



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 13 (2014/2015)

Série 2



Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem sebe a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše

DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečnostvům s chemií spojených jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 13 let proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V aktuálním seriálu o analytických separačních metodách tak třeba můžete nahlédnout pod pokličku moderní chemie. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců.

Mimo to, úspěšní řešitelé získávají i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PŘF UK a Univerzity Palackého v Olomouci¹, a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PŘF UK nebo VŠCHT.

¹ KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

Jak řešit KSICHT?

<http://ksicht.natur.cuni.cz/>

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.² Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Celkové pořadí je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

Errata

V rébusu úlohy Tkalcovská v 1. sérii lze v pátém sloupci najít slovo alanin, které však není součástí řešení.

Den otevřených dveří na PřF UK

Ve čtvrtek 22. ledna 2015 se na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze uskuteční Den otevřených dveří. Dozvíte se informace o studiu na fakultě, budete si moci prohlédnout laboratoře a dozvědět se aktuální novinky ve výzkumu. Srdečně vás zveme! Více informací naleznete na webových stránkách PřF UK.³

² Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

³ <https://www.natur.cuni.cz/fakulta/uchazeci/dny-otevrenych-dveri>

**Termín pro odeslání řešení 2. série:
5. 1. 2015**

Elektronicky (PDF)	Papírově
http://ksicht.natur.cuni.cz/ odeslani-reseni	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

KSICHTÍ desatero řešení úloh

Vzhledem k tomu, že se opakovaně někteří řešitelé dopouští neodpustitelných či méně závažných prohřešků, kvůli kterým zbytečně přicházejí o body, vytvořili jsme pro Vás seznam zásad, kterých je dobré se držet.

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět **Güghlu** ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.
4. Nezkopíruješ **W^kp_ed_i** českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Cti organizátory své.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.⁴
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTÍ jméno důsledně šířiti budeš.

⁴ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,9999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Milé Ksichtáčky, milí Ksichtáci!

Nastal čas dlouhých zimních večerů jako stvořených k luštění záhad všeho druhu. Nejinak tomu bude i s naší novou sérií. Čekají na vás totiž úlohy plné tajných šifer, důmyslných doplňovaček a prchavých zadání, která se náhle zjeví, aby po krátké době zmizela opět v nenávratnu. Kromě toho se jako vždy můžete těšit i na velkou porci záludností ze všech koutů chemie. Co přesně jsme si tentokrát pro vás připravili?

V první úloze začneme rovnou ve vánočním duchu. Spolu s námi budete moci odpočítávat zbývající dny do Štědrého dne a těšit se, co že se letos objeví pod stromečkem. V pauzách při čekání na další z otázek můžete své mozkové závity potrápit válečnou šifrou. Její rozlousknutí je ale teprve začátek mnohem delšího příběhu. Z jeho bahnitých zákopů nás do druhé půlky série přenese třepot motýlích křídel. Pomůžete-li nám zjistit jejich původ, sladká odměna vás nemine.

Vánoce však nejsou jen časem přemýšlení. Jsou to také svátky starých legend a pohádek. Jedna z nejhezčích na vás proto čeká v úloze čtvrté. Je jen na vás, zda díky svým chemickým znalostem pomůžete našemu válečnému invalidovi v nalezení své identity. Na závěr se s vámi rozloučíme symbolicky starým příběhem o zvědavosti a všemožných důsledcích, které z ní vzešly.


Přeji vám za všechny autory KSICHTu šťastné prožití vánočních svátků a budeme se těšit a opětovně shledání i v příštím roce.

Jan Havlík

Zadání úloh 2. série 13. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Adventní kalendář****(6 bodů)**

Autoři: Barbora Szmolková, Martin Balouch, Tomáš Trnka a kolektiv autorů

Taky jste dopředu vyjídali adventní kalendář, když jste byli malí? My to děláme dodnes... Ale tenhle rok máte smůlu. Letos to prostě nepůjde. V našem kalendáři sladkou čokoládu nenajdete, ale uspokojení 24. 12. bude o to větší.

hydrogen 1 1.0079							helium 2 4.0026
lithium 3 6.941	beryllium 4 9.0122	boron 5 10.811	carbon 6 12.011	nitrogen 7 14.007	oxygen 8 15.999	fluorine 9 18.998	neon 10 20.180
sodium 11 22.990	magnesium 12 24.305	aluminium 13 26.982	silicon 14 28.086	phosphorus 15 30.974	sulfur 16 32.065	chlorine 17 35.453	argon 18 39.948
potassium 19 39.098	calcium 20 40.078	scandium 21 44.956	titanium 22 47.867	vanadium 23 50.942	Vánoce 24 		

Počínaje 1. 12. 2014 se vám každých 24 hodin otevře na našich stránkách (<http://ksicht.natur.cuni.cz/ulohy/adventni-kalendar>) jedna otázka. Přístupná bude po 48 hodin a poté bude ztracena v nenávratnu. Ke každé otázce bude uvedeno několik odpovědí, z nichž právě jedna je správná. Otázek bude tolik, jako je okének v klasickém adventním kalendáři, tudíž poslední se vám zobrazí právě na Štědrý den. Pečlivě si zapisujte odpovědi na otázky a úlohu odevzdejte standardním postupem. Pod každou otázkou bude uveden její autor, případně dotazy adresujte přímo jemu (jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz).

Veselé Vánoce a šťastný nový rok přeji autoři KSICHTu.

Úloha č. 2: Tajemství skryté v tabulkách (9 bodů)

Autoři: Lukáš Němec, Aneta Lokajová, Petra Hrozková a Tereza Sadilová

There are two types of encryption: one that will prevent your sister from reading your diary and one that will prevent your government.

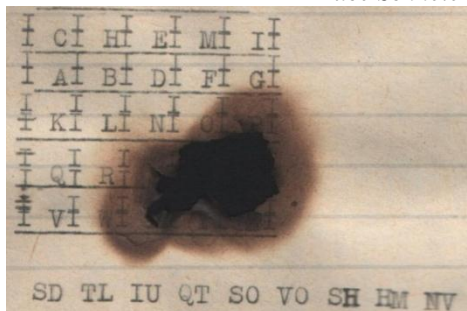
Existují dva typy šifrování, jedno, které zabrání vaší sestře číst si váš deníček, a druhé, které v tomtéž zabrání vaší vládě.

Bruce Schneier

Představte si, že funguje teorie minulých životů společně s přenášením v čase a vy se ocitnete v roce 1916 poblíž francouzské řeky Sommy. Znamená to, že kolem vás zuří první světová válka celou svou silou.

Zmateně pobíháte mezi krátery, které zde zanechala dělostřelecká palba, a snažíte se najít prázdný zákop na britské straně fronty. Po chvíli se vám to podaří a zmizíte ve vykopané prohlubni. První pohled vás poněkud znejistí, v bahně na dně zákopu se nachází několik mrtvých těl a v zákoutích úkrytu se vznáší zbytky žlutozelené mlhy. Je to chlor, který byl pravděpodobně důvodem vyprázdnění zákopu.

Jelikož začíná foukat vítr a plyn se začíná podezřele hýbat, nasadíte si plynovou masku, aby žlutozelená barva nebyla to poslední, co na tomto světě uvidíte. Začnete zkoumat, co v zákopu po původních obyvatelích zůstalo. Zásobu potravin raději obejdete obloukem, hlad naštěstí nemáte a potraviny vypadají, že už mají vlastní identitu. Dále míjíte několik granátů, ty vás taktéž nezajímají – radši se od nich držet dál. Poslední, co nalézáte, je aktovka s dokumenty. Obsahuje několik map, osobní dopisy původního majitele a něco, co zaujme plně vaši pozornost. Zbytky tabulky společně s textem (obrázek 1), který na první pohled vůbec nedává smysl...



Obrázek 1: Šifra

1. Napište název šifry, která byla použita.
2. Napište úplnou verzi tabulky a rozluštěný text. Vezměte v úvahu, že je použita původní anglická verze šifry a anglická abeceda.

Dešifrovaný text Vám umožní přístup k další části této úlohy. Použijete jej jako heslo pro přístup k dokumentu, ve kterém pokračuje zadání úloh. Dokument se nachází na webových stránkách KSICHTu.⁵ Heslo zadejte velkými písmeny. Přihlašovací jméno je ksicht.

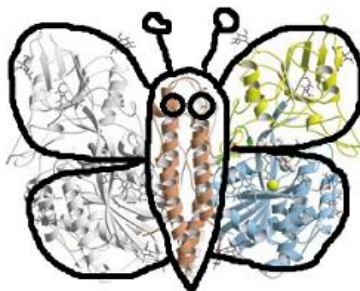
⁵ <http://ksicht.natur.cuni.cz/media/ulohy/tajemstvi-skryte-v-tabulkach/uloha-sifra.pdf>

Úloha č. 3: Babočka biochemičková

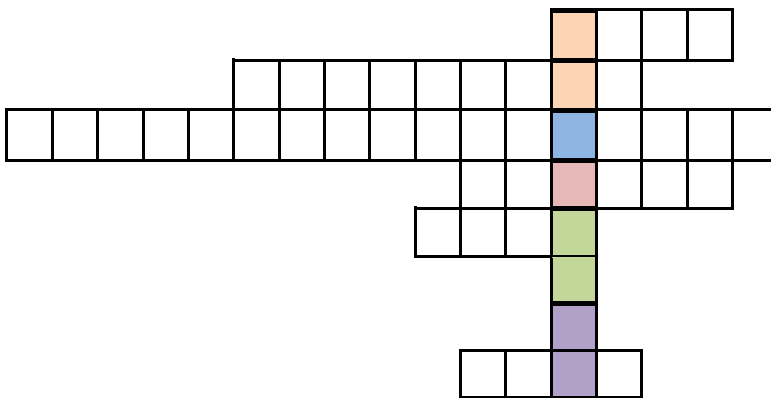
(6 bodů)

Autorky: Iva Hrubá a Lenka Šimonová

Bylo, nebylo, dvě obyvatelky Budče zjistily, že fyzikální chemie není nejzábavnějším odvětvím chemie, jak si celý život myslely. Jednoho slunečného dne na louce blízko rybníka Hluboše objevily kouzlo biochemie a rozhodly se adoptovat si speciální druh motýla, který posedával na jediné konvalince široko daleko...



Vaším úkolem v této úloze bude přijít na kloub makromolekulárnímu původu naší babočky. Ten zjistíte po rozluštění křížovky. Do řádků zapisujete odpovědi bez interpunkčních znamének a pomlček. To se týká jak názvů sloučenin, tak desetinných čísel.



1. část: Křížovka

1. řádek: Evropský kód nahořklého umělého sladidla, přibližně 200× sladšího než sacharóza
2. řádek: laboratorní metoda, při které se kapalná a pevná fáze rozdělí opatrným odlitím kapaliny
3. řádek: systematický název isoprenu
4. řádek: zaokrouhlená hodnota matematické konstanty, pro kterou používáme znak řecké abecedy ležící mezi σ a ρ
5. řádek: rok udělení Nobelovy ceny za objasnění fotoelektrického jevu
6. řádek: počet molekul vody ve vzorci bílého vitriolu
7. řádek: počet atomů kyslíku v látce, kterou lze použít jako antidotum při otravě kyanidy a zároveň je silným „afrodisiakem“
8. řádek: den a měsíc z data, ke kterému se váže: „Kdo, když ne my, kdy, když ne teď?“

2. část: Úkoly

1. Vyřešte křížovku a zapište její tajenku.
2. Z jaké konkrétní makromolekuly babočka biochemičková je? Vysvětlete, co znamenají jednotlivé části kódu.
3. Makromolekuly podobné té z tajenky se dělí do šesti tříd. Vyjmenujte je a stručně popište jejich funkci.
4. Uveďte alespoň jedno místo v těle (ne v buňce), kde můžeme naši makromolekulu najít. Jakou zde plní funkci?
5. Monomer naší makromolekuly obsahuje čtyři ionty. Jaké to jsou?
6. Napište ještě další dva názvy makromolekuly z tajenky a u jednoho z nich vysvětlete jeho původ.

Úloha č. 4: Cínový voják**(10 bodů)**

Autor: Ondřej Bárta

Bylo jednou dvacet pět cínových vojáků. Všichni byli bratři, neboť byli uliti z jedné staré lžice. (...) Voják se podobal navlas vojákovi, jenom jeden z nich byl trochu jiný: měl jedinou nohu, neboť jej lili naposled a již se na něj nedostalo dost cínu. Přesto stál právě tak pevně na jedné noze jako ostatní na dvou. A právě s ním se stalo cosi zvláštního.

(H. Ch. Andersen, Statečný cínový voják)



Jak jste již jistě poznali, v této úloze se budeme zabývat vybranými kapitolami z chemie cínu. Jako osnova našeho zkoumání nám poslouží osudy cínového vojáčka⁶, které světu převyprávěl dánský pohádkář Hans Christian Andersen.

1. Kdy byla pohádka o cínovém vojákovi poprvé vydána?
2. Cín je v jednom ukazateli rekordmanem mezi prvky. V jakém?

Když se rozednilo a děti vstaly, postavily cínového vojáčka do okna. A ať to již způsobil skřítek nebo průvan, okno se najednou otevřelo a voják spadl střemhlav z třetího poschodí.

S cínem se můžeme v běžném životě setkat v podobě dvou alotropických modifikací. První je kovový bílý cín (β -cín), druhou potom nekovový šedý cín (α -cín) s diamantovou krystalovou strukturou. Přeměnu bílého cínu na šedý lze popsat rovnicí (1).



3. Pomocí údajů v Tabulce 1 vypočtete standardní reakční entalpii ($\Delta_r H^\circ$) a standardní reakční entropii ($\Delta_r S^\circ$) pro přeměnu popsanou rovnicí (1). Následně vypočtete teplotu, při níž budou obě modifikace cínu v termodynamické rovnováze.⁷
4. a) Jak se přeměna popsaná rovnicí (1) lidově nazývá?
b) Jak se projevuje na cínových předmětech?

⁶ Při řešení úloh předpokládejte, že voják je odlit z čistého cínu, který neobsahuje žádné příměsi. Dále zanedbejte vliv jeho barevného nátěru.

⁷ Za uvedení teploty bez příslušného výpočtu nebudou uděleny žádné body.

c) Jak lze jejím účinkům předcházet?

d) V jaké modifikaci by se nacházel cínový vojáček, pokud by dlouhodobě zůstal ležet na ulici, uvážíme-li, že průměrná roční teplota v Dánsku se pohybuje okolo 8 °C?

Lodka se otočila třikrát, čtyřikrát a naplnila se vodou až po okraj, musela se potopit. Cínový vojáček stál ve vodě až po krk a loďka klesala hlouběji a hlouběji. Papír se stále více uvolňoval. Již přesahovala voda vojáčkovi přes hlavu - tu vzpomínal na malou rozkošnou tanečnici, kterou již nikdy nespatrií.

Voda cínovému vojáčkovi ublížit nemohla, protože s ní kovový cín nereaguje. Období, kdy tvořil H. Ch. Andersen, se nazývá „zlatý věk Dánska“ a do popředí vystoupili mimo umělců i dánští chemici. Právě z jejich laboratoří mohla do stoky, v níž se momentálně vojáček nachází, přitéct kdejaká substance.

5. Vymyslete a chemickou rovnicí zapište, co by se vojáčkovi přihodilo, kdyby se dostal do kontaktu
- a) se zředěnou kyselinou sírovou,
 - b) s horkou koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou,
 - c) se zředěnou kyselinou dusičnou,
 - d) s horkým vodným roztokem hydroxidu draselného.
6. Cín je, jak vidno, amfoterní prvek. Co to znamená? Jmenujte alespoň jeden další prvek, který vykazuje amfoterní charakter, a demonstруйте tuto vlastnost na vyčíslených rovnicích reakcí tohoto prvku.
7. Mezi světově významné dánské chemiky patří například: Johan Kjeldahl, Hans Christian Ørsted, William Christopher Zeise, Søren Peder Lauritz Sørensen a Sophus Mads Jørgensen. Čím tyto vědci přispěli do studnice chemického poznání? A kteří z nich mohli potkat cínového vojáčka?⁸

Nyní si dovolíme lehkou odbočku od děje příběhu. Tendence prvků tvořit sloučeniny M_nH_{2n+2} (typicky uhlovodíky nebo silany) ve 14. skupině klesá směrem dolů a u cínu jsou známy pouze SnH_4 a Sn_2H_6 , které se již za laboratorní teploty rozpadají na kovový cín a vodík. Mnohem stabilnější sloučeniny dostaneme, nahradíme-li vodíky alkylovými nebo arylovými zbytky. Tyto tzv. organostannany našly i přes svoji značnou jedovatost rozsáhlé využití v průmyslu. Vhodnou výchozí sloučeninou k přípravě výše uvedených sloučenin může být chlorid cínčitý.

⁸ Předpokládáme, že celý vojáčkův příběh se udál v témže roce, ve kterém byl vydán.

8. Co by se vojáčkovi muselo přihodit, aby byl převeden do podoby chloridu cíníčitého? Popište chemickou rovnici.
9. Jaká činidla běžně užívaná pro redukce organických sloučenin by bylo možné použít k převedení chloridu cíníčitého na SnH_4 ?
10. Pro syntézu alkylstannanů typu SnR_4 z chloridu cíníčitého lze využít jiných organokovových sloučenin. Navrhněte, jak byste připravili $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$.

Vtom se otevřely dveře, průvan sebral tanečnici a ona vlétla jako motýl rovnou do kamen k cínovému vojáčkovi. Vznítla se plápoem a zmizela. Potom se roztavil cínový vojáček v kousek cínu, a když služebná druhého dne vymetala popel, našla ho jako malé cínové srdíčko. Z tanečnice zbyla jenom hvězda, ale ta byla spálená na černý oharek.

Celý vojáčkův příběh má poněkud tragické vyústění. Romantici by jistě uvítali, kdyby tanečnice nebyla z papíru, ale spíše z nějakého kovu, aby se i ona mohla stát součástí srdíčka...

11. Jmenujte alespoň tři typy slitin, v nichž je cín významnou složkou. U každé slitiny také uveďte, jaké další kovy ji tvoří.
12. Ačkoliv jsme se dostali na konec příběhu, autorovi úlohy stále vrtají v hlavě palčivé otázky, které se váží k prvnímu odstavci. Opravdu mohlo být z jediné lžice odlito dvacet pět vojáčků? Jak velká potom tato lžice byla? Nebo byli naopak vojáčky tak malí? Pokuste se tedy o rozbor tohoto problému a své tvrzení nezapomeňte podepřít o pádné argumenty. Nejlepší a nejoriginálnější úvaha bude zveřejněna jako součást autorského řešení.

Tabulka 1: Termodynamické údaje pro alotropické modifikace cínu

	$\Delta_{\text{sluč}}H^\circ$ [kJ mol^{-1}]	S° [J K mol^{-1}]
β -cín	0	51,4
α -cín	-2,09	44,1

Úloha č. 5: Jak nejlépe zmoudřet?

(8 bodů)

Autor: Jan Hrubeš



Ale o ovoci stromu, kterýž jest u prostřed ráje, řekl Bůh: Nebudete ho jísti, aniž se ho dotknete, abyste nezemřeli. I řekl had ženě: Nikoli nezemřete smrtí!

Ale ví Bůh, že v kterýkoli den z něho jísti budete, otevrou se oči vaše; a budete jako bohové, vědouce dobré i zlé. Viduci tedy žena, že dobrý jest strom k jídlu i příjemný očima, a k nabytí rozumnosti strom žádostivý, vzala z ovoce jeho a jedla; dala také i muži svému s sebou, a on jedl.

Bible kralická, Gn 3, 1-6.

Adam s Evou se dopustili prvního hříchu, když snědli jablko ze stromu poznání. Toto jablko obsahuje sloučeninu, jejíž chemickou strukturu pro účely této úlohy není třeba znát, říkejme jí molekula poznání. V průběhu úlohy budeme potřebovat nějakou veličinu, která by charakterizovala, kolik se právě nachází v těle molekul poznání, abychom mohli posuzovat, jaký účinek budou molekuly poznání na tělo mít.

1. a) Nalezněte alespoň dvě veličiny, které jsou pro to vhodné, a popište, jak se spočítají.
b) Vysvětlete, proč není moudré použít celkové množství vstřebaných molekul jako veličinu pro určování účinku molekul poznání na organismus.

Práh účinku molekul zmoudření je pro muže 1 nmol/lb, pro ženu 0,8 nmol/lb.⁹ Eva vážila 55 kg a Adam 80 kg. Předpokládejme, že se veškeré molekuly okamžitě vstřebají stejnoměrně do všech buněk těla, což by jim mohla většina molekul léčiv jen závidět.

2. Spočítejte, jaké minimální množství jablek musí sníst Eva a jaké Adam, aby na nich byly pozorovány známky zmoudření. Koncentrace molekul poznání v jablku je 1 μmol jablko⁻¹.

Adam s Evou na následky požití jablka nezemřeli, nicméně k tomu neměli daleko. U molekul poznání, stejně jako třeba u molekul alkoholu, platí, že pokud se jimi člověk předávákuje, může kromě žádaného efektu na organismus následovat i otrava nebo smrt. Smrtná dávka se velmi často charakterizuje veličinou LD_x. Ta udává dávku, po které uhynie **x procent** zkoumaného vzorku populace.

3. Určete LD₁₀₀ pro **jablka** poznání, pokud Adam zemře po požití 1,5 nmol/oz molekul poznání a Eva po 1,2 nmol/oz¹⁰ molekul poznání.

⁹ Autor úlohy má rád Spojené království Velké Británie a Severního Irsku. A Bůh je imperialista. 1 lb = 453,6 g

¹⁰ 1 oz = 28,35 g

Jak zajistíte tušíte, po požití alkoholu nebo v našem případě po sněžení jablka, jeho účinky nepřetrvávají věčně. Rychlostí průběhu chemických reakcí se zabývá chemická kinetika. Je důležité si uvědomit, že se nezabývá rovnováhou reakce, tj. jestli reakce dospěje k úplnému vystřízlivění nebo nešťastný jedinec bude mít celý život třeba 1,5 promile, i když nepije. Chemická kinetika dokáže popsat rychlost prakticky jakéhokoliv děje pomocí rychlosti chemických reakcí.

4. Mějme elementární chemickou reakci $A + B \rightarrow P + R$. Zapište co nejvíce způsoby, jak lze vyjádřit rychlost této reakce (rychlost jako změnu koncentrace v čase).

Zajímavou věcí je též řád reakce. Ten určuje, jakým způsobem závisí rychlost dané přeměny na koncentraci reaktantů.

5. Určete řád elementární reakce v otázce 4.

Pro každý řád reakce tedy existuje odlišná rovnice závislosti okamžité koncentrace reaktantů na čase, té se říká rychlostní rovnice.

6. Uvedte tři rychlostní rovnice pro nulý, první a druhý řád reakce vyjadřující rychlost reakce jako změnu koncentrace v čase.

Vraťme se ale nyní zpátky k Adamovi a Evě: ti by chtěli co nejlépe zmoudřít. To ovšem není tak jednoduché, jak by se mohlo z otázek 1 a 2 zdát; molekuly poznání utíkají všemi možnými způsoby ven z těla.

7. Napište co nejvíce způsobů, jakými mohou být molekuly poznání z těla odstraněny.

Unikání z těla se řídí kinetikou prvního řádu, rychlostní konstanta $k_{\text{out}} = 0,0346 \text{ min}^{-1}$.

Pro dokonalé zmoudření je třeba, aby koncentrace molekul poznání v těle byla po co nejdelší dobu vyšší než práh účinku.

8. Předpokládejme, že chceme udržet hladinu molekul poznání nad prahem účinku, tedy nad úrovní 2,5 nmol/kg po dobu šesti hodin. Spočítejte, kolik jablek by bylo třeba jednorázově sníst, aby Adam takto zmoudřel. Diskutujte vhodnost tohoto řešení.

9. Nejlepší bude, když budou jablka prvnímu páru dávkována postupně po určitých časových intervalech. Určete, kolik jablek za jak dlouho má Adam sníst, aby byl časový interval mezi jednotlivými dávkami co největší. Předpokládejte, že chceme udržet minimální koncentraci nad prahem účinku molekul zmoudření. Koncentrace molekul zmoudření pro Adama se musí pohybovat mezi 2,5 nmol/kg a 25 nmol/kg.

Kolik jablek bude stačit v tomto případě? Zaokrouhlete dávky nahoru.

Řešení úloh 1. série 13. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Tkalcovská****(9 bodů)**

Autorka: Barbora Szmolková

1.

	→	řádek	↓	sloupec
1	AMYLOSA	1	AMYLOPEKTIN	2
2	α -LINOLENOVÁ kyselina	3	LINOLEOVÁ kyselina	12
3	β -KAROTEN	2	RETINOL	16
4	CITRULLIN	13	ARGININ	3
5	DIHYDROXYACETON-fosfát	6	GLYCERALDEHYD-3-fosfát	9
6	FISCHER	9	HAWORTH	19
7	GLUTAMIN	4	ASPARAGIN	5
8	ISOCITRÁTLYASA	17	MALÁTSYNTHASA	22
9	MENTENOVÁ	5	MICHAELS	6
10	NUKLEOTID	19	NUKLEOSID	23
11	OXIDOREDUKTASA	11	TRANSFERASA	15
12	SUKCINÁT	15	OXALACETÁT	7
13	TRANS	8	CIS	14
14	URACIL	12	ADENIN	17

2.

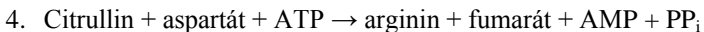
Co dané dvojice spojuje?	
1	modifikace škrobu
2	esenciální MK pro člověka
3	retinol vzniká rozkladem β -karotenu, oba jsou terpeny
4	meziprodukty účastníci se močovinového cyklu
5	součástí glykolýzy, vznikají štěpením fruktosa-1,6-bisfosfátu
6	F. a H. projekce = nejběžnější zobrazení monosacharidů
7	aminokyseliny s polárním postranním řetězcem, obsahují amidovou skupinu
8	enzymy katalyzující glyoxalátový cyklus
9	M.-M. rovnice vyjadřuje vztah mezi rychlostí chem. reakce katalyzované enzymem a koncentrací enzymu a substrátu
10	nukleotid = báze + sacharid, nukleosid = báze + sacharid + fosfát
11	enzymy, které katalyzují přenos (oxidoreduktasa – přenos vodíku/elektronů, transferasa – přenos skupin)
12	meziprodukty účastníci se citrátového cyklu
13	konfigurační izomerie určující orientaci funkční skupiny v molekule
14	báze nukleových kyselin (základ DNA, RNA)

3. Amylosa:

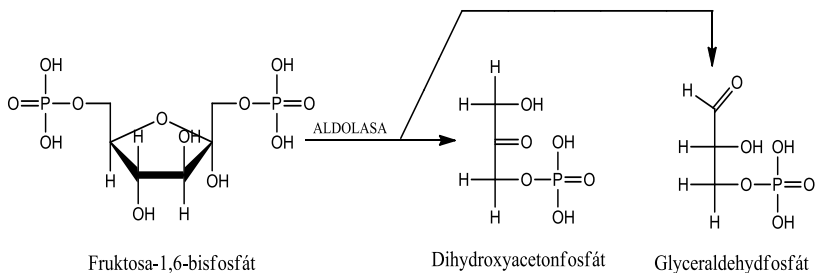
S jódem tvoří modré zbarvení. Amylosový řetězec je stočen do tvaru šroubovice. Jód se vmežeřuje (interkaluje) dovnitř šroubovice, kde nezávisle interaguje s přítomnými vodíky hydroxylových skupin.

Amylopektin:

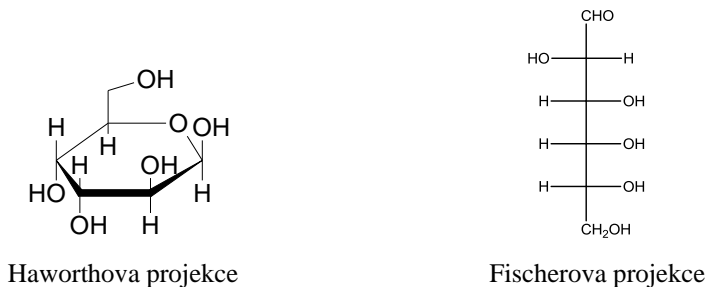
S jódem reaguje za vzniku červeno-fialového zbarvení. Amylopektin je rozvětvený, tudíž se jód nemá kam vmežeřit.



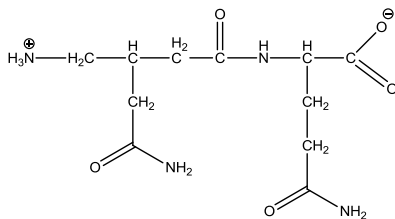
5.



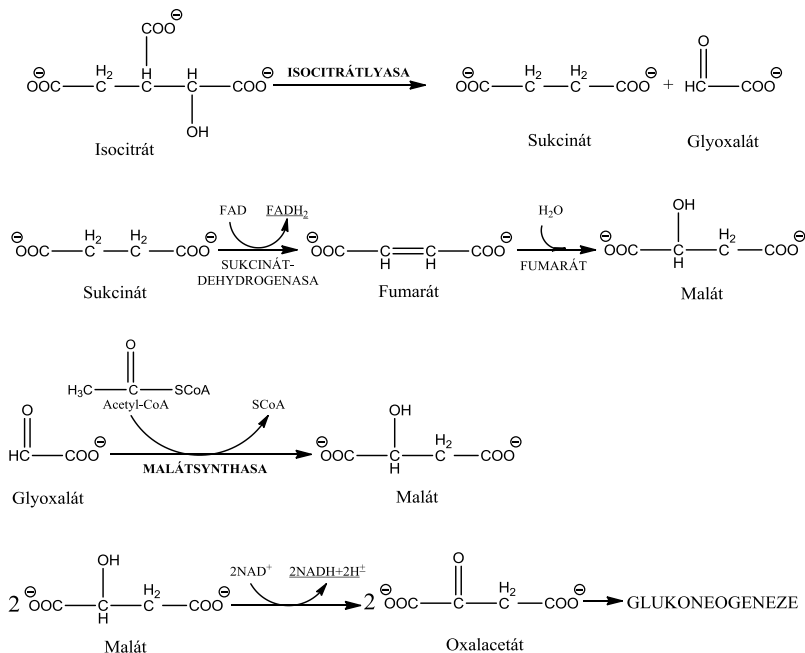
6.



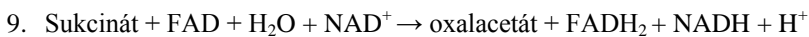
7.



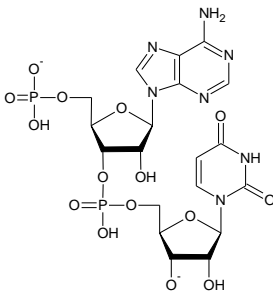
8.



$$2 \text{ moly NADH} + 1 \text{ mol FADH}_2 = 2 \times 3 + 1 \times 2 = \underline{8\text{ATP}}$$



10.



11. Individuální odpověď.

Otázka 1 – 2,8 bodu, 2 – 2,1 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 0,5 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 0,1 bodu. Celkem 9 bodů.

Úloha č. 2: Budiž světlo**(9 bodů)**

Autor: Pavel Měrka

1. Zhruba 390 nm až 790 nm (přesné hranice vnímání světla se u každého člověka liší).

2. Dosazením do rovnice $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$:

$$\text{pro } 390 \text{ nm: } E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8}{390 \cdot 10^{-9}} = 5,09 \cdot 10^{-19} \text{ J;}$$

$$\text{pro } 790 \text{ nm: } E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8}{790 \cdot 10^{-9}} = 2,51 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

3. 1. Elektron y obíhají jádro po kružnicových drahách, na nichž je jejich energie konstantní.

2. Při přechodu z jedné dráhy na druhou elektron vyzaří nebo pohltí právě jeden foton odpovídající energetickému rozdílu obou drah.

3. Jsou dovoleny jen ty trajektorie, pro něž moment hybnosti splňuje rovnici $L = n \cdot \frac{h}{2\pi}$, kde $n = 1, 2, 3, \dots$

4. Foton vzniká při přechodu z dráhy s vyšší energií (s vyšším n) do dráhy s nižší energií (s nižším n). Varianta b) je správně.

5. Na nákresu je znázorněna excitace elektronu.

6. Emisní spektrum vzniká, je-li elektron v obalu atomu excitován (například vysokou teplotou nebo elektrickým proudem). Při návratu elektronů zpět do základního stavu se vyzaří fotony.

Absorpční spektrum naproti tomu vzniká tak, že paprsek světla prochází vzorkem. Fotony o vhodné vlnové délce, která odpovídá energii přechodu, jsou pohlceny atomem za současné excitace elektronu.

Zatímco v emisním spektru jsou jasně viditelné linie, v absorpčním spektru naopak některé vlnové délky chybí.

7. Nejdříve je vhodné vypočítat konstantu k_{total}

$$\begin{aligned} k_{(total)} &= -\frac{m_e \cdot e^4}{8\epsilon^2 h^2} = -\frac{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot (-1,602 \cdot 10^{-19})^4}{8 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^2} \\ &= -\frac{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 6,586 \cdot 10^{-76}}{8 \cdot 7,839 \cdot 10^{-23} \cdot 4,390 \cdot 10^{-67}} = -\frac{5,999 \cdot 10^{-106}}{2,753 \cdot 10^{-88}} \\ &= -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \end{aligned}$$

Poznámka: po zadání celého příkladu do kalkulačky se objeví 0 – kalkulačka počítá s čísly menšími než $1 \cdot 10^{-100}$ jako s nulou.

Energii hladin lze vypočítat podle vzorce:

$$E = -2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{Z}{n^2}\right) \text{ J}$$

pro hladinu $n=1$

$$E_1 = -2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{1^2}\right) = -2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

pro hladinu $n=2$

$$E_2 = -2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{2^2}\right) = -5,448 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

pro hladinu $n=3$

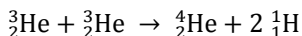
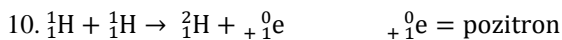
$$E_3 = -2,179 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{3^2}\right) = -2,421 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$8. \Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{rozdíl mezi (hladinami 1 a 2)} \quad \lambda = \frac{h \cdot c}{E_2 - E_1} = 122 \text{ nm (UV záření)}$$

$$\text{rozdíl mezi (hladinami 2 a 3)} \quad \lambda = \frac{h \cdot c}{E_3 - E_2} = 656 \text{ nm (červená)}$$

9. Helium objeveno Pierrem Janssenem roku 1868.



11. Helium je velmi lehký plyn a na rozdíl od vodíku netvoří žádné stabilní sloučeniny. Zemská gravitace není dostatečně silná na udržení helia v atmosféře.

12. Tento prvek byl poprvé izolován z rudy uranu a thoria cleveitu, kde vzniká díky α -rozpadu.

$$13. E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8}{587,7 \cdot 10^{-9}} = 3,380 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cong 0,34 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

přechod mezi orbitalem 2p a 3d – možnost D

ostatní možnosti:

$$\text{A: } E \cong 3,69 \cdot 10^{-18} \text{ J}; \quad \text{B: } E \cong 3,35 \cdot 10^{-18} \text{ J}; \quad \text{C: } E \cong 0,49 \cdot 10^{-18} \text{ J};$$

$$\text{D: } E \cong 0,34 \cdot 10^{-18} \text{ J}; \quad \text{E: } E \cong 0,29 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 2,5 bodu, 8 – 1 bod, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 0,5 bodu, 12 – 0,5 bodu, 13 – 1 bod Celkem 10 bodů.

Úloha č. 3: Rudé moře**(11 bodů)**

Autor: Adam Přáda

- Izraelité utíkali před armádou Ramesse II.
- Kanaán, opisně země zaslíbená.
- a) Lichoběžník tvořící průřez má delší základnu $400+5000+1700=7100$ m, kratší základnu 5000 m a výšku 150 m. Hranol, jehož je lichoběžník podstavou, má pak výšku 5 m. Hmotnost získáme vynásobením objemu tohoto hranolu hustotou mořské vody.

$$V = \frac{(400 + 5000 + 1700) + 5000}{2} \cdot 150 \cdot 5 = 4,538 \cdot 10^6 \text{ m}^3$$

$$m = 4,538 \cdot 10^6 \cdot 1025 = 4,651 \cdot 10^9 \text{ kg}$$

b) Celý blok vody zdviháme o 150 m. Rozdíl v potenciální energii na počátku a na konci je vykonaná práce a při vydělení časem získáme výkon. Podobný výkon má vodní elektrárna Slapy 144 MW.

$$E = mgh, \quad E = 4,651 \cdot 10^9 \cdot 9,81 \cdot 150, \quad E = 6,844 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

$$P = \frac{W}{t}, \quad P = \frac{6,844 \cdot 10^{12}}{12 \cdot 3600}, \quad P = 158,4 \text{ MW}$$

- a) K dosažení do ebullioskopické rovnice musíme vypočítat molalitu (mol/kg) soli ve vodě. Nejprve vypočteme, v jakém množství mořské vody je 1 kg vody. Poté zjistíme, kolik molů NaCl připadá na 1 kg čisté vody a nakonec vynásobíme dvěma, protože NaCl ve vodě disociuje na 2 částice.

$$m_{mv} = \frac{1}{0,96}, \quad m_{mv} = 1,042 \text{ kg}, \quad m_{NaCl} = 42 \text{ g}$$

$$M_{NaCl} = 22,99 + 35,45 = 58,44 \text{ g mol}^{-1}, \quad \underline{m} = \frac{42}{58,44} \cdot 2, \quad \underline{m} = 1,4 \text{ mol kg}^{-1}$$

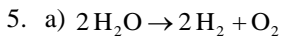
$$\Delta T = 0,513 \cdot 1,4 = 0,72 \text{ K} \quad \rightarrow \quad t_v = 100,72 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) Při znalosti tepelné kapacity stačí pro výpočet zahřátí dosadit do vzorce. Pro vypaření však ještě musíme vypočítat látkové množství vody.

$$Q_{zah} = mc\Delta t \quad Q_{zah} = 4,651 \cdot 10^9 \cdot 3993 \cdot 75,72, \quad Q_{zah} = 1,41 \cdot 10^{15} \text{ J}$$

$$n_{voda} = \frac{m_{m.voda} \cdot w_{voda}}{M_{voda}}, \quad n_{voda} = \frac{4,651 \cdot 10^9 \cdot 0,96}{18,02 \cdot 10^{-3}}, \quad n_{voda} = 2,48 \cdot 10^{11} \text{ mol}$$

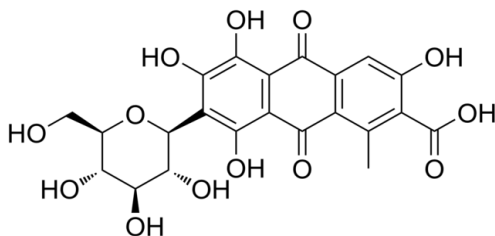
$$Q_{vyp} = n \cdot \Delta_{vyp} H, \quad Q_{vyp} = 2,48 \cdot 10^{11} \cdot 41 \cdot 10^3, \quad Q_{vyp} = 1,02 \cdot 10^{16} \text{ J}$$



b) Práce nutná k rozštěpení vody je rovna změně Gibbsovy energie pro elektrolýzu vody. Stačí dosadit do vzorce. Nesmíme však zapomenout, že na každý mol vody se vymění dva moly elektronů.

$$\Delta G = -2 \cdot 2,48 \cdot 10^{11} \cdot 96485 \cdot (-1,48), \quad \Delta G = 7,08 \cdot 10^{16} \text{ J}$$

6. Energeticky nejvýhodnější je vodu vyzdvihnout. Je to 1700x výhodnější než ji odpařit a 10300x výhodnější než ji elektrolyticky rozložit. Alternativní možnosti: chemická reakce, anihilace, cokoliv možného.
7. Fe_2O_3 – oxid železitý
8. Rudá planeta – Mars, cokoli jiného, co je dohledatelné a správné.
9. Kyselina karminová (košenila), E120. Vyrábí se z červce nopálového (*Dactylopius coccus*).



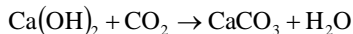
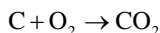
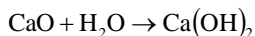
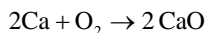
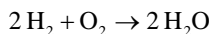
Otázka 1 – 0,25 bodu, 2 – 0,25 bodu, 3 – 1,25 +1,75 bodu, 4 – 4 body, 5 – 2 body, 6 – 0,5 bodu, 7 – 0,25 bodu, 8 – 0,25 bodu, 9 – 0,5 bodu. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 4: Božská**(12 bodů)**

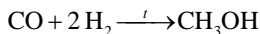
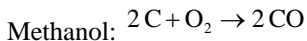
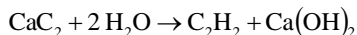
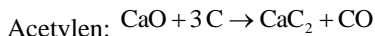
Autor: Martin Balouch

- Jaderná (nukleární) fúze.
- Ze zadaných hodnot vypočteme hmotnostní schodek jádra ${}^9_4\text{Be}$ z rovnice:

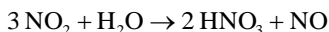
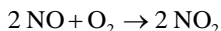
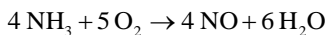
$$\Delta m = [Zm_p + (A - Z)m_n] - m_{\text{jadro}}$$
 kde Z je protonové a A je nukleonové číslo.
 Pro náš případ tedy: $\Delta m = (4m_p + 5m_n) - m_{\text{Be}} = 9,6 \cdot 10^{-29} \text{kg}$ a dále uplatněním vztahu $E = mc^2$ získáme hodnotu energie $E = 8,63 \cdot 10^{-12} \text{J}$.
- Spojováním protonů a neutronů s kladnou získanou energií můžeme získat libovolný nuklid s kladným hmotnostním schodkem jádra, což jsou všechny, proto hledáme nejtěžší přírodní nuklid, kterým je ${}^{238}_{92}\text{U}$.
- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Fe,t,p}} 2\text{NH}_3$ Prvním, kdo takto amoniak připravil, byl Fritz Haber.
- Od této úlohy dál je autorské řešení pouze jedním z mnoha správných řešení H_2O , SO_2 , CO_2 , CO , NO .
-

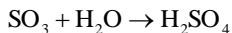
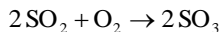
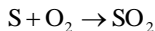


7.

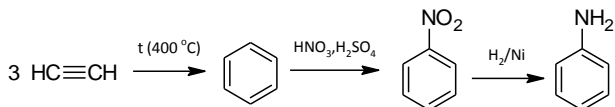


- V průběhu mého řešení je použita nitrace, takže je třeba nejprve syntetizovat nitrační směs: kyselinu dusičnou a kyselinu sírovou.

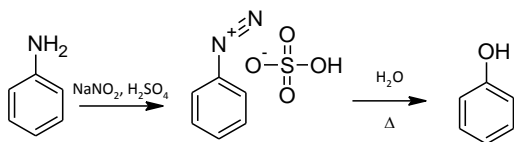
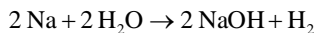




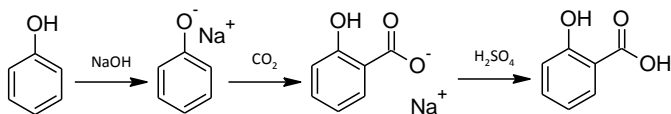
Nyní už k samotné syntéze anilinu, kterou začnu u acetylenu jeho trimerací na benzen.



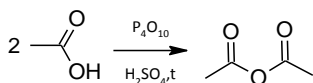
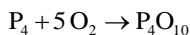
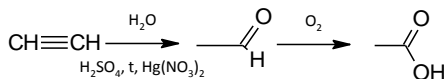
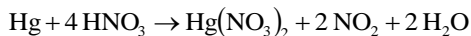
Syntéza acetylsalicylové kyseliny (přes fenol):



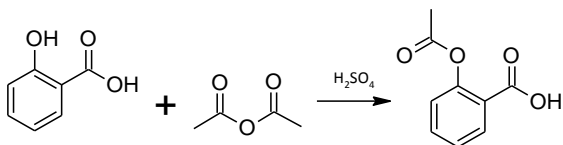
Dále je výhodné použít Kolbeho-Schmittovu reakci:



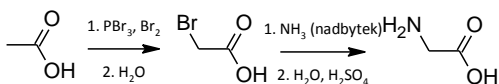
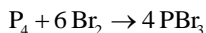
Abychom získali kyselinu acetylsalicylovou, je třeba syntetizovat ještě kyselinu octovou. Jednou z cest je hydratace acetylenu za katalýzy rtuťnatou solí. Následně kyselinu octovou převedeme na funkční derivát (v mém případě na acetanhydrid).



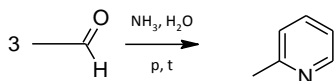
Reakcí kyseliny salicylové a acetahydridu se dostáváme ke kýženému produktu.



9. Nejjednodušší je syntéza glycinu, který snadno z kyseliny octové získáme α -bromací a následnou reakcí s amoniakem.



Velmi známá a jednoduchá je syntéza derivátu pyridinu pomocí Čičibabinovy syntézy:



Otázka 1 – 0,25 bodu, 2 – 1,75 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 1,5 bodu, 8 – 3 body, 9 – 3 body. Celkem 12 bodů.

Úloha č. 5: Poslední večeře

(8 bodů)

Autoři: Klára Řezanková a Pavel Řezanka

1. V Bibli je příprava nekvašeného chleba popsána na mnoha místech, například Lukáš 22:7-20.
2. Nejlepší fotky nám zaslaly Petra Jodasová a Nguyen Ngoc Anh.



3. 1. kniha královská 17:10-16.
4. Pokud se těsto nezačne péct do 18 minut po skončení hnětení, začnou v něm probíhat kvasné procesy způsobené mikroorganismy přítomnými v mouce, a tím pádem už vznikne chléb kvašený.
5. Bible ve Starém zákonu používá pro „víno“ několik výrazů. Nejvíce שׂוּרִית a שַׂרְכָּה zpravidla pro nekvašené víno a יַיִן nebo חַמֵּץ pro kvašené víno. V Novém zákonu se pro kvašené víno používá výraz יַיִן a výraz סַבָּח, který nerozlišuje mezi alkoholickým a nekvašeným vínem.
6. Barevné zabarvení červeného vína způsobují fenolické sloučeniny, například anthokyanidiny a taniny.
7. Mikroorganismy potřebné pro kvašení se vyskytují na povrchu obilných zrn a hroznů. Proto mouka smíchaná s vodou začne po určité době sama kvasit.
8. Při kynutí těsta probíhá více typů kvašení, nejčastěji mléčné, octové, alkoholové a propionové.
9. Produktem glykolýzy u kvasinek *Saccharomyces cerevisiae* za aerobních podmínek je CO_2 a H_2O a za anaerobních podmínek EtOH , CO_2 a H_2O . Z jedné molekuly glukózy se získá 36, respektive 2 molekuly ATP.

Otázka 1 – 0,25 bodu, 2 – 4 body, 3 – 0,25 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 1 bod, 6 – 0,5 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,4 bodu a 9 – 0,6 bodu. Celkem 8 bodů.

Seriál: Analytické separační metody

2. díl: Metody založené na fázových rovnováhách

Autor: Pavel Řezanka

Slovo úvodem

V tomto díle se seznámíte s metodami založenými na fázových rovnováhách, mezi které patří zejména extrakce (*l-l* a *l-s*) a dále pak separace na molekulových sítích (*l-s* a *g-s*) a pěnové dělení (*l-g*).

Extrakce

Extrakce je metoda založená na dělení složky mezi dvě fáze, a to buď mezi pevnou a kapalnou, nebo mezi dvě nemísitelné kapaliny. Pokud se složka dělí mezi dvě kapaliny, označuje se ta část složky, která přešla do druhé fáze (většinou organické) jako extrakt. Druhá část složky, která zůstala v původní kapalině, se označuje jako rafinát.

Rozpustnost

Schopnost látky přecházet z jedné fáze do druhé závisí na její rozpustnosti v jednotlivých fázích. Rozpustnost látky je dána jejími interakcemi s danou fází. Mezi nejslabší interakce působící mezi všemi látkami patří Londonovy disperzní síly, které vznikají náhodným pohybem elektronů, který generuje proměnlivý dipólový moment. Pokud má jedna z interagujících molekul dipólový moment a druhá nikoli, jedná se o interakci dipól-indukovaný dipól, při které dochází ke vzniku dipólového momentu u neutrální molekuly. Ještě silnějšími interakcemi jsou dipól-dipól interakce, které spočívají v orientaci molekul s dipólovými momenty tak, aby byly u sebe vždy části molekul s opačnými parciálními náboji. Vodíkové můstky představují svojí energií přechod mezi nevazebnými a vazebnými interakcemi, ale na rozdíl od dříve zmíněných interakcí působí pouze na kratší vzdálenost a k jejich vzniku je třeba vodíkový atom navázaný na elektronegativním atomu (například O, F, N), který je v blízkosti jiné molekuly obsahující atomy s volným elektronovým párem (například O, F, N). Nejvyšší energii z nekovalentních interakcí má iontová vazba. Pro každou molekulu lze na základě možných interakcí jednotlivých funkčních skupin dané molekuly vypočítat parametr rozpustnost (δ) navržený Hildebrandem. Experimentálně lze parametr rozpustnosti (1) zjistit změřením entalpie vypařování, respektive tání a molárního objemu (objem jednoho molu látky). Analyt je v daném rozpouštědle tím rozpustnější, čím jsou si jejich parametry rozpustnosti blíží.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H}{V_m}} \quad (1)$$

Jinou možností je využít empirické Liebigovo pravidlo: „Podobné se rozpouští v podobném.“

Rovnováha mezi fázemi

Pokud je složka A v rovnováze s oběma fázemi (nejčastěji vodnou (aq) a organickou (org)), je poměr koncentrací v příslušných fázích charakterizován distribuční konstantou K_D (2). Hodnoty distribučních konstant jsou pro řadu látek tabelovány.

$$K_D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

V případě, že daná složka A tvoří více forem v jedné nebo obou fázích, tzn., že dochází k sekundárním rovnováhám (protolýza, polymerace, komplexace), je poměr součtů koncentrací všech forem složky A popsán distribučním poměrem D_C (3).

$$D_C = \frac{c_{A,\text{org}}}{c_{A,\text{aq}}} \quad (3)$$

V případě, že se daná složka A vyskytuje pouze v jediné formě v obou fázích, je distribuční konstanta rovna distribučnímu poměru.

Ze znalosti počáteční koncentrace složky (c_0), distribučního poměru a objemů vodné a organické fáze lze vyjádřit koncentraci složky v rafinátu (vodě) po opakované (n -té) extrakci stále stejnými objemy čistého rozpouštědla (4).

$$c_n = c_0 \left(\frac{V_{\text{aq}}}{D_C V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}} \right)^n \quad (4)$$

Výtěžek extrakce (R) je definován jako poměr látkového množství složky A přešlého do druhé fáze k celkovému množství složky A a lze vyjádřit rovněž pomocí výše uvedených veličin (5).

$$R = \frac{D_C}{D_C + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \quad (5)$$

Rovněž lze vyjádřit i výtěžek po n extrakcích (6).

$$R_{\text{celkový}} = 1 - (1 - R)^n \quad (6)$$

Pro dělení dvou složek (A a B) je důležitý poměr jejich distribučních poměrů označovaný jako separační faktor (α), při jehož výpočtu se do čitatele dosazuje ten distribuční poměr, který má vyšší hodnotu, tzn. separační faktor je vždy větší nebo roven jedné (7).

$$\alpha = \frac{D_{C(A)}}{D_{C(B)}} \quad (7)$$

Pro úspěšné dělení dvou složek je jednak zapotřebí vysoká hodnota separačního faktoru ($\alpha \gg 1$) a jednak by měl být součin distribučních poměrů jednotlivých složek roven přibližně jedné ($D_{C(A)} \cdot D_{C(B)} \cong 1$). V tomto případě totiž jedna látka zůstává ve vodné fázi a druhá přechází do organické fáze.

Extrakce kapalina-kapalina

Pokud má dojít k extrakci látky z vodné do organické fáze, musí být tato látka elektroneutrální. Pro nenabitě a nedisociující organické látky je tato podmínka splněna. Pro disociující organické molekuly je situace složitější.

Pokud je extrahovaná látkou jednosytná slabá kyselina (HA), dochází ve vodě k částečné disociaci, která je charakterizována disociační konstantou K_A (8).

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8)$$

Pro tuto jednosytnou slabou kyselinu lze pak distribuční poměr vypočítat ze znalosti pH a tabelované distribuční konstanty a disociační konstanty (9).

$$D_C = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}} = \frac{K_D \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}} \quad (9)$$

Vysoký výtěžek extrakce je tedy dosažen při nízkém pH, při kterém není kyselina takřka disociována a je tudíž nenabitá.

Pro extrakci slabé jednosytné báze, která je rovněž charakterizována disociační konstantou (10), lze odvodit obdobný vztah (11).

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (10)$$

$$D_C = \frac{[\text{B}]_{\text{org}}}{[\text{B}]_{\text{aq}} + [\text{BH}^+]_{\text{aq}}} = \frac{K_D \cdot K_A}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}} \quad (11)$$

Vysoký výtěžek extrakce je v tomto případě dosažen při vysokém pH, při kterém není báze takřka disociována a je tudíž nenabitá.

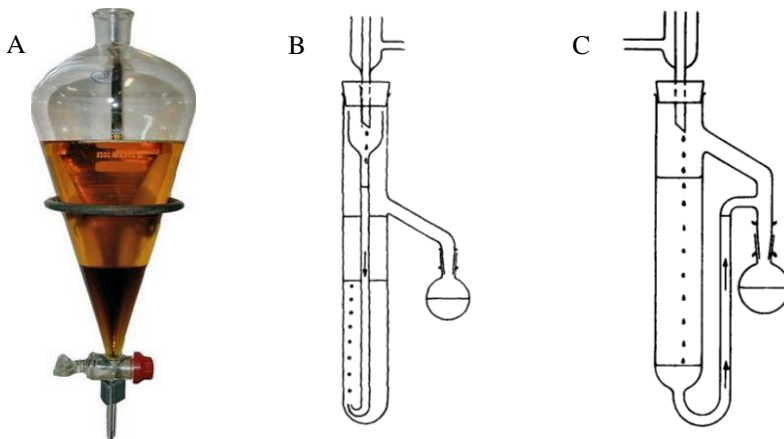
Při extrakci anorganických látek, které jsou většinou iontové povahy, lze extrakci provést buď vytvořením elektroneutrálního chelátu, nebo iontového asociátu.

Tvorba elektroneutrálního chelátu je založena na tvorbě komplexu daného iontu s chelatačním činidlem. Pro kationty se jako chelatační činidlo nejvíce používá 8-hydroxychinolin (oxin), který tvoří elektroneutrální komplexy s přibližně 60 ionty kovů. Vzniklé komplexy jsou nejrozpuštěnější v benzenu a chloroformu.

Využití iontových asociátů spočívá ve vytvoření aglomerátů s opačně nabitými ionty, než má daný separovaný ion. Nestechiometrický aglomerát iontu A^+ a B^- se značí pomocí složených závorek: $\{A^+, B^-\}$ a pruh označuje elektroneutrální látku. Příkladem může být extrakce železitých iontů v prostředí koncentrované kyseliny chlorovodíkové v přítomnosti terciárního organického aminu: $\{R_3NH^+, FeCl_4^-\}$. Aglomeráty mohou být i stechiometrické, jako je tomu například u $\overline{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP}$, kde TBP je tributylfosfát.

Způsoby extrakce

Pokud má distribuční poměr velkou hodnotu, můžeme extrakci provést jednorázově, například v děličce (obrázek 1A). V opačném případě je třeba provést opakovanou extrakci, kterou lze podle způsobu provedení rozdělit na diskontinuální (například opakovaná extrakce v děličce) a kontinuální (například lze využít extraktory znázorněné na obrázku 1B a 1C).



Obrázek 1: Dělička (A), extraktor pro rozpouštědla lehčí než voda (B) a extraktor pro rozpouštědla těžší než voda (C)

Extrakce pevná látka-kapalina

Tento typ extrakce se často využívá pro izolaci jedné nebo více složek z přírodního materiálu nebo z technických produktů. Extrakce je prováděna v přístroji s kontinuálním chodem (například Soxhletův extraktor, obrázek 2), aby se maximalizoval výtěžek. Materiál, který je extrahován, je obvykle dezintegrován (rozmělněn), aby bylo dosaženo co největšího kontaktu mezi molekulami a rozpouštědlem. Rozpouštědlo by mělo selektivně rozpouštět získávanou složku a mělo by mít nízký bod varu, aby se zvolená složka dala snadno po skončení extrakce izolovat destilací.

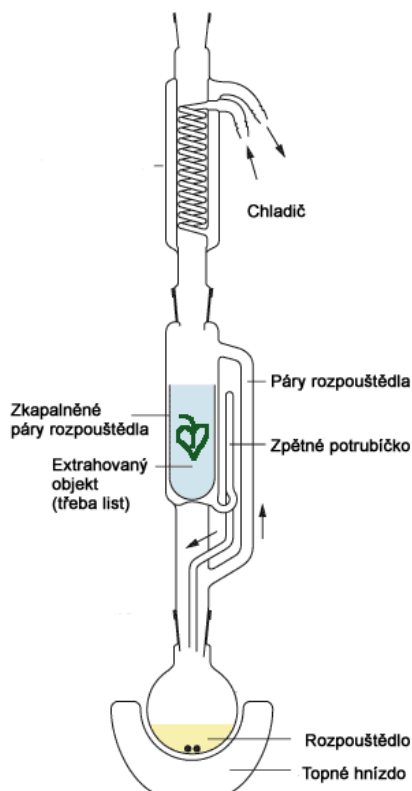
Mezi extrakce tohoto typu dále patří:

a) Extrakce na pevné fázi (SPE – solid phase extraction) a mikroextrakce na pevné fázi (SPME – solid phase microextraction). Princip spočívá v promývání rozpuštěné látky přes vhodný sorbent, na kterém je látka zachytávána.

b) Extrakce ultrazvukem. Provedení této metody spočívá v působení ultrazvuku na směs rozmělněného vzorku a rozpouštědla. Oproti klasické extrakci pomocí Soxhletovy aparatury je tato metoda rychlejší, účinnější a lze extrahovat i tepelně nestálé látky.

c) Urychlená extrakce rozpouštědlem. Princip je podobný klasické extrakci, ale je použito rozpouštědlo o vysoké teplotě a tlaku, což má za následek významné urychlení extrakce.

d) Extrakce kapalinou v nadkritickém stavu. V této metodě se místo kapalného rozpouštědla používá rozpouštědlo v nadkritickém stavu, například CO_2 . Výhodou je možnost použití menšího množství rozpouštědla a vyšší rychlost. Podstatné pro využití v průmyslu je rovněž možnost nepoužívat organická rozpouštědla.

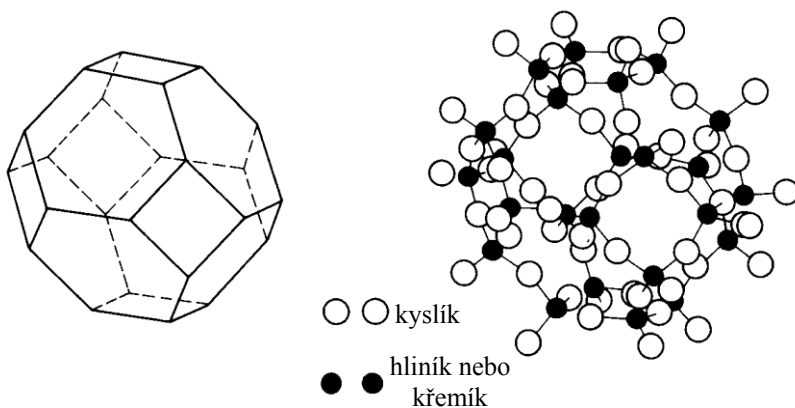


Obrázek 2: Soxhletův extraktor

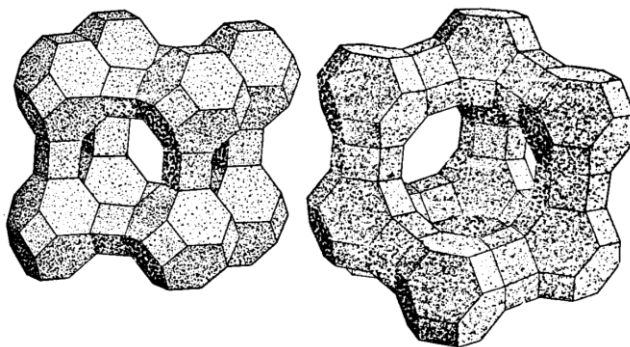
Molekulová síta

Molekulová síta jsou nejčastěji tvořena zeolity, což jsou z chemického hlediska hlinitokřemičitany. V přírodě se vyskytuje více než 30 typů zeolitů a jsou známy více než 200 let. V současné době se ale využívají zejména syntetické zeolity, nejčastěji s označením A a X.

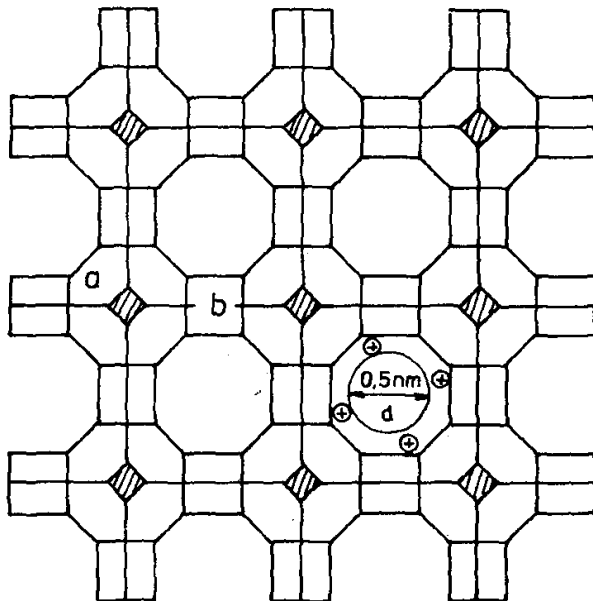
Zeolity mají krystalickou strukturu často tvořenou kubooktaedrickými útvary, které se skládají z trojrozměrné sítě čtyřstěnnů SiO_4 a AlO_4 s kyslíkovými atomy sdílenými vždy dvěma čtyřstěny (obrázek 3). Výsledkem je pravidelná struktura podobná kleci (obrázek 4) s přesnou geometrickou stavbou a s póry jednotného rozměru prostupujícími celý krystal (obrázek 5).



Obrázek 3: Schematické znázornění kubooktaedrické struktury zeolitu



Obrázek 4: Schematické znázornění molekulového síta Linde A (vlevo) a Faujasite (vpravo)



Obrázek 5: Řez krystalovou mřížkou molekulového síta 5A;
a – kubooktaedrická buňka, b – čtyři kyslíkové můstky

Zeolity je možné chemicky zapsat jako $Me_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, kde x , y a n jsou celá čísla, Me je kovový kation (například Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) a m počet molekul vody. Poměr y/x , tj. poměr množství atomů Si/Al je v rozmezí od 1 do 5. Změny poměru Si/Al ve svém důsledku znamenají posuny v rozměrech pórů. Zeolity obsahují snadno vyměnitelné kationty Me , které jsou potřebné pro zachování elektroneutality. Dále zeolity obsahují vodu, která může být odstraněna zvýšenou teplotou.

Zeolity typu A

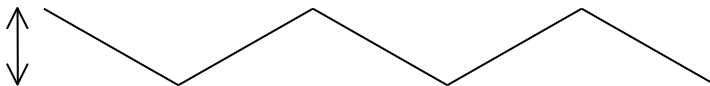
Každá krystalografická buňka obsahuje čtyřstěny tvořené 12 SiO_4 a 12 AlO_4 spolu s 12 monovalentními kationty, které formují kubooktaedrickou strukturu. Výsledkem je struktura skládající se z 8 hexagonů a 6 čtverců, přičemž jednotlivé jednotky jsou spojeny přes čtvercové části.

Zeolity typu X a Y

Tento typ zeolitů má podobnou strukturu jako Zeolit A, je ale kubooktaedrické útvary jsou propojeny přes hexagony, což má za následek menší kompaktnost matrice.

Vlastnosti

Aby mohla molekula vstoupit do dutiny molekulového síta, musí být její kritický průměr (průměr největší kružnice opsané molekule v rovině kolmé na délku řetězce, obrázek 6) menší než velikost vstupního otvoru molekulového síta.



Obrázek 6: Schematické znázornění kritického průměru molekuly

Velikost pórů se dá ovlivnit počtem a druhem kationtů v jednotkovém útvaru. Efektivní velikost pórů zeolitu A se například zvětší z $\sim 0,4$ nm na $\sim 0,5$ nm výměnou sodných iontů za vápenaté. Naopak výměnou sodných iontů za draselné se dosáhne zmenšení průměru vstupních pórů zeolitu X z $\sim 1,0$ nm na $\sim 0,7$ nm. Vlastnosti některých molekulových sít jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1: Vlastnosti některých molekulových sít

Typ	Složení	Efektivní průměr pórů	Adsorbované látky
3A	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_3$	0,38 nm	He, H_2 , H_2O , O_2 , N_2
4A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	0,42 nm	CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 a předchozí
5A	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	0,50 nm	alkany, cyklopropan a předchozí
10X	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	0,80 nm	isoalkany, cyklohexan, benzen a předchozí
13X	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	0,90 nm	triethylbenzen a předchozí

Použití molekulových sít

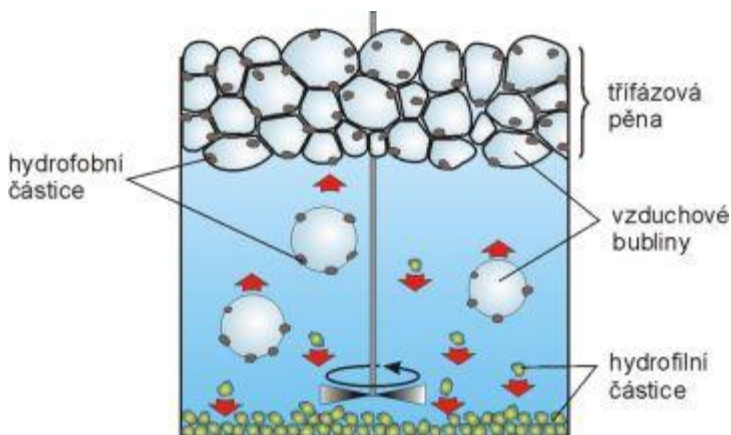
Molekulová síta nacházejí široká uplatnění například při odstraňování vody z plynů a kapalin, k separaci nízkomolekulárních látek v plynné fázi a separaci látek v kapalně fázi podle tvaru molekul.

Pro odstraňování vody je ideální síto 3A, které má kapacitu až 24 % hmotnosti síta a dovoluje snížit obsah vody pod 1ppm (m/m). V plynové chromatografii jsou užívána především síta 5A a 13X, která zajišťují dobrou separaci směsí permanentních plynů: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO a Ar. Separace se provádí při $20^\circ C$ na 15cm koloně v průběhu vteřin. V kapalně fázi je nejdůležitější užití molekulových sít při separaci ropných frakcí. Zde se uplatňuje především síto 5A, které se využívá pro oddělování nerozvětvených alkanů s cílem zvýšení oktanového čísla paliv, s kapacitou až 13 g na 100 g síta. Zpětné získání adsorbovaných n -alkanů není snadné, síto se buď extrahuje vroucím heptanem 1 den, nebo se rozloží kyselinami, čímž je ovšem zničeno.

Pěnové dělení

Pěnové dělení je jednou z mnoha příbuzných metod, které se souhrnně označují jako adsorpční bublinové separační procesy. Do uvedené skupiny je možno zahrnout i například flotaci.

Metoda je založena na selektivní adsorpci složky na bublinách plynu, který prochází kapalinou, nejčastěji vodou, kdy dochází k ustavení rovnováhy plynná fáze-kapalná fáze. Separovaná látka se koncentruje na fázovém rozhraní, pěně, která se kontinuálně generuje během procesu (obrázek 7), v určitých případech se dosahuje až 1000násobného zvýšení koncentrace.



Obrázek 7: Schéma pěnového dělení

Pěnové dělení je vhodné pro čištění povrchově aktivních látek, které obsahují jak hydrofobní, tak hydrofilní část. Jak je vidět z obrázku 3, tyto látky jsou přítomny na povrchu bublin a hydrofilní část zasahuje do kapaliny, zatímco hydrofobní část jsou uvnitř bubliny, která je tvořena plynem. Hydrofilní částice naopak s bublinami plynu neinteragují, a proto je možné je od povrchově aktivních látek touto metodou oddělit.

Použití nalézá tato separační metoda zejména při čištění biopolymerů, které jsou většinou povrchově aktivními látkami. Nejvhodnější pH pro separaci je v izoelektrickém bodě daného proteinu, neboť při tomto pH je celkový náboj proteinu nulový a snadno tak přechází do bublin. Výtěžky jsou téměř 100% a obohacení dosahuje dvacetinásobku.

Další možností použití je oddělení iontů z roztoků. Princip této separace spočívá v přidání aniontového tenzidu k vodnému roztoku vybraných iontů. Elektroneutrální soli pak přecházejí do pěny.

Zajíček chemik

