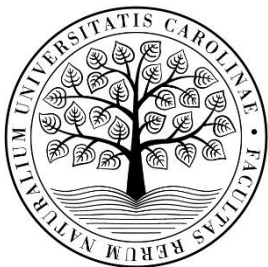




Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 22 (2023/2024)

Série 3



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 nás 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 nebezpečnostvím s chemií spojeným 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 22. rokem 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 kopy 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 letošním ročníku to bude seriál s názvem *Kovy v organické chemii*, který pro Vás bude psát Jan Hrubeš. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

KSICHT pořádá v průběhu ročníku 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. Kapacitu tohoto soustředění máme pro 30 řešitelů, rozhodovat bude celkové umístění po 4. sérii.

Mimo to úspěšní řešitelé mohou mít na vybraných vysokých školách odpuštěné přijímací zkoušky a možnost získat motivační stipendium¹.

¹ Více informací najdete na webových stránkách KSICHTu.

**Termín pro odeslání řešení 3. série:
19. 2. 2024**

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

Jak řešit KSICHT?

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

V každé brožurce je pro Vás připraveno pět 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, pokud nám pošlete odpovědi i 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 (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF². 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.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

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.

Jarní výlet s KSICHTem

Jarní KSICHTí výlet se bude konat začátkem března v Plzni. Bližší informace budou zveřejněny na webu a dáme Vám o nich vědět emailem.

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

Pomozte šetřit české lesy a KSICHTí peníze!

Jelikož od založení KSICHTu doba pokročila, mnozí z Vás nyní čtete tento text v elektronické podobě. Má to jistě své mouchy, ale přesto se domníváme, že část z Vás pro zjevné výhody digitálního formátu PDF papírovou brožurku už vůbec nevyužívá. Pokud se bez papírové brožurky objednete, zvolte prosím ve svém profilu na KSICHTím webu možnost „Nechci dostávat papírové brožurky poštou“. Pomůžete tím šetřit české lesy a KSICHTí peníze. Řešení, nálepky a ostatní náležitosti Vám budou chodit poštou i nadále. Děkujeme!

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 ověříš³.
4. Nezkopíruješ **Wikipedi** českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou⁴.
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Rukopis vlastnoruční nenaskenuješ, ale do obálky vložíš a poštou odeleš.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulatoru svého⁵.
9. Nepožádáš o řešení bližního svého ni inteligenci chatu kouzelného⁶.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

³ Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídit a kriticky vyhodnocovat dostupné informace. Proto můžete k řešení používat jakékoli tištěné i elektronické zdroje, se kterými je ale třeba správně zacházet – více v další poznámce.

⁴ Odevzdání textu získaného pomocí Ctrl+C, Ctrl+V není řešením úlohy. Tím má být vaše vlastní formulace odpovědi na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace. Více viz další strana brožurky o využívání AI.

⁵ Tzv. kalkulačový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,9999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

⁶ V KSICHTu jsme si vědomi síly tohoto nástroje. Přistupujte ale k umělým inteligencím typu ChatGPT podobně jako ke Googlu nebo Wikipedii.

Úvodníček

Milé KSICHTřačky, milí KSICHTřáci,

přichází k Vám nejen Tři králové, ale i pět KSICHTích úloh! Doufáme, a snad opět úspěšně, že je po určité příjemných svátečních prázdninách oceníte společně s námi.

První z úloh v letošním novém roce ikonicky přináší „zdravíčko“, je totiž *Heeepšíkací*. S ročním obdobím rýmy ale kupodivu nesouvisí – víc už přímo v úloze! Další listování brožurkou nás od novoročních svátků přenáší k americkým únorovým; pokud máte rádi voňavky, Valentýna, nebo prozaicky organickou chemii, bude se Vám určitě líbit úloha *Aromatová*. Na letošní únor také připadá 123. výročí narození slavného amerického chemika Henryho Eyringa, jehož rozsáhlé bádání máte možnost využít v *Antiperiplanární* úloze. V ní se najde jakýkoliv chemik, ať už radši počítá, nebo kreslí. Rychle zpět z Ameriky i organické chemie nás pak vrací úloha, která je nejenom obecněchemická a ostravská, ale hned *Ostravská!!!* (kdo nebyl na výletě, jako by nebyl!). Její průmyslový závěr je pak přímým oslím můstkem na Zajíčkovu exkurzi do petrochemické výroby. Na Vás a Vašich řešeních bude na úplný závěr zodpovědět otázku, jestli byla tato cesta *Lehká?*

Jako vždy jste víc než vítáni přečíst si také letošní kovový seriál, těšit se na nadcházející jarní výlet, a samozřejmě se na nás kdykoliv obrátit s jakýmkoliv dotazem! Autoři úloh jsou k dispozici na adresách jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz, technickou a jinou podporu hledejte na ksicht@natur.cuni.cz.

Do úspěšného nového roku za všechny KSICHTy zdraví a zdraví přeje

Vojta Laitl

Seriál: Kovy v organické chemii

Autor: Jan Hruběš

3. díl: Řízené metalace a C–H aktivace

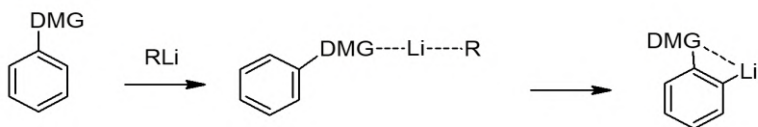
V minulých dílech seriálu jsme psali o reakcích organokovů a o katalýze přechodnými kovy. Tento díl bude předchodí dva rozšiřovat a aplikuje to, co již umíme, v nových situacích. Pojdme na to!

Většina látek syntetizovaných v medicínském průmyslu dnes obsahuje polysubstituované aromatické jádro nebo heterocyklus. Syntéza těchto molekul nebývá zcela triviální a syntézní cesty vedoucí k požadovanému produktu ne vždy poskytují dostatečný výtěžek. Nové postupy, jak dostat na aromatický skelet nějaké funkční skupiny, jsou proto cílem mnoha výzkumných týmů.

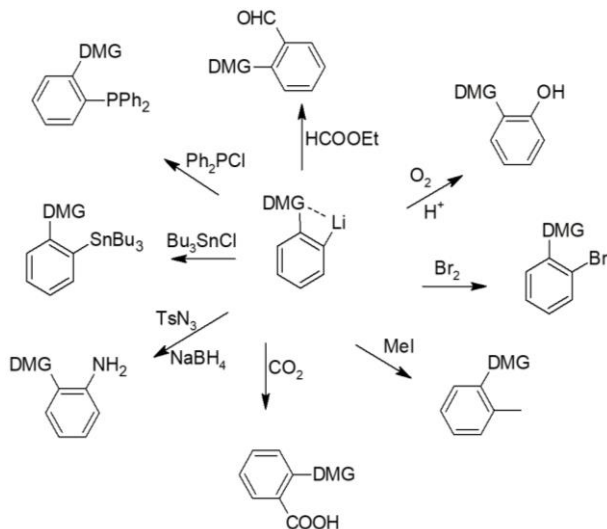
Řízená *ortho*-metalace

Jedním z významných způsobů zavádění funkčních skupin na aromatický skelet je **řízená *ortho*-metalace**. Tímto postupem jsme schopni připravit celou řadu aromatických sloučenin. Podmínkou této reakce je, aby řídicí skupina metalace (dále DMG) obsahovala atom s volným elektronovým párem schopný koordinovat kov, který se potom váže většinou do *ortho* polohy. V dalším kroku může být tento kov nahrazen rozličnými skupinami atomů za vzniku dalších produktů.

Pionýrským příkladem selektivní *ortho*-metalace je lithiace. Tato reakce probíhá v silně bazickém prostředí, přítomnost kyselé skupiny na substrátu ovšem principiálně průběhu reakce nevádí. Zvyšuje se tak ale spotřeba alkylkovu, protože se ho část spotřebuje na neutralizační reakci kyselé skupiny. Průběh *ortho*-lithiace můžeme vidět na následujícím schématu, kde RLi může být třeba butyllithium. **Jde de facto o acidobazickou reakci** – vodík na aromatickém jádře je kyselejší než alifatický vodík až o 20 jednotek pK_a .

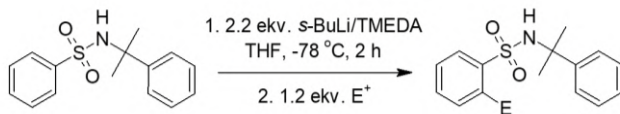


Poprvé se o *ortho*-selektivní metalaci nezávisle na sobě zmiňují Gilman v roce 1939 a Wittig v roce 1940. Zjistili, že sloučeniny benzenu jako například methoxybenzen (triviálně anisol) reagují při lithiacích do *ortho*-polohy vůči methoxyskupině. **Následně lze tyto organokovy využít jako silné nukleofily** a pomocí obyčejné nukleofilní substituce či adice zavést na jádro plejádu funkčních skupin. Souhrn těchto reakcí ukazuje následující reakční pavouk (povšimněte si, že jsem z výchozího lithného organokovu nakreslil přesně 8 šipek):



Řídící skupiny

Řídící skupina metalace obsahuje většinou dusík, kyslík nebo oba tyto atomy (jako například amidická funkční skupina). U většiny sloučenin síry však klasická *ortho*-metalace selhává, jelikož síra může na kovy působit jako inhibitor jejich aktivity. Přímá lithiace alkyllithiem je popsána pouze u benzensulfonamidů, kde ale síra nemá žádný volný elektronový pár – jako DMG zde fungují kyslíky, případně také dusík. Příkladem může být v roce 1999 publikovaná metalace *N*-kumylsulfonamidu *sek*-butyllithiem. Butyllithia je třeba přidat dva ekvivalenty – jeden se totiž spotřebuje na acidobazickou reakci s amidickým vodíkem. Jako elektrofil E^+ zde následně vystupuje difenylhydroxyl-methylový kation, který jsem vzhledem k jeho velikosti ve schématu nerozkreslil. Všimněte si též, že se do reakční směsi přidává TMEDA, ligand, který pomáhá rozrušit agregáty butyllithia⁷.



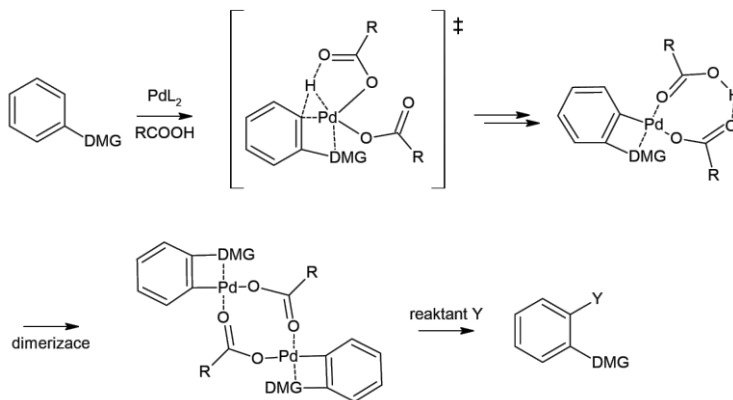
Výhodou těchto reakcí je, že dochází k přímé substituci C–H vazby za vazbu C–Y, kde Y může být vskutku různorodá funkční skupina. Reakcím tohoto typu, při kterých funkcionalizujeme C–H vazbu, **proto říkáme C–H aktivace nebo C–H funkcionalizace**.

⁷ Metallinos, C.; Nerdinger, S.; Snieckus, V. *Organic Letters* 1999, 1 (8), 1183–1186.

C–H aktivace

Podobným mechanismem jako *ortho*-lithiace může být řízena i jiná C–H aktivace: *ortho*-palladace aromatického kruhu. Protože palladium je poměrně drahé, přidává se jen v katalytickém množství, organokov pak vhodným reaktantem ihned vyměníme za požadovanou funkční skupinu. Jako katalyzátor se v těchto reakcích velice často využívá samotný octan palladnatý či jiný palladiový prekurzor (například PdCl₂) v kombinaci s karboxylovými kyselinami, které upravují pH reakční směsi, případně hrají roli jako ligandy zvyšující katalytickou aktivitu (typicky trifluoroctová kyselina).

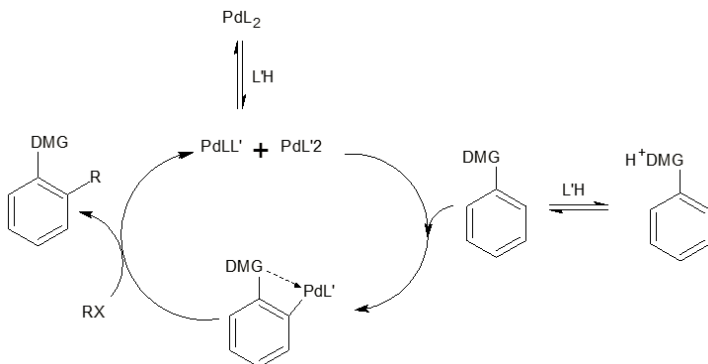
C–H funkcionalizační reakce probíhají v několika krocích. V prvním reaguje zdroj palladia s karboxylovými kyselinami za vzniku karboxylátů palladnatých. Tyto prekatalyzátory pak v C–H aktivacím kroku reagují s molekulou substrátu za vzniku (často dimerních) palladacyklů. Cyklopalladace probíhá přes takzvaný **CMD tranzitní stav** (*concerted metallation deprotonation*), spřažená metalace a deprotonace), ve kterém je vodík v *ortho* poloze substituován palladiem za účasti jednoho z karboxylátových ligandů. V následném funkcionalizačním kroku dochází k substituci palladia za požadovanou funkční skupinu⁸. Tento kostrbatý postup charakterizuje následující schéma:



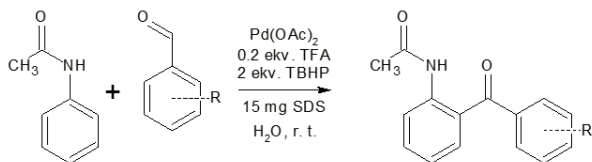
Ukazuje se, že zásadní vliv na reakci má povaha acetátových ligandů a s tím související druh kyseliny přidané do roztoku. Ty působí na reaktivitu protichůdnými efekty. Přidavek silnější kyseliny vede ke tvorbě reaktivnějších prekatalyzátorů. Na druhou stranu deprotonace v CMD tranzitním stavu (druhá reakce na prvním řádku schématu) je usnadňována přítomností slabších kyselin. Vzhledem k tomu, že řídicí skupiny mají více či méně bazickou povahu, přidavek

⁸ Engle, K. M.; Yu, Y. Q. The Journal of Organic Chemistry 2013, 78(18), 8927-8955

příliš silné kyseliny může vést k protonaci řídicí skupiny, čímž se molekula substrátu stane nereaktivní. Pro optimální reakční podmínky tedy platí, že je vhodné přidat co možná nejsilnější kyselinu, ale její síla musí být taková, aby nedošlo k protonaci substrátu⁹. Celý katalytický cyklus shrnuje následující schéma:



Nejnovější vývoj v oblasti C–H aktivací směřuje k možnostem provádět **reakce za mírnějších podmínek v environmentálně akceptovatelných rozpouštědlech** (což rozhodně není nic halogenovaného). Aby tyto reakce vůbec ve vodě probíhaly, je zapotřebí přidat detergent. C–H aktivace acetanilidu ve vodném prostředí probíhá za přítomnosti dodecylsulfátu sodného (SDS) při laboratorní teplotě, a to dokonce bez nutnosti práce pod inertní atmosférou¹⁰. SDS je velmi běžný detergent, můžete ho pod triviálním názvem LAURYL SULPHATE nalézt možná i ve vaší kosmetice.



V tomto dílu seriálu jste se dozvěděli něco o řízených metalacích a C–H aktivacích – o reakcích, které umožňují řízené zavádění funkčních skupin na aromatický skelet. V příští brožurce na vás bude čekat seriálová úloha a poslední díl o heterogenní katalýze.

⁹ Váňa, J.; Bartáček, J.; Hanusek, J.; Roithová, J.; Sedlák, M. The Journal of Organic Chemistry 2019 84(20), 12746-12754

¹⁰ Szabó, F.; Daru, J.; Simkó, D; Nagy, T; Stirling, A; Novák, Z.: Advanced Synthesis & Catalysis 2013, 355(4), 685-691

Zadání úloh 3. série 21. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Heeepšikáci

Autorka: Veronika Vetýšková

(7 bodů)

Určitě se vám už někdy stalo, že jste si „heepšikli“, aniž byste byli nemocní. Mohlo jít o projev alergické reakce – náš imunitní systém může nepřiměřeně reagovat na látky, se kterými se běžně setkáváme. Alergie se však nemusí projevovat pouze „pšikáním“.



Histamin je látka, která se nám uvolňuje v těle při zánětech. Její syntézu spouští také styk s alergeny. Někteří z vás možná pravidelně užívají takzvaná antihistaminika. Jde o léky inhibující působení histaminu. Historicky první vznikla antihistaminika, která nefungovala selektivně.

1. Původní antihistaminika totiž bohužel způsobovala řadu vedlejších účinků. Co znamená, že antihistaminika neinteragovala pouze s histaminovými receptory, ale inhibovala i receptory muskarinové?

Až poté se dostaly na trh selektivní antihistaminika a s nimi i velmi známý Zyrtec. Účinnou látkou Zyrtecu je cetirizin, a je řazen mezi antihistaminika druhé generace. Vzhledem k jeho vedlejším účinkům se na trh dostal levocetirizin řazený mezi antihistaminika třetí generace.

2. Nakreslete vzorce cetirizinu a levocetirizinu a vysvětlete, proč má levocetirizin méně vedlejších účinků.

Dalším poměrně známým lékem je Claritin, který obsahuje loratadin. Zajímavostí je, že existují i léčiva obsahující desloratadin.

Přišli jste do lékárny a dostali jste krabičku loratadinu (10 mg účinné látky) a desloratadinu (5 mg účinné látky).

3. V čem se liší loratadin od desloratadinu a proč má jeden z nich obsah účinné látky 10 mg a druhý jen 5 mg?

Napovím Vám, že se liší svou metabolickou aktivací, což je trošku oslí můstek pro další otázku.

4. Zapište chemickou rovnici metabolické aktivace loratadinu.

Věda zabývající se působením léčiv se nazývá farmakologie. Tu můžeme dělit na farmakokinetiku (zkoumající, co se děje s léčivem v průběhu času) a farmakodynamiku (popisující, co dělá léčivo s organismem). Farmakokinetiku

dělíme do 4 základních procesů; souhrnně se označují jako ADME (Absorpce, Distribuce, Metabolismus, Eliminace).

5. Absorpci léčiva ovlivňují různé faktory. Jako příklad může být uvedena ionizace. Proč záleží na tom, jestli je nebo není léčivo v ionizované formě?

K úspěšné metabolizaci léčiv nám slouží určité enzymy, což jsou biokatalytické proteiny. Jelikož je ale občas nežádoucí některé reakce katalyzovat nebo vůbec nechat proběhnout, mají enzymy své inhibitory. To jsou molekuly, které se naváží do aktivního místa enzymu tak, aby reakce nemohla proběhnout.

6. Proč není vhodné při konzumaci paracetamolu (Paralenu) jíst grapefruit?

Pokud chceme léčivo podávat stále ve stejné koncentraci, je nutno si vypočítat udržovací dávku léčiva (D).

7. Vypočtete D , pokud víte, že koncentrace léčiva v plazmě v ustáleném stavu (steady-state) je 15 mg/L a clearance je 1,6 mL/min.

Úloha č. 2: Aromatová

(8 bodů)

Autor: Tomáš Heger

Přistoupil tedy a políbil ho. Když Izák ucítil vůni jeho šatu, požehnal mu slovy: „Hle, vůně mého syna jako vůně pole, jemuž žehná Hospodin.“ (Genesis, 27:27)

Čich je jeden z pěti základních smyslů, a je tedy nasnadě, že se ho v běžném životě snažíme saturovat příjemně vonícími neboli aromatickými látkami. A kdo jiný má přístup k všemožným hezky vonícím látkám než chemici v laboratoři!



Velká část nejrůznějších aromatických (voňavých, nikoliv nutně obsahujících delokalizovaný planární systém elektronů) látek patří do několika málo velkých skupin organických molekul, pojďme se tedy zaměřit právě na tyto skupiny. Velmi často se v souvislosti s vůněmi mluví kupříkladu o terpenoidech, chirálních molekulách, jejichž základem je izopren.

1. Jaký je strukturální vzorec izoprenu? Vysvětlete, jak mohou být terpenoidy chirální, přestože izopren je achirální.

Představte si, že máte k dispozici organickou laboratoř a své drahé polovičce chcete na Valentýna vyrobit voňavý terpenoidní dárek hodný správného chemika. V laboratoři aktuálně máte zásoby těchto látek: *m*-kresol, propen, izopren. Kromě toho jsou vám dostupná všechna potřebná rozpouštědla, činidla, katalyzátory a vybavení.

2. Jak byste v takové situaci připravili následující látky? Tip: Nemusíte využít všechny látky při všech syntézách.

























































































































































- racemický limonen
- racemický karvon
- menthol (nezaobírejte se konfigurací stereogenních center)

3. a) Jakou metodu byste obecně mohli použít, abyste z daného racemátu získali enantiomerně čistý produkt?

b) Kolik různých čistých produktů byste očekávali v každé ze syntéz z úlohy 2?

4. Jaké vůně budou mít jednotlivé čisté enantiomery limonenu a karvonu?

Další velká skupina látek, která má poměrně výrazné aroma, jsou aldehydy a estery. Jejich přítomnost mnohdy dodává vůni různým druhům ovoce. Na přiložené infografice si můžeme najít ester našeho zájmu a zjistit jeho vůni¹¹.

| | | from the alcohol (first word) | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|---|--|--|
| | | methyl 1 carbon | ethyl 2 carbons | propyl 3 carbons | 2-methyl propyl- | butyl 4 carbons | pentyl 5 carbons | hexyl 6 carbons | benzyl benzene ring | heptyl 7 carbons | octyl 8 carbons | nonyl 9 carbons | |
| from the carboxylic acid (second word) | methanoate 1 carbon | ETHEREAL |  |  | ETHEREAL |  |  |  |  |  |  | ? | |
| | ethanoate 2 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | |
| | propanoate 3 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | ? |
| | 2-methyl propanoate 4 carbons, branched |  | ETHEREAL |  |  |  |  |  |  |  |  |  | ? |
| | butanoate 4 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | ? |
| | pentanoate 5 carbons |  |  |  |  | ETHEREAL |  |  |  |  |  |  | ? |
| | hexanoate 6 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | benzenoate benzene ring |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | heptanoate 7 carbons |  |  |  |  |  | ? |  |  |  |  |  |  |
| | salicylate from salicylic acid |  |  |  |  |  |  |  |  |  | ? |  | ? |
| | octanoate 8 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | nonanoate 9 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | cinnamate |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| decanoate 10 carbons |  |  |  |  |  |  |  |  |  | ? |  | ? | |

Obrázek 1: Tabulka esterů a jejich vůní

5. Vyberte si jeden z esterů v tabulce a navrhněte mechanismus jeho syntézy z alkoholu a karboxylové kyseliny. Zdůvodněte, proč jste si vybrali zrovna tento ester.

Benzyl salicylát, který si můžeme dohledat v tabulce, voní různým lidem různě. Zatím není ještě úplně objasněný důvod, proč tomu tak je. Hlavní hypotézou je

¹¹<https://jameskennedyonash.wordpress.com/2013/12/13/infographic-table-of-esters-and-their-smells/>

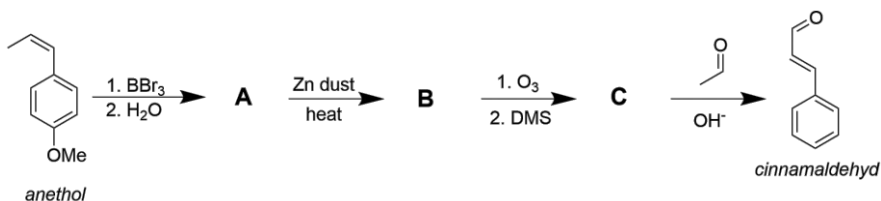
odlišná genetická výbava různých lidí, tedy že někdo na něj má specifické čichové receptory, a někdo ne. Nás ale aktuálně zajímá především proto, že se používá jako fixativum (či fixátor, záleží na překladu) v různých parfémecích. Že by se hodil jako fixativum i do našeho parfému?

6. Na jakém principu funguje benzyl salicylát jako fixativum vůně? Proč by například ethyl acetát byl špatné fixativum?

Existuje ještě mnoho dalších voňavých organických látek, ale pro dnešek se zastavíme už jen u dvou – anetholu a cinnamaldehydu. Jelikož si potřebujete vyrobit parfém do zásoby i na Valentýna na příští rok, zaměříte se právě na tyto dvě látky. Bohužel aktuálně máte k dispozici jen zásobu anetholu. Naštěstí je pro vás hračka připravit si cinnamaldehyd z toho, co máte k dispozici!

7. a) Jaké vůně mají tyto dvě látky?

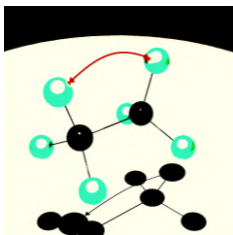
b) V následujícím schématu doplňte meziprodukty **A–C** jednotlivých kroků syntézy cinnamaldehydu z anetholu. (DMS = dimethylsulfid)



Úloha č. 3: Anti-periplanární I

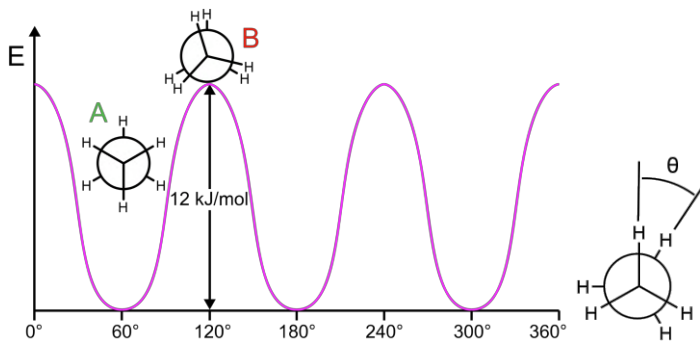
(9 bodů)

Autor: Jan Vavřín



Molekuly nejsou pevné struktury, nýbrž se otáčejí, vibrují a i jinak mění tvar. Typickým pohybem pro organické molekuly je rotace kolem σ vazeb. Různým tvarům, které tak mohou vzniknout, se říká konformace, a jimi se budeme v této úloze zabývat. Pro studium konformací je velmi užitečné se seznámit se základy Newmanovy projekce – je přeci jen jednodušší kreslit 2D obrázky než prostorové diagramy.

Začneme jednou z jednodušších molekul, ethanem. Ten má dvě methylové skupiny, které se vůči sobě mohou pohybovat rotací kolem C–C vazby. Konformace ethanu se pak dají popsat úhlem¹² θ (viz obrázek 1). Ukazuje se, že konformace A, *nezákrytová* konformace, je energeticky mnohem stabilnější než *zákrytová* konformace B. Zatímco konformaci má ethan nekonečně mnoho, má jen jedno energetické minimum (na obrázku jsou sice tři, ale můžete se přesvědčit, že všechny odkazují na stejný tvar molekuly) – má tedy jen jeden *konformační izomer*.



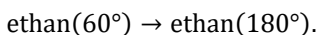
Obrázek 1: Konformace ethanu

1. Vysvětlete, proč rotace kolem jednoduchých vazeb může probíhat, zatímco kolem dvojných nikoli. Co se dá říci o rotaci kolem trojných vazeb?
2. Energie konformací A a B se občas vysvětlují sterickými důvody – v konformaci A si vodíky „méně překáží“. S trochou geometrie ale zjistíme, že toto vysvětlení má svoje mouchy. Stabilita konformace A je spíše daná tím, že má C–H vazby naproti sobě (jsou tedy *antiperiplanární*). To zajišťuje lepší

¹²Říká se mu *torzní* nebo *dihedrální* úhel.

překryv molekulových orbitalů a zvyšuje vzdálenost mezi odpuzujícími se elektrony v C–H vazbách¹³. Který z těchto jevů je dominantní, je předmětem debaty (ale vypadá to, že spíše ten druhý).

- a) Jak daleko jsou od sebe „zakryté“ vodíky v konformaci B? Typické délky vazeb jsou $r(\text{C–C}) = 1,5 \text{ \AA}$, $r(\text{C–H}) = 1,1 \text{ \AA}$ a úhel na sp^3 uhlíku je $109,5^\circ$. Úvodní obrázek vám může pomoci.
 - b) Mohou si vodíky v konformaci B překážet? Van der Waalsův poloměr atomu vodíku je asi 120 pm.
3. Zajímalo by nás, „jak rychle“ se kolem C–C vazby ethan zvládne otáčet. Otočení si můžeme představit jako „chemickou reakci“



Aby k ní došlo, musí molekula překonat jistou aktivační bariéru, ΔG^\ddagger .

- a) Odhadněte z obrázku 1 velikost této aktivační bariéry.

Rychlost této „reakce“ je popsána rychlostní konstantou k . Pro její přibližný výpočet můžeme využít Eyringovu rovnici,

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}},$$

kde T je teplota, ΔG^\ddagger je výška aktivační bariéry¹⁴ a k_B , R a h jsou konstanty.

$$k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}; h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}; R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

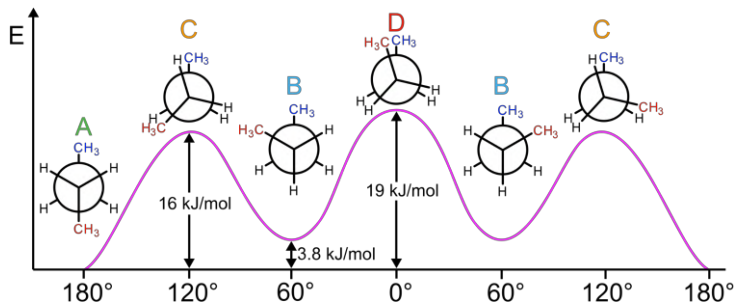
- b) Jakou jednotku má rychlostní konstanta k ?
- c) Vypočítejte k při teplotách 30 K, 50 K a 25 °C.
- d) „Čas reakce“ je špatně definovatelná veličina; určitě ale má jednotky sekund. Navrhněte, jak bychom ho mohli spočítat z rychlostní konstanty k , a vypočítejte ho pro dané teploty.

Nyní se podíváme na konformace butanu (obrázek 2), které dostaneme otáčením kolem centrální C–C vazby. Protože už na koncích nemáme jen vodíky, ale i methylové skupiny, jsou konformace butanu mnohem zajímavější. Energie konformací nyní zahrnuje i odpuzování mezi methylovými skupinami, které

¹³Tomuto odpuzování, které je důsledkem Pauliho vylučovacího principu, se v literatuře také říká sterické efekty. Jde ale úplně o jiný jev než ten popsáný na začátku úlohy.

¹⁴Striktně řečeno je to „Gibbsova aktivační energie“, a zahrnuje tedy jak energetické, tak entropické efekty. V otázce ji ale můžeme uvažovat jako výšku aktivační bariéry.

zabírají mnohem více místa než vodíky. Nejstabilnější konformace A je tak má co nejdále od sebe.



Obrázek 2: Konformace butanu

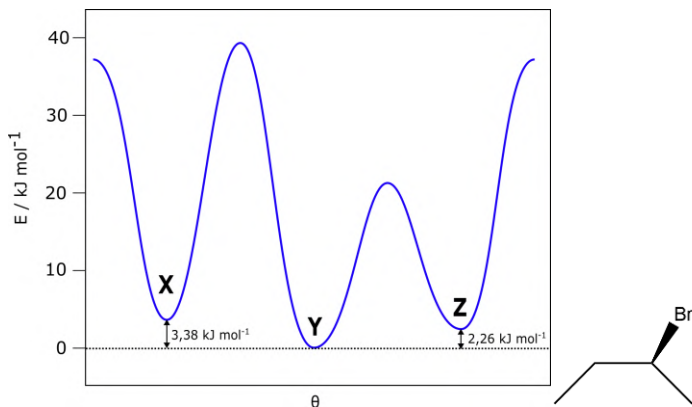
4. Zatímco ethan měl jen jeden konformační izomer, butan má dvě různá energetická minima. Říkáme jim *antiperiplanární* (A) a *synklinální*¹⁵ (B) konformace.

Chtěli bychom spočítat, v jakém poměru jsou izomery při různých teplotách. Změnu konformace z A na B si můžeme představit jako rovnovážnou reakci $A \rightleftharpoons B$. Víme, že její rovnovážnou konstantu můžeme spočítat ze změny Gibbsovy energie ΔG jako $K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$.

- Vysvětlíte pomocí obrázku 2, proč je pro tuto „reakci“ změna entalpie $\Delta H = 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ a změna entropie $\Delta S = R \ln 2$. Jako nápověda vám může posloužit hrob Ludwiga Boltzmann.
- V jakém poměru nalezneme tyto konformační izomery při
 - velmi nízkých teplotách?
 - velmi vysokých teplotách?
 - 25 °C?
- Jednotlivé konformační izomery lze rozlišit v NMR spektru. Bohužel, NMR umí rozlišit pouze procesy trvající déle než 1 μs – pokud se mezi sebou izomery přeměňují rychleji, NMR zachytí jen zprůměrovaný signál.
 - Jaké jsou aktivační bariéry pro „reakce“ $A \rightarrow B$ a $B \rightarrow A$?
 - Vypočítejte rychlostní konstanty těchto „reakcí“, k_1 a k_{-1} , při 25 °C pomocí Eyringovy rovnice.
 - Charakteristický čas rovnovážné reakce je $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$. Vypočítejte ho při 25 °C.

¹⁵Neboli *gauche*.

- iv) Abychom tento čas snížili, budeme muset butan zchladit. Najdšte teplotu, při které je charakteristický čas roven $1 \mu\text{s}$. WolframAlpha nebo podobné nástroje jsou silně doporučeny¹⁶.



Obrázek 3: Konformace (*S*)-2-brombutanu

5. V poslední otázce se podíváme na konformace 2-brombutanu.
- (*S*)-2-brombutan má tři konformační izomery. Nakreslete jejich Newmanovy projekce.
 - Přiřaďte nakreslené izomery k minimům X, Y a Z na obrázku 3. Nezapomeňte odůvodnit svá rozhodnutí.
 - Jak by vypadal graf na obrázku 3 pro (*R*)-2-brombutan?

¹⁶Hardcore řešitelé mohou použít *Newtonovu metodu* a kalkulačku, ale body navíc za to nebudou :-).

Úloha č. 4: Ostravská!!!

(10 bodů)

Autoři: Kolektiv organizátorů výletu do Ostravy (Jakub Krieger, Tadeáš Grabic, Jan Stoklasa, Zuzana Mackovjaková, Lucie Peterková)



*Sto roků v šachtě žil, mlčel jsem,
sto roků kopal jsem uhlí,
za sto let v rameni bezmasém
svaly mi v železo ztuhly.*

Petr Bezruč

Kdo nebyl v Ostravě, jako by nežil!!!

Kolektiv autorů

Po celý kalný, ponurý podzimní den, v němž se neozval jediný hlásek, v němž tísnivé mraky visely z nízké oblohy, projížděli organizátoři sami vlakem Českých drah neobyčejně pustou končinou země a teprve s večerními stíny a chladnými kapkami deště dorazili na dohled k nejmenované skautské základně¹⁷.

Tož jasne, šlo o podzimní KSICHTÍ výlet, na který se přihlásilo celých 17 účastníků. Čím více se organizátoři blížili na východ, tím počet účastníků klesal. Po cestě trávající 3,5 hodiny se jejich počet snížil na pouhých 9.

1. Vypočtete poločas rozpadu účastníků výletu za předpokladu, že jde o kinetiku prvního řádu.

Pokračovali jsme k ubytování. *Nevím proč – ale jak jsem jen na dům pohlédl, zaplavil mou duši nepřekonatelný stesk... teda smrad.*

2. K podzimu bezpochyby patří dýňové dekorace. Pokud je však zanecháte na parapetě déle, než je záhodno, může dojít k takzvané dýňové autolýze. Při této reakci dochází k postupnému rozkladu struktury dýně. Jaké látky se uvolňují při procesu hnití? Jaké látky mohou při hnití způsobovat zápach? Uveďte několik příkladů.

¹⁷ <https://www.sesity.net/elektronicka-knihovna/Zanik-domu-Usheru.pdf>, upraveno



Obrázek 1: Dýňová autolýza

Dominantou Ostravy je bezpochyby Dolní oblast Vítkovice, která je známá pro své vysoké pece a výrobou železa.

3. Jako vstupní surovina pro výrobu surového železa se používá například minerál hematit. Kolik tun hematitu je třeba na naplnění jednoho vagonu „veronika“, který má kapacitu 130 tun, železem? Předpokládejme, že hematit obsahuje 26 % hlušiny a že při chemické reakci ve vysoké peci probíhá 100% konverze.

Výroba železa je složitý proces, který má spoustu kroků. My se zde podíváme jen na pár stěžejních.

4. Seřad'te chronologicky kroky I–V a přiřad'te k nim schémata a)–e) z obrázku 2.

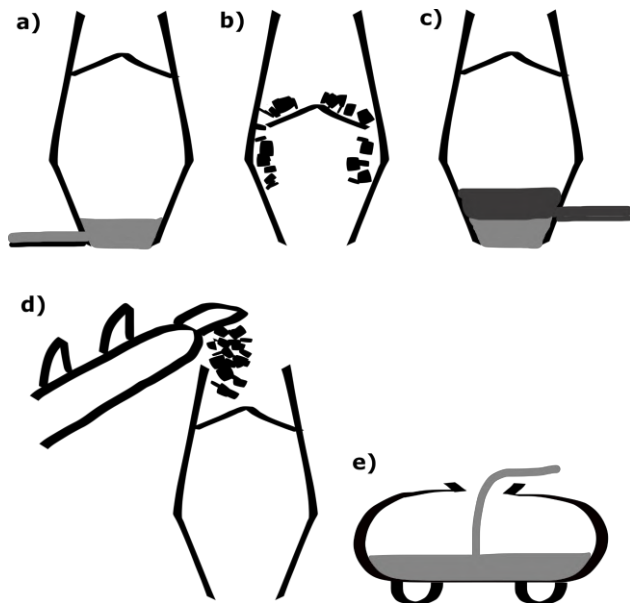
I – odpich strusky

II – naplnění veroniky surovým železem

III – odpich surového železa

IV – otevření kychty, vpuštění vstupních surovin do šachty

V – doprava koksu a aglomerátu do kychty



Obrázek 2: Fáze procesu výroby železa

Do vysoké pece se kromě železné rudy a koksu přidává také vápenc.

5. Proč? Jak se jmenuje vedlejší produkt při výrobě surového železa? Z jakých chemických sloučenin se skládá?

Velké množství zmíněného vedlejšího produktu je potřeba nějak zužitkovat – v dnešní době se používá například ve stavebnictví, v minulosti ho ovšem bylo jednodušší skládat společně s hlušinou na umělé kopce nazývané haldy. Zajímavostí je, že vlivem velkého tlaku a teploty může dojít k samovznícení a vzniklý požár může uvnitř haldy hořet i desítky let, jak tomu je u haldy Emy.

6. V haldě se kromě zbytků uhlí nachází také nezanedbatelné množství síry. Jaké toxické plynné produkty mohou při takovém požáru vznikat? Porovnejte nebezpečnost těchto toxických látek. Zkuste popsat, co hrozí zvědavému chemikovi Tadeášovi, který se rozhodl prozkoumávat vývěry plynů z bezprostřední blízkosti.

Jak už jsme zmínili, produktem vysoké pece je surové železo. To je ovšem samo o sobě pro svou křehkost nevhodné pro použití v průmyslu. Proto se dále upravuje procesem zkujňování v konvertorech na ocel.

7. Čím se z hlediska chemického složení liší ocel od surového železa? Jak proces zkujňování způsobuje změnu složení? Popište chemickou rovnici.

Obsluhovat vysokou pec není zrovna dvakrát příjemné povolání. Jako ochranu proti prskajícímu železu o teplotě až 1400 °C dělníci nosí žáruvzdorné azbestové obleky. To ovšem také nese svá rizika. Když se vlákna azbestu dostanou do plicních alveolů, dojde k aktivaci zánětlivých buněk, zejména makrofágů. Ty následně nastartují proces fibrotizace (zmnožení vaziva ve tkáni).

8. Kromě toho se při expozici azbestem zvyšuje riziko vzniku určitého typu nádoru. Jak se tento nádor nazývá? Jakou má prognózu?

Teploty samotného vzduchu dosahují v okolí vysoké pece asi 70 °C. Toto nesnesitelné horko samozřejmě vede k výrazné dehydrataci, kterou dělníci v dřívějších dobách řešili konzumací různých alkoholických nápojů.

9. Po kolika hodinách práce se dostaví otrava alkoholem (ta nastává při obsahu alkoholu v krvi 3,5 objemových ‰), pokud dělník o hmotnosti 90 kg vypotí za hodinu 0,1 litru vody, kterou nahrazuje 0,1 litrem rumu s obsahem ethanolu 35 obj. ‰? Předpokládejme, že krev tvoří 7 % tělesné hmotnosti, její hustota je 1,060 g/mL a že rychlost odbourávání ethanolu je 0,15 obj. ‰ za hodinu.

Obrovské teploty ve vysoké peci mimo jiné znepríjemňují údržbu při drobných i větších haváriích, jakými bývají například roztavení takzvané výfučny. Při generální odstávce sloužící k výměně vnitřní izolační vyzdívky pece je potřeba počkat celé tři týdny, aby pec vychladla. Účastníci výletu měli ve skautské klubovně opačný problém.

10. Vypočtete, kolik účastníků výletu je potřeba pro udržení nejmenované skautské klubovny o rozměrech 15 × 10 × 5 m na teplotě 20 °C, pokud venkovní teplota je 0 °C, součinitel tepelné vodivosti zdi je 0,040 W m⁻¹ K⁻¹, tloušťka zdi je 40 cm a bazální metabolismus průměrného účastníka je 6500 kJ den⁻¹. Využijte faktu, že plošná hustota tepelného toku je úměrná gradientu teploty podle vztahu

$$\frac{Q}{St} = \lambda \frac{\Delta T}{d},$$

kde Q je vyměněné teplo, S je plocha, kterou teplo prochází, t je čas, λ je součinitel tepelné vodivosti, ΔT je rozdíl teplot na koncích zdi o tloušťce d .

Účastníkům výletu se zřejmě jen stěží podaří udržet klubovnu na přijatelné teplotě. To má ale i své výhody. Pokud by totiž došlo k přílišnému nárůstu teploty, zvýšil by se také tlak, což by v krajním případě mohlo způsobit vymrštění několika

cihel ze zdi do okolí. Přesně to se stalo na ohřivači č. 63 v Dolních Vítkovicích¹⁸, jak vypovídá následující odstavec.

„ ... výbuch na ohřivači utrl ocelovou kopuli, která se nadvzdela, vnitřní tlak dmýchaného větru rozmetal šamotové zdivo kopule do okolí pece a jedna cihla letěla vzduchem asi 350 metrů směrem na závod 4. Trefila střechu projíždějící tramvaje, ve které seděli jen čtyři cestující. Tramvaj jela v nočním režimu jedenkrát za hodinu a cihla zasáhla přes střechu jednoho ze čtyř cestujících přímo do hlavy. Byl na místě mrtev.“

11. Odhadněte tlak plynu uvnitř ohřivače při provozní teplotě, pokud je za standardní teploty tlak uvnitř ohřivače roven atmosférickému tlaku. Potřebné údaje odhadněte nebo dohledejte.



Obrázek 3: Účastníci výletu do Ostravy v Dolních Vítkovicích

Účastníkům výletu se naštěstí kromě expozice látkám z otázek 2. a 6. a mírného promrznutí nedostalo žádné újmy. Zato však mohou být hrdí, neboť byli v Ostravě.

Fajront!!!

¹⁸ <https://www.lunacek.cz/vysoke-pece-vitkovice-kdyz-zelezo-jeste-teklo/35-nestastny-ohrivac-63/>

Úloha č. 5: Lehká?**(14 bodů)**

Autor: Vít Novotný

„Nemáte moc malou kolonu, kolego Zajíčku?“ slyší náš Zajíček, který zrovna v organické laborce chroumá (snad už konečně) svůj produkt. „Ale, jo, je malá,“ pomyslí si. A tak se sebral, nechal stohy stránek s reakčními schématy ležet a vypravil se vstříc petrochemickému průmyslu.



„Tak vás tady u nás vítáme, pane Zajíčku,“ dostává se Zajíčkovi velmi vstřícného přijetí na novém místě stážisty. „Nejprve nám pomůžete s analýzou různých vzorků nafty. Budete měřit index lomu, ASTM, hustotu a anilinový bod,“ načež dostane z ohromného šanonu manuály. Ano, vůbec žádný postup se nesmí ani trochu odchýlit od předepsaného protokolu. Ten je sice dokonale jasný, s pochopením samotných veličin ale musíte Zajíčkovi pomoci Vy.

1. a) Doplňte nebo vyberte správnou možnost tak, aby byl text pravdivý.

Litr nafty je **lehčí/těžší** než litr vody. Nafta je hydrofobní, i proto při přikapání na vodu vytvoří vrstvičku. Index lomu nafty je při používané vlnové délce asi 1,45; pro vodu asi 1,33, opticky je tedy nafta relativně **řidší/hustší**. Na fázovém rozhraní nafta → voda proto dojde k lomu **od/ke** kolmice/i. Čím je měřená vlnová délka **větší/menší**, tím větší je úhel lomu. Tím se světlo rozkládá, kapalina je charakteristicky duhová.

Světlo se rozkládá také na optické mřížce. V tomto případě, čím je vlnová délka **větší/menší**, tím větší je úhel lomu. S rozkladem světla na optické mřížce se v běžném životě setkáme například (uved'te příklad): _____ .

- b) Jak je definován index lomu? Tloušťka naftové vrstvičky na vodě je 10 μm . Jaká je optická dráha světla (uved'te v metrech) v této vrstvě nafty? Použijte výše uvedené údaje, uveďte svůj postup.
- c) ASTM označuje barevnou škálu, hodnota ASTM je jedním z kontrolních parametrů pro produkty. Doporučili byste Zajíčkovi mrkev s ASTM = 6,5? Zdůvodněte.
- d) Zajíček už by chtěl nořit do nafty hustoměr, v laboratoři je ale hustoměr průtokový. Průtokový hustoměr funguje na základě Coriolisova efektu. Velikost Coriolisovy síly je přímo úměrná hmotnosti elementu, na který působí. Přístroj má konstantní objemový průtok. Pokud se Coriolisova síla

zvětšila 1,2krát, jaká je aktuální hustota, pokud byla původní hustota $802,1 \text{ kg/m}^3$? Uveďte svůj postup.

Nápověda: Coriolisova síla se řídí vztahem $\mathbf{F} = -2m\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}$, kde \mathbf{v} je vektor rychlosti elementu kapaliny, $\boldsymbol{\omega}$ je vektor jeho úhlové rychlosti, m je hmotnost elementu kapaliny. Je provedena kalibrace, objemový průtok je konstantní. Zvažte, na které proměnné tedy v tomto případě síla závisí a jak souvisí s měřenou veličinou.

- e) První vzorek má anilinový bod, tzn. teplotu, kdy se homogenizuje s anilinem, $63,4 \text{ }^\circ\text{C}$; druhý $81,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Který ze vzorků obsahuje pravděpodobně větší podíl aromatů? Vysvětlete, jak jste k němu dospěli.

Zajíček sedí a čeká, až mu v ledové lázni ztuhne vzorek v rámci měření bodu tekutosti paliva. „Kdybyste se náhodou nudil, nastudujte si tady zatím nějaké materiály¹⁹:

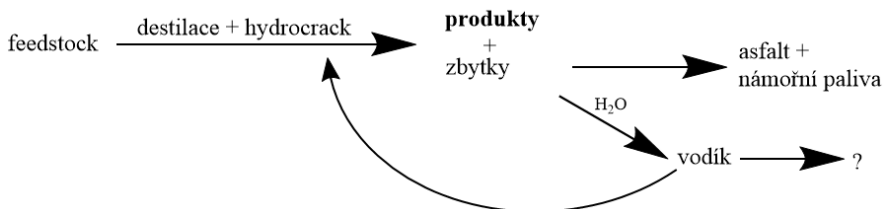
https://drive.google.com/drive/folders/1_piGZfuO11XJK0WIRk_9U28xLQPeDby?usp=sharing.“ Zatím Zajíčka ale zaujal výzkumník pracující s autoklávem: „Na čem pracujete Vy?“ „Ja dělám na hydrocrack vosku z Fischer–Tropsch,“ odpoví doktor notně cizineckou češtinou.

2. a) Jak funguje Fischerova–Tropschova syntéza? Jaké dvě výchozí sloučeniny Fischerova–Tropschova syntéza zpracovává? Z jakých zdrojů se tyto látky historicky získávaly? Jako malá (zeměpisná) nápověda Vám může posloužit, že za tímto účelem byla na začátku 2. světové války postavena chemička mezi Mostem a Litvínovem.
- b) Zkuste navrhnout, odkud a jak by se daly tyto dvě výchozí látky získat, abyste takový postup sami považovali za ekologický. Napište v rozsahu více než 1 řádek svůj návrh.
- c) Poskytnout právní rámec podpoře ekologické energie v EU má za cíl tzv. RED II, po úpravách RED III. Jsou to směrnice, nebo nařízení EU? Jaký je rozdíl mezi směrnicí a nařízením EU? Bere RED II při výpočtu emisní stopy paliva do úvahy emise z výroby strojního a jiného vybavení potřebného pro přípravu paliva?

Onen výzkumník stále nasazuje reakci. Do míchané komory odváží nastrouhaný vosk a zasype ho černým práškem. „To je katalyzátor? A čím se ten hydrocrack vlastně katalyzuje?“ ptá se hned Zajíček. „Nejaky komerční. Asi nejaka aktivovana sulfid kobaltu nebo nikelu, substrat je... in English called alumina. Nevim vic. Ta komerční katalysator jsou často... confidential...“ Zajistí reaktor, zahřeje skoro ke $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a připojí vodík natlakovaný na 20 MPa.

¹⁹ Neváhejte nahlédnout také. Autor materiálu shromáždil z řady zdrojů a mohou Vám pomoci při dalším řešení.

3. Vodík je jedno z nejdůležitějších reakčních činidel v petrochemickém průmyslu, spotřebovávané ve velké míře; vizte zjednodušené schéma na následujícím obrázku:



a) Ropa přirozeně obsahuje nežádoucí dusík. Jaký produkt vzniká reakcí tohoto dusíku s vodíkem?

Výrobou tohoto produktu s přidaným dusíkem je též zpracován přebytečný vodík. Z továrny ho komerčně vyváží železniční cisterny s oranžovým pruhem.

b) Reakcí vodíku s rovněž nežádoucí sírou vzniká sulfan. Jak se nazývá proces výroby elementární síry ze sulfanu? Popište tento proces chemickými rovnicemi.

c) Je vodík v reakcích výše redukčním nebo oxidačním činidlem? Svou odpověď odůvodněte.

d) V továrně se vodík vyrábí z uhlíkatých ropných zbytků. Navrhněte rovnici takové výroby. Rovnici nevyčísľujte, reaktanty nebo produkty označte podle uvážení, nemusíte používat výlučně chemické vzorce.

Fischerova–Tropschova syntéza zdaleka není jedinou cestou implementace zelených zdrojů. Další z možností je tzv. použitý kuchyňský olej (*used cooking oil*, UCO).

„My tady zkoumáme, jestli by se UCO dalo přimíchat do ropných frakcí a tuto směs zpracovávat ve stávajících kolonách se stávajícími katalyzátory,“ vysvětluje vedoucí pracoviště. Zajíček nadšeně stříhá ušima: to by mohla být smysluplná cesta.

UCO je při výpočtu uhlíkové stopy podle výše zmíněné RED II velmi výhodné. Nejenže má přiřazenou nízkou hodnotu CO₂(eq) na výrobu suroviny obsahující 1 MJ energie, ale jeho energetický podíl ve vicesložkovém produktu lze při výpočtu uhlíkové stopy zdvojnásobit. Jedenkrát za obnovitelnost, podruhé za využití odpadu: UCO je tím totiž zároveň ekologicky likvidováno, zabraňuje se tím např. tvorbě tukovců.

4. a) Zase ne zcela známé pojmy! Definujte $\text{CO}_2(\text{eq})$. Převeďte 1 kg methanu na $\text{kg CO}_2(\text{eq})$ **podle RED II**. Co je to tukovec?
- b) Jelikož je v EU UCO tak lukrativní surovina, existuje rozvinutá síť výkupu vysmažených olejů z komerčních podniků. EU v roce 2020 takto na vlastním území vybrala okolo 800 kt UCO, dalších skoro 1,4 Mt však potřebovala dovést. Ne všechno dovezené UCO je ale vždy odpad: vzhledem k vysoké hodnotě UCO docházelo i k podvodnému dovozu čerstvého oleje, mnohdy získaného z palmové plantáže. Zkuste z nabídky přiřadit²⁰ regiony k hodnotám importu.

| | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Nabídka: Severní + Jižní Amerika; Afrika; Střední východ; Jižní Evropa + Rusko; Východní Asie; Jižní Asie + Austrálie a Oceánie. | | | | | | |
| Dovoz [kt] | 482 | 374 | 203 | 133 | 120 | 24 |
| Region | | | | | | |

- c) Oproti tomu sběr UCO z domácností probíhá pouze v několika státech EU, jedním z nich je Nizozemí. Ročně se vysbírá asi 3600 t UCO. Odhadněte a odhad zdůvodněte, kolik UCO by se dalo takto získat v ČR. Kolik biosložky do nafty se ročně vyrábí v ČR? Uveďte i zdroj informace. Porovnejte hmotnosti celkové produkce biosložky a odhadnutého UCO.
5. a) UCO je nutné zbavit organicky vázaného fosforu, který by mohl poškodit katalyzátory. Absorpce tohoto fosforu produkuje velké množství odpadu. Uveďte příklad organické molekuly obsahující fosfor, která by se mohla v tučích z jídla vyskytovat.
- b) UCO při reakci s vodíkem uvolňuje směs plynů, mezi nimiž dominuje propan. Objasněte, z jaké molekuly (její konkrétní části) pochází. Nejčastěji zastoupená masná kyselina v českém UCO má 18 atomů uhlíku. Srovnajte údaj s počtem atomů uhlíku v průměrné molekule nafty. Očekáváte větší, nebo menší zastoupení aromatů? Jak očekáváte, že se změní *cloud point* a *pour point* nafty obsahující hydrogenované UCO oproti naftě pouze fosilní?
- c) K charakterizaci čeho se používá jodové, popřípadě bromové číslo? S čím halogen ve vzorku reaguje? Hodnota jodového čísla je určena ztitrováním přebytečného jodu. Nezreagovaný jod se titruje thiosíranem do odbarvení. Spotřebujete více titračního roztoku thiosíranu na vzorek nafty s biosložkou nebo na vzorek bez biosložky? Odpověď zdůvodněte. Který z vzorků bude při laboratorní teplotě trvanlivější?

²⁰ Přiřazovat doporučujeme na základě intuice či libovolných nalezených zdrojů. Uznáno je zařazení s tolerancí dvou pozic.

No, tak je to zase komplikovanější, než se zákonodárcům zdálo, říká si Zajíček. Vstupní ropa se dá však nahradit i jinými surovinami, které by jinak představovaly odpad.

6. a) Jaký je hlavní důvod, proč se současnými mechanickými metodami nedá plast recyklovat tak *jednoduše* jako sklo nebo papír?
- b) Odpovědí by mohla být technologie podobná principu práce řemeslníků dehtářů, kteří před příchodem ropných maziv vyráběli v milířích dřevný dehet ze smolného dřeva, z dehtu dále kolomaz. Na základě této analogie zkuste navrhnout, jak by se dal připravit pyrolýzní olej z plastu nebo pneumatik. Tato surovina by mohla substituovat ropu. Obodován bude každý srozumitelně a pragmaticky prezentovaný návrh. Můžete se inspirovat návodnými otázkami: Použili byste vysoký tlak, teplotu, katalyzátor...? Máte představu o možném technologickém zpracování? Jaké očekáváte vedlejší produkty? Napadne Vás, jak je použít?

Tady Vás Zajíček opustí a pokračuje dál svou exkurzi za hranice školství. Cestu do světa *lehkých* úkolů vyžadujících neotřelá řešení, světa setkávání vědy, pravidel, peněz, politiky, životního prostředí a každodenního lidství. Ano, nakonec jsou to totiž lidé, o kterých to celé je. A nebo ne? Zajíček zamával tlapkou. Tuhle otázku si již nechme každý pro sebe.

7. ...a vlastně ještě anketní otázka: nalákal by Vás Zajíček pracovat v průmyslu?

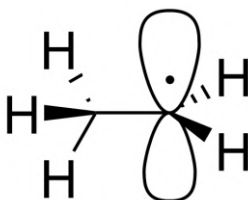
Řešení úloh 2. série 22. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Molekuly vs. mimina

(7 bodů)

Autor: Jakub Krieger

1. Vznikne molekula na obrázku 1. Více než jedna vazba nevznikne, protože vyznačený orbital je kolmý na spojnici uhlíků. Aby vznikla další vazba, musel by u levého uhlíku být také dostupný orbital kolmý na spojnici uhlíků – tak by vznikla π vazba.



Obrázek 1. Molekula vzniklá spojením jednoduché a dvojné vazby. Tečka představuje nespárovaný elektron.

Ve skutečnosti dochází k nezanedbatelnému překryvu dolního laloku vyznačeného orbitalu a orbitalu u dolů směřujícího vodíku. Tato tzv. hyperkonjugace vysvětluje souvislost mezi stabilitou uhlovodíkových radikálů a počtem sousedních methylových skupin.

2.

Tabulka 1. Řešení úkolu 2. Některé atomy vodíku nejsou explicitně znázorněny.

| Písmeno | A | B | C | D |
|-------------------|---|---|---|---|
| Strukturní vzorec | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O})=\text{NH}_2$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ |
| Název | isopropyl-alkohol | akrylamid | kyselina octová | kyselina pyrohroznová |

Další správné řešení je **B** = akrolein, **C** = glycin.

V zadání se objevila chyba, kdy nápověda k látce D vedla na kyselinu mléčnou, ale z částí molekul šlo postavit kyselinu pyrohroznovou. Rozhodl jsem se tuto otázku bodovat 1,5 body, 0,5 body za každou správnou látku.

3.

Tabulka 2. Řešení úkolu 3. Některé atomy vodíku nejsou explicitně znázorněny.

| Písmeno | E | F | G | H |
|-------------------|----------|--------|----------|---------------|
| Strukturní vzorec | | | | |
| Název | diacetyl | alanin | methanol | kys. akrylová |

4. Více způsoby lze sestavit následující látky.

| Název | kyselina propionová | kyselina octová | acetaldehyd | ethanol |
|----------|---------------------|-----------------|-------------|---------|
| Způsob 1 | | | | |
| Způsob 2 | | | | |

5. Za méně nebezpečné považujeme kyselinu octovou, mléčnou a alanin, neboť s těmito látkami umí tělo pracovat v rámci svých přirozených metabolických drah. Vybraná toxikologická data ke zbylým látkám jsou v tabulce 3.

Tabulka 3. Toxikologická data k vybraným látkám.²¹

| Látka | LD ₅₀ (mg/kg) (orální, myš) | Možná expozice |
|-------------------|---|---|
| isopropylalkohol | 5000 | toaletní potřeby, vlhčené ubrousky, chladicí obklady ²² |
| akrylamid | 124 | monomerní zbytky z výroby polymerů ve vodě, smažená jídla ²³ |
| diacetyl | 1580 | máslové aroma v popcornu, mimo EU v příchutích do e-cigaret. |
| methanol | 5628 | falšovaný alkohol, směsi do ostřikovačů, nemrznoucí kapaliny |
| kyselina akrylová | 1337 | olejové barvy, plasty, rovnátka (ve formě polymeru) |

Na základě akutní toxicity (LD₅₀) lze za látky s největším hazardem považovat akrylamid, kyselinu akrylovou a diacetyl. Je ovšem nutné si uvědomit, že jsme zohlednili jen akutní toxicitu při jednom konkrétním způsobu podání na organismu, který není lidský. Tento výběr jsme udělali, protože k němu jsou nejdostupnější data, nicméně jiná hlediska mohou vést k odlišným závěrům. Například z hlediska nebezpečí poleptání kůže by vysoký hazard mohla představovat i koncentrovaná kyselina octová.

- Vzhledem k tomu, že toxický účinek vybraných látek se pohybuje v rozmezí dvou řádů, je pro hodnocení rizika důležitá především pravděpodobnost expozice. Tu považujeme za největší u isopropylalkoholu a methanolu, které najdeme v běžných přípravcích v domácnosti. Jako třetí zařazujeme akrylamid, kvůli jeho možné expozici ze smažených jídel a jeho potenciálnímu karcinogennímu účinku. Za zmínku stojí i diacetyl, který se mimo EU používá jako náplň do e-cigaret, což by mohl bohužel být další relativně běžný zdroj expozice.

²¹ Zdroj: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

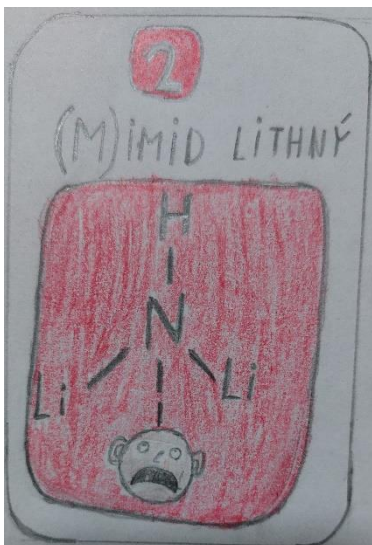
²² <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0361112477802086>

²³ <https://www.fda.gov/food/process-contaminants-food/acrylamide>

7. Body byly uděleny za obrázek uložený na Dropboxu. Některá povedená mimina jsou uvedena níže:



PODĚLANÁ TITRACE



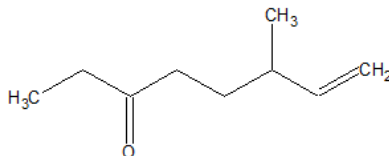
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1,5 bodu, 3 – 2 body, 4 – 0,8 bodu, 5 – 0,9 bodu, 6 – 0,9 bodu, 7 – 0,4 bodu. Celkem 7 bodů.

Úloha č. 2: Andělská

(7 bodů)

Autor: Tomáš Heger

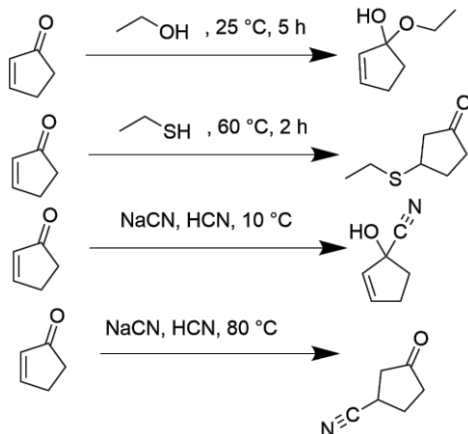
1. Plyny lehčí než vzduch jsou například vodík, helium, neon, methan nebo oxid uhelnatý, případně jakákoliv další uznatelná odpověď.
2. Ultrafialový anděl – chlorace alkanů
Fialový anděl – fotopolymerizace vinylu
Modrý anděl – degradace riboflavinu (maximální rychlost degradace nastává při 450 nm)
Zelený anděl – konverze merocyaninu na spirooxazin
Červený anděl – biologická redukce plastochinonu (v rámci fotosystému II)
Infračervený anděl – vibrace C=O vazby v acetonu
3. a) Michaelův akceptor je taková látka, která obsahuje dvojnou vazbu konjugovanou s karbonylovou skupinou (tzv. α,β -nenasycený karbonyl).
b) Látkou A je 6-methylokt-7-en-3-on, struktura uvedená níže. Reagentem je Gilmanovo činidlo, jak bylo zmíněné v letošním KSICHTím seriálu.



Obrázek 1: 6-methylokt-7-en-3-on

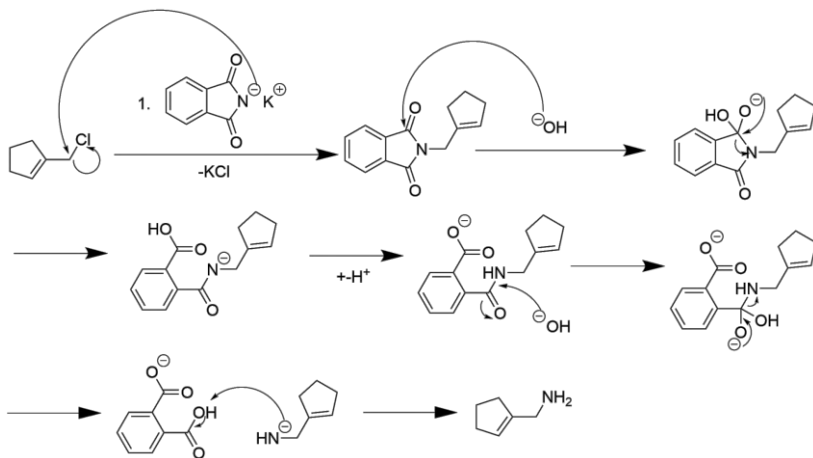
4. Termodynamické řízení reakce nastává při takových podmínkách, kdy reakci ponecháme běžet dlouho a za dostatečné teploty – díky tomu může vzniknout termodynamicky stabilnější produkt. Pokud naproti tomu reakci ukončíme předčasně a/nebo ji necháme běžet při nižších teplotách, nebudou tyto termodynamické produkty vznikat kvůli své příliš vysoké aktivační energii. Větší část produktů pak bude vznikat kinetickým řízením, a půjde o produkty s nižší aktivační bariérou.
5. a) Tvrdé nukleofily, jako například alkoholy nebo alkoholáty, preferují 1,2-adici (karbonylová skupina C=O má vyšší polarizaci náboje a od toho se odvíjející tvrdost). Měkké nukleofily, například sloučeniny síry, preferují 1,4-adici, kde parciální náboj na C=C vazbě není tak velký. Můžete to porovnat s následující podúlohou, některé funkční skupiny jako kyanidy se řídí podle kinetického/termodynamického řízení než podle tvrdosti/měkkosti.

b)

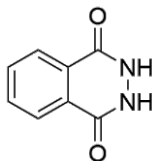


Obrázek 2: Kinetické versus termodynamické řízení reakce

6. a) Mechanismus s doplněnými produkty viz níže



b) Alternativní činidlo je v tomto případě hydrazin (N_2H_4). Vedlejší produkt této reakce je 2,3-dihydroftalazin-1,4-dion (obrázek 3). Hydrazin se používá proto, že reakce s ním probíhá s menším množstvím vedlejších produktů a většinou i s většími výtěžky než bazická hydrolyza.



Obrázek 3: 2,3-dihydroftalazin-1,4-dion

7. Jakákoliv „logická“ úvaha byla uznána. Mé osobní oblíbené vysvětlení: *“How many angels can dance on the head of a pin?” To answer it, we need information. Firstly, angels don't dance. It's one of the distinguishing characteristics that marks an angel. So, none(...). Or at least, nearly none. Aziraphale had learned a dance called the “gavotte” in a discreet gentlemen's club in Portland Place in the late 1880s.* (Good Omens, T. Pratchett a N. Gaiman, 1990)

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

Úloha č. 3: Do Mordoru cesta dlouhá**(11 bodů)**

Autor: Vít Novotný

1. a) Bilbo oslavil 111. narozeniny.
 - b) Za tímto přirovnáním stojí pravděpodobně toxicita **rtuťi**. K výrobě plsti se používal chlorid rtuťnatý, **žiravý sublimát**. Oproti tomu **dichlorid dirtuťný** má pouze projímavé účinky.
 - c) Diskutovaný archetyp je identifikovatelný v díle *Alice's Adventures in Wonderland* od **Lewis Carrolla** (vlastním jménem C. L. Dogson).
2. a) Tón a^2 zní na dvojnásobné frekvenci než komorní A, tudíž $f(a_2) = 2 \cdot f(a_1) = 2 \cdot 442 = 884$ Hz. Totožně frekvence a^3 je $f(a_3) = 2 \cdot f(a_2) = 2 \cdot 2 \cdot f(a_1) = 2^2 \cdot f(a_1) = 4 \cdot 442 = 1768$ Hz.
 - b) V podotázce a) je naznačeno, že frekvence oktáv lze proložit **exponenciální funkcí** ve tvaru $y = f(a_1) \cdot 2^x$. Hledaná posloupnost je geometrická, neboť její člen $n + 1$ je dvojnásobkem n -tého členu, kvocient této posloupnosti je tedy 2. Posloupnost má tvar: $\alpha_{n+1} = \alpha_1 \cdot 2^n$. Druhá hledaná posloupnost je podobná, její kvocient má tvar $2^{1/12}$. Proto $\alpha_{n+1} = \alpha_1 \cdot 2^{n/12}$. Zkontrolujme ještě, zda je člen $n + 12$ dvojnásobkem n -tého členu: $\alpha_{n+12} = \alpha_1 \cdot 2^{\frac{n+12-1}{12}} = \alpha_1 \cdot 2^{\frac{12}{12}} \cdot 2^{\frac{n-1}{12}} = \alpha_n \cdot 2$
 - c) Kdyby tón zněl o $36 = 3 \cdot 12$ půltónů výš, šlo by opět o tón A o tři oktávy vyšší než komorní A. Jelikož nazgûl kvílí o půltón níž, **jde o tón Gis (případně As)**.

Podíl frekvencí dvou vedlejších tónů považujeme za konstantní²⁴, jednotlivé tóny jsou proto prvky geometrické posloupnosti rozebrané výše.

Pro frekvence F celých oktáv platí $F = F_0 \cdot 2^k$, kde F_0 je frekvence základního tónu a k je počet oktáv. Výsledek a) obdržíme dosazením $k = 1$, resp. $k = 2$, nazgûl křičí půltón pod frekvencí $F = 442 \cdot 2^3 = 3536$ Hz. Frekvence celých oktáv jsou tedy geometrickou posloupností s kvocientem 2, jinými slovy, horní tón každé oktávy má právě dvojnásobnou frekvenci než spodní.

Oktáva má dvanáct tónů, kvocient geometrické posloupnosti má tvar $2^{(1/12)}$. Frekvence f tónu znějícího o n půltónů nad základním tónem s frekvencí f_0 , proto je $f = f_0 \cdot 2^{\frac{n}{12}}$.

²⁴ Existuje více druhů ladění (způsobů, jak do oktáv rozložit půltóny), u většiny z nich tento předpoklad neplatí.

Černý jezdec křičí o $n = 35$ půltónů nad komorním A, **tedy s frekvencí**
 $f = 442 \cdot 2^{\frac{35}{12}} = 3337,54 \text{ Hz}$.

Tón by hrála pravděpodobně pikola, která v orchestrech zastává nejvýše položené hlasy.

- d) Sonikátor (ultrazvukový homogenizátor) pomocí ultrazvuku urychluje rozpouštění málo rozpustných látek. Pracuje-li s frekvencí $F = 2 \cdot 10^4 \text{ Hz}$, potom můžeme získat počet oktáv k , které ještě nazgûlovi k sonikátoru chybí podle vztahu $F = F_0 \cdot 2^k$.

$$2 \cdot 10^4 = 3337,54 \cdot 2^k;$$

$$k = \log_2 \left(2 \cdot \frac{10^4}{3337,54} \right) = 2,58$$

Pokud by nazgûl kvílel o 3 oktávy výš, měl by frekvenci podobnou jako sonikátor. Chlad jeho kvílení by ale zmrazil i kdejaké rozpouštědlo, proto by takové využití bylo nepraktické.

- e) Zapišeme-li funkci popisující amplitudu nazgûlova kvilu znějícího nad Větrovem v závislosti na čase t ve tvaru

$$y = A \sin(Bt),$$

proměnná **A** souvisí s hlasitostí, proměnná **B** je úměrná frekvenci zvuku.

3. a) **Znaménka $\Delta H(\text{sub})$ a I_1 jsou kladná, u $\Delta H(\text{hydr})$ je záporné.** Pro sublimaci je potřeba dodat energii, protože je nutné rozbít krystalovou mřížku kovu; pro ionizaci je potřeba přemístit elektrony mimo energeticky výhodnější orbital, naopak hydratace teplo uvolní, neboť elektronové páry vody prázdné orbitály zpátky stabilizují. **Energii $\Delta H(\text{sub})$ a I_1 je potřeba dodat**, aby proces začal probíhat, při odpovídajících krocích dochází k velkým výměnám energie. Tyto kroky se proto podílí na aktivační energii E_A , která určuje reakční rychlost (podle Arrheniovy rovnice rychlostní konstanta roste exponenciálně podle E_A). Naopak krok hydratace je energeticky takřka bezbariérový a probíhá okamžitě (téměř nezávisle na vnějších podmínkách), na rychlosti se tudíž nepodílí. Veličina I_1 (energie nutná pro odtržení 1 valenčního elektronu) se nazývá **první ionizační energie**.

- b) Kov s menším poloměrem má vyšší sublimační teplo i ionizační energii než kov s větším poloměrem, pro tyto dva kroky je potřeba dodat dostatek energie. Naopak jeho iont uvolní rozpuštěním energie více. **Analogicky**

proto odpovídá lidem: je náročné je podmanit, brání se, válka s nimi může být náročná. Když ale podlehnou, nakonec jsou ochotni se skřety se i spojit.

| | Li | Cs |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| relativně analogický k: | <i>člověk</i> | <i>hobit</i> |
| $ \Delta H(\text{sub}) $ | 160 kJ mol ⁻¹ | 79 kJ mol ⁻¹ |
| $ I_1 $ | 520 kJ mol ⁻¹ | 376 kJ mol ⁻¹ |
| $ \Delta H(\text{hydr}) $ | 520 kJ mol ⁻¹ | 277 kJ mol ⁻¹ |
| reakce s vodou připomíná: | <i>rozpuštění Celaskonu</i> | <i>výbuch granátu</i> |

- c) Malý iont s velkým nábojem má **vyšší** koncentraci náboje. Čím je atom menší, tím má **vyšší** $|I_1|$. Čím vyšší koncentrace náboje, tím vyšší **polarizační síla** kationtu. Ta má za následek **ochotnější** vznik kovalentních vazeb, a kation se tak ve vodném roztoku vyskytuje spíše ve formě **hydroxidu**. Aby tato forma vznikla, musel ion zreagovat s **hydroxidovými anionty** přítomnými v rozpouštědle. Oproti neutrální vodě má tak jeho roztok **nižší** pH.

Poznámka: Nejčastější a zcela pravdivé poučení zní, že pH soli určuje síla kyseliny, potažmo zásady, z kterých vznikla. Přesnější vysvětlení, které je v lepším souladu s obecným chováním částic v roztoku, se vztahuje přímo ke kationtům jako nositelům kyselých vlastností a aniontům jako nositelům zásaditých vlastností. Z tohoto úhlu pohledu je síran draselný neutrální, protože je síranový anion málo bazický a draselný kation málo kyselý. Například železité kationty mají naopak natolik koncentrovaný náboj, že jsou jejich roztoky kyselé. Tento přístup tedy poskytuje stejné závěry jako výše zmíněné tvrzení, nicméně je aplikovatelný obecněji.

d) Pavel Jungwirth

4. a) Z rovnic je vidět, že zreagováním 1 molu draslíku dojde k rozkladu 1 mol vody; vznikne 1 mol hydroxidu a 1/2 mol vodíku, který dále hoří na 1/2 mol vody.

Změna entalpie je stavová veličina, proto můžeme vyjádřit její celkovou změnu ze slučovacích tepel:

$$\Delta H = \Delta H(\text{KOH}) - \frac{1}{2\Delta H(\text{voda})} = -425 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 286 \text{ kJ} = -282 \text{ kJ/mol}$$

Reakcí 1 molu draslíku se uvolní energie 282 kJ.

b) Kdyby produkty zůstaly v plynném skupenství, uvolnilo by se energie méně, neboť by voda neodevzdala své výparné teplo a hydroxid své sublimační. Je zanedbána také rozpouštěcí entalpie hydroxidu.

c) 0,25 t TNT definitoricky odpovídá energii $E = 0,25 \cdot 4,184 \cdot 10^9$ J.

Látkové množství K je $n = \frac{0,25 \cdot 4,184 \times 10^9}{282 \times 10^3} = 3709,2199$ mol, to odpovídá hmotnosti $m = nM = 3709,2199 \cdot 39,0983 = 145024$ g.

Draslíku je potřeba 146 kg.

d) 146 kg draslíku má energii odpovídající 250 kg TNT, ve vztahu **k hmotnosti je draslík energeticky bohatší**. Molární hmotnost TNT je $227,13 \text{ g mol}^{-1}$, 250 kg TNT tedy odpovídá $n = 2,5 \cdot \frac{10^5}{227,13} = 1101$ mol, což je řádově třetina oproti výše vypočtenému látkovému množství draslíku. Ve vztahu **k látkovému množství je tedy bohatší TNT**.

5. a) Acidifikace se řešila vápněním lesů. Metoda spočívá například v leteckém rozprašování dolomitu nad lesem.

b) Iontový součin vody označuje rovnovážnou konstantu pro autoprotolýzu vody. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$. Hodnota K_w je udávána jako záporně vzatý dekadický logaritmus $\text{p}K_w$. Při neutrálním pH je $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$, zároveň ze zadání platí $12 = \log[\text{OH}^-] + \log[\text{H}_3\text{O}^+]$. Neutrální pH proto bylo $12 / 2 = 6$.

c) Výpočet se zanedbáním iontového součinu vody:

$\text{p}(\text{OH}) = \text{p}K_w - \text{pH} = 12 - 7 = 5$; $c(\text{OH}) = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Koncentrace hydroxidových aniontů je rovna koncentraci hydroxidu. Látkové množství hydroxidu je 3709,2199 mol. $V = \frac{n}{c(\text{OH})} = \frac{3709,2199}{10^{-5}} \approx 370922 \text{ m}^3$ vody.

To by odpovídalo přibližně vodní nádrži Džbán v Praze.

Hydroxid disociuje podle rovnice $\text{KOH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{K}^+$; dále platí $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ (1)

a elektroneutralita roztoku

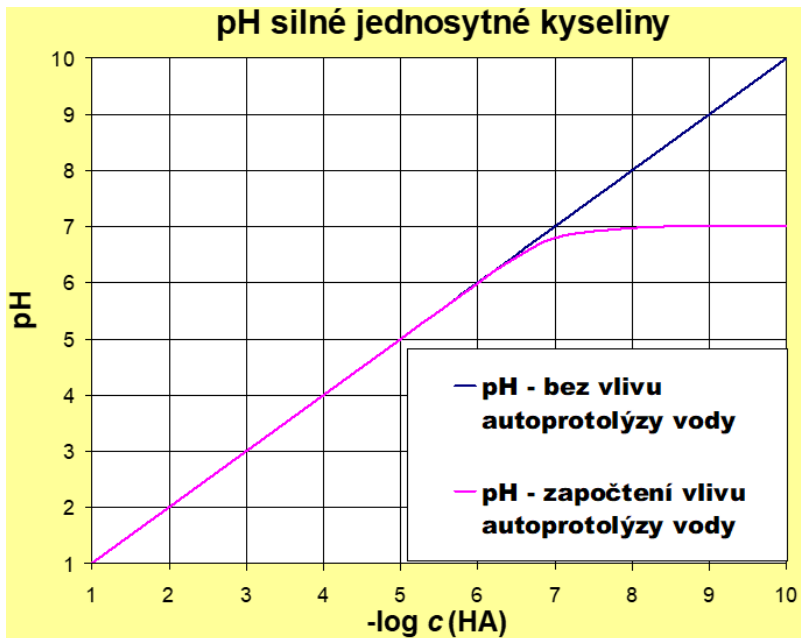
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+]. \quad (2)$$

Ze vztahu (2) dosadíme do (1): $K_w = ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+])[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2$. Odtud vyjádříme koncentraci draselných iontů a dosadíme: $[\text{K}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-12}}{10^{-7}} - 10^{-7} = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

Látkové množství draselných iontů je 3709,2199 mol.

$$V = \frac{n}{c(\text{K}^+)} = \frac{3709,2199}{9,9 \cdot 10^{-6}} \approx 374669 \text{ m}^3 \text{ vody.}$$

Relativní chyba při zanedbání autoprotolýzy je 1 %; čím blíže se naměřené pH přibližuje neutrálnímu, tím je autoprotolýza méně zanedbatelná. Významnost zanedbání autoprotolýzy vody ukazuje následující graf (již pro normální pK_w):

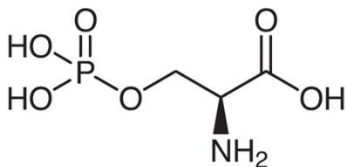


Otázka 1 – 1,05 bodu, 2 – 2,5 bodu, 3 – 2,7 bodu, 4 – 2,65 bodu, 5 – 2,1 bodu.
Celkem 11 bodů.

Úloha č. 4: Proteinová alchymie**(11 bodů)**

Autorka: Lada Švecová

1.



2. Jde o skupiny α -s1, α -s2, β a κ . Budou uznány i skupiny α , β , γ (degradační produkty skupiny β) a κ . κ -kaseiny jsou glykoproteiny.
3. 1-b, 2-a, 3-c.
4. Micela má jádro tvořené záporně nabitými fosfáty okolo vápenatých kationtů. κ -kasein se uvnitř micely váže svou hydrofobní částí, naopak hydrofilní část je orientována ven, což micelu **stabilizuje**.
5. Jednotlivé submicely se spojují pomocí fosfátových skupin (například aminokyseliny fosfoserinu) a vápenatých iontů přímo nebo prostřednictvím volných citrátů a fosfátů.
6. K výsledku dospějeme sérií úvah: pokud mléko obsahuje 3,2 % bílkovin a 80 % z toho tvoří kasein, pak kasein tvoří 2,6 % mléka. Jeden litr mléka (cca jeden kilogram) tedy obsahuje **25,6 g kaseinu**. Je zadáno, že 1 mol kaseinu má hmotnost 10^8 g, 25,6 g tedy představuje $2,56 \cdot 10^{-7}$ mol. Dle Avogadrovy konstanty 1 mol představuje $6,022 \cdot 10^{23}$ částic (v tomto případě kaseinu), $2,56 \cdot 10^{-7}$ mol proto představuje $1,54 \cdot 10^{17}$ molekul kaseinu, přičemž jedna micela je průměrně tvořena z 20 000 molekul kaseinu, takže v 1 litru mléka je $7,7 \cdot 10^{17}$ micel.

A v řeči čísel:

$$(3,2 \cdot 80) / 100 = 2,56 \% \text{ kaseinu v mléce}$$

$$2,56 \% \cdot 10 = 25,6 \text{ g kaseinu} / 1 \text{ L mléka}$$

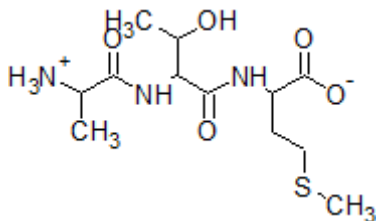
$$25,6 / 10^8 = 2,56 \cdot 10^{-7} \text{ mol kaseinu} / 1 \text{ L mléka}$$

$$2,56 \cdot 10^{-7} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,54 \cdot 10^{17} \text{ molekul kaseinu} / 1 \text{ L mléka}$$

$$1,54 \cdot 10^{17} / 20\,000 = 7,7 \cdot 10^{17} \text{ micel} / 1 \text{ L mléka}$$

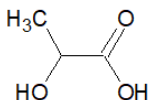
V jednom litru mléka tedy bývá řádově 10^{17} micel.

7. Tripeptid Ala-Thr-Met v isoelektrickém bodě:



8. Isoelektrický bod kaseinu je 4,6, pH mléka je obvykle neutrální (cca 7). Uznáváno bylo pH v intervalu 6,4 – 8.

9. Kyselina mléčná:



Vzniká metabolickou činností přidávaných mlékářenských kultur (mikroorganismů).

10. κ -kasein.

11. Na para- κ -kasein, který obsahuje původní hydrofobní část a zůstává součástí micely, a κ -kasein makropeptid, který přechází do syrovátky a obsahuje sacharidickou část.

12. AMK skóre (AAS) popisuje kvalitu bílkovin z hlediska množství obsažených esenciálních aminokyselin. Výpočet je založen na porovnání s referenčním proteinem, který obsahuje esenciální bílkoviny v ideálním poměru. V této úloze byl jako referenční zvolen fiktivní protein, který byl doporučen Světovou zdravotnickou organizací a jehož AAS je uzančně bráno 100.

Výpočet: $AAS = \left(\frac{\text{g AMK na 100 g bílkoviny}}{\text{g AMK na 100 g referenční bílkoviny}} \right) \times 100$

Výpočet AAS pro jednotlivé aminokyseliny je v tabulce. AMK skóre bílkovin odpovídá vždy nejnížší z těchto hodnot. AMK skóre syrovátkových bílkovin je tedy 138, kaseinu 94 a celovaječného proteinu 98.

Uznány byly i výsledky neuvedené v procentech (syrovátkový protein 1,38, kasein 0,94 a vaječný protein 0,98) a hodnota 1 (respektive 100) u syrovátkové bílkoviny.

| Aminokyselina | AMK skóre syrovátkové bílkoviny | AMK skóre kaseinu | AMK skóre celovaječného proteinu |
|-----------------------|---|--|--|
| isoleucin | $(7/4) \cdot 100 = 175$ | $(5,7/4) \cdot 100 = 143$ | $(6,6/4) \cdot 100 = 165$ |
| leucin | $(11,8/7) \cdot 100 = 169$ | $(10,5/7) \cdot 100 = 150$ | $(8,8/7) \cdot 100 = 126$ |
| lysin | $(9,6/5,4) \cdot 100 = 178$ | $(8,2/5,4) \cdot 100 = 153$ | $(5,3/5,4) \cdot 100 = 98$ |
| methionin + cystein | $(5,4/3,5) \cdot 100 = 154$ | $(3,3/3,5) \cdot 100 = 94$ | $(5,4/3,5) \cdot 100 = 154$ |
| fenylalanin + tyrosin | $(8,4/6,1) \cdot 100 = 138$ | $(11,2/6,1) \cdot 100 = 184$ | $(10/6,1) \cdot 100 = 164$ |
| threonin | $(8,5/4) \cdot 100 = 213$ | $(4,4/4) \cdot 100 = 110$ | $(4/4) \cdot 100 = 100$ |
| tryptofan | $(2,1/1) \cdot 100 = 210$ | $(1,5/1) \cdot 100 = 150$ | $(1,6/1) \cdot 100 = 160$ |
| valin | $(7,5/5) \cdot 100 = 150$ | $(7/5) \cdot 100 = 140$ | $(7,4/5) \cdot 100 = 148$ |

13. Výroba syrovátkových sýrů (například ricotta), syrovátkových nápojů, proteinových prášků a nápojů pro sportovce, využití v krmivářství.

14. Body uděleny za jakýkoliv uskutečněný a zdokumentovaný pokus.

Otázka 1 – 0,75 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,75 bodu, 4 – 0,75 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,25 bodu, 11 – 0,5 bodu, 12 – 2 body, 13 – 0,5 body, 14 – 2 body. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 5: Matematika kyselin a zásad**(12 bodů)**

Autor: Jan Vavřín

1. a)

i)
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ii)
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$$

iii)
$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c$$

b) Z rovnic výše dostaneme vztah $K = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^]}$, který upravíme na kvadratickou

rovnicí $[\text{H}^+]^2 + K[\text{H}^+] - Kc = 0$. Řešením pak je $[\text{H}^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2}$.

Druhé řešení je zjevně záporné. Námí uvedené řešení je naopak vždycky kladné, protože hodnota odmocniny je vždy větší než K .Pokud je $K \gg c$, můžeme psát

$$[\text{H}^+] = \frac{-K + K\sqrt{1 + \frac{4c}{K}}}{2} \approx \frac{-K + K\left(1 + \frac{1}{2}\frac{4c}{K}\right)}{2} = c,$$

protože pak je $\frac{4c}{K} \ll 1$ a Taylorovu řadu lze použít.

$$[\text{H}^+] = \frac{-K + K\sqrt{1 + \frac{4c}{K}}}{2} \approx \frac{-K + K\left(1 + \frac{1}{2}\frac{4c}{K} - \frac{1}{8}\frac{16c^2}{K^2}\right)}{2} = c - \frac{c^2}{K}.$$

Pro 1M HNO_3 je $[\text{H}^+] = c - \frac{c^2}{K} = 1 - \frac{1^2}{10^{1,38}} = 0,958$ M.

Hodnota pH pak je $-\log [\text{H}^+] = 0,018$, zatímco jednodušší vzoreček (3) by dal $\text{pH} = 0,0$. Chyba v hodnotě pH je tedy 0,018, což už je měřitelné. Mnohem větší chyba ale nastane v důsledku jiné aproximace, kterou jsme udělali, a to předpokladu ideálního roztoku. 1M roztok je tak koncentrovaný, že nelze aktivity iontů jednoduše nahradit koncentracemi.

Poznámka: Chybu lze spočítat i přímo z rovnice (2), z níž dostaneme $[\text{H}^+] = 0,961$ M, a tedy $\text{pH} = 0,017$. Naše aproximace tedy vsutku je na správné cestě. Vztah, který jsme odvodili, nám ale umožňuje pochopit vliv konstanty K na koncentraci H^+ iontů mnohem lépe než „přesnější“ vztah (2).

c) Pokud je $K \gg c$, můžeme psát

$$[\text{H}^+] = \frac{-K + K\sqrt{1 + \frac{4c}{K}}}{2} \approx \frac{-K + K\left(1 + \frac{1}{2}\frac{4c}{K}\right)}{2} = c,$$

protože pak je $\frac{4c}{K} \ll 1$ a Taylorovu řadu lze použít.

$$d) [H^+] = \frac{-K+K\sqrt{1+\frac{4c}{K}}}{2} \approx \frac{-K+K\left(1+\frac{1}{2}\frac{4c}{K}-\frac{1}{8}\frac{16c^2}{K^2}\right)}{2} = c - \frac{c^2}{K}.$$

$$\text{Pro } 1\text{M HNO}_3 \text{ je } [H^+] = c - \frac{c^2}{K} = 1 - \frac{1^2}{10^{1,38}} = 0,958 \text{ M.}$$

Hodnota pH pak je $-\log[H^+] = 0,018$, zatímco jednodušší vzoreček (3) by dal $\text{pH} = 0,0$. Chyba v hodnotě pH je tedy 0,018, což už je měřitelné. Mnohem větší chyba ale nastane v důsledku jiné aproximace, kterou jsme udělali, a to předpokladu ideálního roztoku. 1M roztok je tak koncentrovaný, že nelze aktivity iontů jednoduše nahradit koncentracemi.

Někteří řešitelé uvedli jako chybu třetí člen Taylorovy řady, $K \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{16c^2}{K^2}$, ale to by byla chyba ve výrazu $\sqrt{K^2+4Kc}$. Jiní uvedli výraz $\frac{c^2}{K}$ – to je sice chyba v $[H^+]$, ale otázka se ptá na chybu v pH.

Poznámka: Chybu lze spočítat i přímo z rovnice (2), z níž dostaneme $[H^+] = 0,961 \text{ M}$, a tedy $\text{pH} = 0,017$. Naše aproximace tedy vskutku je na správné cestě. Vztah, který jsme odvodili, nám ale umožňuje pochopit vliv konstanty K na koncentraci H^+ iontů mnohem lépe než „přesnější“ vztah (2).

- e) Pokud je $K \ll c$, je po vynásobení obou stran K i $K^2 \ll Kc$. Pod odmocninou tedy můžeme zanedbat člen K^2 , a dostaneme

$$[H^+] \approx \frac{-K+2\sqrt{Kc}}{2}.$$

Odmocněním vztahu $K^2 \ll Kc$ získáme $K < \sqrt{Kc}$, a tedy můžeme zanedbat i člen K oproti členu $2\sqrt{Kc}$. Tím získáme

$$[H^+] \approx \frac{2\sqrt{Kc}}{2} = \sqrt{Kc}.$$

Častou odpovědí bylo, že K lze zanedbat, protože jde o malé číslo, a K^2 je tedy ještě menší. To by byl rozumný argument, pokud by K bylo bezrozměrné – zde ale má jednotky M. Pokud bychom ho vyjádřili v nM, už by se jednalo o číslo značně větší, a pak by tento argument selhal – např. $10^6 \ll 10^9$, ale $(10^6)^2 \gg 10^9$. Klíčové je, že vždy porovnáváme „stejně mocniny“ K a c – ty mají shodné jednotky a změna jednotek tak zachová jejich relativní velikost.

Někteří řešitelé dostali správný výsledek za použití „vztahu“ $\sqrt{K^2 + 4Kc} = \sqrt{K^2} + \sqrt{4Kc}$. Ten ale určitě neplatí!!! A nejedná se ani o správnou aproximaci v případě $K \ll c$, jak se můžete přesvědčit pomocí Taylorových řad.

2. a) Pro tak malé K_a lze bez větší chyby použít i jednodušší vztah $[H^+] = \sqrt{K_a c} = 8,32 \cdot 10^{-11}$ M. Výsledné pH je tedy 10,08. Rozpouštěním kyseliny ale nemůžeme dostat zásadité pH! Ve skutečnosti bude mít roztok pH velmi blízké sedmi, neboť většina molekul acetonu bude v nedisociované formě a H^+ ionty tedy budou primárně vznikat autoprotolýzou vody.

Poznámka: Aceton vsutku je slabě kyselý, jeho disociovaná forma je tzv. enolát. Aceton ve vodě tvoří i geminální diol, ale při tom se neuvolňují protony.

b) $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

- c) Pro zjednodušení položíme $x = [H^+]$.

Pak ze vztahu pro K_w dostaneme $[OH^-] = \frac{K_w}{x}$.

Dále z nábojové bilance $[A^-] = x - \frac{K_w}{x}$.

Také musí platit látková bilance, a tedy

$$[HA] = c - [A^-] = c - x + \frac{K_w}{x}.$$

A nakonec platí, že

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(x - \frac{K_w}{x})}{c - x + \frac{K_w}{x}}.$$

To lze upravit do tvaru $K(c - x + \frac{K_w}{x}) = x^2 - K_w$ a po vynásobení x dostaneme kubickou rovnici

$$Kcx - Kx^2 + KK_w = x^3 - K_w x,$$

kteřou snadno převedeme do tvaru v zadání.

- d) Pokud je K zanedbatelné, můžeme v nulté aproximaci jednoduše položit $K = 0$. Tím získáme rovnici

$$x_0^3 - K_w x_0 = 0,$$

jejíž jediné chemicky relevantní řešení je zjevně $x_0 = \sqrt{K_w}$.

e) i) Dosadíme-li $x = \sqrt{K_w} + x_1 K$ do rovnice (4), získáme rovnici

$$\begin{aligned} & \cancel{K_w^{3/2}} + 3K_w x_1 K + 3K_w^{1/2} x_1^2 K^2 + x_1^3 K^3 \\ & + K_w K + 2K_w^{1/2} x_1 K^2 + x_1^2 K^3 \\ & - K_w^{1/2} c K - x_1 c K^2 - \cancel{K_w^{3/2}} - K_w x_1 K \\ & - K_w K = 0. \end{aligned}$$

ii) Zanedbáme členy obsahující K^2 a K^3 . Všimněte si také, že členy nultého řádu – ty, co neobsahují K vůbec – se hezky vykrátí. To je díky vhodné volbě x_0 .

Výslednou rovnici lze pak zjednodušit na

$$(3K_w - K_w)x_1 K - \sqrt{K_w} c K = 0,$$

odkud už $x_1 = \frac{c\sqrt{K_w}}{2K_w} = \frac{c}{2\sqrt{K_w}}$. (Nebojte se odmocnin ve jmenovateli!)

iii) Podle vzorečku (5) je pH roztoku přesně 7,00.

Podle vylepšeného vztahu je

$$[H^+] = \sqrt{K_w} + \frac{cK}{2\sqrt{K_w}} = 10^{-7} + \frac{0,1 \cdot 10^{-19,16}}{2 \cdot 10^{-7}} = 10^{-7} + 3,46 \cdot 10^{-14},$$

a tedy pH = 7,00. Chyba v pH je naprosto zanedbatelných $1,5 \cdot 10^{-7}$.

Poznámka: Chybu lze spočítat i z Taylorovy řady pro logaritmus, $\ln(1+x) \approx x$. Pak je totiž $\log_{10}(1+x) = \frac{\ln(1+x)}{\ln 10} \approx \frac{x}{\ln 10}$.

Pro nás je $\text{pH} = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(10^{-7} \cdot (1 + 3,46 \cdot 10^{-7})) = 7 - \log_{10}(1 + 3,46 \cdot 10^{-7})$.

Chyba v pH je tedy jednoduše opět $\frac{3,46 \cdot 10^{-7}}{\ln 10} = 1,5 \cdot 10^{-7}$.

f) Zde je c tak malé, že výsledná koncentrace H^+ je srovnatelná s (nebo menší než) $\sqrt{K_w} = 10^{-7} M$. Roztok $10^{-9} M$ HCl určitě nebude mít pH 9 podle vztahu (3), nýbrž skoro přesně sedm (většina protonů opět pochází z autoprotolýzy vody).

S využitím aproximace $K \gg c$, K_w lze zanedbat členy x^3 a $-K_w x$ (ty, které neobsahují K) v rovnici (4). Po vydělení konstantou K dostaneme hledanou rovnici,

$$x^2 - cx - K_w = 0.$$

Pokud je K_w zanedbatelné, dostaneme zpět vztah (3), $x = c$. Pokud je ale koncentrace c velmi malá, můžeme zanedbat prostřední člen a dostáváme $x = \sqrt{K_w}$.

Konkrétně pro $c = 10^{-9}$ M dostaneme $x = 1,005 \cdot 10^{-7}$ M, a tedy $\text{pH} = 6,998$ – to souhlasí s naší intuicí o skoro neutrálním pH.

Poznámka 1: Rovnice samozřejmě neplatí pro „libovolnou“ koncentraci – pro koncentrovanou kyselinu bychom museli uvažovat mimo jiné i efekty neideální aktivity.

Poznámka 2: I na tuto rovnici by naše aproximace šly uplatnit. Můžete se přesvědčit, že jak pomocí poruchové teorie, tak pomocí Taylorových řad bychom v první aproximaci dostali $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} + \frac{c}{2}$, což souhlasí s naším přesným řešením.

Poznámka 3: Někteří řešitelé uvažovali, že výsledná $[\text{H}^+]$ bude součet koncentrací z disociace HCl a z autoprotolýzy vody, tedy $[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} + c$. To je sice dobrá úvaha, ale zanedbává fakt, že zvýšené množství protonů posune rovnováhu $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ doleva.

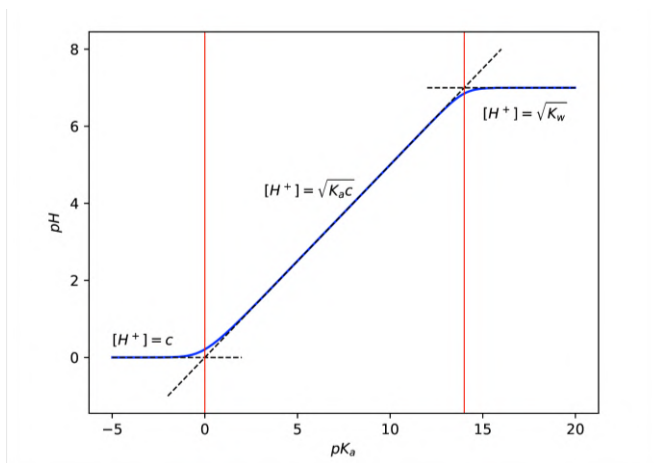
Pokud jste četli i poznámky pod čarou, víte, že „malý parametr“ v rovnici (4) ve skutečnosti není K , nýbrž Kc (samotné K může být velké, jako v úloze 2f). Poruchová teorie s parametrem Kc nám dá výsledek

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_w} + \frac{1}{2} \cdot \frac{Kc}{K + \sqrt{K_w}}. \quad (6)$$

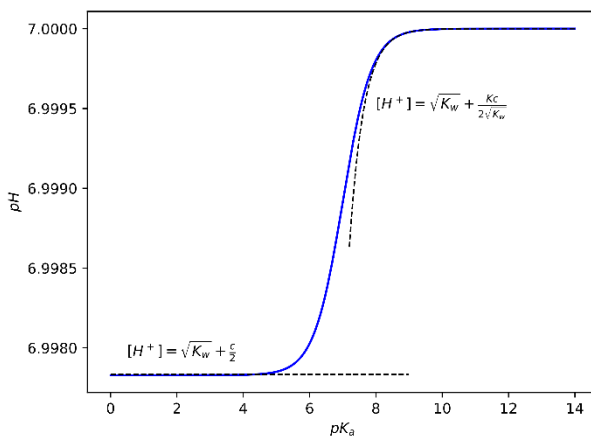
Pokud je $K \ll \sqrt{K_w}$, dostaneme zpět rovnici pro aceton, zatímco pokud je $K \gg \sqrt{K_w}$, dostaneme výsledek pro HCl v poznámce 2. Vidíme tedy, že oba případy, kdy musíme uvažovat autoprotolýzu vody, lze shrnout do jedné rovnice vhodnou volbou malého parametru.

Pro úplnost je plná závislost pH roztoku na $\text{p}K_a$ přidané kyseliny ukázána na Obrázku 1 – ta byla získána numerickým řešením rovnice (4). Je ale zřejmé, že ji můžeme rozdělit do tří oblastí, které odpovídají silným, slabým a velmi slabým kyselinám. V každé oblasti pak velmi dobře funguje jedna z našich aproximací (přerušované čáry). Jediná místa, kde jednoduché aproximace viditelně nestačí, jsou na hranicích těchto oblastí – tedy $K_a \approx c$ a $K_a \approx \frac{K_w}{c}$. Tam by nám pak pomohly lepší aproximace, odvozené v úlohách 1d a 2e.

Na obrázku 2 je závislost ukázána pro velmi nízkou koncentraci kyseliny, kde platí aproximace (6). Ta je nerozlišitelná od numerického řešení rovnice (4) pro jakékoliv K , ale zjednodušené aproximace z úloh 2e a 2f platí jen částečně.



Obrázek 1: Závislost pH na pK_a pro 1M roztok



Obrázek 2: Závislost pH na pK_a pro $10^{-9}M$ roztok

Otázka 1 – 5,1 bodu, 2 – 6,9 bodu. Celkem 12 bodů.

Zajíček chemik

