 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1}$ .

**Úloha č. 0.26 (MB)**

V úloze 0.22 jste uvažovali molární objem ideálního plynu 22,41 litru. Tato poučka ovšem neplatí vždy, platí pouze při konkrétním tlaku a teplotě. Jaká musí být teplota ideálního plynu (ve °C) při tlaku 1 atmosféry (101325 Pa), aby tento ideální plyn zaujímal molární objem 22,41 litru?

Teplotu lze spočítat ze stavové rovnice ideálního plynu  $pV = nRT$ .

Po vyjádření a dosazení:

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{101325 \cdot 0,02241}{1 \cdot 8,314} \doteq 273 \text{ K.}$$

Po převodu na stupně Celsia je teplota 0°C.

### Úloha č. 1.1 (MB)

Stejně jako v předchozích ročnících je mezi úlohami Chemiklání jedna zaměřená na držitele Nobelových cen. Vaším úkolem v této úloze bude spojit pět držitelů Nobelových cen s oblastí, za niž byli touto cenou oceněni.

- a) James D. Watson, Francis Crick, Maurice Wilkins
  - b) Ernest Rutherford
  - c) Jacobus Henricus van 't Hoff
  - d) Victor Grignard
  - e) Chandrasekhara Venkata Raman
1. Za objev zákonů chemické dynamiky a osmotického tlaku v roztocích
  2. Za výzkum rozpadu prvků a chemii radioaktivních látek
  3. Za objev molekulární struktury nukleových kyselin a jejich významu pro přenos dědičné informace v živém materiálu
  4. Za výzkum světelného rozptylu a objev po něm pojmenovaného jevu
  5. Za objev Grignardova činidla

Správné přiřazení: 1C, 2B, 3A, 4E, 5D

### Úloha č. 1.2 (JHru)

Thallium tvoří zajímavé komplexy, třeba  $Tl_3[TlCl_6]$ . Tento komplex krystaluje v hexagonální soustavě, tvoří žluté třpytivé krystaly, které jsou poněkud málo rozpustné ve vodě: při 25 °C se v litru vody rozpustí pouze 0,0033 molu tohoto komplexu<sup>1</sup>. Určete, kolik gramů komplexu budu potřebovat k přípravě čtyř tekutých uncí (fl oz) roztoku nasyceného při 25 °C. Uvažujte 1 ml = 1/30 fl oz.  $M_r(Tl) = 204,38$ ;  $M_r(Cl) = 35,45$

<sup>1</sup>REMY, Heinrich. Anorganická chemie, I. díl, s. 394, *vlevo dole*. Vydalo SNTL v Praze roku 1961. Údaje byly zjištěny během hledání článku Ferdinanda Peroutky „Hitler je gentleman,“ autor může potvrdit, že ten se v Remyho učebnici opravdu nenachází.



Relativní molekulovou hmotnost daného komplexu spočítáme jako součet zadaných hmotností jednotlivých atomů v komplexu.

$$M_r = 4M(Tl) + 6M_r(Cl) = 1030,22$$

Dále bude potřeba spočítat objem potřebného roztoku. Dle zadání 1 fl oz = 30 ml. Požadované 4 tekuté unce tedy odpovídají 120 mililitrům. Potřebné množství komplexu na roztok zjistíme takto ( $c$  je zadaná koncentrace nasyceného roztoku):

$$n = c \cdot V = 0,0033 \cdot 0,12 = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Relativní molekulová hmotnost je číselně shodná s molární hmotností v jednotkách  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Následné spočítání hmotnosti je už triviální:

$$m = n \cdot M = 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot 1030,22 = 0,408 \text{ g}$$

### Úloha č. 1.3 (AB, AT)

Domácí potřeby obsahují celou řadu chemikálií. Přiřadte, jaká chemikálie je podstatou kterého drogistického zboží:

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1) tuhé mýdlo                       | A) hydroxid sodný                                       |
| 2) odlakovač na nehty               | B) ethanol  |
| 3) Krtek na čištění odtoků a odpadů | C) sodné soli vyšších mastných kyselin                  |
| 4) Okena                            | D) aceton, případně ethylacetát či 2-propanol           |
| 5) repelenty hmyzu                  | E) N,N-diethyl-3-methylbenzamid (diethyltoluamid, DEET) |

Správné přiřazení:

1C, 2D, 3A, 4B, 5E

### Úloha č. 1.4 (PM)

*Doplňovaná slova jsou zvýrazněna tučně, nevhodné slovo je přeškrtnuté.*

Na lékových interakcích v těle se podílejí majoritně dva základní mechanismy, a to změny ve vazbě na plazmatické bílkoviny (především na albuminy), a změny

v aktivitě jaterních enzymů, které se podílejí na metabolizaci většiny léčiv. Jaterní enzymy odbourávají především cizorodé látky v organismu jsou cytochromy, tj. hemové bílkoviny oxidující/redukující různé substráty. Mají několik různých izoform, které se různí svou afinitou k jednotlivým látkám. Nejznámější z nich je cytochrom P450 v izoformě 3A4.

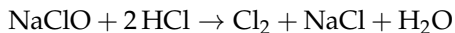
Pokud budeme konzumovat velké množství citrusů (nejenom všeobecně známý grep, ale třeba i pomeranč nebo pomelo), dojde k inhibici, tj. **snížení zvýšení** aktivity tohoto enzymu. Pokud k tomu zároveň užijeme zolpidem, který se účinkem cytochromu P450 mění na biologicky inaktivní látku, dojde k **zesílení zeslabení** účinku léčiva. Při pravidelném užívání čaje z třezalky tečkované (*Hypericum perforatum*) dojde k navýšení produkce - **indukci depresi** cytochromu. Při souběžném užívání hormonální antikoncepce, která se mění oxidací na neúčinný metabolit, může dojít ke **snížení zvýšení** účinnosti této metody ochrany proti početí.

*Poznámka autora: Po užití inhibitorů cytochromů dochází poměrně často k předávkování s velmi závažnými účinky na pacienta.*

## Úloha č. 1.5 (JM)

Brněnští kriminalisté potřebují pomoc s řešením případu mrtvé uklízečky nalezené ve sprchách nejmenovaných kolejí. Na místě činu byly nalezeny dvě převržené otevřené lahve. V jedné byl známý čisticí prostředek obsahující chlornan sodný, zatímco ve druhé byl čistič proti vodnímu kameni obsahující kyselinu chlorovodíkovou. Zjistilo se, že se uklízečka udusila jedovatým plynem. Napište chemickou rovnici vzniku tohoto jedovatého plynu.

Vzniká chlor, rovnice jeho vzniku z výše popsaných chemikálií:



## Úloha č. 1.6 (JHru, AB)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratk a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů. Přiřadte k sobě název, zkratku a popis jednotlivého polymeru.

- 1) polyethyltereftalát, PET
- 2) polystyren, PS
- 3) polytetrafluorethylen, PTFE
- 4) polyethylen, PE
- 5) polyvinylchlorid, PVC

A) Tento strukturálně nejjednodušší plast se používá například pro tvorbu mikrotenových sáčků, jeho vysokohustotní, nerozvětvený typ se používá na výrobu hraček, případně některých typů potrubí.

B) Z tohoto plastu se vyrábí například uzavíratelné obaly na nápoje. Snaha o environmentálně přívětivější obalovou politiku vede k vysoké recyklovatelnosti tohoto plastu, v Německu jsou dokonce obaly z tohoto materiálu vratné podobně jako u nás skleněné lahve od piva.

C) Z tohoto plastu se vyrábějí například potrubí (Novodur). Z měkčené varianty tohoto plastu se vyrábí též linoleum.

D) Tento polymer je mimořádně chemicky odolný. Má jeden z nejnižších koeficientů tření, vyrábějí se z něj díly a těsnění například pro chemické sklo (kohouty v dělicích nálevkách, těsnící pásky,...).

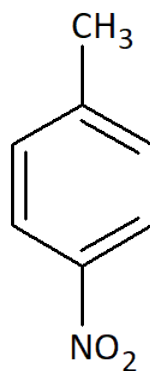
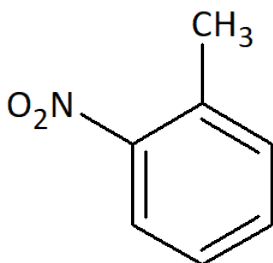
E) Tento plast, obzvláště jeho pěnová forma, se používá jako izolační materiál například na obklady domů. Dost často jsou jím vystlány krabice s elektronikou, aby během převozu nedošlo k jejímu poškození.

Správné přiřazení: 1B, 2E, 3D, 4A, 5C.

## Úloha č. 2.1 (JM)

Nitrace je jedna z reakcí, bez nichž bychom dnes neměli tak širokou paletu výbušnin. Nakreslete strukturální vzorce produktů nitrace toluenu do prvního stupně. Vznikají dva izomery, napište oba.

Vzniká 2-nitrotoluen a 4-nitrotoluen.



## Úloha č. 2.2 (MB)

Baryum je prvek, jehož rozpustné sloučeniny jsou toxické. Jednou z mála nerozpustných sloučenin je síran barnatý, který se používá jako kontrastní látka při rentgenovém vyšetření trávicího traktu: baryum jakožto atom s velkým poloměrem dobře pohlcuje rentgenové záření. Mezi ty rozpustné (a tedy jedovaté) sloučeniny patří například hydroxid barnatý. Vypočítejte, kolik  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  musíme navážít pro přípravu 250 ml roztoku o pH 11. Uvažujte úplnou disociaci hydroxidu barnatého

Hydroxid barnatý je silný hydroxid, ve vodě zcela disociuje podle rovnice



A protože se  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  (z rovnice iontového součinu vody při 25 °C), platí, že potřebná koncentrace hydroxylových aniontů se spočítá jako

$$[\text{OH}^-] = 10^{14-\text{pH}} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Protože z jedné molekuly hydroxidu barnatého se uvolní dva hydroxylové aniony, bude koncentrace hydroxidu dvakrát menší.

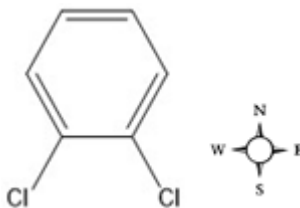
$$c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Pak už jenom koncentraci dle vzorce  $m = c \cdot V \cdot M$  vynásobíme objemem roztoku a molární hmotností hydroxidu, čímž dostaneme požadovaný výsledek.

$$m = 0,0005 \cdot 0,25 \cdot 171,34 = 0,0214 \text{ g} = 21,4 \text{ mg}$$

## Úloha č. 2.3 (AZ)

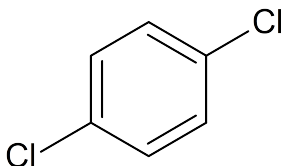
**Dobytí molekulárního dipólu:** Málokdo ví, že slavný Jára Cimrman se po dobytí severního pólu nespokojil pouze s pólem jedním a rozhodl se, že dobude i dvojpól. Při tom se vynasnažil o spojení vědy zeměpisné a chemické a čtenář musí seznat, že jde o vskutku bravurní dílo.



Čtenář nechť se nenechá zmást jeho anekdotou, jež je zmíněna ve hře „Lijavec“, i v této vědě byl Cimrman znalý! K nastínění svého myšlenkového experimentu využil Cimrman molekulu o-dichlorbenzenu a tím o roky předběhl jiného génia, Bernarda Feringu, který té samé molekuly využil pro tvorbu svých molekulárních stroječků a byl za ně posléze oceněn Nobelovou cenou.

A tedy my se tážeme: „Elektrický dipólový moment molekuly na obrázku směřuje na jih. Jak byste změnil polohu jednoho atomu chloru, aby dipólový moment nesměřoval nikam? Zakreslete!“

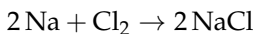
Aby dipólový moment molekuly „nesměřoval nikam“, je třeba, aby se příspěvky vazeb C–Cl vzájemně odečetly. Správným řešením je tedy 1,4-dichlorbenzen.



### Úloha č. 2.4 (JHru)

Napište a vyčíslete rovnici chemické reakce, jejímž jediným produktem je NaCl, tedy kuchyňská sůl. Reakci nezapisujte iontovými rovnicemi. Reaktanty musí existovat jako samostatné entity.

Jediná reakce, která splňuje výše uvedené požadavky, je syntéza NaCl z prvků, tedy:



## Úloha č. 2.5 (SCh)

Vězte, že organizátoři, ač tomu formulace a obtížnost úloh mnohdy nenasvědčují, jsou také lidé, při jedné z porad se rozhodli mírně se rozptýlit degustací 泸州老窖. Ačkoliv se nikomu z přítomných nezdál nápoj dostatečně kvalitní (mírně řečeno), zaznamenal jeden z autorů nápis na štítku „100 ml, 56 perc. vol. ethanol“. Pokuste se nyní spočítat objemový a hmotnostní zlomek vody v 泸州老窖. Předpokládejte, že přítomnými složkami jsou: voda ( $\rho_{\text{voda}} = 0,9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) a ethanol ( $\rho_{\text{ethanol}} = 0,7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), jejich molární hmotnosti zaokrouhlete na celá čísla (např. 42) a výsledky na tři platné číslice (např. 6,66).

Objemový zlomek vody získáme odečtením objemového zlomku ethanolu od jedničky:

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,440 = 44,0\%$$

Hmotnostní zlomek je pak definován jako podíl hmotnosti vody ku hmotnosti celého roztoku. To lze poměrně jednoduše vyjádřit pomocí objemů a hustot. Objemy se pak dají zaměnit za hmotnostní zlomky (objem roztoku se vykrátí)

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{EtOH}} \cdot \rho_{\text{EtOH}}} = \frac{\phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \phi_{\text{EtOH}} \cdot \rho_{\text{EtOH}}}$$

Číselně pak

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 0,498 = 49,8\%$$

## Úloha č. 2.6 (AT, JHru)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratk a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů. Míru kyselosti u kyselin chemici neurčují ochutnáváním, protože to by u některých kyselin (obzvláště těch fluorovaných) nemuselo skončit dobře. K vyjádření síly kyselin se používá konstanta kyselosti, která se označuje jako  $K_A$  (A v indexu je odvozeno z anglického slova acidity označujícího kyselost), případně její záporný logaritmus označovaný jako  $pK_A$ . Pokud chce chemik porovnat sílu dvou různých kyselin, může se spolehnout na tabulky. Když tabulky nejsou k dispozici, odhadne, která z nich je kyselejší, pomocí strukturních vzorců a elektronových posunů. Vyberte v následujících dvojicích organických látek vždy silnější kyselinu:

k. propanová	k. 2-oxopropanová (pyrohroznová)
k. difluorocetová	k. chlorocetová
k. octová	k. peroxocetová
k. benzoová	k. p-hydroxybenzoová

*Náповěda: Stabilizace aniontu napomáhá odštěpení  $H^+$ .*

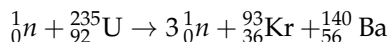
Silnější kyselina je vždy ta, u které je tvorba aniontu podpořena stabilizací záporného náboje jeho distribucí na další atomy působením elektronakceptorních skupin. Silnější jsou proto kyseliny:

2-oxopropanová (elektronakceptorní karbonylová skupina,  $pK_A$  2,5 oproti 4,9), difluorocetová (dva atomy F působí silněji než jeden atom Cl,  $pK_A$  1,3 oproti 2,9), octová (u aniontu peroxokyseliny není stabilizace rezonancí vůbec možná,  $pK_A$  4,7 oproti 8,2), benzoová (na aromatickém jádře se uplatní kladný mezomerní efekt hydroxyskupiny, substituovaná kyseliny je proto slabší,  $pK_A$  4,20 oproti 4,54).

### Úloha č. 3.1 (MB)

Při výbuchu uranové atomové bomby dochází například k následující jaderné reakci: neutron se srazí s jádrem  $^{235}\text{U}$ , přičemž vzniknou 3 neutrony, atom  $^{93}\text{Kr}$  a ještě jedna částice. Určete tuto částici včetně nukleonového čísla.

Pro řešení této úlohy je třeba si uvědomit, že při jaderných reakcích platí zákon zachování protonového i nukleonového čísla. Zapsaná rovnice popsání přeměny vypadá následovně:



Hledanou částicí je tedy atom barya  ${}_{56}^{140}\text{Ba}$ .

### Úloha č. 3.2 (MB)

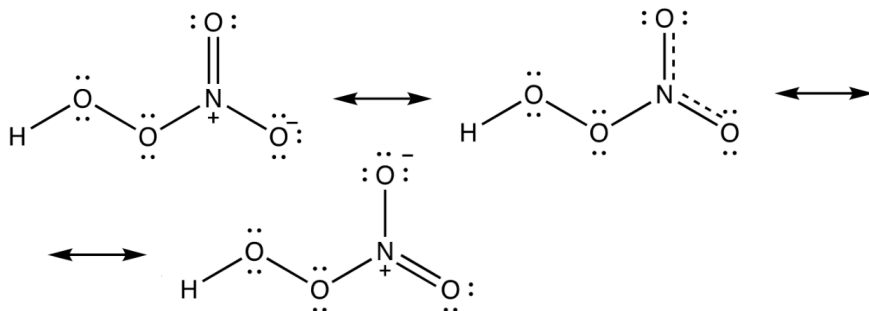
Uvedte s přesností na 4 platné číslice hmotnost přesně 0,5 molu uhlíku obsahujícího výhradně nuklid  ${}_{6}^{12}\text{C}$ .

Definice molu říká: Jeden mol libovolné látky obsahuje stejný počet částic, jako je počet atomů v 12 g nuklidu uhlíku  ${}_{6}^{12}\text{C}$ . Hmotnost 0,5 molu tohoto nuklidu zapsaná na 4 platné číslice je tedy 6,000 g

### Úloha č. 3.3 (AZ)

Od Cimrmanova úspěšného pokusu o velice krátkou chemickou anekdotu „H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>“ uplynulo již mnoho let. Autoři Chemiklání se však nyní pokusí vyrovnat Jeho géniu a obdobně jako myslitelé divadla Jára Cimrmana se vynasnaží vytvořit anekdotu s chemickou tematikou a stejně vtípnou. A ta tedy zní: „HNO<sub>4</sub>!“ Všimněte si! Jde o ještě kratší anekdotu. V zájmu pravdy je nutno říci, že tato sloučenina rovněž existuje. Pojmenujte tuto sloučeninu a nakreslete její strukturní elektronový vzorec. Nezapomeňte na volné elektronové páry.

Jedná se o kyselinu peroxodusičnou. Její vzorec přikládáme níže:



### Úloha č. 3.4 (LP)

Slovní spojení zlatý déšť má v chemii jeden (ano, pouze jeden) význam, a tím je poměrně pěkná srážecí reakce. Představte si, že jednoho dne staříček profesor na přednášce oznámil, že právě zlatý déšť chce demonstrovat. Bohužel už je lehce zapomnětlivý a pomíchal 0,05M roztoky Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KI a Na<sub>2</sub>S. Aby mohl určit, který roztok je který, provedl vzájemné reakce všech roztoků. Jejich výsledky jsou znázorněny v následující tabulce. Pomozte profesorovi určit jednotlivé roztoky v kádinkách 1 až 4. Po okyselení roztoku 4 se uvolňuje páchnoucí plyn.



X	1	2	3	4
1	X	bezbarvý r.	bezbarvý r.	žlutá s.
2	bezbarvý r.	X	žlutá s.	černá s.
3	bezbarvý r.	žlutá s.	X	bezbarvý r.
4	žlutá s.	černá s.	bezbarvý r.	X

V chemickém slangu označuje slovní spojení „zlatý déšť“ srážecí reakci olovnaté soli a jodidu, při které vznikají těžké zlaté krystaly jodidu olovnatého, které padají ke dnu baňky a vytvářejí tak efektní podívanou. Chemici ale nejsou jediná skupina obyvatelstva, které má vlastní slang. Například v zahrádkářské slangu zlatý déšť označuje keře z rodu zlatice nebo štědřenec (povšimněte si, jak jsou zahrádníci na rozdíl od chemiků nejednotní a jeden termín označuje dva naprosto odlišné typy rostlin), pro punkera je zase nejvýznamnějším Zlatým deštěm pražská kapela. Do debat o dalších významech tohoto slovního spojení se z důvodu obavy ohrožení mravní výchovy mládeže nebudeme pouštět.

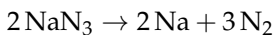
Protože náš staříčkový profesor není zahrádkář a číro na hlavě taky nemá, měli bychom se radši vrátit k chemii. Jak už bylo řečeno, olovnatá sůl reaguje s jodidem za vzniku žluté sraženiny ( $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$ ), dále poskytuje černou sraženinu se sulfidovým aniontem ( $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS}$ ) a s kademnatou solí nijak nereaguje. Pak už došlo jen k jedné další reakci za vzniku žluté sraženiny – kadmiové žluti. Tato sraženina vzniká při reakci kademnaté soli se sulfidovým aniontem ( $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}$ ). Další informace, kterou máme k dispozici je, že z roztoku číslo 4 se po okyselení uvolní plyn. Jediná z našich sloučenin, která tak může reagovat je  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{Na}^+$ ). Nyní už chemická část za námi a zbývá pouze logicky přiřadit vzorce rozpuštěných sloučenin k číslům. Roztok číslo 4 je  $\text{Na}_2\text{S}$ . Protože roztok 4 s roztokem 1 poskytuje žlutou sraženinu, musí roztok číslo 1 obsahovat  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . A protože roztok 4 poskytuje s roztokem 2 černou sraženinu, musí být v roztoku číslo 2 rozpuštěný  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Na roztok číslo 3 tak zbývá KI, což je v souladu s tím, že reakcí roztoků 2 a 3 vzniká zlatý déšť.

### Úloha č. 3.5 (JHru)

Airbagy v autech zachraňují spoustu lidských životů při závažnějších dopravních nehodách. Jedním ze způsobů, jak rychle nafouknout airbag, je rozkladná reakce azidu sodného ( $\text{NaN}_3$ ). Tato reakce produkuje velké množství molekulárního dusíku; jiné látky obsahující dusík reakcí nevznikají. Kolik gramů azidu musí vybuchnout,

aby vznikající plyn naplnily polštář airbagu tak, že má vůči okolí pře-  
tlak 0,5 bar? Polštář aproximujme jako kvádr o rozměrech  $0,40 \times 0,40$   
 $\times 0,15$  m. Uvažujte tlak okolního vzduchu 1 bar, teplota plynů po ex-  
plozi je 300 K. Uvažujme ideální chování plynu.

Azid se rozkládá na prvky podle rovnice<sup>2</sup>:



Vznikající dusík musí naplnit objem celého kvádru tak, aby měl tlak 1,5 bar (1  
bar atmosférický + 0,5 bar pře-  
tlak) při teplotě 300 K. Látkové množství k tomu  
potřebného dusíku nejlépe spočítáme ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{150000 \cdot 0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,15}{8,314 \cdot 300} = 1,4433 \text{ mol}$$

Látkové množství potřebného azidu bude podle stechiometrie reakce dvoutřeti-  
nové, takže jeho výslednou hmotnost určíme jako:

$$m_{\text{azid}} = M_{\text{azid}} \cdot n_{\text{azid}} = 2/3 M_{\text{azid}} \cdot n_{\text{N}_2} = 62,54 \text{ g}$$

### Úloha č. 3.6 (Sch)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratk a symbolů, jimiž  
se brání přesile složitých systematických názvů. Například v posled-  
ních několika dekádách se stalo velmi módním a moderním důklad-  
něji se zajímat o potraviny, které denně požíváme, ať už jde o jejich  
původ, vzhled, konzistenci či prospěšnost. Tomuto účelu slouží také  
mnohé regulace a zákonná opatření, za všechny můžeme zmínit na-  
příklad seznam aditiv v jídle, které na štítku potraviny najdeme ozna-  
čené písmenem E a tří- nebo čtyřciferným kódem. Do této kategorie  
spadají mnohé přísady zlepšující kvalitu jídla, nehledě na jejich pří-  
padnou prospěšnost či škodlivost; proto se také mnozí 'ěčkům' snaží  
co nejvíce vyhýbat. Je to ale možné úplně? Sami posuďte platnost  
tohoto tvrzení a označte v následujícím výčtu ty látky, které běžně  
vznikají v lidském těle.

- E 121, citronová červeň 2
- E 270, laktát (kyselina mléčná)
- E 290, oxid uhličitý

<sup>2</sup>Vznikající sodík je oxidován nějakým vhodným oxidovadlem, tento děj je však pro úlohu irele-  
vantní, a tak byl pro jednoduchost vynechán.

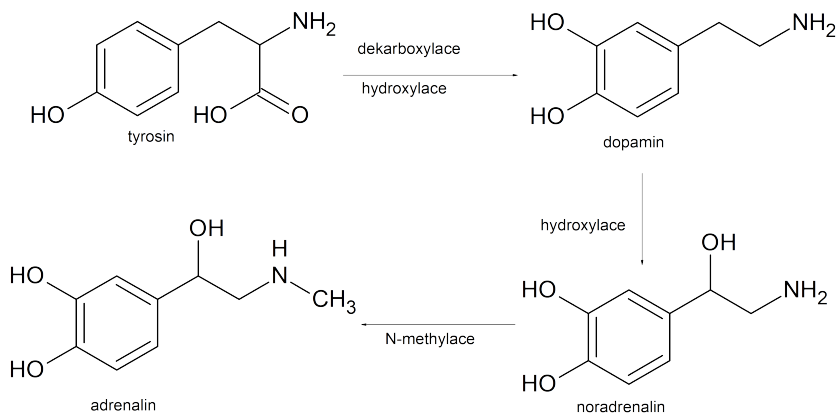
- E 300, kyselina askorbová a askorbáty
- E 620, glutamát (kyselina glutamová)
- E 926, oxid chloričitý
- E 938, argon
- E 954, sacharin.

V lidském těle běžně vznikají pouze tři látky, a to laktát (E 270) při anaerobní glykolýze a při svalovém zatížení, oxid uhličitý (E 290) jako konečný produkt kaskády oxidačních dějů a E 620 (glutamát) jako proteinogenní aminokyselina a meziprodukt metabolismu ostatních aminokyselin. Zbylé látky zadaný požadavek nesplňují (a to ani E 300, kyselina askorbová, tu si lidské tělo nedokáže syntetizovat samo, pouze ji metabolizuje!).

### Úloha č. 4.1 (PM)

Dopamin, adrenalin a noradrenalin patří mezi sloučeniny, které se používají v rámci přenosu informace mezi neurony. Tyto neurotransmitery jsou postupně syntetizovány z aminokyseliny tyrosinu. Hydroxylací a následnou dekarboxylací vzniká dopamin, pomocí  $\beta$ -hydroxylázy dochází z dopaminu ke vzniku noradrenalinu. Noradrenalin je prekursorem pro vznik adrenalinu. Molekula adrenalinu má stejné množství atomů uhlíku jako tyrosin. Přiřadte jednotlivé názvy ke vzorcům.

Vyplněné reakční schéma vidíte níže.



Přeměna tyrosinu na dopamin je dvoukroková reakce, nejprve dochází k dekarboxylaci tyrosindekarboxylázou za vzniku L-DOPA, až poté vzniká hydroxylací dopamin. V praxi je využíváno toho, že L-DOPA (levodopa) je prekurzorem dopaminu, a to při léčbě Parkinsonovy choroby.

## Úloha č. 4.2. (SCh)

Jedna sekunda je dle soustavy SI definována jako „doba, za niž dojde k 9 192 631 770 přechodům mezi dvěma hyperjemnými hladinami základního stavu atomu  $^{133}\text{Cs}$ “ Tyto chemické stopky měří naši současnost, avšak zkoumání chemického složení nám dovoluje podhalit i minulost. Existuje několik známých i méně známých datovacích metod, kterými lze s chronometrem nahlédnout i do dob dávno minulých, z nichž pětici vám představujeme níže. Přiřadte k sobě správné dvojice metoda – popis.

- 1) Radiouhlíková metoda
  - 2) Samarium-neodymová metoda
  - 3) Tritiová metoda
  - 4) Draslíko-argonová metoda
  - 5) Metoda uran-olovo
- A) Metoda používaná k určování stáří vody nebo vín. Její přesnost v minulém století narušily pokusy při vývoji vodíkové bomby.
  - B) Metoda založená na jedné z rozpadových řad, v minulosti výrazně posunula tehdy známou hodnotu stáří Země.
  - C) Metoda využívaná k určování stáří neporézních hornin či minerálů.
  - D) Archeologicky nejvyužívanější z radiodatovacích metod.
  - E) Z výše uvedených metod má nejhlubší dosah do minulosti, její použití je ale omezené kvůli nízkému přirozenému výskytu zúčastněných species.

Jsou známé čtyři rozpadové řady, jejichž konečným členem je vždy některý z izotopů olova. Proto můžeme přiřadit 5B. Ve vodě i víně je poměrně hojně obsažen vodík, v menším množství i deuterium a tritium. To lze spojit se zmínkou o vodíkové bombě, dalším přiřazením tedy bude 3A. Ze zbylých tří metod je zdaleka nejznámější metoda radiouhlíková, která se používá pro určení stáří koster-ních pozůstatků, dřeva a jiných organických materiálů – zjevně 1D. Co zmínka o neporézních horninách? Ta souvisí s metodou draslíko-argonovou, protože rozpadem izotopu  $^{40}\text{K}$  vzniká ve 12% případů argon, který je uvězněn ve vzniklé

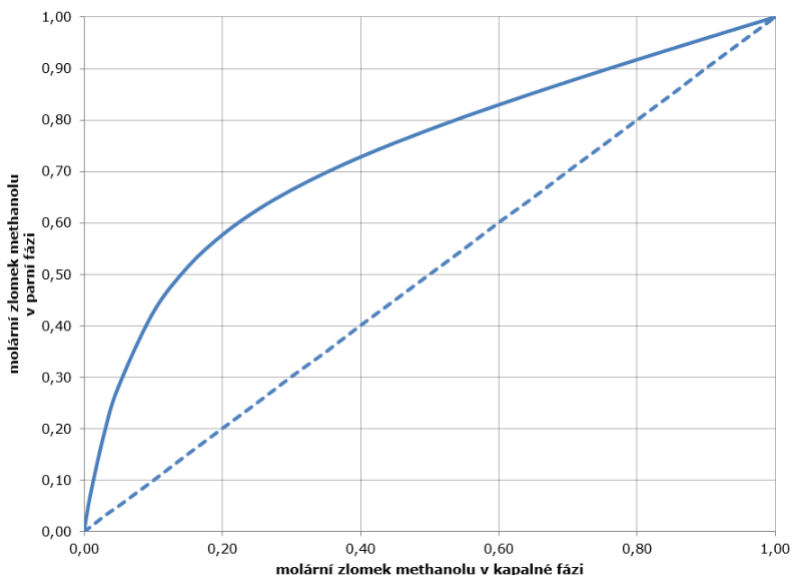
dutince v minerálu. Jeho únik by dataci znemožnil. Proto 4C. Zbývá přiřazení 2E, také proto, že samarium a neodym jsou prvky vsutku vzácnými.

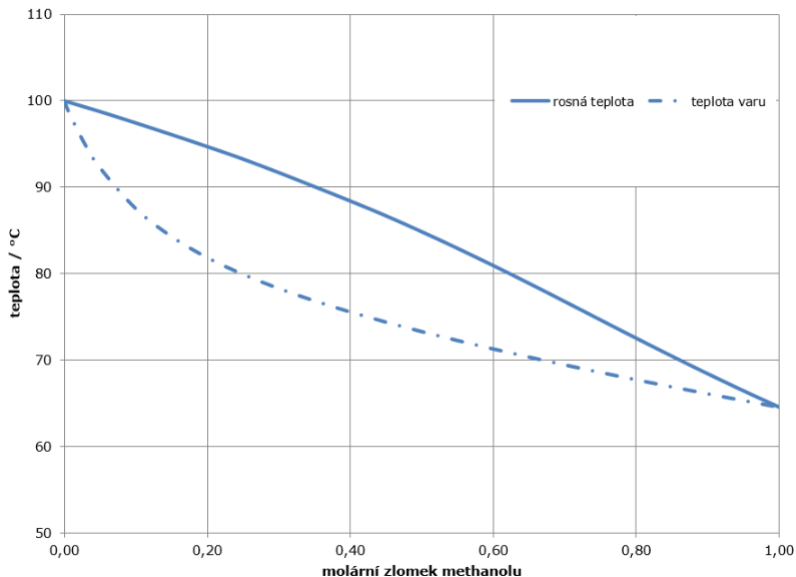
### Úloha č. 4.3 (SO)

Kódující vlákno DNA má sekvenci 5'-ATCCGACTGGAT-3'. Napište sekvenci mRNA po jeho transkripci.

Transkripce DNA se provádí z vlákna komplementárního ke kódujícímu, které je 3'-TAGGCTGACCTA-5'. RNA vlákno vzniklé transkripcí komplementárního je 5'-AUCCGACUGGAU-3'.

### Úloha č. 4.4 (AT)





Do vsádkové destilační aparatury byla vložena směs methanolu (15 % mol.) a vody. Jaký bude molární zlomek methanolu v destilátu, pokud směs předestilujeme beze zbytku?

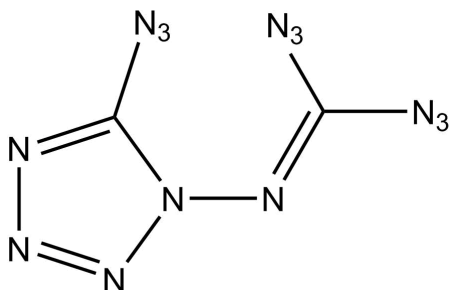
Destilace je metoda umožňující separaci složek směsi na základě jejich rozdílné těkavosti. Pokud ovšem do aparatury umístíme dvousložkovou směs a zahříváme ji tak dlouho, až v baňce nic nezbyde, bude mít destilát složení totožné se vsádkou, tedy molární zlomek methanolu rovný 15 %.

### Úloha č. 4.5 (AT)

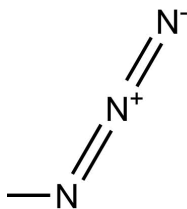
V anglicky psané literatuře se v souvislosti se strukturou a složením organických molekul můžeme setkat s prapodivnou zkratkou SODAR, označující *sum of double bonds and rings*. Častěji se ale uvádí jako *unsaturation number*, tedy stupeň nenasycenosti. Ten je roven počtu molekul vodíku, se kterými by musela zkoumaná molekula zreagovat, aby vznikla zcela nasycená acyklická sloučenina.

Ethylen, acetaldehyd či cyklohexan tak mají stupeň nenasycenosti roven 1, u cyklohexanonu je to 2, u cyklopentadienu 3. Vaším úkolem je určit stupeň nenasycenosti molekuly odvozené od *N*-aminoazidotetrazolu, jejíž sumární vzorec je  $C_2N_{14}$ .

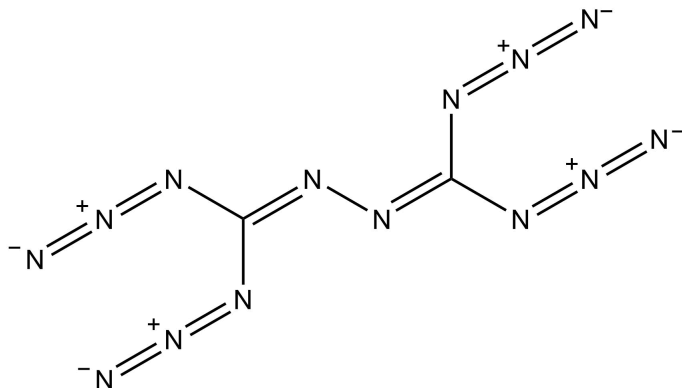
Pro vyřešení úlohy je třeba si uvědomit, že nasycené alifatické uhlovodíky jsou složeny z jednotek  $-\text{CH}_2-$ , na obou koncích řetězce se pak nachází skupina  $-\text{CH}_3$ . Výsledný homologický vzorec je pak  $\text{C}_c\text{H}_{2c+2}$ . Aminy si pak můžeme představit jako uhlovodíky, kde byl určitý počet skupin  $-\text{CH}_2-$  nahrazen jednotkami  $-\text{NH}-$  (atomy dusíku jsou pouze trojvazné). Obecná nasycená acyklická sloučenina obsahující atomy uhlíku a dusíku pak má sumární vzorec  $\text{C}_c\text{N}_n\text{H}_{2c+n+2}$ . Pro  $c=2$  a  $n=14$  je pak počet atomů vodíku roven 20, tomu odpovídá stupeň nenasycenosti 10. Nepravděpodobně vypadající sloučenina v zadání úlohy má systematický název (5-azido-1*H*-tetrazol-1-yl)karboimidoyldiazid a patří mezi vysoce energetické materiály, které mohou najít využití v pyrotechnice nebo raketovém pohonu.



Skupina  $-\text{N}_3$  je azid:



Můžeme uvažovat i izomer  $\text{C}_2\text{N}_{14}$  s totožným stupněm nenasycenosti:



### Úloha č. 4.6 (PM)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratk a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů. Mezinárodní biochemická unie například klasifikuje enzymy podle čísel, kdy každému enzymu přiřazuje čtyřmístný kód. První číslo určuje třídu enzymu, těch rozlišujeme 6:

EC 1-oxidoreduktasy: katalyzují redoxní děje

EC 2-transferasy: přenášejí funkční skupiny

EC 3-hydrolasy: katalyzují hydrolytické štěpení

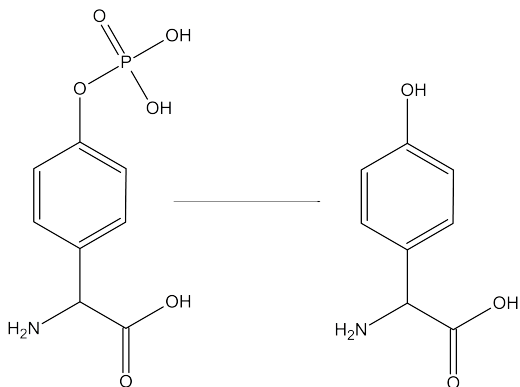
EC 4-lyasy: štěpí vazby bez vstupu vody

EC 5-izomerasy: katalyzují izomerizační reakce

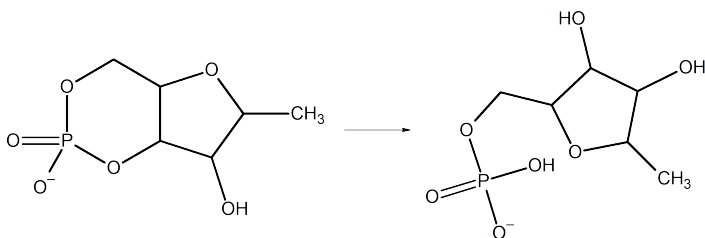
EC 6-ligasy (synthetasy): spojují dvě molekuly kovalentní vazbou za spotřeby ATP

Určete u následujících reakcí, k jaké třídě patří enzym, který je katalyzuje. K jednotlivým enzymům napište číslo třídy.

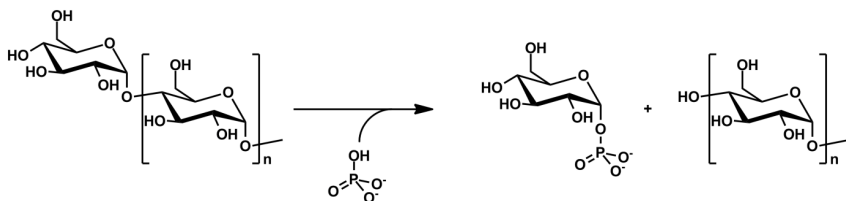




Enzym FOSFATASA – Dochází zde k odštěpení fosfátu za spotřeby jedné molekuly vody. Fosfatasa proto patří mezi hydrolasy, skupina 3. Číselné označení tohoto enzymu je EC 3.1.3.16.



Enzym FOSFODIESTERASA – Dochází zde k rozdělení cyklu, pro toto štěpení je třeba molekula vody, tedy se opět jedná o hydrolasu, skupina 3. Celá identifikace enzymu: EC 3.1.4.1.



Enzym FOSFORYLASA – katalyzuje reakci, kdy se z polysacharidového řetězce (škrobu) odštěpí jedna molekula glukosy s navázaným fosfátem (1-P-glukosa). Dalo by se říci, že to bude lyasa, vždyť žádná voda nevstupuje. Ale je zde ten fosfát, který se na glukosu musel nějak dostat, a to právě působením fosforylasy.

Jedná se tedy o transferasu, došlo k přenosu funkční skupiny (fosfátu). Skupina 2. Kompletní identifikace: EC 2.4.1.1

## Úloha č. 5.1 (JHru)

Invertní cukr je ekvimolární směs glukosy a fruktosy, která vzniká hydrolyzou, tj. inverzí sacharosy. Glukosa, fruktosa i sacharosa jsou látky chirální, opticky aktivní; stáčí rovinu polarizovaného světla. Glukosa a sacharosa stáčí rovinu polarizovaného světla opačným směrem než fruktosa, otáčivost je dále lineárně závislá na koncentraci opticky aktivní látky. Otáčivost dále závisí na vlnové délce polarizovaného světla. Vyjádřeno vzorcem:

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot c$$

kde  $\alpha$  je měřená otáčivost,  $[\alpha]$  je specifická otáčivost dané látky při určité vlnové délce (materiálová konstanta),  $d$  je délka kyvety v decimetrech a  $c$  je koncentrace chirální látky v gramech na mililitr. Hydrolyzou sacharosy na glukosu a fruktosu se změní celková otáčivost roztoku. Ta je aditivní vlastností, což znamená, že se otáčivosti jednotlivých složek roztoku sčítají. Spočítejte, jaký by musel být stupeň přeměny (v procentech) hydrolyzy čistého 1M roztoku sacharosy na invertní cukr, aby byla otáčivost roztoku nulová. Potřebná data specifických otáčivostí:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{sach} &= 67,37 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}, \\ [\alpha]_{inv} &= -20,41 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}, \\ [\alpha]_{glu} &= 49,25 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} \end{aligned}$$

Koncentrace invertního cukru se udává jako koncentrace odpovídajícího množství sacharózy před inverzí.

Aby byla otáčivost nulová, musí platit

$$\alpha = [\alpha]_{sach} \cdot d \cdot c_{akt} + [\alpha]_{inv} \cdot d \cdot (c_0 - c_{akt}) = 0$$

kde  $c_{akt}$  je aktuální koncentrace sacharózy a  $c_0$  je původní koncentrace sacharosy. Stupeň přeměny (zde kvůli záměně s otáčivostí označován jako  $X$ ) je definován jako

$$X = \frac{c_0 - c_{akt}}{c_0}$$

Po vyjádření je  $c_{akt} = c_0 - c_0 \cdot X$ . Pokud dosadíme za  $c_{akt}$  do rovnice otáčivosti, vyjde

$$[\alpha]_{sach} \cdot d \cdot c_0 - [\alpha]_{sach} \cdot d \cdot c_0 \cdot X + [\alpha]_{inv} \cdot d \cdot c_0 \cdot X = 0$$

Po podělení délkou kyvety  $d$  a koncentrací  $c_0$  se rovnice zjednoduší na

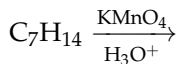
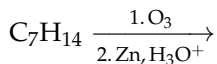
$$[\alpha]_{sach} - [\alpha]_{sach}X + [\alpha]_{inv}X = 0$$

Po vyjádření  $X$  vyjde

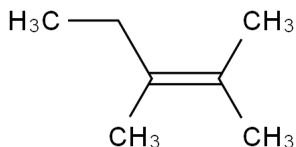
$$X = \frac{[\alpha]_{sach}}{[\alpha]_{sach} - [\alpha]_{inv}} = 0,767$$

### Úloha č. 5.2 (JHru)

Napište strukturu alkenu  $C_7H_{14}$ , který poskytne stejné produkty při oxidaci  $KMnO_4$  i při ozonolýze za následujících podmínek:



Při ozonolýze za daných podmínek vzniknou dva ketony. Aby vznikly dva ketony též reakcí s manganistanem, musí být alken tetrasubstituovaný. Požadovaný produkt tedy může mít pouze jeden vzorec:



### Úloha č. 5.3 (SCh)

Úklid není oblíbenou činností snad žádného studenta. Mnozí se k němu uchylují především ve chvílích, kdy se blíží zkouškové období, mnohem užitečnější je ale vykonávat jej pravidelně a vynakládat tak úhrnem mnohem méně energie než při jednom velkém úklidu. Třídění je ale také neodmyslitelnou součástí chemického průmyslu –

například v chemických reaktorech, kde nemusejí konverze výchozích látek probíhat se stoprocentní účinností. Třeba při Haberově-Boschově syntéze amoniaku se výtěžek pohybuje v závislosti na použité metodě v rozsahu 20 až 30 procent.

Minimální práce potřebná pro rozdělení takové směsi se dá vypočítat ze vztahu  $W = -nRT \cdot \sum(x_i \ln x_i)$  kde  $n$  je celkový počet molů směsi,  $R$  univerzální plynová konstanta a  $x_i$  molární zlomek  $i$ -té složky směsi.

Spočítejte, kolik práce musí minimálně vynaložit separátor plynů oddělující pouze veškerý amoniak ze směsi vycházející z autoklávu o objemu  $600 \text{ m}^3$  a teplotě  $850 \text{ K}$  pod tlakem  $18 \text{ MPa}$  obsahující  $15 \text{ mol. \%}$  amoniaku,  $20 \text{ mol. \%}$  dusíku a  $65 \text{ mol. \%}$  vodíku. Při výpočtu předpokládejte platnost stavové rovnice ideálního plynu.

Zadání velmi svádí k výpočtu látkového množství tříděné směsi jakožto jediné neznámé ve stavové rovnici. Tato hodnota je však nepotřebná, protože můžeme člen  $nRT$  jednoduše vyměnit za levou stranu stavové rovnice, na které obě veličiny známe, a přímo zjistit, že na úplné rozseparování na jednotlivé složky (tj. à la Popelka) vynaložíme

$$W = -pV \cdot \sum(x_i \ln x_i) = -18 \cdot 10^6 \cdot 600 \cdot (0,15 \ln 0,15 + 0,2 \ln 0,2 + 0,65 \ln 0,65)$$

$$W = 9,574 \text{ GJ}$$

To však nestačí, pokud chceme oddělit pouze amoniak, musíme zbylý vodík a dusík zamíchat à la macecha, a tedy počítat práci „získanou“ zamícháním, tedy s opačným znaménkem. Nesmíme však zapomenout, že se po odebrání amoniaku změní molární zlomky vodíku a dusíku, a že dojde k poklesu tlaku, který koresponduje poklesu látkového množství!

$$p_{out} = p(1 - x_{NH_3}) = 15,3 \text{ MPa}$$

$$x_{N_2out} = \frac{x_{N_2}}{x_{N_2} + x_{H_2}} = \frac{0,2}{0,2 + 0,65} = 0,235$$

$$x_{H_2out} = 1 - x_{N_2out} = 0,765$$

$$W_{mix} = p_{out}V \cdot \sum(x_{iout} \ln x_{iout}) = 15,3 \cdot 10^6 \cdot 600 \cdot (0,235 \ln 0,235 + 0,765 \ln 0,765)$$

$$W_{mix} = -5,005 \text{ GJ}$$

Pro získání kýžené námahy, se kterou oddělíme amoniak, stačí sečíst získané hodnoty prací, je tedy třeba vynaložit minimálně  $4,569 \text{ GJ}$  práce.

## Úloha č. 5.4 (AT)

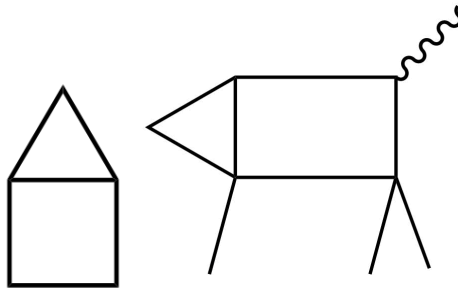
Přiřadte systematickým názvům polycyklických struktur jejich neformální, ale častěji používané názvy:

- |   |            |
|---|------------|
| 1) bicyklo[2.1.0]pentan   | A) prisman |
| 2) 1,2,2,3-tetramethylbicyklo-[2.1.0]-pentan                                    | B) hausan  |
| 3) tetracyklo[2.2.0.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]hexan                   | C) porkan  |
| 4) pentacyklo[4.2.0.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>4,7</sup> ]oktan | D) kuban   |

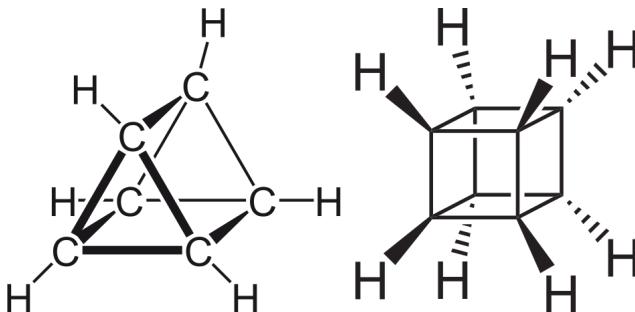
Klíčem k vyřešení úlohy je určit z názvů počet cyklů i atomů v každé molekule a zamyslet se nad anglickým či latinským významem neformálních názvů.

Správné přiřazení:

1B, 2C, 3A, 4D



Hausan a porkan

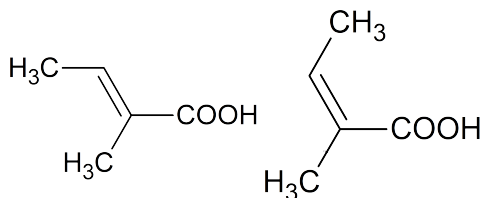


Prisman a kuban

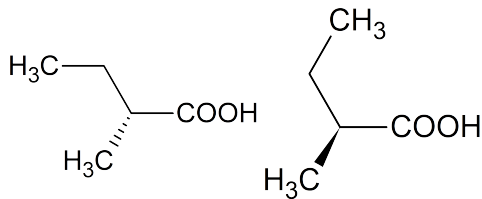
## Úloha č. 5.5 (SO)

Karboxylová kyselina o sumárním vzorci  $C_5H_8O_2$  (**A**) tvoří dva geometrické izomery. Oba izomery po zredukování vodíkem na platině tvoří další karboxylovou kyselinu (**B**), která se v roztoku nachází ve formě dvou téměř stejně zastoupených stereoizomerů. Nakreslete oba izomery od kyseliny **A** i **B**.

Ze sumárního vzorce kyseliny **A** a z toho, že má kyselina tvořit dva geometrické izomery, vyplývá, že tato kyselina bude mít jednu dvojnou vazbu, která při zredukování na kyselinu **B** přejde na jednoduchou. Vzhledem k tomu, že kyselina **B** je dle zadání chirální, musí redukcí dvojně vazby vzniknout chirální centrum (což odpovídá zadání, při redukcí vzniká racemát). Jeden z uhlíků dvojně vazby tedy na sobě musí mít dva různé substituenty a žádný vodík. Jediná struktura látky **A** (oba dva geometrické izomery Z/E), která by tomu odpovídala je na obrázku níže:

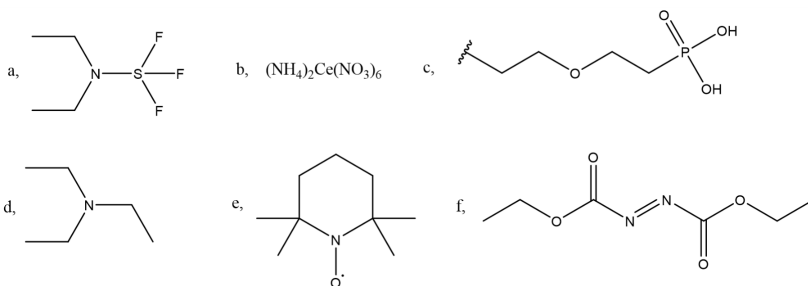


Po redukcí vznikne na  $\alpha$ -uhlíku chirální centrum, oba dva enantiomery (S/R) jsou na obrázku níže:



## Úloha č. 5.6 (LP)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratek a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů. Komu by se taky například chtělo používat celý název AIBN – azobisisobutyronitrilu. Problémem ovšem může být, že tyto zkratky mohou být identické s běžně používanými slovy, což může přinášet zmatky, a pouze ti znalejší ví, že skrývají nosné informace dovolující jasné určení, ať už jde o složení nebo o strukturu (za všechny jeden příklad – trinitrotoluen, TNT). Abyste se případným potížením do budoucna vyhnuli, bude užitečné, když si tyto zkratky procvičíte. Přiřadte následující zkratky ke strukturám: 1. DEAD, 2. TEA, 3. TEMPO, 4. DAST, 5. CAN a 6. PEE



Ubránili jste se přesile zkratek bez ztrát na životech? Doufáme, že jste nezabili kolegu, který vás požádal o **DEAD**! Pravděpodobně se chystá provádět Mitsunobovu reakci a chce podat **DiEthyl AzoDicarboxylate** (1f). **TEA** není jen příjemně vonící nápoj, který si Angličané dopřávají o páté, ale i **TriEthylAmine**, páchnoucí báze často používaná v organické syntéze (2d). **TEMPO** neoznačuje pouze rychlost hudby či chůze, ale i (2,2,6,6-**T**etra**M**ethyl**P**iperidin-1-yl)**O**xyl, stabilní radikál používaný například jako mediátor radikálových polymerací nebo reagent v organické syntéze (3e). Na **DAST** se rozhodně neprášá v žádné laboratoři věnující se organickým fluoroderivátům, jde totiž o **DiethylAminoSulfur Trifluoride** – často používané fluorační činidlo (4a). **CAN** kromě plechovky od piva označuje i **Ceric Ammonim Nitrate** oxidační činidlo, které se například využívá k odchránění para-methoxybenzylových chránících skupin (5 b). And last but not least: **PEE** není jenom moč, ale i **PhosphonoEthoxyEthyl** – jeden z postranních řetězeců acyklických analogů nukleotidů, což je třída antivirotik vyvinutá českým vědcem Antonínem Holým (6c).

## Úloha č. 6.1 (AT)

Spektrofotometrie představuje jednoduchou a levnou možnost stanovení obsahu barevných látek v roztoku. V případě, že se absorpční

spektra látek překrývají, je výpočet koncentrací poněkud obtížnější. V kyvetě o tloušťce 1,00 cm byly změřeny absorbance čistých látek X a Y o koncentracích  $c_X = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $c_Y = 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  při různé vlnové délce.

	$\lambda_1 = 420 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 540 \text{ nm}$
$A(X)$	0,825	0,187
$A(Y)$	0,030	0,580

Vypočítejte koncentrace obou složek v neznámé směsi, jestliže vzorek směsi měl při nižší vlnové délce absorpční 0,628 a při vyšší vlnové délce absorpční 0,395.

Uvažujte, že obě složky vykazují chování přesně dle Lambertova-Beerova zákona.

Správné přiřazení:

Podle Lambertova-Beerova zákona je absorbance (logaritmická míra pohlcení) procházejícího záření úměrná součinu:

dráhy záření v absorbujícím prostředí (délce kyvety),

koncentraci absorbující látky

a její konstantě, tzv. molárnímu absorpčnímu koeficientu, který je charakteristický pro danou látku a vlnovou délku:

$$A = l \cdot c \cdot \varepsilon_\lambda$$

Za předpokladu ideálního chování všech přítomných složek je výsledná absorbance aditivní, tedy rovna součtu příspěvků přítomných látek:

$$A = l \cdot \sum (c_i \cdot \varepsilon_{\lambda i}) = l \cdot (c_1 \cdot \varepsilon_{\lambda,1} + c_2 \cdot \varepsilon_{\lambda,2})$$

Ze zadaných výsledků měření absorbance látek X a Y proto můžeme určit jejich molární absorpční koeficienty:

$$0,825 = 1,00 \cdot 0,001 \cdot \varepsilon_{420,X}$$

$$\varepsilon_{420,X} = 825 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

podobně určíme

$$\varepsilon_{540,X} = 1871 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\varepsilon_{420,Y} = 301 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\varepsilon_{540,Y} = 580 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Pro absorbance změřené ve směsi o neznámém složení sestavíme dvě rovnice, kde neznámými jsou koncentrace:

$$0,628 = 1,00 \cdot (c_X \cdot 825 + c_Y \cdot 30)$$

$$0,395 = 1,00 \cdot (c_X \cdot 187 + c_Y \cdot 580)$$

Řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých dojdeme k výsledkům:

$$c_X = 7,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad c_Y = 4,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## Úloha č. 6.2 (SCh)

Ačkoli je periodická tabulka cenným nástrojem pro vyhledávání trendů, které mnohdy mohou studenta navést ke správnému vyřešení testové úlohy, není radno spoléhat na podobné analogie vždy a bez výjimky. Krásným případem jsou trendy ve skupině halogenů – ať už zavádíme chlor do studené vody nebo alkalického roztoku, bude vždy vzorně disproportionovat na kyselinu chlorovodíkovou a kyselinu chlornou, popřípadě jejich soli. Oproti tomu zavádění fluoru do studené vody sice vede ke vzniku jedné z kyselin obsahující fluor **A**, druhým produktem je ale plynný prvek **X** mírně těžší než vzduch. Reakce analogická disproportionaci chloru probíhá až za velmi nízkých teplot, kdy se opatrně pokoušíme fluorovat led při teplotě  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , kde jsou produkty dvě sloučeniny fluoru **A** a **B**. Fluor probublávaný roztokem hydroxidu sodného poskytuje kromě vody také sůl kyseliny **A** – látku **D**, ale také velmi toxickou binární sloučeninu **C** se stechiometrií  $\text{LM}_2$ , kterou lze formálně považovat za anhydrid kyseliny **B**. Identifikujte látky **A**, **B**, **C**, **D** a prvek **X**, které ve výše popsaných dějích vznikají.

Látka **A** je kyselina fluorovodíková, HF.

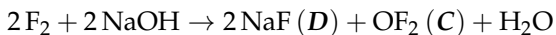
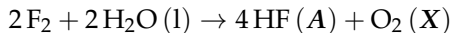
Látka **B** je sloučenina HOF. Formálně je však problém nazývat tuto látku kyselinou fluornou, fluor zde má totiž oxidační číslo  $-I$ , kyslík zde má oxidační číslo rovné nule.

Látka **C** je fluorid kyselnatý (difluorid kyslíku)  $\text{OF}_2$ .

Látka **D** je fluorid sodný NaF.

Prvkem **X** je kyslík.

Pro snadnější orientaci přikládáme ještě chemické rovnice dějů v zadání:



### Úloha č. 6.3 (PM)

Určete, kolik ATP lze získat z jedné kyseliny stearové ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) po odečtení nákladů na její aktivaci. Víme, že nejprve je nutné mastnou kyselinu aktivovat v cytosolu, a to za spotřeby jednoho ATP, ten však přichází o dva fosfáty, počítejme ho tedy energeticky za dva. Po přechodu skrz první mitochondriální membránu dojde k navázání na karnitin, tato reakce je samovolná. V momentě, kdy je mastná kyselina uvnitř vnitřní mitochondriální membrány, dochází k  $\beta$ -oxidaci. V jednom cyklu dojde ke vzniku jednoho NADH (+  $\text{H}^+$ ) a  $\text{FADH}_2$ . Produktem  $\beta$ -oxidace je kyselina o dva uhlíky kratší s již navázaným CoA a acetyl-CoA. Acetyl-CoA je metabolizován v citrátovém cyklu za vzniku 3 molekul NADH, jedné molekuly ATP a jedné  $\text{FADH}_2$ . Z jedné molekuly  $\text{FADH}_2$  je organismus schopný získat 1,5 ATP a jedno NADH odpovídá 2,5 ATP.  $\beta$ -oxidace se opakuje až do posledního rozštěpení MK na dva acetyl-CoA.

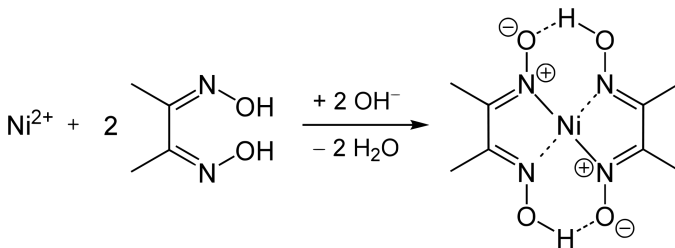
Víme, že při jednom cyklu  $\beta$ -oxidace dochází ke vzniku 1  $\text{FADH}_2$ , 1 NADH +  $\text{H}^+$  a 1 acetyl-CoA. Pro kyselinu stearovou je třeba 8 cyklů, protože při osmém se čtyřuhlíkatá kostra mění na dva dvouuhlíkaté zbytky, vznikají tedy rovnou dva acetyl-CoA. Celkem tedy jen  $\beta$ -oxidací získáme 8  $\text{FADH}_2$  a 8 NADH +  $\text{H}^+$ . Zbylých 9 acetyl-CoA ( $18/2$ ) je dále metabolizováno v citrátovém cyklu, přičemž 1 acetyl CoA odpovídá 3 NADH +  $\text{H}^+$ , 1  $\text{FADH}_2$  a jednomu  $\text{ATP}^3$ . Ze všech acetyl-CoA tedy získáváme 27 NADH +  $\text{H}^+$ , 9  $\text{FADH}_2$  a 9 ATP. Sečtením zisků z  $\beta$ -oxidace a citrátového cyklu dojdeme k mezivýsledku  $8+27=35$  NADH +  $\text{H}^+$  a  $8+9=17$   $\text{FADH}_2$  a 9 ATP. Zpracováním redukovaných kofaktorů organismus získá  $35 \cdot 2,5$  ATP (z NADH +  $\text{H}^+$ ) +  $17 \cdot 1,5$  ATP (z  $\text{FADH}_2$ ), zbylých 9 ATP pochází přímo z citrátového cyklu. Nesmíme zapomenout odečíst energetický ekvivalent dvou molekul ATP nutný pro aktivaci, výsledek je tedy  $35 \cdot 2,5 + 17 \cdot 1,5 + 9 - 2 = 120$  ATP.

Výsledek lze obecnit do vzorce  $\text{ATP}_{total} = \left(\frac{x}{2} - 1\right) \cdot 14 + 10 - 2$ , kde  $x$  je počet atomů uhlíku v molekule nasycené mastné kyseliny.

<sup>3</sup>Pro zjednodušení zde uvádíme, že při Krebsově cyklu vzniká jedna molekula ATP. Ve skutečnosti se však nejedná o ATP, ale o jeho energetický ekvivalent – GTP. Tato molekula vypadá podobně jako ATP, jen místo adeninu obsahuje jako nukleovou bázi guanin.

## Úloha č. 6.4 (JHru)

Vzorek rozpuštěné kontrabasové struny ve 100ml odměrné baňce byl doplněn destilovanou vodou po značku a řádně promíchán. Ke stanovení bylo odpipetováno 10,00 ml do 400ml kádinky, posléze byla směs zředěna destilovanou vodou. Přidali jsme několik kapek alkoholického roztoku bromthymolové modři a sráželi 1% alkoholickým roztokem dimethylglyoximu (15 až 20 ml). Ihned jsme neutralizovali přikapáváním zředěného  $\text{NH}_3$  do změny barvy indikátoru na modrou. Sraženina byla izolována filtrací přes skleněnou fritu předtím vysušenou v sušárně do konstantní hmotnosti. Sraženinu jsme pak promyli teplou destilovanou vodou a sušili v sušárně při  $110\text{ }^\circ\text{C}$  do konstantní hmotnosti. Prázdná fritra vážila 12,3872 g, fritra se sraženinou pak 13,6179 g. Váženou formou je sraženina dimethylglyoximát nikelnatý, jeho  $M_r = 288,92$ . Kolik miligramů niklu obsahovala struna?



Dimethylglyoxim reaguje s nikelnatými kationty ve stechiometrickém poměru 2:1, tedy v jedné molekule dimethylglyoximátu nikelnatého je jeden atom niklu. Ze 100 ml zásobního roztoku jsme pipetovali 10 ml, zředovací faktor  $f_{zř} = \frac{100}{10} = 10$ . Hmotnost niklu ve struně pak spočítáme jako

$$m_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{DMG}}}{M_{\text{DMG}}} \cdot M_{\text{Ni}} \cdot f = \frac{m_{\text{celkem}} - m_{\text{prázdná fritra}}}{M_{\text{DMG}}} \cdot M_{\text{Ni}} \cdot f$$

kde DMG v indexu označuje dymethylglyoximát. Po dosazení vyjde přímo hmotnost niklu ve vzorku. ( $M_{\text{Ni}} = 58,69\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$m_{\text{Ni}} = \frac{13,6179 - 12,3872}{288,92} \cdot 58,69 \cdot 10 = 2,5000\text{ g}$$

## Úloha č. 6.5 (AZ)

Po Basilejské odpovědi panoval čilý korespondenční klid mezi Albertem Einsteinem a Járou Cimrmanem. Až den po obhajobě doktorské práce Louise de Broglieho *“Recherches sur la théorie des quanta”* byl tento klid Cimrmanem prolomen. Cimrman ve svém dopise Louisemu de Brogliemu, který byl v kopii odeslán právě Einsteinovi, vysvětluje, že jeho práce je spíše „hrou s písmenky“ („ping-pong with letters“): „Nezlobte se na mě, milý de Broji,“ píše (da) Cimrman, „však Vaši formulaci  $\lambda = h/p$  považuji pouze za hru s písmenky, na níž, jak Vám je určitě známo, postavil Einstein svoji teorii fotoelektrického efektu.“ Na konci dopisu v pravém dolním rohu pak Mistr nastiňuje novou rovnici:

$$v = \frac{m v c}{2 \pi \hbar}$$

Čtenář snadno nahlédne, že tímto matematickým postupem se pak s finessou vyhýbá využití všech problematických písmenek včetně Hauptkonštanty, kterou nahrazuje Hauptkonštantou s pruhem, později nazývanou redukováná Planckova konstanta, a postuluje mnohem zajímavější, žel nevyužívanou, vlastnost všech látek. Ty se dle Cimrmana nechovají jen jako částice, nebo vlny, ale též jako kmity, a je jim tedy možno přiřadit kmitočet. Spočtete Cimrmanův kmitočet kočky vyskočivší z balkonu, pohybující se terminální rychlostí k zemi. Váha kočky byla Cimrmanem okometricky odhadnuta na 6,626 kg, odhadnutá terminální rychlost kočky pak jest 30,850 m·s<sup>-1</sup> a rychlost světlokmity ve vakuu byla postulována Cimrmanem jako 187 370 286 a čtvrt britské imperiální milimíle za sekundu. Čtenáři též napovíme, že Mistr položil britskou imperiální milimíli rovnou 1,6 metrům.

Výsledek uveďte v jednotkách Cimrmanů s přesností na dvě desetinná místa! Neznalým jednotek napovíme, že 1 Ci = 3,08 · 10<sup>43</sup> Hz, což je zcela úmyslně číselně rovno parsecu (3,26násobku vzdálenosti, jež světlo urazí za rok) s předponou hella- (to jest 10<sup>27</sup>). Zda se George Lucas inspiroval Mistrovým dílem při tvorbě Hvězdných válek a postavy Hana Sola, není známo.

První možností, která čtenáře napadne, jest samozřejmě dosazení do vztahu. Však vzhledem k tomu, že úkolem této úlohy nebylo řešitele naučiti tomuto silovému řešení úloh, naopak ho odstrašit od této dřiny, vyhneme se popisu tohoto řešení. Počtářsky optimální řešení zahrnuje rozdělení problému do několika částí. První částí budiž vzorec, do kterého máme dosadit:

$$v = \frac{m v c}{2 \pi \hbar}$$

Z postulovaného vzorce jest vidno, že krom hmotnosti a terminální rychlosti padající kočky není nic dalšího známo až na obskurně zadanou rychlost světla v jednotkách britské imperiální milimíle za sekundu. To skoro nabádá řešitele k podvodu a zadání dobře známé hodnoty rychlosti světla ve vakuu

$$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

To, jak si ukážeme, je však naprosto zbytečný úkon. Však lepším a autorovi bližší řešení zahrnuje potencování lenosti řešitele. Díky Cimrmanově bravurní definici jednotky jako  $10^{27}$  násobku parsecu, kde:  $1 \text{ pc} = 3,26 \cdot c \cdot t_{\text{rok na Zemi}}$  Znalostí tohoto a dosazením do prvního vztahu získáme:

$$v = \frac{m v c}{2 \pi \hbar} \cdot \frac{1}{3,26 \cdot c \cdot t_{\text{rok na Zemi}} \cdot 10^{27}}$$

Zjišťujeme tedy, že díky správné volbě jednotek je Cimrmanův kmitočet nezávislý na rychlosti světla v daném vesmíru, avšak pouze závislý na oběžné době třetí nejbližší planety od bezvýznamné hvězdy jménem Slunce (pozn. Sol, ☉), v jednom z ramen bezvýznamné galaxie nepochopitelně pojmenované bezvýznamnou rasou dvouožců „Mléčná dráha“. Další zjednodušení pak plyne z okometrického stanovení hmotnosti kočky:

$$m_{\text{kočka}} = h \cdot 10^{34} \text{ kg}$$

Pokud známe, že  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , finálním zjednodušením získáme optimální vztah:

$$v = \frac{h \cdot 10^{34} v c}{h \cdot 3,26 \cdot c \cdot t_{\text{rok na Zemi}} \cdot 10^{27}} = \frac{10^{34} \cdot v}{3,26 \cdot t_{\text{rok na Zemi}} \cdot 10^{27}}$$

Povšimněte si prosím, že díky bravurním kličkám je tento vztah už naprosto nezávislý na základních konstantách vesmíru, v němž tato kočka letí. Do tohoto vztahu následně dosadíme.

A finální výsledek pak jest:  $v = 3.00 \text{ Ci}$

## Úloha č. 6.6 (SCh)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratk a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů...

...ano, jsme si vědomi toho, že opakovaný vtíp přestává být vtipem. Týž autor, který v prvním ročníku Chemiklání sepsal litanie o čtení NMR spekter, se nyní rozhodl konečně přijít s úlohou, kterou

nelze označit jako trikovou. NMR spektra drtivé většiny látek obsahují spleť složitě štěpených signálů, jejichž rozklíčování a souvislost mnohdy umožní dešifrovat nebo výrazně poodhalit strukturu molekuly. Velmi vzácnými okamžiky tak bývají ty, kdy se na obrazovce objeví jen málo signálů nebo dokonce signál jediný, i ten však může být cennou informací; běžně totiž jeho přítomnost znamená, že je molekula velmi pravidelně či symetricky uspořádána a že jsou všechny vodíky chemicky naprosto identické. Mezi takto mimořádně symetrické molekuly patří například methan, 2,2-dimethylpropan nebo cyklopentan.

Sami zkuste navrhnout a nakreslit pro následující tři sumární vzorce struktury, pro které se v jejich  $^1\text{H}$  NMR spektru objeví jediný signál.

- a)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- b)  $\text{C}_8\text{H}_{18}$
- c)  $\text{C}_6\text{H}_6$

Ne, autor se neomlouvá za skutečnost, že je jeho výrok při tvorbě úloh pro tuto soutěž čím dál častěji citován, a tím postupně degradován. K řešení úlohy samotné – autor se pokusil v zadání napovědět trojici velmi symetrických struktur – methanem (čtyřstěn s atomy vodíku ve vrcholech), 2,2-dimethylcyklopropanem (analogicky, jen s methylovými skupinami) a cyklopentanem jako obyčejnou cyklickou molekulou, naznačuje tak některé strukturní motivy, které by se mohly objevit i při řešení.

Co třeba  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ? Ze vzorce vyplývá stupeň nenasycenosti 1 (není-li vám výpočet jasný, odkazujeme o několik úloh dříve), tedy jedna dvojná vazba nebo jeden cyklus. Kdo by chtěl hledat stejné motivy, mohl by vytvořit cyklus, avšak cyklus s kyslíkem, oxetan, by neměl šest vodíků v ekvivalentní poloze. Ve vzorci však je možné nalézt dvě methylové skupiny, po jejichž „odečtení“ zůstane CO, tedy karbonyl, na který mohou být z obou stran methylové skupiny nalepeny – a vida, první hledanou molekulou je aceton, který skutečně má rovinu symetrie a šest ekvivalentních vodíků.

Ze vzorce  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  můžeme vyčíst stupeň nenasycenosti 0, tedy pouze větvení a ne cyklení. Je proto potřeba uspořádat menší symetrické kousky symetrickým způsobem podobně jako u 2,2-dimethylpropanu. Pokud bychom chtěli tvořit řetězec, okamžitě bychom narazili na problém s rozdílností  $\text{CH}_3$  a  $\text{CH}_2$  skupin, můžeme tedy použít jen methyly a žádné jiné umístění vodíků. Potřebujeme spojovat několik kousků a ze tří methylů a jednoho atomu uhlíku slepíme s volným koncem nejvýše terc-butyl, což odpovídá sumárnímu vzorci  $\text{C}_4\text{H}_9$ . A hle, polovina problému vyřešena, protože na volný konec můžeme přilepit jiný terc-butyl a jsme u cíle, tedy u 2,2,3,3-tetramethylbutanu, další velmi symetrické molekuly!

Možná to nejsnazší nakonec – mnohdy stačí chemikovi položit otázku „Co je to  $C_6H_6$ ?“, aby vám odpověděl „Benzen“. A takto přímočará odpověď stačí i tady – molekula benzenu je planární a opravdu vysoce symetrická.

## Úloha č. 7.1 (SCh)

Železo je pro civilizaci dávno známým a velmi důležitým prvkem, ať už v mikroskopickém (čti biologicky aktivním) nebo makroskopickém měřítku. V přírodě se nachází v mnoha horninách a minerálech, například v hematitu (kreveli), limonitu (hnědeli) nebo pyritu (kočičím zlatě) neboli disulfidu železnatém. Existuje však i sulfid železnatý, a to dokonce ve dvou variantách: jako minerál troilit o přesné stechiometrii  $FeS$ , který se však nachází pouze v dopadajících meteoritech nebo jako na Zemi běžně nalézáný minerál pyrhotin (kyz magnetový) o nestechiometrickém složení, jež bývá většinou zapisováno jako  $Fe_{1-x}S$ , kde  $x$  se pohybuje mezi hodnotami 0 až 0,2 (tj. např.  $Fe_{0,85}S$  pro  $x = 0,15$ ).

Odštěpek posledně zmíněného minerálu pyrhotinu o hmotnosti 0,9789 g byl rozpuštěn v koncentrované kyselině dusičné, přičemž došlo k oxidaci veškerého železa do formy železitých kationtů. Vzniklý roztok byl doplněn na objem 250 ml a pH upraveno na hodnotu 1. Ze zásobního roztoku bylo odebráno 10 ml, k nim bylo přidáno 20 ml destilované vody, indikátor (xylenolová oranž) a roztok byl titrován roztokem chelatonu z fialového do žlutého zbarvení. Stanovení bylo několikrát zopakováno, průměrná spotřeba roztoku chelatonu 3 o koncentraci  $c = 0,01962 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  byla 22,05 ml. Stanovte stechiometrii analyzovaného minerálu za předpokladu, že obsahoval pouze železo a síru bez jakýchkoli nečistot, a запиšte ji ve výše ukázaném formátu  $Fe_{1-x}S$ .

Pro týmy, které se rozhodnou v nedostatku času „střílet od pasu“, může být návodná první část zadání, ze které plyne, že se bude stechiometrie pohybovat mezi  $Fe_{0,8}S$  a  $FeS$ . Kam tato hodnota přesně spadne, můžeme zjistit docela rychle. Látkové množství železa lze určit jediným výpočtem, je však také klíčové také zjistit jeho hmotnost.

$$n_{Fe} = c_{EDTA} V_{titr} \frac{V_{odm.b.}}{V_{pip}} = 0,01962 \cdot 0,02205 \cdot \frac{0,25}{0,01} = 0,0108 \text{ mol}$$

$$m_{Fe} = n_{Fe} M_{Fe} = 0,0108 \cdot 55,845 = 0,6040 \text{ g}$$

Protože je podle zadání v minerálu přítomno pouze železo a síra, připadá zbytek

hmotnosti minerálu na ni, pro zjištění stechiometrie také spočítáme její látkové množství.

$$m_S = m_{vz} - m_{Fe} = 0,9879 - 0,6040 = 0,3749 \text{ g}$$

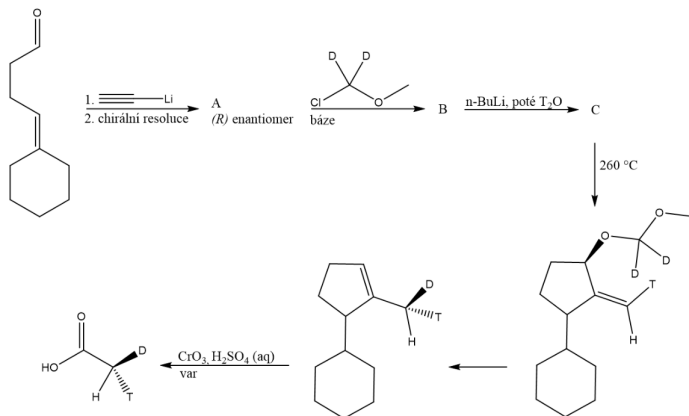
$$n_S = \frac{m_S}{M_S} = \frac{0,3749}{32,065} = 0,0117 \text{ mol}$$

Zbývá už pouze jediný krok, určení stechiometrického poměru.  $\frac{0,0108}{0,0117} = \frac{y}{1}$ ;  $y = 0,925$  Zkoumaný vzorek pyrrhotinu má tedy stechiometrii  $Fe_{0,925}S$ .

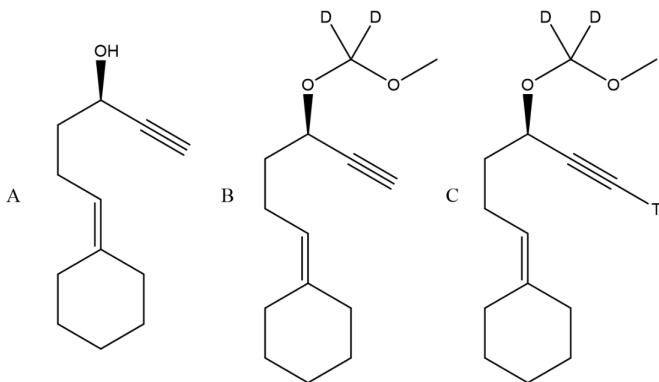
## Úloha č. 7.2 (LP)

Chirální kyselina octová sehrála zásadní roli při určování mechanismů některých enzymů. Její hlavní předností je značení radioaktivním tritiem, jež lze velmi snadno detekovat. Vy si nyní můžete vyzkoušet tuto neobvyklou chirální molekulu syntetizovat Arigoniho enovou kaskádou. Doplníte meziprodukty **A–C** v následující syntéze. Výchozí látka reaguje s ethynyllithiem a po chirální resoluci poskytnete (*R*)-enantiomer látky **A** (pokud chcete, tak stereochemii ve svých odpovědích zanedbejte). Látka **A** pak reaguje se deuterovaným methoxymethylchloridem za přítomnosti báze a poskytuje sloučeninu **B**. Sloučenina **B** potom reaguje s butyllithiem a poté je do reakční směsi přikapána supertěžká voda, což poskytnete sloučeninu **C**. Syntéza je dokončena zahřátím látky **C**, což spustí enovou a retro-enovou reakci. Posledním krokem je brutální oxidace oxidem chromovým v přítomnosti kyseliny sírové, která poskytnete chirální kyselinu octovou v mizerném výtěžku, ale slušném enantiomerním přebytku (93% ee).





Syntéza této neobvyklé látky je zahájena adicí ethynyllithia, které je dobrý nukleofil, na karbonylovou skupinu výchozí látky za vzniku příslušného alkoholu jako směsi enantiomerů. Ta chirální resolucí s kyselinou (*R*)-2-((1,3-dioxoisoinolin-2-yl)methyl)-4-methylpentanovou poskytne alkohol **A**. Ten je poté za bazických podmínek naalkylován deuterovaným methoxymethyl chloridem za vzniku derivátu **B**. Butyllithium odtrhne nejkyselejší proton derivátu **B**, tím je terminální alkynylový proton ( $\text{p}K_a$  přibližně 25), za vzniku příslušného organokovu, který po rozložení supertěžkou vodou poskytne příslušný tritiovaný derivát **C**. Poté v klíčovém kroku syntézy dojde k efektní a efektivní enové-retroenové kaskádě. Posledním krokem je Khun-Rothova oxidace, která zoxiduje všechny atomy uhlíku v molekule kromě methylových na oxid uhličitý a poskytne tak chirální kyselinu octovou.



## Úloha č. 7.3 (SCh)

Těžko by se hledala sloučenina, která by nepodlehla tepelné zkáze nebo alespoň chemickým změnám v důsledku zvyšování teploty. Na této skutečnosti je dokonce založená analytická metoda – termogravimetrie, která se používá ke stanovení přesného stechiometrického složení minerálů a ke zjištění jejich obsahu v rudách, její novější modifikace pak třeba i při zkoumání degradace polymerů. Hezkým modelovým příkladem je termogravimetrická analýza látky, pro niž bylo stanoveno prvkové složení 27,43 % Ca, 16,44 % C, 1,38 % H a 54,75 % O.

Při zahřívání přesně zjištěného množství této zcela čisté chemikálie byly zjištěny následující změny:

$T = 500 \text{ K}$ : pokles hmotnosti na 87,69 % hmotnosti původní návnásky

$T = 775 \text{ K}$ : pokles hmotnosti na 68,51 % hmotnosti původní návnásky

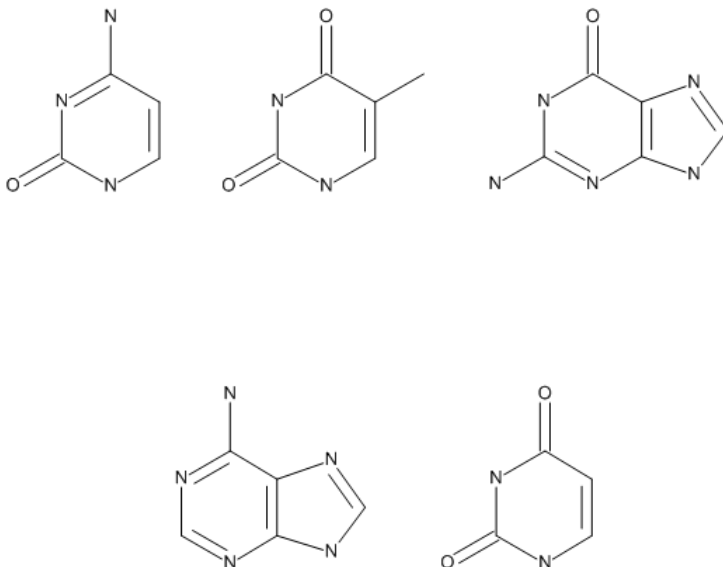
$T = 1140 \text{ K}$ : pokles hmotnosti na 38,39 % hmotnosti původní návnásky

Vaším úkolem je určit, které látky unikly při každém z hmotnostních úbytků.

Z elementární analýzy za použití relativních atomových hmotností (40,08 pro Ca, 12,0 pro C, 1,01 pro H a 16,00 pro O) snadno odvodíme, že analyzovaný materiál má sumární vzorec  $\text{CaC}_2\text{H}_2\text{O}_5$ . Nemáme údaje o jeho hmotnosti, avšak při následných přepočtech by po jejich vykrácení figurovala pouze molární hmotnost, která je rovna 146,09 g/mol. Můžeme tedy pro jednoduchost uvažovat, že jsme nechali rozkládat právě jeden mol této látky. Při prvním rozkladu došlo k úbytku 12,31% hmotnosti, což odpovídá poklesu molární hmotnosti o 18. Protože víme, jaké prvky se ve vzorku nacházejí, není těžké dovodit, že první pokles odpovídá úniku jedné molekuly vody. Zůstává tedy látka o sumárním vzorci  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , což lze jednoznačně identifikovat jako šfavelan vápenatý, jehož monohydrát jsme právě důkladně „usušili“. Druhý rozklad už signalizuje úbytek 31,49% hmotnosti, což odpovídá poklesu  $M$  o 46 oproti původní hodnotě, a tedy o 28 od posledního skoku. Toho lze docílit jediným způsobem, a to uvolněním molekuly CO, takže v kelímku se už žhaví obyčejný  $\text{CaCO}_3$ , uhličitán vápenatý. Proto lze docela snadno uhodnout, že poslední rozklad má za následek únik oxidu uhličitého, takže v kelímku zůstane pouze oxid vápenatý. Postupně tedy unikly voda (vodní pára), oxid uhelnatý a oxid uhličitý.

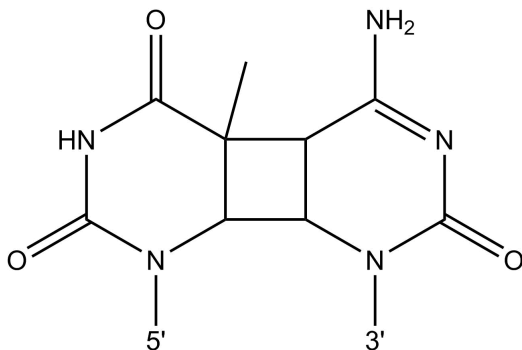
## Úloha č. 7.4 (PM, AT)

Z ultrafialového záření o vlnových délkách kolem 300 nm dopadajícího na Zemi je velká část pohlcena stratosférickým ozonem. Významná část ovšem projde a dopadá na povrch, kde způsobuje poškození dědičné informace v organismech (mutagenese). Hlavní příčinou je přímá absorpce krátkovlnného záření biomolekulami, která vede ke vzniku volných radikálů a dalších reaktivních částic. Jedním z možných způsobů poškození je tvorba aduktů nukleových bází na vlákne DNA, které se projevuje chybami při expresi genů. Podívejme se na případ, kdy vlákno obsahuje po sobě jdoucí pyrimidinové báze T a C: UV záření vyvolá dimerizaci probíhající jako [2+2] cykloadice. Zakreslete vzorec výsledného produktu.



Báze zleva doprava: nahoře C, T, G, dole A, U.

Tohoto typu adice se účastní dvojné vazby pyrimidinových bází za vzniku cyklobutadienového uspořádání. Výsledný adukt vypadá takto:



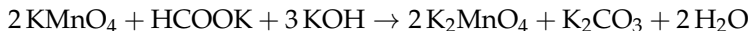
5' a 3' označují ribosa-fosfátovou páteř nukleové kyseliny (v příslušném směru). Dimery, které nejsou některým z mechanismů oprav DNA vráceny do původního stavu nebo vystřiženy, způsobí narušení činnosti DNA-polymeras a zastavení replikace. Významně tak přispívají ke vzniku melanomů.<sup>4</sup>

### Úloha č. 7.5 (SCh)

Manganometrie je mezi analytickými metodami tak trochu evergreenem. V současnosti jsou používány metody mnohem přesnější, titrace intenzivně barvicím fialovým roztokem si ale vyzkoušel snad každý student chemie nejpozději v laboratořích na vysoké škole. My se dnes ale nebudeme zabývat běžnými reakcemi v kyselém prostředí, kdy se manganistan redukuje na manganaté kationty, a představíme si některá méně známá manganometrická stanovení a jejich aspekty. Kupříkladu lze manganometricky stanovit kyselinu mravenčí či její soli – formiáty, a to v bazickém prostředí (1). Oxidovaný produkt této reakce zůstává za velmi bazických podmínek v roztoku jako uhličitanový anion, manganistanový anion podléhá pouze jednoelektronové redukci. Vzniklý anion mangananový však nemusí v roztoku zůstat – dochází k jeho pozvolnému rozkladu (2), kdy se roztok začíná zvolna hnědě zakalovat a zároveň zbarvovat. Vyčíslenými rovnicemi popište průběh stanovení (1) a děje (2).

V textu k úloze je rozeseto velké množství nápověd, které by měly řešitele poměrně rychle dovést ke správnému sestavení rovnic. Pro první děj známe většinu reaktantů, některé produkty a prostředí, ve kterém probíhá, a není tak těžké sestavit rovnici

<sup>4</sup>Photochem Photobiol Sci. 2013 Aug; 12(8): 1409–1415.  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3731422/>



Druhý děj je také bystřejším mladým chemikům známý – manganany totiž nejsou v roztocích příliš stálé a dochází k jejich postupné disproporcionaci na burel a manganistan.



Uznáván je i správný iontový zápis obou rovnic

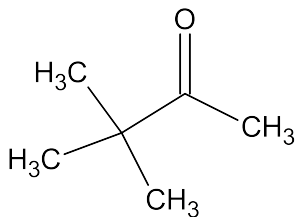
## Úloha č. 7.6 (AZ)

Svět chemiků je plný mnoha různých zkratk a symbolů, jimiž se brání přesile složitých systematických názvů. Mnohdy už se objevují zkratky, které nelze rozeznat od skutečných anglických slov – ostatně o tom jste se přesvědčili v jedné z předchozích úloh. Teď ale následuje jedna úloha opět o nukleární magnetické resonanci, která se běžně zkracuje jako NMR.

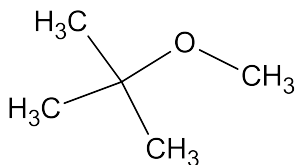
Představme si nějakou slušně vychovanou molekulu, třeba bromaceton. Ten kromě toho, že se po něm brečí, má v  $^1\text{H}$  NMR spektru dva signály: 3,86 (singlet, 2H), 2,30 (singlet, 3H). Toto plně odpovídá teorii, jelikož atomy, které jsou chemicky ekvivalentní, produkují pouze jeden signál. Na základě velikosti signálu se dá pak odvodit počet vodíků příslušejících k tomuto signálu. První signál příslušející k  $\text{CH}_2\text{Br}$  skupině má skutečně oproti signálu  $\text{CH}_3$  skupiny dvoutřetinovou velikost. Látka **A** o sumárním vzorci  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  má NMR spektrum, která obsahuje následující signály: 2,13 (singlet, 3H); 1,20 (singlet, 9H). Látka **B** o sumárním vzorci  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , která je strukturně podobná látce **A**, má téměř stejné NMR spektrum: 3,30 (singlet, 3H); 1,19 (singlet, 9H). Nakreslete strukturní vzorce látek **A** a **B**.

*Nápověda: Látka A se triviálně nazývá pinakolon.*

Pinakolon (látka **A**) je, jak koncovka názvu napovídá, ketonem. Jediný způsob, jak navázat zbylé atomy na karbonylovou skupinu, aby odpovídaly spektru, je tento:



Látka **B** je ether následujícího vzorce:



### Úloha č. 8.1 (LP)

Po zesnulém profesorovi analytické chemie zbylo v digestoři sedm roztoků. Bohužel nebyly popsány, jediná další věc v digestoři byl počmáraný kus papíru, který obsahoval následující instrukce (profesor strašně hrabal, a tak se vám podařilo vyluštit jen část): „0,05M roztoky  $KSCN$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $KI$ ,  $Na_2S$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CdSO_4$ ,  $Fe(NO_3)_3$  a  $Na_2S_2O_3$  připravit“. Je tedy jasné, že nebohý profesor chystal nějaký experiment, ale před smrtí stihl připravit jen oněch 7 roztoků. Chtěli jste zjistit, co každý roztok obsahuje, a proto jste provedli vzájemné reakce vzorků roztoků. Vaše výsledky jsou shrnuty v následující tabulce. Určete jednotlivé roztoky 1-7, víte-li, že obsahují vždy jedinou rozpuštěnou sloučeninu.

	1	2	3	4	5	6	7
1	X	nažl. r.	bílá sr.	bílá sr.	bílá sr. rozp v NH <sub>3</sub>	černá sr.	bílá sr.
2	nažl. r.	X	nažl. r.	črv. r.	nažl. r.	černá sr.	nažl. r.
3	bílá sr.	nažl. r.	X	bb. r.	bb. r.	bb. r.	bílá sr.
4	bílá sr.	črv. r.	bb. r.	X	bb. r.	bb. r.	bb. r.
5	bílá sr. rozp v NH <sub>3</sub>	nažl. r.	bb. r.	bb. r.	X	bb. r., plyn	bb. r.
6	černá sr.	černá sr.	bb. r.	bb. r.	bb. r., plyn	X	žl. s.
7	bílá sr.	nažl. r.	bílá sr.	bb. r.	bb. r.	žl. s.	X

První věc, které si můžete povšimnout, je, že roztok 2 je velmi často popsán jako nažloutlý, je tedy rozumné předpokládat, že jde o barvu samotného roztoku. Z uvedených sloučenin má v roztoku nažloutlou barvu pouze jediná z nich - Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, tuto naši domněnku jen potvrzuje to, že s roztokem 4 poskytuje typické červené zbarvení, které z uvedených látek dává pouze kombinace Fe<sup>3+</sup> a SCN<sup>-</sup> (vzniká komplex [Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>). Určili jsme tedy první dva roztoky: **roztok 2 obsahuje Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a roztok 4 KSCN.**

Dále si také můžeme všimnout, že roztok 2 reaguje s roztokem 6 za vzniku černé sraženiny, v úvahu tedy připadá, že roztok 6 obsahuje  $\text{Na}_2\text{S}$  nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Roztok 6 také reaguje s roztokem 1 za vzniku černé sraženiny. Jelikož roztoky 1 a 4 spolu tvoří bílou sraženinu, můžeme uvažovat, že v roztoku 1 je rozpuštěna stříbrná nebo olovnatá sůl. Aby reakcí tohoto roztoku s roztokem 6 vznikla černá sraženina, musí **roztok 6 obsahovat  $\text{Na}_2\text{S}$** , protože uhličitán nedává černou sraženinu ani se stříbrnými, ani s olovnatými kationty.

S reakcí mezi roztoky 6 a 7 už jste se letos v Chemiklání potkali, jde o typickou důkazovou reakci kadmnatých iontů za vzniku kadmiové žluti (viz 3.4), **roztok 7 tedy obsahuje  $\text{CdSO}_4$** .

Při reakci roztoku sulfidu sodného (roztok 6) s roztokem 5 dochází k uvolnění plynu, roztok 5 tedy obsahuje kyselinu. Zároveň víme, že roztok 3 reaguje s roztokem 1 (který obsahuje stříbrnou nebo olovnatou sůl) za vzniku bílé sraženiny, v úvahu tedy přichází přítomnost chloridových, síranových nebo thiosíranových aniontů v roztoku 3. Zároveň ale víme, že s kyselým roztokem 5 roztok 3 nereaguje, což vylučuje přítomnost thiosíranu, a sám roztok 3 také není kyselý, protože při reakci s roztokem 6 nedochází k uvolnění sulfanu. Z těchto poznatků je jasné, že **roztok 3 obsahuje  $\text{BaCl}_2$** . Pouhým pohledem na reakci mezi roztoky 3 a 5 vidíme, že nedochází ke vzniku sraženiny síranu barnatého, **roztok 5 tedy musí obsahovat  $\text{HCl}$** . Sraženina vzniklá reakcí roztoků 1 a 5 je rozpustná v amoniaku, z tohoto důvodu musí **roztok 1 obsahovat  $\text{AgNO}_3$** .

## Úloha č. 8.2 (LP)

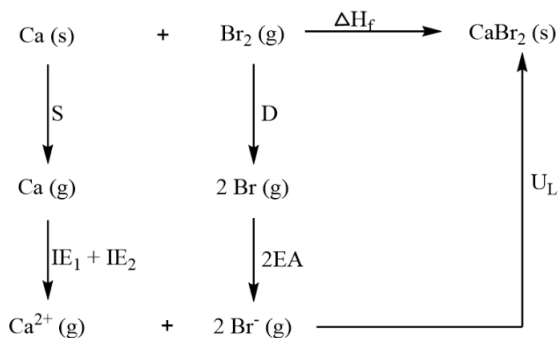
S využitím Bornova-Haberova cyklu a Kapustinského rovnice, která přibližně umožňuje vypočítat teplo uvolněné při vzniku krystalu iontové látky z iontů, vypočítejte teplo (entalpii) vzniku jednoho molu  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$  z plynného xenonu a pevného fluoridu platinového. Poloměr  $\text{Xe}^+$   $r^+ = 190$  pm, poloměr  $\text{PtF}_6^-$   $r^- = 200$  pm, ionizační energie xenonu  $IE = 1170$  kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ , elektronová afinita  $\text{PtF}_6$   $EA = 786$  kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ .  $\text{PtF}_6$  je ochotně sublimující pevná látka, a proto můžeme teplo potřebné na její sublimaci zanedbat. Kapustinského rovnice:

$$U_L = K \cdot \frac{\nu \cdot |z^+| \cdot |z^-|}{r^+ + r^-} \cdot \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-}\right)$$

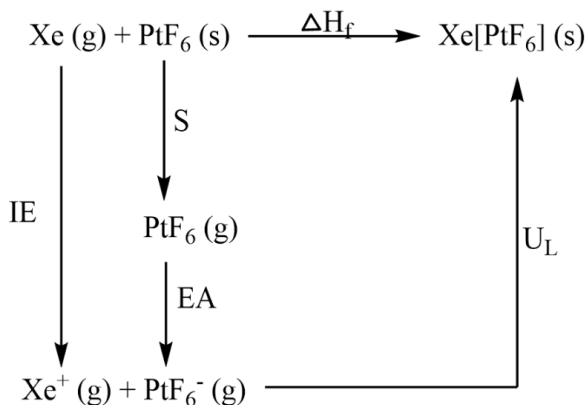
kde  $K = 1,205 \cdot 10^{-4}$  J  $\cdot$  m  $\cdot$  mol $^{-1}$ ,  $\nu$  je počet iontů v empirickém vzorci,  $d = 3,45 \cdot 10^{-11}$  m.

Napověda: Bornův-Haberův cyklus pro  $\text{CaBr}_2$ :





Nejprve je nutné si sestavit Bornův-Haberův cyklus. Jelikož je xenon jednoatomový plyn, tak ho není na rozdíl od vápníku nutno atomizovat, jinak se cykly bromidu vápenatého a naší sloučeniny v principu neliší.



Z Hessova zákona víme, že entalpická bilance uzavřeného cyklu je nulová, tedy:  $-\Delta H_f + \text{IE} + \text{S} + \text{EA} + U_L = 0$  (cyklus procházíme v jednom směru – zde proti směru hodinových ručiček – a pokud jdeme proti reakční šipce, má příslušný energetický příspěvek záporné znaménko). O sublimačním teplu ze zadání víme, že je zanedbatelné a položíme tedy  $S = 0$ . Dále je potřeba z Kapustinského rovnice dosazením spočítat  $U_L$ :

$$U_L = 1,2025 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2 \cdot 1 \cdot 1}{(190 + 200) \cdot 10^{-12}} \cdot \left( 1 - \frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{(190 + 200) \cdot 10^{-12}} \right)$$

$$U_L = 562,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

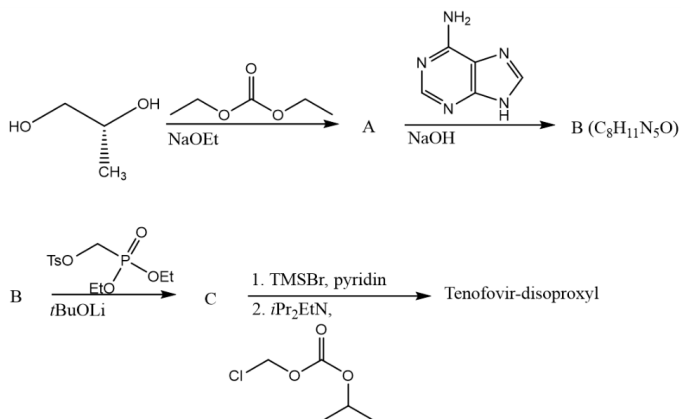
Posledním úskalím před dosazením do rovnice získané z Hessova zákona je znaménková konvence. Je třeba si uvědomit, že vznikem krystalu z iontů se energie vždy uvolní, a UL je tedy třeba dosazovat se záporným znaménkem. Podobně je tomu u elektronové afinity, která je definovaná jako energie uvolněná při přijetí elektronu a opět ji tedy musíme dosazovat se záporným znaménkem. Když jsme vyřešili těchto pár drobných nepříjemností, nic nám už nebrání v dosazení a vypočtení uvolněného reakčního tepla:

$$-\Delta H_f + 1170000 + 0 - 786000 - 562115 = 0$$

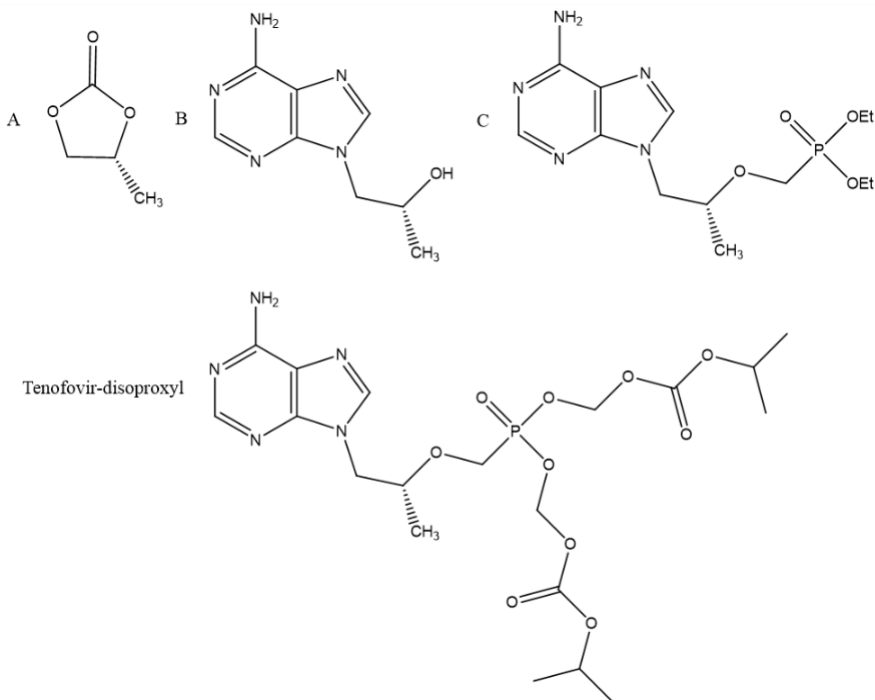
$$\Delta H_f = -178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Úloha č. 8.3 (LP)

V létě roku 2017 uplynulo 5 let od smrti jednoho z nejvýznamnějších česko-slovenských vědců 20. století, Antonína Holého. Pojdme si ho nyní připomenout a podívat se na zub syntéze (byť nepůvodní, upravené pro průmyslové použití) jednoho z jeho nejznámějších anti-virotik, Tenofoviru-disoproxil ( $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{P}$ ), které se používá na léčbu infekce virem HIV a hepatitidy typu B. Doplňte vzorce sloučenin **A**, **B**, **C** i léčiva samotného, pokud víte, že při vzniku produktu **B** dochází k ataku pyrrolového (N-9) dusíku na méně substituovaný atom uhlíku cyklického karbonátu **A**, a že TMSBr je činidlo pro hydrolyzu esterů fosfonových kyselin na volné fosfonové kyseliny. Schéma syntézy je přiloženo níže:



První krok syntézy není nic jiného než prachobyčejná bazicky katalyzovaná transesterifikace, kterou můžete znát například z produkce bionafty. Postupně dojde k ataku obou hydroxylů výchozího alkoholu na  $sp^2$  hybridizovaném atomu uhlíku diethylkarbonátu za vzniku cyklického esteru kyseliny uhličitě (karbonátu) **A**. V dalším kroku hydroxid rovnovážně deprotonuje N-9 dusík adeninu, který je v celé molekule nejkyselější.  $pK_a$  této N-H vazby je přibližně 17, hydroxid sodný má  $pK_a$  15,7, což znamená, že přibližně desetina molekul adeninu bude deprotonovaná. Tato rovnováha je však neustále posouvána směrem k produktům tím, že deprotonovaný adenin atakuje méně substituovaný atom uhlíku karbonátu **A** a dochází ke vzniku sloučeniny **B** za současného vyšumění oxidu uhličitého. V následujícím kroku dojde k deprotonaci hydroxylové skupiny a nukleofilní substituci tosylátu, který je výborná odstupující skupina a vznikne fosfonát **C**. Při reakci s trimethylsilyl bromidem dojde k nasilylování obou  $sp^3$  hybridizovaných kyslíků fosfoesterové skupiny a následnému ataku bromidového aniontu na C1 uhlících ethylových skupin, který po work-upu poskytne volnou fosfonovou kyselinu. Ta poté v přítomnosti Hüinigovy báze reaguje v nukleofilní substituční reakci s chloromethyl isopropyl karbonátem, kdy se chlorid chová jako odstupující skupina a vzniká Tenofovir – disoproxylyl.



Tenofovir – disoproxyl je proléčivem samotného tenofoviru (volné fosfonové kyseliny), který je za fyziologického pH nabitý a špatně by tak prostupoval buňčnými membránami. To je vyřešeno „zamaskováním“ fosfonové kyseliny jako methyl isopropyl karbonátu, který je uvnitř buňky snadno hydrolyzován a poskytuje tak aktivní formu léčiva. Ta je v buňce okamžitě fosforylována na tenofovir difosfát, který vstupuje do replikace, pro jejíž katalýzu retroviry používají enzym reverzní transkriptázu. Jelikož tenofovir na rozdíl od normálního nukleotidu postrádá 3' hydroxylovou skupinu nemůže po jeho zařazení do rostoucího řetězce DNA dojít ke vzniku další fosfodiesterové vazby a enlongace DNA je tak předčasně terminována. Toto léčivo tedy spadá do kategorie léčiv označovaných jako NtRTIs – Nukleotidové analogy fungující jako inhibitory reverzní transkriptázy

## Úloha č. 8.4 (MB)

Oxidace iontů  $\text{Ag}^+$  pomocí silných oxidačních činidel v prostředí správných ligandů může vést k tvorbě komplexů stříbra s vyšším oxidačním stavem. Pro syntézu a analýzu komplexu **Z** byly provedeny následující procedury: Vodný roztok obsahující 0,500 g  $\text{AgNO}_3$  a 2 ml pyridinu ( $\rho = 0,982 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) byl přidán do míchaného ledově vychlazeného roztoku obsahujícího 5,000 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Reakční směs po čase zežloutla, poté z roztoku vypadla oranžová sraženina **Z** o hmotnosti 1,719 g. Elementární analýza látky **Z** poskytla hmotnostní procenta C, H, N: 38,96 %, 3,28 %, 9,09 %.

0,6164 g látky **Z** bylo přidáno do vodného roztoku čpavku. Suspenze byla přivedena k varu a byla vařena do úplného vymizení sraženiny. Roztok byl okyselen přebytkem vodného roztoku  $\text{HCl}$  a vytvořená sraženina byla zfiltrována, vysušena a zvážena. Váha sraženiny byla 0,1433 g. Do filtrátu byl přidán nadbytek  $\text{BaCl}_2$  za vzniku 0,4668 g bílé sraženiny. Měřením magnetického momentu látky **Z** byl zjištěn magnetický moment odpovídající jednomu nepárovému elektronu v centrálním atomu. Napište racionální vzorec (např.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]_4\text{SO}_4$ ) komplexní sloučeniny **Z**, pokud víte, že obsahuje pouze jeden typ stříbra a jeden typ ligandu.

Je vhodné nejprve určit empirický vzorec sloučeniny **Z**. Hmotnostní procenta uhlíku, vodíku a dusíku máme zadána, potřebujeme k tomu přidat údaje pro další prvky. Zaměříme se tedy na pokus s 0,6164 g látky **Z**. V prvním případě se vyloučil chlorid stříbrný, z jeho množství můžeme zjistit látkové množství stříbra v odebrané části sraženiny. Obdobně budeme postupovat v případě druhé sraženiny, kdy se jedná o  $\text{BaSO}_4$ .

$$n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{0,1433}{143,1} = 0,001 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{0,4668}{233,4} = 0,002 \text{ mol}$$

Ze znalosti hmotnosti odebrané ze sraženiny, látkových množství a molárních hmotností stříbra a síranového aniontu můžeme určit hmotnostní zlomky těchto species v látce **Z**.

$$w_{\text{Ag}} = \frac{n_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{Ag}}}{m_{\text{Z}}} = \frac{0,001 \cdot 107,87}{0,6164} = 0,175$$

$$w_{\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{SO}_4}}{m_{\text{Z}}} = \frac{0,002 \cdot 96,06}{0,6164} = 0,3117$$

Nyní můžeme určit poměr stříbra, síranových aniontů, uhlíku, vodíku a dusíku v molekule **Z**, což nám poskytne empirický vzorec látky **Z**

$$\text{Ag} : \text{SO}_4 : \text{C} : \text{H} : \text{N} = \frac{0,175}{107,87} : \frac{0,3117}{96,06} : \frac{38,96}{12,01} : \frac{3,28}{1,01} : \frac{9,09}{14,01} = 1 : 2 : 20 : 20 : 4$$

Empirický vzorec molekuly **Z** tedy je:  $\text{Ag}(\text{SO}_4)_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$ .

Nyní musíme zapojit chemickou intuici. Ze zadání víme, že centrální atom stříbra má jeden nepárový elektron a jelikož celá úloha pojednává o oxidaci stříbra, tak bude stříbro v oxidačním stavu +II. Z empirického vzorce dále vidíme, že látka **Z** obsahuje 2 ekvivalenty síranových aniontů. Jelikož se ale látka připravovala z peroxodisíranu, tak aniontem v molekule bude skupina peroxodisíranová:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Nyní zbývá dořešit, čemu odpovídá skupina atomů  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$ . Víme, že při přípravě se přidával do reakce pyridin. Sumární vzorec pyridinu je  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , veškeré uhlíky, vodíky a dusíky tak odpovídají čtyřem pyridinům komplexovaným na centrální atom stříbra.

Výsledný racionální vzorec molekuly tedy je:  $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$

## Úloha č. 8.5 (MB)

Chceme-li simulovat chování ideálního plynu, můžeme s přijatelnou mírou zjednodušení použít Lennard-Jonesův potenciál. Při tomto přiblížení je závislost potenciální energie dvou částic na jejich vzdálenosti dána vztahem:

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

kde  $\epsilon$  a  $\sigma$  jsou pro nás parametry modelu. Vypočítejte vzdálenost, ve které je potenciální energie dvojice atomů kryptonu minimální.

$$\sigma = 3,63 \text{ \AA}$$

$$\epsilon/k_B = 163,1 \text{ K}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Hledáme minimum zadaného potenciálu jako funkce mezijaderné vzdálenosti. Minimum funkce nalezneme položením 1. derivace rovné nule.

$$\frac{dV_{LJ}}{dr} = 4\epsilon \left( -12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right) = 0$$

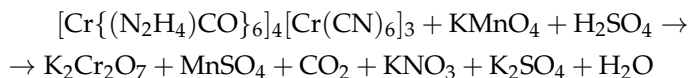
$$12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} = 6 \frac{\sigma^6}{r^7}$$

$$2 \frac{\sigma^6}{r^6} = 1$$

$$r = \sigma \cdot \sqrt[6]{2} = 4,07 \text{ \AA}$$

## Úloha č. 8.6 (MD)

Vyčíslovanie chemických rovníc patrí k základným vedomostiam a schopnostiam každého dobrého chemika. Niektoré rovnice sú jednoduché a idú riešiť tzv. „pozriem, vidím, viem.“ Nad inými treba trochu viac porozmýšľať. Spočítajte podiel súčinu všetkých najmenších možných stechiometrických koeficientov následujúcej reakcie a Avogadrovo čísla.  $N_A = 6,022140857 \cdot 10^{23}$



*Nápoveda: Oxidačné číslo dusíku v hydrazíne je -II, CO skupina je neutrálny ligand.*

Oxidaci podléhají následující atomy:

4  $\text{Cr}^{3+}$  (z komplexního kationtu, 12 elektronů)

3 Cr<sup>2+</sup> (z komplexního aniontu, 12 elektronů)

48 N<sup>-II</sup> (z hydrazinu, 336 elektronů)

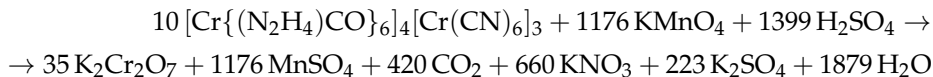
24 C<sup>+II</sup> (z ligandu CO, 48, elektronů)

18 C<sup>+II</sup> (z ligandu CN, 36 elektronů)

18 N<sup>-III</sup> (z ligandu CN, 144 elektronů)

Celkem na oxidaci potřebujeme 588 elektronů. Protože ale vzniká dichroman a ve výchozí molekule je lichý počet atomů chromu, musíme počítat s dvojnásobkem elektronů, abychom nedostali u dichromanu neceločíselný koeficient, tedy 1176 elektronů.

Oxidačním činidlem bude manganistan draselný, který podléhá pětielektronové redukci na manganatou sůl. Celou rovnici jsme násobili kvůli vzniku dichromanu dvěma, dvě molekuly KMnO<sub>4</sub> tedy poskytnou 10 elektronů. Po dopočítání koeficientů u ostatních složek vyjde rovnice:



Podíl součinu všech koeficientů a Avogardova čísla je 0,1306 (7,656, pokud dělíme obráceně).

## Úlohy vytvořili, sepsali a recenzovali:

Martin Balouch (MB)  
 Alena Budinská (AB)  
 Jaroslav Cerman (JC)  
 Matúš Drexler (MD)  
 Jan Hrabovský (JHra)  
 Jan Hrubeš (JHru)  
 Stanislav Chvíla (SCh)  
 Juraj Malinčík (JM)  
 Pavlína Muchová (PM)  
 Soňa Ondrušová (SO)  
 Ladislav Prener (LP)  
 Adam Tywoniak (AT)  
 Alexandr Zaykov (AZ)

Jan Bartáček  
 Jan Bartoň  
 Karel Berka  
 Anna Freislebenová  
 Lukáš Marek  
 Vladimír Němec  
 Adam Přáda  
 Jakub Režňák

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

## Poděkování

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

