



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



**ViBuCh**

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

# Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 3. série

5. ročník (2014/2015)

### B3 – Chemie životního prostředí

Autor: Miroslav Brumovský (e-mail: mbrumovsky@chemi.muni.cz)

10 bodů

1. Látkovou koncentraci rozpuštěného kyslíku získáme z Henryho zákona:

$$c = \frac{p}{H(\text{O}_2)} = \frac{x(\text{O}_2) p(\text{atm})}{H(\text{O}_2)} = 2,72 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$H(\text{O}_2)$  dle uvedené definice s rostoucí teplotou roste, což znamená, že se parciální tlak kyslíku při stálé koncentraci v roztoku zvyšuje. V přírodě, kde je parciální tlak téměř konstantní, to vede ke snížení rozpustnosti kyslíku ve vodě.

Odpověď, že  $H(\text{O}_2)$  s rostoucí teplotou klesá, je správná v případě, že uvažujeme obrácenou definici Henryho zákona. Tato odpověď byla uznána jen při uvedení definice, ke které se vztahuje.

*Za výpočet 0,75 b., za komentář ke změnám  $H(\text{O}_2)$  0,25 b., celkem 1 b.*

2. K výpočtu využijeme koncentrační definici pH, disociační rovnováhu slabé kyseliny a Henryho zákon:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log\left(\sqrt{K_{A1} [\text{H}_2\text{CO}_3]}\right) = -\log\left(\sqrt{\frac{K_{A1} p(\text{CO}_2)}{H(\text{CO}_2)}}\right) = 5,6$$

Parciální tlak oxidu uhličitého získáme ze vztahu:  $p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) p_{\text{atm}}$ .

Protože pH vychází pod hodnotou 6, nemusíme zohledňovat autoprotolýzu vody. Vidíme, že i čistý déšť je vlastně kyselý.

*Za výpočet 1 b.*

3. Pouze cyklohexan, ostatní rozpouštědla jsou mísitelná s vodou.

*0,25 b.*

4. Viz tabulka

Látka	$\log K_{OW}$	$K_{OW}$	Zdroj	Pořadí
Morfin	0,89	7,8	<sup>1</sup> (exp)	2
Paracetamol	0,46	2,9	<sup>1</sup> (exp)	1
Tetrahydrocannabinol	5,648	445000	<sup>1</sup> (exp)	4
$\beta$ -Karoten	13,5	$3,16 \times 10^{13}$	<sup>2</sup> (odhad)	5
Naftalen	3,35	2240	<sup>3</sup> (exp)	3

<sup>1</sup> <http://www.drugbank.ca>

<sup>2</sup> <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

<sup>3</sup> <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd367.pdf>

Uvažte, že kdyby byl  $\beta$ -karoten perzistentní, byly bychom všichni oranžoví.

Hodnoty  $K_{OW}$  ( $\log K_{OW}$ ) se v různých zdrojích liší. Zde byla dána přednost experimentálním výsledkům před vypočtenými. Pokud se hodnoty, které jste uváděli, lišily významně od hodnot v tabulce, byly uznány pouze za předpokladu, že jste přiložili odkaz na zdroj, ze kterého jste čerpali. V takovém případě bylo i jiné pořadí látek hodnoceno plným počtem bodů.

*Za hodnoty  $K_{OW}$  po 0,1 b., za seřazení 0,2 b., celkem 0,7 b.*

5. Těžké kovy v nabitě formě se mohou v organismu bioakumulovat ze dvou hlavních důvodů: a) mají vysokou afinitu k buněčným proteinům, zejména k -SH skupinám (např. Hg, As, Cu, Cd, Pb), nebo b) jsou ukládány v podobě nerozpustných sloučenin (např. Pb nebo Sr v kostech). Ke stronciu ještě poznámka – zatímco jeho radioaktivní izotopy jsou pro člověka nebezpečné, stabilní izotopy mohou nalézt uplatnění v léčbě osteoporózy.

Pro omezení škodlivých účinků kovů organismy produkují proteiny metalothioneiny, které jsou bohaté na -SH skupiny a váží na sebe těžké kovy, čímž organismus detoxikují.

*Za vysvětlení 0,25 b.*

6. Předpokládáme ustavení rovnováhy (stacionární stav), kdy příjem škodlivé látky odpovídá jejímu odstraňování:

$$\frac{m_i(\text{příjem})}{t} = \frac{m_i(\text{odstr.})}{t}$$

Zároveň předpokládáme, že látka kvantitativně přechází z lososa do medvěda. Příjem látky za den můžeme jednoduše získat vynásobením počtu lososů jejich hmotností a hmotnostním zlomkem škodlivé látky:

$$m_i(\text{příjem, den}) = N(\text{losos}) m(\text{losos}) w_i(\text{losos}) = 5 \times 5 \text{ kg} \times 30 \times 10^{-9}$$

$$m_i(\text{příjem, den}) = 7,5 \times 10^{-7} \text{ kg} = 0,75 \text{ mg}$$

Odstraňování látky probíhá kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou rovnou převrácené hodnotě doby setrvání:

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2 \text{ roky}} = 0,5 \text{ rok}^{-1} \approx 0,00137 \text{ den}^{-1}$$

$$\frac{m_i(\text{odstr.})}{t} = k m_i(\text{medvěd})$$

Záporné znaménko u rychlostní konstanty zanedbáme, protože počítáme hmotnost odstraněné látky.

Nyní jsme schopni vyjádřit stacionární hmotnost škodlivé látky v medvědu:

$$m_i(\text{medvěd}) = \frac{m_i(\text{odstr.})}{t k} = \frac{m_i(\text{příjem,den})}{k} \approx 547 \text{ mg}$$

Podělením hmotností medvěda získáme hmotnostní zlomek:

$$w_i(\text{medvěd}) = \frac{m_i(\text{medvěd})}{m(\text{medvěd})} = \frac{547 \times 10^{-6}}{200} = 2,7 \times 10^{-6} = 2,7 \text{ ppm}$$

Zapsáno v jedné rovnici:

$$\begin{aligned} w_i(\text{medvěd}) &= \frac{m_i(\text{medvěd})}{m(\text{medvěd})} = \frac{\frac{m_i(\text{příjem,den})}{k}}{m(\text{medvěd})} = \frac{N(\text{losos}) \times m(\text{losos}) \times w_i(\text{losos}) \times \tau}{t m(\text{medvěd})} = \\ &= \frac{5 \times 5 \text{ kg} \times 30 \times 10^{-9} \times 2 \text{ rok}}{200 \text{ kg} \times 1 \text{ den}} = \frac{5 \times 5 \text{ kg} \times 30 \times 10^{-9} \times 2 \text{ rok} \times 365 \text{ den rok}^{-1}}{200 \text{ kg} \times 1 \text{ den}} \end{aligned}$$

$$w_i(\text{medvěd}) = 2,7 \times 10^{-6} = 2,7 \text{ ppm}$$

Další část úkolu byla natolik zapeklitá, že se nepodařila nikomu vyřešit. Největší problém činilo uvědomit si, co přesně znamená bioakumulace – zvýšení koncentrace vůči okolí a potravě. U suchozemských organismů převládá příjem látek potravou, u vodních může hrát důležitou roli i přestup z vody. Látka se v medvědu neakumuluje, pokud její hmotnostní zlomek nepřekročí hodnotu 30 ppb (ppbw), což je koncentrace v potravě. To znamená, že maximální množství látky v medvědu je:

$$m_i(\text{medvěd}) = w_i(\text{medvěd}) m(\text{medvěd}) = 30 \text{ ppb} \times 200 \text{ kg} = 6 \text{ mg}$$

Pro uvedené množství vypočítáme dobu setrvání tak, aby za den došlo k vyloučení množství, které medvěd přijme ( $0,75 \text{ mg den}^{-1}$ ):

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{m_i(\text{medvěd})}{m_i(\text{příjem,den})} = \frac{6 \text{ mg}}{0,75 \text{ mg den}^{-1}} = 8 \text{ dní}$$

Maximální doba setrvání látky v medvědu je 8 dní.

*Za výpočet koncentrace látky v medvědu 1,5 b., za výpočet doby setrvání 1 b., celkem 2,5 b.*

7.  $K_{AO}$  je definován analogicky k  $K_{AW}$ , což je Henryho zákon:

$$K_{AO} = \frac{p_i}{c_i(\text{oktanol})}$$

Můžeme jej vyjádřit jako podíl  $H(K_{AW})$  a  $K_{OW}$ :

$$K_{AO} = \frac{H}{K_{OW}} = \frac{p_i}{c_i(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{c_i(\text{H}_2\text{O})}{c_i(\text{oktanol})} = \frac{p_i}{c_i(\text{oktanol})}$$

$K_{AO}$  je také možné vyjádřit koncentračně:

$$K_{AO} = \frac{c_i(\text{vzduch})}{c_i(\text{oktanol})}$$

$$K_{AO} = \frac{H}{K_{OW} RT}$$

*Za alespoň jeden vztah 0,5 b.*

8. S klesající velikostí částic se bude zvětšovat jejich měrný povrch, na kterém může docházet k adsorpci. Malé částice budou tudíž na jednotku hmotnosti (objemu) adsorbovat větší množství látek než velké částice.

Zadání nebylo jednoznačné, a tak někteří z vás srovnávali míru adsorpce mezi malou a velkou částicí. Velká částice má samozřejmě větší povrch, a tudíž se na ni může adsorbovat větší množství látek. Tato odpověď byla také uznána. V reálném světě ovšem větší problém představují malé částice, protože jich může vznikat řádově víc než velkých. Kromě toho malé částice také častěji pronikají až do plic či dokonce jsou schopny přecházet z plic do krevního oběhu.

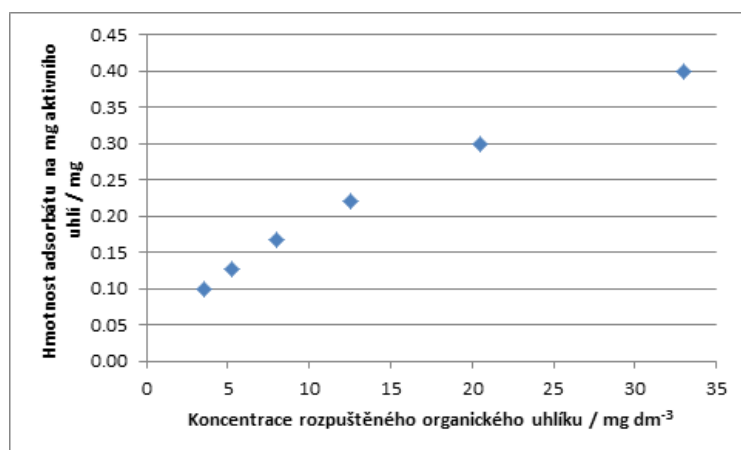
*0,25 b.*

9. Nejdříve vypočítáme pro každé měření hmotnost adsorbátu vztaženou na jednotkovou hmotnost adsorbentu (viz tabulka). Adsorbát představuje adsorbované organické látky vyjádřené v množství organického uhlíku.

Navážka aktivního uhlí / mg	Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku / (mg dm <sup>-3</sup> )	Hmotnost adsorbátu na mg aktivního uhlí / mg
965	3,5	0,10
740	5,2	0,13
548	8	0,17
398	12,5	0,22
265	20,5	0,30
168	33	0,40
0	100	–

Řada z vás zapomněla vypočítat množství adsorbovaného organického uhlíku z rozdílu původní koncentrace a koncentrace rozpuštěného org. uhlíku. Místo toho někteří chybně jako hmotnost adsorbátu použili číselný údaj koncentrace rozpuštěného org. uhlíku.

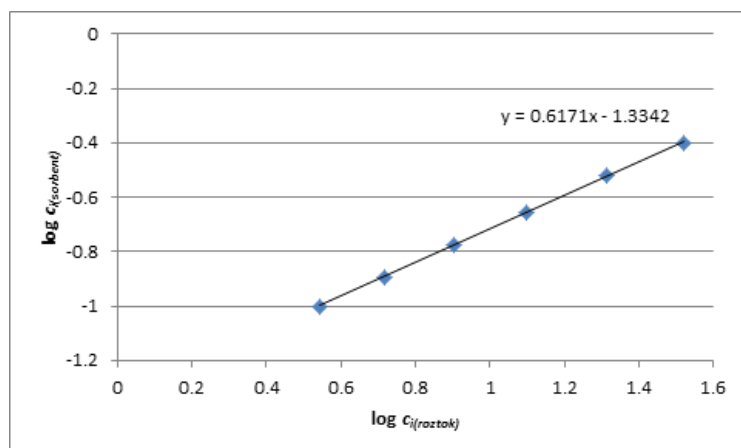
Sestrojením grafu závislosti hmotnosti adsorbátu na jednotkovou hmotnost adsorbentu na koncentraci rozpuštěného organického uhlíku získáme adsorpční izotermu.



Pro přesnější určení parametrů  $K_F$  a  $n$  rovnici linearizujeme pomocí zlogaritmování:

$$\log c_i(\text{sorbent}) = n \log c_i(\text{roztok}) + \log K_F$$

Vytvoříme graf závislosti logaritmu hmotnosti adsorbátu na jednotkovou hmotnost adsorbentu na logaritmu koncentraci rozpuštěného uhlíku. Proložíme hodnoty lineární spojnicí trendu.



Z regresní rovnice můžeme vyčíst hodnotu  $n \approx 0,62$ . Hodnotu  $K_F$  zjistíme odlogaritmováním úseku:

$$K_F = 10^{-1,3342} \approx 0,046$$

*Za výpočet hmotností adsorbátu vztažených na jednotkovou hmotnost adsorbentu 0,7 b., za sestavení izoterm 0,25 b., za linearizaci a odečet hodnot  $K_F$  a  $n$  1 b., celkem 1,95 b.*

10. PCB v Československu vyrábělo Chemko Strážské blízko obce Michalovce na východním Slovensku. Hlavním odběratelem byl národní podnik Barvy a laky Praha. K výrobě barev s obsahem PCB docházelo hlavně v jeho závodě v Uherském Hradišti.

Zdroj:

[http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni.centrum/reg-centrum/unipo/Anex\\_03.pdf](http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni.centrum/reg-centrum/unipo/Anex_03.pdf)

Zatímco identifikace místa výroby PCB nečinila nikomu problém, správně identifikovat místo výroby barev se podařilo jen Dítě Münzové.

*Za každé místo 0,25 b., celkem 0,5 b.*

11. Jedná se o Stockholmskou úmluvu (2001, vstoupila v platnost 2004). Původní seznam obsahoval 12 látek, z nichž se dnes v zemích, které úmluvu ratifikovaly, smí průmyslově vyrábět jen jedna – DDT (příloha B – omezení). Jako nechtěné vedlejší produkty mohou navíc vznikat polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany, PCB a hexachlorbenzen (příloha C).

Zdroje:

[Stockholm Convention – Acceptable Purposes: DDT](#)

[Stockholm Convention – The Register of Specific Exemptions](#)

Samozřejmě lze namítnout, že státy, které úmluvu neratifikovaly, si mohou vyrábět, co se jim zlíbí. Takových států ale už moc není. Za zmínku stojí snad jen USA, kde se ze zakázaných látek průmyslově vyrábí pouze hexachlorbenzen, a to jen jako meziprodukt při syntéze.

Zdroj:

[EPA – Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response](#)

Byly uznány tyto odpovědi:

- 1 látka (DDT)
- 2 látky (DDT, HCB)
- 5 látek (DDT, PCDD/PCDF, PCB, HCB)

*Za název úmluvy 0,25 b., za uvedení látek 0,25 b., celkem 0,5 b.*

12. Řešení:

- (a) Možná rizika polybromovaných difenyletherů: bioakumulace, endokrinní disrupce, hepatotoxicita, hyperthyroidismus, neurotoxicita, hyperaktivita.
- (b) Možná rizika perfluorovaných kyselin: bioakumulace, endokrinní disrupce, imunitoxicity, rakovina (prokázáno u zvířat), hepatotoxicita, hyperthyroidismus, hyperaktivita, zvýšená hladina LDL cholesterolu.

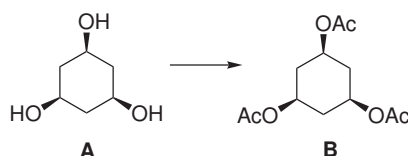
*Za 3 negativní účinky 0,3 b. u každé skupiny látek, celkem 0,6 b.*

## C2 – Organická syntéza

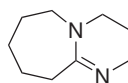
Autor: Roman Kučera (e-mail: 408476@mail.muni.cz)

13 bodů

- Acetylace = zavedení zbytku kyseliny octové, v našem případě vytvoření jejího esteru s daným trojsytným alkoholem. K vytvoření esteru kyseliny octové je vhodné použít některý z jejich reaktivních derivátů, např. anhydrid nebo chlorid v přítomnosti báze ( $\text{Et}_3\text{N}$ , pyridin...), která bude zachycovat vznikající kyselinu, octovou v případě anhydridu anebo chlorovodíkovou v případě chloridu kyseliny. ( $\frac{13}{25}$  b.)

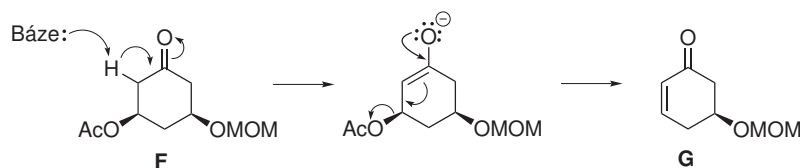


- Při nesprávně nastaveném pH a teplotě by mohlo dojít k denaturaci enzymu a tím ke ztrátě jeho katalytické schopnosti. (**X, X** b.)
- Zkratka DBU představuje 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en. Jedná se o nenukleofilní bázi,  $pK_a$  její konjugované kyseliny ve vodě je  $13,5 \pm 1,5$ . ( $\frac{13}{25}$  b.)

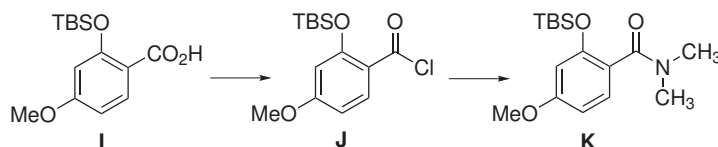


DBU = 1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en

- Reakce probíhá mechanismem  $\text{E1cB}$ , tj. jako monomolekulární eliminace z konjugované báze. V prvním kroku se působením báze odštěpí kyselý  $\alpha$ -vodík za vzniku enolátu a v druhém kroku se obnoví keton a odstoupí octanový aniont. ( $\frac{13}{25}$  b.)

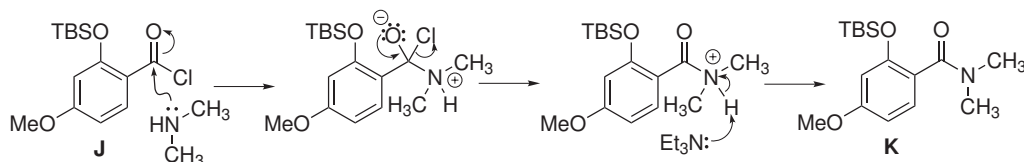


- Velkou komplikací je rychlá acidobazická reakce, ve které karboxylová kyselina protonuje bazický amin. Z aminu se stane amonná sůl, která nemá nukleofilní vlastnosti (nepřítomnost volného elektronového páru na atomu dusíku) a z karboxylové kyseliny se stane karboxylát, který je špatným elektrofilem. Výhodnější je proto transformovat karboxylovou kyselinu na reaktivnější derivát, například chlorid kyseliny, který následně ochotně reaguje s aminem za tvorby amidu. ( $\frac{13}{25}$  b.)

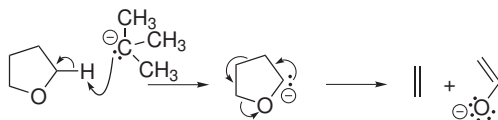




6. Při tvorbě amidu karboxylové kyseliny z chloridu kyseliny vzniká kyselina chlorovodíková, kterou je třeba vychytat, abychom tak zabránili následné kyselé hydrolyze vznikajícího amidu nebo silyl etheru. Z tohoto důvodu se do reakční směsi přidává triethylamin ( $\text{Et}_3\text{N}$ ). ( $\frac{13}{25}$  b.)



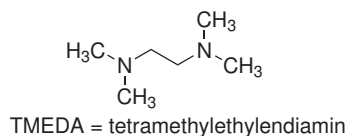
7. THF může podléhat v přítomnosti silných organolithných reagentů deprotonaci, což limituje jeho použitelnost při teplotách blízkých se k  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Například poločas života  $n\text{-BuLi}$  v THF v přítomnosti TMEDA je 50 hodin při  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , ale jen 30 minut při  $+20\text{ }^\circ\text{C}$ .  $t\text{-BuLi}$  má poločas života jen 45 minut už při  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .



<http://clor2.ch.man.ac.uk/~jpc-website/downloadable/published%20pdfs/humperdinck.pdf>

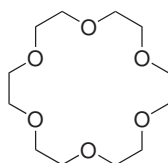
Druhým faktorem může být selektivita deprotonace, která se může s rostoucí teplotou snižovat. ( $\frac{13}{25}$  b.)

8. Zkratka TMEDA reprezentuje sloučeninu tetramethylethyldiamin. Jedná se o bidentátní ligand, který má schopnost komplexovat lithný kationt (obnažit protiiont) a tím zvyšuje reaktivitu organolithných sloučenin. ( $\frac{13}{25}$  b.)



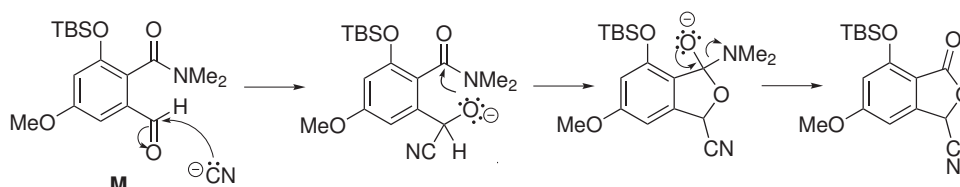
9. Crown ethery (crown = koruna) mají schopnost komplexovat kationty, což má za následek obnažení protiontu a jeho zvýšenou nukleofilitu. Komplexace má za následek i zlepšenou rozpustnost iontových sloučenin v organických rozpouštědlech, proto se crown ethery používají jako katalyzátory fázového přenosu.

Schopnost crown etheru komplexovat daný iont závisí na jeho velikosti a velikosti kationtu. 18-Crown-6 ether má dostatečnou velikost, aby se do něj vešel iont  $\text{K}^+$ . ( $\frac{13}{25}$  b.)

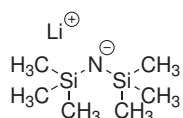


10. Prvním krokem transformace je nukleofilní atak kyanidového aniontu na karbonylový uhlík aldehydu. Vzniklý aniont se následně intramolekulárně aduje na karbonylový uhlík amidu za odstoupení aminu a vzniku výsledného laktonu.

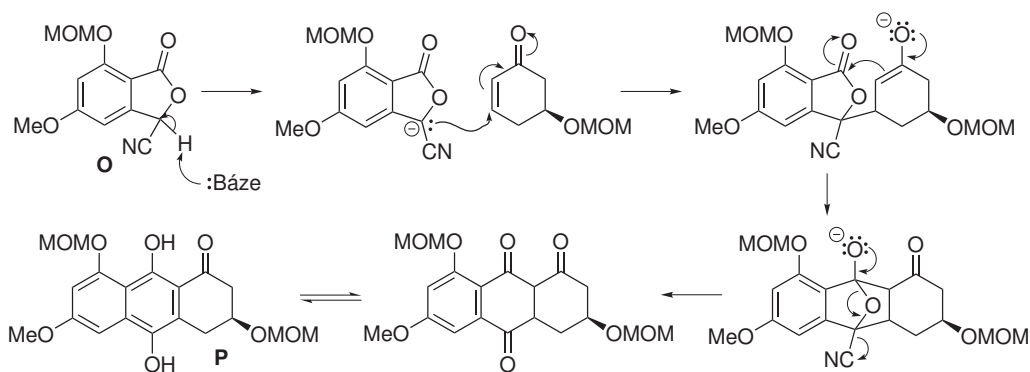
Aldehydy jsou obecně reaktivnější než amidy. Druhá rezonanční struktura, kterou lze u amidů nakreslit, snižuje parciální kladný náboj na karbonylovém uhlíku a tím jeho elektrophilitu a tedy i reaktivitu. ( $\frac{13}{25}$  b.)



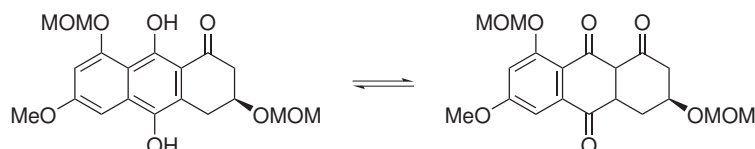
11. Zkratka LHMDS představuje lithium-hexamethyldisilazid. Jedná se o silnou nenukleofilní bázi,  $pK_a$  konjugované kyseliny je přibližně 26. ( $\frac{13}{25}$  b.)



12. Prvním krokem bude odštěpení nejkyselejšího atomu vodíku, v našem případě  $\alpha$ -vodíku nitrilu, který je následován konjugovanou adicí vzniklého aniontu na  $\alpha,\beta$ -nenasycený keton (zkuste si nakreslit druhou rezonanční strukturu tohoto  $\alpha,\beta$ -nenasyceného ketonu). Transformace dále zahrnuje reakci Claisenova typu – reakce vzniklého enolátu s esterem karboxylové kyseliny (opět reakce aniontu s parciálním kladným nábojem) následována odstoupením  $CN^-$  skupiny. ( $\frac{13}{25}$  b.)

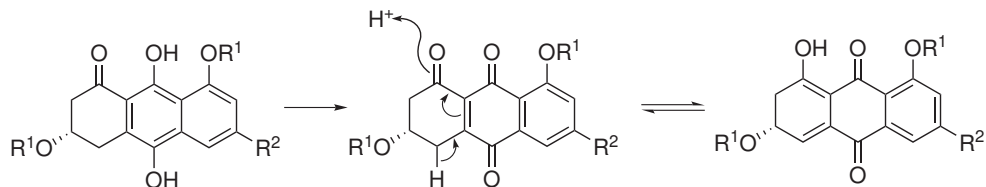


13. Preferována bude enol forma, protože tato forma v sobě obsahuje, na rozdíl od keto formy, další aromatické jádro, které jí přidává na stabilitě (aromaticita). ( $\frac{13}{25}$  b.)

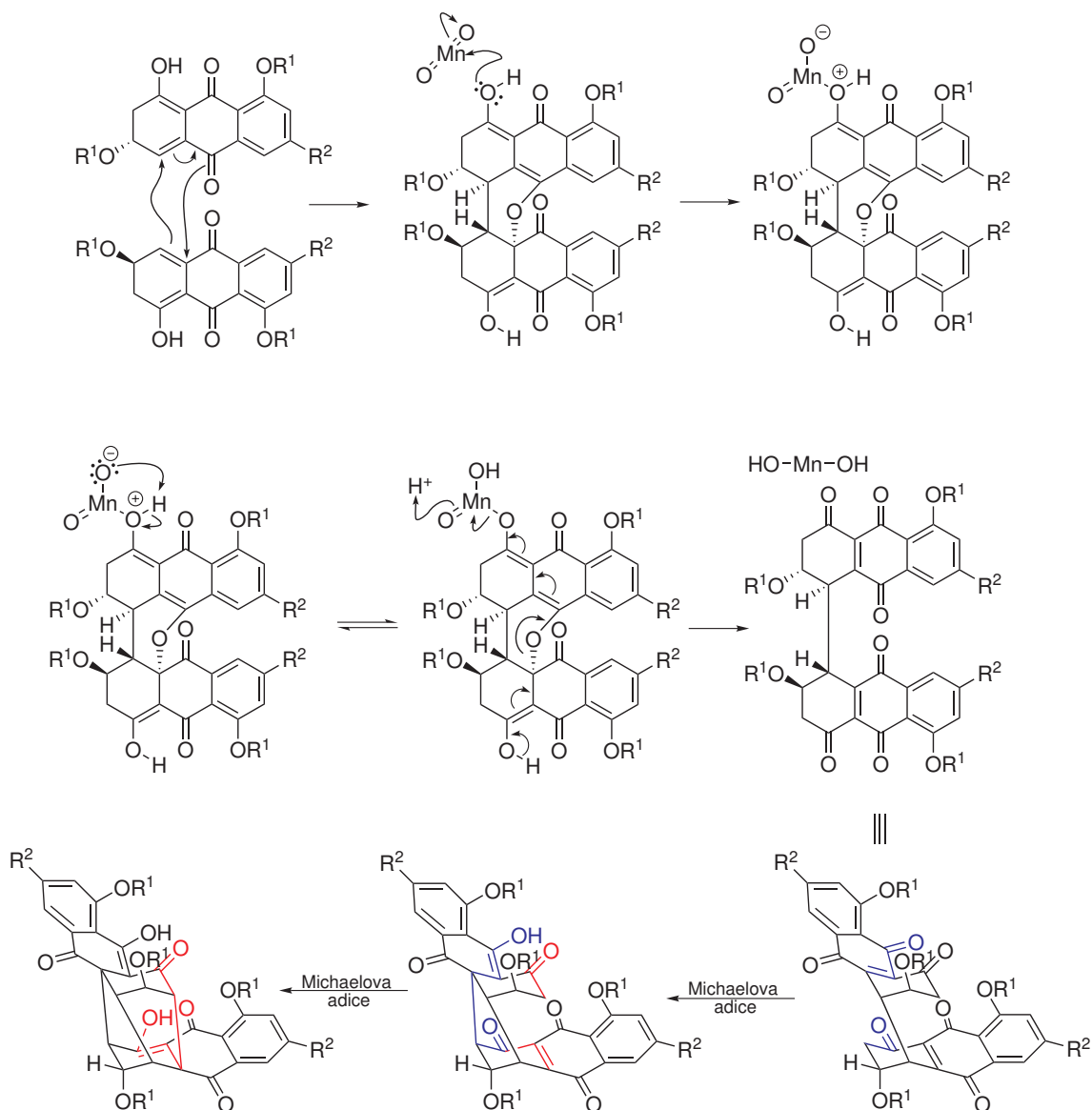


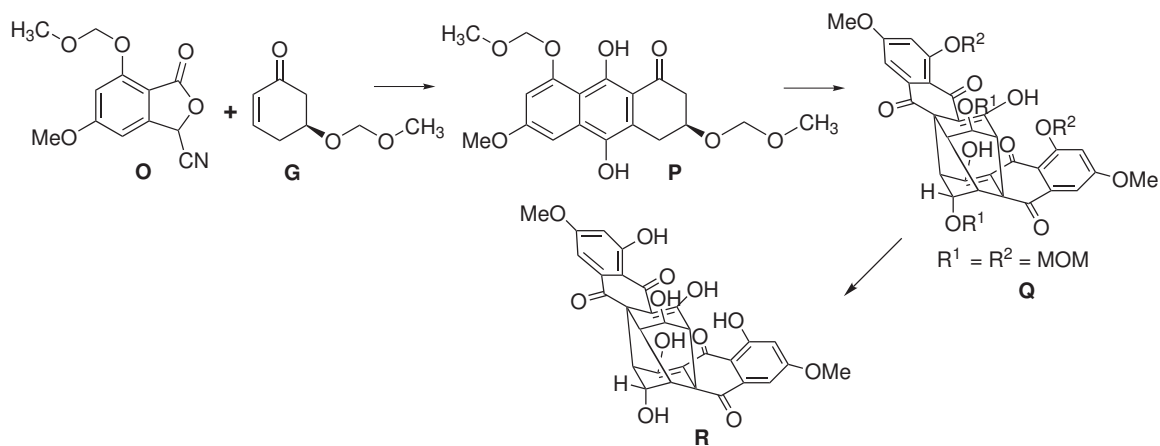
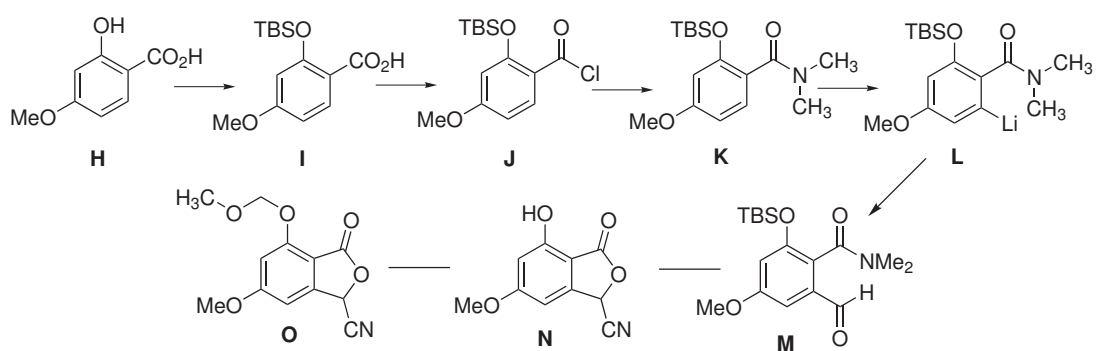
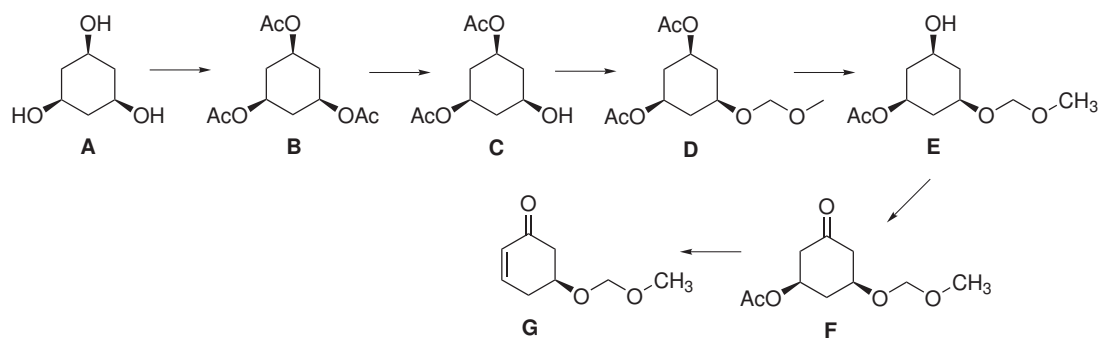
14.  $R^1 = \text{MOM}$ ,  $R^2 = \text{MeO}$ 

Kaskáda je zahájena oxidací dvojsytného fenolu na naftochinon, který existuje v keto-enol rovnováze.



Dalším krokem je formální hetero-Diels-Alderova reakce (reakce nemusí probíhat synchronním mechanismem) mezi dvěma enol formami a následné oxidativní štěpení vazby C–O (uveden je pouze formální a zjednodušený mechanismus). Kaskáda je završena dvěma Michaelovými adicemi. ( $\frac{13}{25}$  b.)



15. Řešení ( $\frac{143}{25}$  b.)


**D2 – NMR spektroskopie s Fourierovou transformací**

Autor: Radovan Fiala (e-mail: fiala@chemi.muni.cz)

14 bodů

1. Na internetu vyhledejte nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 110/2008, v něm najdete povolený obsah methanolu v ovocných destilátech (příloha II odst. 9).

1200 g na hektolitr ethanolu o koncentraci 100 % objemových, který byl získán z těchto druhů ovoce nebo bobulovin: **jablka** (*Malus domestica Borkh.*).

(2 b.)

2. V experimentálním spektru z čtvrtého úkolu úlohy D1 identifikujte signál methylové skupiny methanolu mezi 3,16 a 3,17 ppm. Zintegrujte (sumujte) signály methylových skupin ethanolu a methanolu (tip: rozsah bodů 9728–9758 pro MeOH a 11930–11960 pro EtOH). Poměr těchto hodnot udává poměr molekul methanolu a ethanolu v roztoku. Spočtete tento poměr. (2,0 b.)

Experimentální spektrum zpracujeme postupem z úkolu 4 úlohy D1. Pro methylovou skupinu ethanolu a methanolu v uvedených rozsazích dostáváme:

```
sum(specph(9728:9758))
```

```
ans = 37033484.
```

```
sum(specph(11930:11960))
```

```
ans = 1.140D+10
```

Molární poměr methanolu a ethanolu je  $37,0 \times 10^6$  ku  $1,14 \times 10^{10}$ , tedy 1 ku 308.

(2 b.)

3. Z hodnot zjištěných v úkolu 2 vypočtete obsah methanolu v gramech na hektolitr ethanolu a posuďte, zda analyzovaný vzorek vyhovuje nařízení č. 110/2008 pro jablečný destilát. Při výpočtu vezměte v úvahu rozdíl molárních hmotností methanolu a ethanolu ( $32,04 \text{ g mol}^{-1}$  a  $46,07 \text{ g mol}^{-1}$ ), hustota ethanolu je  $789 \text{ kg m}^{-3}$ . Nepodaří-li se vám zintegrovat experimentální spektrum, použijte pro výpočet následující relativní hodnoty integrálů: MeOH 0,09; EtOH 24,5. (Poznámka: Neznepokojte se, pokud integrací získáte hodnoty poněkud odlišné od výše uvedených. Získání přesných hodnot vyžaduje spektrum s velkým digitálním rozlišením, pečlivou fázovou korekci a korekci základní čáry, kterou jsme zde pro jednoduchost neprováděli.)

Jeden litr ethanolu váží 789 g ( $0,789 \text{ g cm}^{-3} \times 1000 \text{ cm}^3$ ), což odpovídá látkovému množství  $17,126 \text{ mol}$  ( $789 \text{ g} / (46,07 \text{ g mol}^{-1})$ ). Podíl integrálních intenzit (odečtených ze spektra v úkolu 2) a tedy molární poměr činí 0,00325 (1,0/308). Vzorek tedy obsahuje  $17,126 \text{ g} \times 0,00325 = 0,556 \text{ mol}$  methanolu. Hmotnost methanolu je pak  $0,556 \text{ mol} \times 32,07 \text{ g mol}^{-1} = 1,78 \text{ g}$  methanolu na 1 litr ethanolu. Na 1 hektolitr ethanolu tedy připadá přibližně 178 g MeOH, což je bezpečně pod hranicí stanovenou nařízením č. 110/2008.

(4 b.)

4. V experimentálním spektru identifikujte signál skupiny -OH kolem 4,7 ppm a signál zintegrujte (tip: rozsah bodů 8160–8210). Tento signál je společný pro -OH skupiny jak molekul vody, tak ethanolu; je tedy možné ho využít pro výpočet absolutní koncentrace ethanolu ve vzorku. Všimněte si, že příspěvek molekul ethanolu do signálu -OH skupiny můžete nezávisle určit ze známé integrální intenzity methylové skupiny ethanolu. Hodnota signálu -OH po odečtení příspěvku molekul ethanolu pak odpovídá signálu z molekul vody. Musíte ovšem vzít v úvahu rozdílný počet jader vodíku v methylové a hydroxylové skupině.

Na základě integrálu signálu vody a methylové skupiny ethanolu vypočtete přibližnou koncentraci ethanolu ve vzorku, výsledek vyjádřete v hmotnostních i objemových procentech. Pro jednoduchost zanedbejte přítomnost ostatních složek ve vzorku a neuvažujte objemovou kontrakci při míšení ethanolu s vodou. Nepodaří-li se vám zintegrovat experimentální spektrum, použijte pro výpočet následující relativní hodnoty integrálů: -OH skupina 62,4; methylová skupina ethanolu 24,5. Při výpočtu vezměte v úvahu, že v molekule vody jsou dvě jádra vodíku a v methylu tři jádra vodíku. Molární hmotnosti vody a ethanolu počítejte  $18,02 \text{ g mol}^{-1}$  a  $46,07 \text{ g mol}^{-1}$ , hustotu  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  a  $789 \text{ kg m}^{-3}$ .

Pro signál -OH skupiny dostáváme integrací (sumací) v uvedeném rozsahu:

```
sum(specph(8160:8210))  
ans = 2.682D+10
```

Tato integrální hodnota odpovídá součtu signálů z molekul vody ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a -OH skupiny ethanolu (i případných -OH skupin z ostatních složek ve vzorku, které však jsou minoritní a proto je zanedbáme). Příspěvek -OH skupiny ethanolu získáme na základě integrální hodnoty signálu jeho methylskupiny ( $1,14 \times 10^{10}$ ), musíme však vzít v úvahu, že v methylové skupině jsou tři jádra vodíku, takže integrální hodnota odpovídající -OH skupině je  $1,14 \times 10^{10} \times 1/3 = 3,80 \times 10^9$ . Tuto hodnotu odečteme od integrálu -OH skupiny a dostáváme pro integrál signálu vody  $2,303 \times 10^{10}$ . S uvážením, že molekula vody obsahuje dvě jádra vodíku a methylová skupina tři, dostáváme pro poměr molekul vody a ethanolu  $2,303/2$  ku  $1,14/3$ , tedy 1,151 ku 0,380. V přepočtu na hmotnost vynásobením molární hmotností dostáváme pro poměr voda/ethanol 20,7 g ku 17,5 g, tj. 45,8 % ethanolu ve směsi. V přepočtu na objem pak 20,7  $\text{cm}^3$  vody ku 22,2  $\text{cm}^3$  ethanolu, tedy 51,7 % objemových ethanolu.

(6 b.)

**Z3 – Kinetická teorie plynů (třetí doplňková úloha)**

Autorka: Petra Vojáčková (e-mail: 423434@mail.muni.cz)

10 bodů

1. Abychom mohli srážku považovat za dokonale pružnou, musí být součet kinetických energií všech zúčastněných těles stejný před i po ní. Srážka dvou aut tedy není dokonale pružná, neboť část jejich kinetické energie před srážkou je investována například do deformace kapoty, ohřevu těles či iniciace jejich vzplanutí (**1 b.**).

2. Správné výroky (**1,8 b.**):

A. Pravděpodobnost, že molekula daného plynu má velikost rychlosti z intervalu  $(0, +\infty)$  je **rovna 1**.

B. Četnost částic s velmi vysokou rychlostí je **malá**.

*Hodnota distribuční funkce je pro nulovou rychlost molekul nulová. Pro velmi vysoké rychlosti se funkce k této hodnotě limitně blíží, avšak nikdy jí nedosáhne. V systému se tedy po určitou dobu mohou vyskytovat i molekuly s rychlostí blížíící se nekonečnu, nicméně pravděpodobnost této skutečnosti je extrémně malá.*

C. Molekuly A mají větší relativní molekulovou hmotnost než molekuly B. Plyn A i B má stejnou teplotu. Maximum distribuční funkce pro molekuly A se nachází při **nižší** rychlosti než pro molekuly B.

D. Plyn C je rozdělen do dvou stejných nádob. Jedna nádoba s plynem je zahřívána a druhá chlazená. Rychlost, s jakou se pohybuje největší počet molekul v zahřívané nádobě, je **větší** než nejčastější rychlost molekul v ochlazené nádobě.

E. Jedna molekula D má stejnou hmotnost jako tři molekuly E. Nádoba, která obsahuje plyn D je vyhřívána na teplotu  $312\text{ }^\circ\text{C}$ , zatímco plyn E je chlazen na teplotu  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Maximum distribuční funkce pro molekuly D se nachází při **stejně** rychlosti jako pro molekuly E.

*Veličiny hmotnost a teplota vystupují v rozdělovací funkci ve vzájemném podílu, a proto když hodnoty obou narostou třikrát, trojkou se zkrátí a koeficient  $m/T$  se nezmění. Předpis distribuční funkce je tedy totožný pro soubor molekul D za teploty  $585\text{ K}$  s předpisem pro třikrát lehčí molekuly E při třikrát nižší teplotě  $195\text{ K}$ .*

3. Řešení (**1,8 b.**):

A. V parfému by se neměla objevit sloučenina B (but-3-en-2-on), která je vysoce toxická a má schopnost alkylovat proteiny a DNA.  $\text{LD}_{50}$  této látky má hodnotu  $23\text{ mg kg}^{-1}$ , zatímco  $\text{LD}_{50}$  ostatních sloučenin z nabídky se pohybují v gramových množstvích. Látka B navíc velmi nepříjemně zapáchá (**0,8 b.**).

B. Rychlost molekul obecně závisí na dvou proměnných – teplotě a hmotnosti. Teplota je v naší úloze konstantní, a proto nám k seřazení molekul postačí jen znalost hmotnosti částic, respektive znalost jejich molární hmotnosti, konkrétně  $M(\text{A}) = 154,25\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{C}) = 122,16\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{D}) = 250,42\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{E}) = 164,24\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{F}) = 212,24\text{ g mol}^{-1}$  a  $M(\text{G}) = 136,23\text{ g mol}^{-1}$ .

Rychlost částic závisí na jejich hmotnosti nepřímo – čím těžší, tím pomaleji se pohybuje. Pořadí molekul podle rychlosti tedy je:  $\text{C} > \text{G} > \text{A} > \text{E} > \text{F} > \text{D}$  (**1 b.**).

C. V zadání této úlohy byla chyba, za kterou se všem řešitelům omlouvám. Neznámá molekula je 1,18krát rychlejší než druhá nejpomalejší molekula z nabídky, tedy molekula F.

Jako první vodítko k odhalení identity neznámé látky nám teď může posloužit její molární hmotnost, kterou získáme porovnáním rychlosti neznámé sloučeniny s rychlostí molekuly F ( $M(\text{F}) = 212,24 \text{ g mol}^{-1}$ ). Index N ve výpočtu značí veličiny týkající se neznámé molekuly.

$$c \propto \sqrt{\frac{1}{M}}$$

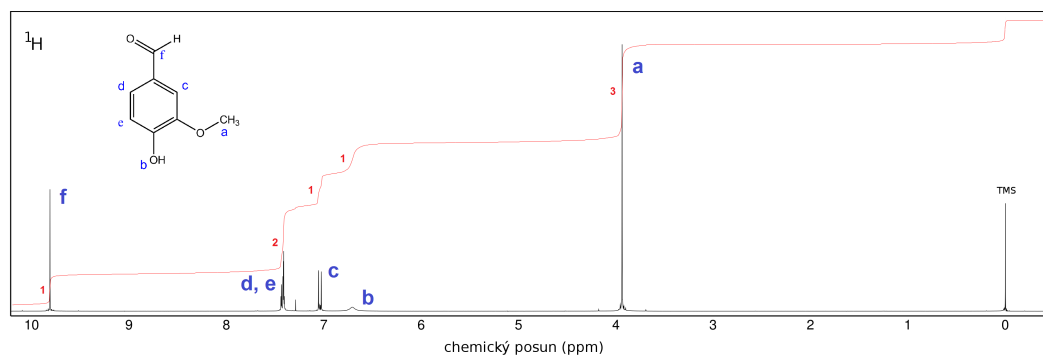
$$\frac{c(\text{N})}{c(\text{F})} = \sqrt{\frac{M(\text{F})}{M(\text{N})}} = 1,18$$

$$M(\text{N}) = \frac{M(\text{F})}{1,18^2} = \frac{212,24}{1,18^2} \doteq \mathbf{152 \text{ g mol}^{-1}}$$

Neznámá molekula má molární hmotnost  $152 \text{ g mol}^{-1}$ .

Nyní lze kombinováním atomů uhlíku, vodíku a kyslíku sestavit sumární vzorec pro neznámou sloučeninu  $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}_m$ . Práci nám mohou usnadnit online kalkulačky sumárních vzorců, např.: [http://www.chemcalc.org/mf\\_finder](http://www.chemcalc.org/mf_finder).

Další možností, jak vypátrat neznámou molekulu, je analýza přiložených spekter. Interpretaci  $^1\text{H}$  NMR spektra můžeme začít určením počtu vodíků, jejichž signály vidíme ve spektru. Vzájemným porovnáním velikostí integrálů u jednotlivých signálů zjistíme, že počet vodíků v hledané molekule je dělitelný osmi. Jelikož známe molární hmotnost hledané sloučeniny a ze zadání víme, že počet vodíků odpovídá počtu uhlíků, můžeme říci, že molekula obsahuje právě 8 vodíků a 8 uhlíků, neboť součet hmotností 16 uhlíků a vodíků převyšuje námi vypočtenou molární hmotnost.



**Obr. 1:** Řešení  $^1\text{H}$  NMR spektra neznámé látky

Nyní se pokusíme na základě chemického posunu, multiplicity a intenzity identifikovat jednotlivé signály. Singlet okolo 4 ppm bude podle intenzity (3H) patřit pravděpodobně methylové skupině. Signál není ničím štěpen, z čehož lze usoudit, že tato skupina vodíků je nějakým způsobem oddělena od dalších NMR aktivních jader v molekule. Jednou z možností je, že methyl je navázán na heteroatom (kyslík), který navíc způsobí posun signálu k vyšším hodnotám ppm oproti signálům methylové skupiny navázané na uhlík. Multiplety v oblasti 7 až 8 ppm často naznačují přítomnost aromatického kruhu. Signály nacházející se v oblasti vysokého chemického posunu jsou typické pro atomy s elektronakceptorní skupinou v okolí. Singlet okolo 10 ppm tedy patří vodíku aldehydicke skupiny.

IČ spektrum si můžeme pro snadnější orientaci rozdělit na čtyři sektory, které přísluší čtyřem typům vazeb:

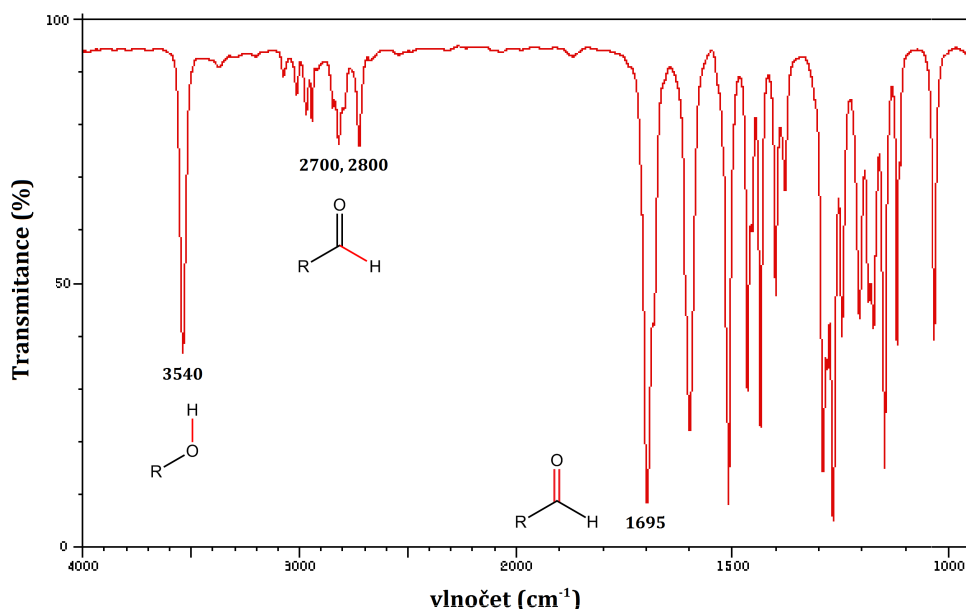


- 4000 až 2500  $\text{cm}^{-1}$ , jednoduché vazby vodík – jiný atom (H–C, H–O, H–N)
- 2500 až 2000  $\text{cm}^{-1}$ , trojné vazby (C≡C, C≡N)
- 2000 až 1500  $\text{cm}^{-1}$ , dvojně vazby (C=C, C=O, C=N)
- méně než 1500  $\text{cm}^{-1}$ , jednoduché vazby (C–C, C–O, C–N, C–X), tzv. oblast otisku prstu.

Oblasti při vysokých hodnotách vlnočtu patří vazbám s vysokou frekvencí vibrací (lehké atomy, vazby s velkou energií), naopak při nízkých hodnotách vlnočtu nalezneme vazby slabé a vazby mezi těžkými atomy.

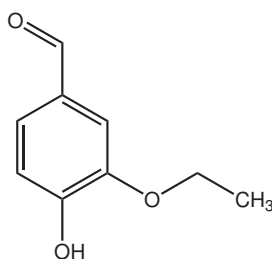
Následně porovnáme polohu a tvar jednotlivých signálů ve spektru neznámé látky s tabulkovými hodnotami pro vybrané funkční skupiny. Vyznačené signály v IČ spektru přísluší aldehydické a OH skupině.

Na základě získaných indicií jsme schopni určit sumární vzorec neznámé látky, systematický i triviální název:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, vanilin (**0,8 b.**).



**Obr. 2:** Řešení IČ spektra neznámé látky

- D. Vanilin je v průmyslu často nahrazován ethylvanilinem, který má výraznější aroma. Z přírodních zdrojů lze získat pouze vanilin, avšak i ten, stejně jako jeho ethyl-analog, lze vyrábět uměle. Jednotlivé látky bychom od sebe dokázali rozlišit například pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie. Spektrum ethylvanilinu by se od spektra vanilinu lišilo nepřítomností singletu (3,96 ppm, 3H) patřícímu vodíkům methoxy skupiny. Namísto toho by se objevily signály patřící ethoxy skupině, tedy triplet s intenzitou 3H v oblasti 1–2 ppm a kvartet s intenzitou 2H kolem 4 ppm (**1,4 b.**).



**Obr. 3:** Ethylvanilin

## 4. Řešení:

- A. Pro výpočet tlaku, jakým působí helium uvnitř balonku na stěny, použijeme stavovou rovnici ideálního plynu, neboť chování tohoto plynu považujeme za ideální. Objem plynu vyjádříme jako podíl hmotnosti a hustoty. Hmotnost plynu v balonku neznáme, a proto tuto veličinu rozepíšeme jako součin látkového množství a molární hmotnosti. Do odvozeného vzorce nezapomeneme dosadit všechny požadované hodnoty v SI jednotkách (**0,8 b.**)

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{nRT\rho}{m} = \frac{RT\rho}{M}$$

$$p = \frac{8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times 0,1786 \text{ kg m}^{-3}}{4,003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \doteq \mathbf{110,7 \text{ kPa}}$$

- B. Srážkový tok atomů helia uvnitř balonku vypočteme nejnázne dosazením do vztahu (5) (**0,6 b.**).

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \frac{M}{N_A} k T}}$$

$$Z_W = \frac{110700 \text{ Pa}}{\sqrt{2\pi \frac{4,003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg K}^{-1} \text{ s}^{-2} \times 298,15 \text{ K}}}$$

$$Z_W \doteq \mathbf{8,448 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Platí, že:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ .

- C. Balonek naplněný heliem se přestane vznášet v okamžiku, kdy velikost gravitační síly přeroste sílu vztlakovou. Gravitační síla  $F_g$  závisí na hmotnosti tělesa  $m$  a gravitačním zrychlením  $g$ , vztlaková síla  $F_{vz}$  na objemu tělesa  $V$ , hustotě prostředí  $\rho_p$  a gravitačním zrychlením  $g$ .

$$F_g = m g$$

$$F_{vz} = V \rho_p g$$

$$F_g = F_{vz}$$

$$m g = V \rho_p g$$

$$m = V \rho_p$$

Z odvozené rovnosti dokážeme vypočítat kritický poloměr, který má balonek v okamžiku vyrovnání gravitační a vztlakové síly. Hmotnost balonku se skládá ze tří složek: guma ( $m_{guma} = 2,14 \text{ g}$ ), provázek ( $m_{provaz} = 1,33 \text{ g}$ ) a helium (součin hustoty helia  $\rho_{He}$  a objemu balonku  $V$ ).

$$m_{guma} + m_{provaz} + \rho_{He} V = V \rho_p$$

$$V = \frac{m_{guma} + m_{provaz}}{\rho_p - \rho_{He}} = \frac{4}{3} \pi r_{kr}^3$$

$$r_{kr} = \sqrt[3]{\frac{3(m_{guma} + m_{provaz})}{4\pi(\rho_p - \rho_{He})}}$$

Pro nalezení doby, za jakou se balonek na tento poloměr vyfoukne, použijeme vztah (7), který vyjadřuje závislost poloměru balonku na čase.

$$r_t = r_0 - \frac{kT}{p} \alpha Z_W t$$

$$\sqrt[3]{\frac{3(m_{guma} + m_{provaz})}{4\pi(\rho_p - \rho_{He})}} = r_0 - \frac{kT}{p} \alpha Z_W t$$

$$t = \frac{-p \left( \sqrt[3]{\frac{3(m_{guma} + m_{provaz})}{4\pi(\rho_p - \rho_{He})}} - r_0 \right)}{kT \alpha Z_W}$$

$$t = \frac{-110700 \text{ Pa} \left( \sqrt[3]{\frac{3(2,14+1,33) \times 10^{-3} \text{ kg}}{4\pi(1,1839-0,1786) \text{ kg m}^{-3}}} - 0,13 \text{ m} \right)}{1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \times 1,2 \times 10^{-9} \times 8,448 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

$$t = 96,2 \times 10^3 \text{ s} \approx 26,7 \text{ h}$$

Balonek začne klesat k zemi po 26,7 hodinách (**1,8 b.**).