



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 4. série

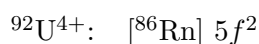
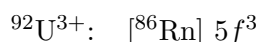
7. ročník (2016/2017)

S7 – I ♥ U (sedmá úvodní úloha)

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

6 bodů

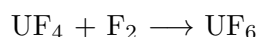
1. Jedná se o minerál karnotit (carnotit). Jeho vzorec je uváděn jako $K_2(VO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, popř. se můžete setkat se vzorcem $K(VO_2)(VO_4) \cdot 3/2H_2O$. Pokud bychom chtěli pojmenovat minerál systematicky, v prvním případě by se jednalo o trihydrát bis(tetraoxovanadičnanu) didraselno-diuranylu (VI), v případě druhého vzorce by se minerál pojmenoval systematicky jako seskvihydrát tetraoxovanadičnanu draselno-uranylu (VI) (**0,5 b.**).
2. Důležitý je zápis valenční slupky dle energie. Při vytváření kationtů $3+$, popř. $4+$, vezmeme elektrony vždy z takového orbitalu, aby zbývající elektrony měly co nejnižší energii. Nejprve tedy odebíráme elektrony z orbitalu $7s$, poté z orbitalu $6d$ a až nakonec z orbitalu $5f$.

**(0,3 b.)**

3. Mezi tři izotopy uranu vyskytující se v přírodě patří ${}^{238}\text{U}$ (nejrozšířenější, 99,28 %), ${}^{235}\text{U}$ (0,714 %) a v nejmenší míře ${}^{234}\text{U}$ (0,006 %). Procentuální zastoupení se může v jednotlivé literatuře lišit, je pouze orientační.

V jaderné chemii je důležitý ${}^{235}\text{U}$ (**0,4 b.**).

4. K dělení izotopů uranu se používá běžně fluorid uranový, UF_6 , poměrně vysoce těkává sloučenina (sublimuje už při 40°C), kterou lze průmyslově vyrábět z fluoridu uraničitého reakcí s fluorem.

**(0,4 b.)**

5. Mezi 4 základní rozpadové řady patří řada thoriiová, neptuniová (označována také jako umělá), uranová (popř. uran-radiová) a aktiniová (uran-aktiniová). Podle počátečního izotopu jsou jednotlivé řady také pojmenovány. Thoriiová řada tedy začíná thoriem ${}^{232}\text{Th}$ a končí olovem ${}^{208}\text{Pb}$, neptuniová začíná neptuniem ${}^{237}\text{Np}$, končí thalliem ${}^{205}\text{Tl}$, uranová (uran-radiová) začíná uranem ${}^{238}\text{U}$ a končí olovem ${}^{206}\text{Pb}$ a uran-aktiniová začíná uranem ${}^{235}\text{U}$ a končí olovem ${}^{207}\text{Pb}$.

Co se týče označení podle písmene a čísla, každá rozpadová řada je označena jako n (přirozené číslo) + číslo od 0 do 3. Thoriiová řada je označena jako $n + 0$ rozpadová řada, neptuniová jako $n + 1$, uran-radiová $n + 2$ a uran-aktiniová $n + 3$ (**0,5 b.**).

6. Toto označení nám pomáhá k zařazení jednotlivých izotopů do rozpadových řad. Pokud známe nukleonové číslo daného nuklidu, můžeme toto číslo dělit čtyřmi (protože známe 4 rozpadové řady). Po dělení dostaneme určité přirozené číslo (n) a zbytek (0, 1, 2, 3). Podle

zbytku pak můžeme daný izotop zařadit do rozpadové řady. Pokud po dělení dostaneme zbytek 0, můžeme o izotopu říci, že patří do thoriové rozpadové řady (např. $^{224}\text{Ra} \rightarrow 224/4 = 56$, zb. 0), analogicky pak postupujeme u všech dalších řad, tedy zbytek 1 odpovídá neptuniové řadě (př. ^{221}Fr), zbytek 2 odpovídá uran-radiové řadě (př. ^{226}Ra), zbytek 3 uran-aktiniové řadě (př. ^{227}Ac) (**0,5 b.**).

7. Podle získaných informací v úkolu 5 a úkolu 6 pak jednoduše zařadíme všechny 3 zadané izotopy.

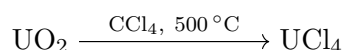
$^{219}\text{Rn} \rightarrow 219/4 = 54$ zb. 3 \rightarrow zbytek 3 nám říká, že izotop ^{219}Rn bude patřit do $n + 3$, tedy uran-aktiniové rozpadové řady.

$^{230}\text{Th} \rightarrow 230/4 = 57$ zb. 2 \rightarrow zbytek 2 nám říká, že izotop ^{230}Th bude patřit do $n + 2$, tedy uran-radiové rozpadové řady.

$^{233}\text{U} \rightarrow 233/4 = 58$ zb. 1 \rightarrow zbytek 1 nám říká, že izotop ^{233}U bude patřit do $n + 1$, tedy neptuniové rozpadové řady.

(**0,9 b.**)

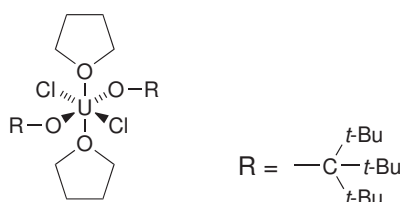
8. K výrobě chloridu uraničitého je zapotřebí tetrachlormethan (chlorid uhličitý) a teplota asi 770 K (500 °C):



(**0,3 b.**)

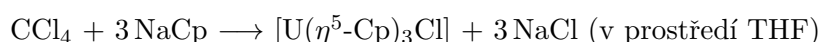
9. Koordinační číslo nám udává počet atomů (ligandů), které jsou poutány k centrálnímu atomu \rightarrow počet těchto atomů je 6, koordinací číslo uranu je tedy 6.

Vzorec komplexní sloučeniny:



(**celkem 1,2 b.**)

10. Reakce chloridu uraničitého s cyklopentadienidem sodným v prostředí tetrahydrofuranu:



Reakcí takto připravené organokovové sloučeniny s LiNEt_2 vzniká $[\text{U}(\eta^5\text{-Cp})_3\text{NEt}_2]$.

(**1,0 b.**)

S8 – Likvidace laboratoře (osmá úvodní úloha)

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

5 bodů

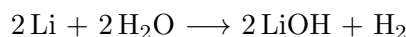
1. Který kov se nacházel v nádobě?

Kov, který se nachází v nádobě, je lithium. Dovést k tomuto kovu vás měly základní znalosti, například, že alkalické kovy se uchovávají pod vrstvou organických sloučenin jako je zmíněný petrolej, ale také například hexan. Rovněž znalost, že alkalické kovy dobře reagují s vodou, přičemž lithium reaguje nejpomaleji. Sodík reaguje bouřlivěji a kupříkladu draslík může při rozpouštění explodovat. K specifickým vlastnostem lithia patří, že při vysokých teplotách vytváří hnědé páry. Také fakt, že se lithium rozpouští v amoniaku na opravdu temně modrý roztok vás mělo ke zmíněnému kovu dovést (**0,20 b.**).

2. Proč byl uchován v petroleji a proč v něm plaval?

V petroleji se lithium uchovává, jelikož reaguje s kyslíkem a dokonce i s dusíkem. Nemůže se uchovávat pod vodou, jelikož s ní reaguje. Lithium v petroleji plavalo, jelikož má menší hustotu než samotný petrolej. I tento fakt měl posloužit k identifikaci lithia, jelikož je lithium nejlehčí známý kov (**0,10 b.**).

3. Jak reagoval kov s vodou? Popište chemickou reakci.

**(0,15 b.)**

4. Zapište chemickou reakci tekuté složky z exp. 1 s kyselinou fluorovodíkovou.

Z úlohy 3 je patrné, že plynou složkou experimentu 1 je vodík. Tekutou složkou je roztok hydroxidu lithného. Reakce s kyselinou fluorovodíkovou je tedy pouhá neutralizace. Fluorid lithný je nerozpustný ve vodě (jak bylo uvedeno v zadání) a to vás mělo opět dovést k tomu, že kovem je lithium (**0,15 b.**).



5. Jaký plyn laboranti očekávali v tlakové lahvi?

Z rovnice reakce experimentu 1 jsme schopni určit, že plynou složkou je vodík. Vlastnost, že po přiložení zapálené špejle „štěkne“, je dostatečně průkazný k určení tohoto plynu. Laboranti tedy předpokládali, že v tlakové lahvi je vodík H_2 (**0,20 b.**).

6. Jaká by byla při stejných podmínkách hustota očekávaného plynu (plynu vyvíjeného v experimentu 1)? Doložte výpočet.

Hustotu jakéhokoliv plynu můžeme vypočítat pomocí stavové rovnice ideálního plynu.

$$pV = nRT \quad \longrightarrow \quad p \frac{m}{\rho} = nRT \quad \longrightarrow \quad p \frac{m}{n} = \rho RT \quad \longrightarrow \quad pM = \rho RT \quad \longrightarrow$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad \longrightarrow \quad \rho = \frac{99\,874 \text{ Pa} \cdot 0,002 \text{ kg mol}^{-1}}{8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 25) \text{ K}} = \mathbf{0,081 \text{ kg m}^{-3}}$$

(0,70 b.)

7. Jaké dva plyny se nacházejí ve směsi? Jaký je mezi nimi rozdíl?

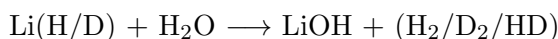
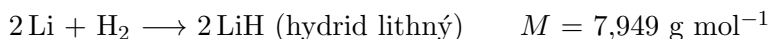
Fakt, že se ve směsi nacházejí složky s molární hmotností cca od 1 po 4, vám měl zmenšit výběr na vodík, deuterium, tritium případně helium. Porovnáním těchto molárních hmotností s tabulkami byste došli k tomu, že se ve směsi nacházejí dvě složky. První složkou je čistý vodík, jelikož jiný plyn s molární hmotností 1,008 g mol⁻¹ neexistuje. Dvojnásobku této hmotnosti odpovídá jeho molekula divodíku. Částice s molární hmotností 2,014 g mol⁻¹ měla ve spektru rovněž svou molekulu, která odpovídala dvojnásobku její molární hmotnosti. Porovnání s tabulkovými hodnotami jste tedy měli dojít k závěru, že plyn, kterým je vodík znečištěn, je deuterium – též těžký vodík. Mezi deuteriem a vodíkem je rozdíl pouze v tom, že deuterium má o jeden neutron navíc, je tedy izotopem vodíku. Proto plyn „štěkal“ naprosto stejně jako čistý vodík vyvinutý experimentem 1, chemicky jsou totiž tyto izotopy téměř shodné (0,40 b.).

8. Fragment s molární hmotností 3,022 g mol⁻¹ má ve směsi jen mizivé zastoupení. Které formě plynu (resp. jaké sloučenině) odpovídá?

Molární hmotnost se rovnala součtu hmotností atomu vodíku H a atomu deuteria D. Jedná se tedy o tzv. polotěžký vodík se vzorcem HD (0,20 b.).

9. Jakou průměrnou molární hmotnost má směs binárních sloučenin, které vznikly sloučením neznámého kovu s neznámým plynem (teď už víme že směsí plynů ☺) z tlakové lahve?

Nyní když víme, že v tlakové nádobě je vodík a deuterium, by nám nemělo činit problém sestavit rovnici reakce s lithiem.



Pro lepší vyjádření slovně: hydrid ve směsi s deuteridem lithným reaguje s vodou za vzniku hydroxidu lithného a vodíku a deuteria nebo také polotěžkého vodíku

Celkový objem plynu činil 2,979 dm³. Z tohoto údaje jsme schopni velmi jednoduše pomocí stavové rovnice ideálního plynu vypočítat jeho látkové množství. Ze stechiometrie rovnice vyplývá, že látkové množství uvolněného plynu je stejné jako látkové množství směsi hydridu a deuteridu lithného. Dosazením do vzorce pro látkové množství získáváme molární hmotnost:

$$pV = nRT \quad \longrightarrow \quad n = \frac{pV}{RT} = \frac{99\,874 \text{ Pa} \cdot 3,979 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 25) \text{ K}}$$

$$n = 0,1200 \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n} \quad \longrightarrow \quad M = \frac{1,000 \text{ g}}{0,1200 \text{ mol}} = 8,331 \text{ g mol}^{-1}$$

(0,70 b.)

10. Které dvě různé binární sloučeniny kovu a neznámého plynu vznikly? Na základě zjištěné průměrné molární hmotnosti určete hmotnostní zastoupení obou binárních sloučenin.

Jak vidíme, zjištěná molární hmotnost neodpovídá ani čistému LiH, ani čistému LiD, ale leží někde mezi těmito hodnotami. Vyšla nám tedy jakási „průměrná molární hmotnost“, kterou lze vyjádřit vztahem:

$$M_{prum} = x_1 M_1 + x_2 M_2$$

kde x_1 a x_2 jsou molární zlomky jednotlivých složek a M_1, M_2 jejich molární hmotnosti.

Za předpokladu, že se ve směsi nenachází žádná jiná složka než hydrid lithný a deuterid lithný, platí, že součet molárních zlomků je roven 1.

$$x_1 + x_2 = 1$$

Tato soustava dvou rovnic o dvou neznámých se nejpohodlněji vyjádří dosazovací metodou. Z druhé rovnice vyjádříme x_1 či x_2 a dosadíme do první. Pro větší přehlednost v koeficientech můžeme také rovnou napsat:

$$M_{prum} = x_{LiH} M_{LiH} + x_{LiD} M_{LiD}$$

$$x_{LiH} + x_{LiD} = 1$$

po vyjádření z druhé rovnice a dosazení do první:

$$M_{prum} = (1 - x_{LiD}) M_{LiH} + x_{LiD} M_{LiD}$$

a po následných úpravách získáme finální vztah:

$$x_{LiD} = \frac{M_{prum} - M_{LiH}}{M_{LiD} - M_{LiH}}$$

do kterého dosadíme hodnoty a získáme molární zlomek LiD:

$$x_{LiD} = \frac{8,331 \text{ g mol}^{-1} - 7,949 \text{ g mol}^{-1}}{8,955 \text{ g mol}^{-1} - 7,949 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$x_{LiD} = \mathbf{0,3797}$$

a následně lehce dopočítáme molární zlomek LiH:

$$x_{LiH} = 1 - x_{LiD}$$

$$x_{LiH} = 1 - 0,3797$$

$$x_{LiD} = \mathbf{0,6203}$$

Dostali jsme se daleko, ale ještě nemáme vyhráno. Poměr pevných složek ve směsi se nejčastěji vyjadřuje hmotnostním zlomkem (i zadání úkolu vyžaduje výsledek jako hmotnostní zlomek). Nyní si ukážeme jak úvahou převést molární zlomek na hmotnostní.

Molární zlomek je definován jako látkové množství jedné složky dělené součtem látkových množství složek dalších. Stejně tak hmotnostní zlomek je definován jako hmotnost složky dělená součtem hmotností dalších složek. Demonstrujme na LiD:

$$x_{LiD} = \frac{n_{LiD}}{n_{LiD} + n_{LiH}} \quad w_{LiD} = \frac{m_{LiD}}{m_{LiD} + m_{LiH}}$$

Nyní si vezmeme libovolné množství, se kterým se nám bude dobře počítat. Například předpokládejme, že $n_{LiD} + n_{LiH} = 1$ (neboli, že máme 1 mol naší směsi hydridu a deuteridu).

Dostáváme se tedy na tvar rovnice:

$$x_{LiD} = n_{LiD} \quad \text{obdobně:} \quad x_{LiH} = n_{LiH}$$

Nyní, kdy známe látková množství LiD a LiH můžeme jednoduše vypočítat jejich hmotnost:

$$m_{LiD} = n_{LiD}M_{LiD} \quad \text{obdobně:} \quad m_{LiH} = n_{LiH}M_{LiH}$$

$$m_{LiD} = 0,3797 \text{ mol} \cdot 8,955 \text{ g mol}^{-1} \quad m_{LiH} = 0,6203 \text{ mol} \cdot 7,949 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{LiD} = 3,400 \text{ g} \quad m_{LiH} = 4,931 \text{ g}$$

A nyní tyto hodnoty můžeme dosadit do vzorce pro výpočet hmotnostního zlomku:

$$w_{LiH} = \frac{m_{LiH}}{m_{LiD} + m_{LiH}} \quad w_{LiD} = \frac{m_{LiD}}{m_{LiD} + m_{LiH}}$$

$$w_{LiH} = \frac{4,931 \text{ g}}{3,400 \text{ g} + 4,931 \text{ g}} \quad w_{LiD} = \frac{3,400 \text{ g}}{3,400 \text{ g} + 4,931 \text{ g}}$$

$$w_{LiH} = \mathbf{0,5919} \quad w_{LiD} = \mathbf{0,4081}$$

A získáváme hodnoty hmotnostních zlomků. Převedením na procenta zjišťujeme, že ve směsi je 40,81 % (hm.) LiD a 59,19 % (hm.) LiH (**1,50 b.**).

11. Jaký je tedy poměr plynů v tlakové lahvi?

Na tento výpočet půjdeme opět jednoduchou úvahou. Vezměme si jeden mol směsi hydridu a deuteridu. Z předchozího výpočtu už víme, že v 1 molu této směsi budeme mít 0,3797 mol LiD a 0,6203 mol LiH. Ještě jednou si připomeňme, jak tyto sloučeniny vznikly:



Ze stechiometrie plyne, že polovina látkového množství hydridu/deuteridu je rovna látkovému množství vodíku/deuteria. Tudíž platí:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{LiH}} \longrightarrow n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}0,6203 \text{ mol} \longrightarrow n_{\text{H}_2} = 0,3102 \text{ mol}$$

$$n_{\text{D}_2} = \frac{1}{2}n_{\text{LiD}} \longrightarrow n_{\text{D}_2} = \frac{1}{2}0,3797 \text{ mol} \longrightarrow n_{\text{D}_2} = 0,1899 \text{ mol}$$

Nyní můžeme vypočítat molární zlomky obou plynů:

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{D}_2} + n_{\text{H}_2}} \quad x_{\text{D}_2} = \frac{n_{\text{D}_2}}{n_{\text{D}_2} + n_{\text{H}_2}}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{0,3102 \text{ mol}}{0,1899 \text{ mol} + 0,3102 \text{ mol}} \quad x_{\text{D}_2} = \frac{0,1899 \text{ mol}}{0,1899 \text{ mol} + 0,3102 \text{ mol}}$$

$$x_{\text{H}_2} = \mathbf{0,6203} \quad x_{\text{D}_2} = \mathbf{0,3797}$$

Z Avogadrova zákona, který říká, že za stejných podmínek zaujímají jakékoliv plyny stejný objem, můžeme odvodit, že pro směsi plynů je molární zlomek roven objemovému zlomku.

$$x_i = \varphi_i$$

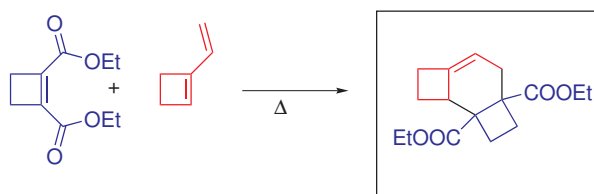
Směs tedy obsahovala 62,03 % (obj.) vodíku a 37,97 % (obj.) deuteria (**0,70 b.**).

A4 – Totální syntéza organických molekul

Autor: Tomáš Slanina (e-mail: Slanina.Tomas@seznam.cz)

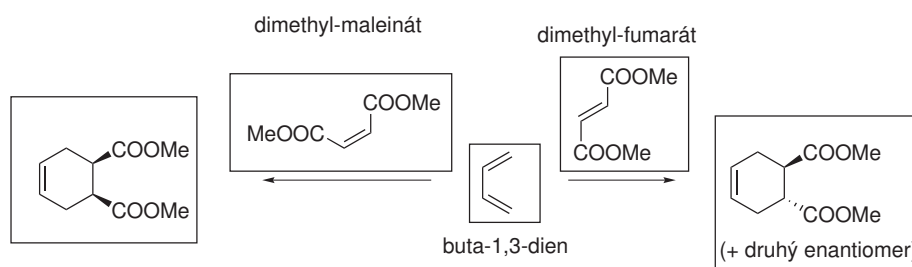
13 bodů

1. Řešení (1):



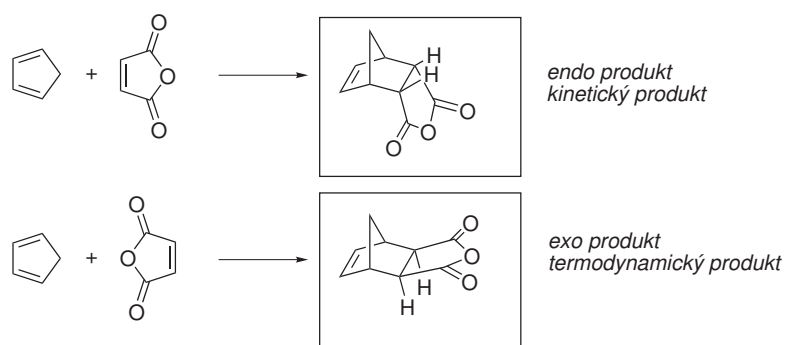
(1,00 b.)

2. Řešení:



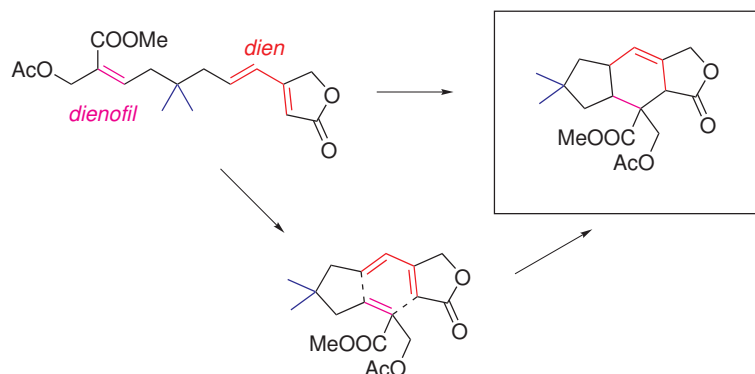
(1,00 b.)

3. *Exo* produkt je termodynamický produkt, protože má nižší pnutí bicyklické struktury. Vysvětlit, proč se *endo* produkt tvoří rychleji (a je tedy kinetický produkt) není úplně přímočaré. Dříve bylo vysvětlováno pomocí tzv. sekundárních orbitalových interakcí (SOI). Ty byly ovšem posléze vyvráceny a celý fenomén (tzv. *endo rule*) je vysvětlován kombinací dipólových interakcí, solvatace, vodíkových vazeb a dalších slabých vazebných interakcí (2).



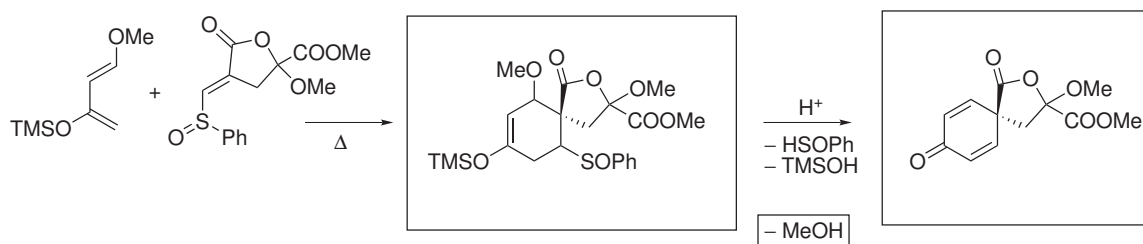
(1,00 b.)

4. Geminální methyly přeorientují molekulu tak, že její nejstabilnější konformace není lineární, ale taková, že dien a dienofil jsou blízko u sebe a mají tak možnost spolu reagovat (3).



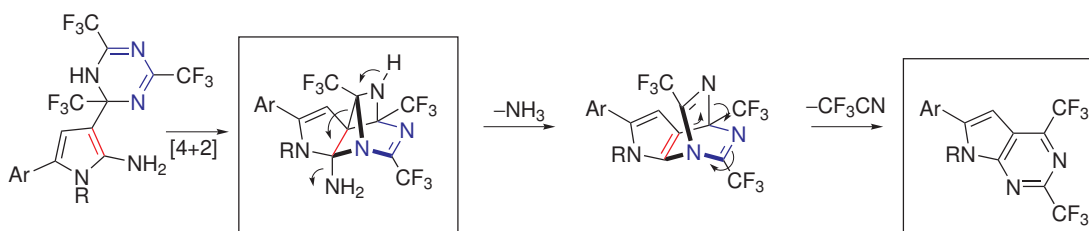
(1,00 b.)

5. Řešení: vzato z totální syntézy prephenátu sodného (4).



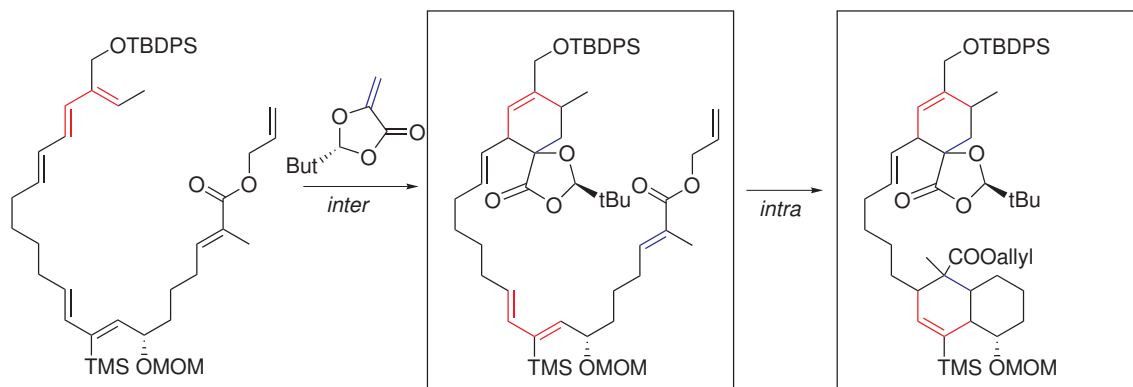
(2,00 b.)

6. Řešení: vzato ze syntézy pyrrolopyrimidinů (5).



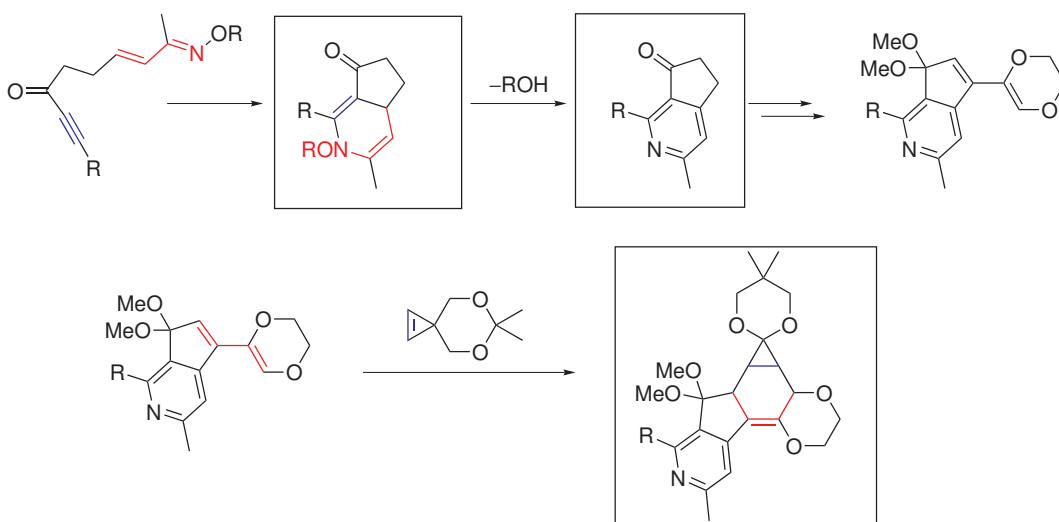
(2,00 b.)

7. Řešení: vzato ze syntézy chlorothricolidu (6).



(2,00 b.)

8. Řešení: vzato ze syntézy rubrolone aglyconu (7).



(3,00 b.)

Reference

- [1] Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 628.
- [2] García, J. I.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 658.
- [3] Boeckman, R. K.; Ko, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7146.
- [4] Danishefsky, S.; Hiram, M.; Fritsch, N.; Clardy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7013.
- [5] De Rosa, M.; Arnold, D. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2975.
- [6] Roush, W. R.; Sciotti, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6457.
- [7] Boger, D. L.; Ichikawa, S.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12169.

B4 – Stopy polutantů ve vodáchAutoři: Jitka Bečanová (e-mail: becanova@recetox.muni.cz)

13 bodů

Jakub Urík (e-mail: urik@recetox.muni.cz)

1. V textu jsou vybrány správné varianty. V životním prostředí můžeme najít především dva typy organických polutantů. Do první skupiny patří látky, které mají dlouhý poločas života (v řádu desítek až stovek let) a nazývají se **persistentní**. Druhou skupinu tvoří látky, které ve složkách životního prostředí sice degradují rychleji, ale dostávají se do něj téměř nepřetržitě. Takové látky nazýváme **pseudopersistentní**. Do **první** skupiny řadíme i nejvýznamnější zástupce perfluorovaných látek (PFOA a PFOS). V posledních desetiletích jsou tyto látky detekovány ve všech složkách životního prostředí. Jejich hlavním a finálním rezervoárem je **voda**, a to především díky jejich fyzikálně-chemickým vlastnostem (tj. **polárním**u charakteru molekuly). Do tohoto prostředí se dostávají buď přímou, nebo nepřímou cestou. Přímým zdrojem je např. uvolňování PFOA z **hasičích pěn**. Nepřímým zdrojem je pak degradace perfluorovaných **alkoholů**. Tyto látky se díky svému charakteru (tj. jsou **těkavé**) nejčastěji uvolňují do **vzduchu**. Zde pak dochází k jejich **oxidaci** za vzniku odpovídajících perfluorovaných kyselin. Pokud chceme omezit vstup již vyrobených PFAS do prostředí, je potřeba zajistit jejich účinné odloučení z odpadních produktů (např. vod nebo emisí) (**2,0 b.**).

2. Řešení:

(a) Průměrné hodnoty koncentrací u každého výběru můžeme spočítat pomocí vzorce pro aritmetický průměr:

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Kde x je průměr výběru, n je počet členů a x_i je i -tý člen výběru. Jednodušší je však použít tabulkový program, v případě Excelu funkci PRŮMĚR (v anglické verzi AVERAGE).

Pro výpočet hodnoty výběrové směrodatné odchylky můžeme použít vzorec:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Kde s je směrodatná odchylka výběru, n je počet členů výběru, x_i je i -tý člen a \bar{x} průměr výběru. V programu Excel nám poslouží funkce SMODCH (v anglické verzi STDEV). Správné hodnoty průměrů a směrodatných odchylek nalezneme v tabulce (Tabulka 1).

(b) Testovou statistiku t vypočítáme podle vzorce uvedeného v příloze zadání:

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n}}}$$

Porovnáváme přitom každou skupinu s kontrolní skupinou místního obyvatelstva. Všechny skupiny mají právě 15 členů, n je tedy ve všech případech rovno 15. Příklad výpočtu testové statistiky pro skupinu hasičského sboru (t_{HS}):

$$t_{HS} = \frac{|32,33 - 6,06|}{\sqrt{\frac{17,10^2 + 5,53^2}{15}}} = \frac{26,27}{\sqrt{21,53}} = 5,66$$

Hodnoty testové statistiky pro všechny skupiny nalezneme v tabulce 1.

- (c) Nejdříve je nutné zjistit počtu stupňů volnosti (SV). Jelikož mají všechny skupiny stejný počet členů, bude pro všechny výpočty platit stejný počet SV . Použijeme vzorec z přílohy zadání:

$$SV = 2 \cdot n - 2 = 2 \cdot 15 - 2 = 28$$

V Tabulce 3 v příloze k zadání najdeme kritickou hodnotu testové statistiky, která přísluší 28 stupňům volnosti. Hodnota je **2,048**. Je-li hodnota testové statistiky vyšší, daná skupina se na určité hladině významnosti liší od kontrolní skupiny. Shrnutí pro každou skupinu je uvedeno v tabulce (Tabulka 1).

Pozn.: Povšimněte si, že u personálu prádelny vyšla sice hodnota testové statistiky vyšší než kritická hodnota, ale rozdíl je velice malý. Při interpretaci takových dat je nutné brát to v potaz a případné závěry dělat s opatrností. Při mírně odlišném výběru testovaných subjektů bychom totiž teoreticky mohli dostat opačný výsledek.

Tabulka 1: Shrnutí výsledků úlohy 2.

	Hasičský sbor	Servis lyží	Personál prádelny	Personál hotelu	Dopravci	Obsluha vleků	Místní obyvatelstvo (kontrola)
Průměr	32,33	20,21	10,42	8,32	8,93	17,69	6,06
Směrodatná odchylka	17,10	9,90	6,08	4,94	5,80	12,19	5,53
Hodnota t	5,663	4,833	2,053	1,177	1,388	3,364	–
Kritická t	2,048	2,048	2,048	2,048	2,048	2,048	–
Závěr	LIŠÍ	LIŠÍ	LIŠÍ (mírně)	NELIŠÍ	NELIŠÍ	LIŠÍ	

(4,0 b.)

3. V této odpočinkové šifrovací úloze byl nápovědou podpis Dalton na konci anonymního dopisu. Pokud jste toto jméno zadali do vyhledávače, tak jste (kromě jiného) mohli najít obrázek uvedený níže (Obrázek 1), který odkazuje na tabulku prvků Johna Daltona.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36				

New System of Chemical Philosophy, Vol. 1. Part 1

Obr. 1: Tabulka prvků dle Daltona¹

Z šifry uvedené v anonymním dopise (**US 00000000**) vyšel po dosazení čísel za jednotlivé znaky kód US3728151. To je číslo amerického patentu (lze najít vložím kódu do vyhledávače) s názvem „Fiber and fabric treating“. Z podezřelých míst je tedy původcem znečištění (dle anonymního dopisu) **prádelna (0,5 b.)**.

4. Řešení:

- (a) V případě podlahových krytin je nutné nejprve přepočítat koncentrace PFOS na celkovou hmotnost prachu a následně na vzorkovanou plochu. V případě stěrů je již původní koncentrace v jednotkách ng m^{-2} . Výsledky jsou uvedené v tabulce (Tabulka 2).

Pozn.: Bylo potřeba převést navážky a odebrané množství prachu na shodné jednotky (mg nebo g).

Množství PFOS v odebraném vzorku (m_{PFOS}) vypočítáme trojčlenkou, kterou lze popsat následující rovnicí:

$$m_{PFOS} = \frac{m_p \cdot 10^{-3} \cdot c_p}{m_a}$$

kde m_p je množství odebraného prachu (g), c_p je koncentrace PFOS v příloze zadání (ng vzorek^{-1}) a m_a je hmotnost alikvotu (mg). Pro přepočet na m^2 je nutné výsledky ze vzorků odebraných na 3 m^2 vydělit 3.

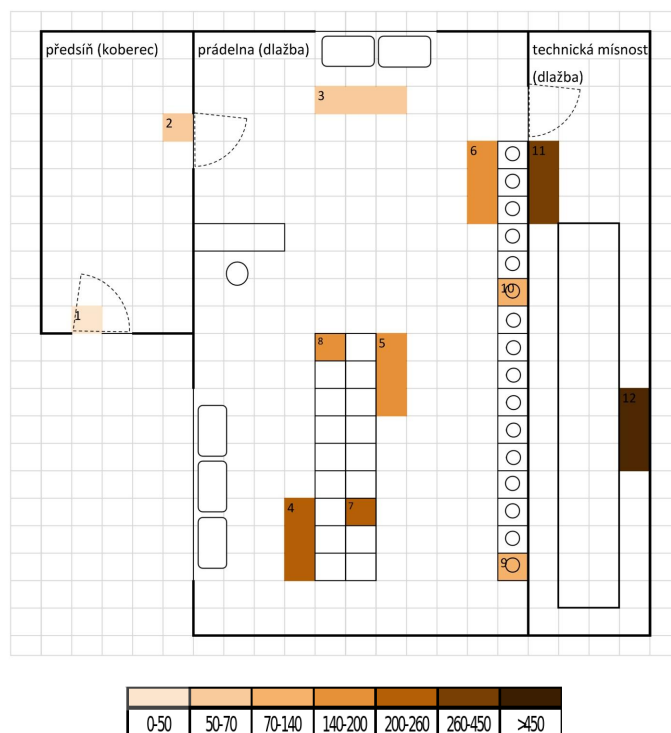
¹Dostupné z <https://www.slideshare.net/LATIFYDERWadho/the-periodic-classification-of-the-elements-history>

Tabulka 2: Vypočítané koncentrace PFOS.

Číslo vzorku	množství PFOS (ng)	koncentrace PFOS (ng m ⁻²)
1	25,4	25,4
2	54,3	54,3
3	181,8	60,6
4	763,0	254,3
5	594,5	198,2
6	443,8	147,9
7	254,0	254,0
8	191,0	191,0
9	79,4	79,4
10	94,2	94,2
11	1306,4	435,5
12	1969,5	656,5

(b) pro grafické vyjádření výsledků formou zjednodušené teplotní mapy je potřeba si definovat barevnou škálu koncentrací (Obrázek 2b).

Prostorovou variabilitu je potom možné zobrazit tak, jak je uvedeno za obrázku 2:



Obr. 2: a) Prostorová variabilita koncentrace PFOS v prádelně, b) barevná škála koncentrací PFOS (ng m⁻²). Z výsledků vyplývá, že nejvyšší koncentrace PFOS je v technické místnosti v okolí nádrže na odpadní vodu. Zdrojem je tedy odpadní voda z praní textilií.

(2,5 b.)

5. Řešení:

(a) Pro výpočet referenční dávky (RfD) použijeme vzorec z přílohy:

$$RfD = \frac{NOAEL}{SF}$$

Hodnota NOAEL je nejvyšší dávka, při které se v testování neprojevil škodlivý účinek látky. Ze zadání víme, že při testování chronické toxicity látky po vdechnutí na myších je hodnota $0,015 \text{ mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$. Hodnotu SF získáme součinem bezpečnostních faktorů.

Použijeme:

- 10 pro pokrytí různorodosti mezi lidmi
- 10, protože byly vstupní hodnoty NOAEL zjištěny na zvířatech místo lidí.

Hodnota referenční dávky RfD pro expozici lidí látkou PFOS vdechnutím je pak:

$$RfD = \frac{0,015 \text{ mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1}}{10 \cdot 10} \cdot 10^6 \text{ ng mg}^{-1} = 150 \text{ ng kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$$

(b) Vzorec pro výpočet chronické denní dávky je taktéž uveden v příloze, spolu s odpovídajícími hodnotami jednotlivých veličin. Je ale nutné dbát na použití hodnot ve správných jednotkách – koncentraci ve vzduchu převedeme z pg m^{-3} na ng m^{-3} .

$$CDI = \frac{CA \cdot IR \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

$$CDI = \frac{0,2413 \text{ ng m}^{-3} \cdot 0,83 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1} \cdot 8 \text{ hod den}^{-1} \cdot 250 \text{ den rok}^{-1} \cdot 25 \text{ rok}}{70 \text{ kg} \cdot (25 \text{ rok} \cdot 365 \text{ den rok}^{-1})}$$

$$CDI = 0,0157 \text{ ng kg}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$$

Pozn.: V zadání jsou pod rovnicí nesprávně uvedeny jednotky při veličině IR – do rovnice je nutné dosadit IR v jednotkách $\text{m}^3 \text{ hod}^{-1}$ (a ne $\text{m}^3 \text{ den}^{-1}$), jinak výsledný rozměr nedává smysl. Tato chyba v zadání byla při hodnocení řešení brána do úvahy a uznán byl i výsledek $CDI = 0,376 \text{ ng kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$.

(c) Index nebezpečnosti HI vypočítáme:

$$HI = \frac{CDI}{RfD} = \frac{0,0157}{150} = 0,001$$

Protože je index nebezpečnosti je výrazně nižší než 1, lze konstatovat, že míra rizika při chronické expozici inhalací je zanedbatelná. Aby hrozilo reálné riziko, musela by hodnota CDI dosahovat hodnoty RfD , tedy $150 \text{ ng kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$, což je cca 9554 násobně vyšší hodnota než skutečná. To odpovídá ve stejné míře zvýšené hladině koncentrace ve vzduchu, tedy:

$$CA^* = 9554 \cdot 0,2413 \text{ ng m}^{-3} = 2305,4 \text{ ng m}^{-3}$$

Ke stejnému výsledku se můžeme dobrat upravením původní rovnice pro výpočet CDI :

$$CA^* = \frac{RfD \cdot BW \cdot AT}{IR \cdot ET \cdot EF \cdot ED}$$

(3,0 b.)

6. Z úkolu 3 a 4 je zřejmé, že zdrojem je prádelna a specificky odpadní vody z praní textilií. Odstranění PFOS z těchto odpadních vod by bylo možné dosáhnout efektivnějším čištěním těchto odpadních vod, např. zařazením sorpčních membrán na principu iontoměníčů **(1,0 b.)**.

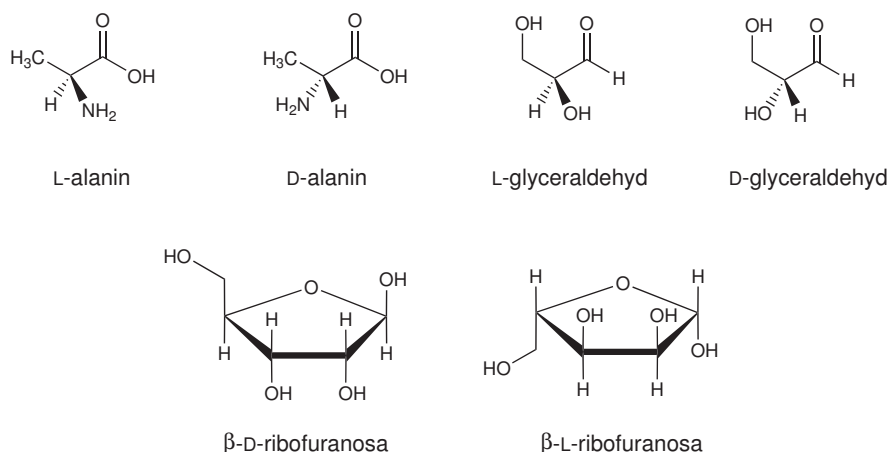
+1 b. (bonus za všechny úlohy)

C4 – Homochiralita

Autor: Petr Stadlbauer (e-mail: silchemix@centrum.cz)

15 bodů

1. Enantiomery jsou na obrázku 1. V buňkách bychom snadno našli L-alanin, D-glyceraldehyd a β -D-ribofuranosu (**1,8 b.**).



Obr. 1: Enantiomery

2. Situace by velmi pravděpodobně vedla k rychlé smrti, neboť by bílkovinné enzymy ztratily díky změněnému prostorovému uspořádání vazebného a aktivního místa afinitu k sacharidům a nukleovým kyselinám, čímž by se přerušil energetický metabolismus, přestaly by fungovat opravné mechanismy DNA apod. (**0,5 b.**).
3. Podobně jako v úkolu 2, zrcadlově převrácené enzymy by ztratily afinitu k sacharidům a bílkovinám z potravy, takže by zrcadlově převrácený Pepíček vyhladověl (**0,5 b.**).
4. Zrcadlově přetočení bakterií v Pepíčkově trávicím traktu je nejjednodušší způsob. Vhodné by asi bylo, kdyby pak byl jeho trávicí trakt kolonizován jak původními, tak zrcadlovými bakteriemi. Pepíček by ale pravděpodobně musel přijímat i určité množství zrcadlově přetočené stravy. Dalším způsobem by mohlo být mutovat původní bakterie tak, aby rozbíjely Pepíčkovu stravu na základní monomery a také je racemizovaly. Pokud by Pepíček přijímal pouze zrcadlově převrácenou stravu, mohli bychom současné bakterie mutovat tak, aby se jejich enzymy naučily trávit i takovou stravu. Poslední uvedený bod není zcela z říše science fiction, už známe enzymy, které pracují na obou enantiomerech nukleových kyselin (**2 b.**).
5. Nepravidelná struktura biopolymerů složených ze směsi enantiomerů těžko vede k jejich replikaci, natož by z takových molekul mohla vzniknout funkční buňka. Data jsou tedy v souladu s možností homochiralizace před vytvořením krátkých oligomerů nebo prvních biopolymerů (**2 b.**).

6. Řešení:

(a) Poměr 50:50

$$ee = \frac{|50 - 50|}{50 + 50} = \frac{0}{100} = 0$$

(b) Poměr 100:0

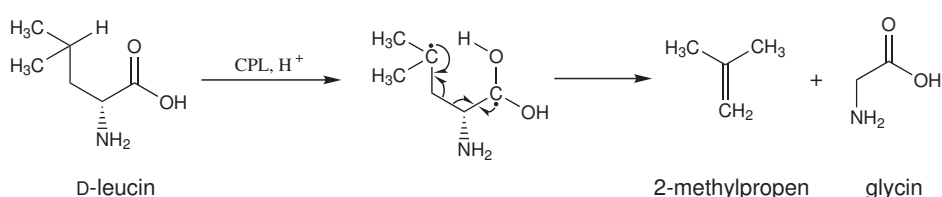
$$ee = \frac{|100 - 0|}{100 + 0} = \frac{100}{100} = 1$$

(c) Poměr 50,0001:49,9999

$$ee = \frac{|50,0001 - 49,9999|}{50,0001 + 49,9999} = \frac{0,0002}{100} = 2 \times 10^{-6}$$

(0,75 b.)

7. Reakční schéma je na obrázku 2. Vzniklé produkty jsou achirální (2,25 b.).



Obr. 2: Fotodegradace D-leucinu cirkulárně polarizovaným UV zářením (CPL) v kyselém prostředí

8. Řešení:

(a) $N = 10$; $1/\sqrt{N} = 0,32 \dots$ největší odchylka

(b) $N = 10^{10}$; $1/\sqrt{N} = 1 \times 10^{-5}$

(c) $N = 6,022 \times 10^{17}$; $1/\sqrt{N} = 1,3 \times 10^{-9} \dots$ nejmenší odchylka

(0,95 b.)

9. Jako autokatalytickou označujeme takovou reakci, kde jeden z produktů reakce katalyzuje svůj vlastní vznik. Jako příklad uveďme kyselou hydrolýzu esterů, replikaci DNA nebo vznik prionů (1,25 b.).

10. V dalším kroku bude směs obsahovat 10 molekul L, 2 molekuly D a 3 molekuly X.

Iniciální enantiomerický přebytek:

$$ee = \frac{|3 - 2|}{3 + 2} = \frac{1}{5} = 0,2$$

Enantiomerický přebytek po tisíci krocích: z obrázku je zřejmé, že s každým krokem stále zůstávají jen 2 molekuly D, zatímco molekul L přibývá geometrickou řadou. Na začátku jsou 3, v dalším kroku 4, poté 6, 10 atd. Počet molekul L je tedy dán řadou

$$N_L = 2 + 2^n$$

kde n je počet kroků reakce. Jinak řečeno, ona jediná „přebývajících“ molekula L v počáteční směsi v každém kroku zdvojnásobí svoje množství. Po tisíci krocích dostáváme

$$ee = \frac{|2 + 2^{1000} - 2|}{2 + 2^{1000} + 2} = \frac{10^{301}}{4 + 10^{301}} = 1$$

Po tisíci krocích tedy dostaneme enantiomericky čistou složku. Je ovšem zřejmé, že tolik kroků této reakce je pouze hypotetická úvaha, protože počet molekul L roven 10^{301} dalece převyšuje odhadovaný počet atomů ve vesmíru 10^{80} (**1,5 b.**).

11. Očekávaným výsledkem bude zvýšení enantiomerického přebytku ve prospěch (*S*) formy v důsledku autokatalytické reakce (**0,5 b.**).
12. V každé jednotlivé reakční směsi sice bude vznikat malý enantiomerický přebytek (*S*) nebo (*R*) formy produktu, ale protože celkový počet těchto reakčních směsí je velký, reakcí ve prospěch (*S*) formy bude přibližně stejně jako reakcí ve prospěch (*R*) formy. Po slítí všeho dohromady tedy dostaneme racemickou směs (v rámci statistické odchylky) (**0,5 b.**).
13. Louis Pasteur pravděpodobně v roce 1848 (**0,3 b.**).
14. Ano, život je založen na L-aminokyselinách a D-sacharidech (**0,2 b.**).