



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 2. série

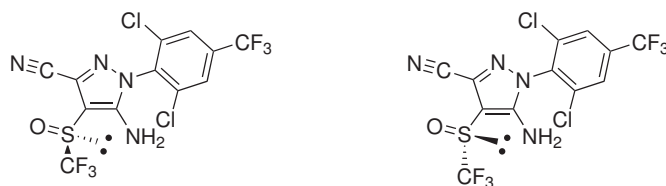
8. ročník (2017/2018)

S3 – Slepí problém (třetí úvodní úloha)

Autor: Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)

3 body

- Název pesticidu je Fipronil, 5-amino-1-[2,6-dichlor-4-(trifluormethyl)fenyl]-4-(trifluormethylsulfinyl)pyrazol-3-karbonitril (**1,2 b.**).
- Molekula obsahuje jedno centrum chirality, a to konkrétně na atomu síry. Má tedy dva prostorové isomery – enantiomery:



(**1,2 b.**)

- Jednalo se o zoocid – konkrétně insekticid (**0,6 b.**).

S4 – Trocha krve nikoho nezabije! (čtvrtá úvodní úloha)

Autor: Erik Kalla (e-mail: erik.kalla@atlas.cz)

6 bodů

1. Jedná se o francouzský seriál *Byl jednou jeden...* život, jehož režisérem je Francouz *Albert Barillé* (**0,5 b.**).
2. Červené krvinky – erytrocyty (vlevo); bílé krvinky – leukocyty (vpravo); krevní destičky – trombocyty (uprostřed) (**1,0 b.**).
3. Kov obsažený v hemolymfě – hemocyanin – obsahuje měď (Cu), naopak tzv. *hemoglobin* (červené krevní barvivo v lidském těle) obsahuje železo (Fe). Hemoglobin je složen z hemu a globinu. Hem je pak složen ze čtyř stejných pětičlenných heterocyklických sloučenin, obsahující v kruhu dusík – tedy triviálně *pyrrol*, dle systematického názvosloví se můžete setkat s výrazem *azol* (**1,0 b.**).
4. K řešení úlohy se dostanete přes více kroků. Nejprve vypočteme objem krve v těle 80,5 kg člověka.

$$V_{\text{celková krev}} = V_{\text{krev na 1 kg}} \cdot m_{\text{muž}} = 60 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1} \cdot 80,5 \text{ kg} = 4830 \text{ cm}^3 = 4,83 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Jelikož červené krvinky, kde je obsaženo červené barvivo, zaujímají 44 % obsahu krve, je „objem červených krvinek“ $V_{\text{celková krev}} \cdot 0,44 = 2,1252 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

Jedna červená krvinka má přesně daný objem, můžeme tedy vypočítat počet (N) červených krvinek.

$$N = \frac{V_{\text{krvinek}}}{V_{\text{jedna krvinka}}} = \frac{2,1252 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{5,313 \times 10^{-10} \text{ m}^3} = 4\,000\,000$$

Nyní vypočítáme hmotnost tohoto počtu krvinek.

$$m_{\text{červené barvivo}} = m_{\text{barviva v 1 krvince}} \cdot N = 29 \text{ g} \cdot 10^{-12} \cdot 4\,000\,000 = 1,16 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Ze zadání známe molární hmotnost červeného barviva, můžeme vypočíst látkové množství tohoto barviva.

$$n_{\text{červené barvivo}} = \frac{m_{\text{červené barvivo}}}{M_{\text{červené barvivo}}} = \frac{1,16 \times 10^{-4} \text{ g}}{66\,000 \text{ g mol}^{-1}} = 1,76 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

Pomocí posledního výpočtu získáme pak požadovaný údaj – molární koncentraci.

$$c_{\text{červené barvivo}} = \frac{n_{\text{červené barvivo}}}{V_{\text{celková krev}}} = \frac{1,76 \times 10^{-9} \text{ mol}}{4,83 \text{ dm}^3} = 3,64 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

(celkem **2,5 b.**)

5. Jedná se o tzv. Creutzfeldtovu-Jakobovu nemoc. Tuto nemoc způsobují priony v mozkové tkáni, kde se množí a způsobují onemocnění mozku, které pak vede ke smrti jedince. Inkubační doba se pohybuje v rozmezí 6 měsíců až 40 let, což tedy odůvodňuje, proč lidé, kteří žili v 80. či 90. letech ve Francii či Velké Británii déle jak 6 měsíců, nemohou darovat krev. V těchto letech totiž byla nemoc na tomto území značně rozšířena (na dnešní poměry, kdy se vyskytuje poměrně vzácně) (**0,5 b.**).
6. Úkol je velice snadný. Stačí si pouze nakreslit mendelovský čtverec pro křížení, do něj napsat genotypy rodičů a kombinace a pravděpodobnosti jsou v něm ihned jasné (viz tabulka).

Tab. 1: Mendelovské křížení

Genotyp	A	B
B	AB	BB
0	A0	B0

Je potřeba si uvědomit, při kterém genotypu má jedinec krevní skupinu B. Již ze zadání Vám bylo napovězeno, že se musí jednat určitě o genotyp B0. Logicky pak také vyplývá, že pokud má člověk genotyp BB, taktéž bude mít krevní skupinu B. Z křížení je tedy jasné, že pravděpodobnost, že dítě bude mít krevní skupinu B je 50 %. Zbývající možnosti jsou pak AB krevní skupina (25% pravděpodobnost) a A krevní skupina (genotyp A0, pravděpodobnost 25 %) (**0,5 b.**).

A2 – Organofluorová chemie

Autoři: Matúš Chvojka (e-mail: 451024@mail.muni.cz)
 Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)

10 bodů

1. Řešení:

- GHS06 – akutně toxické látky, GHS08 – látky nebezpečné pro zdraví (**0,24 b.**).
- fluorooctan sodný (**0,24 b.**).
- Fluorooctan sodný reaguje s koenzymem A na fluoracetylkoenzym A, který vstupuje do citrátového cyklu. Následně z něj vzniká fluorcitrát, který je silným inhibitorem akonitasy – enzymu katalyzujícího isomeraci citrátu na isocitrát. Tím pádem se tento cyklus zastaví a protože je to jeden z centrálních cyklů, organismus umře na metabolickou smrt (**0,72 b.**).
1. monochlorooctová kyselina + KF v acetonitrilu, 2. hydroxid sodný anebo: 1. methylacetát + LDA, 2. Selectfluor, 3. hydroxid sodný (**0,48 b.**).

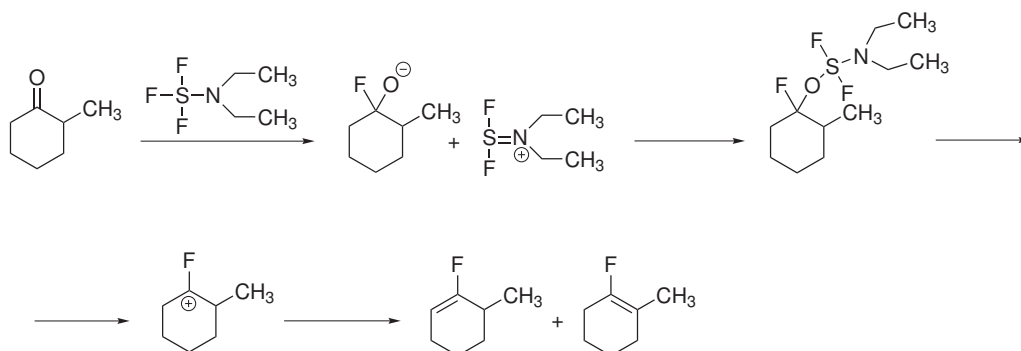
2. Řešení:

- Klokani se neotráví, protože jako původní organismy žijící dlouho v Austrálii mají vybudovanou vysokou toleranci vůči tomuto jedu (**0,24 b.**).
- Ethanol (**0,24 b.**).
- Ethanol se metabolizuje na kyselinu octovou a tím pádem se v organismu zvýší poměr kyseliny octové ku kyselině fluorooctové. Tím se sníží pravděpodobnost vzniku fluoracetylkoenzymu A. Také vznikne poměrně větší množství citrátu, který při vysoké koncentraci vytěsňuje fluorcitrát z akonitasy a fluorcitrát potom může být vyloučen ven z organismu (**0,24 b.**).

3. Řešení:

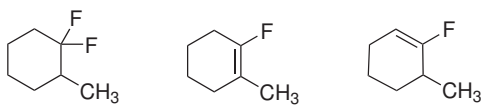
- Diethylether (**0,24 b.**).
- 2-Methylcyklohexan-1-ol (**0,24 b.**).
- Zahříváním vzniká z DAST explozivní $(\text{NEt}_2)_2\text{SF}_2$, toho by při zahřívání reakční směsi k bodu varu vzniklo tolik, že by došlo k výbuchu (**0,24 b.**).

4. Řešení:



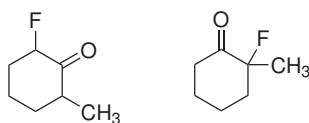
(**0,48 b.**)

Produkty:



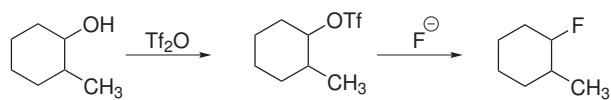
(0,72 b.)

5. Řešení:



(0,48 b.)

6. Řešení:



(0,96 b.)

B2 – Sherlock Holmes – génius forenzní chemie

Autoři: Dominik Madea (e-mail: 424151@mail.muni.cz)

12 bodů

Tomáš Vranka (e-mail: 423043@mail.muni.cz)

Úkol 1: „Dokázal byste i vypočítat interval energií (v kJ mol⁻¹), který potřebujete, aby chemiluminiscence vyzařovala světlo ve viditelné oblasti? Řekněte mezi 400–700 nm.“

$$E = N_A h \nu = \frac{N_A h c}{\lambda}$$

$$E_{400\text{ nm}} = \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{700\text{ nm}} = \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{700 \times 10^{-9} \text{ m}} = 171 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(1,0 b.)

Úkol 2: „Zkuste někde vyhledat, jak se tomuto jevu, či vlastnosti, říká.“

„Jedná s přeci o triboluminiscenci.“ **(0,5 b.)**

Úkol 3: „Jak byste tento druh luminiscence pojmenoval?“

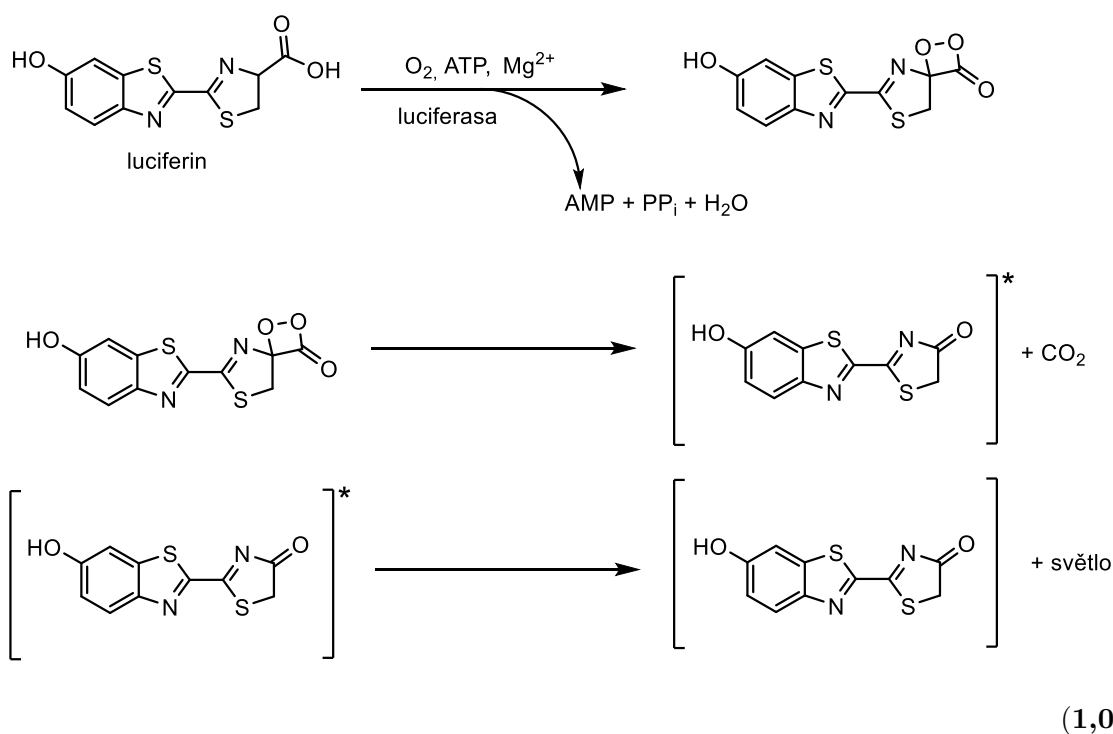
„Bioluminiscence.“ **(0,5 b.)**

Úkol 4: „Jen pro zajímavost jsem vám zde nakreslil přibližné schéma reakce luminiscence luciferinu. Zkuste doplnit finální produkt.“

„Ale Sherlocku, nemáte náhodou v zadání chybu?“

„Máte pravdu Watsoně, vašemu bystrému zraku nic neujde. Musím se Vám za tuto nepozornost omluvit. Jak jsem jen mohl napsat, že molekula z excitovaného stavu přejde do jiného excitovaného stavu za vyzáření světla, to nepochopím.“

„Každý se někdy zmýlí Sherlocku, tady máte mé řešení.“

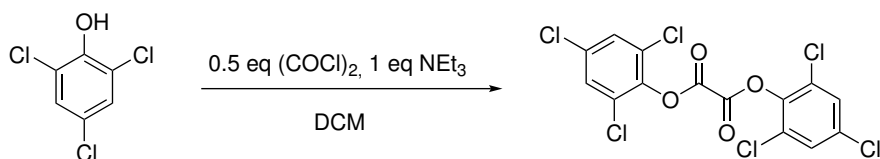


Úkol 5: „Zkuste se také zamyslet, jaké uplatnění by tato luminiscence mohla mít u živých tvorů (je jich několik, ale stačí uvést dvě hlavní).“

„Vždyť je to jednoduché. Nejčastější uplatnění bych předpokládal u otázky přežití, tudíž jak na ochranu, tak i na získání potravy a schopnosti reprodukce. Vzpomínám si, že hlubokomořští živočichové na své „světýlko“ lákají jiné ryby a organismy.“ (0,5 b.) „Dále bioluminiscence hraje roli v likvidaci přebytečného kyslíku u nižších organismů, které se vyvinuli již v době, kdy byla atmosféra Země chudá na kyslík.“ (0,5 b.)

Úkol 6: „Drahý Watson, navrhnete reakční schéma přípravy TCPO.“

„TCPO lze nejjednodušší připravit z 2,4,6-trichlorfenolu a oxalylchloridu, triethylamin je například použit jako báze, která vychytává vznikající HCl.“



(1,5 b.)

Úkol 7: „Když tak dobře zvládáte organickou chemii, zkuste mi říci, jakou výhodu přináší použití bis-vanilyl-oxalátu oproti běžným oxalátům?“

„Produktem chemiluminiscence je poté vanilin, který na rozdíl od produktů běžných oxalátů není toxický (2,4-dinitrofenol z DNPO) a nezapáchá (2,4,6-trichlorfenol z TCPO). Naopak dokonce voní po vanilce.“ (1,0 b.)

Úkol 8: „Watson, vysvětlíte vlastními slovy, co říká Lambertův-Beerův zákon a proč je tam logaritmus. Vyjádřete z něj intenzitu absorbovaného záření $I_{abs}(\lambda)$ pomocí $I_0(\lambda)$, $\varepsilon(\lambda)$, c a l .“

„Lambertův-Beerův zákon se dá odvodit poměrně intuitivně. Na kyvetu obsahující homogenní roztok absorbující látky svítím monochromatickým světlem a zajímá mě, jak se mění intenzita záření, když světlo prochází kyvetou. Pomyslně si teď rozdělím úsek kyvety na nekonečně mnoho infinitezimálně malých vrstev dx . Úbytek intenzity v této vrstvě je poté úměrný koncentraci c absorbující látky, intenzitě záření vstupující do vrstvy a infinitezimální vzdálenosti dx , kterou světlo urazilo. k je konstanta úměrnosti.“

$$dI(x) = -kcI(x) dx$$

„Z diferenciální rovnice (byla vynechána vlnová délka pro lepší přehlednost) je zřejmé, že intenzita záření exponenciálně klesá s dráhou, kterou světlo urazilo. Úbytek tedy není lineární. Integrací rovnice a úpravou na dekadický logaritmus získám Lambertův-Beerův zákon v exponenciálním tvaru.

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = 10^{-\varepsilon(\lambda)cl}$$

kde $I(\lambda)$ je intenzita prošlého záření, $I_0(\lambda)$ intenzita dopadajícího záření, l délka kyvety, c koncentrace absorbující látky, $T(\lambda)$ transmitance, která vyjadřuje část světla, které roztokem prošlo a $\varepsilon(\lambda)$ je molární absorpční koeficient, který je charakteristický pro danou látku v daném rozpouštědle. Pochází z konstanty úměrnosti k .“

„Součin $\varepsilon(\lambda)cl$ se označuje jako absorbance $A(\lambda)$, která vyjadřuje, kolik světa bylo měřeným roztokem pohlceno. S absorbancí oproti transmitanci se pohodlněji pracuje, protože je přímo úměrná jak koncentraci látky, tak délce kyvety. Ze změn absorbance tak můžeme dobře odhadovat, jak se mění koncentrace. Při jakýchkoliv spektroskopických kalibracích se vždy vynášší absorbance v závislosti na koncentraci a výsledná závislost prokládá přímkou. Lambertův-Beerův zákon tedy spíše najdeme zapsaný v linearizovaném tvaru.

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl = -\log T(\lambda)$$

Logaritmus je zde tedy prostě proto, že to tak vyplývá z odvození Lambertova-Beerova zákona – transmitance exponenciálně klesá s absorbancí a logaritmus je tudíž funkcí inverzní k funkci exponenciální.“ (0,5 b.)

„Uvědomím si, že intenzita vstupujícího záření je součtem záření, které se absorbovalo ve vzorku a záření, které vzorkem prošlo:“

$$I_0(\lambda) = I(\lambda) + I_{abs}(\lambda) \quad (1)$$

„Z Lambertova-Beerova zákona si vyjádřím

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)10^{-\varepsilon(\lambda)cl}$$

a tento výraz dosadím do předchozího vztahu 1 a vyjádřím z něj $I_{abs}(\lambda)$:“

$$\begin{aligned} I_{abs}(\lambda) &= I_0(\lambda) - I_0(\lambda)10^{-\varepsilon(\lambda)cl} \\ &= I_0(\lambda) \left(1 - 10^{-\varepsilon(\lambda)cl}\right) \end{aligned}$$

(0,5 b.)

Úkol 9: „Zkuste, Watson, dosadit za I_{abs} dříve vyjádřený vztah.“

„Ale Sherloku, něco tak jednoduchého přece po mne nemůžete chtít.“

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k\Phi I_0(\lambda_{irr}) \left(1 - 10^{-\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l}\right) \quad (2)$$

(0,5 b.)

Úkol 10: „Uvažujte, že počáteční absorbance je vysoká (v praxi více jak 2) a všechno záření se absorbuje. Patříčně zjednodušte diferenciální tvar rovnice, převed'te jej do integrálního tvaru a vyjádřete jako funkci koncentrace v čase ($c(t)$) (koncentraci v čase $t = 0$ označte jako $c(0)$), načrtněte graf této funkce a pojmenujte ji.“

„Sherlocku, to jsou ale záludné otázky, nechte mě chvíli přemýšlet. Když je absorbance vysoká, člen $10^{-\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l}$ v rovnici 2 můžeme zanedbat, neboť bude velmi malý. Výsledná rovnice se poté zjednoduší:“

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k\Phi I_0(\lambda_{irr}) \quad (3)$$

(0,5 b.)

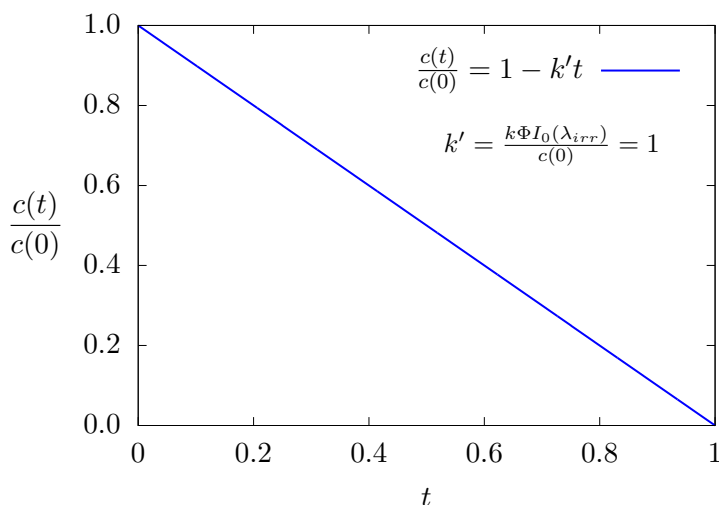
„Integraci provedu pomocí metody separace proměnných, přičemž okrajové podmínky jsou zadány.“

$$\int_{c(0)}^{c(t)} dc(t) = -k\Phi I_0(\lambda_{irr}) \int_0^t dt$$

$$c(t) - c(0) = -k\Phi I_0(\lambda_{irr})t$$

$$c(t) = c(0) - k\Phi I_0(\lambda_{irr})t \quad (4)$$

(1,0 b.)



Obrázek 1: Graf upravené funkce 4. Je vynesena poměr $\frac{c(t)}{c(0)}$, směrnice přímky je zvolena jako -1 .

(0,25 b.)

„Jedná se o klesající lineární funkci.“ (0,25 b.)

Úkol 11: „V druhém limitním případě zkuste uvažovat, že počáteční absorbance je zanedbatelně malá (blíží se k nule) a diferenciální tvar příslušně upravte. Napovím vám, využije k tomu Taylorův rozvoj. Výslednou rovnici převed'te do integrálního tvaru a vyjádřete jako funkci koncentrace v čase ($c(t)$) (koncentraci v čase $t = 0$ označte jako $c(0)$), načrtněte graf této funkce a pojmenujte ji.“

„Sherlocku, to jsou mi ještě záludnější otázky, nechte mě delší chvíli přemýšlet. Nejdříve si člen $10^{-\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l}$ z rovnice 2 vyjádřím jako $e^{-\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l \ln 10}$. Dále si rozepíši exponenciální funkci

pomocí Taylorova rozvoje. Protože se pohybujeme v blízkosti nuly ($\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l \ln 10 \approx 0$), využijí přímo definici funkce e^x jako mocninné řady:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

„Pro malé x můžeme další členy ($n > 1$) v řadě zanedbat, a proto platí:“

$$e^x \approx 1 + x$$

„Exponenciální člen patřičně zjednoduším

$$e^{-\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l \ln 10} \approx 1 - \varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l \ln 10$$

dosadím do diferenciální rovnice 2 a upravím:“

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k\Phi I_0(\lambda_{irr})\varepsilon(\lambda_{irr})c(t)l \ln 10 \quad (5)$$

(0,5 b.)

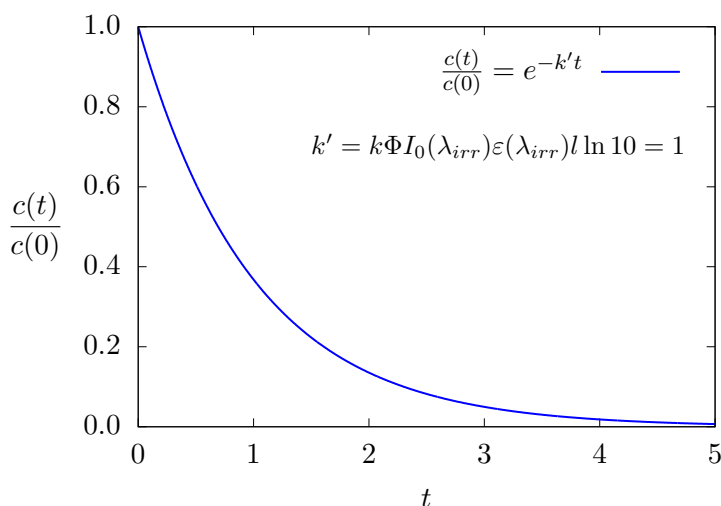
„Integraci provedu opět pomocí metody separace proměnných, přičemž okrajové podmínky jsou zadány.“

$$\int_{c(0)}^{c(t)} \frac{dc(t)}{c(t)} = -k\Phi I_0(\lambda_{irr})\varepsilon(\lambda_{irr})l \ln(10) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c(t)}{c(0)} = -k\Phi I_0(\lambda_{irr})\varepsilon(\lambda_{irr})l \ln(10) \times t$$

$$c(t) = c(0)e^{-k\Phi I_0(\lambda_{irr})\varepsilon(\lambda_{irr})l \ln(10) \times t} = c(0)10^{-k\Phi I_0(\lambda_{irr})\varepsilon(\lambda_{irr})lt} \quad (6)$$

(1,0 b.)



Obrázek 2: Graf upravené funkce 6. Je vyneseno poměr $\frac{c(t)}{c(0)}$, konstanta úměrnosti k' je zvolena jako 1.

(0,25 b.)

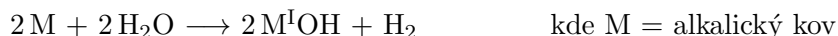
„Jedná se přeci o klesající exponenciálu, Sherlocku. Nebylo to zase tak složité, jak jsem si myslel.“ **(0,25 b.)**

C2 – Ostře sledované kovy

Autor: Milan Říha (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)

10 bodů

1. Nízký bod tání a rychlá reakce kovu s vodou za vývoje vodíku (což je popisovaný plyn jež ve směsi s kyslíkem po přiložení zapálené špejle „štěkne“) jsou typické vlastnosti alkalických kovů. Napomoci vám mohl i fakt, že váha koule je vzhledem k její velikosti malá, alkalické kovy jsou totiž velmi lehké. Lithium, sodík a draslík jsou dokonce lehčí než voda a proto na ni (za současné reakce s ní) plavou (**0,5 b.**).
2. Alkalické kovy jsou kovy, které se nacházejí v první skupině periodické soustavy prvků. Do první skupiny PSP patří vodík, lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a francium. Nízký bod tání splňují všechny prvky této skupiny, vodík má dokonce teplotu tání daleko nižší než 0 °C, dokonce i teplota varu je nižší než 0 °C, což koresponduje s faktem, že je za standardních podmínek plyn. Nicméně vodík nesplňuje druhý popis – nereaguje s vodou za vývoje plynu, který ve směsi s kyslíkem po přiložení zapálené špejle „štěkne“. Podobné vlastnosti tedy platí pro všechny prvky ve skupině alkalických kovů, ne však v 1. skupině PSP (**0,5 b.**).
3. Řešení:

**(0,3 b.)**

4. Nejprve sestavíme rovnici pro látkovou bilanci.

$$\frac{n_{kov}}{2} = n_{H_2}$$

U kovu známe její hmotnost a chceme zjistit molární hmotnost. Za látkové množství kovu tedy dosadíme z rovnice:

$$n_{kov} = \frac{m_{kov}}{M_{kov}}$$

U vodíku pro změnu známe jeho objem, tlak a teplotu. Dosadíme tedy stavovou rovnici ideálního plynu:

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T}$$

Po dosazení do látkové bilance a vynásobením celé rovnice číslem 2 získáváme výraz:

$$\frac{m_{kov}}{M_{kov}} = 2 \cdot \frac{p_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T}$$

A úpravou získáváme vztah pro výpočet molární hmotnosti kovu:

$$M_{kov} = \frac{m_{kov} \cdot R \cdot T}{2 \cdot p_{H_2} \cdot V_{H_2}}$$

S dosazením konkrétních hodnot:

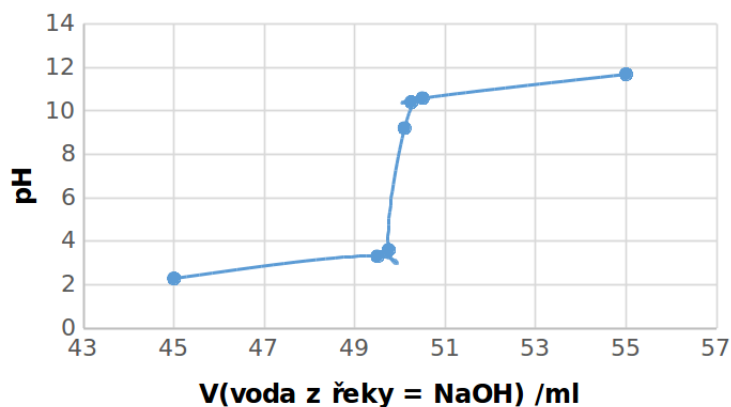
$$M_{kov} = \frac{0,0376 \text{ g} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}{2 \cdot 101325 \text{ Pa} \cdot 19,69 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$M_{kov} = 22,97 \text{ g mol}^{-1}$$

Což je téměř přesná molární hmotnost sodíku ($M_{Na} = 22,990 \text{ g mol}^{-1}$). Drobná neshoda s tabulkovou hodnotou může být způsobena nepřesností experimentu, nicméně by řešitel měl bezpečně určit, že se jedná o **sodík (1,5 b.)**.

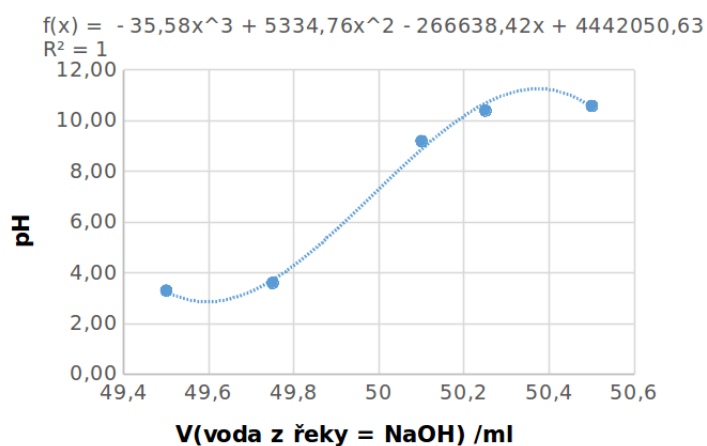
5. Řešení (0,5 b.):

Titrační křivka



6. Řešení (0,5 b.):

Titrační křivka v okolí bodu ekvivalence



7. Řešení (0,4 b.):

$$y = -35,576x^3 + 5334,8x^2 - 266638x + 4 \times 10^6$$

8. Bod ekvivalence lze z matematického hlediska pojmut jako tzv. inflexní bod, tedy bod, kde se mění konvexnost křivky na konkávnost či naopak. Polohu inflexního bodu lze získat tak, že druhou derivaci funkce položíme rovnou nule. Nejprve tedy určíme první derivaci:

$$y' = 3 \cdot (-35,576)x^2 + 2 \cdot 5334,8x - 266638$$

A následně můžeme určit druhou derivaci:

$$y'' = 3 \cdot 2 \cdot (-35,576)x - 2 \cdot 5334,8 = -213,456x + 10669,6$$

Druhou derivaci nyní položíme nule a řešíme lineární rovnici:

$$-213,456x + 10669,6 = 0$$

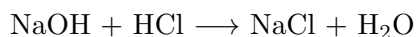
$$x = \frac{10669,6}{213,456}$$

$$x = 49,985$$

Objem vody z řeky okolo království v bodě ekvivalence je $49,985 \text{ cm}^3$ (**1,5 b.**).

9. Z předchozích úkolů již byste měli vědět, že sloučenina, jež vznikla reakcí kovu s vodou je hydroxid sodný. Dále tedy můžeme namísto „voda z řeky okolo království“ použít „roztok hydroxidu sodného“.

Nejprve se napíšeme reakci, podle níž spolu složky reagují:



Poté určíme látkovou bilanci:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

U hydroxidu sodného známe jeho objem a chceme zjistit koncentraci, u kyseliny chlorovodíkové naopak známe i objem i koncentraci. Dosadíme proto do látkové bilance vzorec na výpočet molární koncentrace a následně vyjádříme koncentraci NaOH:

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \longrightarrow c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{0,1075 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 45 \text{ cm}^3}{49,985 \text{ cm}^3}$$

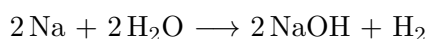
$$c_{\text{NaOH}} = 0,0968 \text{ mol dm}^{-3}$$

V případě, že jste počítali s hodnotou $48,500 \text{ cm}^3 \longrightarrow c_{\text{NaOH}} = 0,0997 \text{ mol dm}^{-3}$ (**1,5 b.**).

10. Nejjednodušším způsobem je (pouze dle mého názoru!) vypočítat si nejprve látkové množství čistého hydroxidu sodného v řece a z tohoto látkového množství určit látkové množství kovu a z něj hmotnost kovu, který musel s vodou zreagovat. U hydroxidu sodného známe jeho koncentraci a objem, využijeme tedy upravený vzorec pro výpočet molární koncentrace:

$$c_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{V} \longrightarrow n_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V$$

Pro přehlednost ještě jednou napíšeme reakce sodíku s vodou:



A určíme látkovou bilanci:

$$n_{Na} = n_{NaOH}$$

A upravíme:

$$m_{Na} = n_{NaOH} \cdot M_{Na}$$

Za látkové množství hydroxidu sodného pak můžeme dosadit výše uvedený výpočet:

$$m_{Na} = c_{NaOH} \cdot V \cdot M_{Na}$$

$$m_{Na} = 0,0968 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 600000 \text{ dm}^3 \cdot 22,990 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{Na} = 1330 \text{ kg}$$

Nyní jsme vypočítali hmotnost sodíku, který zreagoval ve vodě na hydroxid sodný. Otázka je však kolik kilogramů kovu vymetali nepřátelé na království. Nesmíme tedy zapomenou přičíst hmotnost koule, kterou Transuran našel na hradbách. Nepřátelé tedy vymetali na království **1332 kg** sodíku.

V případě, že jste počítali s hodnotou $48,500 \text{ cm}^3 \longrightarrow c_{NaOH} = 0,0997 \text{ mol dm}^{-3} \longrightarrow m_{Na} = 1375 \text{ kg}$ + koule nalezené na hradbách = **1377 kg** sodíku (**1,6 b.**).

11. Řešení (**1,2 b.**):

Fialový filtrát po rozpuštění ve vodě	Klíčem při hledání této sloučeniny by mělo být popsáno barevné zbarvení. Fialový roztok, který v alkalickém prostředí přechází na zelený je bezpochyby manganistan draselný (přechod $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$). Rovněž vznik hnědých těžko omyvatelných skvrn (MnO_2) a reakce s peroxidem vodíku vás měly k této sloučenině navést. Správnou odpovědí je manganistan draselný, manganistan či manganistan s jiným kationtem (např. sodný) – pokud však existuje a splňuje všechna výše uvedená pozorování. Kationt nebyl blíže specifikován a neměli jste možnost ho z výše uvedených vlastností určit.
---------------------------------------	---

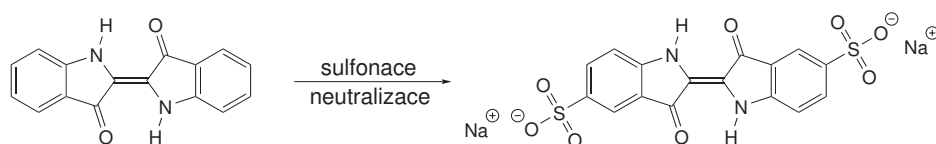
Čirý filtrát po promývání filtru HCl	Klíčem k vyřešení této sloučeniny byla znalost důkazových reakcí. Všechny popsané reakce popisují důkaz Mg^{2+} . Aby bylo možné získat v roztoku Mg^{2+} , bylo nutné ho rozpustit ve zředěné HCl (ve vodě se nerozpustil), před rozpuštěním a získkem čirého filtrátu to však byl stříbrný prášek. Tyto vlastnosti vás měly navést k tomu, že druhou složkou granátu je kovový hořčík .
Nerozpustný žlutý prášek	Žlutý nerozpustný prášek jenž na vzduchu hoří za vývoje nepříjemně páchnoucího a dráždivého plynu (SO_2) je síra . S určením vám mohlo pomoci i její nerozpustnost v běžných anorganických rozpouštědlech, a barevná reakce s pyridinem.

Z2 – Modrá je dobrá (druhá doplňková úloha)

Autor: Jaromír Literák (e-mail: literak@chemi.muni.cz)

10 bodů

1. Roztok indigokarmínu je modrý, protože z bílého světla absorbuje oranžovou až červenou (doplňkovou barvu k modré). Proto byla pro sledování absorpce světla ze tří možných barev, které registruje čip fotoaparátu, zvolena červená (**0,5 b.**).
2. Indigokarmín se vyrábí sulfonací indiga a následnou neutralizací vzniklé sulfonové kyseliny. Používá se nejčastěji disodná sůl sulfonové kyseliny (**0,5 b.**).



3. I při průchodu světla kyvetou s vodou může dojít k absorpci světla. Kyveta i rozpouštědlo pro vzorek i blank mají mít stejné parametry, pokud tedy chceme znát absorbanci čistého vzorku, musíme od naměřené absorbance odečíst absorbanci blanku.

$$A = A_{vz} - A_B$$

Pokud absorbance vyjádříme pomocí I_0 a intenzit a vztah upravíme, získáme výraz, ve kterém vůbec nefiguruje I_0 , proto je zbytečné tuto intenzitu stanovovat, při výpočtu absorbance čistého vzorku se stejně ztratí.

$$A = \log \frac{I_0}{I_{vz}} - \log \frac{I_0}{I_B} = \log \frac{I_0}{I_{vz}} + \log \frac{I_B}{I_0} = \log \frac{I_0 \cdot I_B}{I_0 \cdot I_{vz}} = \log \frac{I_B}{I_{vz}}$$

(1,0 b.)

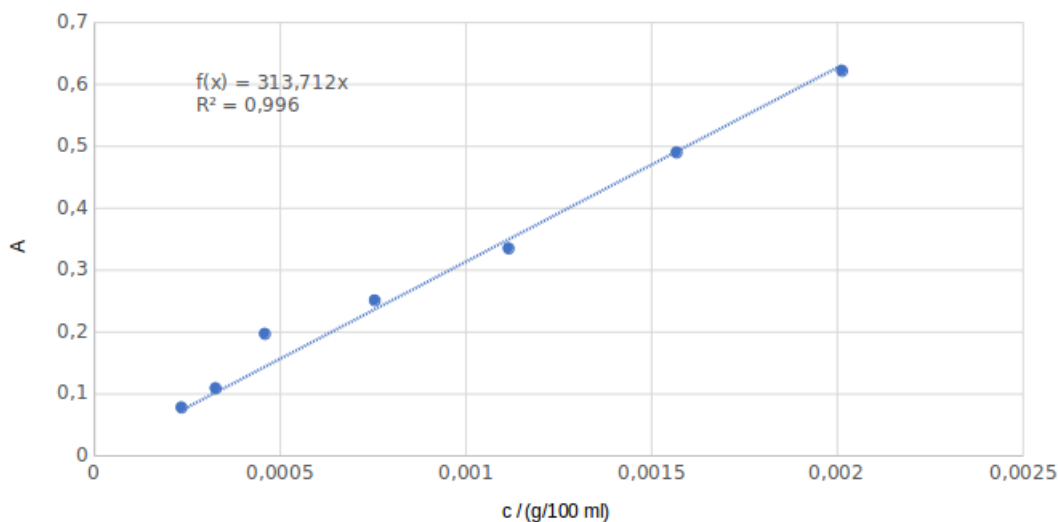
4. Řešení:

 (a) Doplňená tabulka 1 (**3,0 b.**):

Tabulka 1

Roztok	m/g	$m(E132)/g$	$c(E132)/(g/100\text{ cm}^3)$	I	Absorbance
blank	0	0	0	164,346	0
1	0,0069	0,0002346	0,0002346	137,120	0,078
2	0,0096	0,0003264	0,0003264	127,627	0,109
3	0,0135	0,0004590	0,0004590	104,175	0,197
4	0,0222	0,0007548	0,0007548	92,097	0,251
5	0,0328	0,0011152	0,0011152	75,811	0,335
6	0,0461	0,0015674	0,0015674	53,084	0,490
7	0,0592	0,0020128	0,0020128	39,160	0,622
vzorek	—			147,779	0,056

(b) Po vynesení dat do grafu a proložení přímkou:



(2,0 b.)

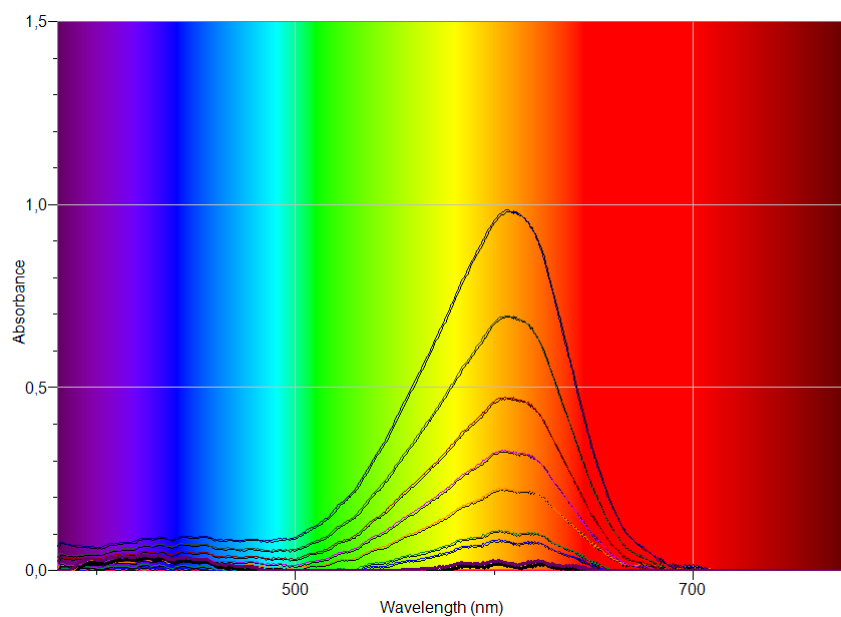
(c) Výpočet koncentrace indigokarmínu ve vzorku z rovnice přímkou:

$$c = \frac{147,779}{313,712} \text{ g/100 cm}^3 = 1,45 \times 10^{-4} \text{ g/100 cm}^3$$

Objem roztoku byl 100 cm³, ve čtyřech pastilkách bylo tedy obsaženo 1,45 × 10⁻⁴ g, v jedné pastilce pak 3,6 × 10⁻⁵ g (1 b.).

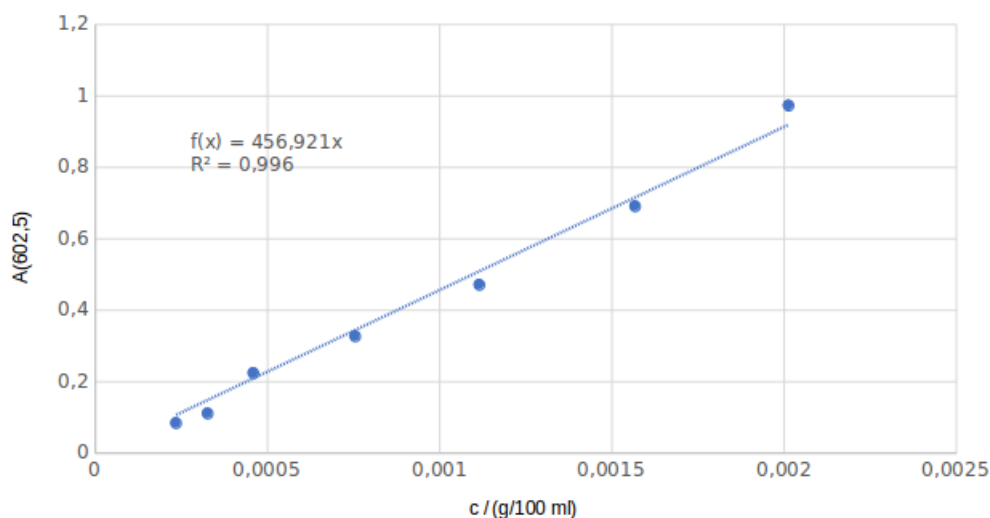
Každý řešitel získal trochu jinou kalibrační závislost a jinou absorbanci vzorku. Jako správné budou hodnoceny všechny stanovení, v nichž bude patrný správný postup a které povedou k řádově podobnému výsledku.

Množství indigokarmínu bylo stanoveno také fotometricky s užitím spektrometru. Byla měřena absorbance při λ = 602,5 nm.



Roztok	$c(\text{E132})/(\text{g}/100 \text{ cm}^3)$	$A(602,5)$
blank	0	0,000
1	0,0002346	0,078
2	0,0003264	0,109
3	0,0004590	0,197
4	0,0007548	0,251
5	0,0011152	0,335
6	0,0015674	0,490
7	0,0020128	0,622
vzorek		0,026

Po vynesení bodů a proložení přímkou:



Stanovená koncentrace indigokarmínu je $5,7 \times 10^{-5} \text{ g}$ a obsah barviva v jedné pastilce $1,4 \times 10^{-5} \text{ g}$.

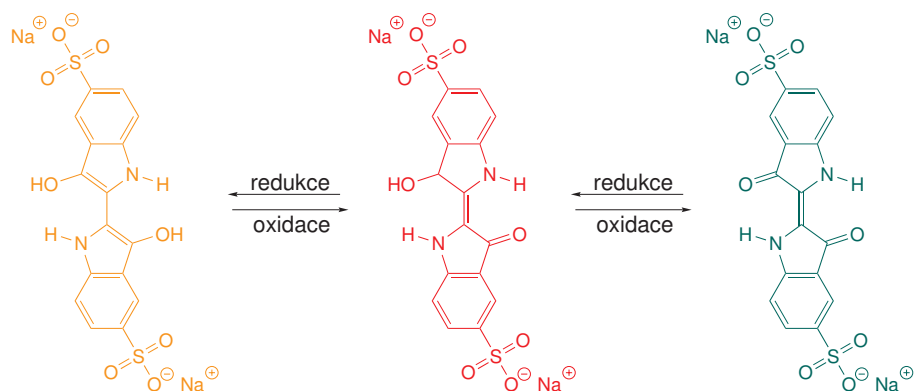
Vidíme, že hodnota stanovená spektrofotometricky je přibližně poloviční oproti výsledku získaného analýzou fotografie. Uspokojivé je, že obě metody vedou alespoň řádově k podobnému výsledku.

- (d) Obsah barviva v jedné pastilce je $3,6 \times 10^{-5} \text{ g}$. Při své tělesné hmotnosti by neměl za den přijmout více jak $70 \text{ kg} \cdot 5 \text{ mg/kg} = 0,35 \text{ g}$. Aby přijal toto množství barviva, musel by sníst toto množství pastilek:

$$N = \frac{0,35 \text{ g}}{3,6 \times 10^{-5} \text{ g}} \approx 9\,722$$

Výrobce doporučuje nepřijímat za den více než 12 kusů pastilek, musel by tento limit překročit 810×. K tomu by musel pravděpodobně vykoupit několik lékáren (**0,5 b.**).

5. Poslední pozorovanou barvou byla zelená. Při rozpouštění indigokarmínu v bazickém roztoku glukosy dochází k redukci barviva. V systému můžeme najít tři formy indigokarmínu, které se liší stupněm oxidace a svým zabarvením.



Při protřepání roztoku vzroste v roztoku koncentrace kyslíku, který funguje jako oxidant. Proto dojde k oxidaci žluté formu nejdříve na formu červenou a následně pak na formu zelenou (pravděpodobně se jedná o směs modrého barviva a žluté formy). Po zastavení třepání je kyslík v roztoku spotřebován reakcí s glukosou a dochází ke zpětné redukci barviva. Předpokládá se, že barvivo funguje jako katalyzátor oxidace glukosy kyslíkem (**1,0 b.**).

6. Indigokarmín je také acidobazickým indikátorem s $pK_a = 12,2$, kyselá forma barviva je modrá, bazické forma je žlutá. Při tomto provedení došlo v bazickém prostředí nejdříve k deprotonaci indigokarmínu, ale deprotonovaná forma již pravděpodobně nemůže být redukována glukosou, proto nepozorujem po protřepání roztoku barevné změny. Tedy v tomto případě žluté zbarvení nezpůsobuje redukováná forma barviva, ale jeho deprotonovaná forma (**0,5 b.**).