

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 2. série

12. ročník (2021/2022)

S3 – Fanda a Vánoce (třetí úvodní úloha)

Autorka: Jana Lapešová (e-mail: 474482@mail.muni.cz)

5 bodů

1. V 5,000 ml vzorku je 250,3 mg kyseliny octové.

- Z hmotnosti m a hustoty ρ zjistíme, jaký objem V má 250,3 mg kyseliny octové:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{250,3 \times 10^{-3} \text{ g}}{1,049 \text{ g cm}^{-3}} = 0,2386 \text{ ml}$$

- Určíme, kolik procent představuje V z celkového objemu vzorku V_{vz} :

$$\frac{V}{V_{vz}} = \frac{0,2386 \text{ ml}}{5,000 \text{ ml}} = 0,04772 \Rightarrow 4,772 \% \doteq 5 \%$$

\Rightarrow Fanda použil jablečný ocet. (**1,0 b.**)

- Molární koncentraci vypočteme z látkového množství n a objemu V_{vz} , látkové množství se určí jako podíl hmotnosti m a molární hmotnosti M (**0,8 b.**):

$$c_{ocet} = \frac{n}{V_{vz}} = \frac{m}{M V_{vz}} = \frac{250,3 \times 10^{-3} \text{ g}}{60,05 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5,000 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,8336 \text{ mol dm}^{-3}$$

 2. Kyselina šťavelová \times kyselina octová:

CaCl_2 (**0,3 b.**) – šťavelan vápenatý je velmi málo rozpustný (nerozpustný) ve vodě a vytvoří se sraženina, octan vápenatý je naopak dobře rozpustný ve vodě a roztok zůstane čirý, podobně to bude i s BaCl_2 .

Někteří jste uváděli NaCl , šťavelan sodný je poměrně rozpustný, takže by pravděpodobně nevytvořil sraženinu, dostali jste ale alespoň 0,1 bodu za tuto část otázky, protože ve srovnání s octanem sodným má menší rozpustnost.

Někdo taky uváděl AgCl , problém s AgCl je ale ten, že je sám o sobě nerozpustný, takže se nic nestane (zkrátka dokud v tom systému – roztok/suspenze – budou chloridy, tak se jakýkoliv potenciálně volný stříbrný kation vysráží jako AgCl ; a i kdyby se vytvořil šťavelan stříbrný, tak by Fanda stejně pouhým okem nerozlišil sraženinu šťavelanu od chloridu). Rozpustnosti všech zmíněných solí jsou uvedeny níže v Tabulce 1.

Tabulka 1: Rozpustnost jednotlivých solí ve vodě při 20 °C (není-li uvedeno jinak pod tabulkou). Zdroj: příslušné články na anglické wikipedii.

Kation	Rozpustnost v g/100 ml při 20 °C		
	chlorid	octan	šťavelan
Ca^{2+}	74,5	34,7	0,00061
Ba^{2+}	35,8	72	0,000929
Na^{+}	36[a]	123,3	3,7
Ag^{+}	0,000000520[b]	1,02	0,0003270

[a] při 25 °C, [b] při 50 °C

Hydroxid sodný \times voda \times některá z kyselin:

Indikátorovým papírkem (nebo jiným pH indikátorem či pH metrem; uváděli jste lakmus, červené zelí – pro pandu v zoo pravděpodobně nejdostupnější, případně pro identifikaci hydroxidu fenolftalein) (**0,3 b.**).

Bylo zmíněno, že kyselina octová půjde poznat podle zápachu. Fanda by se na to v malých koncentracích úplně nespolehal, ale původní nezředěný vzorek by mohl jít poznat spolehlivě. Podobně je to s barvou, jelikož samozřejmě potravinářský ocet je zabarvený, ale nebyl by si jistý, do jaké míry bude zbarvení patrné po zředění. Navíc, když pracujete s octem, tak „die ganze (Panda)Küche stinkt...“¹ Takže těžko soudit, jestli ten zápach jde ze správné kádinky.

3. Fanda chtěl, aby součet objemů roztoků byl celkem 1000 ml:

- Z toho hydroxid: 20,00 ml/den \rightarrow 24 dnů (**0,2 b.**):

$$24 \times 20,00 \text{ ml} = 480 \text{ ml}$$

- Objem kyseliny (**0,2 b.**):

$$(1000 - 480) \text{ ml} = 520 \text{ ml}$$

- 520 ml kyseliny (V_{AcOH}) bude tedy titrovat 480 ml hydroxidu (V_{NaOH}). Aby po 24. přídavku dosáhl bodu ekvivalence, musí být v obou roztocích stejné látkové množství kyseliny (n_{AcOH}) a hydroxidu (n_{NaOH}).
- V případě hydroxidu známe objem a koncentraci ($c_{NaOH} = 0,1036 \text{ mol dm}^{-3}$), můžeme vypočítat látkové množství hydroxidu, tuto hodnotu potom použijeme pro výpočet koncentrace kyseliny octové (**0,8 b.**):

$$n_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,1036 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 480 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,0497 \text{ mol}$$

$$c_{AcOH} = \frac{n_{AcOH}}{V_{AcOH}}; \quad n_{AcOH} = n_{NaOH}$$

$$c_{AcOH} = \frac{0,0497 \text{ mol}}{520 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,0956 \text{ mol dm}^{-3}$$

Někteří z vás počítali ještě objem čisté kyseliny octové v 520 ml roztoku, po znovupřečtení zadání uznávám, že se to tak dalo pochopit, ale pokud jste měli celý postup, neztratili jste žádné body, protože správná odpověď (520 ml zředěné kyseliny octové), se tam dala najít.

4. Fanda potřebuje 520 ml roztoku kyseliny octové, takže bude muset použít 1000ml odměrnou baňku. (**0,2 b.**)

Množství octa o koncentraci $c_{ocet} = 0,8336 \text{ mol dm}^{-3}$ potřebného pro přípravu 1000 ml roztoku kyseliny octové o koncentraci $c_{AcOH} = 0,0956 \text{ mol dm}^{-3}$. Fanda vypočítal ze směšovací rovnice následovně (vychází z toho, že látkové množství kyseliny octové zůstává stejné před ředěním, jako po ředění) (**0,8 b.**):

¹ „smrdí celá (pandí) kuchyně...“

$$n_{ocet} = n_{AcOH}$$

$$c_{ocet} \cdot V_{ocet} = c_{AcOH} \cdot V_{AcOH}$$

$$V_{ocet} = \frac{c_{AcOH} \cdot V_{AcOH}}{c_{ocet}} = \frac{0,0956 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1000 \text{ ml}}{0,8336 \text{ mol dm}^{-3}} = 115 \text{ ml}$$

Nejproblematictější otázka. Většinou jste počítali, kolik octa potřebuje na přípravu 520 ml roztoku. Jenže objemy nelze sčítat (jak bylo zmíněno v předchozí úloze) a tedy Fanda neměl žádnou rezervu, aby to mohl zanedbat, ta koncentrace musí být přesná, jinak nebude mít v obou roztocích stejné látkové množství hydroxidu a kyseliny. Uznávám, že jsem mohla zmínit, že aproximace z předchozí úlohy už neplatí, ale správný chemik by si měl uvědomit, jak se v odměrné baňce připravují roztoky. Většina z vás správně napsala, že potřebuje 1000ml baňku, z toho ale vyplývá, že musí připravit 1000 ml roztoku tak, že do odměrné baňky dá nejprve 115 ml a následně ji doplní destilovanou vodou po risku. Aby toto mohl udělat pro 520 ml roztoku, musel by mít k dispozici 520ml baňku, a to nemá nejen panda v zoo, ale pravděpodobně ani žádný chemik v laboratoři.

5. Fenolftalein je vhodný pro indikaci bodu ekvivalence v oblasti pH přibližně 8–10. Je tedy vhodný pro stanovení slabé kyseliny (octové) silnou zásadou (hydroxidem), protože jejich soli mají mírně bazické pH. (**0,4 b.**)

Někteří z vás si neuvědomili, že pro posouzení vhodnosti indikátoru, není podstatné pH stanovované látky (tj. kyseliny octové), ale její soli. Za odpověď, že pro stanovení kyseliny není vhodný bylo 0,0 b. To, že v roztoku kyseliny je fenolftalein bezbarvý je naopak potřeba, protože jakmile dosáhneme bodu ekvivalence, v roztoku bude pouze octan sodný, který má mírně bazické pH.

Není tedy ani třeba čekat na první kapku nadbytku hydroxidu (za tuto odpověď bylo udělováno 0,3 b.). Na rozdíl od titrace silné kyseliny (např. HCl) silnou zásadou (NaOH), kde bod ekvivalence nastane přesně při pH = 7.

S4 – Tři nitroskupiny pro Žeryka (čtvrtá úvodní úloha)

Autor: Marie Grunová (e-mail: 500075@mail.muni.cz)

8 bodů

1. Lorem Ipsum

(1,2 b.)

A2 – Malé, ale šikovné! – Enzymová kinetika 101

Autor: Daniel Pluskal (e-mail: pluskal.daniel@gmail.com)

13 bodů

1. Poměr A:B po dosažení rovnováhy se nezmění a bude stále 1:10.

Rovnováha chemické reakce je ovlivněna pouze teplotou a rozdílem Gibbsovy volné energie produktů a výchozích látek reakce, která je pro různé látky za daných podmínek konstantní resp. je dána jejich chemickým charakterem a přítomnost katalyzátoru ji tak nemá jak ovlivnit. Katalýza tedy neposunuje rovnováhu chemické reakce, pouze urychluje její dosažení.

(1,0 b.)

2. $a_{\text{ADH}} = 1,28 \text{ nkat}$

Warburgův optický test je založen na pozorování, že zatímco NAD^+ při 340 nm neabsorbuje, NADH ano, a to s molárním absorpčním koeficientem $6220 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Víme, že enzymovou aktivitu lze vypočítat z přírůstku produktu reakce (NADH) za čas, zároveň víme, že reakční rychlost je po celou dobu konstantní (reakce je 0. řádu). Prvním krokem je stanovení přírůstku NADH. Ten stanovíme z rozdílu absorbance při prvním a druhém měření:

$$\Delta A = A_{60\text{s}} - A_{0\text{s}} = 0,362 - 0,051 = 0,311$$

Z rozdílu absorbance stanovíme změnu koncentrace NADH pomocí Lambertova-Beerova zákona:

$$A = c \cdot d \cdot \varepsilon \quad \Delta c = \frac{\Delta A}{d \cdot \varepsilon} = \frac{0,311}{1,00 \cdot 6220} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Následně potřebujeme znát celkový objem reakční směsi, který je součtem objemu vzorku ADH a roztoku EtOH a NAD^+ :

$$V = V_{\text{ADH}} + V_{\text{EtOH} + \text{NAD}^+} = 0,53 + 1,00 = 1,53 \text{ ml} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$$

A následně zjistíme změnu látkového množství NADH:

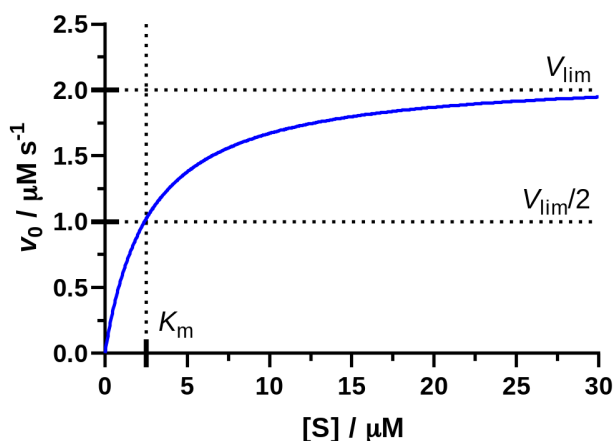
$$c = \frac{n}{V} \quad \Delta n_{\text{NADH}} = \Delta c \cdot V = 5,00 \times 10^{-5} \cdot 1,53 \times 10^{-3} = 7,65 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

A posledním krokem je výpočet samotné enzymové aktivity:

$$a = \frac{\Delta n_{\text{NADH}}}{\Delta t} = \frac{7,65 \times 10^{-8}}{60,0} \doteq 1,28 \times 10^{-9} \text{ kat} = 1,28 \text{ nkat}$$

(2,5 b.)

$$3. \quad V_{\text{lim}} = 2,0 \text{ } \mu\text{M s}^{-1} \quad K_{\text{m}} = 2,5 \text{ } \mu\text{M} \quad k_{\text{cat}} = 10 \text{ s}^{-1}$$



Limitní rychlost enzymové reakce je maximální počáteční rychlost, které může dané množství enzymu dosáhnout. V případě naší vymyšlenasy se počáteční rychlost asymptoticky přibližuje hodnotě $2,0 \mu\text{M s}^{-1}$ (hodnotu odhadneme a odečteme z ordináty). Michaelisova konstanta je taková koncentrace substrátu, při které je dosaženo právě poloviny limitní rychlosti reakce. Na základě znalosti hodnoty V_{lim} tedy stanovíme hodnotu $V_{\text{lim}}/2$ jako $1,0 \mu\text{M s}^{-1}$ a následně z abscisy odečteme hodnotu koncentrace substrátu, která této rychlosti odpovídá. Pro vymyšlenasu tak stanovíme hodnotu $K_m = 2,5 \mu\text{M}$. Protože známe koncentraci vymyšlenasy v reakční směsi ($0,20 \mu\text{M}$), katalytickou konstantu vypočteme na základě vzorce:

$$V_{\text{lim}} = k_{\text{cat}} \cdot [\text{E}] \quad k_{\text{cat}} = \frac{V_{\text{lim}}}{[\text{E}]} = \frac{2,0 \mu\text{M s}^{-1}}{0,20 \mu\text{M}} = 10 \text{ s}^{-1}$$

(2,0 b.)

4. **Jako evolučně dokonalé označujeme takové enzymy, jejichž katalytická rychlost je omezena rychlostí difuze**, tedy vnějším faktorem, fyzikálním „limitem“, kdy už logicky žádná evoluční změna enzymu za daných podmínek nemůže dále vylepšit jeho katalytickou schopnost. Takové enzymy zkrátka zpracovávají svůj substrát rychleji, než vůbec stíhá nový substrát přicházet do aktivního místa anebo produkt z aktivního místa odcházet. Většina evolučně dokonalých enzymů zodpovídá za odstraňování nežádoucích látek, které čím déle existují, tím větší způsobí organismu škody; například katalasa a superoxiddismutasa chrání organismy před oxidativním stresem odstraňováním peroxidového resp. superoxidového aniontu a pokud by zmíněná acetylcholinesterasa nedegradovala neurotransmitter acetylcholin tak rychle, jak to jenom jde, organismus by se rychle dostal do stavu „permanentního nervového impulsu“, tzv. nervosvalové paralýzy (ostatně na principu inhibice acetylcholinesterasy fungují některé nervově paralytické bojové látky nebo insekticidy).

(1,0 b.)

5. **Vypočtené hodnoty počáteční rychlosti pro 1,0 mM, 5,0 mM a 30 mM glukosu činí:**

- (a) pro glukokinasu 0,14; 0,50 a $1,1 \mu\text{M min}^{-1}$
- (b) pro hexokinasu 0,091; 0,098 a $0,100 \mu\text{M min}^{-1}$ (případně hodnoty 5,45; 5,88 a $5,98 \mu\text{M min}^{-1}$).

Výpočet demonstrujeme na příkladu glukokinasy ($V_{\text{lim}} = 1,5 \mu\text{M min}^{-1}$; $K_m = 10 \text{ mM}$) pro $5,0 \text{ mM}$ glukosu. Počáteční rychlost enzymové reakce na základě zadaných parametrů vypočteme z rovnice Michaelise a Mentenové prostým dosazením:

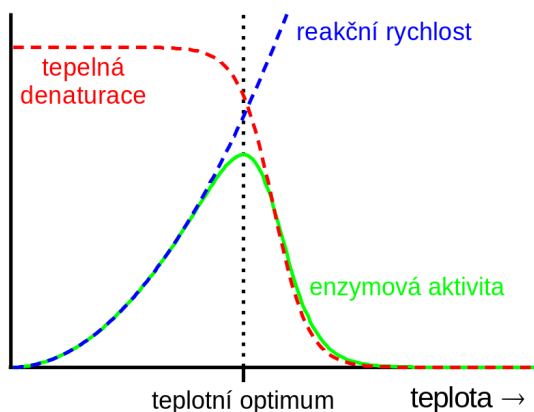
$$v_0 = \frac{V_{\text{lim}} \cdot [\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} = \frac{1,5 \mu\text{M min}^{-1} \cdot 5,0 \text{ mM}}{10 \text{ mM} + 5,0 \text{ mM}} = 0,50 \mu\text{M min}^{-1}$$

Na vypočtených hodnotách vidíme, že zatímco glukokinasa na měnící se koncentraci glukosy reaguje celkem razantně, aktivita hexokinasy se prakticky nemění; zatímco glukokinasa se tak přizpůsobuje množství glukosy, které má k dispozici, hexokinasa spíše udržuje stabilní hladinku přísunu svého produktu i při nízké koncentraci substrátu.

Čeho si mnozí z vás všimli, byla chyba v jednotkách limitní rychlosti reakce (měla být zadána vždy v $\mu\text{M min}^{-1}$, ale pro hexokinasu se vloudila jednotka $\mu\text{M s}^{-1}$). Hodnota výsledku je pak jiná, interpretace ale víceméně stejná. Uznávám samozřejmě obě možnosti jako správné a za chybu se omlouvám.

(2,5 b.)

6. **Anomálie je způsobena tepelnou denaturací proteinu.** I pro enzymovou aktivitu samozřejmě platí Arrheniova rovnice, avšak zde se střetává s jevem, kdy od určité teploty již enzymy nedovedou udržet svoji strukturu pohromadě (viz graf níže) a jak si možná pamatujete, struktura enzymů je nezbytně nutná pro jejich katalytickou činnost.



(1,0 b.)

7. **Inhibice je kompetitivní, je tedy pravděpodobné, že inhibitor má podobnou strukturu a chemický charakter jako 2-methylvymyšlenol.** Typy reverzibilní inhibice se od sebe odlišují svým vlivem na katalytické parametry enzymové reakce V_{lim} a K_m . Při srovnání těchto parametrů zjišťujeme, že zatímco hodnota K_m vzrostla z původní hodnoty 2,5 na zhruba 4,0, hodnota V_{lim} zůstala nezměněná (pro odečet hodnoty K_m a V_{lim} viz řešení úkolu č. 3). Tato změna kinetických parametrů odpovídá kompetitivní inhibici. Při kompetitivní inhibici inhibitor soutěží se substrátem o vazbu do stejného místa enzymu, které bývá vysoce přizpůsobené pro vazbu látek s určitou strukturou a chemickým charakterem (polaritou, rozložením náboje apod.). Pokud se tedy náš inhibitor má vázat do aktivního místa vymyšlenasy, je pravděpodobné, že náš inhibitor bude 2-methylvymyšlenolu podobný.

(2,0 b.)

8. Sebevražedné inhibitory jsou typem irreverzibilních inhibitorů, které jsou při katalytickém mechanismu enzymu přeměněny na svou aktivní formu, která se pevně váže do aktivního místa enzymu.

(1,0 b.)

B2 – Elektrony s kamarády, elektrony bez kamarádů

Autorka: Petra Pikulová (e-mail: pikulova@mail.muni.cz)

12 bodů

1. a) cisplatina b) NAMI-A c) KP1019 (kation indazolium), příp. NKP1339 (kation Na^+) d) β -cyklodextrin e) cucurbit[7]uril.

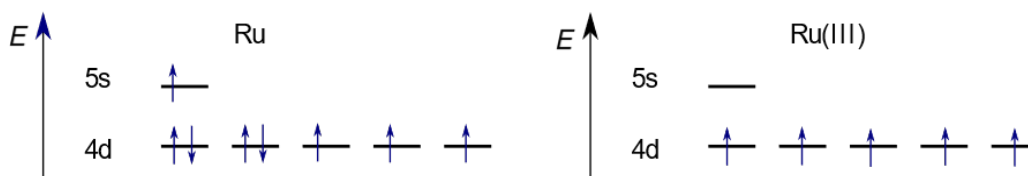
Látky a–c patří do skupiny komplexů přechodných kovů zajímavých pro své protinádorové účinky. Cisplatina je využívána v protinádorové terapii, NAMI-A, KP1019 a NKP1339 jsou studovány jako potenciální léčiva v klinických testech.

(1,0 b.)

2. X = fermiony. Jako fermiony označujeme částice s poločíselným spinem, částice s celočíselným spinem se nazývají bosony.

(0,5 b.)

3. Ru: $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$, Ru(III): $[\text{Kr}] 4d^5$, Pt: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$, Pt(II): $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8$.



(1,0 b.)

4. $S = 5/2$, $M = 6$.

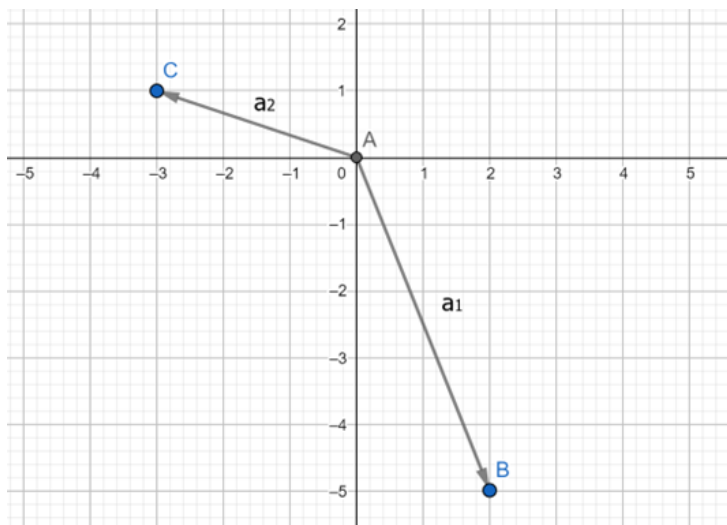
(0,5 b.)

5. Pohyby jader a elektronů mohou být od sebe odděleny díky různé časové škále. Jelikož jsou atomová jádra velmi hmotná, reagují pomalu na okamžité změny v rozložení elektronů. Na druhou stranu elektrony reagují na změny v polohách jader prakticky okamžitě tím, že se uspořádají do nového rovnovážného rozložení. Z pohledu jader elektrony vypadají jako rozmazaný oblak hustoty elektrického náboje, jehož časový průměr je neměnný. Jádra vypadají z pohledu elektronů jako bodové náboje, které jsou statické, případně se pohybují dostatečně pomalu na to, aby se elektronový oblak stíhal v každém okamžiku přizpůsobit do nejvýhodnějšího rozložení pro dané rozložení jader.

Díky tomu lze v mnohých případech použít aproximaci, kdy řešíme Schrödingerovu rovnici pro elektrony v poli zafixovaných jader. Souřadnice těchto zafixovaných jader je to, co máme obvykle na mysli pojmem „struktura chemické látky“. Kdyby Bornova-Oppenheimerova aproximace nebyla dobrá, museli bychom i o polohách jader přemýšlet jako o rozmazaném oblaku pravděpodobnosti, jako to děláme s elektrony. Dávalo by mnohem menší smysl, kreslit strukturní vzorce látek, v nichž předpokládáme, že atomová jádra jsou body v prostoru, které vůči sobě mají stálou polohu dobře definovanou např. vazebnými délkami a úhly.

(1,0 b.)

6. Vektor $\mathbf{a}_1 = (2, -5)$; $\mathbf{a}_2 = (-3, 1)$, vytvořeno v programu GeoGebra.



(1,0 b.)

7. Je dobré si uvědomit, že v této úloze nesčítáme vektory ve smyslu šipek – sčítáme dvě funkce χ_1 a χ_2 za vzniku nové funkce. Nemá vůbec žádný smysl snažit se zapsat χ_1 a χ_2 nebo řešení ϕ_1 a ϕ_2 jako sloupcový vektor – není to vektor, je to funkce. Pokud chceme ϕ_1 a ϕ_2 nějak zapsat, nedostaneme se dál než sem:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

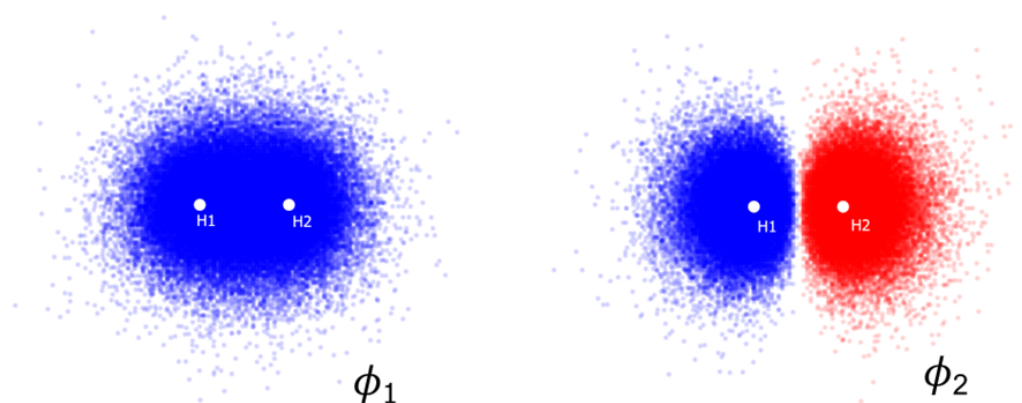
$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

protože jsme nedostali explicitně zadáno, jaký je tvar funkcí χ_1 a χ_2 , abychom za ně mohli dosadit. Můžeme ale ϕ_1 a ϕ_2 vyjádřit graficky, protože jsme dostali zadáno, jak vypadá (aspoň schématicky) χ_1 a χ_2 v grafické podobě. Řešení může vypadat přibližně takto:



Červená a modrá barva vyjadřují rozdílné znaménko funkce v dané oblasti prostoru, kulový tvar vyjadřuje kulovou symetrii orbitalů typu s. Je dobré si povšimnout, že koule naznačené pro ϕ_1 a ϕ_2 jsou menší než pro χ_1 a χ_2 – pokud pro χ_1 a χ_2 je velikost koeficientu 1 (jak bylo uvedeno v popisku obrázku v zadání), pak pro ϕ_1 a ϕ_2 je to $\frac{1}{\sqrt{2}}$, jak vyplývá z výše uvedených rovnic.

Toto řešení je pouze schématickým naznačením toho, jak opravdu vypadá vazebný a protivazebný orbital typu σ . Pokud bychom skutečně dosadili do rovnic za χ_1 a χ_2 vzorec pro 1s orbital atomu H a vykreslili výsledné funkce ϕ_1 a ϕ_2 , dostali bychom něco realističtějšího:



(1,0 b.)

8. Jde o orbitály typu σ , to se pozná podle toho, že mají válcovou symetrii – jsou symetrické vůči mezijaderné ose. Níže v energii leží orbital ϕ_1 , který je vazebný, orbital ϕ_2 je protivazebný.

(0,5 b.)

9. Je potřeba spočítat, kolik má molekula elektronů.

Cisplatina: máme $1 \times \text{Pt}(2+)$, $2 \times \text{Cl}(1-)$, $2 \times \text{N}$ a $6 \times \text{H}$, to je

$$(78 - 2) + 2 \times (17 + 1) + 2 \times 7 + 6 \times 1 = \mathbf{132}$$

NAMI-A: máme $1 \times \text{Ru}(3+)$, $1 \times \text{S}$, $1 \times \text{O}$, $4 \times \text{Cl}(1-)$, $2 \times \text{N}$, $5 \times \text{C}$, $10 \times \text{H}$, to je

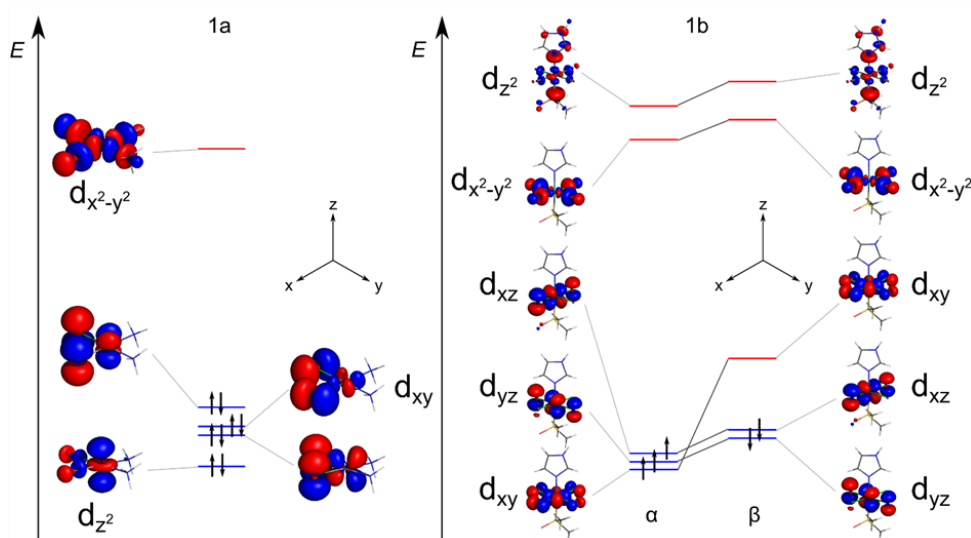
$$(44 - 3) + 1 \times 16 + 1 \times 8 + 4 \times (17 + 1) + 2 \times 7 + 5 \times 6 + 10 \times 1 = \mathbf{191}$$

(1,0 b.)

10. Cisplatina – d^8 , NAMI-A – d^5 .

(0,5 b.)

11. Značení molekulových orbitalů podle toho, jaký atomový orbital centrálního atomu přispívá, je na následujícím obrázku. Situace neoznačených orbitalů u molekuly 1a je o malinko složitější: tak, jak je naznačena kartézská soustava souřadnic, tyto orbitály nemají tvar d_{xz} ani d_{yz} , jde o jejich dvě lineární kombinace. Uznávala jsem v řešení jakoukoliv rozumnou variantu. (Bylo by možné zvolit kartézskou soustavu tak, aby se jednalo o d_{xz} a d_{yz} , pak by se vyměnily nálepky u orbitalů $d_{x^2-y^2}$ a d_{xy} .)

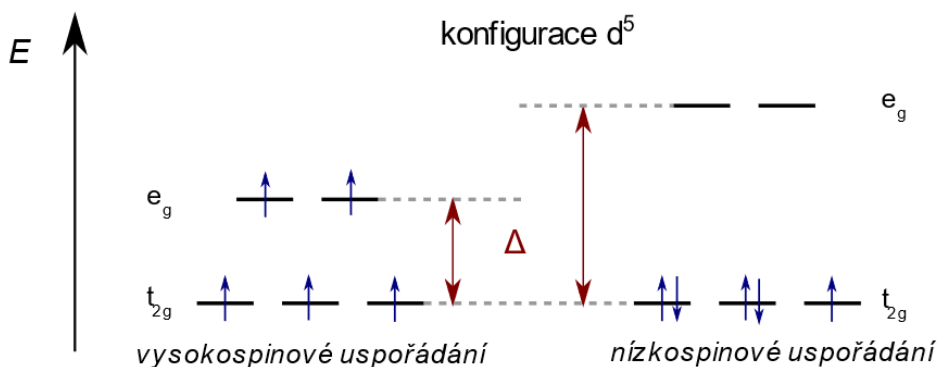


(1,0 b.)

12. 1a ne, jak je vidět z diagramu, 1b má jeden nepárový elektron (navíc je počet elektronů lichý, takže ani nemohou být všechny spárované). SOMO je orbital typu d_{xy} .

(1,0 b.)

13. 1a: $M = 1$ (singlet), 1b: $M = 2$ (dublet). Komplex 1b by se dal nazvat nízkospinovým d^5 (pro d^5 je celkem častá konfigurace vysokospinová). Pojmy „nízkospinový“ a „vysokospinový“ se nevztahují k tomu, jestli je látka diamagnetická nebo paramagnetická, ale k tomu, jestli se elektrony raději spárují na nižší hladině, nebo jich zůstane více nespárovaných na vyšší hladině – viz obrázek pro oktaedrické ligandové pole.



Ke spárování elektronů na nižší hladině musí být vynaložena párovací energii (více nespárovaných spinů je energeticky výhodná situace, viz Hundovo pravidlo), ale hladiny, které by elektrony mohly obsazovat jednotlivě, jsou výše v energii. Proto je energeticky výhodnější konfigurace dána rovnováhou mezi párovací energií a velikostí štěpení (v obrázku pro oktaedrické ligandové pole naznačeno červenou šipkou a symbolem Δ). Všimněte si, že i když je uspořádání vpravo nízkospinové, celkový spin je $1/2$, tedy nenulový.

(1,0 b.)

14. Diamagnetické látky jsou takové, které mírně zeslabují magnetické pole. Molekuly či atomy, které je tvoří, nemají permanentní magnetický moment, v přítomnosti vnějšího pole se

indukuje magnetický moment působící proti němu. Paramagnetické molekuly či atomy oproti tomu permanentní magnetický moment mají. Takové látky magnetické pole zesilují, neboť v přítomnosti vnějšího pole dochází k částečné orientaci magnetických momentů za vzniku makroskopické magnetizace ve směru vnějšího pole.

1a je diamagnetická látka, 1b je paramagnetická látka.

(1,0 b.)

C2 – Kde je Analytík?

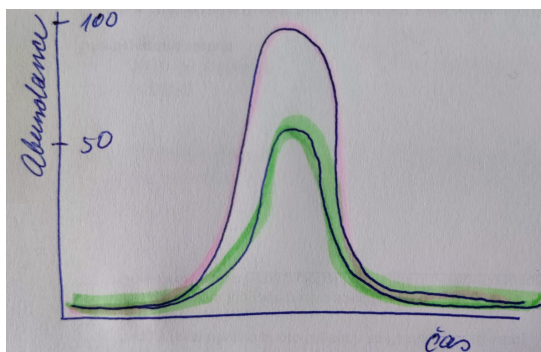
*Autorky: Zuzana Bílková a Simona Rozárka Jílková
 (e-mail: rozarka.jilkova@recetox.muni.cz)*

12 bodů

1. Extrakce rozpouštědlem (např. Soxhlet); extrakce na tuhou fázi (SPE), ultrazvuková extrakce, Twisselmann, Randall. (0,6 b.)
2. Salát je především vodnatý, naopak slunečnice je olejnatá. (0,6 b.)
3. Autorské řešení je mírně nudné...
 - (a) Na obrázku jsou tři grafy popisující situace v rozpouštědle, ve slunečnici a v salátu. Na ose x je uveden retenční čas (v jakou dobu Analytík vychází z kolony) v jednotkách min; a na ose y abundance, což je relativní intenzita.
 - (b) Abundance je nižší u slunečnice. Dá se uvažovat, že olej ze slunečnice zapříčiňuje nějaké matriční efekty, a tak se Analytík schovává.

A proto jsme se nechali inspirovat řešením od Štěpána Kobelky:

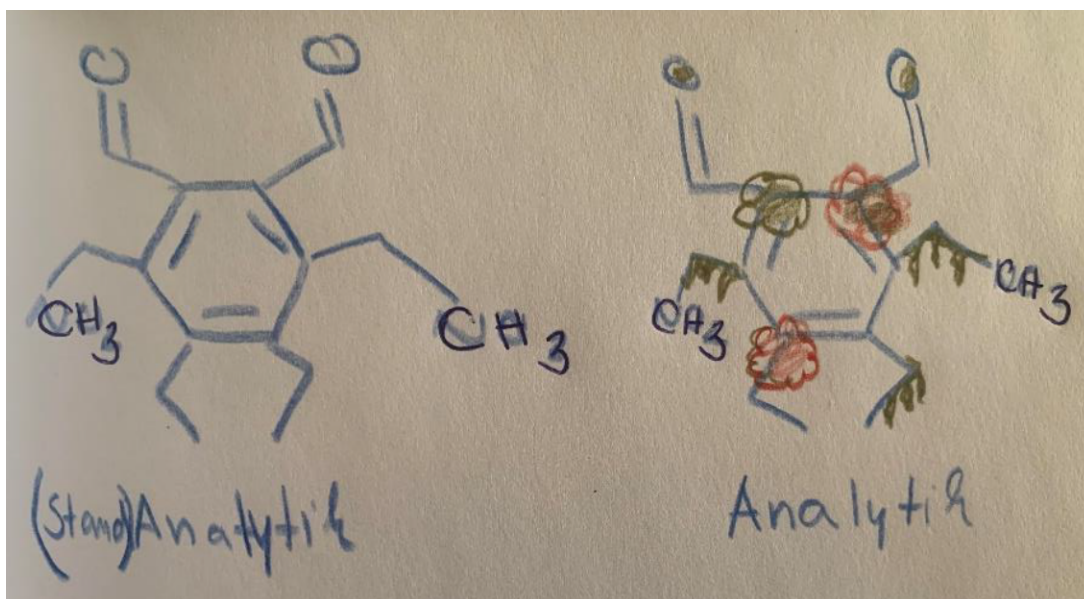
- (a) Tři grafy vyjadřující závislost množství materiálu, který prošel detektorem, na čase. Když jsem vysvětloval babičce v reálu, použil jsem tohle: Představ si obchod, který otevírá v osm ráno a ty seš prodavačka, která stojí u pultíku na druhé straně obchodu. Když přijde návštěvník, zazvoní zvonek. A ty jako prodavačka poznáš, že někdo prošel. Plus dokážeš poznat, co je to za člověka jen podle toho, kdy dorazil. Dorazil hned krátce po osmé? Bude to někdo, kdo horlivě něco potřebuje. Dorazil až o desáté? Asi jde jen na tradiční nákup. No, a přesně takhle funguje i poznávání látek v chromatografu. :D
 - (b) U prostřední, protože při přidání množství StandAnalytíka ukazuje výrazně nižší množství než u prvního grafu. (2,4 b.)
4. Slunečnice – pokles o 40 %. Salát – nárůst o 10 %. (0,6 b.)
 5. Řešení:



Obr. 1: Růžová křivka – 100% výtěžnost; Zelená křivka – 50% výtěžnost.

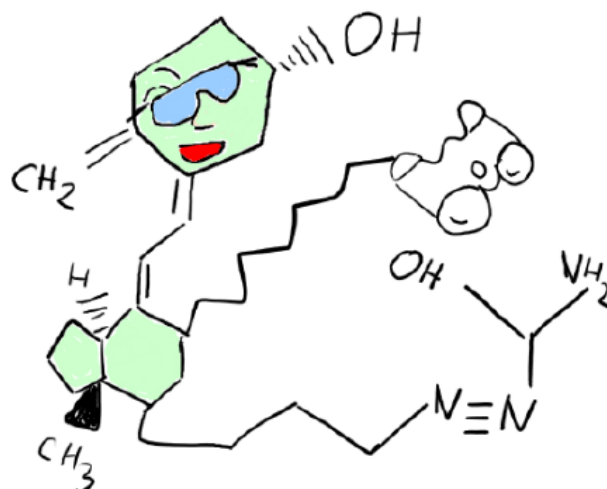
(1,2 b.)

6. Hmotnostní koncentrace, $[c_m] = \mu\text{g ml}^{-1}$.
(0,6 b.)
7. Ideální detekovaná hmotnostní koncentrace bude $5 \mu\text{g ml}^{-1}$.
(0,6 b.)
8. Pokud budeme brát jako hranici výtěžnosti 70 %, pak $3,5 \mu\text{g ml}^{-1}$.
(0,6 b.)
9. Limit Of Quantification.
(0,6 b.)
10. Ne, nepovede. 5 ng v 10 ml je koncentrace $0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$ a to je méně než $0,05 \mu\text{g ml}^{-1}$ (což je 50 ng ml^{-1}).
(1,2 b.)
11. Muselo by být alespoň $0,5 \mu\text{g}$.
(0,6 b.)
12. Analytík a StandAnalytík v podání Emmy Tekulové (Obrázek 2) a Nikoly Bartoňové (Obrázek 3) a Štěpána Kobelky (Obrázek 4):

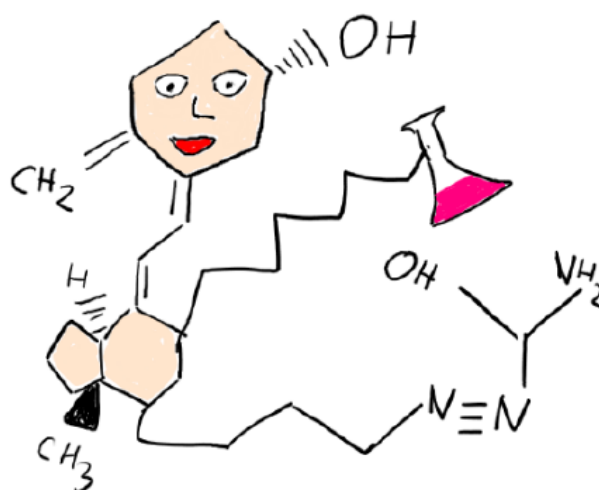


Obr. 2: StandAnalytík a Analytík od Emmy Tekulové.

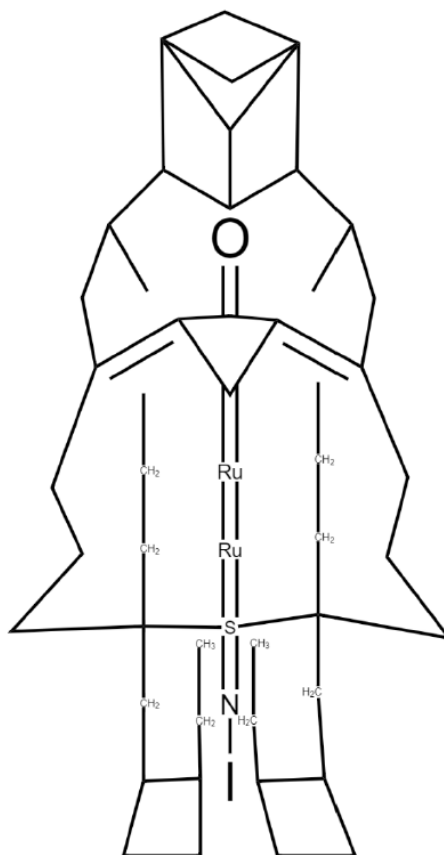
12. Struktura Analytika:



Struktura StandAnalytika



Obr. 3: StandAnalytík a Analytík od Nikoly Bartoňové.



Obr. 4: Rytíř StandAnalytík Chemik z rodu Přírodovědných od Štěpána Kobelky

(0,6 b.)

13. Výpočty:

(a)

$$m(\text{Analytík}) = c \cdot V$$

$$m(\text{Analytík}) = 10 \mu\text{g ml}^{-1} \cdot 50 \times 10^{-3} \text{ ml} = 0,5 \mu\text{g}$$

(b) Nejprve je nutné vypočítat množství změřeného StandAnalytíka:

$$m(\text{změřeného StandAnalytíka}) = c \cdot V$$

$$m(\text{změřeného StandAnalytíka}) = 0,9046 \mu\text{g ml}^{-1} \cdot 0,5 \text{ ml}$$

$$m(\text{změřeného StandAnalytíka}) = 0,4523 \mu\text{g}$$

Samotná výtěžnost šla vypočítat například trojčlenkou:

0,5 μg	100 %
0,4523 μg	x %

$$x = \frac{0,4523 \mu\text{g}}{0,5 \mu\text{g}} \cdot 100 \% = 90,46 \%$$

(c) Nejprve si vypočteme množství Analytíka:

$$m(\text{změřeného Analytíka}) = c \cdot V = 1,1374 \mu\text{g ml}^{-1} \cdot 0,5 \text{ ml} = 0,5687 \mu\text{g}$$

Jelikož ale výtěžnost není 100 %, potřebujeme získané množství na daných 100 % přepočítat. A to můžeme třeba opět trojčlenkou:

90,46 %	0,5687 μg
100 %	$x \mu\text{g}$

$$x = 0,5687 \mu\text{g} \cdot \frac{100 \%}{90,46 \%} = 0,628675657775 \mu\text{g} = 0,6287 \mu\text{g}$$

Hmotnostní frakci pak vypočteme následně:

$$w(\text{Analytík}) = \frac{m(\text{Analytík})}{m(\text{půda})} = \frac{0,6287 \times 10^{-6} \text{ g}}{5,35 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$w(\text{Analytík}) = 1,17514019 \times 10^{-5} \% = 1,175 \times 10^{-5} \%$$

Jelikož ale takovýto výsledek je velmi malé číslo, nejčastěji se výsledky uvádí v poměru $\mu\text{g/g}$:

$$w(\text{Analytík}) = 0,1175 \mu\text{g g}^{-1}$$

(1,8 b.)