



59. ročník

2022/2023

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie E

Teoretická část – Zadání

210 minut, 40 bodů



ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

12 BODŮ

ÚVODNÍ INSTRUKCE AUTORŮ:

Zdůrazňujeme, že v úlohách se opět objevují „**záchytné body**“ (červené pětiúhelníky s čísly), které jsou nezbytné k řešení návazných úloh. V případě neznámosti odpovědi či nejistoty je možné **získat od dozoru správnou odpověď** za **penalizaci 1 bod** (pouze v rámci dané úlohy do 0 bodů). V takovémto případě se **zvednutím ruky přihlašte**.

U výpočtu v inženýrské části dbejte na „**čitelnost**“ **výpočetního postupu**, aby bylo možné případně udělit vyšší počet bodů i v případě použití chybného výsledku v původním příkladu.

Molární hmotnosti látek potřebné pro výpočtu je třeba si **dopočítávat z periodické tabulky** – uveďte do tabulky na stránce 6.

Rada na závěr – **pořádně si přečtěte zadání, a pak znovu ještě alespoň dvakrát!** Všechny důležité informace pro úvahy jsou v textu.

Úloha 1 Ta méně známá halogenovodíková

5 bodů

V rámci svého studia jste se určitě setkali s bezkyslíkatými kyselinami od halogenů chloru, bromu, jodu, a to možná i v některých případech v laboratoři. Trošku více v pozadí bývá **kyselina fluorovodíková**, která je přitom velmi důležitou jak v anorganické, tak organické chemii, a právě z toho důvodu se na ní v rámci národního kola zaměříme!

Příprava kyseliny fluorovodíkové probíhá průmyslově z horniny bohaté na fluorid vápenatý (CaF_2), nicméně obsahuje i v křemen, oxid železitý, uhličitany a podobně.

V našem studovaném systému vstupuje **proudem 1** do **uzlu I**, kde dochází k zahřívání na teplotu 200 °C v rotačním reaktoru a endotermní reakci se silnou **kyselinou A**, která do uzlu vstupuje **proudem 2**. Výsledkem je vznik pevné **látky B**, která s dalšími nečistotami odchází pryč (**proud 3**). Zbylá směs produktů reakce putuje **proudem 4** do **uzlu II**.

V **uzlu II** dochází k čištění pomocí **kyseliny A**, která vstupuje **proudem 10** a vystupuje **proudem 5**. Po vyčištění produktů se transportují **proudem 6** do **uzlu III**.

V **uzlu III** kondenzuje čistá **látka C** (**proud 7**) při teplotě 10 °C. Ochuzená směs dále pokračuje **proudem 8** do **uzlu IV**.

Uzel IV opět slouží k čištění (již za teploty -15 °C) **kyselinou A** (**proud 9**), která následně uzel opouští **proudem 10**. Přečištěná směs putuje (**proud 11**) do posledního segmentu výroby – **uzlu V**.

V **uzlu V** probíhá reakce s kapalným **rozpouštědlem D** (**proud 12**) za vzniku kyseliny fluorovodíkové, **látek E a F** obsahujících křemík (**proud 13**), a uvolnění vedlejších plynů (**proud 14**). **Látka E** vystupuje společně s kyselinou fluorovodíkovou jako kapalina, naopak **látka F** je v čistém stavu pevná látka.

U této výroby je vidět snaha využít **kyselinu A** opravdu „naplno“. Během procesu nicméně ztrácí na síle a čistotě. Proto je třeba jí před vstupem do **uzlu I** **zkoncentrovat** až na 99 hm. %. K tomu se využívá **uzel VI**, do kterého kyselina vstupuje **proudem 5** a vystupuje **proudem 2**. Zde následně reaguje s plynou **látkou G** (**proud 15**), která způsobuje nárůst její koncentrace.



- 1) Na základě textu dopište do schéma výroby čísla proudů a uzlů. U každého uzlu rozhodněte o směru entalpické šipky (růžová přeškrtnutá čára), zajišťující bezpečnou a efektivní výrobu. Zvýrazněte tok kyseliny A celým systémem.

Doplnění schématu včetně entalpických šipek a toku kyseliny A:

body:

- 2) Napište mineralogický název fluoridu vápenatého.

Mineralogický název:

body:

- 3) Na základě textu identifikujte sloučeniny A – G.

Kyselina A	vzorec:	název:	1
Látka B	vzorec:	název:	
Látka C	vzorec:	název:	2
Látka D	vzorec:	název:	3
Látka E	vzorec:	název:	4
Látka F	vzorec:	název:	
Látka G	vzorec:	název:	5

body:



- 4) Napište a vyčíslete chemickou reakci fluoridu vápenatého s koncentrovanou kyselinou A. Jak je v uzlu I dosaženo oddělení produktů? Které separační metodě se to podobá? Určete stupeň hydratace látky B.

Rovnice:

Důvod oddělení:

Obdobná separační metoda:

Stupeň hydratace látky B: anhydrát – hydrát – dihydrát

body:

- 5) Během prvního kroku reaguje se vznikající látkou C i křemen za vzniku tetraedrického produktu. Uveďte rovnici této reakce, nakreslete elektronový vzorec produktu a zdůvodněte, proč bude odcházet proudem 4 nikoliv proudem 3.

Rovnice:

Elektronový vzorec:

Odůvodnění cesty:

body:

- 6) Látka C je velmi zajímavá z hlediska fyzikálně-chemických vlastností. Na rozdíl od analogických sloučenin stejné skupiny se zde objevuje několik abnormalit, z nichž právě jedna umožnila její separaci v uzlu III. Uveďte ji spolu s odůvodněním odklonu od skupinového trendu. U jaké další sloučeniny lze tento jev pozorovat?

Abnormalita umožňující separaci:

Důvod abnormality:

Příklad obdobné sloučeniny:

body:



Kyselina fluorovodíková se často používá k přípravě syntetického kryolitu, využívaného jako tavidlo při zpracování aluminy v *Hall-Héroultově* procesu. Pro výrobu lze použít kapalnou směs odcházející **proudem 13**, ze které odstraníme křemennou sloučeninu **E** přidáním chloridu sodného za vzniku sraženiny. Výsledkem je relativně čistá kyselina fluorovodíková, která reaguje s hydroxidem hlinitým a chloridem sodným na nerozpustný kryolit.

7) Zapište popsané děje chemickými rovnicemi.

Reakce sloučeniny **E** s chloridem sodným:

Rovnice výroby kryolitu:

body:

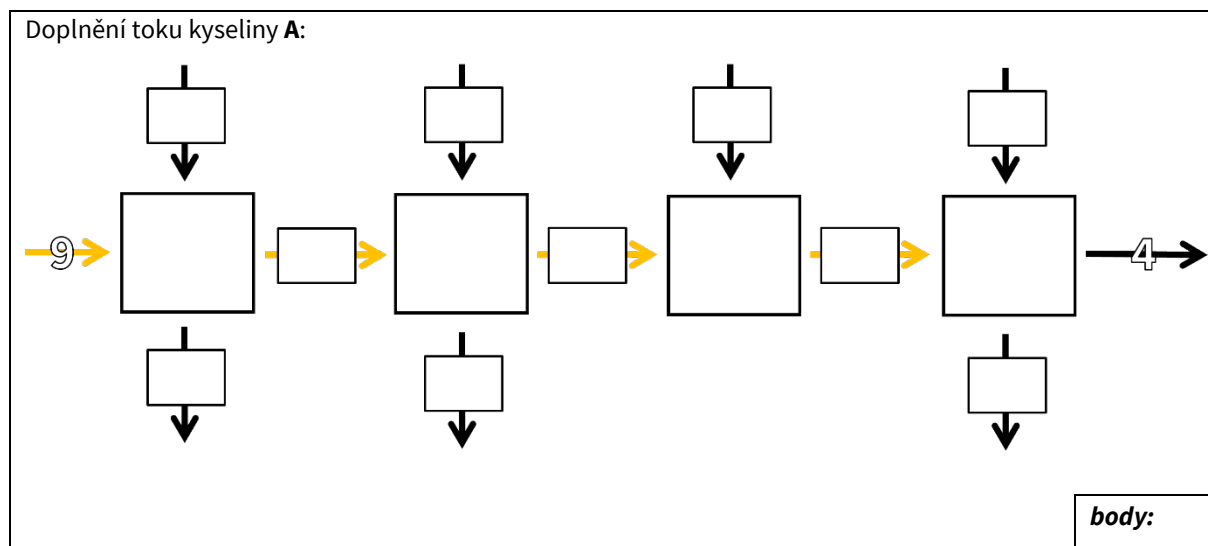


Úloha 2 Šetříme kyselinou!

5 bodů

Jak bylo již v úvodu napsáno, při výrobě kyseliny fluorovodíkové dochází k efektivnímu využití kyseliny **A**. Jelikož jde o „protiproudé“ uspořádání vůči hlavní větvi, dochází během procesu k postupnému přechodu nežádoucích látek z primárních produktů do kyseliny **A**. V přímém důsledku tak klesá čistota a koncentrace kyseliny, která by vstupovala do **uzlu I**, nicméně (jak jsme již uvedli) toto je částečně řešeno **uzlem VI**.

1) Na základě Úlohy 1 očíslete proudy a uzly ve schématu z pohledu toku kyseliny **A**.



2) Uzel II v našem schématu představuje jednotkovou operaci, která umožňuje pohlcení nečistot. Napište, jak ji nazýváme.

Jednotková operace:

body:

3) Na základě schématu a textů uveďte důvod, proč je potřeba monitorovat koncentraci a čistotu kyseliny **A** v procesu.

Důvod:

body:

Pro účely dalších výpočtů využijte následující tabulku pro určení molárních hmotností látek.

$$M(\mathbf{A}) = \quad \text{g/mol} \quad M(\mathbf{G}) = \quad \text{g/mol}$$



Aby bylo jednodušší řešit cestu kyseliny **A**, a následně její reakci s látkou **G**, je šikovnějším si ji rovnou od začátku představit jako roztok látky **G**.

4) Vypočítejte hmotnostní zlomek látky G v 96 hm. % kyselině A.

6

Hmotnostní zlomek látky **G**: $w_9(\mathbf{G}) =$ _____ %

body:

Kyselina **A** o hmotnostním zlomku 0,96 prvně vstupuje **proudem 9** o rychlosti 80 kg h^{-1} do **uzlu IV**, kde dochází díky velmi nízké teplotě k pohlcení zbylé látky **C**, která nebyla v předchozím kroku (**uzel III**) separována. V **uzlu II** převážně do kyseliny přechází sloučenina **D**, prachové částice sloučeniny **B** a zároveň se z kyseliny uvolňuje veškerá sloučenina **C**, kvůli vyšší teplotě. Inertní složky nepřechází. Uvažujte následující parametry proudů:

Proud 8		Proud 11		Proud 4		Proud 6	
tok:	23 kg h⁻¹	tok:	329 g min⁻¹	tok:	1,180 kg min⁻¹	tok:	?
složení v hm. %		složení v hm. %		složení v hm. %		složení v hm. %	
látka C :	14,3 %	látka C :	0 %	látka B :	3,7 %	látka B :	0 %
inertní:	85,7 %	inertní:	100 %	látka C :	57,2 %	látka C :	68,9 %
				látka D :	11,1 %	látka D :	0 %
				inertní:	27,9 %	inertní:	31,1 %

5) Určete hm. složení a rychlost výstupního proudu 10 kyseliny z uzlu IV.

Výpočet:

$\dot{m}_{10} =$ _____ g min^{-1}

$w_{10}(\mathbf{G}) =$ _____ %

$w_{10}(\mathbf{C}) =$ _____ %

body:



- 6) Vypočítejte procentuální hmotnostní obsah látky G v proudu 5. Uvedte jeho následný přepoččet na hm. procenta kyseliny A.

Výpočet:

$$w_5(\mathbf{G}) = \quad \quad \quad \%$$

$$w_5(\mathbf{A}) = \quad \quad \quad \%$$

body:

Předpokládejte nyní, že hmotnostní tok **proudu 5** je $\dot{m}_5 = 90 \text{ kg/hod}$ a v něm hmotnostní tok látky **G** činí $\dot{m}_5(\mathbf{G}) = 60 \text{ kg/hod}$ – tedy zde **nenavazujete na předchozí výsledky**.

- 7) Kolik kilogramů za hodinu látky G je nutné v uzlu VI přidat, aby výstupní koncentrace odpovídala 99 hm. % kyselině A?

Výpočet:

$$\dot{m}(\mathbf{G}) = \quad \quad \quad \text{kg h}^{-1}$$

body:

--

Úloha 3 Fluor**2 body**

Velmi reaktivní fluor lze získat elektrolýzou jeho sloučenin například hydrofluoridu draselného (směs HF a KF). Vše probíhá v měděné nádobě fungující jako katoda, do které jsou zavedeny grafitové tyče sloužící jako anoda.

1) Určete elektronově vyčíslené poloreakce elektrolýzy na jednotlivých elektrodách.

Poloreakce na anodě:	
Poloreakce na katodě:	
body:	

Během studia na střední škole je fluor představován jako prvek, který nelze žádným způsobem připravit chemickou cestou. Ve skutečnosti to jde, a jedním z příkladů je rozklad solí přechodných kovů ve vyšším oxidačním stupni za vzniku nižšího fluoridu.

2) Napište rovnice tepelného rozkladu fluoridu kobaltitého, fluoridu manganitého a fluoridu ceričitého.

Rozklad fluoridu kobaltitého:	
Rozklad fluoridu manganitého:	
Rozklad fluoridu ceričitého:	
body:	

Další možnou cestou tvorby elementárního fluoru je dvoukroková reakce. V prvním kroku reaguje kyselina fluorovodíková a fluorid draselný s manganistanem draselným v prostředí peroxidu vodíku za vzniku hexafluoromanganičitanu draselného a dvou vedlejších produktů (jeden z nich je plyn). Ve druhém kroku reaguje připravený komplex s fluoridem antimonickým, kdy vzniká elementární fluor, hexafluoroantimoničnan draselný a fluorid manganitý.

3) Napište vyčíslené chemické rovnice této dvou krokové přípravy.

Rovnice:	
body:	

--

4) Demonstrujte vysokou reaktivitu fluoru na příkladu jeho zavádění do vody.

Rovnice:

body:

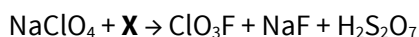
Fluorderiváty anorganických kyselin jsou z důvodu vysoké elektronegativity fluoru daleko silnějšími kyselinami než jejich původní protějšky.

5) S využitím elektronových vzorců popište mechanismus reakce HF s oxidem sírovým za vzniku aduktu X.

Mechanismus:

body:

Vzniklý produkt **X** může reagovat s chloristanem sodným dle následující rovnice:

**6) Rovnici vyčíslete a určete počet vyměněných elektronů.**

Rovnice:

Počet vyměněných elektronů:

body:



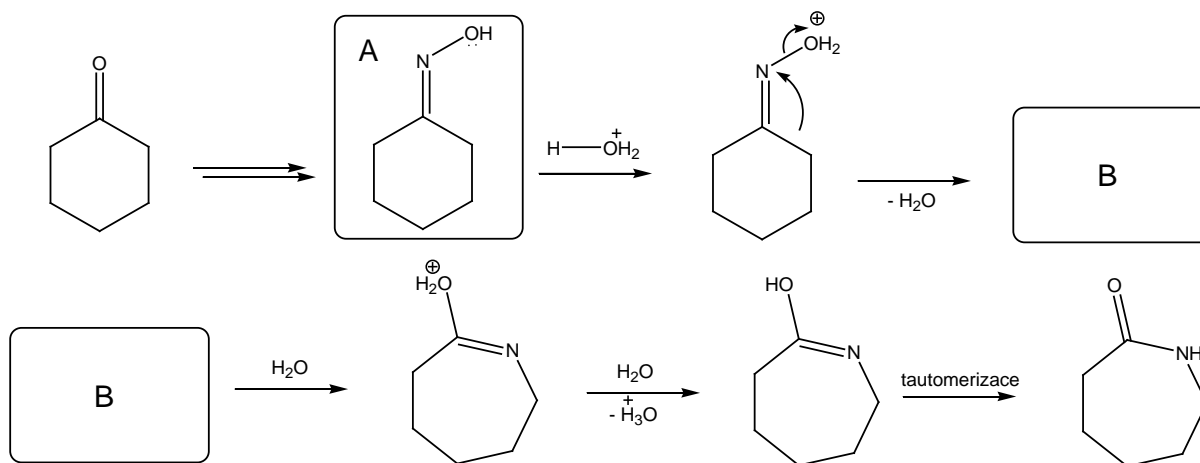
ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

12 BODŮ

Úloha 1 Vaříme ve stopách Wichterleho

4 body

Závěrem letošního ročníku Chemické olympiády se zaměříme na syntetické postupy, které jsou spjaty s předním českým chemikem Ottou Wichterlem a věnují se nylonovým polymerům. Jejich prekursorem je ϵ -kaprolaktam, cyklický amid kyseliny heptanové. Pohodlně jej lze připravit z cyklohexanu reakcí známou jako Beckmannův přesmyk:



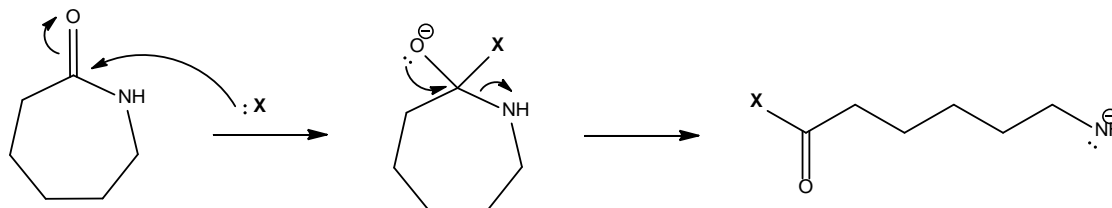
Působením dosud neznámých reakčních podmínek na čistý cyklohexanon získáme derivát **A** zvaný oxim, který lze protonovat kyselinou s dehydratačními účinky (H_3O^+). Dehydratací oximiového iontu doprovázenou přesunem alkyly vzniká sedmičlenný kation **B** s kladným nábojem lokalizovaným na atomu uhlíku ve vazbě $-\text{C}=\text{N}-$.

1) Navrhněte strukturu **B** s využitím předkresleného mechanismu.

Struktura **B**:

body:

Sled navazujících reakcí pak vede až na molekulu ϵ -kaprolaktamu. Vznik nylonových polymerů z této sloučeniny je iniciován otevřením jejího sedmičlenného kruhu:



Iniciátor **X** vystupující v naznačeném mechanismu musí být velmi reaktivní a mít velkou chemickou afinitu ke karbonylové sloučenině, aby bylo otevření stabilního amidu možné a výhodné.

--

2) Jaký iniciátor z níže nabízených byste si vybrali?

- a) chloridový anion
- b) amidový anion
- c) kyanidový anion
- d) enolátový anion
- e) BuLi uvolňující alkylový karbanion (Bu = butyl)
- f) ethoxidový anion
- g) hydroxidový anion

Odpověď:

body:

3) Naznačte strukturu rostoucího nylonového polymeru, který vzniká po iniciaci reakcí s dalšími molekulami ϵ -kaprolaktamu. Místo struktury symbolicky značené X vhodně navažte Vámi vybraný iniciátor.

Struktura:

body:

Strukturou analogickou k ϵ -kaprolaktamu, která je studována v kontextu biodegradabilních polymerů, je cyklický ester heptanové kyseliny. Ten lze připravit například intermolekulární esterifikací kyseliny 7-hydroxyheptanové.

Jak ale připravit samotnou 7-hydroxyheptanovou kyselinu? Pokuste se tento problém vyřešit pomocí vhodné z Vám známých metod prodlužování uhlovodíkového řetězce.

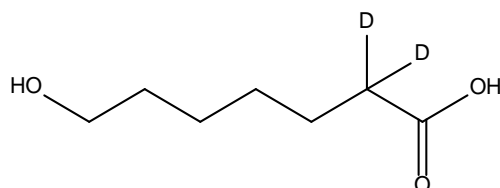
4) Uveďte potřebné prekursory a kompletní reakční podmínky i použitá činidla.

Návrh syntézy (postačí slovně):

body:



Analogickým otevřením kruhu vhodným a následnou propagací vzniklé struktury získáme polyester. Pro jeho studium jeho rozkladu v biotickém prostředí si můžeme pomoci zavedením deuteriové značky co nejbližší původní karboxylové funkci:



5) Jaký vliv na celkovou rychlost degradace polymeru bude mít navržená změna? Zdůvodněte.

Vliv na rychlost a zdůvodnění:

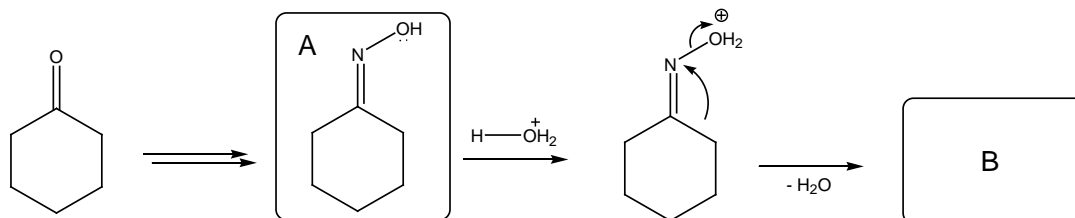
body:



Úloha 2 Dovařili jsme?

3,5 bodu

Přestože syntéza nylonových polymerů je průmyslově hojně využívaná, a tedy dobře prostudovaná technologie, nevyhneme se ani zde určitým potížím, které je nutné vhodně překonat. V tomto případě máme konkrétně na mysli podmínky, které je nutné volit pro první a zatím neznámý krok Beckmannova přesmyku:



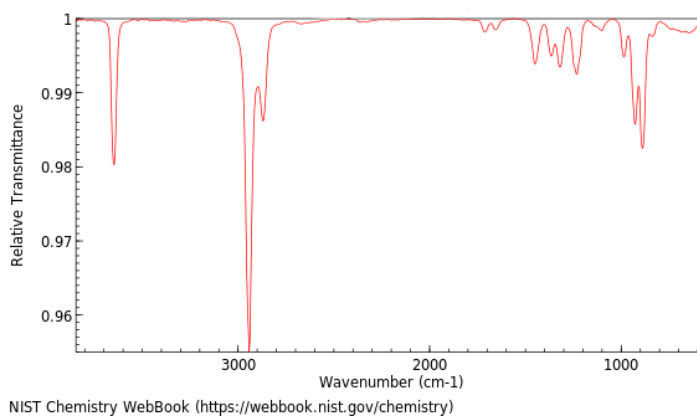
Znázorněný reakční krok lze chápat jako formální substituci na karbonylovém atomu uhlíku. Je kyselě katalyzovaný a mimo znázorněný oxim **A** při něm vzniká voda.

1) S jakou molekulou musí v poměru (1:1) cyklohexanon reagovat? Jde o slabě bazickou sloučeninu obsahující pouze atom(y) dusíku, kyslíku a vodíku.

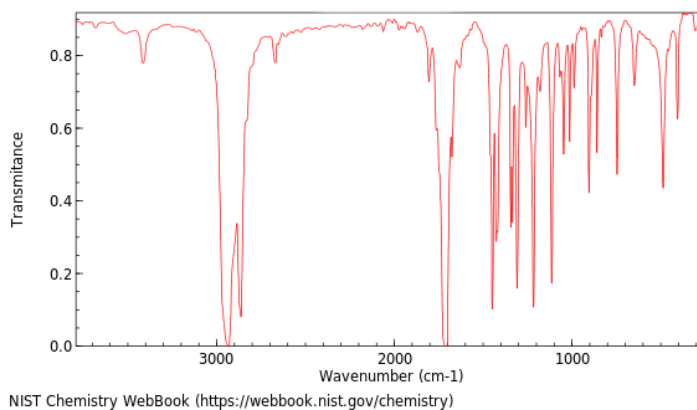
Neznámá molekula:

body:

IR absorpční spektra vznikajícího oximu **A** mají následující tvar:



Bez další úpravy by však bylo velmi obtížné je pořídit, protože oxim se stáním v reakční směsi samovolně rozkládá na sloučeninu **X**. Její IR absorpční spektra vypadají následovně:



--

- 2) Jakým funkčním skupinám pravděpodobně odpovídají výrazné absorpční pásy v infračerveném spektru reaktantu A ($\gg 3000\text{ cm}^{-1}$) a rozkladného produktu X ($1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$)?

A ($\gg 3000\text{ cm}^{-1}$):	
X ($1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$):	body:

- 3) Jaká je struktura látky X, pokud víte, že rozklad oximu A nemění konektivitu šestičlenného uhlikatého cyklu?

Struktura X:	
	body:

- 4) Pokuste se navrhnout, jaké podmínky byste zvolili pro zkoumanou reakci, abyste omezili rozklad vznikajícího oximu. Diskutujte alespoň 2 možnosti jejich dosažení.

Podmínky zamezující rozkladu:	
	body:

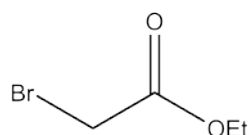


Úloha 3 Reformatského syntéza

4,5 bodu

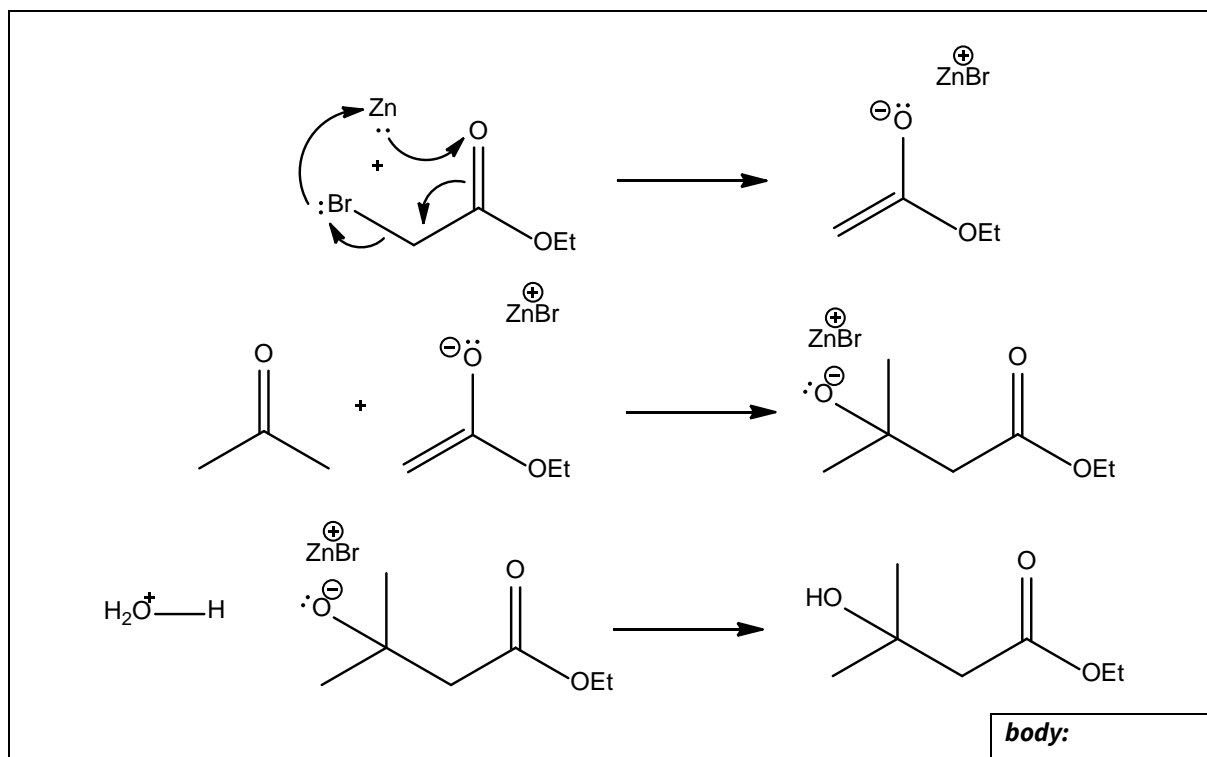
Na úplný závěr letošní olympiády se podíváme na jeden z méně běžných syntetických postupů pro derivatizaci karbonylových sloučenin. Půjde o specifické využití přechodných kovů v organické syntéze postupem zvaným Reformatského syntéza.

Prototypová Reformatského syntéza vychází z následujícího derivátu kyseliny octové:



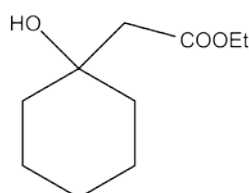
Reakce uvedeného derivátu s kovovým zinkem poskytne formální enolát, který se při reakci s karbonylovou sloučeninou aduje přímo na karbonylový uhlík za postupného vzniku substituovaného esteru. Tuto reakci naznačujeme neúplným mechanismem adice na aceton:

- 1) Doplňte neúplné dva řádky mechanismu zakreslením zahnutých šipek, kterými znázorníte pohyb volných elektronových párů při reakcích.



V následujícím syntetickém schématu se podíváme na využití Reformatského syntézy k přípravě reaktivní bicyklické sloučeniny, na kterou bychom mohli s narazit ve farmaceuticky relevantních syntézách.

Podstatou naší syntézy bude derivatizace následující látky:



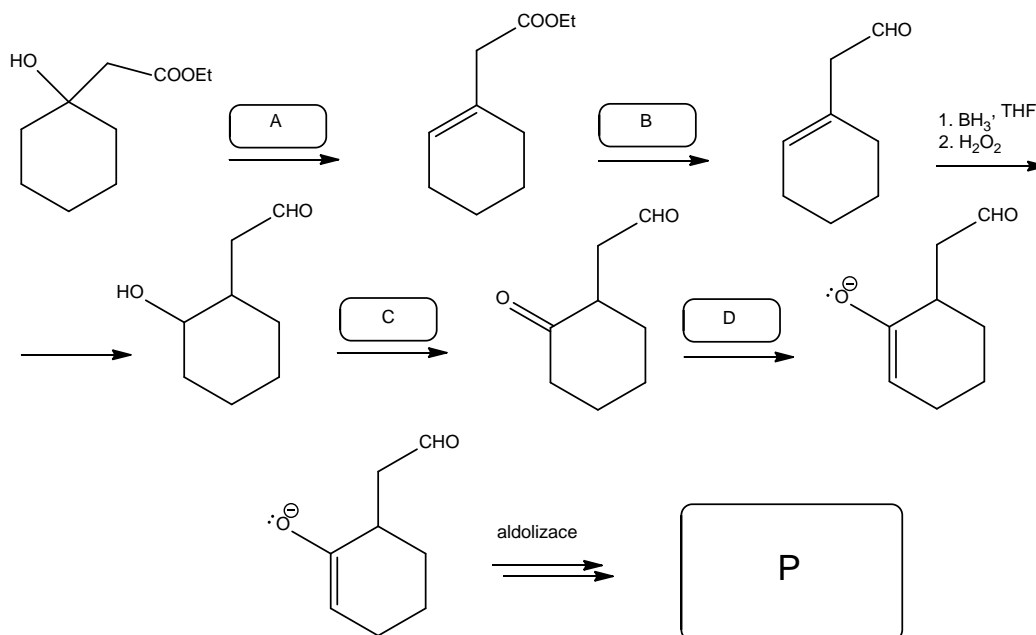


2) Navrhněte její přípravu s využitím Reformatského syntézy. Uveďte strukturu všech reaktantů, případně potřebná činidla.

Návrh syntézy (postačí slovně):

body:

Vhodně připravený prekursor pak podrobíme následující reakční sekvenci za vzniku bicyklického produktu P:



3) Určete potřebná činidla a reakční podmínky A-D, jimiž lze provést odpovídající přeměny.

A

B

C

D

body:

4) Navrhněte strukturu bicyklického produktu P.

Struktura P:

body:

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Rozklad oxidu dusičného podruhé****5 bodů**

Ve školním kole jsme se zabývali rozkladem oxidu dusičného v plynné fázi (viz rovnice), který se řídí kinetikou prvního řádu vůči N_2O_5 s rychlostní konstantou $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (při teplotě $400 \text{ }^\circ\text{C}$).

**1) Vypočítejte střední dobu života molekuly oxidu dusičného při uvedené teplotě.**

Výpočet:

Střední doba života: min

body:**2) Na následujícím obrázku je znázorněno šest závislostí týkajících se rozkladu oxidu dusičného při konstantní teplotě (na počátku je v systému přítomen pouze oxid dusičný). Určete, který z obrázků A–F popisuje závislost:**

- reakční rychlosti na parciálním tlaku oxidu dusičného,
- reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku,
- parciálního tlaku oxidu dusičného na čase,
- parciálního tlaku oxidu dusičitého na čase,
- logaritmu parciálního tlaku oxidu dusičného na čase.

Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku oxidu dusičného: Obrázek

Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku: Obrázek

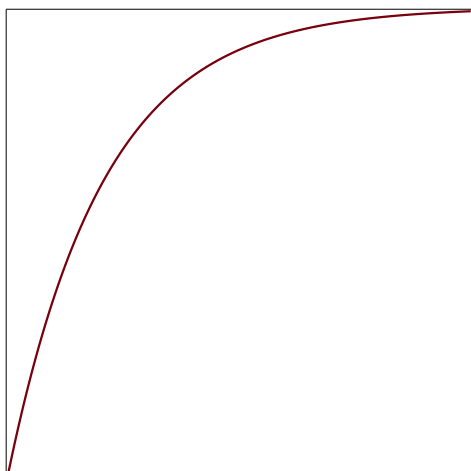
Závislost parciálního tlaku oxidu dusičného na čase: Obrázek

Závislost parciálního tlaku oxidu dusičitého na čase: Obrázek

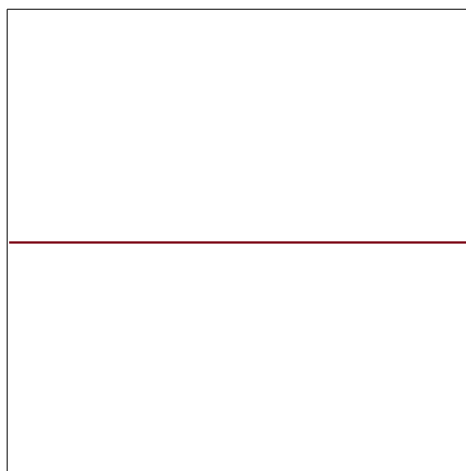
Závislost logaritmu parciálního tlaku oxidu dusičného na čase: Obrázek

body:

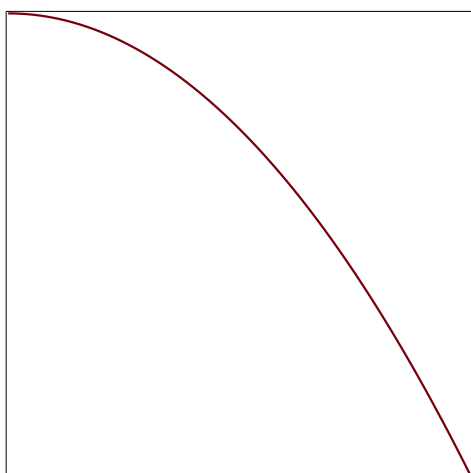
A



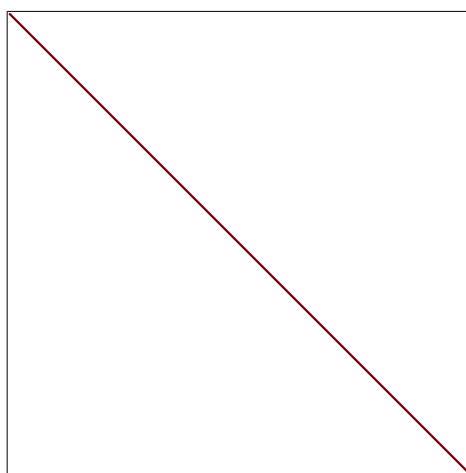
B



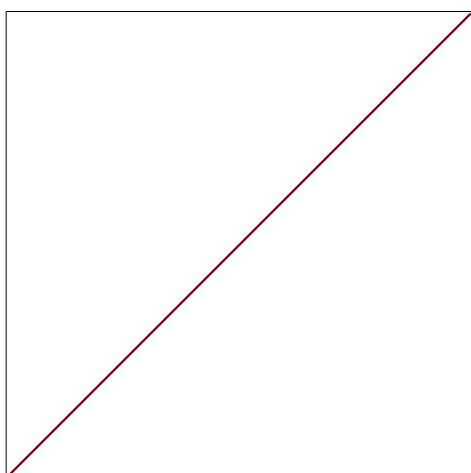
C



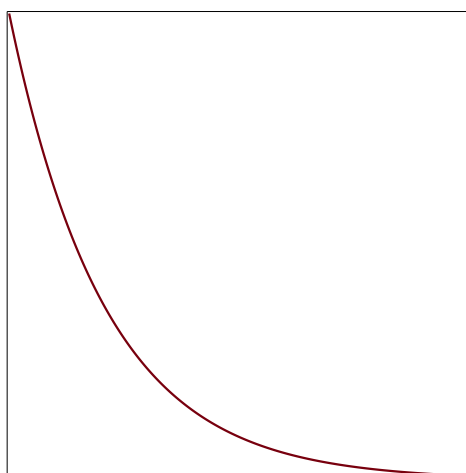
D



E

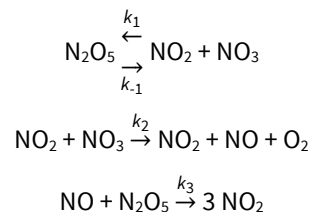


F





Mechanismus rozkladu jsme si prozatím představovali jako sled dvou následných elementárních reakcí, v nichž vystupuje částice NO_3 jako reaktivní meziprodukt. Ukazuje se však, že dalším reaktivním meziproduktem je částice NO . Potřebujeme tedy navrhnout mechanismus, který by přítomnost tohoto radikálu zahrnoval. Uvažujme například následující návrh:



3) Zjistěte, zda je tento mechanismus v souladu s experimentální rychlostní rovnicí $v = k_{\text{exp}}[\text{N}_2\text{O}_5]$.

Odvození:

Mechanismus **je/není** v souladu s experimentální rychlostní rovnicí.

body:

**Úloha 2 Výroba polyvinylchloridu radikálovou polymerizací****6 bodů**

Polyvinylchlorid je po polyethylenu a polypropylenu třetím nejčastěji používaným plastem. Typicky se vyrábí suspenzní polymerizací vinylchloridu, která probíhá radikálovým mechanismem. K iniciaci se používají organické peroxidy, např. dioktanoylperoxidem.

- 1) **Vypočítejte index polydisperzity vzorku polyvinylchloridu, je-li jeho početně střední polymerizační stupeň 880 a řídí-li se distribuce jeho polymerizačních stupňů Schulzovou–Floryho funkcí.**

Výpočet:
Index polydisperzity:
body:

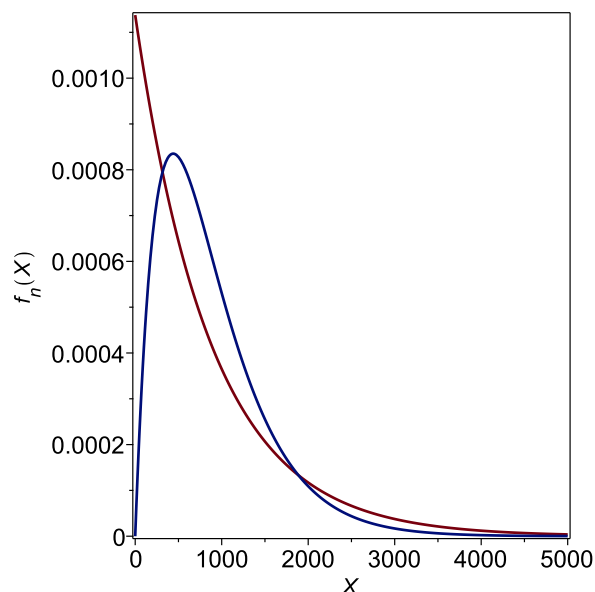
Schulzova–Floryho funkce popisuje distribuci polymerizačních stupňů ve vzorku, který by vznikl ideální disproporcionačně terminovanou polymerizací. Z hlediska indexu polydisperzity je však možné dosáhnout příznivějšího výsledku, pokud by terminace probíhala rekombinačně, protože v tomto případě by se distribuce polymerizačních stupňů řídila Schulzovou–Zimmovou funkcí.

- 2) **Vypočítejte index polydisperzity polyvinylchloridu ($M_0 = 62,5 \text{ g mol}^{-1}$) o početně středním polymerizačním stupni 880, řídí-li se distribuce jeho polymerizačních stupňů Schulzovou–Zimmovou funkcí.**

Výpočet:
Index polydisperzity:
body:



- 3) Na následujícím obrázku jsou znázorněny početně distribuční funkce polymerizačních stupňů pro případ čistě i) rekombinační, ii) disproporcionační terminace. Která křivka odpovídá kterému případu?



Do vynechaných políček doplňte barvu (červená/modrá).

Funkci $f_n(X)$ pro případ čistě rekombinační terminace popisuje křivka.

Funkci $f_n(X)$ pro případ čistě disproporcionační terminace popisuje křivka.

body:

Vliv podmínek na charakter konečného produktu polymerizace je nicméně mnohem komplexnější – konečkonců modelování a testování těchto procesů je stále předmětem rozsáhlého výzkumu. Předpokládejme nyní, že se nám podařilo optimalizovat přípravu polyvinylchloridu o početně středním polymerizačním stupni 880 tak, že jeho index jeho polydisperzity je 1,3.

- 4) **Vypočítejte početně a hmotnostně střední molární hmotnost tohoto polymeru.**

Výpočet:

Početně střední molární hmotnost: g mol^{-1}

Hmotnostně střední molární hmotnost: g mol^{-1}

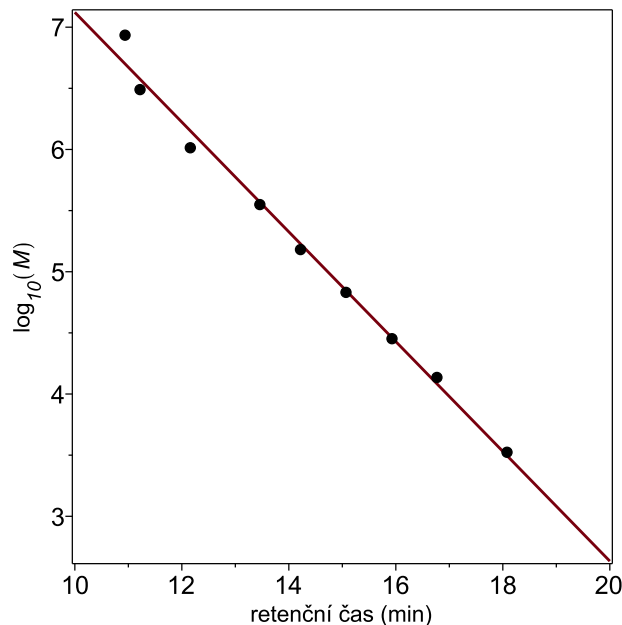
body:



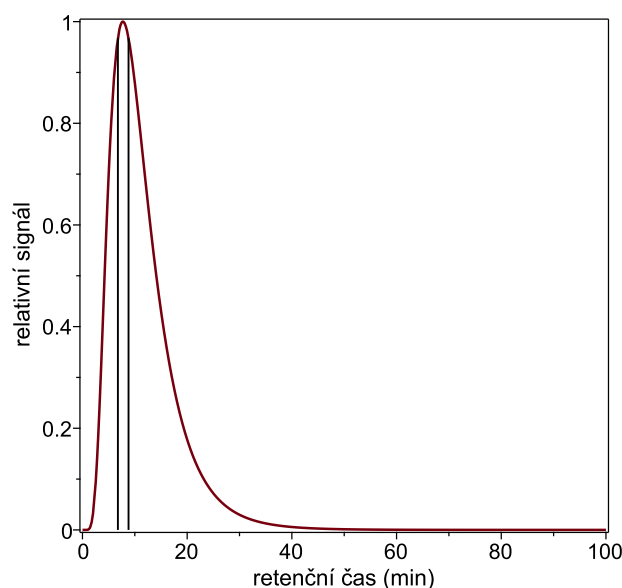
* Pokud jste tento příklad nespočetali, použijte dále početně střední mol. hm. 60 000 g mol⁻¹ a hmotnostně střední mol. hm. 80 000 g mol⁻¹.

Distribuci molárních hmotností ve vzorku si můžeme „prohlédnout“ např. pomocí rozměrově vylučovací chromatografie. Pro přepočet retenčního času na molární hmotnost je však nutné předem provést kalibraci kolony. V chemii polymerů se k tomuto účelu používají standardy dobře definovaných polymerů, jejichž distribuce je obzvláště úzká – běžně se používají například polystyrenové standardy.

Pro analýzu našeho vzorku polymeru použijeme polystyrenové standardy a tetrahydrofuran jako mobilní fázi. Kalibrační závislost je vynesena spolu s proloženou přímkou na následujícím obrázku:



Na svislé ose jsou vyneseny dekadické logaritmy molárních hmotností. Molární hmotnost každého standardu přitom byla vyjádřena jako aritmetický průměr početně a hmotnostně střední molární hmotnosti (jde tedy o určitý odhad molární hmotnosti odpovídající „maximu píku“, viz obrázek níže).





Rovnice kalibrační přímky je

$$\log_{10} M = -0,4488 \frac{t}{\text{min}} + 11,6093.$$

- 5) **Vypočítejte retenční čas (odpovídající maximálnímu signálu), který lze očekávat pro analyzovaný vzorek polyvinylchloridu (z úlohy 4).**

Výpočet:

Retenční čas: min

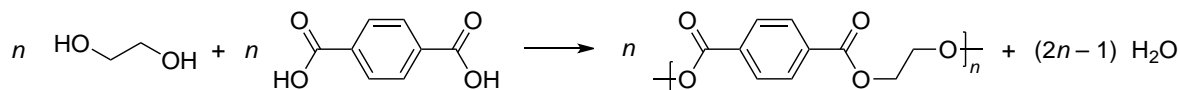
body:



Úloha 3 Neřetězová polymerizace

5 bodů

Ve všech úlohách jsme se zatím zabývali pouze radikálovými řetězovými polymerizacemi. Obrovskému zájmu průmyslové výroby se nicméně těší také polymery, které se připravují tzv. neřetězovými polymerizacemi. Za všechny jmenujme alespoň polyestery a polyamidy, které se vyrábějí polykondenzací bifunkčních monomerů. Například polyestery můžeme připravit polykondenzací monomerní hydroxykyseliny, nebo monomerní dikarboxylové kyseliny s diolem, viz následující schéma.



1) Vysvětlete základní rozdíl mezi řetězovými a neřetězovými polymerizacemi.

Vysvětlení:

body:

Problém definice reakční rychlosti se v případě neřetězových polymerizací řeší poněkud odlišným způsobem než v případě polymerizací řetězových. Definici si osvětlíme na příkladu polykondenzace aminokyseliny za vzniku polypeptidu (tedy vlastně obdobná reakce, jaká probíhá v buňkách na ribosomech). Reakční rychlost definujeme jako úbytek koncentrace *funkčních skupin* za čas. V případě polykondenzace aminokyseliny by tedy reakční rychlost byla definována jako úbytek karboxylových skupin, popř. aminoskupin:

$$v = -\frac{d[-\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[-\text{NH}_2]}{dt}$$

Distribuční funkce polymerizačních stupňů jsou pak určeny aktuální konverzí funkčních skupin. Pokud se ptáme na pravděpodobnost, že náhodně vybraná molekula má určitý polymerizační stupeň, pak se vlastně ptáme na pravděpodobnost, že se bude současně (na jedné molekule) vyskytovat určitý počet zreagovaných a nezreagovaných funkčních skupin. Pravděpodobnost výskytu nezreagované funkční skupiny přitom pochopitelně klesá s rostoucí konverzí.

2) Kolik zreagovaných a kolik nezreagovaných aminoskupin je při polykondenzaci aminokyseliny přítomno v molekule i) monomeru, ii) dimeru, iii) trimeru, iv) tetrameru a v) X-meru?

	počet zreagovaných aminoskupin	počet nezreagovaných aminoskupin
monomer		
dimer		
trimer		
tetramer		
X-mer		

body:

