



59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie E

Teoretická část – Zadání



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A											
1 H 1 1,00794 Vodík											5 B 10,811 2,00 Bor	6 C 12,011 2,50 Uhlík	7 N 14,007 3,10 Dusík	8 O 15,999 3,50 Kyslík	9 F 18,998 4,10 Fluor	10 Ne 20,179 Helium											
2 II. A	3 Li 6,941 0,97 Lithium	4 Be 9,0122 1,50 Beryllium											13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
3	11 Na 22,990 1,00 Sodík	12 Mg 24,305 1,20 Hořčík	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
4	19 K 39,098 0,91 Draslík	20 Ca 40,078 1,00 Vápník	21 Sc 44,956 1,30 Skandium	22 Ti 47,867 1,30 Titan	23 V 50,942 1,50 Vanad	24 Cr 51,996 1,60 Chrom	25 Mn 54,938 1,60 Mangan	26 Fe 55,845 1,60 Železo	27 Co 58,933 1,70 Kobalt	28 Ni 58,693 1,70 Nikl	29 Cu 63,546 1,70 Měď	30 Zn 65,38 1,70 Zinek	31 Ga 69,723 1,80 Gallium	32 Ge 72,61 2,00 Germanium	33 As 74,922 2,20 Arzen	34 Se 78,971 2,50 Selen	35 Br 79,904 2,70 Brom	36 Kr 83,798 Krypton									
5	37 Rb 85,468 0,89 Rubidium	38 Sr 87,62 0,99 Stroncium	39 Y 88,906 1,10 Yttrium	40 Zr 91,224 1,20 Zirkonium	41 Nb 92,906 1,20 Niob	42 Mo 95,95 1,30 Molybden	43 Tc -98 1,40 Technecium	44 Ru 101,07 1,40 Ruthenium	45 Rh 102,91 1,40 Rhodium	46 Pd 106,42 1,30 Palladium	47 Ag 107,87 1,40 Stříbro	48 Cd 112,41 1,50 Kadmium	49 In 114,82 1,50 Indium	50 Sn 118,71 1,70 Cín	51 Sb 121,75 1,80 Antimon	52 Te 127,60 2,00 Tellur	53 I 126,90 2,20 Jod	54 Xe 131,29 Xenon									
6	55 Cs 132,91 0,86 Cesium	56 Ba 137,33 0,97 Baryum											72 Hf 178,49 1,20 Hafnium	73 Ta 180,95 1,30 Tantal	74 W 183,84 1,30 Wolfram	75 Re 186,21 1,50 Rhenium	76 Os 190,23 1,50 Osmium	77 Ir 192,22 1,50 Iridium	78 Pt 195,08 1,40 Platina	79 Au 196,97 1,40 Zlato	80 Hg 200,59 1,40 Rtuť	81 Tl 204,38 1,40 Thallium	82 Pb 207,20 1,50 Olovo	83 Bi 208,98 1,70 Bismut	84 Po -209 1,80 Polonium	85 At -210 1,90 Astat	86 Rn -222 Radon
7	87 Fr -223 0,86 Francium	88 Ra 226,03 0,97 Radium											104 Rf 261,11 Rutherfordium	105 Db 262,11 Dubnium	106 Sg 263,12 Seaborgium	107 Bh 262,12 Bohrium	108 Hs 270 Hassium	109 Mt 268 Meitnerium	110 Ds 281 Darmstadtium	111 Rg 280 Roentgenium	112 Cn 277 Kopernicium	113 Nh -287 Nihonium	114 Fl 289 Flerovium	115 Mc -288 Moskovium	116 Lv -289 Livermorium	117 Ts -291 Tennessin	118 Og 293 Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box for Vanadium (V):

- 50,942: Relativní atomová hmotnost
- V: Značka
- 23: Protonové číslo
- 1,50: Elektronegativita
- Vanad: Název

6	LANTHANOIDY														
	57 La 138,91 1,10 Lanthan	58 Ce 140,12 1,10 Cer	59 Pr 140,91 1,10 Praseodym	60 Nd 144,24 1,10 Neodym	61 Pm -145 1,10 Promethium	62 Sm 150,36 1,10 Samarium	63 Eu 151,96 1,00 Europium	64 Gd 157,25 1,10 Gadolinium	65 Tb 158,93 1,10 Terbium	66 Dy 162,50 1,10 Dysprosium	67 Ho 164,93 1,10 Holmium	68 Er 167,26 1,10 Erbium	69 Tm 168,93 1,10 Thulium	70 Yb 173,04 1,10 Ytterbium	71 Lu 174,97 1,10 Lutecium
7	AKTINOIDY														
	89 Ac 227,03 1,00 Aktinium	90 Th 232,04 1,10 Thorium	91 Pa 231,04 1,10 Proaktinium	92 U 238,03 1,20 Uran	93 Np 237,05 1,20 Neptunium	94 Pu {244} 1,20 Plutonium	95 Am -243 1,20 Americium	96 Cm -247 1,20 Curium	97 Bk -247 1,20 Berkelium	98 Cf -251 1,20 Kalifornium	99 Es -252 1,20 Einsteinium	100 Fm -257 1,20 Fermium	101 Md -258 1,20 Mendělevium	102 No -259 1,20 Nobelium	103 Lr -260 1,20 Lawrencium



59. ročník
2022/2023

Kategorie E

Vzorečkovník a tabulky

ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

Obecné bilanční schéma:

$$\mathbf{vstup + zdroj = výstup + akumulace}$$

Konverze složky $\zeta(X)$:

$$\zeta(X) = \frac{n(X)_{\text{in}} - n(X)_{\text{out}}}{n(X)_{\text{in}}} = \frac{-v(X) \cdot \xi}{n(X)_{\text{in}}}$$

Rozsah reakce ξ :

$$\xi = \frac{n(X)_{\text{out}} - n(X)_{\text{in}}}{v(X)}$$

Přebytek složky $P(X)$:

$$P(X) = \frac{n(X)_{\text{in}}}{n(X)_{\text{in}} - n(X)_{\text{out}}}$$

Molární a hmotnostní zlomek:

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{celkem}}} = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum x_j \cdot M_j}$$
$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{celkem}}} = \frac{w_i/M_i}{\sum w_j/M_j}$$

Měrná tepelná kapacita:

$$C = \frac{dQ}{m \cdot dT} \approx \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}$$

Stavová rovnice ideálního plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Důležité konstanty

- molární plynová konstanta $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- absolutní nula $t_0 = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$
- standardní atmosferický tlak $p^{\text{st}} = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$

ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE

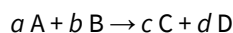
Vlnočty vibrací základních skupin pozorovaných v IR spektroskopii

Druh vazby	Funkční skupina	Struktura funkční skupiny	Vlnočty (cm^{-1})
Jednoduchá vazba s atomem vodíku	Uhlovodík	$\text{sp}^3 \text{C-H}$	2960–2850
	Amin	$-\text{N-H}$	3500–3200
	Alkohol	$-\text{O-H}$	3600–3200 (široký)
Násobné vazby	Alken	$-\text{C}=\text{C}-$	1680–1620
	Aromát	cyklo- C_6H_6 apod.	1600, 1580, 1500
	Nitro-	$-\text{NO}_2$	1560, 1390
Karbonylové funkce ¹⁾	Keton	$\text{R}_1-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2$	1715±10
	Aldehyd	$-\text{CHO}$	1730±10, 2850–2700
	Karboxylová kyselina	$-\text{COOH}$	1715±10, 3600–3200 (široký)
	Acylchlorid	$-\text{COCl}$	1800±10
	Ester	$-\text{COOR}$	1740±10
	Anhydrid	R_1-COOR_2	1750±10, 1825±10
	Amid	$-\text{CONH}_2$	1650±10

¹⁾ První z uvedených vlnočtů je takzvaný základní vlnočty odpovídající valenční vibraci $\text{C}=\text{O}$ vazby. V absorpčních spektrech navíc typicky pozorujeme slabší pás u přibližně dvojnásobného vlnočtu, za který jsou zodpovědné excitace $\text{C}=\text{O}$ vazby do vysokých vibračních energií.

FYZIKÁLNÍ A ANALYTICKÁ CHEMIE

Rychlost chemické reakce



$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Kinetika 1. řádu



$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Kinetika 2. řádu



$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Kinetika n -tého řádu



$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt$$

Index polydisperzity

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

Schulzova-Floryho distribuční funkce

$$f_n(X) = (1-p)p^{X-1}, f_w(X) = (1-p)^2 X p^{X-1}$$

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

Schulzova-Zimmova distribuční funkce (pro $b=2$)

$$f_n(X) = (1-p)^2 X p^X, f_w(X) = \frac{1}{2} (1-p)^3 X^2 p^X$$

$$\langle X \rangle_n = \frac{2}{1-p}, \langle X \rangle_w = \frac{3}{1-p}$$

**ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****6 BODŮ****Autoři****Bc. Jakub Štěpánek**

VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie, Ústav anorganické chemie

Bc. Oldřich Cicvárek

VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie, Ústav anorganické chemie

Recenze**Mgr. Radek Matuška**

Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p. o.

Milí soutěžící,

v rámci anorganické části chemické olympiády jsme se rozhodli pro vás letos připravit téma, které bude více souviset s reálnou průmyslovou chemií, a to sice **významnými anorganickými kyselinami**. V každém jednotlivém kole se zaměříte na jednu konkrétní kyselinu, na kterou vás čekají vždy tři úlohy:

- 1) chemické reakce v rámci průmyslové přípravy,
- 2) inženýrská bilance jednoho ze segmentů výroby,
- 3) reaktivita připravené kyseliny, jejích derivátů a prvku, ze kterého je odvozená.

Vzhledem ke specifitějšímu charakteru olympiády doporučuje prostudovat následující tematické okruhy:

- inženýrské separační operace – filtrace, destilace, usazování, absorpce, adsorpce, fluidace apod.,
- bilanční schémata a bilancování hmoty proudů křížících se v uzlech,
- jednoduché bilance entalpie s jejím dodáváním či odebráním proudící tekutinou,
- vlastnosti, reaktivitu a výrobu nejvýznamnějších kyselin, derivátů a prvků, ze kterých jsou utvořeny,
- elektronové vzorce a naznačování mechanismů pomocí zahnutých šipek,
- vyčíslování a sestavování redoxních rovnic,
- chemické výpočty.

Dovolíme si zdůraznit problematiku elektronových vzorců a mechanismů – ač se s nimi častěji setkáváte v organické chemii, jsou velmi důležité i v anorganice. Doporučujeme se proto podívat do velmi pěkného studijního textu, který vznikl před několika lety v rámci chemické olympiády pro organickou část.

Závěrem vám přejeme hodně zdaru a nadšení při řešení! 😊

Autoři

Doporučená literatura

- 1) Jursík, F.: *Anorganická chemie nekovů*, 1. vyd., VŠCHT: Praha, 2001 – kapitoly 5., 7., 8., 9.
- 2) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.: *Anorganická chemie*, 4. vyd., VŠCHT: Praha, 2014 – kapitoly 15., 16., 17.
- 3) Cotton F. A.; Wilkinson G.: *Anorganická chemie*, Praha, Academia 1973
- 4) Remy H.: *Anorganická chemie I. díl*, SNTL, Praha 1972 – kapitoly 15., 16., 17., 18.
- 5) Jakékoliv další internetové nebo knižní zdroje zaměřené na anorganickou chemii a technologii kyselin.

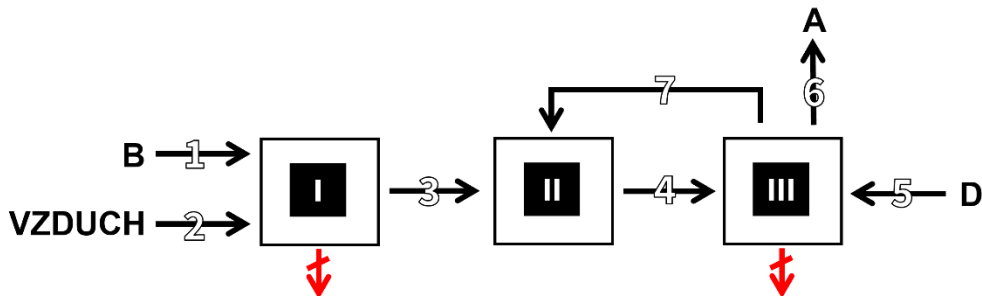
Studijní texty

- 1) Hasal P., Schreiber I., Šinta D., et al.: *Chemické inženýrství I*, 2. vyd., VŠCHT Praha, 2007
- 2) Literák J.: *Studijní materiál k organickým úlohám 55. ročníku ChO kat. A*



Úloha 1 Krev chemického průmyslu

2 body



Téma průmyslových výrob těch nejvýznamnějších kyselin nelze začít jinak než „*krví chemického průmyslu*“. Kyselina **A** je tak moc významná chemikálie, že se velmi často využívá její roční spotřeba jako měřítko rozvinutí chemického průmyslu mezi státy. Její výroba probíhá v několika krocích. Většinou se začíná z její sloučeniny **B** (vstup **proudem 1**), která se oxidací vzdušným kyslíkem (**proud 2**) převede v **uzlu I** s využitím *katalyzátoru* na látku **C** (**reakce α**), která odchází **proudem 3**. Takto vzniklou látku **C** můžeme převést na kyselinu **A** reakcí s látkou **D** (**reakce β**), avšak průmyslově se tohoto nevyužívá. Místo toho se látka **C** nechává přímo reagovat v **uzlu II** s látkou **A** (**proud 7**) čímž vzniká látka **E** (**reakce γ** – uvažujte poměr 1:1). Až tato látka, transportovaná **proudem 4**, se upravuje v **uzlu III** do požadované koncentrace (**reakce δ**) reakcí s látkou **D** z **proudu 5**.

Příkladem významnosti kyseliny **A** může být jedna z jejích sloučenin, která vzniká bouřlivou reakcí s látkou **F** a to bez vedlejších produktů (**reakce ϵ**). Vzniklá látka **G** se pak využívá jako hnojivo.

1) Uveďte chemické názvy a elektronové vzorce látek A-G, napište a vyčíslete chemické reakce α - ϵ .

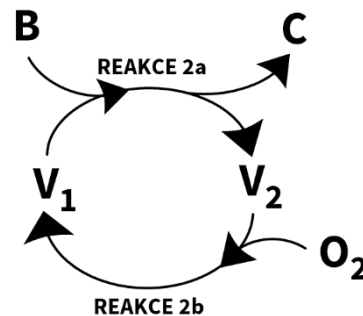
Naše průmyslová výroba kyseliny **A** započala od látky **B**, která bývá častým odpadem energetického a metalurgického průmyslu, například při pražení.

2) Sestavte a vyčíslete rovnici pražení pyritu. Uveďte jednotlivé poloreakce.

V případě energetického průmyslu se odpadní produkt **B** používá na výrobu *energósádrovce*.

3) Napište rovnici výroby *energósádrovce* a uveďte, z jakého důvodu je nutné látku **B** z odpadních zplodin odstraňovat?

Zmíněná **reakce α** probíhá bez využití *katalyzátoru* velmi pomalu. Vhodným *katalyzátorem* se ukázal oxid vanadu. Ač do dnešní doby mechanismus této katalýzy není přesně znám, velmi často se aproximuje následujícím schématem.



4) Pojmenujte oxidu vanadu V_1 a V_2 za předpokladu, že se liší o jeden oxidační stupeň. Nakreslete jejich elektronové vzorce.

5) Vyčíslete chemické rovnice (2a + 2b) tak, aby reagoval přesně jeden ekvivalent kyslíku. Rovnice sečtěte a ověřte tak, zda je oxid vanadu skutečně *katalyzátor*.

V dalším kroku přípravy jsme zmínili cesty **reakcí β** nebo **γ** . Oba způsoby s sebou nesou své výhody a nevýhody. S látkou **E**, která **reakcí γ** vzniká, se ve školní laboratoři jen tak nesečkáte. Jde o velmi silné dýmavé oxidační činidlo.

6) Vyhledejte, z jakého důvodu se volí cesta **reakcí γ** . Jak se produkt **E** triviálně nazývá? Určete jeho skupenství v případě vysokého nasycení.

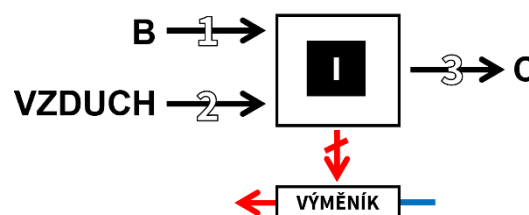


Úloha 2 Z „bé“ na „cé“ inženýrsky!

3 body

Reakce, které si napíšeme jednoduše na papír, dost často v realitě probíhají jinak, komplikovaněji. Velmi záleží na konkrétních podmínkách daného aparátu – reaktoru. Právě touto problematikou se zabývá chemické inženýrství, které je nezbytnou součástí velkoobjemové chemie. Nejde nicméně jen a pouze o snahu docílit toho nejlepšího výtěžku, nýbrž také zajistit bezpečnost celé výroby zabráněním kumulace tepla a tlaku.

Naší inženýrskou pozornost nyní obrátíme na první jednotkovou operaci přípravy kyseliny **A** – *oxidační reaktor*. Látka **B** (**proud 1**) zde účinkem kyslíku ze vzduchu (**proud 2**) reaguje na látku **C** při teplotě 750 K, což při provedení reakce s katalyzátorem vede ke konverzi reakce 98 %. Předpokládejme, že námi studovaný segment zpracuje 2 kmol látky **B** za hodinu, s využitím suchého vzduchu s obsahem 79 mol. % dusíku a 21 mol. % kyslíku.



- 1) **Vypočtete zastoupení dusíku a kyslíku ve vzduchu v hmotnostních procentech.**
- 2) **Kolik kilogramů látky C může za hodinu při zmíněné konverzi vzniknout?**
- 3) **Jaké hmotnostní množství vzduchu musí za hodinu do reakce vstoupit v případě nutnosti 5% přebytku kyslíku?**
- 4) **Určete hmotnostní tok a složení celého výstupního proudu 1 obsahující produkt C.**

Spalování je obecně proces exotermní, a jinak tomu není ani v tomto případě. Reakční entalpie studované reakce $\Delta_r h_0 = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$, vztaženo k látce **B**. Abychom zabránili tepelnému poškození reaktoru a zároveň zajistili i zdárný průběh reakce, je na místě vzniklé teplo odvádět pomocí výměníku. Uvažujme výměník s dokonalým prostupem tepla. Chladicí voda má na vstupu 12 °C a na výstupu 92 °C. V tomto rozsahu předpokládejte konstantní hodnotu měrné tepelné kapacity $c_p = 4190 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a konstantní hustotu vody $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 987,13 \text{ kg m}^{-3}$.

- 5) **Jaké množství tepla se ve studovaném systému uvolní za 1 hodinu?**
- 6) **Převeďte měrnou tepelnou kapacitu vody na molární.**
- 7) **Kolik litrů chladicí vody je za hodinu zapotřebí k uchlazení reaktoru s cílem zajistit konstantní pracovní teplotu? Uvažujte, že plynná masa reaktoru je ideálně promíchávaná.**

**Úloha 3 Je libo kyseliny?****1 bod**

Reaktory se ideálně uchladiť podařily, reakce zdárně proběhly, tak to abychom se nezaměřili nakonec na reaktivitu naší vytvořené kyseliny a jejích derivátů! Jak všichni víme, naše kyselina **A** se získává v koncentrované formě. Tato podoba jí dává důležité vlastnosti, které se v laboratoři a průmyslu využívá. Příkladem je reakce s manganistanem draselným, kdy v prvním kroce dojde k acidobazické reakci a následně v případě nadbytku koncentrované kyseliny i projevu její zmiňované vlastnosti na kyselé období manganistanu.

- 1) Napište a vyčíste reakci nadbytku koncentrované kyseliny A s manganistanem draselným. O jaký typ reakce se v druhém kroce jedná? Produkt s manganem rozkreslete v elektronovém vzorci, a uveďte jeho další reakci v neutrálním prostředí s ethanolem.**

Kyseliny obecně dělíme na základě jejich reaktivity s kovy, kdy ta námi studovaná za normálních podmínek není schopna reagovat například s mědí.

- 2) Proč k reakci s mědí za normálních podmínek nedochází? Uveďte podmínky, za kterých k rozpuštění může dojít, a proces demonstруйте chemickou rovnicí.**

V organické chemii lze provést specifickou reakci, která na řetězec zavede fragment kyseliny **A**. Dost často se tímto způsobem upravuje přímo aromatické jádro. Aby došlo k navázání, musí mít fragment kladný náboj.

- 3) Elektronovými vzorci znázorněte pomocí šipek ve dvou krocích reakci dvou molekul kyseliny A za vzniku kladně nabitého fragmentu.**
- 4) Téměř až výbuchem končí reakce kyseliny A s LiAlH_4 . Napište chemickou rovnici probíhající reakce a vysvětlete, proč k tak prudké reakci dochází.**
- 5) Jeden z derivátů kyseliny A je látka vznikající přímou chlorací plynu B v přítomnosti katalyzátoru. Napište chemickou rovnici a pojmenujte vzniklý derivát. K jakým účelům se nejčastěji používá?**

**ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****6 BODŮ****Autor****Bc. Vojtěch Laitl**

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.
VŠCHT Praha, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyzikální chemie

Recenze**Ing. Petr Pozděna**

ThyssenKrupp Industrial Solutions (CZ), s.r.o.

Milé soutěžící, milí soutěžící,

letošní ročník Chemické olympiády bude v organických kapitolách věnován karbonylovým sloučeninám, jejich přípravě a využití v moderní syntetické chemii. Nemusíte se bát obsáhlého učení, zaměříme se především na správné použití obecně-chemických úvah a principů. Obecné chemii karbonylů se věnují úlohy školního kola, které mají za úkol připravit Vás na aplikační příklady z oblasti syntetické chemie. Té se budeme věnovat v navazujících kolech a odkazujeme Vás na ni v seznamu doporučené literatury. Při přípravě se doporučujeme zaměřit na následující tematické okruhy:

Obecná organická chemie

- reakční mechanismy, jejich čtení a zápis, resonanční struktury
- využití jednoduché IR spektroskopie ke studiu reakcí organických látek
- základy experimentů s izotopovým značením a jejich využití
- odhad reakčních mechanismů ze známé oblasti syntetické chemie s využitím známých klíčových struktur a kroků

Systematická organická chemie

- deriváty karbonylu, jejich struktura a využití v synteticky významných reakcích
- významné reakce karbonylů a jejich prekurzorů, kondenzace, adice nukleofilu
- redoxní a acidobazické reakce karbonylů a jejich derivátů
- prodlužování uhlovodíkového skeletu (malonesterová a acetocetová syntéza) a jeho úpravy jednoduchými přesmyky (viz úlohy domácí části)

Doporučená literatura

- 1) McMurry, John: Organická chemie. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIM, 2015. ISBN 978-80-214-4769-1. Kapitoly 6.6, 12.5-12.8, informativně 17.7, Přehledný úvod ke karbonylovým sloučeninám, 19.2-19.10, informativně 19.14, informativně 20.5-20.8
- 2) **alternativně** odpovídající kapitoly ve starších vydáních (1)
- 3) **alternativně** Svoboda, Jiří a kolektiv: Organická chemie I. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. ISBN 80-7080-561-7. Dostupné na http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-pdf/obsah.html. Kapitoly 9.1, 9.2.1-9.2.4, 9.2.6-9.2.7, 9.3, 9.4.1, 9.5, 9.6-9.9, přehledně 10 a 11.1, informativně 8.4.8.



- 4) Literák, Jaromír: Psaní mechanismů organických reakcí (studijní materiál k organickým úlohám 55. ročníku ChO kat. A), dostupné na https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/ba/14/ba1469b7-afb3-4b7e-998c-a4be33e793ce/55_a_organika_studijni_material.pdf
- 5) Fiala, Tomáš & Mikulů, Lukáš: Organika je kámoš, ne žrádlo! (studijní materiál k organickým úlohám 52. ročníku ChO kat. B), dostupné na <https://www.dropbox.com/s/mokghca6am9fp2/52-b-och-studijni-text.pdf?dl=0>
- 6) **doplňkově** (v anglickém jazyce) odpovídající kapitoly internetové učebnice *Chemistry LibreTexts*, například [https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Illinois_Springfield/UIS%3A_CHE_269_\(Morsch_and_Andrews\)/Chapters/Chapter_20%3A_Introduction_to_Carbonyl_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Illinois_Springfield/UIS%3A_CHE_269_(Morsch_and_Andrews)/Chapters/Chapter_20%3A_Introduction_to_Carbonyl_Chemistry) (kapitola 20) nebo [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Aldehydes_and_Ketones_\(Aldehydes_and_Ketones\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Aldehydes_and_Ketones_(Aldehydes_and_Ketones)).

Úspěšné řešení nejen letošní Chemické olympiády Vám přeje

autor

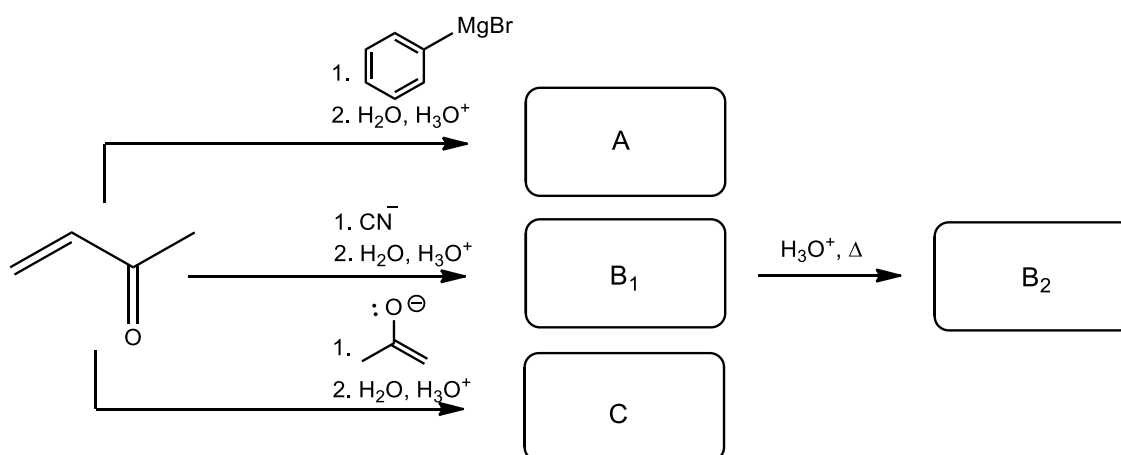


Úloha 1 Aldolizace, kondenzace a derivatizace

2,5 bodu

Klíčovým strukturním motivem karbonylových sloučenin je vysoce polární vazba C=O, která jim propůjčuje jedinečnou reaktivitu a řadu zajímavých vlastností. Zatímco samotná C=O vazba je takzvaný tvrdý elektrofil, její konjugace s dvojnými vazbami umožňuje derivátům karbonylu selektivně reagovat s tvrdými i měkkými nukleofilními centry. To má v organické technologii klíčový význam pro jejich derivatizaci, na kterou se vzápětí podíváme.

1) Doplňte do následujícího schématu produkty vybraných reakcí konjugovaného ketonu:



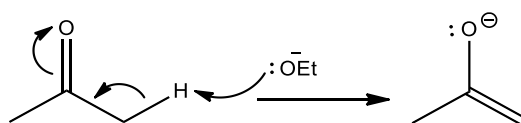
Činidlo první z reakcí je typický tvrdý nukleofil, druhé dvě přeměny jsou příkladem adice měkkého nukleofilu (jinak také Michaelovy adice). Všechna tři činidla se však při reakci adují atomem uhlíku.

2) Jak se obecně nazývá činidlo první z reakcí? Stručně popište jeho přípravu a s její pomocí diskutujte, co činidlu propůjčuje charakter tvrdého nukleofilu.

3) Co je podle Vašeho názoru důvodem měkkého charakteru druhých dvou činidel?

Nápověda: Diskutujte stabilitu Grignardova činidla, respektive kyanidového iontu ve vodném roztoku. Co je důvodem jejich odlišného chování?

Činidlem třetí z reakcí je enolát, anion, který lze z velké skupiny karbonylových sloučenin připravit v bazickém prostředí. V našem případě je odvozen od acetonu a vzniká například jeho reakcí s ethoxidovým iontem (Et = ethyl, CH₃CH₂-):



Uvedený enolát lze znázornit dvěma rezonančními strukturami. První z nich je uvedena ve schématu výše, druhá obsahuje formální záporný náboj lokalizovaný na atomu uhlíku.

4) Zakreslete druhou rezonanční strukturu znázorněného enolátu.

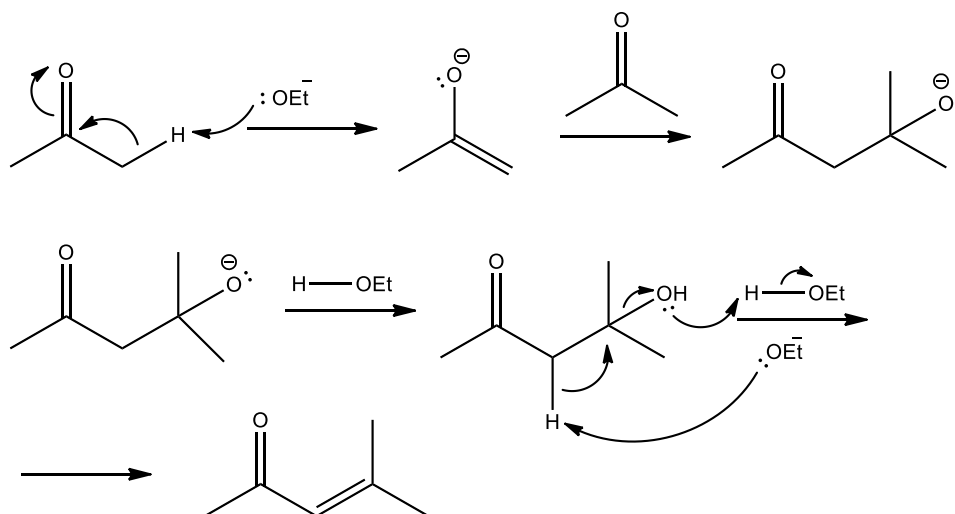
5) Která z rezonančních struktur podle Vašeho názoru více přispívá ke skutečné podobě aniontu? Zdůvodněte.

Uvedený enolátový ion je velmi reaktivní částice. Může dokonce reagovat sám se sebou procesem zvaným aldolová kondenzace. Její mechanismus je pro náš případ naznačen níže:

6) Doplňte do schématu aldolové kondenzace zbývající zahnuté šipky znázorňující pohyb přesouvajících elektronových párů.



Předkreslené zahnuté šipky můžete využít jako vzor nebo nápovědu; pro kontrolu se podívejte i do studijních materiálů.



V závislosti na reakčních podmínkách, zejména teplotě, se reakce může zastavit ve stadiu aldolu nebo ketolu (sloučenina na konci druhého řádku) – pak se nazývá aldolizační reakcí. Kondenzací se stává odstoupením malé molekuly za vzniku konjugované sloučeniny podobné reaktantu z otázky 1.

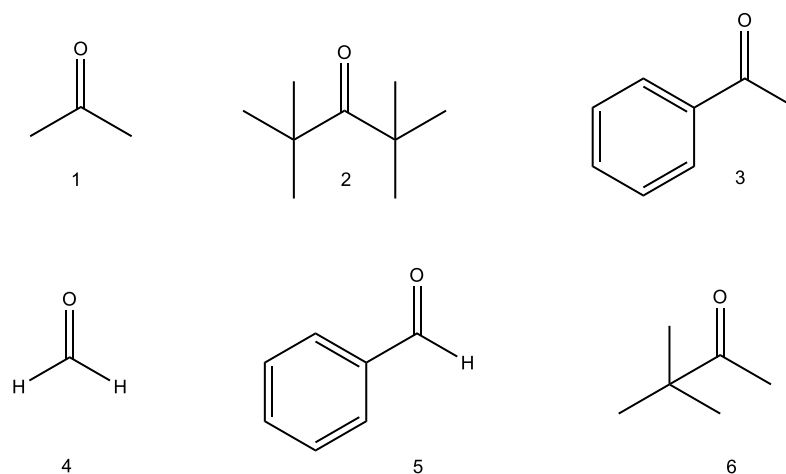
7) Jaká molekula odstupuje v posledním kroku z ketolové struktury?

Aldolová kondenzace je, jak vidíme, schopna převádět karbonylové sloučeniny na konjugované aldehydy nebo ketony, s jejichž syntetickým významem jsme se seznámili v otázce 1. Základem pro její úspěšné využití v organické technologii je však její selektivita, která nemusí být samozřejmá.

8) Kolik produktů může teoreticky vznikat aldolovou kondenzací acetonu a fenyl(methyl)ketonu (acetofenonu, 1-fenylethanonu) v bazickém prostředí? Zakreslete je.

Uvedený příklad je běžným scénářem aldolové kondenzace, která je obecně neselektivní. Situace se ale změní, pokud z jedné z reagujících karbonylových sloučenin není možné vytvořit enolát.

9) Rozdělte níže uvedené struktury na enolizovatelné a neenolizovatelné karbonyly. Co je klíčovým strukturním motivem, který je zodpovědný za tuto vlastnost?



10) Připravte konjugovaný keton použitý v syntetickém schématu otázky 1 pomocí selektivní aldolové kondenzace.

11) Jak byste připravený konjugovaný keton zredukovali na příslušný alken?

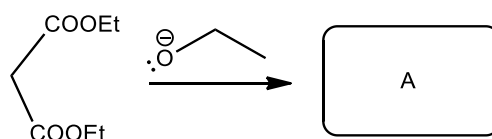


Úloha 2 Malonesterová syntéza

1,5 bodu

V organické technologii je při řadě reakcí nutné umět cíleně prodloužit uhlovodíkový skelet syntetizované sloučeniny. Jednou z elegantních metod, která se za tímto účelem používá, je malonesterová syntéza. Pro nás je zajímavá i díky tomu, že využívá řady zajímavých vlastností další skupiny karbonylových sloučenin, konkrétně karboxylových kyselin a jejich derivátů. Podíváme se proto i na jejich systematickou chemii.

Syntetický postup typicky vychází z dialkyl-esteru malonové kyseliny; prvním krokem je jeho enolizace:

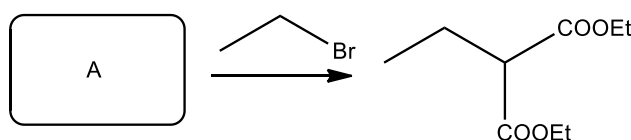


1) Navrhněte strukturu enolátu A.

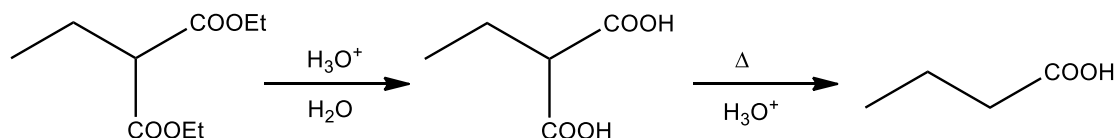
Takto získaný enolát má požadovanou reaktivitu, ale současně je relativně stabilní – o poznání více než enoláty odvozené od běžných aldehydů nebo ketonů.

2) Znázorněte všechny rezonanční struktury iontu A, který získáme bazickou enolizací diethylmalonátu. Kolik jich je? Co je důvodem jeho zvýšené stability?

Situace začne být zajímavější, pokud necháme získaný enolát **A** reagovat s halogenderivátem, jak ukazuje příklad na následujícím schématu:



Kyselou hydrolyzou meziprojektu obecně vzniká dikarboxylová kyselina. Ta ovšem není stabilní proti tepelnému rozkladu v kyselém prostředí, a dalším zpracováním tak vzniká karboxylová kyselina o dva uhlíky delší než fragment diethylmalonátu:

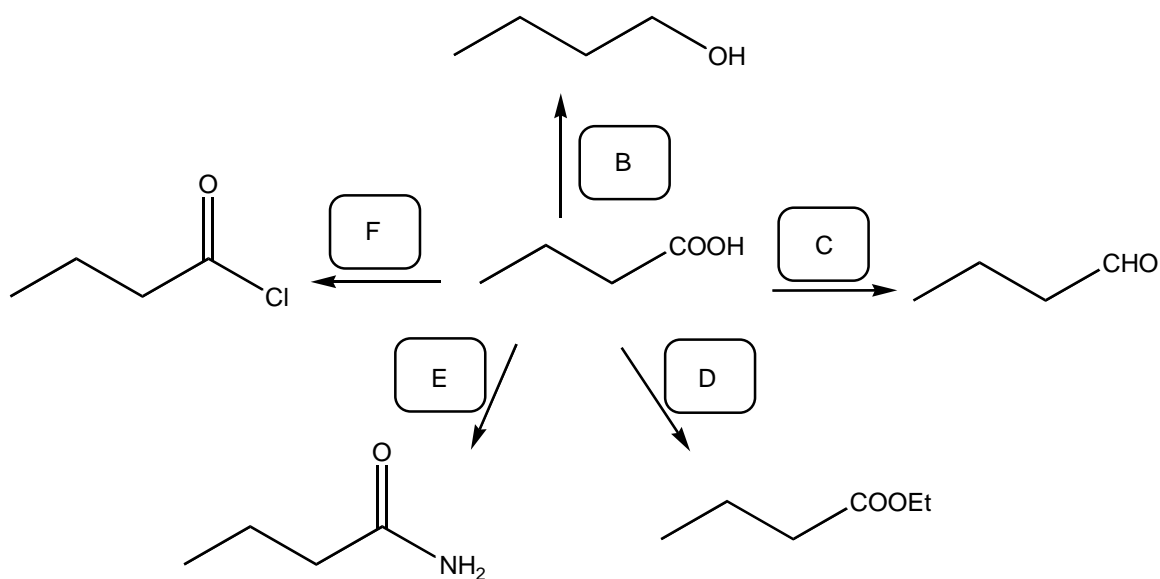


3) Jaký vedlejší produkt vzniká při posledním kroku syntézy, tedy dekarboxylaci?

Získanou karboxylovou kyselinu bývá vhodné před dalším syntetickým použitím derivatizovat, protože sama o sobě není příliš reaktivní.

4) Doplněte nad šipky ve schématu níže vhodná činidla, případně reakční podmínky, které použijete pro přípravu následujících sloučenin.

Nenechte se zmást pořadím uvedených látek, některé přípravy mohou vyžadovat více kroků a pro některé syntézy můžete potřebovat ostatní připravené deriváty.



Malonesterová syntéza s vhodným zpracováním produktu se oprávněně jeví jako velmi mocný nástroj organické chemie. Jako každá metoda však má i svá omezení.

- 5) **Vhodnou volbou reakčních podmínek je možné pomocí malonesterové syntézy rozšířit téměř libovolně dlouhý uhlovodíkový skelet. Jaká je však nejkratší karboxylová kyselina, již lze pomocí malonesterové syntézy připravit?**



Úloha 3 Vaříme přesmykač

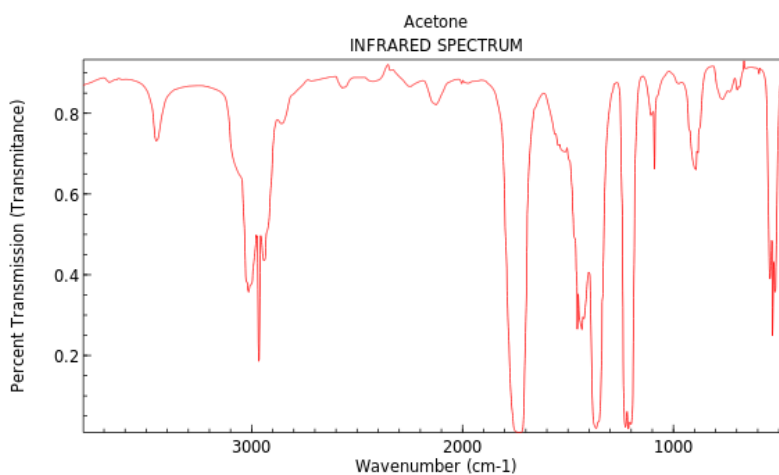
2 body

Druhým synteticky významným postupem, na nějž se optikou derivátů karbonylu podíváme, je změna vazebné struktury molekul, tedy přesmyk.

Mocným strukturním nástrojem, který se pro sledování nejen přesmykových reakcí používá, je spektroskopie v infračervené oblasti (IR). Tato metoda umožňuje sledovat vazebné pohyby jednotlivých funkčních skupin v molekulách nejen organických sloučenin. Absorpční infračervené spektrum se pořizuje tak, že vzorek zkoumané reakční směsi ozáříme spojitým pulzem tepelného záření a detekujeme jeho změny po průchodu vzorkem a inertním prostředím. Excitaci konkrétních vazebných pohybů konkrétních molekul pak můžeme pozorovat jako úbytek intenzity na odpovídajícím vlnočtu (frekvenci). Vzorek je tak možné analyzovat kvalitativně i kvantitativně.

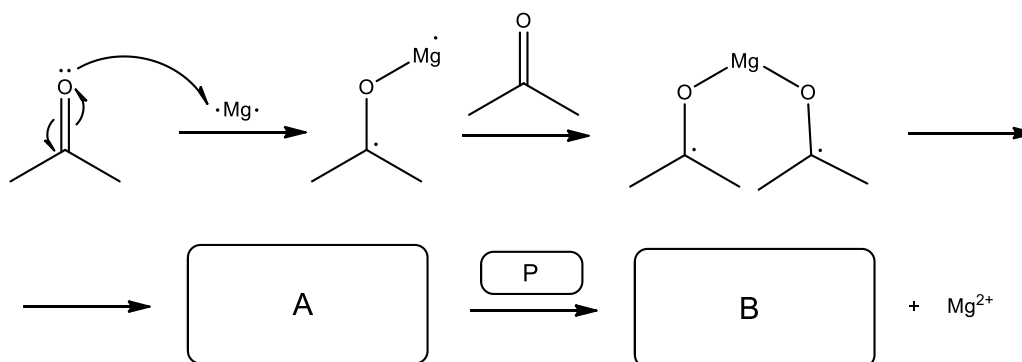
Ve vibračním IR spektru jsou dobře viditelné vibrace, které významně mění dipólový moment molekuly – polohu polárních vazeb. Tyto vazby vznikají a zanikají právě při reakcích karbonylových sloučenin a jejich derivátů. Za vhodný příklad nám poslouží přesmyk pojmenovaný po molekule elegantně syntetizované z acetonu.

- 1) Prohlédněte si pro připomenutí úplný elektronový vzorec acetonu a pokuste se přiřadit pásy v jeho absorpčním IR spektru vazebným pohybům v této molekule.



V této a jakýchkoliv navazujících úlohách vždy ignorujte takzvanou oblast otisku prstu (<math><1500\text{ cm}^{-1}</math>), kde je rozlišení konkrétních vazebných pohybů nesnadné.

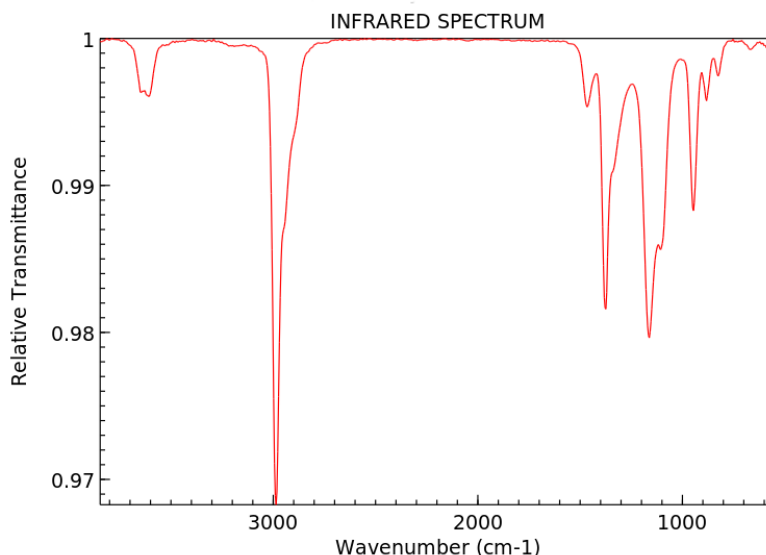
Pokud necháme aceton reagovat v bezvodém prostředí s hořčíkem, vznikne zajímavý organický radikál, který můžeme dále zpracovat, jak ukazuje následující schéma:





2) **Meziprodukt A je cyklická sloučenina, která vzniká spojením nespárovaných elektronů na atomech uhlíku do jednoduché vazby. Navrhněte její strukturu.**

Meziprodukt lze zpracovat různými cestami; my zvolíme jednoduché zpracování, které vede na produkt **B** s následujícím IR spektrem:



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

3) **Pokuste se přiřadit významné absorpční pásy v uvedeném spektru a na jejich základě vyberte pravděpodobně použité reakční podmínky P:**

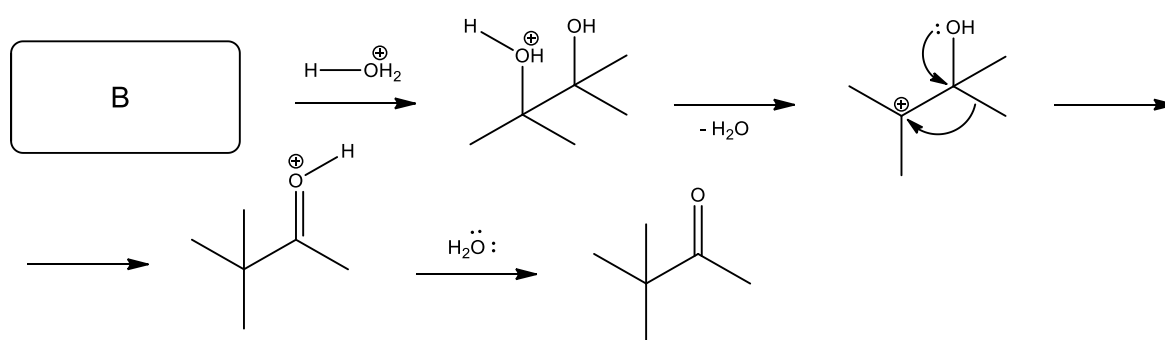
- oxidativní prostředí, produkt **B** je karboxylová kyselina
- redukční prostředí, produkt **B** je alkan
- kyselá hydrolyza, produkt **B** je diol
- dehydratační prostředí, produkt **B** je alken
- dehydratační prostředí, produkt **B** je keton
- radikálová iniciace, produkt **B** je cyklický ether

4) **Navrhněte na základě odhalených strukturních motivů a zvolené možnosti strukturu produktu B.**

5) **Pojmenujte molekulu B systematicky a uveďte nebo vyhledejte její jednoslovný triviální název.**

Podle triviálního názvu získané sloučeniny se jmenuje jeden významný přesmyk, jímž je možné přesunout alkylové zbytky za vzniku karbonylové sloučeniny v hlavním řetězci. Prototyp této reakce s naším produktem **B** si můžeme ukázat na následujícím schématu. Reakce probíhá v prostředí kyseliny s dehydratujícími účinky (například H_2SO_4 nebo H_3PO_4), jejíž přítomnost naznačujeme ionty H_3O^+ .

6) **Doplňte na místo molekuly B Vámi identifikovanou strukturu a zakreslete chybějící zahnuté šipky znázorňující přesuny elektronových párů.**

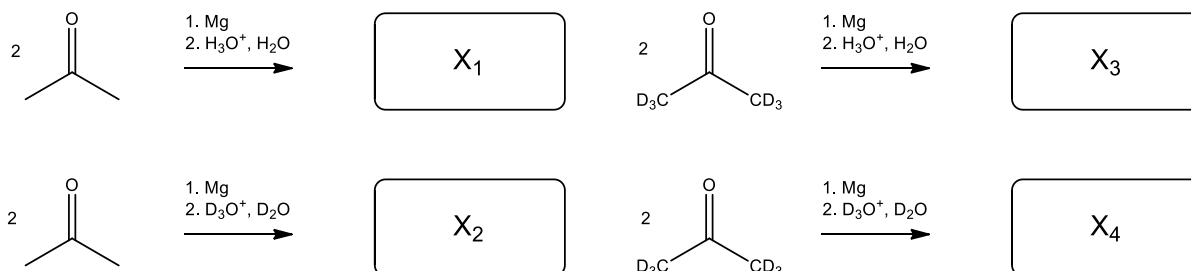


Jako nápovědu můžete využít předkreslený pohyb elektronů při přesunu alkylového substituentu.



Abychom porozuměli mechanismům podobných více krokových syntéz a mohli je experimentálně potvrdit, můžeme v organické chemii oproti spektroskopickým měřením využít ještě jednu metodu – isotopické značení. Jeho princip si ukážeme, pokud se ještě na okamžik vrátíme k syntéze látky **B**.

7) S využitím informací, které jste získali při řešení této úlohy, doplňte produkty následujících 4 dvoukrokových syntéz, tedy struktury látek X₁₋₄:



Vidíme, že vhodnou volbou reakčních podmínek můžeme připravit řadu různě isotopicky značených derivátů. V tomto případě mají různě umístěné značky význam, pokud bychom chtěli studovat aktivaci C-H vazeb našeho produktu nebo výměnu atomů vodíku na polárních atomech. Důležité přitom je myslet na různou reaktivitu takovýchto derivátů. O ní nám nedává informaci nikdo jiný než opět infračervená spektroskopie!

8) Absorpční spektra molekuly X₁ obsahují ostrý intenzivní pás u téměř přesně 3000 cm⁻¹. Pokud bychom polohu tohoto pásu srovnali s absorpcí analogické vazby molekuly X₂, posune se k nižším, nebo vyšším vlničtům (frekvencím)? Zdůvodněte.

Nápověda: Rozdíl mezi molekulami X₁ a X₂ spočívá ve výměně některých atomů lehkého vodíku za těžší deuterium. Tato substituce nemění pevnost chemických vazeb, která na hmotnosti atomových jader nezávisí. Pokud si tedy atomy H a D představíme jako různé těžké „kuličky“, která z nich kmitá kolem stejně pevné „pružiny“ chemické vazby rychleji a proč?

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****8 BODŮ****Autor****Bc. et Bc. Tomáš Ovad***Ústav fyzikální chemie, Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT Praha
Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy***Recenze****Mgr. Hugo Semrád, Ph.D.***Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity, Brno*

Milé soutěžící, milí soutěžící,

dovolte mi Vás co nejsrdečněji přivítat u úloh fyzikálně-chemické části chemické olympiády. Konkurs na hlavní roli pro letošní ročník vyhrála chemická kinetika, přičemž většina scén je pro ni připravena do ateliérů polymerní chemie. Na své si nicméně přijdou i zastánci nízkomolekulárních látek, které budou také ve všech epizodách nedílnými kulisami.

Při řešení úloh se seznámíte se základními pojmy a principy chemické kinetiky, jako jsou reakční rychlost, rychlostní rovnice a výpočty s jednoduchými kinetickými schématy (zvláště s kinetikou 1. řádu). Pro tyto výpočty také zavedeme pojem parciálního tlaku a stavovou rovnici ideálního plynu. Zvláštní pozornost bude třeba věnovat aproximaci stacionárního stavu a jejímu využití pro analýzu reakčních mechanismů. Žádoucí je také osvojení základních principů polymerizačních reakcí (polymerizace řetězové a neřetězové, střední délka kinetického řetězce). Cílem samotných úloh však bude spíše aplikace Vašich kinetických znalostí na otázky přípravy polymerů, než abyste museli detaily těchto příprav podrobně studovat předem.

Klíčová pro nás bude otázka distribuce polymerizačních stupňů a molárních hmotností, přičemž kvůli mírné neintuitivnosti může být první setkání s těmito koncepty poněkud vlažné. Pro zlepšení dojmů je pro Vás proto připraven krátký studijní text věnovaný tomuto tématu, se kterým souvisí poslední oblast, a sice možnosti analýzy molárních hmotností polymerů. O paletě různých dostupných metod Vám postačí pouze velmi informativní přehled, avšak podrobněji se zaměříme na rozměrově vylučovací chromatografii.

Z matematických nástrojů nebudeme nijak překračovat standardní středoškolské vybavení (jen v zápisu rychlostních rovnic využíváme derivaci, tu však stačí chápat jako pojem okamžité rychlosti pohybu ukradený z mechaniky). Snad jen zdůrazněme, že zvláště často budeme využívat grafů základních funkcí (lineární, kvadratická, exponenciální, logaritmická).

Přeji Vám mnoho úspěchů při řešení úloh, a především radosti z poznávání světa (makro)molekul!

Doporučená literatura:

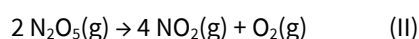
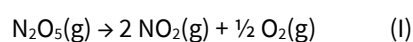
- 1) P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha/2013, str. 743–753, 759–771.
- 2) J. Vohlídal: Chemická kinetika, Karolinum/2001, str. 7–44.
- 3) J. Vohlídal: Makromolekulární chemie, Karolinum/1995, str. 61–67, 69–70, 73–112, 189–197.
- 4) J. Novák et. al.: Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz, VŠCHT Praha/2008, str. 556–567, 575–596.
- 5) J. Brožek: Fyzikální chemie polymerů, VŠCHT Praha/2019, str. 9–30, 134–143.
- 6) Prokopová et. al.: Makromolekulární chemie, VŠCHT Praha/2019, str. 13–14, 59–89, 153–170.

**Úloha 1 Rozklad oxidu dusičného****3 body**

Oxid dusičný tvoří za běžných podmínek bezbarvé krystaly, které již při pokojové teplotě sublimují (za tvorby bezbarvých par). Plynný oxid dusičný lze získat například oxidací oxidu dusičitého ozonem, nicméně za vyšších teplot se rozpadá zpět na oxid dusičitý a kyslík. Právě rozklad oxidu dusičného v plynné fázi nám v první úloze poslouží jako ukázka základních nástrojů chemické kinetiky.

Základním pojmem chemické kinetiky je reakční rychlost v . V literatuře se obvykle setkáme s na první pohled nudnou poučkou, podle níž k „definování reakční rychlosti potřebujeme formulovat celkovou chemickou rovnici daného děje“. Nechtě nám však první otázka slouží jako varování, že tato poučka přece jen stojí za naší pozornost.

Uvažujme následující dvě chemické rovnice popisující rozklad oxidu dusičného v plynné fázi:



Experimentálně jsme zjistili, že první rovnici přísluší tato rychlostní rovnice:

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

Pro druhou rovnici má rychlostní rovnice tvar:

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

- 1) Zapište rovnice pro časové změny koncentrací N_2O_5 , NO_2 a O_2 pomocí rychlostní konstanty k (tři rovnice) a pomocí rychlostní konstanty k' (další tři rovnice).**
- 2) Vyberte, jaký z následujících vztahů platí mezi konstantami k a k' :**

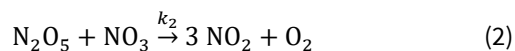
$$\text{i) } k = k', \quad \text{ii) } k = 2k', \quad \text{iii) } k' = 2k, \quad \text{iv) } k = k'^2, \quad \text{v) } k' = k^2.$$

Nyní si představme uzavřenou nádobu opatřenou teploměrem a barometrem, do níž převedeme určité množství oxidu dusičného tak, že po ustálení teploty 400°C tlak v nádobě dosáhne 80 kPa . Nádobu má tvar kvádrů o rozměrech $2,5\text{ m} \times 2,5\text{ m} \times 5\text{ m}$. Ve všech úlohách nyní předpokládejme, že v průběhu experimentu nedochází ke změnám teploty uvnitř nádoby a že se oxid dusičný chová jako ideální plyn.

3) Vypočítejte:

- a) jakou hmotnost oxidu dusičného jsme do nádoby umístili,**
 - b) jaká je látková koncentrace oxidu dusičného v nádobě.**
- 4) Experimentem stanovená rychlostní konstanta k má hodnotu $k = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte, na jaké hodnotě se za 10 minut ustálí:**
 - a) tlak oxidu dusičného,**
 - b) tlak naměřený barometrem.**
 - 5) Experiment ukončíme, když tlak naměřený na barometru dosáhne 170 kPa .**
 - a) Jaké konverzi oxidu dusičného tento okamžik odpovídá?**
 - b) Za jak dlouho od počátku experimentu tento okamžik nastane?**

Prozatím jsme se nezabývali mechanismem, kterým rozklad oxidu dusičného probíhá. Prostá srážka dvou molekul oxidu dusičného zjevně odpovědí není, neboť by reakce musela být druhého řádu vůči oxidu dusičnému. V souladu s experimentem je například následující schéma následných elementárních reakcí:



Tvorba radikálů v první reakci může být iniciována právě vysokými teplotami nebo například pohlcením kvanta ultrafialového záření. Abychom mohli ukázat, že tento mechanismus je v souladu s experimentálním pozorováním (tj. reakce je prvního řádu vůči oxidu dusičnému), přichází ke slovu klíčový nástroj chemické kinetiky, a sice aproximace stacionárního stavu. Podle tohoto modelu se koncentrace intermediátu v mechanismu ustálí ve stacionárním stavu, tj. tato částice stejnou rychlostí vzniká i zaniká. Změnu její koncentrace v čase tak považujeme za konstantní. Ve výše navrženém mechanismu uvažujme tuto aproximaci pro reaktivní částici NO_3 .

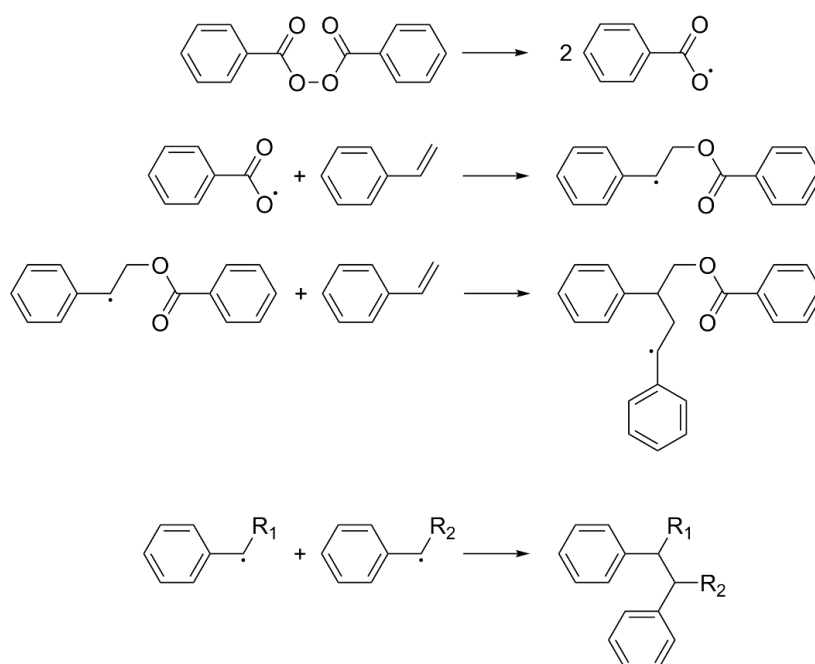
- 6) Vyjádřete jednotky rychlostních konstant k_1 , k_2 , uvažujeme-li látkové koncentrace v jednotkách mol dm^{-3} a čas v sekundách.
- 7) Použitím aproximace stacionárního stavu formulujte rovnici popisující vztah mezi rychlostními konstantami k_1 , k_2 a experimentálně zjištěnou rychlostní konstantou k vystupující v rovnici $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$.
- 8) Která z reakcí (1)/(2) je rychlost určujícím krokem uvedeného reakčního mechanismu?



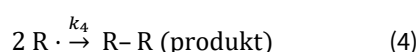
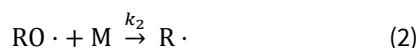
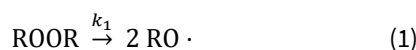
Úloha 2 Radikálová polymerizace styrenu

2,5 bodu

Jedním z nejpoužívanějších polymerů je polystyren, jehož každoroční výroba dosahuje milionů tun. Konečné plastové výrobky mohou využívat polystyrenu v podobě pevné i pěnové, kromě toho jsou rozšířené i polystyrenové kopolymery. Veřejnosti je znám zejména jako tepelně izolační materiál (tzv. expandovaný polystyren, EPS). K výrobě polystyrenu se využívá zejména suspenzní polymerizace, která se řídí radikálovým mechanismem iniciovaným například organickými peroxidy. Mechanismus radikálové polymerizace styrenu iniciované dibenzoylperoxidem lze zjednodušeně nakreslit například takto:



Pro účely kinetického rozboru bude užitečné zapsat schéma stručněji. Iniciátor označíme ROOR a radikály vzniklé jeho rozpadem RO·, monomerní styren M, veškeré radikály R· vytvořené adicí styrenu (bez ohledu na jejich délku, netoužíme-li řešit soustavu v principu nekonečně mnoha rovnic o nekonečně mnoha neznámých) a produkt vzniklý terminací P (opět bez ohledu na jeho délku). Schéma elementárních reakcí má nyní podobu:



K výpočtům lze použít odhadnuté hodnoty rychlostních konstant:

$$k_1 = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = k_3 = 2,5 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_4 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Definice celkové reakční rychlosti je záladnějším úkolem, protože vznikající produkt není chemicky čistou látkou. Používaným kompromisním řešením je definovat reakční rychlost v jako časovou změnu koncentrace *monomerních jednotek* –MJ–, pro kterou platí:

$$v = \frac{d[-MJ-]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt}$$

Pro takto definovanou reakční rychlost plyne z experimentálních dat následující rychlostní rovnice:

$$v = k_{\text{exp}}[M]\sqrt{[\text{ROOR}]}.$$

- 1) **Jaké jsou řády reakce vůči styrenu, vůči dibenzoylperoxidu a jaký je celkový reakční řád?**
- 2) **Jaká je jednotka rychlostní konstanty k_{exp} , vyjádříme-li látkové koncentrace v mol dm⁻³ a čas v sekundách?**

Pro analýzu reakčního mechanismu nám opět poslouží aproximace stacionárního stavu. Ve všech dalších úlohách budeme také pro jednoduchost předpokládat, že koncentrace monomeru a iniciátoru se s časem prakticky nemění (tj. jednotlivé výpočty budeme provádět pro stacionární systémy, s určitými hodnotami [M] a [I]).

- 3) **Zapište rovnice pro časové změny koncentrací všech reagujících složek (ROOR, RO·, M, R·, P) pomocí rychlostních konstant k_1, k_2, k_3, k_4 (tj. 5 rovnic).**
- 4) **Vypočítejte molární koncentrace reaktivních radikálů RO· a R· ve stacionárním stavu, provádíme-li polymerizaci styrenu o koncentraci 0,5 mol dm⁻³ iniciovanou dibenzoylperoxidem o koncentraci 0,01 mol dm⁻³.**

Z technického hlediska je velmi významnou veličinou polymerní chemie tzv. střední polymerizační stupeň, který vystihuje průměrnou délku makromolekulárních řetězců, kterým je vzorek polymeru tvořen. Například polystyrenová destička tvořená jedinou obrovskou molekulou se bude jistě chovat zcela odlišně oproti vzorku, který obsahuje spousty krátkých polystyrenových řetězců. Velkým triumfem chemické kinetiky je právě možnost ovlivnit tento střední polymerizační stupeň nastavením podmínek polymerizace.

Početně střední polymerizační stupeň polystyrenu připraveného podle našeho schématu můžeme vypočítat jednoduchou úvahou. Délka řetězce, který v průměru naroste na jednom radikálu vzniklém iniciací, bude dána podílem rychlosti propagace (tj. reakce (2)) a rychlosti zániku radikálů terminací. Protože však při terminaci dochází k rekombinaci radikálů, tj. ke spojení dvou narostlých řetězců v jeden, je třeba rychlost terminace vynásobit dvěma.

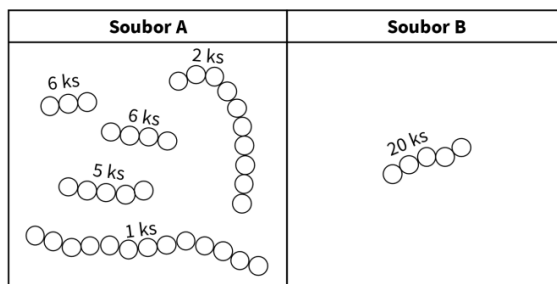
- 5) **Vypočítejte početně střední polymerizační stupeň polystyrenu připraveného polymerizací styrenu o koncentraci 0,5 mol dm⁻³ iniciovanou dibenzoylperoxidem o koncentraci 0,01 mol dm⁻³. Pokud jste stacionární koncentraci těchto radikálů nevypočítali, použijte hodnotu $[R\cdot] = 2 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³.**



Úloha 3 Korálková

2,5 bodu

Pro ilustraci výpočtů s distribucemi polymerizačních stupňů, bude pro nás užitečné se na chvíli uskromnit a přesunout se od navlékání tisíců monomerních jednotek k prostému navlékání korálek na šňůrky. Hromádku tvořenou 100 korálky, z nichž každý váží 0,5 g, jsme nejprve navlékli na šňůrky tak, že vznikl soubor A (viz obrázek). Poté jsme korálky opět rozdělili a vytvořili nový soubor B. „Polymerizačním stupněm řetízku“ X nyní budeme rozumět jeho délku, tj. počet navlečených korálek. Pro veškeré výpočty přitom zanedbáme hmotnost samotné šňůrky.



1) Pro soubory A, B vyjádřete formou tabulky početní $f_n(X)$ i hmotnostní $f_w(X)$ distribuční funkci.

Soubor A:

X					
$f_n(X)$					
$f_w(X)$					

Soubor B:

X	
$f_n(X)$	
$f_w(X)$	

2) Pro soubory A, B vypočítejte:

- početně a hmotnostně střední délku řetízku $\langle X \rangle_n, \langle X \rangle_w$.
- početně a hmotnostně střední hmotnost řetízku $\langle m \rangle_n, \langle m \rangle_w$.
- index polydisperzity I_n .

V případě polymerů se musíme připravit na poněkud větší počty korálek, a především na podstatně větší počty řetízků. Namísto tabulek podobných těm v úloze 1) jsou pak užitečnější funkční předpisy distribučních funkcí. Z nich nejdůležitější pro nás bude tzv. Schulzova–Floryho distribuce popsaná jediným parametrem $p \in (0, 1)$:

$$f_n(X) = (1 - p)p^{X-1}, f_w(X) = (1 - p)^2 X p^{X-1}$$

Pro tuto (a další) distribuce lze vyjádřit vztahy mezi parametry distribuce (zde p) a potřebnými veličinami, jako jsou střední polymerizační stupně a index polydisperzity. Parametry distribučních funkcí jsou tak prvním krokem na cestě k optimalizaci podmínek polymerizace vedoucí k produktům s co nejžádanějšími vlastnostmi. Ačkoli je odvození vztahů pro střední polymerizační stupně milou matematickou rozcvičkou, naleznete je kromě doporučené literatury také ve vzorečkovníku.



- 3) Vypočítejte početně a hmotnostně střední polymerizační stupně $\langle X \rangle_n, \langle X \rangle_w$, molární hmotnosti $\langle M \rangle_n, \langle M \rangle_w$ a index polydisperzity I_n vzorku polypropylenu (molární hmotnost monomerní jednotky $M_U = 42,08 \text{ g mol}^{-1}$), řídí-li se polymerizační stupně v tomto vzorku Schulzovou-Floryho distribucí s parametrem $p = 0,75$.

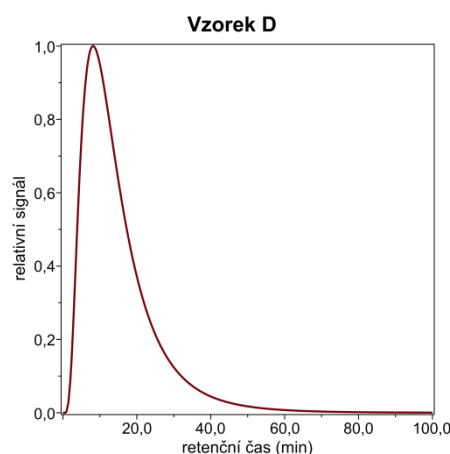
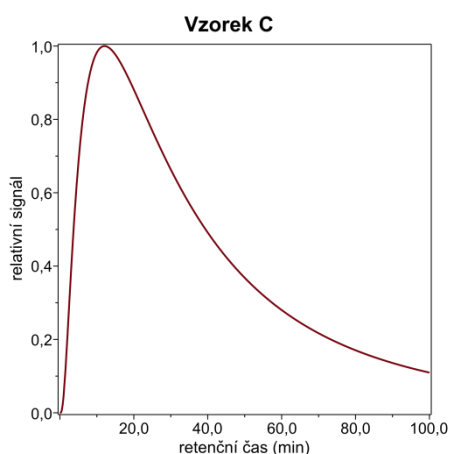
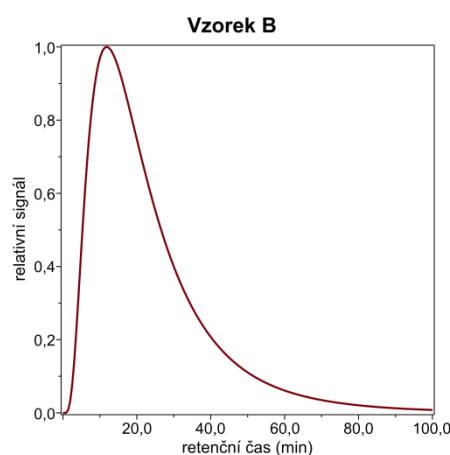
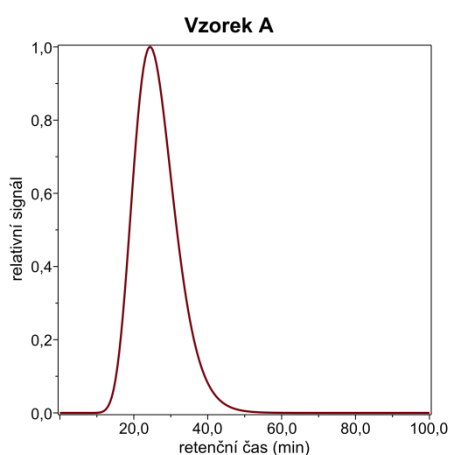
Zavedení různých definic molární hmotnosti polymeru bylo vynuceno potřebou interpretovat experimentální výsledky měření. Kupříkladu osmometrické měření nám poskytne jedno číslo, měření statického rozptylu světla nám poskytne pro týž vzorek číslo druhé (ať jsme sebešikovnějším experimentátorem). Teoretický rozbor těchto metod ukazuje, že jedno z čísel odpovídá hodnotě $\langle M \rangle_n$, kdežto druhé číslo odpovídá $\langle M \rangle_w$.

- 4) Kterou metodou (osmometrie, statický rozptyl světla) stanovíme kterou ze středních molárních hmotností $\langle M \rangle_n, \langle M \rangle_w$?

Rozvoj chromatografických metod nicméně umožnil poměrně jednoduchý způsob „prohlédnutí“ celé distribuce polymerizačních stupňů ve vzorku. Hlavní metodou, na kterou se budeme odkazovat i v dalších kolech, bude rozměrově vylučovací chromatografie (SEC, z angl. *size-exclusion chromatography*). Výsledkem měření je tzv. eluční diagram, který umožňuje stanovení všech typů středních molárních hmotností, a z nich i indexu polydisperzity.

- 5) V následujícím obrázku jsou znázorněny eluční diagramy získané při chromatografické analýze čtyř vzorků polystyrenu připraveného za různých podmínek (A–D). Určete, který ze vzorků vykazuje:

- a) největší střední molární hmotnost $\langle M \rangle_n$, b) největší index polydisperzity I_n .





V diagramech z předchozí úlohy jsme svislou osu označili poněkud vyhýbavě jako „relativní signál“. V chromatografických měřeních se tak činí běžně – intenzitu signálu naměřenou v daném elučním čase zkrátka vztáhneme k maximální intenzitě naměřené během celého experimentu, získáme tak číslo v intervalu (0, 1). Označení pro samotný „absolutní signál“ by záviselo na druhu použitého detektoru. Sluší se nicméně dodat, že nezřídka svislou osu neznázorňujeme vůbec.

6) Navrhněte, jakých způsobů detekce by bylo možné využít při chromatografické separaci molekul polypropylenu.