



Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou

**Ročník 1 (2002/2003)**

**Série 3**



Korespondenční seminář  
probíhá pod záštitou  
Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha  
166 28 Praha 6, Technická 5

### **Milí přátelé chemie a přírodních věd vůbec!**

V této sérii se konečně dozvíte výsledky série první. Byli bychom rádi, kdybyste vyplnili přiložený dotazník a poslali nám ho zpět s vaším řešením.

### **Letní soustředění**

Ve dnech 16. až 20. 6. 2003 proběhne v Praze na VŠCHT soustředění nejlepších účastníků KSICHTu. Předběžně bychom rádi věděli, kdo by měl o toto soustředění zájem. Pokud mezi takovéto nadšené chemiky patříš, napiš nám o tom v této sérii. Zde také uveď nejrychlejší kontakt na sebe, tedy e-mail nebo telefon (raději mobilní).

A pro ty, kteří KSICHT vidí poprvé:

### **Co to je korespondenční seminář?**

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vlastně my (organizátoři) dopisujeme s vámi (řešiteli KSICHTu). Soutěž probíhá během celého školního roku. Řešitelé nám do určeného termínu pošlou zpět vyřešené úlohy. My je poté opravíme, obodujeme a spolu se zadáním úloh další série a autorským řešením úloh série předchozí je zašleme zpět. Po každé sérii též rozešleme průběžné a celkové výsledky. Vítězové budou odměněni věcnými cenami. Na konci školního roku potom ty nejlepší pozveme na soustředění.

## Jak by měl vypadat řešitel KSICHTu?

Řešitel KSICHTu je člověk studující na gymnáziu či jiné střední škole, na které se vyučuje chemie. Je to člověk přemýšlivý a rád řeší různé problémy samostatně. Chemie jej baví a rád by se o ní dozvěděl něco nového. Náš řešitel se nebojí zaslat řešení byť jediné úlohy nebo jen řešení částečné - rád se poučí ze svých chyb.

## A co úlohy?

Úlohy se zabývají problémy z různých odvětví chemie. Naší snahou je vybírat takové úlohy, aby si v nich každý přišel na své. V každé sérii je pět úloh. Jsou to jak úlohy jednoduché až hravé, které vyřeší i méně zdatní, tak úlohy obtížnější. Úlohy nejsou zaměřené na testování Tvých znalostí. Spíše by měly procvičovat chemickou logiku a schopnost řešit problémy.

**Každou úlohu vypracuj na zvláštní papír, uveď název a číslo úlohy!** Každou úlohu totiž opravuje jiný člověk. **Nezapomeň se na každý papír podepsat!** Řešení piš čitelně, nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

## Jak se tedy mohu stát řešitelem KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí jen na adresu

**KSICHT**

**Fakulta chemické technologie VŠCHT Praha**

**Technická 5, 166 28 Praha 6**

(nebo v elektronické podobě na [ksicht@host.sk](mailto:ksicht@host.sk)) zaslat řešení dále uvedených úloh. Kromě toho ovšem o Tobě potřebujeme vědět některé informace, které uveď na zvláštní papír (**pokud jsi tyto údaje již jednou posílal(a), znovu tak již činit nemusíš**):

**Jméno a příjmení, kontaktní adresa**, na kterou Ti budeme posílat zadání a řešení úloh (pokud si přeješ zadání úloh dostávat na e-mail, napiš nám i e-mail, pokud Ti stačí zadání dostávat pouze na e-mail, též nám to sděl), **škola**, na níž studuješ a **ročník**, ve kterém

studuješ – studenti víceletých gymnázií uvedou ročník čtyřletého gymnázia, který je ekvivalentní tomu jejich.

## KSICHT na internetu

Informace o semináři, zadání a řešení úloh všech sérií (samozřejmě ne řešení série, která právě probíhá), průběžné výsledky a nejnovější informace (např. i errata tištěné podoby série) můžete nalézt na internetu na adrese <http://ksicht.host.sk>. Zde naleznete i kontakt na autory úloh, na něž se můžete kdykoliv obrátit.


**3. série úloh 1. ročníku KSICHTu**


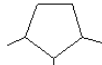

Série bude ukončena **10. 3. 2003**, úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka).

**Úloha č. 1: Jak se měl Matýsek o Vánocích (5 bodů)**

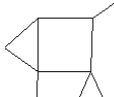
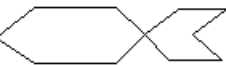
autor: Jiří Kysilka

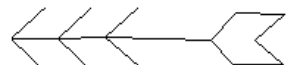
Nejdříve si přečtete Matýskův příspěvek z lednové Mateřídoušky:

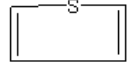
Jsem Matýsek a je mi . O Vánocích bylo pěkně.

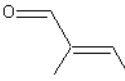

S  a  jsme zdobili vánoční .


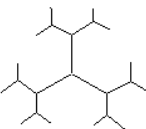
Na Štědrý den jsem nejedl žádné , abych

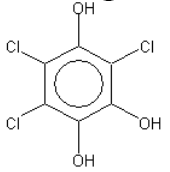
uviděl zlaté . K večeri byl .

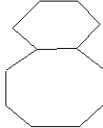

Když z něj zbyla jen , zazvonil

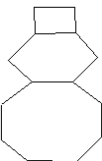
 a my šli rozbalovat . Dostal

jsem houpacího . Pak jsme zapálili  a

koukali na . Venku padaly . Když

druhý den vysvitlo , šli jsme stavět

. Nasadili jsme mu na hlavu , hele, jak

mu to sluší! 

- Nyní už můžete pojmenovat všechno, o čem Matýsek vypráví. K pojmenování použijte pravidla systematického názvosloví podle IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), pokud tato pravidla neznáte, vřele doporučuji si je prostudovat, ještě se vám určitě budou hodit. Názvy pište popořadě a k danému názvu vždy připište název věci, o které Matýsek píše.

**Úloha č. 2: Nepořádky s entropií (6 bodů)**

autor: Karel Berka

Víte, že je nepořádek jedním z měřítek, jestli proběhne reakce nebo fázová přeměna? Tedy jeho míra – entropie. Pro reakci je důležité, jak se entropie ( $\Delta S$ ) změní. Pokud má reakce proběhnout samovolně, pak musí entropie izolované soustavy vzrůst nebo zůstat stejná. Platí pár vztahů:

$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$	pro děje beze změny teploty za konstantního tlaku, přičemž relace „=” platí pro vratné, relace „>“ pro nevratné (náhlé) děje
$\Delta S_{reakce} = -\Delta S_{reakce\ opačné}$	Q – teplo přijímané systémem, [Q] = J T – termodynamická teplota, [T] = K
$\Delta S = n.C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$	pro vratné děje se změnou teploty za konstantního tlaku $C_p$ – molární tepelná kapacita
$Q_{ohřev} = n.C_p \cdot (T_2 - T_1)$	n – látkové množství $Q_{ohřev}$ – teplo, které se spotřebuje při ohřátí
$Q_{tání} = n.\Delta H$	$Q_{tání}$ – teplo, které se spotřebuje při tání

Pár konstant:

$$C_p(\text{voda}) = 76,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{led}) = 37,15 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{tání}) = 6006,8 \text{ J.mol}^{-1}$$

Tolik úvodem a nyní trocha hudby, ehm totiž fyzikální chemie: Mějme 18 g podchlazené vody při  $-10^\circ\text{C}$  při normálním tlaku. Zatřepáním jí část ztuhne a po chvíli, kdy vodu necháme stále při  $-10^\circ\text{C}$ , ztuhne, nyní již všechna, na 18 g ledu při teplotě okolí. Podívejme se na tuto záležitost číselně:

1. Jak velké množství vody se okamžitě přemění na led?
2. Jakou má v této chvíli systém teplotu?
3. Vypočtete  $\Delta S$  naší vody při tomto postupu. Malá nápověda: vyjde záporně.
4. Vysvětlíte, případně i podepřete výpočtem, kde se stala chyba, když je experimentálně známo, že je voda při  $-10^\circ\text{C}$  za normálního tlaku ve skupenství pevném, ale náš výpočet objevil, že  $\Delta S$  naší vody je záporná.

### Úloha č. 3: Sodík a draslík v hornině (6 bodů)

autor: Jakub Fiala

Sodík a draslík, kovy s podobnými chemickými reakcemi, lze dnes stanovit pomocí instrumentálních metod během okamžiku. Vraťme se však o 150 let zpátky a situaci uvidíme z jiného pohledu. O AAS a jiných instrumentálních metodách se mohlo chemikům jen zdát, a přesto se analýzy zhostili s úspěchem pomocí vážkového stanovení.

Výchozím vzorkem je hornina, která kromě K a Na obsahuje **SiO<sub>2</sub>, Fe a těžké kovy**.

Celý postup stanovení lze rozdělit na následující tři kroky:

1. Vzorek horniny o hmotnosti **1,0000 g** tavíme 1 hodinu s **1 g NH<sub>4</sub>Cl** a **8 g CaCO<sub>3</sub>**. Poté taveninu vyloužíme horkou vodou a nerozpustný zbytek promýváme na filtru do vymizení reakce na Cl<sup>-</sup>.

2. Spojené roztoky vzniklé v bodě 1 zahřejeme a přidáme roztok (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, vyloučí se bílá sraženina **A**, kterou odfiltrujeme. Filtrát odpaříme do sucha a poté 30 minut žíláme nad mírným plamenem kahanu – uniká plyn **B**, který reaguje s Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] za vzniku žluté sraženiny. Výsledkem je směs **NaCl** a **KCl** o hmotnosti **0,8100 g**.

3. Směs **NaCl** a **KCl** vzniklou v bodě 2 zahříváme s koncentrovanou kyselinou sírovou. Během zahřívání probíhá reakce:



Teplota roste ve směru šipek.

Po odpaření dostaneme směs solí K a Na o hmotnosti **1,9292 g**. Dekahydrát sodné soli má triviální název **Glauberova sůl**.

1. Identifikujte látky **A-E** (napište vzorce!)

- Uveďte instrumentální metodu, pomocí níž byste stanovili  $\text{Na}^+$  vedle  $\text{K}^+$ .
- Jaká činidla byste použili pro důkaz  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ ?  
 $\text{Na}^+$  uveďte 2 činidla  
 $\text{K}^+$  uveďte 3 činidla  
 Můžete i více :-)
- Proč se při tavení horniny v bodě 1 přidává  $\text{CaCO}_3$ ?
- Určete obsah Na a K v hornině.

Výsledek uveďte v g K a Na na 1 g horniny s přesností na 4 desetinná místa.

#### Úloha č. 4: Výbušiny (13 bodů)

autor: Robert Betík

Výbušiny jsou jedny z nejdůležitějších látek moderní doby. Z hlediska jejich výbušinářských vlastností se dělí na třaskaviny, trhavinu a střeliviny. Třaskaviny jsou velice citlivé k iniciaci a jsou schopny na malém prostoru rozvinout plnou detonaci, používají se pro plnění rozbušek (jejich vysoká citlivost prakticky vylučuje možnosti jiného použití). Trhavinu jsou látky málo citlivé k iniciaci (detonují od rozbušky), ale jejich „síla“ je mnohem větší, než je tomu v případě třaskavin. Vědomosti o střelivinách pro první dvě úlohy nebudete potřebovat, a proto necht' jest vám jejich definice prozatím utajena.

- Jednou z nejúčinnějších trhavin je pentaerythritoltetranitrát (PETN, pentrit). Tato látka je součástí jedné z nejslavnějších plastických trhavin vyráběné v Semtínské Synthesii.  
 a) Víte které?

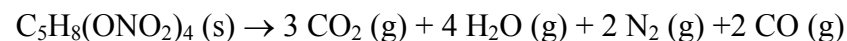
PETN se vyrábí esterifikací pentaerythritolu 90% – 100% kyselinou dusičnou. Pentaerythritol se vyrábí aldolovou kondenzací formaldehydu a acetaldehydu (5:1) v suspenzi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

- Napište rovnici reakce včetně reakčního mechanismu.

Detonační rychlost PETN je  $8500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  při hustotě  $1,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , energie výbuchu je  $6420 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

- Vypočítejte, jaký výkon má trhavinu, je-li ve tvaru koule detonované od středu a její hmotnost je 1 kg.

PETN se rozkládá přibližně podle rovnice:



- Pokuste se vypočítat objem plynů vzniklých výbuchem 1 kg pentritu, uvažujte ideální chování plynu. Teplota výbuchu je 4503 K, tlak je atmosférický.

- Vypočítejte, jaký je tlak při výbuchu menší nálože PETN (rychlost detonace je tak vysoká, že můžete zanedbat expanzi plynů před koncem detonace, tzn. jako objem plynu použijte objem původní nálože), uvažujte ideální chování plynů.

- Ve druhé části úlohy si budete hrát na mladého pyrotechnika. V tabulce jsou uvedeny základní charakteristiky čtyř výbušin. Rozhodněte, kterou z nich byste použili pro následující úkoly. Trhací práce v kamenolomu, výroba rozbušek, řezání ocelových hranolů, výroba kumulačních náloží. Svoji odpověď se pokuste krátce zdůvodnit.

Název	Cena za kg v Kč	D ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	E ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	charakteristika
C-4	100	7950	5250	plastická trhavinu
azid Pb	-	5180	1540	třaskavina
hexogen-lisovaný	-	8380	5830	lisovaná trhavinu
pernomex 19	10	4600	4100	sypká trhavinu

D - detonační rychlost, E - energie výbuchu, cena je bez DPH. Všechny údaje jsou přibližné.

3. Nyní si řekneme něco málo o střelivínách, na což všichni určitě netrpělivě čekají. Jsou to látky, které nedetonují, ale explozivně hoří (deflurgace). Lineární rychlost hoření je velmi závislá na tlaku a pohybuje se od  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  do  $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Patří mezi ně černý střelný prach nebo bezdýmné střelné prachy a mnoho jiných. Používají se hlavně k pohonu střel nebo projektilů ve střelných zbraních.

Byl jednou jeden myslivec a ten, aby ušetřil, plnil si vystřelené nábojnice doma sám. Používal k tomuto účelu bezdýmný střelný prach (hustota =  $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $E = 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , teplota výbuchu =  $2800 \text{ K}$ , přibližná rychlost hoření při výstřelu =  $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Jednou si ale myslivec přečetl, že PETN je mnohem silnější výbušina než bezdýmný prach a rozhodl se, že zkusí naplnit nábojnici PETNem. Dal se do práce a nezháležel, už večer měl hotov svůj super náboj. Hned další den ráno se vydal na lov. Spatřiv zajíčka, nabil svoji brokovnici, zamířil, vystřelil a...

Pokuste se na základě uvedených údajů dokončit příběh. Co se asi stalo se zajíčkem, myslivcem a brokovnicí? Náповěda: Podívejte se na úlohu 1.e). Dalo by se z uvedených údajů spočítat obdobným způsobem tlak při výbuchu bezdýmného prachu? Pokud ano, učiňte tak. Pokud ne, vysvětlete proč a pokuste se alespoň odhadnout, je-li tlak větší nebo menší, než u PETN. Ze svých pozorování učiňte patřičné závěry.

### Úloha č. 5: Exkurz do struktury látky ovlivňující běh starověkého Říma (12 bodů)

autor: Tomáš Mikulka

Mnozí z Vás se podívají nad tímto vzletným nadpisem, ale možná, že si vzpomenete na dobu plnou intrik a politických bojů, které byly často řešeny prostřednictvím zkušených travičů. Ano, řeč bude o látkách, jež nazýváme *alkaloidy*.

Se sloučeninami tohoto rázu se setkáváme téměř denně, třebaže si to raději nepřipouštíme. Tyto se staly tvrdým, leč chutným oříškem starých německých chemiků. Proto staňme se na chvíli takovýmito objeviteli a rozluštěme strukturu jednoho alkaloidu, který se stal mnoha Římanům osudným!

Doporučuji, abyste se seznámili s následujícími pojmy:

- Hofmannovo methylační štěpení
- Ozonolyza
- Chiralita
- Stavová rovnice ideálního plynu

Po složité extrakci rostlinného materiálu byla získána směs alkaloidů, z níž byl běžnými postupy jeden separován. Nejdříve bylo potřeba určit přibližný obsah prvků, tj.: C, H, O, N...

1. Pro zjištění obsahu *dusíku* bylo odváženo přesně  $8,37 \text{ mg}$  alkaloidu, ten byl spálen v přítomnosti  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a vzniknuvší plyny byly zavedeny do gasometru naplněného roztokem KOH. Po vytemperování na pokojovou teplotu  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  byl odečten objem dusíku  $0,823 \text{ mL}$  při tlaku  $98,2 \text{ kPa}$ . Dále bylo zkoumáno zastoupení C, H, popřípadě O. K tomuto účelu bylo odváženo přesně  $11,2 \text{ mg}$  alkaloidu. Toto množství bylo kvantitativně spáleno a zplodiny byly pohlcovány nejprve bezvodým  $\text{MgClO}_4$  a poté natronovým vápnem. U-trubice byly pečlivě zváženy a bylo nalezeno, že látka poskytla spálením  $30,9 \text{ mg CO}_2$  a  $13,5 \text{ mg}$  vody. Na základě takto získaných údajů napište sumární

vzorec alkaloidu (nápopvěda: molekulová hmotnost je menší než 250).

- Nyní se dostáváme k nejnáročnější části problému, tedy k určení struktury. Látka byla v prvním kroku podrobena Hofmannovu štěpení, čímž byla získána směs tří produktů o různém procentuálním zastoupení. Ve druhém kroku bylo provedeno opět Hofmannovo štěpení, kterým se rozmanitost produktů zachovala. Tyto byly podrobeny ozonolýze a opatrné redukci zinkem v prostředí kyseliny octové. Pracnou separací 2,4-dinitrofenylhydrazonů reakčních produktů a na základě ostrých bodů taní bylo určeno složení produktů odbourávání: methanal, ethanal, propanal, butanal, propan-1,3-dial, butan-1,4-dial, pentan-1,5-dial. Jaká je tedy struktura zkoumaného alkaloidu a jaký je jeho triviální název? (Nápopvěda: kombinací produktů musíte pokaždé dostat stejnou délku řetězce. Snad také pomůže, když oznámím, že při štěpení každého derivátu nikdy nevznikají dvě stejné látky, vždy směs různých.)
- Pokud jste úspěšně rozluštili nelehkou strukturu, bude již snadné určit centra chiralit a nakreslit všechny optické izomery. Zároveň se zamyslete, zda existuje nějaký způsob, kterým by bylo možné od sebe rozdělit izomery. Pokud ano, jaký? Nakonec napište, se kterým izomerem byste se mohli setkat v přírodním materiálu, a vyhledejte český a latinský název rostliny, z níž byl izolován tento alkaloid.

## Autorské řešení úloh 2. série

### Úloha č. 1: Šifra

(5 bodů)

autor: Karel Berka

1. 5' ATgAA ATCgA TCTgC CATAc ggTAg CATCg gTAAT  
CACgg CATgA 3' (1 bod)

5' TCATg CCgTg ATTAC CgATg CTACC gTATg gCAGa  
TCgAT TTCAT 3' (1 bod)

- mRNA funguje jako základní matrice, na níž přistávají tRNA s odpovídající AMK. Tento proces je řízen a prováděn na ribozomu. 5' konci mRNA odpovídá N-konec bílkoviny. (1 bod)
- KSICHTVASVITA (1 bod)
- RNA-polymeráza dekoduje oddělené vlákno DNA a vytváří podle něj komplementárně mRNA od 5' ke 3' konci. Tento děj probíhá v jádru. (1 bod)

### Úloha č. 2: Analytický obrázek

(14 bodů)

autor: Helena Handrková

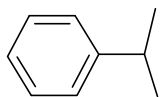
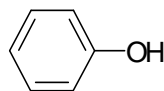
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Ba <sup>2+</sup>					*				
Co <sup>2+</sup>				*	*	*			
Sr <sup>2+</sup>					*				
Hg <sup>2+</sup>		*	*	*	*	*	*	*	
Tl <sup>+</sup>		*	*	*	*	*	*		
Cr <sup>3+</sup>				*	*	*			
Mn <sup>2+</sup>				*	*	*			
Pb <sup>2+</sup>		*	*	*	*	*	*	*	
Ag <sup>+</sup>	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca <sup>2+</sup>					*				
Li <sup>+</sup>					*				
Cu <sup>2+</sup>			*	*	*	*	*		

Na obrázku je vánoční stromeček.

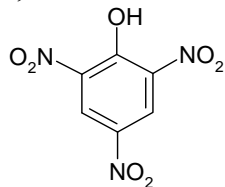
**Úloha č. 3: Benzenové sluníčko (12 bodů)**

autor: Ondřej Kunderát

- Např. bromace, sulfonace do para polohy (nejvíce), bromace za vzniku 3,4-dibrombenzensulfonové kyseliny následovaná desulfonací (var se zřed. kyselinou sírovou) za vzniku 1,2-dibrombenzenu (2 body)
- A** je (1-methylethyl)benzen (kumen, isopropylbenzen):

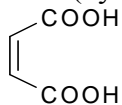
**B** je propan-2-on (aceton):  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ **C** je fenol:

**D** je 2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová) – látka hořké chuti (řecky pikros = hořký) a nízké hodnoty  $\text{pK}_a$ , což je způsobeno přítomnými nitroskupinami, které deaktivují benzenové jádro (tj. jsou substituenty druhé třídy odčerpávající elektrony z jádra), a tím výrazně zeslabují vazbu O-H, která je v důsledku toho snadno rozštěpena (tzn., že velmi snadno uvolňuje proton  $\text{H}^+$ ).

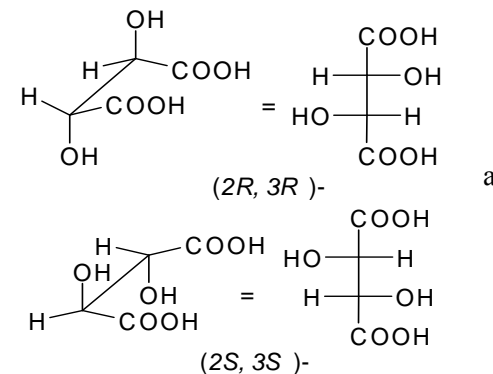


Používá se jako výbušnina, slouží ke stanovení amidů, její soli jsou třaskaviny (0,6 bodů)

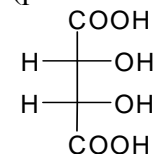
- E** je kyselina (Z)-but-2-endiová (kys. maleinová)



**F** je *threo*-racemát kyseliny 2,3-dihydroxybutandiové (kys. vinné)

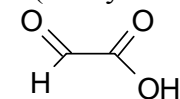


**G** je kyselina mesovinná (při reakci za studena),



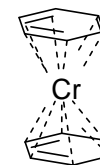
případně kyselina šťavelová  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (při reakci za tepla). Obě dvě nejsou opticky aktivní (první má rovinu symetrie, druhá ani nemá asymetrické uhlíky)

**H** je kyselina 2-oxooctová (formylmravenčí, glyoxylová)



(0,6 bodu)

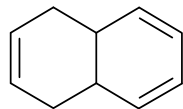
- I** je bis( $\eta^6$ -benzen)chrom připomínající svou strukturou sendvič:



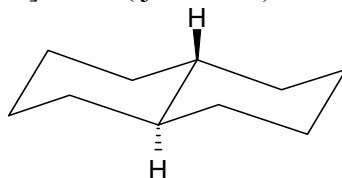
(0,2 bodu)

- J** je bicyklo[4.4.0]dec-2,4,8-trien (jedná se o Diels-Alderovu reakci)

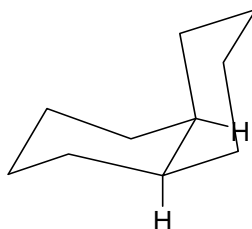




**K** je bicyklo[4.4.0]dekan (tj. dekalín)



trans-dekalín (termodynamický)  
trans-bicyklo[4.4.0]dekan



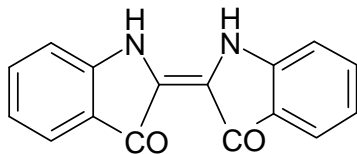
cis - dekalín (kinetický produkt)  
cis-bicyklo[4.4.0]dekan

(0,6 bodu)

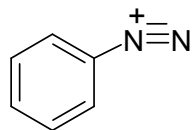
6. **L** je nitrobenzen

**M** je aminobenzen (anilín)

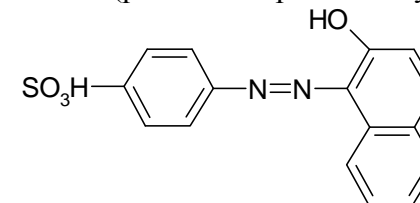
**N** je indigo



**O** je benzendiazoniová sůl, zahřátím roztoku vzniká dusík, fenol a HCl



**P** je barvivo Oranž II (při reakci v prostředí kyseliny sírové)



Barevnost této a podobných sloučenin způsobuje konjugace volných elektronových párů atomů dusíku s aromatickým  $\pi$ -systémem dvojných vazeb. (0,2 bodu)

Dále 0,5 b za každý vzorec sloučeniny, tj. 8 bodů.

#### Úloha č. 4: Cykly

(7 bodů)

autoři: Michal Řezanka, Pavel Řezanka

- a) cyklopropan, cyklobutan; deformace vazebných úhlů je u těchto uhlovodíků největší ( $60^\circ$ ,  $90^\circ$  namísto  $109,5^\circ$  u alkanu)
- b) cyklononan, cyklodekan; velký počet uhlíků již umožňuje interakce vodíků na nesousedních atomech
- c) cyklohexan; vazebný úhel je stejný jako u alkanů, díky existenci židličkové a vaničkové konformace

Za každou podotázku 0,3 bodu, celkem 0,9 bodu.

- Jak je uvedeno v zadání úlohy, zvýšení energie vypočteme dle vztahu:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{c, \text{alkan}}^0 - (\Delta H_{c, \text{cykloalkan}}^0 + \Delta H_{c, \text{voda}}^0)$$

Pro ilustraci vypočteme energii pnutí cyklopropanu:

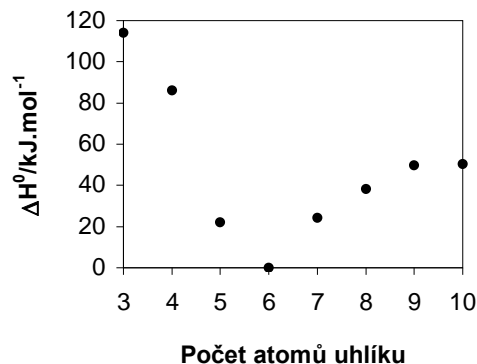
$$\Delta H^0 = -2219,2 - [-2091,4 + (-241,826)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 114,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energie pnutí ostatních cykloalkanů vypočteme analogicky a dospějeme k následující tabulce:

uhlovodík	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
$\Delta H^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	114,0	86,2	22,1	0,0	24,2	38,3	49,7	50,2

(3,1 bodu)

## 3. Závislost energie pnutí na počtu atomů uhlíku



(1 bod)

4. Z grafu vyplývá, že Bayerovo a Pitzerovo pnutí je největší u cyklopropanu a klesá směrem k cyklohexanu (kde je již velmi malé). Nejstabilnější z uvedených cykloalkanů je tedy cyklohexan, což je v souladu s tím, že v cyklohexanu jsou vazebné úhly stejné jako v alkanech, na rozdíl od uvedených cykloalkanů. Transanulární nevazebné interakce rostou od cyklohexanu k cykloundekanu, od kterého klesají, a proto vyšší cykloalkany mají také téměř nulové pnutí. (2 body)

Poznámky k došlým řešením: většina z vás správně odpověděla na otázku 1. U otázky 2 někteří z vás zapomněly uvést jednotky. Ke grafu máme několik připomínek. Graf by měl mít **název, popisky obou os a důležité hodnoty na obou osách**. Hodnoty jsou diskrétní (nespojité), a proto je není možné spojovat, i když po grafické stránce vypadá spojení bodů lépe. Když už bychom chtěli vyjádřit energii spojitě, museli bychom experimentálními body proložit křivku, což ale v našem případě stejně nelze. Někteří řešitelé přišli na elegantní řešení – použít sloupcový graf. Při kreslení nás totiž nenapadne sloupce spojit. U otázky 4 jsme nechtěli pouhý popis grafu (křivka klesá a potom stoupá), ale také důvod, proč tomu tak je.

## Úloha č. 5: Otrava oxidem uhelnatým (14 bodů)

autor: Jiří Kysilka

1. Chceme-li zjistit, kolikrát je vyšší afinita oxidu uhelnatého k hemoglobinu než afinita kyslíku k hemoglobinu, musíme dát do poměru konstanty stability komplexů plynů s hemoglobinem. Ty máme zadány v logaritmické podobě, tedy:

$$K(\text{CO}) = 10^{4,81},$$

$$K(\text{O}_2) = 10^{1,83}.$$

Potom můžeme vypočítat:

$$\frac{K(\text{CO})}{K(\text{O}_2)} = \frac{10^{4,81}}{10^{1,83}} = 955.$$

**Oxid uhelnatý má asi 955krát větší afinitu k hemoglobinu než kyslík.** (1 bod)

2. Když víme, že 1 mm<sup>3</sup> krve obsahuje 5 milionů krvinek a 1 červená krvinka obsahuje 282,3 milionů molekul hemoglobinu, 1 litr krve obsahuje:

$$N = 5 \cdot 10^6 \cdot 282,3 \cdot 10^6 \cdot 10^6 = 1,4115 \cdot 10^{21} \text{ molekul hemoglobinu.}$$

Celkovou koncentraci hemoglobinu si odtud můžeme vyjádřit jako:

$$c = \frac{N}{N_A \cdot V} = \frac{1,4115 \cdot 10^{21}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1} = 2,3439 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Koncentrace vazebných míst  $c_{\text{Hb}}$ , se kterou budeme dále pracovat, se vypočítá jako  $c_{\text{Hb}} = 4 \cdot c = 9,376 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

(2 body)

3. Při tomto výpočtu využijeme zjištěného poměru:

$$\frac{K(\text{CO})}{K(\text{O}_2)} = \frac{\frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}][\text{CO}]}}{\frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}} = \frac{[\text{HbCO}][\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2][\text{CO}]} = 955$$

Označíme si  $\xi(HbCO)$  procenta karboxyhemoglobinu z celkového množství hemoglobinu (v tomto případě  $\xi(HbCO) = 0,07$ )

Vyjádríme si jednotlivé položky pomocí známých hodnot:

$$[HbCO] = \xi(HbCO) \cdot c_{Hb}$$

$$[O_2] = H(O_2) \cdot p(O_2)$$

$$[CO] = H(CO) \cdot p(CO)$$

Zde je třeba upozornit na to, že z rozměrů Henryho konstant vyplývá, že tlak musíme dosazovat v Pascalech.

Jediné, co nám zbývá k vyjádření, je  $[HbO_2]$ . Za tímto účelem si napíšeme látkovou bilanci pro hemoglobin. Vzhledem k tomu, že zanedbáváme přítomnost oxidu uhličitého, může být hemoglobin přítomen pouze ve třech možných formách, a to jako volný Hb, komplex  $HbO_2$  nebo komplex  $HbCO$  (někteří z vás zaměnili celkovou koncentraci vazebných míst  $c_{Hb}$  a okamžitou koncentraci skutečně volných vazebných míst  $[Hb]$ ):

$$c_{Hb} = [Hb] + [HbO_2] + [HbCO].$$

Nás zajímá  $[HbO_2]$ , takže si jej vyjádříme:

$$[HbO_2] = c_{Hb} - [Hb] - [HbCO].$$

$[HbCO]$  již vyjádřit umíme,  $[Hb]$  si vyjádříme snadno, neboť z podmínky, že systém se nachází v rovnováze, vyplývá:

$$[Hb] = \frac{[HbO_2]}{K(O_2) \cdot [O_2]} = \frac{[HbO_2]}{K(O_2) \cdot H(O_2) \cdot p(O_2)}.$$

Spojením poslední rovnice s rovnicí pro látkovou bilanci hemoglobinu získáváme:

$$[HbO_2] = (1 - \xi(HbCO)) \cdot c_{Hb} - \frac{[HbO_2]}{K(O_2) \cdot H(O_2) \cdot p(O_2)}$$

$$[HbO_2] = \frac{(1 - \xi(HbCO)) \cdot c_{Hb}}{1 + \frac{1}{K(O_2) \cdot H(O_2) \cdot p(O_2)}}$$

což je výsledný vztah pro  $[HbO_2]$ .

Dosazením všech uvedených vztahů do původní rovnice poměru afinit a osamostatněním si  $p(CO)$  získáme:

$$p(CO) = \frac{\xi(HbCO) \cdot H(O_2) \cdot p(O_2)}{(1 - \xi(HbCO)) \cdot H(CO) \cdot 955} \left( 1 + \frac{1}{K(O_2) \cdot H(O_2) \cdot p(O_2)} \right).$$

Do tohoto vztahu stačí již jen číselně dosadit hodnoty  $\xi(HbCO) = 0,07$ ,  $H(O_2) = 1,04 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $H(CO) = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $K(O_2) = 10^{1,83}$  a  $p(O_2) = 0,21 \cdot 101\,325 = 21278 \text{ Pa}$ .

Ve finálním vzorci se celková koncentrace hemoglobinu v krvi vykrátí, výsledek na ní tedy nezávisí, jak bylo avizováno.

Parciální tlak oxidu uhelnatého pak číselně vyjde 141 Pa. Parciální tlak oxidu uhelnatého je tlak, kterým by působilo toto množství plynu, kdyby bylo samo v  $1 \text{ m}^3$ . 141 Pa·m<sup>3</sup> je tedy hodnota p·V. Za použití stavové rovnice ideálního plynu  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  můžeme vypočítat látkové množství oxidu uhelnatého, obsažené v  $1 \text{ m}^3$  vzduchu, jako  $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$ , kde

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  a  $T$  je termodynamická teplota, dosazujeme pokojovou teplotu 298 K (pokud bychom dosadili jinou teplotu, např. teplotu vzduchu v plicích – zhruba 30 °C, nevznikla by příliš velká chyba). Z toho vychází látkové množství oxidu uhelnatého v  $1 \text{ m}^3$  0,05691 mol, hmotnost oxidu uhelnatého zjistíme po dosazení do vzorce  $m(\text{CO}) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) = 0,05691 \cdot 28 = 1,593 \text{ g/m}^3 = 1593 \text{ mg/m}^3$ . **Ve vzduchu kolem vás by tedy muselo být 1593 mg oxidu uhelnatého na m<sup>3</sup>. (6 bodů)**

4. Odvození pro tento případ je obdobné, zde využijeme výsledky předchozí úlohy a z poslední rovnice si několika odpornými, leč jednoduchými matematickými úpravami vyjádříme  $\xi(HbCO)$  jako funkci jistého  $f_{uj}$ , kde  $f_{uj}$  je:

$$f_{uj} = \frac{\frac{p(\text{CO}) \cdot H(\text{CO}) \cdot 955}{p(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2)}}{1 + \frac{1}{K(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2)}} = \frac{\xi(\text{HbCO})}{1 - \xi(\text{HbCO})},$$

z čehož si vyjádříme  $\xi(\text{HbCO}) = \frac{f_{uj}}{1 + f_{uj}}$ , dobrá, chcete-li (možná,

že by následující vztah bylo možno ještě zjednodušit, ale mně se zdá vhodnější vypočítat si  $f_{uj}$  a vypočítat si tak přímo  $\xi(\text{HbCO})$  dosazením za  $f_{uj}$ ):

$$\xi(\text{HbCO}) = \frac{\frac{\frac{p(\text{CO}) \cdot H(\text{CO}) \cdot 955}{p(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2)}}{1 + \frac{1}{K(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2)}}}{\frac{p(\text{CO}) \cdot H(\text{CO}) \cdot 955}{p(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2)} + \frac{1}{K(\text{O}_2) \cdot H(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}_2)}}.$$

Teď asi chápete, proč se mi zdá lepší tuto zřůdu neupravovat a použít cesty přes  $f_{uj}$ !

Jediné, co nám brání v tom, abychom zjistili výsledek, je to, že neznáme  $p(\text{CO})$ . Ten ovšem zjistíme velmi jednoduše, použijeme podobný postup jako v předchozí úloze, jen obráceně. Hmotnost CO, přítomného v  $1 \text{ m}^3$ , je 4680 mg. Pomocí molární hmotnosti oxidu uhelnatého vypočítáme jeho látkové množství  $n(\text{CO}) = m(\text{CO})/M(\text{CO}) = 0,1671 \text{ mol}$ . Po přepočtení na parciální tlak oxidu uhelnatého pomocí stavové rovnice ideálního plynu zjistíme  $p(\text{CO}) = nRT/V = 414 \text{ Pa}$ .

Teď už nám nic nebrání, abychom vypočítali  $f_{uj}$  (všechny ostatní symboly mají stejný význam jako v předchozí části úlohy). Hodnota  $f_{uj}$  je 0,22128. A nyní již můžeme vypočítat hodnotu  $\xi(\text{HbCO})$ ,

kteřá činí 0,1812. **V krvi otráveného tedy bylo 18,12 % hemoglobinu ve formě karboxyhemoglobinu.** (4 body)

5. Důležité je co nejrychleji zvýšit poměr parciálního tlaku kyslíku a parciálního tlaku oxidu uhelnatého. To zařídíme nejjednodušeji tak, že dotyčného rychle vyvedeme z kontaminované místnosti na čerstvý vzduch. To ale mnohdy nestačí, a tak je třeba postiženého připojit na dýchací přístroj – zdroj kyslíku. Po čase se opět ustaví rovnováha, která je příznivější než rovnováha předchozí. (1 bod)

## Seriál

Během každého ročníku probíhá seriál, při jehož čtení se můžete dozvědět spoustu zajímavých a užitečných informací, které se Ti mohou hodit jak při řešení úloh KSICHTu, tak při dalším studiu chemie. A zde je další díl seriálu o **spektrálních metodách v chemii**.

### 3. Hmotnostní spektrofotometrie

Hmotnostní spektroskopie je fyzikálně-chemická metoda pro určování hmotnosti molekul a jejich částí, je velmi citlivá a umožňuje analyzovat látky v množství kolem  $10^{-9}$  g. Princip spočívá v tvorbě iontů a jejich následné detekci. Hmotnostní spektrometr je iontově optické zařízení, které ze směsi molekul a iontů separuje nabitě částice podle jejich efektivních hmotností  $m/z$  ( $m$  je hmotnost,  $z$  je náboj) a umožňuje je stanovit. Dále poskytuje údaje o relativním zastoupení iontů stejné hmotnosti z celkového množství iontů ve směsi. Záznam molekulárních a fragmentových iontů je charakteristický pro danou látku a dává cenné informace o její struktuře a na jeho základě lze většinou strukturu látky odvodit nebo potvrdit.

Hmotnostní spektrometr je složen z těchto částí: 1) vstupní systém, 2) iontový zdroj, 3) separace iontů, 4) detekce iontů, 5) záznam iontů. První 4 části jsou ve vakuu ( $10^{-6}$  až  $10^{-3}$  Pa).

ad 1) přímý vstup se používá při elektronové a chemické ionizaci pro méně těkavé látky. Látka se umístí do kapiláry, která se sondou zasune přímo do iontového zdroje. Při měření ionizací rychlými atomy nebo ionty se vzorek zavádí sondou opatřenou na konci kovovým terčíkem, na který se nanese matrice a analyzovaná látka v roztoku nebo pevném stavu.

ad 2) různé typy ionizace jsou:

- a) elektronová ionizace (EI), je vhodná pro těkavé látky. Při ionizaci nárazem  $e^-$  se tvoří jak kladné, tak záporné ionty,

je velká fragmentace a často chybí  $[M]^+$  (molekulový ion)

- b) chemická ionizace (CI), je vhodná pro těkavé látky. Jako reakční plyn se mohou například použít ionty methanu ( $CH_4^+$ ), vodíku ( $H_3^+$ ) nebo vody ( $H_3O^+$ ), které jsou ionizovány nárazem  $e^-$  a ionizují analyzovanou látku, což má za následek menší fragmentaci a ve většině případů se vyskytuje  $[M]^+$ . Při této ionizaci také vznikají i záporné ionty. Použitím této ionizace získáme také molekulové ionty zvětšené o hmotnost reakčního plynu
- c) ionizace rychlými atomy a ionty (FAB, SIMS), díky ní lze analyzovat látky do molární hmotnosti  $250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Z terčíku se vzorkem se ionty uvolňují bombardováním rychlými atomy nebo ionty (například Xe, Ar,  $Cs^+$ )

a mnoho dalších, například desorpce polem (FD), termosprejem (TSP), elektrosprejem (ESP), plasmosperejem (PSP), laserem (LD), plasmou kalifornia ( $^{252}\text{Cf-Pd}$ ), iontovým sprejem (ISP), ionizací laserem za účasti matrice (MALDI) nebo pevných částic (SALDI), přímou chemickou ionizací (DCI), chemickou ionizací při atmosférickém tlaku (APCI).

ad 3) při separaci iontů se ionty v optickém systému fokusují na úzký svazek, urychlují a vstupují do analyzátoru, který je tvořen kombinací elektrických a magnetických polí, nebo je separace založena na měření rychlosti iontů.

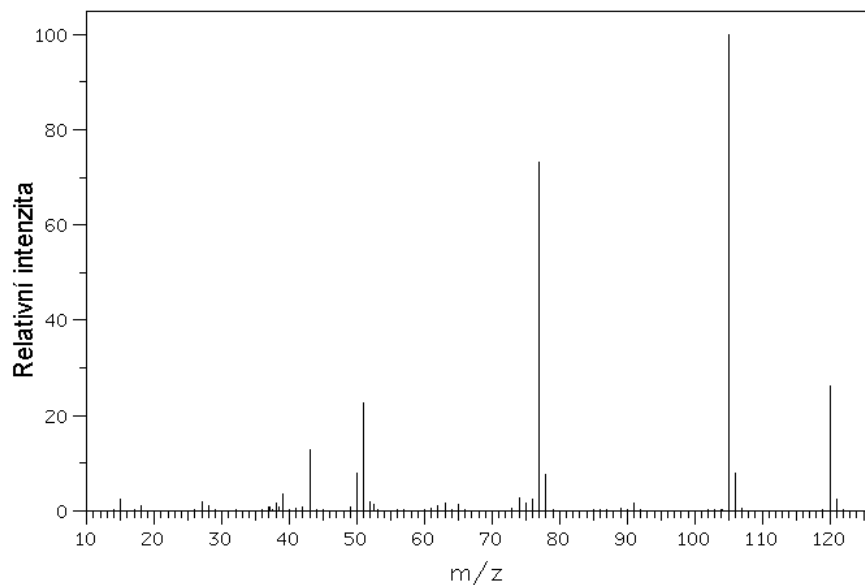
ad 4) detekce iontů je buď optická (spektrograf), která se už používá jen zřídka, nebo elektrická (spektrometr), při které se zjišťuje počet iontů a získané spektrum je nejčastěji čárové.

Z hmotnostního spektra nás většinou nejvíce zajímá molekulový ion ( $M^+$ ). Zde platí tzv. dusíkové pravidlo: pokud je hmotnost molekulového iontu lichá, má molekula lichý počet atomů dusíku.

Ve spektru se také projeví izotopový efekt, což znamená, že vidíme jednotlivé izotopy daného prvku. Například  $^{13}\text{C}$ , jehož zastoupení je 1,107 %, způsobuje, že kromě iontů se všemi atomy  $^{12}\text{C}$  vidíme i další ionty, které mají jeden nebo několik atomů  $^{13}\text{C}$  a které mají (u malých molekul) velmi malou relativní intenzitu.

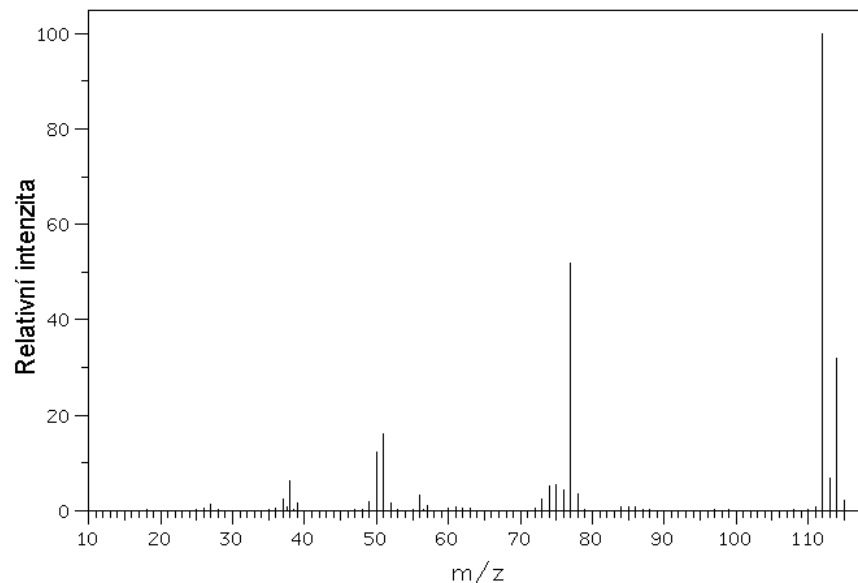
Pokud máme ale v molekule Cl ( $^{35}\text{Cl}$  – 75,77 %,  $^{37}\text{Cl}$  – 24,23 %), budou ve spektru přítomny dva ionty lišící se o 2 (37-35) v poměru intenzit přibližně 3:1. U bromu ( $^{79}\text{Br}$  – 50,537 %,  $^{81}\text{Br}$  – 49,463 %) budou intenzity přibližně 1:1.

A nyní ukázka spektra acetofenonu (methylfenylketonu):



Ze spektra je vidět, že acetofenon má molekulovou hmotnost 120  $[\text{M}]^+$ , ion u 121 odpovídá acetofenonu s jedním uhlíkem  $^{13}\text{C}$ . Z níže uvedené tabulky vyplývá, že ion u 105  $[\text{M}-15]^+$  ztratil methyl a že ion 77 odpovídá fenylu (tzn. ztráta methylu a CO). Nižší ionty už nejsou tak důležité.

Na dalším spektru je chlorbenzen:



Ze spektra určíme molekulovou hmotnost 112  $[\text{M}]^+$ . Ion  $[\text{M}+2]^+$  má třetinovou intenzitu, což naznačuje přítomnost chloru. Ion 77  $[\text{M}-35]^+$  vypovídá o ztrátě chloru ( $^{35}\text{Cl}$ ) a zároveň o tom, že tento ion je fenyl.

V následující tabulce jsou shrnuty různé typy iontů a k nim i odpovídající funkční skupiny. Uvedené údaje většinou platí, ale jako všude, i zde existují výjimky.

ion	funkční skupina
$[\text{M}-1]^+$	aldehyd
$[\text{M}+2]^+$ mající třetinovou intenzitu $[\text{M}]^+$	Cl
$[\text{M}+2]^+$ mající poloviční intenzitu $[\text{M}]^+$	Br
$[\text{M}-15]^+$	methyl
$[\text{M}-18]^+$ (odstupuje voda)	v molekule je kyslík
91	benzyl
77	fenyl