



**59. ročník**

**2022/2023**

**ŠKOLNÍ KOLO**

**Kategorie E**

---

**Teoretická část – Řešení**

## ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

6 BODŮ

Vážené kolegyně, vážení kolegové,

bodování domácího kola je nesmírně obtížné z důvodu nízkého množství bodů. Vzhledem k charakteru domácí části, kdy si studenti všechny informace můžou dohledat/zkonzultovat je bodování navrženo přísněji než v dalších kolech a spíš stylem odečítání bodů za chybu od maximálního počtu za úlohu. Zdůrazňujeme, že samozřejmě **minimální množství bodů za úkol je 0**. Věříme však hlavně Vašemu úsudku i když nebude přesně podle našich instrukcí.

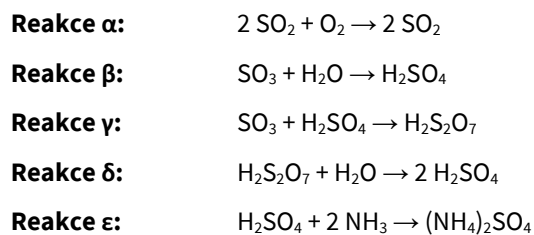
Otázka elektronových vzorců – zde jen uvedeme, že pro nás je zásadní, aby studenti ve vzorcích zdůrazňovali **všechny elektronové páry (volné elektrony)**, neboť budou ve vyšších kolech vymýšlet mechanismy reakcí na základě struktur. Nicméně ač je to v některých případech do očí bijící, tak jednotlivé **úhly mezi molekulami nejsou předmětem hodnocení**. Po stránce mechanismů hleďte na směr šipky – musí jít od místa *donorující* elektrony k místu s deficitem elektronů.

## Úloha 1 Krev chemického průmyslu

2 body

1) Neznámé látky A-G a rovnice  $\alpha - \epsilon$ .

A		kyselina sírová
B		oxid siřičitý
C		oxid sírový
D		voda
E		kyselina disírová
F		amoniak
G		síran amonný

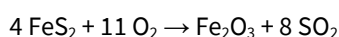


Za celou správnou úlohu 0,50 bodu.

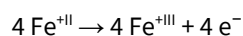
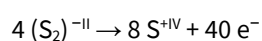
Za každou chybu (vzorec, název, rovnici, vyčíslení) odečíst 0,10 bodu od maxima.

**Celkem 0,50 bodu.**

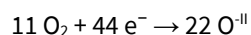
**2) Pražení pyritu**



oxidace:



redukce:

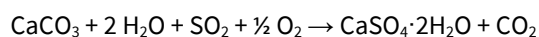


Za správnou vyčíslenou rovnicí 0,10 bodu.

Za správné určení oxidční a redukční poloreakcí 0,20 bodu.

**Celkem 0,30 bodu.**

**3) Energosádrovec:**



**Důvod:** Oxidy síry jsou toxické a způsobují kyselé deště.

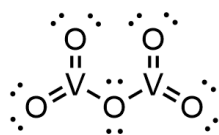
Za správně vyčíslenou rovnicí 0,10 bodu.

Za správné odůvodnění 0,10 bodu.

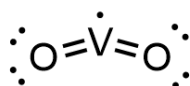
**Celkem 0,20 bodu.**

**4) Oxidy vanadu**

**V<sub>1</sub>** = oxid vanadičný



**V<sub>2</sub>** = oxid vanadičitý

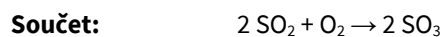
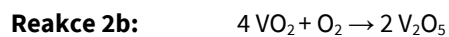
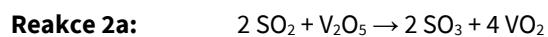


Za každou správnou identifikaci sloučeniny (název) 0,10 bodu.

Za každý správný elektronový vzorec 0,10 bodu.

**Celkem 0,40 bodu.**

5) Rovnice katalýzy



*Za každou správnou vyčíslenou rovnicí 0,10 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

6) Sycení kyseliny sírové

**Důvod:** V případě reakce oxidu sírového s vodou vzniká z důvodu velkého množství tepla mlha, se kterou se dále obtížně manipuluje. Alternativa poskytuje snazší manipulaci.

**Triviální název:** oleum

**Skupenství při vysokém nasycení:** pevné

*Za každou správnou odpověď 0,10 bodu.*

**Celkem 0,30 body.**

## Úloha 2 Z „bé“ na „cé“ inženýrsky

3 body

## 1) Zastoupení plynů ve vzduchu:

$$w(N_2) = \frac{0,79 \cdot 28,014}{0,79 \cdot 28,014 + 0,21 \cdot 31,998} = 0,767$$

$$w(O_2) = \frac{0,21 \cdot 31,998}{0,79 \cdot 28,014 + 0,21 \cdot 31,998} = 0,233$$

Za správný postup výpočtu včetně numericky správného výsledku 0,25 bodu.

Za každou propagační chybu odečíst 0,10 bodu.

**Celkem 0,25 bodu.**

## 2) Tok oxidu sírového:

$$\dot{n}(SO_2, \text{out}) = \dot{n}(SO_2, \text{in}) - \zeta \cdot \dot{n}(SO_2, \text{in}) = 2000 \text{ kmol h}^{-1} - 2000 \text{ kmol h}^{-1} \cdot 0,98 = 40 \text{ mol h}^{-1}$$

$$\Delta \dot{n}(SO_2) = \dot{n}(SO_2, \text{in}) - \dot{n}(SO_2, \text{out}) = 1960 \text{ mol h}^{-1}$$

Reakce probíhá v látkovém poměru 1:1 ve smyslu  $SO_2:SO_3$ , proto lze počítat, že  $\Delta n(SO_2) = n(SO_3)$ :

$$\dot{m}(SO_3) = \Delta \dot{n}(SO_2) \cdot M(SO_3) = 1960 \text{ mol h}^{-1} \cdot 80,057 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 156,911 \text{ kg h}^{-1}$$

Za správný výpočet 0,50 bodu.

Za každou propagační chybu odečíst 0,10 bodu.

**Celkem 0,50 bodu.**

## 3) Hmotnost potřebného vzduchu:

Vůči kyslíku je poměr reakce 1:2 ( $O_2:SO_2$ ), pro ekvimolární hmotnost kyslíku tak z bilance  $n_{eq}(O_2) = \frac{1}{2} n(SO_2)$  obdržíme:

$$\dot{m}_{eq}(O_2) = \frac{1}{2} \cdot \Delta \dot{n}(SO_2) \cdot M(O_2) = \frac{1}{2} \cdot 1960 \text{ mol h}^{-1} \cdot 31,998 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 31,358 \text{ kg h}^{-1}$$

Pro splnění 5% přebytku kyslíku přebytku je nutné, aby:

$$\dot{m}(O_2, \text{in}) = \dot{m}_{eq}(O_2) \cdot 1,05 = 31,358 \text{ kg h}^{-1} \cdot 1,05 = 32,926 \text{ kg h}^{-1}$$

Ze znalosti hmotnostního zlomku ve vzduchu určíme hmotnostní tok vzduchu:

$$\dot{m}(\text{vzduch}, \text{in}) = \frac{\dot{m}(O_2, \text{in})}{w(O_2)} = \frac{32,926 \text{ kg h}^{-1}}{0,233} = 141,313 \text{ kg h}^{-1}$$

Za správný postup výpočtu včetně numerického výsledku 0,70 bodu.

Za každou propagační chybu odečíst 0,10 bodu.

**Celkem 0,70 bodu.**

## 4) Hmotnostní tok výstupu:

Výstup bude obsahovat nezreagovaný  $SO_2$  a kyslík, dále vytvořený  $SO_3$  a inertní dusík. Nejjednodušším řešením je určit jednotlivé hmotnostní toky daných látek, součtem zjistit celkový tok a na základě něj i hmotnostní složení.

$$\dot{m}(SO_2, \text{out}) = \dot{n}(SO_2, \text{out}) \cdot M(SO_2) = 40 \text{ mol h}^{-1} \cdot 64,058 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 2,562 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}(O_2, \text{out}) = \dot{m}_{eq}(O_2) \cdot 0,05 = 31,358 \text{ kg h}^{-1} \cdot 0,05 = 1,568 \text{ kg h}^{-1}$$

$$\dot{m}(N_2, \text{out}) = \dot{m}(\text{vzduch}, \text{in}) \cdot w(N_2) = 141,313 \text{ kg h}^{-1} \cdot 0,767 = 108,387 \text{ kg h}^{-1}$$

Celkový hmotnostní tok na výstupu je pak součtem hmotnostní jednotlivých toků:

$$\begin{aligned}\dot{m}(\text{out}) &= \dot{m}(\text{SO}_2, \text{out}) + \dot{m}(\text{O}_2, \text{out}) + \dot{m}(\text{SO}_3, \text{out}) + \dot{m}(\text{N}_2, \text{out}) = \\ &= 2,562 + 1,568 + 108,387 + 433,548 = 546,065 \text{ kg h}^{-1}\end{aligned}$$

Složení výstupu:

$$\begin{aligned}w(\text{SO}_2, \text{out}) &= \frac{\dot{m}(\text{SO}_2, \text{out})}{\dot{m}(\text{out})} = \frac{2,562 \text{ kg h}^{-1}}{546,065 \text{ kg h}^{-1}} = 0,47 \% \\ w(\text{O}_2, \text{out}) &= \frac{\dot{m}(\text{O}_2, \text{out})}{\dot{m}(\text{out})} = \frac{6,272 \text{ kg h}^{-1}}{546,065 \text{ kg h}^{-1}} = 0,29 \% \\ w(\text{SO}_3, \text{out}) &= \frac{\dot{m}(\text{SO}_3, \text{out})}{\dot{m}(\text{out})} = \frac{108,387 \text{ kg h}^{-1}}{546,065 \text{ kg h}^{-1}} = 19,85 \% \\ w(\text{N}_2, \text{out}) &= \frac{\dot{m}(\text{N}_2, \text{out})}{\dot{m}(\text{out})} = \frac{433,548 \text{ kg h}^{-1}}{546,065 \text{ kg h}^{-1}} = 79,39 \%\end{aligned}$$

*Za celé správné řešení 0,80 bodu.*

*Za každou propagační chybu odečíst 0,10 bodu.*

**Celkem 0,80 bodu.**

**5) Tok reakční entalpie:**

$$\Delta H = \Delta_r h^0 \cdot \Delta \dot{n}(\text{SO}_2) = -96 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 1960 \text{ mol h}^{-1} = -188 160 \text{ kJ h}^{-1}$$

*Za numericky správné řešení 0,25 bodu.*

**Celkem 0,25 bodu.**

**6) Molární tepelná kapacita vody:**

$$c_{pm}(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 4190 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 18,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 75,50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

*Za numericky správné řešení 0,25 bodu.*

**Celkem 0,25 bodu.**

**7) Objemový tok vody:**

Při výpočtu vycházíme z toho, že veškeré teplo, které při reakci vznikne je nutné odvést, tedy,  $Q_{\text{odvedené}}$  je v absolutní hodnotě stejné, jako  $\Delta H$ .

$$\dot{V}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{|\Delta H|}{c_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{188160 \cdot 10^3 \text{ J h}^{-1}}{4190 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (92 - 12) \text{ K} \cdot 0,98713 \text{ kg dm}^{-3}} = 568,655 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$$

*Za celé správné řešení 0,25 bodu.*

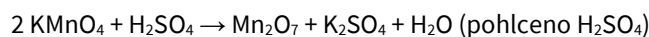
*Za každou propagační chybu odečíst 0,10 bodu.*

**Celkem 0,25 bodu.**

**Úloha 3 Je libo kyseliny?**

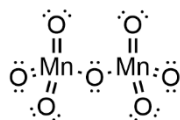
**1 bod**

**1) Rovnice:**

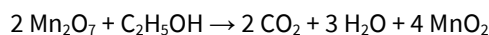


**Typ reakce:** dehydratace

Elektronový vzorec:

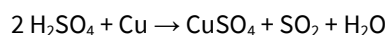


Reakce s ethanolem:



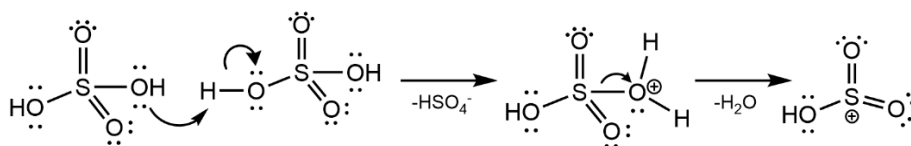
Za celou správnou úlohu 0,30 bodu.

Za každou chybu (vyčíslení, typ reakce, el. pár) odečíst 0,10 bodu.

**Celkem 0,30 bodu.**2) **Zdůvodnění:** Měď je ušlechtilý kov – nebude vytěšňovat vodík z neoxidující kyseliny.**Podmínky reakce:** Koncentrovaná kyselina sírová má za zvýšené teploty oxidační schopnosti a je schopná s mědí reagovat.**Rovnice reakce:**

Za celou správnou úlohu 0,20 bodu.

Za každou chybu odečíst 0,10 bodu.

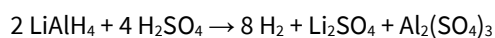
**Celkem 0,20 bodu.**3) **Mechanismus:**

Za celou správnou úlohu 0,25 bodu.

Za každou chybu (pár, šipka, náboj) odečíst 0,10 bodu.

**Celkem 0,25 bodu.**4) **Reakce s LiAlH<sub>4</sub>:**

Dochází k prudké reakci protonu a hydridového anionu.



Za správnou vyčíslenou rovnicí 0,05 bodu.

Za zdůvodnění 0,05 bodu.

**Celkem 0,10 bodu.**5) **Rovnice:**  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ **Název:** chlorid sulfurylu**Využití:** chlorační činidlo (pro účely dehydratace slouží primárně chlorid thionylu)

Za každou správnou odpověď udělit 0,05 bodu.

**Celkem 0,15 bodu.**

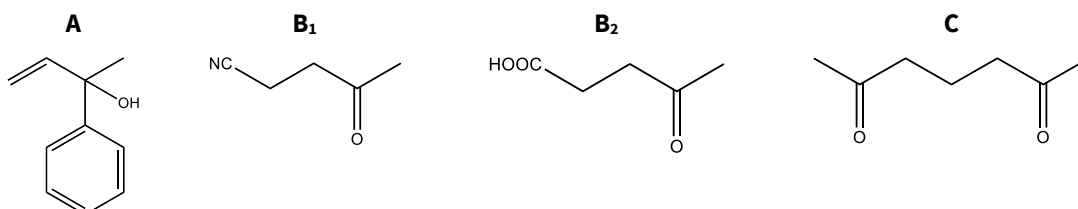
## ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

6 BODŮ

## Úloha 1 Aldolizace, kondenzace a derivatizace

2,5 bodu

## 1) Produkty:



První z uvedených činidel je příkladem tvrdého nukleofilu, který reaguje výlučně s tvrdým elektrofilním centrem – C=O vazbou. Zbývající dvě jsou nukleofily měkkými, které při reakci s konjugovaným karbonylem reagují s „měkčí“ vazbou C=C. Výměna vodíkového protonu s rozpouštědlem umožňuje izolovat alkohol nebo ve druhých případech derivatizovaný karbonyl jako neutrální molekulu. Pokud na produkt **B<sub>1</sub>** navíc působíme kyselinou za tepla, získáme z formálního nitrilu kyseliny karboxylovou funkci.

Za každou strukturu 0,10 bodu.

**Celkem 0,40 bodu.**

2) Činidlo: Reaktant se nazývá **Grignardovo činidlo**.

**Příprava:** Jde o skupinu látek připravovaných přímou reakcí alkyl- nebo aryl-halogenidů s hořčíkem. V našem případě bychom s hořčíkem nechali reagovat brombenzen v etherickém rozpouštědle (*není předmětem hodnocení*). Tímto způsobem se nukleofilní centrum přesouvá („přepóluje“) z atomu halogenidu na atom uhlíku, což činidlu propůjčuje velmi tvrdý charakter.

Za obecný název a vhodnou přípravu 2×0,05 bodu.

Za libovolné správné zdůvodnění 0,10 bodu.

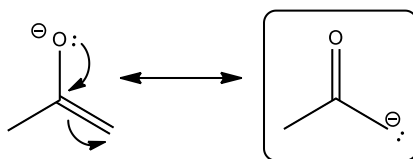
**Celkem nejvýše 0,20 bodu.**

3) **Zdůvodnění:** Důvodem je **konjugace** s elektronegativním atomem.

Přítomnost elektronegativních atomů (konjugovaného atomu kyslíku, respektive dusíku ve vazbě C≡N) umožňuje rozložit záporný náboj přes celou vazebnou strukturu, a tím jej stabilizovat. Podobné měkké nukleofily se pak adují *vždy* atomem uhlíku, protože vzniká nejvýhodnější možné vazebné uspořádání – vazba C–C.

**Celkem 0,20 bodu.**



4) **Rezonanční struktura:**

Resonanční struktura vzniká formálním posuvem volného elektronového páru na atom uhlíku *beze změny* uhlíkového skeletu určeného jednoduchými vazbami.

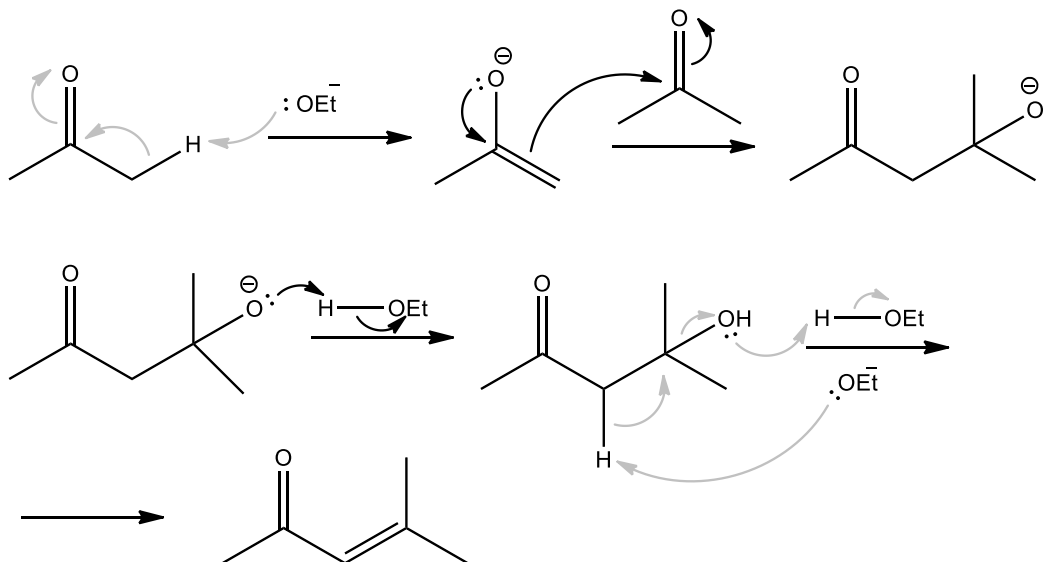
*Za správnou strukturu 0,15 bodu (–0,05 za chybějící náboj).*

**Celkem 0,15 bodu.**

5) **Výběr struktury:** struktura vlevo.

Formální příspěvek resonanční struktury je tím větší, čím více záporných nábojů je lokalizovaných na elektronegativních atomech (v našem případě na atomu kyslíku).

*Za správné zdůvodnění 0,10 bodu.*

6) **Doplnění schématu:**

Posuv elektronových párů zvolíme tak, aby odpovídal nově vzniklým nebo zaniklým vazbám.

Pokud bychom si nebyli jistí nebo neměli dost informací, postupujeme tak, abychom obnovovali vazebné okolí reaktivních částic (typicky iontů nebo radikálů). Zájemci jsou vítáni nahlédnout podobné složitější případy ve studijní literatuře nebo se s nimi na nás obrátit. Pro potřeby letošní olympiády ale vždy vystačíme s podobnými úlohami, jakou jsme právě vyřešili.

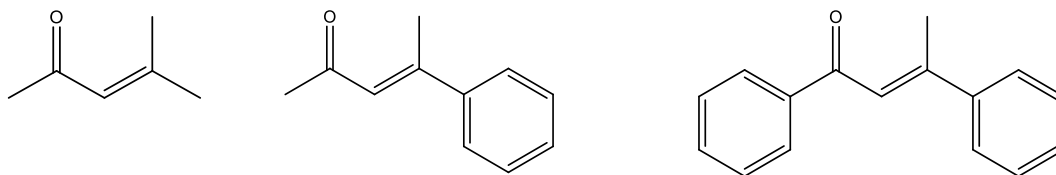
*Za každou správnou šipku 0,05 bodu.*

**Celkem 0,25 bodu.**

7) **Odstupující molekul:** H<sub>2</sub>O

Mechanismus znázorňuje posuv elektronů směrem k hydroxylové funkci, která obnovuje své blízké elektronové okolí přenosem protonu a odstupuje z molekuly jako molekula H<sub>2</sub>O. Tento krok je podstatou unimolekulární eliminace s účastí báze – E1<sub>cb</sub>.

*Za správný název či vzorec 0,10 bodu.*

8) **Produkty:** Jde o **tři** struktury:

Nemělo by být těžké ověřit, že první uvedená molekula je produktem samokondenzace acetonu, druhá vznikla takzvanou zkříženou kondenzací obou molekul a poslední uvedená je produktem kondenzace dvou molekul acetofenonu.

*Za každou strukturu 0,10 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

9) **Rozdělení:**

enolizovatelné struktury: **1, 3, 6**

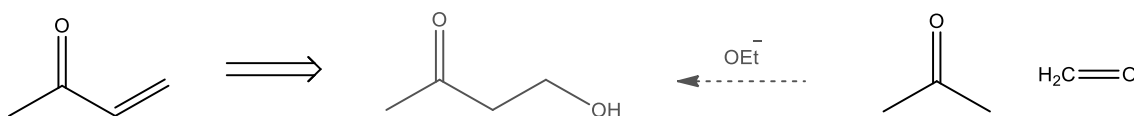
neenolizovatelné struktury: **2, 4, 5**

Aby bylo možné z karbonylové struktury připravit enolát, musí obsahovat **mírně kyselé atomy vodíku** nesené uhlíkem v  **$\alpha$ -poloze** vůči karbonylu. Díky konjugaci vzniklého enolátu s karbonylovou skupinou jsou tyto atomy vodíku aktivované pro reakci se silnou bází. Doporučujeme si tuto skutečnost na jednotlivých molekulách ověřit a navrhnout struktury příslušných enolátů (*není předmětem hodnocení*).

*Za úplnou odpověď celkem 0,50 bodu.*

10) **Návrh syntézy:**

Příprava vychází z aldolové reakce **acetonu** a **formaldehydu**, tedy enolizovatelné karbonylové sloučeniny s neenolizovatelnou. K výchozím strukturám se lze přiblížit tak, že necháme aldolovou reakci myšleně proběhnout v opačném směru v takzvaném retrosyntetickém schématu:



*Za uvedení obou reaktantů celkem 0,20 bodu.*

11) **Návrh redukce:**

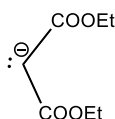
Selektivní redukci karbonylové sloučeniny můžeme provést zinkovým amalgamem v prostředí minerální kyseliny (**ZnHg<sub>x</sub> + HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...**), případně v alkalické tavenině hydrazinu (**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, KOH**). První uvedený postup zahrnující mírnější podmínky se používá častěji.

*Za libovolné zvýrazněné činidlo celkem 0,10 bodu.*

## Úloha 2 Malonesterová syntéza

1,5 bodu

### 1) Struktura enolátu:



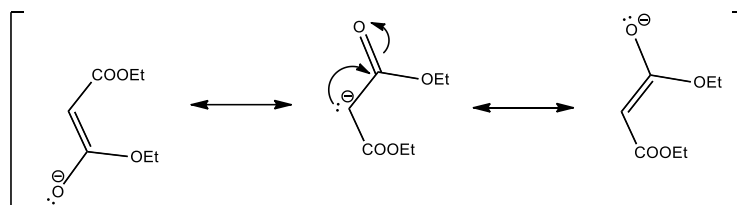
Enolát vzniká abstrakcí vodíkového protonu z jediného kyselého centra, které je v molekule k dispozici, v tomto případě uhlíku C2.

Za správnou strukturu (**libovolnou** z níže uvedených resonancí) 0,15 bodu.

**Celkem 0,15 bodu.**

### 2) Rezonanční struktury:

Enolátový ion má celkem 3 rezonanční struktury:



Za zvýšenou stabilitou aniontu stojí významná delokalizace záporného náboje resonancí a odtahem elektronových párů esterovými funkcemi. Zatímco „běžné“ enoláty odvozené od aldehydů nebo ketonů mají typicky dvě rezonanční struktury, výše uvedený enolát tři.

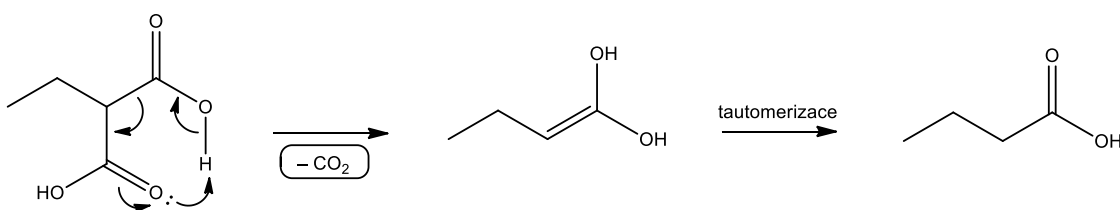
Za obě zbývající rezonanční struktury 0,30 bodu.

Za diskusi celkem nejvýše 0,25 bodu.

**Celkem 0,55 bodu.**

### 3) Vedlejší produkt: Oxid uhličitý.

Jde o produkt dekarboxylace, která je umožněna interakcí obou karboxylových skupin v šestičlenném kruhu:



Mechanismus nebude v soutěži dále vyžadován a *není* nutnou součástí hodnocení; k vyřešení úlohy postačuje úvaha o reakční stechiometrii podobná postupům ve studijních textech.

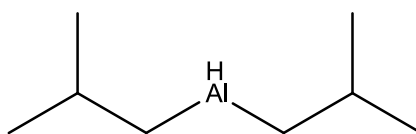
Za název či vzorec **celkem 0,10 bodu.**

## 4) Reakční postupy:

B	C	D	E	F
1. EtOH/H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1. EtOH/H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>EtOH/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	1. EtOH/H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub></b>
2. <b>LiAlH<sub>4</sub>/BH<sub>3</sub></b> , úprava pH	2. <b>DIBAH</b> , úprava pH		<b>NEBO</b> PCl <sub>5</sub> , POCl <sub>3</sub> ...	
–	<b>NEBO</b> oxidace produktu <b>A</b> Cr(VI)	–	2. <b>NH<sub>3</sub></b> , úprava pH	

Redukce karboxylové skupiny na alkohol je schopné silné redukční činidlo LiAlH<sub>4</sub>, případně boran v etherickém rozpouštědle. Mělo by však působit na (libovolný) ester dané kyseliny, aby nedocházelo k rozkladu hydridového činidla (*není součástí hodnocení*). Alternativně lze redukovat přímo produkt reakce **C**.

Převod karboxylové skupiny na aldehyd je možné provést přímou redukcí esteru slabým stericky bráněným činidlem diisobutylalanem (*diisobutylaluminium hydride*, DIBAH):



Vhodnou syntetickou alternativou je využít alkohol příslušné kyseliny a oxidovat jej do stadia karbonylu sloučeninami na bázi Cr(VI) – PCC nebo PDC, případně CrO<sub>3</sub> ve vhodném rozpouštědle (pyridinu, acetonu nebo octové kyselině). Tento postup mívá velmi dobré výtěžky.

Jednoduchá esterifikace je přímočarým postupem; v tomto případě volíme podmínky pro vznik ethylbutanoátu.

Amid organické kyseliny lze nejlépe připravit amonolýzou jejího reaktivnějšího derivátu, chloridu (produkt **E**) nebo esteru (produkt **C**). V případě jednoduché butanové kyseliny by amid bylo možné připravit i opatrným tepelným rozkladem její amonné soli.

Samotný chlorid kyseliny pak ochotně vzniká působením chloračních činidel založených na derivátech anorganických kyselin, tedy například PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub> nebo PCl<sub>3</sub>.

Body je nutné udělit za *libovolný z výrazněný* správný postup nebo postižení alternativ naznačených v textu výše; soutěžícím doporučujeme se s vhodnými syntetickými postupy dobře seznámit.

*Za každé správné podmínky 0,15 bodu.*

**Celkem 0,60 bodu.**

## 5) Kyselina: Propanová NEBO ethanová kyselina.

Syntetický význam má na vznikající enolát (viz otázka 2) působit nejméně jednouhlíkatým halogenderivátem; tento postup vede po zpracování produktu na propanovou kyselinu. Jako správnou lze uznat kyselinu octovou, která vzniká prostou dekarboxylací malonátu; tento postup se nicméně v praxi nepoužívá.

*Za název či vzorec kyseliny celkem 0,10 bodu.*

## Úloha 3 Vaříme přesmykač

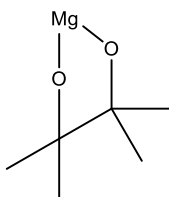
2 body

## 1) Přiřazení:

Významným strukturním motivem acetonu je C=O vazba; v IR spektru jí přísluší silný absorpční pás kolem **1700–1800 cm<sup>-1</sup>** (*dostatečné přiřazení*). Mimo něj pozorujeme přechod na vyšší vibrační stavy C=O u přibližně dvojnásobného vlnočtu. Pás okolo **3000 cm<sup>-1</sup>** je typickým projevem C–H valenčních vibrací, v tomto případě CH<sub>3</sub> skupin.

*Za přiřazení každého zvýrazněného vlnočtu 0,15 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

2) **Struktura:** Rekombinací obou radikálů na jednoduchou C–C vazbu vzniká následující látka:

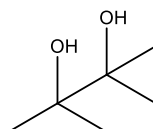
**Celkem 0,10 bodu.**

3) **Reakční podmínky:** c)

Jediným výrazným strukturním motivem, jež lze z infračerveného spektra vyčíst, je alkoholová skupina. Ta se projevuje intenzivním pásem u ~3000 cm<sup>-1</sup>. Posuv vibrací uhlovodíkového skeletu k vyšším vlnočtům je způsoben přítomností dvou hydroxylových skupin v molekule – kyselou hydrolyzou výše uvedeného produktu vzniká takzvaný vicinální diol.

*Za správnou volbu 0,15 bodu, za přiřazení klíčového vlnočtu 0,15 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

4) **Struktura:**

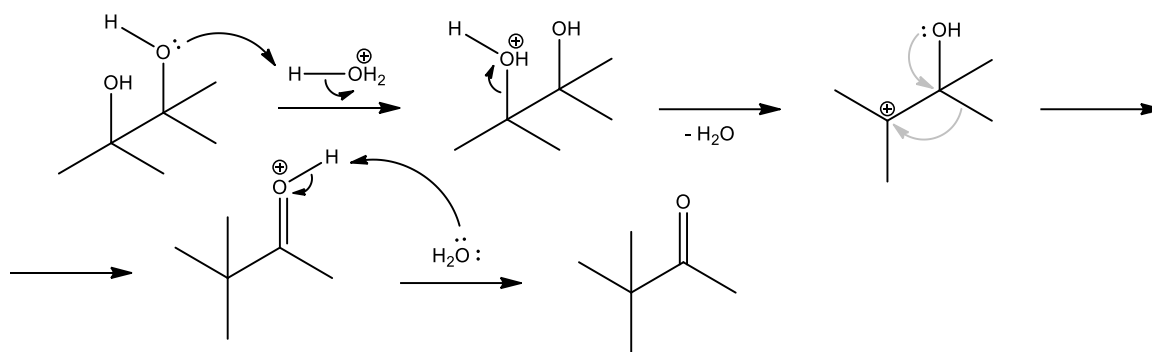
**Celkem 0,10 bodu.**

5) **Pojmenování:** 2,3-dimethylbutan-1,2-diol, triviálně pinakol

*Za každý název 0,10 bodu.*

**Celkem 0,20 bodu.**

## 6) Mechanismus:

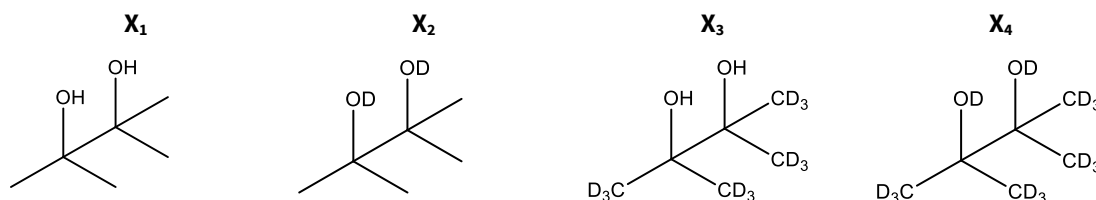


Za jakékoliv vhodné zakreslení produktu B 0,05 bodu.

Za každou šipku 0,05 bodu.

**Celkem 0,30 bodu.**

## 7) Struktury:



Sloučeninou  $X_1$  je pinakol, struktury zbývajících z nich odhadneme správnou interpretací jednotlivých kroků jeho syntézy (otázky 1 a 2). Formální reakce s vodou nijak neovlivňuje žádnou z přítomných  $\text{CH}_3$  skupin. Jejich isotopické složení je tak určeno jednotlivými isotopy acetonu, zatímco isotopické složení  $\text{OH(D)}$  skupin je dáno složením reagující vody.

Za každou strukturu 0,10 bodu.

**Celkem 0,40 bodu.**

## 8) Zdůvodnění:

Uvedená substituce obecně posouvá vibrační frekvence k **nižším vlnočtům**. Při stejných vazebných vlastnostech dané molekuly, které si můžeme představit jako tuhost pomyslné pružiny, je obtížnější rozkmitat těžší atom, v našem případě deuterium. Vazby O–D (obecně X–D) tak mají nižší vibrační vlnočty než vazby O–H (obecně X–H) a je obtížnější je aktivovat.

Ve zvoleném příkladě lze popsaný kinetický efekt kompenzovat velkým nadbytkem reagující vody, který zajišťuje vysokou rychlost přípravy obou látek  $X_{1-2}$ . Chování, které jsme právě obecně odhalili, má ale značný význam při studiu mechanistického chování C–H vazeb, kterému jsme se věnovali už v první úloze. Na další příklady se, opět v kontextu karbonylových sloučenin, společně podíváme v dalších kolech soutěže.

Za správnou odpověď 0,10 bodu, za libovolné opodstatnitelné zdůvodnění 0,20 bodu.

**Celkem 0,30 bodu.**

## FYZIKÁLNÍ CHEMIE

8 BODŮ

## Úloha 1 Rozklad oxidu dusičného

3 body

1) Rovnice zapsané pomocí rychlostní konstanty  $k$  mají tvar

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= -k[\text{N}_2\text{O}_5], \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= 2k[\text{N}_2\text{O}_5], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \frac{1}{2}k[\text{N}_2\text{O}_5].\end{aligned}$$

Podobně rovnice zapsané pomocí rychlostní konstanty  $k'$  mají tvar

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= -2k'[\text{N}_2\text{O}_5], \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= 4k'[\text{N}_2\text{O}_5], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k'[\text{N}_2\text{O}_5].\end{aligned}$$

**Za správný zápis všech rovnic celkem 0,20 bodu** (dílní body se neudělují).2) Srovnáním rovnic zapsaných v úloze 1) (pro libovolnou z reagujících složek) ihned zjišťujeme, že  $k = 2k'$ , tj. správná je možnost **ii**).**Za správný výběr 0,10 bodu.**

## 3) Výpočty:

a) Objem nádoby vypočteme pomocí vztahu pro objem kvádrů:

$$V = abc = 2,5 \text{ m} \cdot 2,5 \text{ m} \cdot 5 \text{ m} = 31,25 \text{ m}^3.$$

Ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\begin{aligned}pV &= nRT = \frac{m}{M}RT \\ m &= \frac{pVM}{RT} = \frac{80\,000 \text{ Pa} \cdot 31,25 \text{ m}^3 \cdot 0,108 \text{ kg mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} = 48,2 \text{ kg}\end{aligned}$$

b) Látkovou koncentraci můžeme opět vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\begin{aligned}pV &= nRT \\ c &= \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{80\,000 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} = 14,29 \text{ mol m}^{-3}.\end{aligned}$$

*Za každý správný postup výpočtu 0,10 bodu.  
Za každý numericky správný výsledek 0,05 bodu.*

**Celkem 0,30 bodu.**

**4) Výpočty:**

**a)** Vztahy pro časovou závislost koncentrace lze přímo použít k výpočtům časových závislostí parciálních tlaků, neboť parciální tlak plynu je za konstantní teploty přímo úměrný jeho koncentraci. Parciální tlak  $\text{N}_2\text{O}_5$  tedy za čas  $t$  klesne od počáteční hodnoty  $p_0$  na hodnotu

$$p(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 e^{-kt} = 80\,000 \text{ Pa} \cdot e^{-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \cdot 60 \text{ s}} \approx 60\,000 \text{ Pa} = 60 \text{ kPa}.$$

**b)** Barometr měří celkový tlak plynu uvnitř v nádobě. Z jedné molekuly  $\text{N}_2\text{O}_5$  přitom vzniknou vždy 2 molekuly  $\text{NO}_2$  a  $\frac{1}{2}$  molekuly  $\text{O}_2$ . Protože za 10 minut klesl parciální tlak  $\text{N}_2\text{O}_5$  o 20 kPa, musel současně vzrůst parciální tlak  $\text{NO}_2$  z nulové hodnoty na 40 kPa a tlak  $\text{O}_2$  z nulové hodnoty na 10 kPa. Celkový tlak v nádobě po 10 minutách je dán součtem parciálních tlaků všech plynů, tj.

$$p_{\text{celk}} = p(\text{N}_2\text{O}_5) + p(\text{NO}_2) + p(\text{O}_2) = 60 \text{ kPa} + 40 \text{ kPa} + 10 \text{ kPa} = 110 \text{ kPa}.$$

*Za každý správný postup 0,20 bodu.*

*Za každý správný číselný výsledek 0,10 bodu.*

**Celkem 0,60 bodu.**

*Alternativní postup:*

Můžeme také využít rozsahu reakce  $\xi$  v jednotkách kPa. Pro parciální tlaky jednotlivých složek v daném čase bude platit:

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2\text{O}_5) &= p_0 - \xi, \\ p(\text{NO}_2) &= 2\xi, \\ p(\text{O}_2) &= \frac{1}{2}\xi. \end{aligned}$$

Celkový tlak tedy bude roven:

$$p_{\text{celk}} = p(\text{N}_2\text{O}_5) + p(\text{NO}_2) + p(\text{O}_2) = p_0 - \xi + 2\xi + \frac{1}{2}\xi = p_0 + \frac{3}{2}\xi.$$

Rozsah reakce vypočítáme ze znalosti parciálního tlaku  $\text{N}_2\text{O}_5$  po 10 minutách od počátku reakce:

$$\xi = p_0 - p(\text{N}_2\text{O}_5) = (80 - 60) \text{ kPa} = 20 \text{ kPa}.$$

Tuto hodnotu nyní dosadíme do vztahu pro celkový tlak:

$$p_{\text{celk}} = p_0 + \frac{3}{2}\xi = 80 \text{ kPa} + \frac{3}{2} \cdot 20 \text{ kPa} = 110 \text{ kPa}.$$

**5) Výpočty:**

**a)** Celkový tlak v nádobě je dán součtem parciálních tlaků všech tří složek. Zapišeme-li parciální tlaky pomocí rozsahu reakce, získáme pro celkový tlak výraz (viz alternativní postup řešení úlohy 2b):

$$p_{\text{celk}} = p(\text{N}_2\text{O}_5) + p(\text{NO}_2) + p(\text{O}_2) = p_0 - \xi + 2\xi + \frac{1}{2}\xi = p_0 + \frac{3}{2}\xi.$$

Vypočítejme rozsah reakce v čase, kdy je celkový tlak roven 170 kPa:

$$\xi = \frac{2}{3} \cdot (p_{\text{celk}} - p_0) = \frac{2}{3} \cdot (170 - 80) \text{ kPa} = \frac{2}{3} \cdot 90 \text{ kPa} = 60 \text{ kPa}.$$

Parciální tlak oxidu dusičného v tomto čase je roven:

$$p(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 - \xi = (80 - 60) \text{ kPa} = 20 \text{ kPa}.$$

Odtud dopočítáme konverzi oxidu dusičného:

$$\zeta = \frac{p_0 - p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p_0} = \frac{(80 - 20) \text{ Pa}}{80 \text{ Pa}} = 0,75 = 75 \text{ \%}.$$



**b)** Závislost parciálního tlaku na čase je popsána rovnicí

$$p(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 e^{-kt}.$$

Logaritmováním a úpravou této rovnice získáváme

$$\ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p_0} = -kt.$$

Dosazením vypočítáme čas, za který dosáhne parciální tlak oxidu dusičného hodnoty 20 kPa (viz úlohu 4a):

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p_0} = \frac{1}{k} \ln \frac{p_0}{p(\text{N}_2\text{O}_5)} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \cdot \ln \frac{80 \text{ kPa}}{20 \text{ kPa}} = 2888,1 \text{ s} \approx 48,1 \text{ min.}$$

*Za každý správný postup 0,20 bodu.*

*Za každý číselný výsledek 0,10 bodu.*

**Celkem 0,60 bodu.**

## 6) Odvození:

Rychlostní rovnice pro jednotlivé děje mají tvar

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \\ v_2 &= k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3] \end{aligned}$$

Reakční rychlost má jednotku  $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Aby měly obě strany rovnic stejné jednotky, musí platit

$$[k_1] = \text{s}^{-1},$$

$$[k_2] = (\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Rychlostní konstanta  $k_1$  má tedy jednotku  $\text{s}^{-1}$ , konstanta  $k_2$  má jednotku  $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Celkem za jednotky obou rychlostních konstant 0,30 bodu (dílčí body se neudělují).**

## 7) Výpočty a odvození:

Reakční mechanismus odpovídá celkové chemické rovnici (II). Reakční rychlost definujeme například jako změnu koncentrace kyslíku, který vzniká reakcí (4). Je tedy

$$v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3].$$

Koncentraci částic  $\text{NO}_3$  je třeba nahradit výrazem obsahujícím koncentracemi částic, které lze snadno měřit. K tomu použijeme aproximaci stacionárního stavu, podle níž je rychlost vzniku částice  $\text{NO}_3$  rovna rychlosti jejího zániku, tj. platí:

$$\begin{aligned} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] &= k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3] \\ [\text{NO}_3] &= \frac{k_1}{k_2} \\ v &= k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3] = k_2[\text{N}_2\text{O}_5] \frac{k_1}{k_2} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

Navržený mechanismus je tedy v souladu se skutečností, že reakce je prvního řádu vůči  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Mechanismus i definovaná reakční rychlost odpovídá celkové chemické rovnici, pro níž má rychlostní rovnice tvar (viz úlohu 1)

$$v = k'[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Platí tedy  $k' = k_1$  a protože  $k = 2k'$ , je  $k = 2k_1$ . Mezi experimentální rychlostní konstantou pro celkovou chemickou rovnici a rychlostními konstantami elementárních reakcí tedy platí vztah  $k = 2k_1$ .

*Za vyjádření stacionární koncentrace  $\text{NO}_3$  0,40 bodu.*

*Za správný zápis rychlostní rovnice a vztahu mezi rychlostními konstantami 0,20 bodu.*

**Celkem za celou úlohu 0,60 bodu.**

*Alternativní postup:*

Celkovou reakční rychlost bylo možné definovat i pomocí jiných reagujících složek, například jako

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

Oxid dusičný vystupuje v obou elementárních krocích, pro časovou změnu jeho koncentrace by platilo

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3].$$

Pro reakční rychlost bychom tedy získali

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + \frac{1}{2} k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3].$$

Na částici  $\text{NO}_3$  bychom analogicky uplatnili aproximaci stacionárního stavu a dosazením její stacionární koncentrace do rychlostní rovnice bychom opět získali:

$$\begin{aligned} v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= \frac{1}{2} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + \frac{1}{2} k_2[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}_3] = \frac{1}{2} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + \frac{1}{2} k_2[\text{N}_2\text{O}_5] \frac{k_1}{k_2} = \\ &= \frac{1}{2} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + \frac{1}{2} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

### 8) Identifikace rychlost určujícího kroku

Uplatněním aproximace stacionárního stavu na částici  $\text{NO}_3$  jsme zjistili, že celková reakční rychlost je identická s reakční rychlostí prvního elementárního kroku. Tento krok je tedy rychlost určujícím stupněm reakce.

**Za správnou odpověď 0,30 bodu.**

## Úloha 2 Radikálová polymerizace styrenu

2,5 bodu

### 1) Řád reakce:

Dílčí reakční řády odpovídají exponentům u koncentrací jednotlivých reaktantů, reakce je řádu 1 vůči styrenu, řádu 0,5 vůči dibenzoylperoxidu a celkový reakční řád je  $0,5 + 1 = 1,5$ .

**Za správnou odpověď 0,25 bodu.**

### 2) Jednotky:

Reakční rychlost má jednotku  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . Aby jednotky obou stran rovnice byly stejné, musí platit

$$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1} = [k_{\text{exp}}](\text{mol dm}^{-3})(\text{mol dm}^{-3})^{0,5}.$$

Aby byla tato rovnice splněna, musí být

$$k_{\text{exp}} = \text{s}^{-1}(\text{mol dm}^{-3})^{-0,5} = \text{s}^{-1} \text{mol}^{-0,5} \text{dm}^{1,5}.$$

Experimentální rychlostní konstanta má tedy jednotku  $\text{dm}^{1,5} \text{mol}^{-0,5} \text{s}^{-1}$ .

**Za správnou odpověď 0,25 bodu.**

### 3) Rychlostní rovnice:

Přímo z definice reakční rychlosti plyne

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ROOR}]}{dt} &= -k_1[\text{ROOR}] \\ \frac{d[\text{RO}\cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{ROOR}] - k_2[\text{RO}\cdot][\text{M}] \\ \frac{d[\text{M}]}{dt} &= -k_2[\text{RO}\cdot][\text{M}] - k_3[\text{R}\cdot][\text{M}] \\ \frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} &= k_2[\text{RO}\cdot][\text{M}] - 2k_4[\text{R}\cdot]^2 \\ \frac{d[\text{P}]}{dt} &= k_4[\text{R}\cdot]^2. \end{aligned}$$

**Za správný zápis všech rovnic 0,50 bodu** (při chybě pouze v jedné rovnici udělit 0,20 bodu).

### 4) Výpočty:

Aplikací aproximace stacionárního stavu na radikály  $\text{RO}\cdot$  získáváme:

$$2k_1[\text{ROOR}] = k_2[\text{RO}\cdot][\text{M}]$$

$$[\text{RO}\cdot] = \frac{2k_1[\text{ROOR}]}{k_2[\text{M}]}$$

Podobně aplikací aproximace stacionárního stavu na radikály  $\text{R}\cdot$ :

$$k_2[\text{RO}\cdot][\text{M}] = 2k_4[\text{R}\cdot]^2$$

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{k_2[\text{M}]}{2k_4}} [\text{RO}\cdot] = \sqrt{\frac{k_2[\text{M}]}{2k_4} \frac{2k_1[\text{ROOR}]}{k_2[\text{M}]}} = \sqrt{\frac{k_1[\text{ROOR}]}{k_4}}$$

Vypočítejme koncentrace obou typů radikálů ve stacionárním stavu:

$$[\text{RO}\cdot] = \frac{2k_1[\text{ROOR}]}{k_2[\text{M}]} = \frac{2 \cdot 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3}}{2,5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 0,5 \text{ mol dm}^{-3}} = 6,72 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[R \cdot] = \sqrt{\frac{k_1[ROOR]}{k_4}} = \sqrt{\frac{4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3}}{1,5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}} = 1,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

*Za správný vztah pro stacionární koncentraci radikálů RO· 0,30 bodu.*

*Za správný vztah pro stacionární koncentraci radikálů R· 0,30 bodu.*

*Za oba správné číselné výsledky 0,15 bodu.*

**Celkem za celou úlohu 0,75 bodu.**

### 5) Výpočty:

Rychlost propagace je dána vztahem

$$v_p = k_3[M][R \cdot]$$

rychlost terminace

$$v_t = k_4[R \cdot]^2.$$

Vypočítejme nyní podíl rychlosti propagace a rychlosti zániku radikálů terminací, tj. střední délku kinetického řetězce (rychlost zániku radikálů je dána výrazem  $2v_t$ , protože při terminaci zanikají vždy dva radikály):

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_p}{2v_t} = \frac{k_3[M][R \cdot]}{2k_4[R \cdot]^2} = \frac{k_3[M]}{2k_4[R \cdot]} = \frac{2,5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 0,5 \text{ mol dm}^{-3}}{2 \cdot 1,5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 1,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}} = 2\,495.$$

Průměrný radikál tedy od svého vzniku naroste do délky 2 495 monomerních jednotek. Abychom však vypočítali střední polymerizační stupeň, musíme uvážit, že při terminaci se dva narostlé radikály spojí v jediný řetězec, tj. průměrně bude střední polymerizační stupeň dán dvojnásobkem střední délky kinetického řetězce:

$$\langle X \rangle_n = 2\langle \nu \rangle = 2 \cdot 2\,495 = 4\,990.$$

*Při použití hodnoty  $[R \cdot] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ :*

$$\langle \nu \rangle = \frac{k_3[M]}{2k_4[R \cdot]} = \frac{2,5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 0,5 \text{ mol dm}^{-3}}{2 \cdot 1,5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}} = 2\,084,$$

$$\langle X \rangle_n = 2\langle \nu \rangle = 2 \cdot 2\,084 = 4\,168.$$

*Za správný postup 0,50 bodu.*

*Za číselný výsledek 0,25 bodu.*

**Celkem za celou úlohu 0,75 bodu.**

## Úloha 3 Korálková

2,5 bodu

## 1) Výpočty:

V souboru A nejprve vystupuje pět různých hodnot  $X$ . Zapišme nejprve počty řetízků jednotlivých typů ( $N$ ) a vypočítejme jejich hmotnosti ( $m = Xm_1$ , kde  $m_1 = 0,5$  g je hmotnost jednoho korálku).

$X$	3	4	5	10	13
$N$	6	6	5	2	1
$m_X$	1,5	2,0	2,5	5,0	6,5

Distribuční funkce např. pro  $X = 3$  vypočteme takto:

$$f_n(X = 3) = \frac{N(X = 3)}{N_{\text{celk}}} = \frac{6}{20} = 0,30$$

$$f_w(X = 3) = \frac{N(X = 3) \cdot m(X = 3)}{m_{\text{celk}}} = \frac{6 \cdot 1,5}{50} = 0,18$$

Analogicky vypočteme distribuční funkce pro další typy řetízků. Výsledná tabulka je následující:

$X$	3	4	5	10	13
$f_n(X)$	0,30	0,30	0,25	0,10	0,05
$f_w(X)$	0,18	0,24	0,25	0,20	0,13

V souboru B existuje jediný typ řetízků a jejich délka je  $X = 20$ . Pro hodnotu  $X = 20$  tak dosahují obě distribuční funkce hodnoty 1.

$X$	20
$f_n(X)$	1
$f_w(X)$	1

*Za správnou tabulku k souboru A 0,30 bodu.*

*Za správnou tabulku k souboru B 0,30 bodu.*

**Celkem za celou úlohu 0,60 bodu.**

## 2) Výpočty:

a) Početně střední délka řetízku A:

$$\langle X \rangle_n = 3 \cdot 0,30 + 4 \cdot 0,30 + 5 \cdot 0,25 + 10 \cdot 0,10 + 13 \cdot 0,05 = 5$$

Početně střední délka řetízku B:

$$\langle X \rangle_n = 20 \cdot 1,00 = 20$$

Hmotnostně střední délka řetízku A:

$$\langle X \rangle_w = 3 \cdot 0,18 + 4 \cdot 0,24 + 5 \cdot 0,25 + 10 \cdot 0,20 + 13 \cdot 0,13 = 6,44.$$

Hmotnostně střední délka řetízku B:

$$\langle X \rangle_w = 20 \cdot 1,00 = 20.$$

**b)** Střední hmotnosti řetízků získáme vynásobením středních délek hmotností jednoho korálku je  $m_1 = 0,5$  g.

Početně střední hmotnost A:

$$\langle m \rangle_n = \langle X \rangle_n m_1 = 5 \cdot 0,5 \text{ g} = 2,5 \text{ g}.$$

Početně střední hmotnost B:

$$\langle m \rangle_n = \langle X \rangle_n m_1 = 20 \cdot 0,5 \text{ g} = 10 \text{ g}.$$

Hmotnostně střední hmotnost řetízku A:

$$\langle m \rangle_w = \langle X \rangle_w m_1 = 6,44 \cdot 0,5 \text{ g} = 3,22 \text{ g}.$$

Hmotnostně střední hmotnost řetízku B:

$$\langle m \rangle_w = \langle X \rangle_w m_1 = 20 \cdot 0,5 \text{ g} = 10 \text{ g}.$$

**c)** Index polydisperzity můžeme v obou případech vypočítat jako

$$I_n = \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n} = \frac{\langle m \rangle_w}{\langle m \rangle_n}$$

Index polydisperzity souboru A:

$$I_n = \frac{6,44}{5} = 1,288.$$

Index polydisperzity souboru B:

$$I_n = \frac{20}{20} = 1,000.$$

*Za správné číselné výsledky délky řetízku celkem 0,25 bodu.*

*Za správné číselné výsledky hmotnosti řetízku celkem 0,25 bodu.*

*Za správné číselné hodnoty indexu polydisperzity dohromady 0,20 bodu.*

**Celkem za celou úlohu 0,70 bodu.**

### 3) Výpočty:

Střední polymerizační stupně mají pro Schulzovu–Floryho distribuci tvar, ze kterého vyjádříme  $I_n$ :

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{1-p}, \langle X \rangle_w = \frac{1+p}{1-p}$$

$$I_n = \frac{\langle X \rangle_w}{\langle X \rangle_n} = 1+p$$

Střední molární hmotnosti získáme vynásobením středních polymerizačních stupňů molární hmotností monomerní jednotky (pro polypropylen  $M_U = 42,08 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$$\langle M \rangle_n = \langle X \rangle_n M_U, \langle M \rangle_w = \langle X \rangle_w M_U.$$

Dosadíme ( $p = 0,75$ ):

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0,75} = 4$$

$$\langle X \rangle_w = \frac{1+0,75}{1-0,75} = 7$$

$$I_n = 1 + p = 1,75$$

$$\langle M \rangle_n = \langle X \rangle_n M_U = 4 \cdot 42,08 \text{ g mol}^{-1} = 168,32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\langle M \rangle_w = \langle X \rangle_w M_U = 7 \cdot 42,08 \text{ g mol}^{-1} = 294,56 \text{ g mol}^{-1}$$

*Za správné číselné výsledky 0,25 bodu (dílčí body se neudělují).*

**Celkem za celou úlohu 0,50 bodu.**

**4) Metoda:**

Osmometrií stanovíme početně střední molární hmotnost (osmotický tlak závisí na *počtu* molekul), pomocí statického rozptylu světla stanovíme hmotnostně střední molární hmotnost (intenzita rozptýleného světla závisí na *velikosti* molekul).

**Za správnou odpověď 0,20 bodu.**

**5) Odpovědi:**

**a)** vzorek A; **b)** vzorek C

**Za správné odpovědi celkem 0,25 bodu (dílčí body se neudělují).**

**6) Návrh:**

Diferenciální refraktometrická detekce (tj. měření rozdílu indexů lomu vzorku a čistého rozpouštědla), spektrofotometrická detekce (měření absorpance v infračervené, popř. v ultrafialové oblasti), viskozimetrická detekce, detekce rozptylu světla.

**Za alespoň dva správné příklady 0,25 bodu.**