



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 1. série

9. ročník (2018/2019)

S1 – Chemické domino (první úvodní úloha)

Autorka: Lenka Karpišková (e-mail: lenula.kar@gmail.com)

5 bodů

1. Řešení:

Název sloučeniny	Pojmy	
uhličitan vápenatý	aragonit	stalagmit
uhličitan sodný	kalcinovaná	Solvay
kyselina palmitová	$C_{16}H_{32}O_2$	napalm
kyselina sírová	$2 \times 1, 1 \times 16, 4 \times 8$	98,08 g/mol
oxid hlinitý	Mohs 9	bauxit
ethanol	0,789 g/cm ³	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
dichroman amonný	sopka na stole	620 nm
amoniak	čpavek	Fritz a Carl
kyselina trihydrogenfosforečná	trojsytná kyselina	cola
disulfid železnatý	Mňau Au	krychlová
nitrocelulosa	nitrace celulosy	trhavina

Poznámka – 620 nm je vlnová délka odpovídající oranžové barvě, což je barva dichromantu amonného.

(0,2 bodu za každý správně přiřazený pojem, 4,4 bodu celkem)

2. Zbylé pojmy jsou *Theobroma cacao*, který se váže ke sloučenině theobrominu, a E 927b, což je močovina. Spojovacími kartičkami tedy mohou být například:

čokoláda – Friedrich Wöhler

Karlíkova továrna – moč

(0,6 bodu)

S2 – Kremační úloha (druhá úvodní úloha)

Autori: Erik Kalla (e-mail: erik.kalla@atlas.cz)
 Milan Říha (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)

8 bodů

- Vypočtěte, kolik molů plynných látek (dohromady) hořením Žeryka vznikne (prozatím neuvažujte, že některé plynné látky jsou z okolí spotřebovány).

60 % H₂O = 48 kg vody = 2664,45 mol H₂O

50 % C (ze 40 % suché hmotnosti) = 16 kg C = 1332,22 mol C

20 % O (ze 40 % suché hmotnosti) = 6,4 kg O = 400 mol O = 200 mol O₂

10 % H (ze 40 % suché hmotnosti) = 3,2 kg = 3168,32 mol H = 1584,16 mol H₂

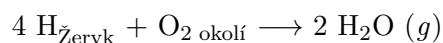
8,5 % N (ze 40 % suché hmotnosti) = 2,72 kg = 194,15 mol N = 97,07 mol N₂



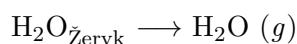
Toto reakcí se spotřebuje veškerý O₂ Žeryk, tím pádem zreaguje 200 mol C, vznikne **200 mol plynného CO₂** a zůstane 1132,22 mol C.



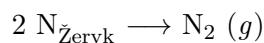
Ze zbylých 1132,22 mol C vznikne **1132,22 mol plynného CO₂**.



Z 3168,32 mol H vznikne **1584,16 mol plynné H₂O**.



Z 2664,45 mol kapalné H₂O vzniká **2664,45 mol plynné H₂O**.



Z 194,15 mol N vznikne **97,07 mol plynného N₂**.

Celkem tak vzniká **5677,9 mol** plynných látek.

(2,0 b.)

- Z celkového látkového množství uvolněných plynných látek vypočtěte objem těchto plynů (dohromady). Pro zjednodušení uvažujte směs plynů za ideální plyn a teplotu plynů $t = 20^\circ\text{C}$; tlak $p = 101\ 325 \text{ Pa}$.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{5677,9 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$V = 136,57 \text{ m}^3 \text{ plynných látek}$$

(1,0 b.)

3. Vypočtěte, v jakém čase od začátku hoření bylo dosaženo maximální rychlosti odtahu (v sekundách), tedy čas, kdy přestala kremační pec odtahovat.

$$\text{čas} = \frac{\text{rychlosť}}{\text{zrychlení}} = \frac{v}{a} = \frac{360 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}}{67 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-2}} = \mathbf{5,37 \text{ s}}$$

(1,0 b.)

4. Ze známého objemu plynů a zrychlení, s jakým plyny vznikají, vypočtěte, jak dlouho Žeryk hořel.

$$V = \frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2 \quad \rightarrow \quad t = \sqrt{\frac{2 \cdot V}{a}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 136,57 \text{ m}^3}{0,067 \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}}} = \mathbf{63,85 \text{ s}}$$

(1,0 b.)

5. Vypočítejte, jak se v místnosti změnil tlak po dohoření Žeryka. Předpokládejte, že objem Chrámu páně UKB (objem plynu) je 2000 m^3 a v místnosti byl tlak $p = 101\ 325 \text{ Pa}$ a teplota $t = 20^\circ\text{C}$. Rovněž předpokládejte, že místnost byla hermeticky uzavřena, plyn se choval ideálně a v místnosti byl před hořením pouze vzduch ($M_{\text{vzduch}} = 28,96 \text{ g/mol}$). Hořením Žeryka se místnost navíc o 1°C ohřála.

Před hořením Žeryka bylo v místnosti:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101\ 325 \text{ Pa} \cdot 2000 \text{ m}^3}{8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} = 83147,02 \text{ mol plynu}$$

Nyní se podíváme na příspěvek každé reakce:



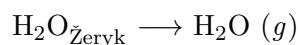
Tento reakcí se spotřebuje veškerý $\text{O}_{\text{Žeryk}}$, tím pádem zreaguje 200 mol C, vznikne **200 mol nových plynných láttek**.



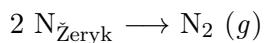
Ze zbylých 1132,22 mol C vznikne 1132,22 mol plynného CO_2 , zároveň se však 1132,22 mol O_2 pro tuto reakci spotřebuje, tudíž **nevznikají žádné nové moly plynných láttek**.



Z 3168,32 mol H vznikne 1584,16 mol plynné H_2O , ale spotřebuje se 792,08 mol kyslíku. Reakcí tedy vznikne **792,08 mol nových plynných láttek**.



Z 2664,45 mol kapalné H_2O vzniká 2664,45 mol plynné H_2O , tedy **2664,45 mol nových plynných láttek**.



Z 194,15 mol N vznikne 97,07 mol plynného N₂, tedy **97,07 mol nových plynných láttek**.

Hořením Žeryka tedy v místnosti přibylo **3753,6 mol plynných láttek**.

Nyní musíme započítat, jaké množství plynu se stihlo digestoří odtáhnout. Digestoř odtahuje konstantní rychlosť 360 dm³/s a z příkladu 3 již víme, že digestoř fungovala 5,37 s. Digestoř tedy stihla odtáhnout 1,9332 m³ plynu. To odpovídá:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot 1,9332 \text{ m}^3}{8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} = 80,37 \text{ mol}$$

Původně bylo v místnosti 83147,02 mol plynu. Hořením Žeryka 3753,6 mol plynu přibylo a odtahem digestoře 80,37 mol ubylo. Na konci je tedy v místnosti **86820,25 mol plynu**.

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{86820,25 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 294,15 \text{ K}}{2000 \text{ m}^3} = 106\,162,2 \text{ Pa}$$

Tlak v místnosti tedy vzrostl o **4837,2 Pa**.

(3,0 b.)

A1 – Environmentální chemie

Autorka: Céline Degrendele (e-mail: degrendele@recetox.muni.cz)

11 bodů

1. Řešení Výsledky jsou shrnutý v tabulce 1.

Tab. 1: Celkové sezónní koncentrace chlorpyrifosu a DDT (v plynné fázi a na částicích) a podíl látky navázané na částicovou frakci

	Chlorpyrifos		DDT	
	Celková koncentrace	Podíl v částicové frakci	Celková koncentrace	Podíl v částicové frakci
zima	0,39	0,00	0,75	0,37
jaro	12,42	0,18	1,79	0,07
léto	4,90	0,04	4,92	0,01
podzim	20,91	0,01	3,19	0,08

(1,0 b.)

2. Řešení:

- (a) DDT se silněji váže na částice, protože hodnota jeho K_{OA} je vyšší než v případě chlorpyrifosu.
- (b) Odpověď je v tabulce 2.

Tab. 2: $\log K_{OA}$ chlorpyrifosu a DDT pro jednotlivé roční období

	chlorpyrifos	DDT
zima	9,31	10,92
jaro	8,97	10,51
léto	8,49	9,91
podzim	8,88	10,40

- (c) Celkově tento model popisující rozdelení látky mezi plynnou fází a částice lépe předpovídá podíl látky zachycený na částicích pro DDT než pro chlorpyrifos. V případě DDT jsou předpovězené sezónní variace zastoupení látky na částicích podobné naměřeným hodnotám (např. vyšší hodnoty v zimě). V případě chlorpyrifosu model předpovídá, že na částicích bude zachyceno maximálně 1 % látky, přičemž ve skutečnosti byly na jaře naměřeny vyšší hodnoty.

Rozdíly mezi předpovězeným a reálně naměřeným podílem látky v částicové frakci mohou být způsobeny:

- Odlišnými vlastnostmi organické fáze v částicích a *n*-oktanolu, který byl zvolen jako její model.
- Nepřesnými přepoklady (např. celková koncentrace pevných částic ve vzduchu nebo podíl organické hmoty v aerosolu)

- Skutečností, že model nebírá v úvahu, že technika aplikace pesticidu může ovlivnit podíl látky v částicové frakci (např. pro chlorpyrifos během jara).
- Skutečností, že model bere v úvahu pouze interakci látky s organickou částí aerosolu ale ne s anorganickou frakcí.

(3,0 b.)

3. Pomocí rychlostní konstanty z tabulky 2 v zadání a koncentrace OH radikálu $1,50 \times 10^6$ molekul cm^{-3} získáme:

- Rychlostní konstantu reakce OH radikálu s pesticidem ($k = k_{OH} \times c_{OH}$) pro chlorpyrifos $1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a pro DDT $5,15 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
- Poločas přeměny (vypočítáme jej jako $\ln(2)/k$) = $5,04 \times 10^3$ s a $1,35 \times 10^5$ s pro chlorpyrifos a pro DDT.
- Skutečné poločasy přeměny (za předpokladu, že reakce s OH radikálem probíhá pouze ve dne a v noci může být zanedbána, a za předpokladu, že 24hodinový den zahrnuje dvanáct nočních hodin, vynásobíme poločasy přeměny získané v předešlém bodě koeficientem 2) = 0,12 dne a 3,11 dne pro chlorpyrifos a pro DDT.

(2,0 b.)

4. Hustoty toku pro suchou depozici (v $\text{pg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) chlorpyrifosu a DDT na částicích pro jednotlivá roční období jsou shrnuty v tabulce 3.

Tab. 3

	chlorpyrifos	DDT
zima	0,00	1,00
jaro	8,13	0,43
léto	0,72	0,14
podzim	1,04	0,90

Vynásobením hodnot hustoty toku pro suchou depozici pro každé roční období 90×24 (90 dnů převádíme na hodiny) a plochou uvažovaného pole ($1,8 \text{ ha} = 18000 \text{ m}^2$), a následnou sumací hodnot za jednotlivá roční období získáme odhad, jaká množství DDT a chlorpyrifosu v roce 2012 dopadla na půdu farmy, která dodržuje podmínky biologického zemědělství. Deponovaná množství jsou 0,38 mg pro chlorpyrifos a 0,10 mg pro DDT.

(2,0 b.)

5. Řešení:

- (a) Efektivitu vymývání pesticidů z plynné a částicové frakce pro chlorpyrifos a DDT za jednotlivá roční období najdeme v tabulce 4. Efektivita vymývání z částicové frakce je významně vyšší než z plynné fáze. Je zřejmé, že částice vzdušného aerosolu jsou zachytávány deštěm snadněji než plyny.

Tab. 4: Efektivitu vymývání pesticidů z plynné a částicové frakce pro chlorpyrifos a DDT za jednotlivá roční období

	Chlorpyrifos		DDT	
	$W(t,g)$	$W(t,p)$	$W(t,g)$	$W(t,p)$
zima	$2,82 \times 10^3$	–	$2,34 \times 10^4$	$1,57 \times 10^5$
jaro	$2,36 \times 10^3$	$2,30 \times 10^4$	$1,26 \times 10^3$	$2,67 \times 10^5$
léto	$2,77 \times 10^3$	$1,75 \times 10^5$	$1,70 \times 10^3$	$3,25 \times 10^5$
podzim	$1,84 \times 10^3$	$8,28 \times 10^4$	$1,43 \times 10^3$	$3,72 \times 10^4$

(b) Hustoty toku pro mokrou depozici DDT a chlorpyrifosu v jednotlivých ročních obdobích nalezneme v tabulce 5.

Tab 5: Hustoty toku pro mokrou depozici DDT a chlorpyrifosu (v pg m^{-2}) v jednotlivých ročních obdobích

	chlorpyrifos	DDT
zima	165	8250
jaro	7600	3410
léto	13440	5964
podzim	4960	1080

(c) Sečtením hustot toku mokré depozice za všechna roční období a započtením plochy pole, zjistíme, že v roce 2012 bylo touto cestou do půdy deponováno 0,471 mg chlorpyrifosu a 0,337 mg DDT. Výsledky ukazuje, že v případě DDT je mokré vymývání mnohem účinnějším procesem vedoucím k eliminaci DDT ze vzduchu než suchá depozice. V případě chlorpyrifosu, mokrá depozice je jen nepatrně účinnější než suchá depozice. Nicméně je vhodné si upozornit, že jsme v našich úvahách pro zjednodušení nepočítali se suchou depozicí z plynné fáze ani s mokrou depozicí látek sněhovými srážkami.

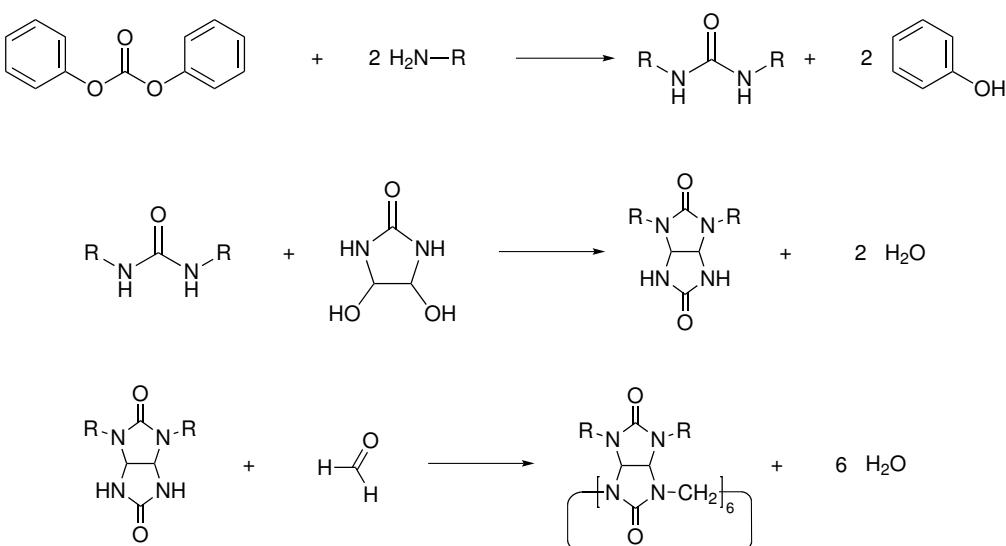
(3,0 b.)

B1 – Bambusurily – Fanda a bambusuril

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

10 bodů

1. Řešení :



(3,5 b.)

Fandova poznámka: Přestože v zadání nebylo napsáno, že se má použít primární amín, sekundární amín R_2NH není pro reakci vhodný, protože by vznikla jinak substituovaná močovina.

2. Jak je uvedeno v textu, bambusurily mohou vznikat jako šestičlenné nebo čtyřčlenné makrocykly. Pokud při makrocyklizaci použijeme nějaký anion, který se v bambusurilu v daném prostředí váže, jako templát, měl by nám v produktech převažovat $\text{R}_{12}\text{BU}[6]$ nad $\text{R}_8\text{BU}[4]$. (V praxi to ale nemusí vždy takto krásně fungovat.)

Slovo **templát**, z anglického *template*, znamená **předloha** nebo **šablona** (v češtině se jako synonymum slova *templát* používá např. v molekulární biologii u syntézy nukleových kyselin i slovo **matrice**). Pro Fandu můžeme *template* přeložit jako **die Vorlage**, **die Schablone** nebo **das Muster**.

V podstatě daná sloučenina vzniká „podle této předlohy“. V našem případě to tedy znamená, že se glykolurilové jednotky pospojují tak, že se vytvoří bambusuril „kolem aniontu“. (Zjednodušeně řečeno, čtyřčlenné bambusurily mají příliš malou kavitu na to, aby vázaly anion, proto by měly vznikat spíše 6členné). Bez použití templátu by kromě $\text{R}_8\text{BU}[4]$ mohly případně vznikat ještě acyklické oligomery. (1,0 b.)

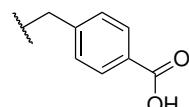
Fandova poznámka: I když by se na první pohled mohlo zdát, že velikost templátu můžeme snadno určovat velikost vznikajícího makrocyklu (počet glykolurilových jednotek), v případě bambusurilů se ukazuje, že se tvorí pouze 4členné a 6členné (experimentální pozorování). Byly sice provedeny pokusy o přípravu větších makrocyklů, ale zatím neúspěšně.

3. Ze čtyř uvedených aniontů (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) tvoří nejstabilnější komplex s daným bambus[6]urilem **jodidový anion**, I^- .

V grafu hledáme anion, jehož komplexace s R₁₂BU[6] je energeticky nejvýhodnější, tj. uvolní se nejvíce energie. Hledáme tedy **nejzápornější** hodnotu změny Gibbsovy volné energie. (1,0 b.)

4. Ve vodě je rozpustný dodekakis(4-karboxybenzyl)bambus[6]uril, (BnCOOH)₁₂BU[6], což je bambusuril, jehož komplexy s halogenidy ve vodě jsme zkoumali v grafu z předchozího úkolu.

V polárním rozpouštědle – ve vodě – bude nejlépe rozpustný zbytek obsahující **polární** karboxylovou skupinu:



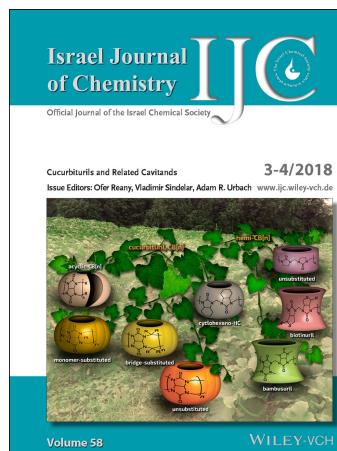
Jako vysvětlení se nabízí možnost tvorby **vodíkových můstků** mezi karboxylovou skupinou a molekulami vody. (1,0 b.)

5. Ve vodě rozpustné receptory iontů mají potenciální využití i v prostředích, kde nemůžeme pracovat s organickými rozpouštědly. To může být užitečné zejména v **medicíně/farmacii, biologii, biochemii, chemii životního prostředí...** (0,5 b.)
6. Správně přiřazené pojmy:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1 – cucurbiturily | 2 – hemicucurbiturily |
| A – acyklické glykolurilové oligomery | E – nesubstituovaný hemicucurbituril |
| B – cucurbiturily se substituovaným monomerem | F – cyklohexan-hemicucurbituril |
| C – cucurbiturily se substitucí na můstku | G – biotinuril |
| D – nesubstituovaný cucurbituril | H – bambusuril |

(3,0 b.)

Obrázek pochází z titulní stránky speciálního vydání *Israel Journal of Chemistry* zaměřeného na cucurbiturily a příbuzné sloučeniny, <https://doi.org/10.1002/ijch.201700111>.



Fandův postup řešení (jeden z možných postupů):

1. Bambusuril je popsán v zadání, bambusuril = H.
2. Jediná struktura, která obsahuje cyklohexan je F (cyklohexan-hemicucurbituril = F).
3. Z toho vyplývá, že 2 = hemicucurbiturily, a tedy 1 = cucurbiturily.
4. Jediný neuzavřený cyklus musí obsahovat slovo acyklický (acyklické glykolurilové oligomery = A).
5. U cucurbiturilů jeden obsahuje -R na můstku, druhý na monomeru (glykolurilu), cucurbiturily se substituovaným monomerem = B, cucurbiturily se substitucí na můstku = C.
6. Zbylý cucurbituril, který neobsahuje žádné -R (žádný substituent), nesubstituovaný cucurbituril = D.
7. Stejně tak struktura E připomíná „cyklohexan-hemicucurbituril bez cyklohexanu“, nesubstituovaný hemicucurbituril = E.
8. Biotinuril = G vyšlo vylučovací metodou, ale když si Fanda vyhledal, jak vypadá biotin, všechno mu do sebe zapadalo.

C1 – Chemické technologie

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

12 bodů

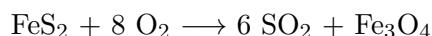
1. V úvodu úlohy je popsáno, že se s kyselinou sírovou setkal každý, kdo řídil automobil. Kde se v automobilu nachází kyselina sírová, v jaké je koncentraci, a jakou plní funkci?

Kyselina sírová se u automobilu nachází v jeho autobaterii. Nachází se tam v koncentraci 33–40 % a plní funkci elektrolytu (**1,5 b.**).

2. Jak se nazývá nejvýznamnější proces získávání elementární síry (těžbou)? Popište, jak tento proces funguje.

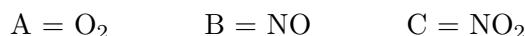
Nejvýznamnější proces těžby elementární síry se nazývá Fraschův proces (též Fraschova metoda). Je založen na vhánění vody o vysokém tlaku a teplotě (cca 3 MPa a 165 °C) do podzemního ložiska síry. Síra taje (její teplota tání je 115 °C), ale kvůli vysoké hustotě je obtížné ji vytlačit na povrch. Proto se do roztavené síry vhání horký vzduch, který síru zpění, a ta poté se snáze dostane ven (**1,5 b.**).

3. Popište chemickou rovnici pražení pyritu, při kterém vzniká oxid siřičitý a magnetit. V jakém technologickém přístroji byste vzniklý oxid siřičitý zbavili prachu (suchou cestou)?



Vzniklý oxid siřičitý se na suché cestě dá zbavit prachu například pomocí elektrostatických odlučovačů či tzv. cyklónů. Použít lze i vhodné filtry (např. rukávový filtr). (**1,0 b.**)

4. Doplňte sloučeniny A, B a C do následujícího katalytického schéma, které popisuje *komorový proces* výroby oxidu sírového.



(**1,5 b.**)

5. Jedná se u *komorového procesu* o homogenní, či heterogenní katalýzu? Svoje tvrzení zdůvodněte.

Jedná se o homogenní katalýzu, neboť jak oxidovaná složka, tak katalyzátor jsou téhož skupenství, a to plynného (**1,5 b.**).

6. Na základě uvedené reakční entalpie rozhodněte, zdali je reakce endotermní, či exotermní. Poté na základě Le Chatelierova principu rozhodněte, zdali je pro dosažení co nejvyšší konverze (tzn. posunu rovnováhy doprava) výhodné reakci chladit, či zahřívat.

Vzhledem k tomu, že reakční entalpie nabývá záporných hodnot, je reakce exotermní, což znamená, že reakce produkuje teplo. Pokud se budeme na teplo dívat jako na jeden z produktů, je vhodné (dle Le Chatelierova principu) reakci chladit, jelikož tím budeme odebírat „produkt“ (teplo) a tím posouvat rovnováhu směrem doprava (k žádanému produktu). (**2,0 b.**)

7. Porovnejte zjištění z úkolu 6 (zdali je reakci výhodné chladit/zahřívat) s technologickou skutečností (zda je opravdu chlazena/zahřívána). Pokud teoretické tvrzení úkolu 6 nesouhlasí se skutečností, zdůvodněte, proč tomu tak je.

Ve skutečnosti se tato reakce provádí při zvýšené teplotě (cca 400 °C), teoretické zjištění tedy nesouhlasí s technologickou skutečností. Při 400 °C je stupeň konverze 99,25 %, což je přijatelný výtěžek. Snížením teploty sice můžeme dosáhnout ještě vyšší konverze, problémem však je, že reakce začíná být extrémně pomalá (i při 400 °C je stále velmi pomalá a je zapotřebí využívat katalyzátorů – např. V₂O₅). Vyšší teplota se tedy volí z toho důvodu, že reakce je rychlejší a teplota okolo 400 °C je zároveň teplotou, kdy V₂O₅ pracuje nejfektivněji. Výrazně vyšší rychlosť reakce je tedy technologicky výhodnější na úkor pár desetin procent stupně konverze, a proto se tento postup prakticky využívá (**2,0 b.**).

8. Z jakého důvodu se raději zavádí SO₃ do kyseliny sírové namísto vody? (Tzn. jaký jev komplikuje tvorbu H₂SO₄ absorpcí SO₃ do vody?)

Absorpce SO₃ do vody probíhá velmi obtížně a vzniká při ní mj. nezachytitelná mlha (aerosol) kyseliny sírové. Tento jev nastává i u pohlcování do zředěné H₂SO₄. Z toho důvodu se SO₃ absorbuje do konc. H₂SO₄ a následně se ředí na požadovanou koncentraci (**1,0 b.**).