



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 2. série

9. ročník (2018/2019)

S3 – Znovuzrození hrdiny (třetí úvodní úloha)

*Autoři: Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)
Jiří Doseděl (e-mail: 240947@mail.muni.cz)*

7 bodů

1. Řešení :

- (a) Klonování je vytváření jedince, který je geneticky identický se svojí předlohou. V molekularní biologii se jako klonování označuje proces amplifikace úseku DNA. **(0,2 b.)**
- (b) V přírodě se klonováním rozmnožuje brusnice chocholičnatá a líska obecná. Pouze v laboratoři je možné klonovat kočku divokou, varana komodského a potkana východního.
U varana je zajímavé, že se rozmnožuje parthenogenezí, ale ze samice vznikají pouze samci, jejichž genom se od matčina genomu liší v pohlavním chromozomu, a proto se nemůže jednat o klony.
(0,8 b.; penalizace $-0,1$ b za špatně přiřazený organismus, za špatné přiřazení varana $-0,4$ b)
- (c) Dolly byla první savec, který byl naklonován z dospělé, diferenciované somatické buňky. **(0,5 b.)**

2. Řešení :

- (a) Protože iPSC nejsou, na rozdíl od ESC, vytvořeny z totipotentní buňky, která by byla schopna vytvořit embryo. **(0,5 b.)**
- (b) Pluripotentní buňka je buňka, která je schopná diferenciovat do buněk ektodermu, mezodermu a endodermu. Naopak není schopna diferenciovat do buněk zárodečných obalů. **(0,5 b.)**

3. Řešení :

- (a) V této úloze nám redakční šotek ukradl 5' a 3' konce DNA sekvence v zadání a nebylo jasné, jak se má sekvence přepisovat, proto byly uznávány následující sekvence:

CUU – AUA – AAA – GAG – GCG – UAU – GUU – CCC
GAA – UAU – UUU – CUC – CGC – AUA – CAA – GGG

Pokud si řešitel podle konvence správně doplnil 5' konec na levou stranu a 3' konec na pravou, byla řešením sekvence:

5' – GGG – AAC – AUA – CGC – CUC – UUU – UAU – AAG – 3'

- (1,0 b.,** při 1 špatném nukleotidu v sekvenci 0,6 b., při 2 špatných nukleotidech 0 b.)
- (b) Řešení bylo individuální podle sekvence odevzdané řešitelem. I při špatné RNA sekvenci bylo tedy možné získat z této úlohy plný počet bodů.
(0,5 b., při 1 špatné aminokyselině v sekvenci 0,3 b., při 2 špatných aminokyselinách 0 b.)

4. Řešení :

- (a) Pokud je denukleovaný oocyt (bezejaderné vajíčko) smíchaný s dárcovskou buňkou (v našem případě odontoblastem) dojde ke splynutí cytoplasmatických membrán obou buněk a vzniku diploidní buňky. Proteiny z cytoplasmy původního oocyту upraví metylační pattern DNA v jádře a tím jádro přeprogramují do stádia oplozeného vajíčka. Následně je elektrickým pulzem indukováno mitotické dělení a vzniká embryo, které může být vloženo do dělohy náhradní matky.

(2,0 b.)

- (b) Konce DNA – telomery – se při každém mitotickém dělení buňky zkracují, protože replikační mašinerie není schopna dosyntetizovat posledních několik desítek nukleotidů chromozomu. Buňka má tedy před sebou pouze omezený počet buněčných cyklů. Sir Willmut mluvil o tzv. genetickém věku, který charakterizuje stav telomer a je shodný s věkem, kdy si Žeryk zub vylomil. Maximální věk, kterého se klon může dožít, je snížen právě o genetický věk.

(1,0 b.)

S4 – Hrátky s atomy (čtvrtá úvodní úloha)

 Autor: Leoš Šáblík (e-mail: sablikleos@gmail.com)

5 bodů

1. Řešení:

- (a) Odpovídající chemický prvek, jehož nejběžnější izotop má v základním stavu stejný počet protonů, elektronů i neutronů a má v p orbitalech maximálně tři elektrony, je z nabídky pouze uhlík. Musí se tedy jednat o sloučeninu s uhlíkem, která je při 20 °C v plynném skupenství.

 Možné sloučeniny: CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , COCl_2 , ...

- (b) Chemický prvek, který se vyskytuje i ve sloučeninách způsobující kyselou dešť, je síra, případně uhlík a chlor. Sloučenina nesmí být kyselina a musí obsahovat nějaký kov alkalické zeminy od 5. periody dále, tedy Ba nebo Sr.

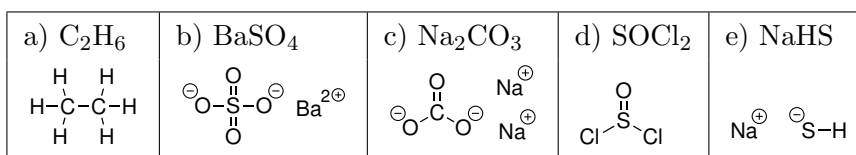
 Možné sloučeniny: BaSO_4 , BaS_2O_3 , BaS , SrCl_2 , ...

- (c) Sloučenina nesmí obsahovat hydroxylovou skupinu, nemůže to být hydroxid. Musí obsahovat nějaký alkalický kov. Vyhovující sloučeniny jsou soli slabých kyselin, alkalické hydridy, ...

 Možné sloučeniny: NaH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$, Na_2CO_3 , Li_2O , ...

(3,0 b.)

2. Ve druhém příkladu mohly být vytvořeny jakékoliv dvě sloučeniny, které splňovaly zadání.

(2,0 b.)
Příklad řešení:


A2 – Environmentální chemie

Autorka: Klára Kročová (e-mail: krocova@recetox.muni.cz)

13 bodů

1. Výpočet:

(a) Hustota půdy: $15 \text{ kg} / 10 \text{ l} = 1,5 \text{ kg/dm}^3 = 1500 \text{ kg/m}^3$. (0,8 b.)

(b) Hmotnost půdy: $3 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 0,25 \text{ m} \times 1500 \text{ kg/m}^3 = 3\,375 \text{ kg}$ (tolik půdy bylo ošetřeno 2400 g herbicidu). (0,6 b.)

(c) Hmotnost herbicidu na záhonku: $5 \text{ l} \times 480 \text{ g/l} = 2400 \text{ g}$.
Koncentrace herbicidu v půdě = hmotnost herbicidu / hmotnost půdy = $2400 \text{ g} / 3375 \text{ kg} = \mathbf{0,7111 \text{ g herbicidu/kg půdy}}$. (0,6 b.)

2. Příklady procesů snižujících koncentrací pesticidů v půdě: biodegradace (rozklad látek živými organismy), vyplavování, vytékávání, abiotické rozklady (fotolýza, hydrolýza).

Příklady abiotických podmínek ovlivňujících rychlost degradace látek: teplota, pH, složení půdy, půdní mikroorganismy (početnost, druhová variabilita), množství slunečního záření na povrch půdy, vlhkost. . .

(1,0 b.)

3. Výpočet:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$24 \text{ dnů} \cdot k = \ln 2$$

$$k = \frac{\ln 2}{24 \text{ dnů}} = \frac{0,693}{24 \text{ dnů}} = 0,028875 \text{ den}^{-1}$$

$$c(t) = 100(\text{libovolně zvolená koncentrace}) \times \exp(-0,028875 \text{ den}^{-1} \times 21 \text{ dnů})$$

$$c(t) = 100 \times \exp(-0,606375)$$

$$c(t) = 54,53$$

$$100 - 54,53 = \mathbf{45,47 \%}$$

nebo

$$c(t) = 711(\text{mg/kg; hodnota vypočítaná v úkolu 1}) \times \exp(-0,606375)$$

$$c(t) = 387,7254 \text{ mg/kg}$$

$$711 \text{ mg/kg} - 387,7254 \text{ mg/kg} = 323,2746 \text{ mg/kg}$$

$$\frac{323,2746 \text{ mg/kg}}{711 \text{ mg/kg}} = 45,47 \%$$

(2,0 b.)

4. Výpočet:

$$\text{BCF} = \frac{c_{\text{salát}}}{c_{\text{půda}}} = 0,5$$

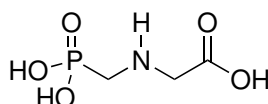
$$c_{\text{salát}} = \text{BCF} \times c_{\text{půda}} = 0,5 \times 0,8 \text{ mg/kg} = 0,4 \text{ mg/kg čerstvé váhy salátu}$$

$$0,4 \text{ mg/kg} \cdot 10 = 4 \text{ mg/kg suché váhy salátu}$$

povoleno 0,01 mg/kg suché váhy, tzn. **salát bude překračovat povolenou hodnotu.**

(2,0 b.)

5. Jedná se o glyfosat.



Objeven chemikem Johnem E. Franzem z americké biotechnologické firmy Monsanto v roce 1970. V srpnu 2018 rozhodl soud v San Franciscu, že společnost Monsanto je povinna vyplatit Dewaneu Johnsonovi 285 milionů dolarů (v přepočtu 6,5 miliardy korun) jako odškodnění za to, že mu kontakt s herbicidním přípravkem Roundup způsobil rakovinu. První komerčně registrovanou geneticky modifikovanou plodinou se v roce 2002 stala tzv. Roundup Ready sója – sója tolerantní k účinkům přípravku Roundup.

(1,0 b.)

6. Výpočty:

$$\log \text{DEV}(\text{kJ/d}) = 0,8136 + 0,7149 \times \log m = 0,8136 + 0,7149 \times \log 45000$$

$$\log \text{DEV}(\text{kJ/d}) = 0,8136 + (0,7149 \times 4,653) = 4,14$$

$$\text{DEV} = 10^{4,14} = 13\,803 \text{ kJ/d}$$

Množství salátu, které Maruš sní za den:

$$\frac{13\,803 \text{ kJ/d}}{0,68 \text{ kJ/g}} = 20\,301 \text{ g salátu}$$

Množství, které přijme ze salátu za den:

$$20\,301 \text{ g} \times 0,0004 \text{ mg/g} = 8\,120 \text{ mg}$$

Přepočítání na kg tělesné hmotnosti Maruš:

$$\frac{8\,120 \text{ mg}}{45 \text{ kg}} = 0,180 \text{ mg/kg}$$

NOAEL (no observed adverse effect level – koncentrace, která nezpůsobuje žádný zaznamatelný škodlivý efekt) je 0,05; **přijatá dávka herbicidu tedy může být pro Maruš potenciálně nebezpečná.**

(3,0 b.)

7. Řešení:

NOEC – no observed effect concentration (koncentrace látky, při jejímž působení není pozorován žádný negativní efekt)

EC10 – koncentrace, která způsobí 10% toxický efekt (například úhyn 10 % testovaných jedinců)

EC50 – koncentrace, která způsobí 50% toxický efekt (například úhyn 50 % testovaných jedinců)

NOEC (pendimetalin) = 0,1 $\mu\text{g/l}$

EC10 (chlorpyrifos), $M = 350,59 \text{ g/mol} = 0,01 \mu\text{g/l}$

EC50 (atrazin) = 0,01 $\mu\text{g/l}$

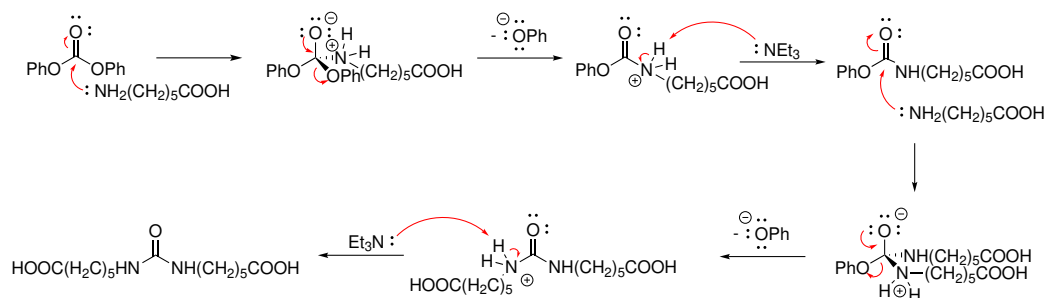
pendimetalin < chlorpyrifos < atrazin

B2 – Bambusurily – Fanda a nukleofilní acylová substituce

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

13,5 bodu

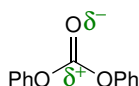
1. Řešení:



⊙

(3,75 b.)

 2. **Nukleofil:** 6-aminokapronová kyselina (atom dusíku v aminoskupině)

Elektrofil: difenyl-karbonát (uhlík karbonylu)

Odstupující skupina: PhO⁻ (fenolátový anion)

 Triethylamin (TEA) = **báze** („odtrhne H⁺“)

(1,5 b.)

3. Pro řešení úkolu 3 máme dvě možnosti – přes přímou úměrnost (trojčlenku) nebo přes vztahy mezi veličinami.

(a) Trojčlenka – rychlejší způsob (močovina = 1,3-bis(5-karboxypentyl)močovina, glykoluril = 2,4-bis(5-karboxypentyl)glykoluril, kyselina = 6-aminohexanová kyselina)

močovina		glykoluril
5,00 g	5,14 g
x	11,02 g

$$x = \frac{5,00 \text{ g} \cdot 10,72 \text{ g}}{5,14 \text{ g}} = 10,72 \text{ g}$$

kyselina		močovina
1,26 g	1,35 g
x	10,72 g

$$x = \frac{1,26 \text{ g} \cdot 10,72 \text{ g}}{1,35 \text{ g}} = 10,01 \text{ g}$$

	močovina			difenyl-karbonát
	1,35 g		1,00 g
	10,72 g		x

$$x = \frac{1,00 \text{ g} \cdot 10,72 \text{ g}}{1,35 \text{ g}} = 7,94 \text{ g}$$

Fanda pro reakci použil 10,01 g 6-aminohexanové kyseliny a 7,94 g difenyl-karbonátu.

(b) Přes vztahy:

Molární hmotnosti:

Sloučenina	$M/(\text{g mol}^{-1})$
6-aminohexanová kyselina (kys)	131,18
difenyl-karbonát (karb)	214,22
1,3-bis(5-karboxypentyl)močovina (m)	288,34
4,5-dihydroxyimidazolidin-2-on (DHI)	118,09
2,4-bis(5-karboxypentyl)glykoluril (GU)	370,40

Popsaná reakce z postupu (1):

Látková množství reagentů (příprava glykolurilu):

$$n_{m1} = \frac{m_{m1}}{M_m} = \frac{5,00 \text{ g}}{288,34 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0173 \text{ mol}$$

$$n_{DHI1} = \frac{m_{DHI1}}{M_{DHI}} = \frac{2,56 \text{ g}}{118,09 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0217 \text{ mol}$$

počet ekvivalentů DHI:

$$\frac{0,0217 \text{ mol}}{0,0173 \text{ mol}} \doteq 1,25$$

látková množství reagentů (příprava močoviny):

$$n_{kys1} = \frac{m_{kys1}}{M_{kys}} = \frac{1,26 \text{ g}}{131,18 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00961 \text{ mol}$$

$$n_{karb1} = \frac{m_{karb1}}{M_{karb}} = \frac{1,00 \text{ g}}{214,22 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00467 \text{ mol}$$

počet ekvivalentů kyseliny:

$$\frac{0,00961 \text{ mol}}{0,00467 \text{ mol}} \doteq 2,06$$

Fandova reakce:

teoretický výtěžek glykolurilu:

$$m_{GU} = \frac{11,02 \text{ g}}{0,80} = 13,78 \text{ g}$$

látkové množství močoviny:

- limitním reagentem v reakci přípravy GU je močovina, látkové množství GU je tedy rovno látkovému množství močoviny (DHI je v nadbytku)

$$n_m = n_{GU} = \frac{m_{GU}}{M_{GU}} = \frac{13,78 \text{ g}}{370,40 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0372 \text{ mol}$$

látková množství reagentů:

- v této reakci je limitní reagent difenyl-karbonát, látkové množství difenyl-karbonátu je rovno látkovému množství GU, kyseliny je 2,06 ekvivalentu (tedy více než 2, jak vychází ze stechiometrie rovnice)

$$n_{karb} = n_m = n_{GU} = 0,0372 \text{ mol}$$

$$n_{kys} = 2,06 \cdot n_{karb} = 2,06 \cdot 0,0372 \text{ mol} = 0,0766 \text{ mol}$$

hmotnosti reagentů:

$$m_{karb} = n_{karb} \cdot M_{karb} = 0,0372 \text{ mol} \cdot 214,22 \text{ g mol}^{-1} = 7,97 \text{ g}$$

$$m_{kys} = n_{kys} \cdot M_{kys} = 0,0766 \text{ mol} \cdot 131,18 \text{ g mol}^{-1} = 10,05 \text{ g}$$

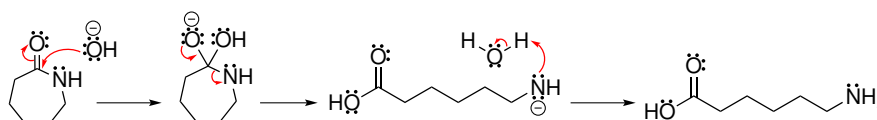
Fanda pro reakci použil 10,05 g 6-aminohexanové kyseliny a 7,97 g difenyl-karbonátu. (Výsledky se liší z důvodu zaokrouhlování mezivýsledků, navíc vycházíme z hmotnosti na dvě desetinná místa. Zadání bylo počítáno z 10,00 g.)

(2,0 b.)

4. **Substitute** (nezanikají, ani nevznikají dvojně vazby).

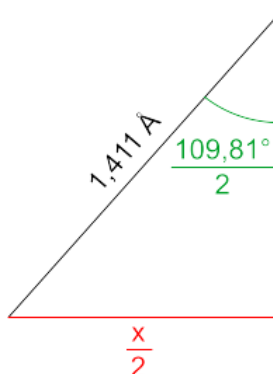
(0,50 b.)

5. Řešení:



(1,25 b.)

6. (a) Vzdálenost mezi dvěma uhlíky (x), délka jednotky CH_2O (pomocí funkce sinus, případně kosinové věty, jak počítali někteří řešitelé):



$$\sin \frac{109,81^\circ}{2} = \frac{\frac{x}{2}}{1,411 \text{ \AA}}$$

$$\frac{x}{2} = 1,411 \text{ \AA} \cdot \sin \frac{109,81^\circ}{2}$$

$$x = 2,309 \text{ \AA}$$

(b) Počet jednotek CH₂O:

- Z postupu spočítáme kolik ekvivalentů formaldehydu (f) potřebujeme:

$$n_{GU} = \frac{m_{GU}}{M_{GU}} = \frac{6,00 \text{ g}}{370,40 \text{ g mol}^{-1}} = 16,199 \text{ mmol}$$

$$n_f = \frac{m_f}{M_f} = \frac{0,61 \text{ g}}{30,03 \text{ g mol}^{-1}} = 20,313 \text{ mmol}$$

$$\frac{20,313 \text{ mmol}}{16,199 \text{ mmol}} = 1,25 \text{ ekv.}$$

- Vypočítáme látkové množství jednotek CH₂O, které Fanda použije pro syntézu (F):

$$n_{GU,F} = \frac{m_{GU,F}}{M_{GU}} = \frac{11,02 \text{ g}}{370,40 \text{ g mol}^{-1}} = 29,752 \text{ mmol}$$

$$n_{f,F} = 1,25 \cdot n_{GU,F} = 1,25 \cdot 29,752 \text{ mmol} = 37,190 \text{ mmol}$$

- Pomocí Avogadrovy konstanty určíme z látkového množství počet jednotek CH₂O:

$$N_f = n_{f,F} \cdot N_A = 37,190 \text{ mol} \times 10^{-3} \cdot 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,240 \times 10^{22}$$

(c) Cena formaldehydu:

- Délku řetězce (počet jednotek krát délka jedné jednotky) v metrech vynásobíme cenou za jeden metr:

$$2,309 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot 2,240 \times 10^{22} \cdot 1,5 \times 10^{-14} \text{ € m}^{-1} = 0,0775 \text{ €} \doteq 8 \text{ cent}$$

Fanda zaplatí za paraformaldehyd pro svou reakci 8 centů. (2,0 b.)

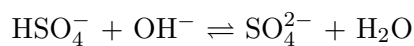
7. **Nukleofil:** glykoluril (volný elektronový pár dusíku).

Reakce probíhá v **kyselém prostředí** (nejprve se naprotonuje kyslík karbonylu), amin s karbonátem reagují v bazickém prostředí (TEA).



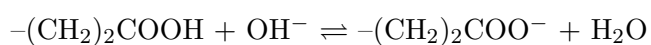
(1,0 b.)

8. Už v textu zadání bylo zmíněno, že se ve vodě z hydrogensíranového aniontu odštěpuje proton, o to více se musí odštěpit v přítomnosti hydroxidu, který funguje jako báze a proton tedy může přijmout.

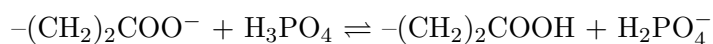


(0,5 b.)

9. Jenomže v bazickém prostředí se deprotonují i karboxylové skupiny našeho bambusurilu (vzniká sůl).



Proto je třeba přidat kyselinu, která skupiny opět naprotonuje, abychom dostali požadovaný produkt.



(1,0 b.)

C2 – Chemické technologie

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

14 bodů

1. Z údajů ve výše uvedené tabulce vypočítejte standardní reakční entalpii (ΔH_r°) a standardní reakční entropii (ΔS_r°) pro methanol. Následně vypočtete standardní reakční Gibbovu energii (ΔG_r°) při teplotě 260 °C.

Aplikací Hessova zákona (n = stechiometrický koeficient):

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{slučovací}}^\circ (\text{prod.}) - \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{slučovací}}^\circ (\text{reakt.})$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_i \cdot \Delta S_{\text{slučovací}}^\circ (\text{prod.}) - \sum n_i \cdot \Delta S_{\text{slučovací}}^\circ (\text{reakt.})$$

Na konkrétní případ:

$$\Delta H_r^\circ = n \cdot \Delta H_{\text{slučovací}}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - [n \cdot \Delta H_{\text{slučovací}}^\circ (\text{CO}) + n \cdot \Delta H_{\text{slučovací}}^\circ (\text{H}_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = n \cdot \Delta S_{\text{slučovací}}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - [n \cdot \Delta S_{\text{slučovací}}^\circ (\text{CO}) + n \cdot \Delta S_{\text{slučovací}}^\circ (\text{H}_2)]$$

$$\Delta H_r^\circ = 1 \cdot (-201 \text{ kJ mol}^{-1}) - [1 \cdot (-111 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \cdot (0 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$\Delta H_r^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_r^\circ = 1 \cdot (234 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - [1 \cdot (201 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + 2 \cdot (134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})]$$

$$\Delta S_r^\circ = -235 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -90\,000 \text{ J mol}^{-1} - ((273,15 + 260) \text{ K}) \cdot (-235 \text{ J mol}^{-1}) = 35290,25 \text{ J mol}^{-1}$$

(1,5 b.)

2. Určete rovnovážnou konstantu reakce (K_p) při teplotě 260 °C. Následně zkombinujte vztah, který jste využili při výpočtu ΔG_r° (vztah mezi ΔG_r° a ΔH_r° a také ΔS_r°) a vztah, který jste použili při výpočtu K_p (vztah mezi ΔG_r° a K_p) a upravte jej na takový tvar, kde $\ln K_p$ závisí na $1/T$.

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-35290,25 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 533,15 \text{ K}}\right) = \mathbf{0,0003486}$$

Kombinací vztahů:

$$\Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -RT \ln K_p$$

a úpravou získáme požadovaný vztah:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_r^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R} \quad \mathbf{(1,0 \text{ b.})}$$

3. Určete, při jakém tlaku (v MPa) byla prováděna katalytická hydrogenace, jestliže při teplotě 260 °C byl stupeň konverze $\alpha = 0,35$. Pro reakci byl použit 15% stechiometrický nadbytek vodíku oproti oxidu uhelnatému. Vyplnění tabulky je součástí řešení.

Látkové množství	CO	H ₂	CH ₃ OH
Výchozí	1	2 · 1,15	0
Rovnovážné (obecně):	1 - α	2 · (1,15 - α)	α

Molární zlomek (obecně):	$x_{\text{CO}} = \frac{1-\alpha}{3,3-2\alpha}$	$x_{\text{H}_2} = \frac{2,3-2\alpha}{3,3-2\alpha}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\alpha}{3,3-2\alpha}$
Molární zlomek (vypočtený):	$x_{\text{CO}} = 0,25000$	$x_{\text{H}_2} = 0,61538$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,13462$

Úpravou zadaného vztahu na:

$$p_{\text{reakční}} = \sqrt{\frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(x_{\text{H}_2})^2 \cdot x_{\text{CO}}} \cdot \frac{1}{K_p}}$$

A dosazením:

$$p_{\text{reakční}} = \sqrt{\frac{0,13462}{(0,61538)^2 \cdot 0,25} \cdot \frac{1}{0,0003486}} = \mathbf{63,8672}$$

$$p_{\text{reakční, Pa}} = p_{\text{reakční}} \cdot p_0$$

$$p_{\text{reakční, Pa}} = 63,8872 \cdot 101\,325 \text{ Pa} = \mathbf{6,47 \text{ MPa}}$$

Pokud jste použili $K_p = 3,2 \times 10^{-4}$, pak $p = \mathbf{6,75 \text{ MPa}}$.

(3,0 b.)

4. Jaký stechiometrický nadbytek vodíku se využíval při původní syntéze methanolu, tedy při teplotě 325 °C a tlaku 30 MPa, jestliže za těchto podmínek je $\alpha = 0,60$?

$$\Delta G_r^\circ = -90\,000 \text{ J mol}^{-1} - (273,15 \text{ K} + 325 \text{ K}) \cdot -235 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 50\,625,25 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{50\,625,25 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 \text{ K} + 325 \text{ K})}\right) = 3,838 \times 10^{-5}$$

$$p_r = \frac{p_{\text{reakční}}}{p^\circ} = \frac{30\,000\,000 \text{ Pa}}{101\,325 \text{ Pa}} = 296,077$$

S řešením může pomoci již známá tabulka:

Látkové množství	CO	H ₂	CH ₃ OH
Výchozí	1	2 · (1 + x)	0
Rovnovážné (obecně):	1 - α	2 · (1 + x - α)	α

Molární zlomek (obecně):	$x_{\text{CO}} = \frac{1-\alpha}{3+2x-2\alpha}$	$x_{\text{H}_2} = \frac{2+2x-2\alpha}{3+2x-2\alpha}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\alpha}{3+2x-2\alpha}$
Molární zlomek (vypočtený):	$x_{\text{CO}} = \frac{0,4}{1,8+2x}$	$x_{\text{H}_2} = \frac{0,8+2x}{0,8+2x}$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,6}{1,8+2x}$

Následně dosadíme neznámé do zadaného vztahu:

$$K_p = \frac{\frac{0,6}{1,8+2x}}{\left(\frac{0,8+2x}{1,8+2x}\right)^2 \cdot \frac{0,4}{1,8+2x}} \cdot \frac{1}{(p_{\text{reakční}})^2}$$

A vyjádřením x získáváme kvadratickou rovnici:

$$x^2 \cdot (K_p p_r^2 \cdot 1,6 - 2,4) + x \cdot (K_p p_r^2 \cdot 1,28 - 4,32) + (K_p p_r^2 \cdot 0,256 - 1,944) = 0$$

Po dosazení za K_p a p_r^2 :

$$2,98312 x^2 - 0,01350 x - 1,0827 = 0$$

A následným vyřešením získáváme 2 kořeny, z nichž záporný kořen nemá fyzikální význam:

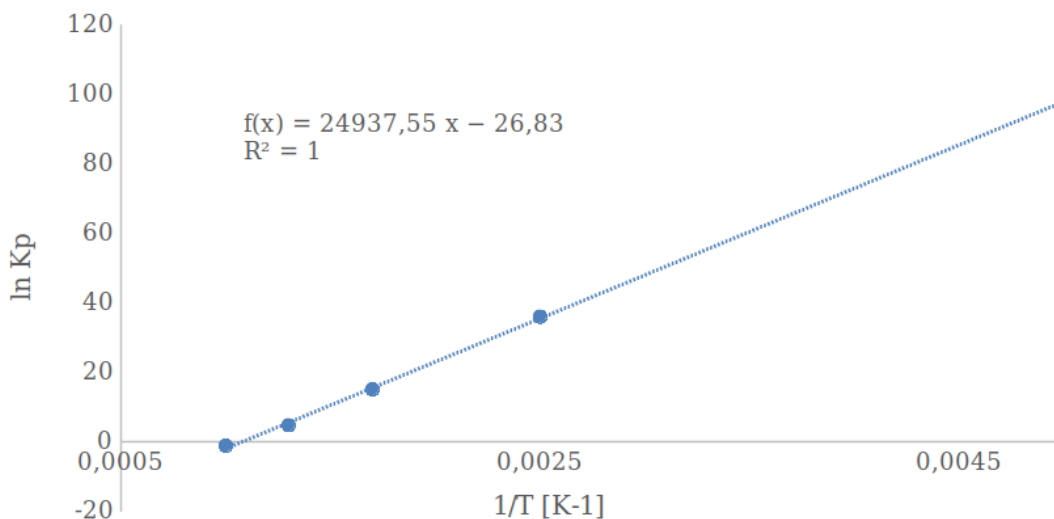
$$x_1 = 0,605$$

Stechiometrický nadbytek tedy činí ≈ 60 % vodíku.

V případě použití $K_p = 3,6 \times 10^{-5}$ je $x_1 = \mathbf{0,7099}$ (71 %) a $x_2 = -0,604$.

(4,0 b.)

5. Nyní využijte vztah z úkolu 2, v němž je $\ln K_p$ funkcí $1/T$ a ze zadaných dat sestrojte graf závislosti $\ln K_p$ na $1/T$. Pomocí lineární regrese z grafu určete hodnoty ΔH_r° a ΔS_r° pro methanizaci.



Porovnáním vztahu z úkolu 2 a hodnotami získanými lineární regresí:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_r^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R}$$

$$\ln K_p = 24938 \cdot \frac{1}{T} - 26,834$$

Prostým vynásobením R získáváme požadované hodnoty:

$$\frac{-\Delta H_r^\circ}{R} = 24938 \text{ K}$$

$$\Delta H_r^\circ = -24938 \text{ K} \cdot R = -24938 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -207\,334,5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta S_r^\circ}{R} = -26,834$$

$$\Delta S_r^\circ = -26,834 \cdot R = -26,834 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -223,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(2,5 b.)

6. Ze získaných hodnot z úkolu 5 vypočítejte K_p pro methanizaci při stejných podmínkách jako pro katalytickou hydrogenaci ($T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ – viz úkol 2).

$$\Delta G_r^\circ = -207\,334,5 \text{ J mol}^{-1} - (273,15 \text{ K} + 260 \text{ K}) \cdot -223,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = -88\,388,74 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{88\,388,74 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 260) \text{ K}}\right) = 4,57 \times 10^8$$

(0,5 b.)

7. Porovnáním K_p pro methanizaci (úkol 6) a K_p pro katalytickou hydrogenaci (úkol 2) zjistíte, že K_p pro methanizaci je vyšší než pro katalytickou hydrogenaci. Čím je tedy způsobeno, že při těchto podmínkách methanizace není upřednostněna před katalytickou hydrogenací?

Je třeba si uvědomit, že rovnovážná koncentrace neříká nic o její rychlosti. S využitím selektivního katalyzátoru pro katalytickou dehydrogenaci a nižší reakční teplotou je katalytická hydrogenace mnohonásobně rychlejší a methanizace je tak vůči ní zanedbatelná.

(1,0 b.)

8. Obzvláště methylestery nenasycených mastných kyselin střídavě nabývají a klesají na popularitě. Kde se tyto methylestery využívají (resp. kde se s nimi můžeme setkat)?

Jako ekologické palivo pro vznětové motory na bázi methylesterů nenasycených mastných kyselin se označuje **bionafta**.

(0,5 b.)