

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 3. série

9. ročník (2018/2019)

S5 – Ekonomika syntézy (pátá úvodní úloha)

Autor: Matuš Chvojka (e-mail: 451024@mail.muni.cz)

5 bodů

1. Pomůžete Jirkovi a spočítáte, kolik eur bude stát 1 mol nikotinu připravený navrhovanou syntetickou cestou?

Nejpřehlednější a nejlepší strategie řešení bylo určení, kolik molů výchozích látek potřebujeme, a následné zapisování všech potřebných látek do tabulky (nebo více tabulek, pokud jste postupovali po jednotlivých syntetických krocích).

Začneme výpočtem potřebného množství γ -butyrolaktonu a 3-brompyridinu. Na to, abychom na konci dostali 1 mol nikotinu potřebujeme $1 \text{ mol} / (0,46 \cdot 0,95 \cdot 0,82) = 2,791 \text{ mol}$ γ -butyrolaktonu. Proč ale právě laktonu a ne 3-brompyridinu? 82% Výtěžek prvního kroku znamená, že získáme 82 % z teoretického množství produktu, které bychom získali čistou reakcí látky, která je zabudovaná v produktu a dáváme ji do reakce nejméně (limitní množství). Touto látkou je tedy γ -butyrolakton. 3-Brompyridinu potom potřebujeme víc, když je v nadbytku vůči laktonu, konkrétně $2,891 \text{ mol} / 0,9 = 3,101 \text{ mol}$.

Pro úplnost můžeme ještě spočítat látkové množství meziproductů: 2,288 mol alkoholu po první reakci a 2,174 mol aldehydu vzniklého jeho oxidací. Tyto mezivýsledky můžeme zapsat do tabulek.

Dále je u všech reagentů (látky nad šipkami) výhodné spočítat cenu na látkové množství (€/mol, jedinou výjimkou je Amberlyst 15, jehož množství přidáváme přepočítané na hmotnostní, a nikoliv molární, ekvivalenty).

Množství potřebných rozpouštědel získáme jednoduchým vydělením dříve spočítaných látkových množství koncentracemi ($V = n/c$). Při výpočtech si musíme dát pozor na jednotky (někde jsou uvedené v g, jinde v kg, příp. l, které musíme přepočítat přes hustotu).

Ceny budeme zaokrouhlovat na centy (při využití tabulkového procesoru si však s tímto nemusíme lámat hlavu a na konci dostaneme výsledek bez mezizaokrouhlování).

1. krok

Látka	n/mol	M_r	cena/€ (jednotka)	cena/(€ mol ⁻¹)	cena/€
3-brompyridin	3,1007	158,00	2,3 g ⁻¹	363,40	1126,80
γ -butyrolakton	2,7906	86,09	40 kg ⁻¹	3,44	9,61
<i>n</i> -BuLi	3,4108	–	–	58,00	197,83
THF	–	–	14,5 dm ⁻³	–	74,93

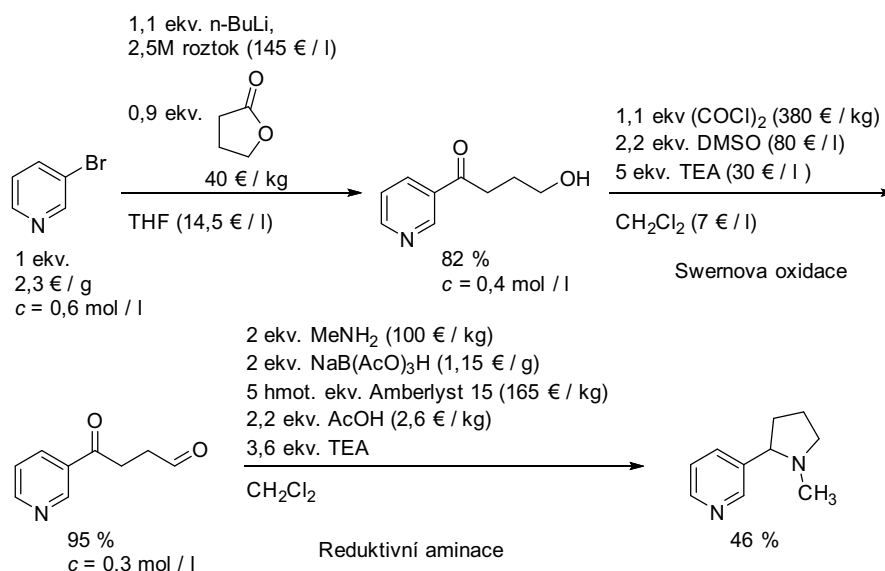
2. krok

Látka	n/mol	M_r	cena/€(jednotka)	cena/(€ mol ⁻¹)	cena/€
Alkohol	2,2883	165,19	–	–	–
Oxalylchlorid	2,5172	126,92	380 kg ⁻¹	48,23	121,40
DMSO	5,0343	78,13	80 dm ⁻³ ; 72,70 kg ⁻¹	5,68	28,60
TEA	11,4416	101,19	30 dm ⁻³ ; 41,32 kg ⁻¹	4,18	47,84
CH ₂ Cl ₂	–	–	7 dm ⁻³	–	40,05

3. krok

Látka	n/mol	M_r	cena/€(jednotka)	cena/(€ mol ⁻¹)	cena/€
Aldehyd	2,1739	163,18	–	–	–
Methylamin	4,3478	31,06	100 kg ⁻¹	3,11	13,50
NaB(OAc) ₃ H	4,3478	211,94	1,15 g ⁻¹	243,73	1059,70
Amberlyst 15		–	165 kg ⁻¹		292,66
AcOH	4,7826	60,05	2,6 kg ⁻¹	0,16	0,75
TEA	7,8261	101,19	30 dm ⁻³ ; 41,32 kg ⁻¹	4,18	32,72
CH ₂ Cl ₂	–	–	7 dm ⁻¹	–	50,72

$$\Sigma = 3097,12 \text{ €}$$



(3,0 b.)

2. Doplňte předchozí výpočty a s novými údaji vypočtete cenu 1 molu nikotinu.

Pokud jsme na začátku správně spočítali látková množství meziproduktů, tak tyto údaje můžeme dopočítat analogicky předešlému postupu.

1.krok

Potřebné množství nasyceného roztoku NH₄Cl je 3,1007 mol · 600 ml mol⁻¹ = 1860,42 ml (hustotu aproximujeme 1,000 g ml⁻¹). Toto množství obsahuje 1860,42 ml · 40 g/(100 ml) = 744,2 g NH₄Cl. To bude stát 3 € kg⁻¹ · (744,2/1000) kg = 2,23 €.

Za dietylerther zaplatíme 3,1007 mol · 2 l mol⁻¹ · 10 € l⁻¹ = 62,01 €.

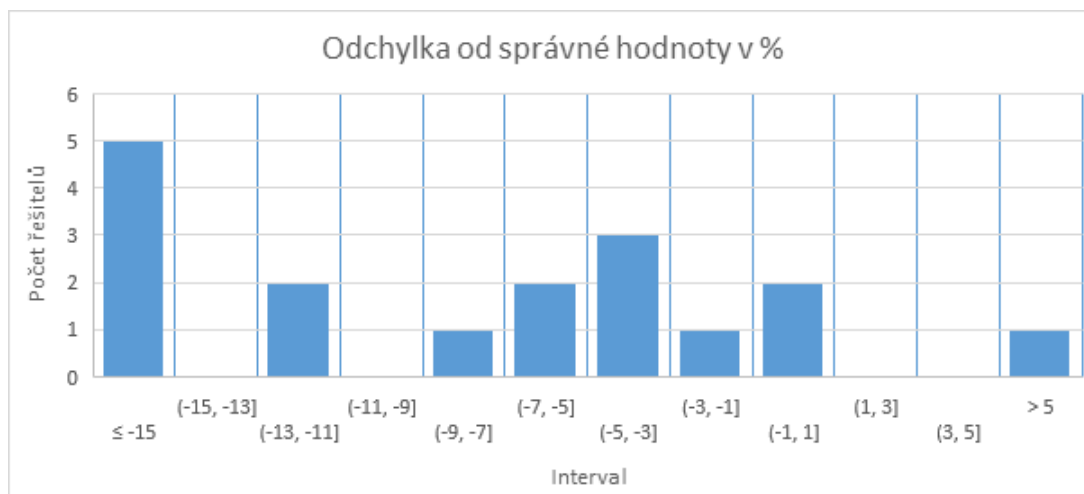
2. krok Množství alkoholu je 2,2883 mol, za dichlormetan zaplatíme 2,5 l mol⁻¹ · 2,2883 mol · 7 € l⁻¹ = 40,05 €.

3.krok

Na 1 mol nikotinu potřebujeme 2,5 l dichlormetanu, tedy $2,5 \text{ l mol}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 7 \text{ € l}^{-1} = 17,5 \text{ €}$.

Nová cena je $\Sigma = 3218,91 \text{ €}$.

Pro zajímavost je tu histogram, který ukazuje, jak se výsledky řešitelů, kteří se rozhodli počítat, lišily od správné hodnoty.



Poznámka: tabulka s výpočty je k dispozici v přílohách k zadání.

(1,0 b.)

3. Zkuste se zamyslet a navrhnete alespoň 4 další faktory, které jsme mohli započítat.

Asi nejdůležitějším faktorem je cena času pracovníka, který vykonává syntézu. Pokud tento pracovník dostává plat úměrný svému vzdělání a práci, kterou vykonává, je to často největší složka ceny konečného produktu. Dále nesmíme zapomenout na cenu za pronájem laboratoře, sem spadá elektřina, osvětlení... Při syntéze, a hlavně v té ve větší škále, vzniká poměrně velké množství odpadu, jehož likvidace také něco stojí. Vybavení laboratoře se též projeví malou částí v ceně produktu, stejně jako analýzy, rozpouštědla použitá na umývání skla...

(1,0 b.)

S6 – Chřipka organického chemika Jakuba aneb jak s chřipkou bojují organici (šestá úvodní úloha)

Autor: *Jakub Dávid Malina (e-mail: malinaj@vscht.cz)*

7 bodů

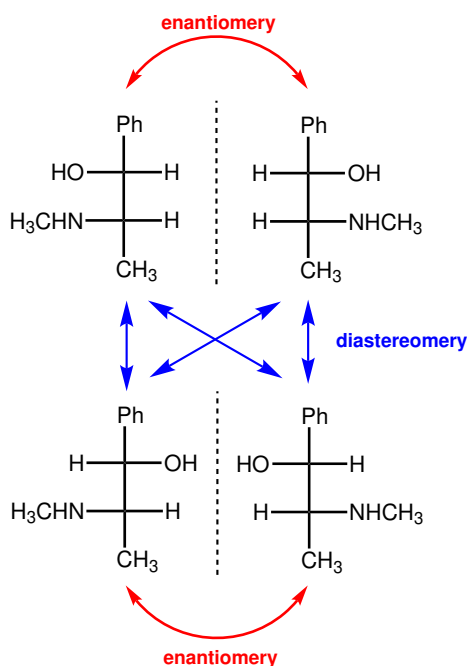
1. Řešení:

Látka č.	Triviální (generický) název	Léčivo	Body
1.	paracetamol	Paralen	0,1 + 0,1 b.
2.	kyselina acetylsalicylová	Aspirin, Anopyrin	0,1 + 0,1 b.
3.	oseltamivir	Tamiflu	0,1 + 0,1 b.
4.	kyselina askorbová (vitamin C)	Celaskon	0,1 + 0,1 b.
5.	pseudoefedrin	Modafen	0,1 + 0,1 b.
6.	ibuprofen	Nurofen, Ibalgin	0,1 + 0,1 b.
Dohromady za úkol			1,2 b.

2. Řešení:

	Zajímavost	Číslo struktury	Body
A.	Prekurzor pro výrobu nejznámější české drogy	5	0,2 b.
B.	Blokuje funkci proteinu neuraminidasy u virů, které se pak nemohu množit	3	0,2 b.
C.	Dá se syntetizovat chemicko-biologickou cestou z D-glukosy	4	0,2 b.
D.	Byla testovaná samotným šéfem vědecké skupiny, která připravila tuto látku na léčbu jeho kocoviny	6	0,2 b.
E.	Při předávkování je hepatotoxický	1	0,2 b.
F.	Neacetylovaná forma této látky má název po latinském názvu vrby	2	0,2 b.
Dohromady za úkol			1,2 b.

3. Molekula pseudoefedrinu má právě 2 stereogenní centra (konkrétně centra chiralit). Víme, že každé může mít konfiguraci (*R*) anebo (*S*), takže logicky celkový počet stereoisomerů je $2 \cdot 2 = 4$. Nebo použijeme vzorec 2^n ($n =$ počet stereogenních center, $n = 2$), tedy $2^2 = 4$ stereoisomerů.



Bodování úkolu	
Správné struktury (každá po 0,2 b.)	4 × 0,2 b. = 0,8 b.
Vyznačení správného vztahu (každý po 0,1 b.)	6 × 0,1 b. = 0,6 b.
Vysvětlení	0,6 b.
Dohromady za úkol	2,0 b.

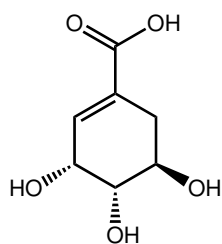
4. Molekula ibuprofenu má právě jedno stereogenní centrum (centrum chiralidy). Z toho vyplývá, že ibuprofen existuje v podobě 2 stereoisomerů (enantiomerů). Avšak Ibuprofen se prodává jako racemická směs obou isomerů, přičemž v lidském těle dochází k rychlé enzymatické přeměně (*R*) enantiomeru na (*S*), který je biologicky aktivnější. Proto z hlediska farmakochemie není důležitá specifikace konfigurace na stereogenním centru, což značí vlnovka (~) ve struktuře. A proto v tomto případě nemusíme specifikovat konfiguraci na centru chiralidy v molekule ibuprofenu. Na druhou stranu například léčivo Naproxen (nesteroidní antiflogistikum) existuje také ve formě dvou enantiomerů, přičemž (*S*) je léčivý (komerčně dostupný jako Nalgesin S), ale (*R*) isomer je hepatotoxický a je tedy nutné při výrobě provést separaci jednotlivých enantiomerů.

(1,0 b. za úplné vysvětlení)

5. Jde o badyán (star anise), který obsahuje tzv. kyselinu šikimovou (shikimic acid), z které se průmyslově syntetizuje už zmiňované léčivo oseltamivir (struktura č. 3 z první úlohy).

Více si může přečíst na stránce:

https://en.wikipedia.org/wiki/Oseltamivir_total_synthesis



Obr. 1: Kyselina šikimová

(1,6 b. za úplné vysvětlení)

A3 – Environmentální chemie

 Autorky: *Pavla Fialová (e-mail: 423538@mail.muni.cz)*

13 bodů

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

1. Polychlorované bifenylly pochází z chemické továrny Chemko Strážské, kde se tyto látky vyráběly a kontaminované odpadní vody se odtud dostávaly do řeky Laborec a dále i do Zemplínské Šíravy.

PCB se dají jednoduše vyrobit chlorací bifenylu.

(0,5 b.)

2. Polychlorované bifenylly byly používány jako náplň v elektrických transformátorech a kondenzátorech, a jako aditiva do barev, bezuhlíkových kopírovacích papírů a plastů.

(0,5 b.)

3. Řešení:

(a) Vzorkované látky (PCB) jsou látky ~~polární~~ – nepolární.

(b) Vzorkovač (silikonová guma – polydimethylsiloxan) je ~~polární~~ – nepolární.

(c) ~~Polární~~ – nepolární látky se mohou rozpouštět v silikonu, proto silikonové gumy mohou být použity jako vzorkovače PCB.

(3 × 0,25 b.)

4. Řešení:

(a)

$$C_W = \frac{C_S}{K_{SW}} = \frac{C_S}{10^{\log K_{SW}}} = \frac{569 \times 10^6 \text{ pg kg}^{-1}}{10^{5,53} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}} = 1679 \text{ pg dm}^{-3}$$

PCB	$C_S/(\text{ng g}^{-1})$	$\log(K_{SW}/(\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}))$	$C_W/(\text{pg dm}^{-3})$
PCB 28	569	5,53	1679
PCB 52	2075	5,80	3289
PCB 101	2159	6,28	1133
PCB 118	820	6,42	312
PCB 138	4927	6,77	837
PCB 153	4713	6,72	898
PCB 180	3039	6,99	311

(1,5 b.)

(b)

$$\sum C_W(\text{PCB}) = C_W(\text{PCB 28}) + C_W(\text{PCB 52}) + C_W(\text{PCB 101}) + C_W(\text{PCB 118}) + C_W(\text{PCB 153}) + C_W(\text{PCB 138}) + C_W(\text{PCB 180})$$

$$\sum C_W(\text{PCB}) = (1679 + 3289 + 1133 + 312 + 837 + 898 + 311) \text{ pg dm}^{-3} = 8458 \text{ pg dm}^{-3}$$

Sumární koncentrace indikátorových PCB ve vodě se bude lišit od celkové koncentrace PCB ve vodě, protože ve vodě jsou obsaženy i ostatní kongenery PCB, i když v nižším zastoupení. Dalším zdůvodněním také může být, že pomocí pasivního vzorkovače stanovíme pouze volně rozpuštěnou koncentraci PCB. V celkové koncentraci indikátorových PCB ve vodě tedy není zahrnuto množství PCB sorbované na částicích.

(1,0 b.)

- (c) Mezi výhody pasivního vzorkování patří nízká cena zařízení, jednoduchost, dosažení nízkých limitů detekce, získání průměrné koncentrace látek za dané vzorkované období. Mezi nevýhody se řadí možnost odcizení vzorkovače, nezískáme aktuální koncentraci v čase odběru, je nutná kalibrace vzorkovače, koncentrace ve vzorkovači může být ovlivněna špatnou manipulací a vnějšími vlivy prostředí.

(0,5 b.)

5. Řešení:

(a)

$$\text{Obsah vody} = \left(1 - \frac{m_{\text{sušina}}}{m_{\text{čerstvá hmotnost}}}\right) \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{1,14 \text{ g}}{5,45 \text{ g}}\right) \cdot 100 \% = 79,1 \%$$

(0,5 b.)

(b)

$$\text{Obsah lipidů} = \frac{m_{\text{lipidů}}}{m_{\text{čerstvá hmotnost}}} \cdot 100 \% = \frac{0,1673 \text{ g}}{10,82 \text{ g}} \cdot 100 \% = 1,55 \%$$

(0,5 b.)

(c) Přepočítání koncentrace na obsah lipidů (C_L):

$$C_L = \frac{m_{PCB}}{\frac{\text{obsah lipidů}}{100 \%} \cdot m_{\text{vzorek}}} = \frac{352 \text{ ng}}{\frac{1,55 \%}{100 \%} \cdot 21,41 \text{ g}} = 1061 \text{ ng g lipidů}^{-1}$$

PCB	m_{PCB}/ng	$C_L/(\text{ng g lipidů}^{-1})$
PCB 28	352	1061
PCB 52	974	2935
PCB 101	1412	4255
PCB 118	645	1944
PCB 138	2723	8205
PCB 153	3654	11011
PCB 180	2315	6976

$$\sum C_L = C_L(\text{PCB 28}) + C_L(\text{PCB 52}) + C_L(\text{PCB 101}) + C_L(\text{PCB 118}) + C_L(\text{PCB 138}) + C_L(\text{PCB 153}) + C_L(\text{PCB 180})$$

$$\sum C_L = 1061 + (2935 + 4255 + 1944 + 8205 + 11011 + 6976) \text{ ng lipidů}^{-1} = 36386 \text{ ng g lipidů}^{-1}$$

(1,5 b.)

(d) Přepočítání koncentrace PCB na čerstvou hmotnost (C_{WW}):

$$C_{WW} = \frac{m_{PCB}}{m_{vzorek}} = \frac{352 \text{ ng}}{21,41 \text{ g}} = 16,4 \text{ ng g čerstvé hmotnosti}^{-1}$$

PCB	m_{PCB}/ng	$C_{WW} / (\text{ng g čerstvé hmotnosti}^{-1})$
PCB 28	352	16,4
PCB 52	974	45,5
PCB 101	1412	66,0
PCB 118	645	30,1
PCB 138	2723	127,2
PCB 153	3654	170,7
PCB 180	2315	108,1

(1,0 b.)

6. Řešení:

(a) $C_{WW}(\text{PCB 28}) = 16,4 \text{ ng g}^{-1} = 0,0164 \text{ mg kg}^{-1}$

$$IR = 250 \text{ g porce}^{-1} = 0,250 \text{ kg porce}^{-1}$$

$$FI = 1$$

$$EF = 52 \text{ porce rok}^{-1}$$

$$ED = 70 \text{ let}$$

$$BW = 70 \text{ kg}$$

$$AT = ED \cdot 365 \text{ dní} = 70 \cdot 365 \text{ dní} = 25550 \text{ dní}$$

$$CDI(\text{PCB 28}) = \frac{CF \cdot IR \cdot FI \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

$$CDI(\text{PCB 28}) = \frac{0,0164 \text{ mg kg}^{-1} \cdot 0,250 \text{ kg porce}^{-1} \cdot 1 \cdot 52 \text{ porce rok}^{-1} \cdot 70 \text{ let}}{70 \text{ kg} \cdot 25550 \text{ dní}}$$

$$CDI(\text{PCB 28}) = 8,34 \times 10^{-6} \text{ mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$$

(1,5 b.)

(b)

$$ELCR(\text{PCB 28}) = 1 - \exp(-CDI \cdot SF_O)$$

$$ELCR(\text{PCB 28}) = 1 - \exp(-8,34 \times 10^{-6} \text{ mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1} \cdot 0,07 (\text{mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1})^{-1})$$

$$ELCR(\text{PCB 28}) = 5,84 \times 10^{-7}$$

$$ELCR(\text{PCB 118}) = 1 - \exp(-CDI \cdot SF_O)$$

$$ELCR(\text{PCB 118}) = 1 - \exp(-1,53 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1} \cdot 3,9 (\text{mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1})^{-1})$$

$$ELCR(\text{PCB 118}) = 5,97 \times 10^{-5}$$

PCB	$C_{WW}/(\text{ng g}^{-1})$	$C_{WW}/(\text{mg kg}^{-1})$	$CDI/(\text{mg kg}^{-1} \text{den}^{-1})$	$ELCR$
PCB 28	16,4	0,0164	$8,34 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-7}$
PCB 52	45,5	0,0455	$2,32 \times 10^{-5}$	$1,62 \times 10^{-6}$
PCB 101	66,0	0,0660	$3,36 \times 10^{-5}$	$2,35 \times 10^{-6}$
PCB 118	30,1	0,0301	$1,53 \times 10^{-5}$	$5,97 \times 10^{-5}$
PCB 138	127,2	0,1272	$6,47 \times 10^{-5}$	$4,53 \times 10^{-6}$
PCB 153	170,7	0,1707	$8,69 \times 10^{-5}$	$6,08 \times 10^{-6}$
PCB 180	108,1	0,1081	$5,50 \times 10^{-5}$	$3,85 \times 10^{-6}$

(1,5 b.)

(c)

$$\sum ELCR = ELCR(\text{PCB 28}) + ELCR(\text{PCB 52}) + ELCR(\text{PCB 101}) + \\ + ELCR(\text{PCB 118}) + ELCR(\text{PCB 138}) + ELCR(\text{PCB 153}) + ELCR(\text{PCB 180})$$

$$\sum ELCR = 5,84 \times 10^{-7} + 1,62 \times 10^{-6} + 2,35 \times 10^{-6} + 5,97 \times 10^{-5} + 4,53 \times 10^{-6} + \\ + 6,08 \times 10^{-6} + 3,85 \times 10^{-6}$$

$$\sum ELCR = 7,87 \times 10^{-5}$$

Celkové riziko překračuje přijatelné riziko, tudíž je rybář vystaven koncentracím PCB, které mohou zvýšit vznik nádorových onemocnění. Konzumaci těchto ryb bych rybáři rozhodně nedoporučila.

(1,0 b.)

- (d) Jednou z možností je snížit frakci potravy požití z kontaminovaného zdroje na $FI = 0,01$, tedy nahradit 99 % kontaminovaných ryb z jiného nekontaminovaného zdroje. Pokud by rybář neměl přístup k jinému zdroji ryb, mohl by úplně omezit frekvenci jejich konzumaci zhruba na polovinu porce za rok, $EF = 0,5$ porce rok⁻¹. Další možností je, aby rybář přibral na váze, avšak přibrání v rozumné míře by mu moc nepomohlo.

Je také možná kombinace změn všech tří zmiňovaných parametrů.

(0,5 b.)

- (e) Větší riziko představuje konzumace ryb s vysokým obsahem lipidů, jelikož PCB se kumulují v lipidech. Čím vyšší je obsah lipidů v rybě, tím je také vyšší obsah PCB.

(0,25 b.)

B3 – Bambusurily – Fanda a asociační konstanta

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

13,3 bodů

1. Asociační konstanta komplexu
- $R_{12}BU[6] \cdot A^-$
- :

$$K_a = \frac{[R_{12}BU[6] \cdot A^-]}{[R_{12}BU[6]][A^-]}$$

(1,0 b.)

2. Ideální kalorimetr je
- izolovaný systém**
- , který si s okolím nevyměňuje ani hmotu, ani energii. (Ve skutečnosti se jedná o uzavřený systém, protože nelze úplně zabránit výměně energie.) Při měřeních se předpokládá, že se systém chová ideálně, odchylky jsou často zanedbatelné nebo se s nimi počítá (matematicky se výsledky upraví).

(0,5 b.)

3. (Pro zjednodušení nebudeme ve výpočtech uvažovat nejistotu měření.)

$$K = 3,96 \times 10^5, \quad T = 298,15 \text{ K}, \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -31,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Jednotku změny Gibbsovy volné energie ΔG zjistíme z výše uvedené rovnice pomocí jednotek molární plynové konstanty, termodynamické teploty a rovnovážné konstanty. Vzhledem k tomu, že rovnovážná konstanta je bezrozměrné číslo, pak $\ln K$ je též bezrozměrné.

$$[\Delta G] = [R][T][\ln K] = \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K} = \text{J mol}^{-1}$$

Poznámka k jednotce asociační konstanty:

Ve skutečnosti se asociační konstanty definují pomocí bezrozměrných aktivit, nikoliv koncentrací. Asociační konstanty jsou tedy bezrozměrná čísla a tak je také používáme pro účely výpočtů. V supramolekulární chemii ovšem často u asociačních konstant uvádíme jednotky, např. $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} (\text{M}^{-1})$ pro komplexy se stechiometrií 1:1.

Převod mezi kaloriemi a jouly:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Rozdíl teplot uvedený ve $^{\circ}\text{C}$ (tj. deg) je stejný jako v K.

Převedené hodnoty:

$$\Delta H = -1,304 \times 10^4 \text{ cal mol}^{-1} = -5,456 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} = -54,56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -17,4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1} = -72,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

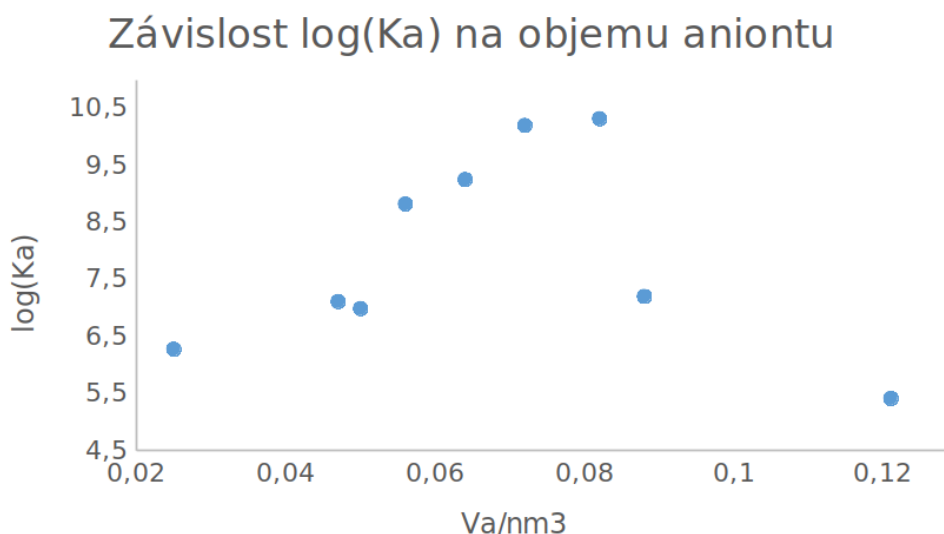
Standardní reakční změna Gibbsovy volné energie při 25 °C ($T = 298,15 \text{ K}$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -32,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(Rozdíl je způsoben zaokrouhlováním.)

(2,5 b.)

4. Graf závislosti dekadického logaritmu asociační konstanty na objemu aniontu:



Pokud srovnáváme pouze halogenidové anionty (jako Fanda), opravdu dojdeme k závěru, že větší anionty se v daném bambusurilu vážou silněji. Díky grafu teď ale může Fanda posoudit, že do $0,082 \text{ nm}^3$ (chloristanový anion) tomu tak skutečně je, pro větší anionty ale tento trend již neplatí (pravděpodobně ze sterických důvodů, tj. anion se do kavity bambusurilu prostě „nevejde“ tak hezky, jako menší anion).

Příkladem takové dvojice, která popírá Fandovo tvrzení je např. Cl^- a IO_4^- , jejichž asociační konstanta je srovnatelná, přestože se jejich objemy výrazně liší, nebo Br^- a SbF_6^- , které by potvrzovaly trend úplně opačný.

Poznámka: V zadání bylo úmyslně zmíněno, že grafem jsou myšleny jednotlivé body, aby někoho náhodou nenapadlo prokládat hodnotami křivku, přesto to několik řešitelů udělalo. Taková křivka totiž o ničem nevyovídá. Proto Fanda radí: „Čtěte pozorně zadání!“ Dávejte si pozor, jestli máte sestavit graf závislosti logaritmu asociační konstanty na objemu aniontu, nebo naopak a také jestli máte správně popsání osy, Fanda se pak v grafu nevyzná, je třeba napsat, v jakých jednotkách jsou dané hodnoty uvedeny.

(2,5 b.)

5. Největší energie se uvolní při komplexaci **chloristanového aniontu** – má nejvyšší hodnotu asociační konstanty. Velikost (absolutní hodnota) standardní reakční změny Gibbsovy volné energie je na asociační konstantě závislá logaritmicky a logaritmus je rostoucí funkce (tj. vyšší asociační konstanta \rightarrow větší energie).

$$K = 2,10 \times 10^{10}, \quad T = 298,15 \text{ K}, \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -58,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(1,0 b.)

6. Z definičního vztahu standardní reakční změny Gibbsovy volné energie vyjádříme standardní změnu entropie.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Standardní reakční změnu Gibbsovy volné energie vypočítáme opět ze vztahu:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Tabulka z Excelu (pozor na jednotky kJ × J):

Anion	K_a	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Br ⁻	$6,70 \times 10^8$	-56,0	-50,4	-18,9
Cl ⁻	$1,30 \times 10^7$	-46,4	-40,6	-19,4
ClO ₄ ⁻	$2,10 \times 10^{10}$	-65,0	-58,9	-20,4
CN ⁻	$9,80 \times 10^6$	-49,5	-39,9	-32,2
F ⁻	$1,90 \times 10^6$	-36,7	-35,8	-2,9
I ⁻	$1,60 \times 10^{10}$	-62,3	-58,2	-13,6
IO ₄ ⁻	$1,60 \times 10^7$	-49,3	-41,1	-27,4
NO ₃ ⁻	$1,80 \times 10^9$	-51,0	-52,8	6,1
SbF ₆ ⁻	$2,60 \times 10^5$	-49,7	-30,9	-63,0

(1,5 b.)

7. Vyjádříme si asociační konstantu ze vztahu pro standardní reakční změnu Gibbsovy volné energie:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

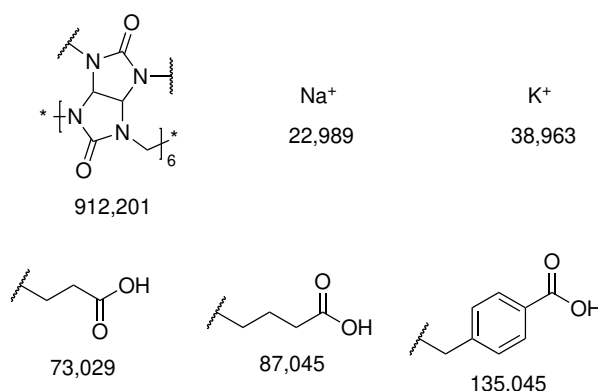
Tabulka z Excelu (s mezivýpočty):

Rozpouštědlo	$\Delta H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$-T\Delta S^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{J mol}^{-1})$	$\ln K$	K
H ₂ O	-32,18	14,40	-17780	7,1728	$1,30 \times 10^3$
DMSO	-8,56	-15,73	-24290	9,7990	$1,80 \times 10^4$
CH ₃ CN	-17,95	-15,40	-33350	13,4540	$6,97 \times 10^5$

Nejmenší hodnotu asociační konstanty dosahuje daný komplex **ve vodě**. Výsledek není příliš překvapivý, při vázání aniontu do bambusurilu musíme totiž překonat hydratační energii, Cl^- je ve vodě „obalen“ molekulami vody, čímž se stabilizuje. (Ve skutečnosti na tom podílí mnohem více vlivů.)

(1,5 b.)

8. Nejprve je třeba vypočítat molární hmotnosti skeletu bambus[6]urilu, kationtů a zbytků. Na obrázku níže jsou vypsány monoisotopické molární hmotnosti, které odpovídají součtu molárních hmotností nejvíce zastoupených izotopů prvků. Pro výpočet ale Fandovi klidně postačí „běžná“ molární hmotnost, pokud se smíří s tím, že mu výsledky vyjdou přibližně.



Výpočty:

	zbytek	$\text{R}_{12}\text{BU}[6]$	komplex s Na^+	komplex s K^+
karboxyethyl	73,029	1788,549	1811,538	1827,512
karboxypropyl	87,045	1956,741	1979,730	1995,704
<i>p</i> -karboxybenzyl	135,045	2532,741	2555,730	2571,704

Správný název je dodekakis(3-karboxypropyl)bambus[6]uril. Pokud karboxylovou skupinu vyjádříme pomocí předpony *karboxy-*, nezapočítává se už uhlík z karboxylu do délky řetězce. Tj. čtyřčlenný řetězec pojmenujeme jako karboxypropyl, nikoliv jako karboxybutyl, můžeme to chápat jako propyl + karboxylová skupina.

(1,5 b.)

9. Řešení:

anion	$K_a/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Br^-	$2,8 \times 10^3$
NO_3^-	$4,5 \times 10^3$
I^-	$3,7 \times 10^5$
ClO_4^-	$8,1 \times 10^5$

(1,5 b.)

C3 – Chemické technologie

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

12 bodů

1. Následující text, který se týká polymerů, obsahuje několik faktických chyb. Naleznete chyby ve větách a opravte je tak, aby byl text o polymerech pravdivý.

Polymery jsou látky přírodního či syntetického původu. Mohou mít mnoho různých vlastností, například mohou být tepelně odolné, pevné, elastické či průhledné. Polymery vznikají z jednoduchých sloučenin, které se označují jako monomery – z těchto monomerů vznikají výhradně polymerizací. Pro polymery je charakteristické, že jsou složeny ze strukturních jednotek, které se mnohokrát opakují (například 10000×) přičemž počet monomerních jednotek v polymeru se označuje jako takticita polymeru. Počet jednotek polymeru je velmi dobře definován, neboť odebráním jedné nebo více jednotek se zásadně mění většina jeho vlastností, například pevnost v tahu. Jak již bylo zmíněno v úvodu tohoto článku, některé polymery mohou být průhledné (zatímco jiné ne). Průhlednost polymeru je ovlivněna především stupněm krystalinity, který vyjadřuje podíl krystalického obsahu ve struktuře polymeru. Polystyren je tak na rozdíl od polypropylenu neprůhledný, neboť obsahuje vysoký podíl krystalické fáze. Zmíněný polystyren je také na rozdíl od polypropylenu křehký, jelikož jeho teplota skelného přechodu je velmi nízká.

1. ... z těchto polymerů vznikají **například** polymerizací. Mezi další možnosti patří polyadice a polykondenzace.
2. ... počet monomerních jednotek v polymeru se označuje jako **polymerační stupeň**.
3. ... **není dobře definován** (např. nelze určit molární hmotnost, pouze střední molární hmotnost) a odebráním jedné nebo více jednotek **se nemění** většina jeho vlastností.
4. Polystyren je tak na rozdíl od polypropylenu **průhledný**, neboť **neobsahuje** krystalickou fázi (je amorfní).
5. ... teplota skelného přechodu je velmi **vysoká**.

(3,5 b.)

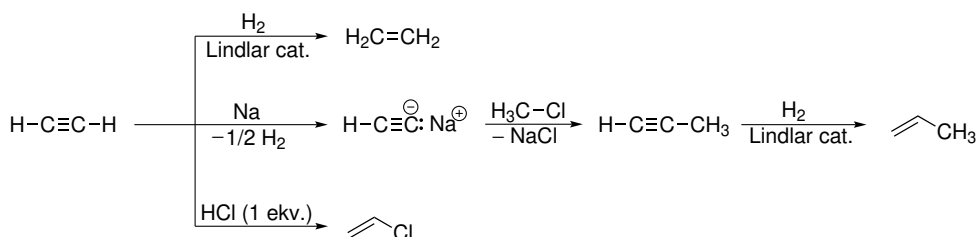
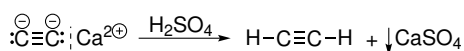
2. Polyethylen byl poprvé připraven čistou náhodou díky neopatrnosti v laboratoři. Kterému chemikovi se to povedlo a z jaké sloučeniny byl polyethylen poprvé připraven?

Polyethylen byl poprvé připraven **Hansem von Pechmannem** a to termickým rozkladem **diazometanu**.

(1,0 b.)

3. Navrhněte přípravu všech 3 monomerů potřebných k přípravě zmíněných tří polymerů. Podmínkou je, že tyto syntézní reakce budou vycházet ze společné výchozí látky, a to anorganické sloučeniny: karbidu vápníku.

Je několik možných cest jak připravit uvedené monomery z karbidu vápníku. Společným krokem je rozklad karbidu vápníku (vodou/kyselinou) na acetylen, který lze různými reakcemi převést na požadované monomery. Zde příkládám jedno z možných řešení, ačkoliv se objevovaly i další řešení, které byly správné a uznané za plný počet bodů.



(3,0 b.)

4. Které z uvedených sloučenin jsou termoplasty a které termosety? Svoje tvrzení zdůvodněte.

Všechny 3 uvedené sloučeniny jsou termoplasty. Při vyšších teplotách se stávají tvárné a ochlazením zase pevné, přičemž tento proces může probíhat opakovaně. Pokud by dané sloučeniny byly termosety, opětovným působením daného vlivu (např. teplo, tlak) by se nepodařilo materiály roztavit.

(1,0 b.)

5. Navrhňte, z jakého důvodu je preforma přetvořena na PET lahev až přímo v místě, kde je využita.

Preformy jsou vyfukovány až přímo v místě využití především kvůli dopravě. Dopravovat vyfouknuté PET lahve by bylo neekonomické, protože většinu nákladu by činil vzduch.

(0,5 b.)

6. Co je to extruze? Vyberte si jeden z polymerů a napište, který výrobek z něj lze extruzí získat. Lze extrudovat termoplasty i termosety? Vysvětlete.

Extruze je proces, při kterém dochází k protlačování materiálu přes matici. Pomocí extruze lze snadno vyrábět výrobky, které mají konstantní průřez, takže např. trubky z PVC jsou vytvářeny extruzí. Extrudovat lze termoplasty i termosety, přičemž pro termoplasty připadá extruze i jako možná forma recyklace, zatímco termosety mohou být extrudovány pouze jednou (poté už nejdou opětovně roztavit, termoplasty ano).

(1,5 b.)

7. Nekontrolované spalování PVC může uvolňovat velké množství nebezpečných látek. Uveďte alespoň 3 látky, které se mohou spalováním PVC uvolňovat.

Například chlorovodík, hexachlorbenzen (HCB), polychlorované bifenylly (PCB), furany a dioxiny.

(0,5 b.)

8. Který bioplast se skrývá pod názvem PLA a kde se používá? Patří mezi bioplasty materiál označený jako bio-PET?

Pod zkratkou PLA se skrývá polymléčná kyselina (**poly**lactic acid). Používá se například jako materiál v 3D tiskárnách pro výrobu plochých vláken. Rovněž může být použit jako přísada do omítkovin nebo například i jako lékařský implantát. Použití lze PLA i jako kompostovatelný obalový materiál.

Bio-PET skutečně patří mezi bioplasty. Definice bioplastů je taková, že se jedná o materiály z přírodních nefosilních zdrojů **nebo** o biodegradovatelné materiály (či obojí současně).

Bio-PET se sice strukturou neliší od běžného PET (tudíž také není biodegradovatelný), ale je vyroben s použitím bio-ethylenglykolu.

(1,0 b.)