



59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie E

Test – Zadání

120 minut, 40 bodů



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

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

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

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

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

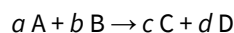
Vlnočty vibrací základních skupin pozorovaných v IR spektroskopii

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 $b=2$)

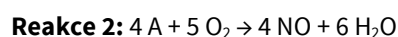
$$f_n(X) = (1-p)^2 X p^X, f_w(X) = \frac{1}{2} (1-p)^3 X^2 p^X$$

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

**ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****12 BODŮ****Úloha 1 Základ všeho****4 body**

Prekurzorem pro výrobu kyseliny dusičné je redukce dusíku vodíkem (**reakce 1**), tzv. Haber-Boschova syntéza, užívaná pro výrobu látky **A**. Výroba kyseliny začíná její následnou oxidací kyslíkem dle **reakce 2**, a produkt této reakce je dále oxidován za vzniku vyššího oxidu (**reakce 3**). V **reakci 4** dále probíhá reakce s vodou za vzniku dvou kyselin, přičemž dochází k okamžitému rozpadu jedné z nich (není součástí **reakce 4**).

1) Napište a vyčíste reakce, které probíhají při výrobě kyseliny dusičné. Jaký katalyzátor se používá na oxidaci látka A? Co je látka A?

Reakce 1:**Reakce 3:****Reakce 4:**

Katalyzátor:

Látka **A**:**body:**

Jistě jste si všimli, že zde probíhá trochu nestandardní reakce ve čtvrtém kroku. Běžně by totiž měla při reakci kyselého oxidu s vodou vznikat látka o stejném oxidačním čísle, tady tomu však tak není.

2) Popište důkladněji dvěma redoxními poloreakcemi změnu oxidačních stavů dusíku v reakci 4. Jak se nazývá tento typ redoxní reakce?

Poloreakce 1:

Poloreakce 2:

Typ redoxní reakce:

body:

3) Napište alespoň tři praktická využití kyseliny dusičné.

Využití:

body:

--

- 4) Uvedte rovnici laboratorní přípravy dýmavé kyseliny dusičné. Co vzniká jako vedlejší produkt a jak ho lze bezpečně zachytit? Vysvětlete, co je dýmavá kyselina dusičná.

Rovnice:
Vedlejší produkt a jeho zachycení:
Dýmavá kyselina dusičná:
body:

- 5) Proč se při práci s dýmavou kyselinou dusičnou silně nedoporučuje použití latexových rukavic? Je možné při požití kyseliny dusičné vypít zředěný roztok hydroxidu sodného, aby došlo k neutralizaci kyseliny? Svě tvrzení zdůvodněte.

Důvod nepoužívání latexových rukavic:
Odpověď s odůvodněním stran vypití NaOH:
body:



Úloha 2 Trocha chemického inženýrství

4 body

V reálném světě je realizace laboratorních postupů mnohem složitější. Například do reaktorů se většinou nepřidává čistý kyslík, ale vzduch, který obsahuje inertní, tedy nereaktivní složku v podobě dusíku. S dusíkem není potřeba počítat v chemické reakci, ale je s ním potřeba počítat v hmotnostní bilanci, kdy je součástí spalin. V další úloze budete bilancovat jeden z kroků výroby kyseliny dusičné. Je zde také nutno počítat s přebytky, jelikož vzduch je zdarma a je tedy potřeba zaručit, že dojde k přeměně veškerého amoniaku.

1) Látka A je zde spalována vzduchem za vzniku oxidu dusnatého a vody. Spočítejte potřebnou hmotnost vzduchu a složení spalin v hmotnostních procentech, je-li úplně spálen 1 kg látky A v 50% přebytku vzduchu.

Nápověda: Tabulka v odpovědní tabulce má sloužit pro lepší orientaci, pro správné zodpovězení úlohy ji není třeba vyplňovat. Pro správné řešení úlohy je nutno přepočítat molární zlomky složek ve vzduchu na hmotnostní zlomky.

Pro jednodušší opravování, používejte následující označení složek:

A = ?	$M(\mathbf{A}) = 17 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
B = O ₂	$M(\mathbf{B}) = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
C = N ₂	$M(\mathbf{C}) = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
D = NO	$M(\mathbf{D}) = 30 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
E = H ₂ O	$M(\mathbf{E}) = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

Přebytek kyslíku (tj. přebytek vzduchu) lze spočítat dle vzorce (hodnota P se pohybuje mezi 0 a 1):

$$P_B = \frac{w_{B2} \cdot m_2 \cdot \frac{M_A}{M_B}}{w_{A1} \cdot m_1 \cdot \frac{5}{4}} - 1$$

V tomto výpočtu je dále třeba uvažovat, že

$$m_4 = m_5$$

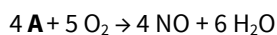
Součet všech hmotnostních zlomků v proudu 3 musí vyjít 1, tedy:

$$w_{B3} + w_{C3} + w_{D3} + w_{E3} = 1$$

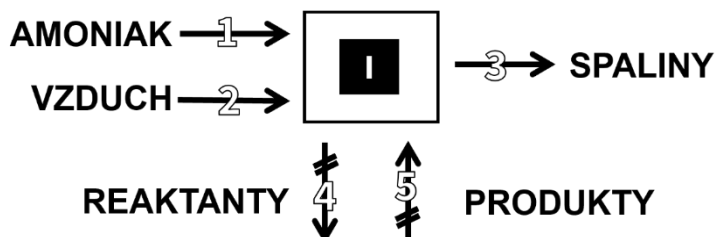
Je nutné zapsat hmotnostní bilanci v uzlu ve formě vstup = výstup, tedy:

$$m_1 + m_2 + m_5 = m_3 + m_4$$

Rovnice probíhající reakce je:



Složení vzduchu je udáno v molárních zlomcích $x_C = 0,79$ a $x_B = 0,21$.



--

Bilance:

A:**B(O₂):****C(N₂):****D(NO):****E(H₂O):**

Výpočty:

	1	2	3	4	5
<i>m</i> (kg)	1	$m_2 =$			
W_A					
W_B			$W_{B3} =$		
W_C			$W_{C3} =$		
W_D			$W_{D3} =$		
W_E			$W_{E3} =$		

body:

**Úloha 3 Dusík****4 body**

Kyselinu dusičnou lze použít v organické syntéze například k výrobě kyseliny pikrové. Tomuto postupu se říká nitrace. Nitrace je reakce, která běží za přítomnosti nitračního činidla, konkrétně se jedná o směs kyseliny dusičné a sírové, kde vzniká nitroniový kationt NO_2^+ .

- 1) Napište mechanismus vzniku nitroniového kationtu v nitrační směsi, pomocí elektronových vzorců a zahnutých šipek.**

Mechanismus:
body:

- 2) Dimer oxidu dusičitého je bezbarvý plyn, avšak z převládajícího množství reakcí, kde právě tento plyn vzniká, unikají oranžovo-červené páry, odůvodněte tento jev.**

Důvod:
body:

Ze známé písně od AC/DC je patrné nedostatečné rozlišování mezi dynamitem a TNT, ačkoliv jejich základem jsou zcela odlišené sloučeniny.

- 3) Nakreslete strukturní vzorce těchto dvou sloučenin.**

Dynamit:
TNT:
body:

--

Do moderních dieslových motorů se dnes v rámci omezení tvorby NO_x přidává močovina. Auta, která nesplňují přísná kritéria nesmí dokonce do některých měst v Německu. NO_x jsou obavou ochránců přírody, ale také výrobců spalovacích motorů, kteří musí stále vymýšlet, jak zamezit jejich vzniku.

- 4) Vysvětlete označení NO_x , kde se s ním můžeme setkat a proč je právě toto viníkem ekologických obav ze spalovacích motorů? Jakým způsobem se jich v autech s oběma druhy motorů zbavujeme?**

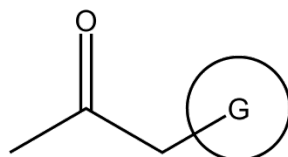
Vysvětlení označení NO_x :	
Důvod ekologických obav:	
Jakým způsobem se jich zbavujeme?	
body:	

- 5) Kyselinu dusičnou lze dehydratovat pomocí oxidu fosforečného, napište rovnici tohoto děje.**

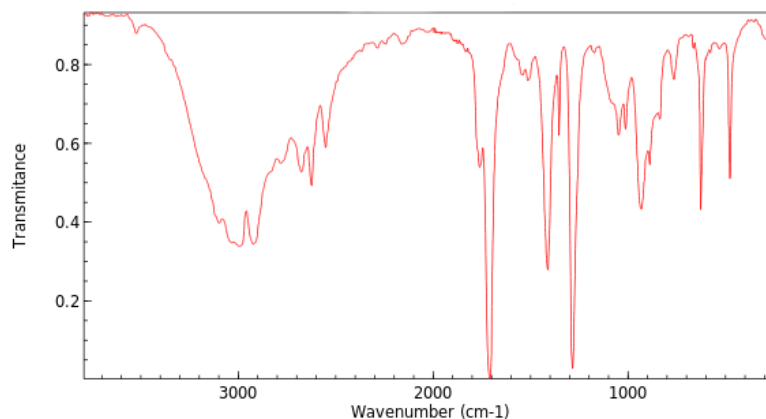
Rovnice:	
body:	

**ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****12 BODŮ****Úloha 1 Hledá se funkční skupina****4 body**

V úvodní úloze se podíváme na využití infračervených spekter k typovému učení funkční skupiny relevantní pro chemii karbonylu. Uvažujme pro něj následující strukturu **A** derivatizovanou karbonylovou skupinou a neznámou funkční skupinou **G**:

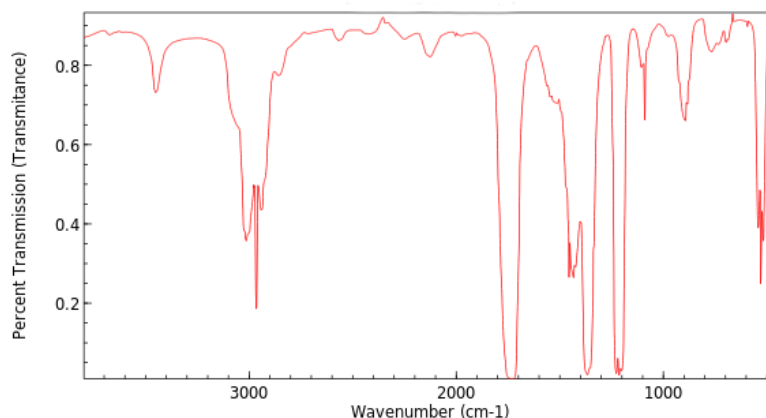


Absorpční infračervená spektra neznámé kapalné sloučeniny **A** mají následující podobu:



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

Pokud začneme sloučeninu **A** opatrně zahřívát v kyselém prostředí, její vazebná struktura se změní a v reakční směsi se začne vyvíjet bezbarvý plyn **B**. Po skončení jeho vývoje a přečištění reakční směsi získáme jako hlavní produkt kapalnou látku **C**. Její absorpční spektra jsou pak následující:



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

--

Pokud na výchozí látku **A** budeme působit zinkovým amalgámem v prostředí HCl (alternativně hydrazinem v tavenině KOH s kyselým přečištěním produktu), získáme látku **D**. Snaha o její opatrný tepelný rozklad látky pak selhává a vývoj plynu **B** ani jiného produktu není pozorován.

Látky **A**, **B** a **D** se ve vodě chovají jako slabé kyseliny, látka **C** má acidobazickou reakci neutrální.

1) Na základě uvedených indicií rozhodněte, jaká funkční skupina látky A se skrývá pod označením G.

Funkční skupina G :	body:
----------------------------	--------------

Nejste-li si jisti, odkud začít, podívejte se pozorně na široký absorpční pás se středem okolo 3000 cm^{-1} , který můžeme pozorovat ve spektrech látky **A**.

2) Uveďte struktury látek A – D.

Struktury:				
A	B	C	D	
				body:

3) Popište reakčními schémata tepelný rozklad látky A (reakce 1) a její reakci se zinkovým amalgámem (ZnHg_x) v kyselém prostředí (reakce 2).

<i>reakce 1</i>	<i>reakce 2</i>
body:	

4) Napište vyčíslenou chemickou rovnici reakce, která je zodpovědná za kyselé chování plynu B ve vodě (reakce 3).

<i>reakce 3:</i>	body:
------------------	--------------

5) Krátce zdůvodněte, proč (opatrné) zahřívání látky D nevede k vývoji plynu, zatímco rozklad látky A ano.

Zdůvodnění:	body:
-------------	--------------

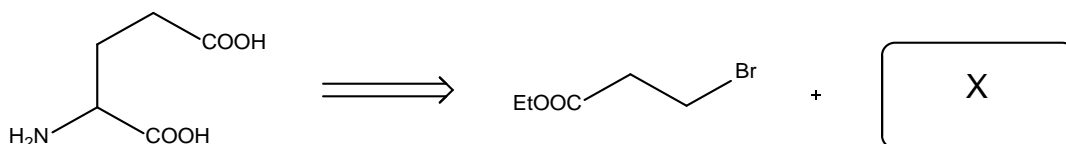


Úloha 2 Vaříme aminokyselinu

3 body

Tématem další úlohy bude syntéza významné biologicky aktivní sloučeniny – kyseliny glutamové. Abychom ji připravili, použijeme metodu, se kterou jsme se seznámili v domácí části olympiády – malonesterovou syntézu!

Budeme pracovat s následujícím retrosyntetickým schématem přípravy kyseliny glutamové:

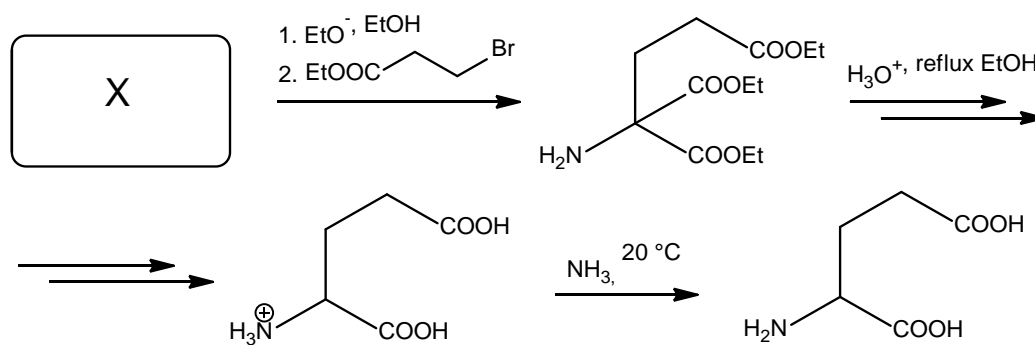


1) **Jaký substituční derivát diethyl-malonátu X musíme použít, abychom za podmínek malonesterové syntézy s následným kyselým zpracováním získali kyselinu glutamovou?**

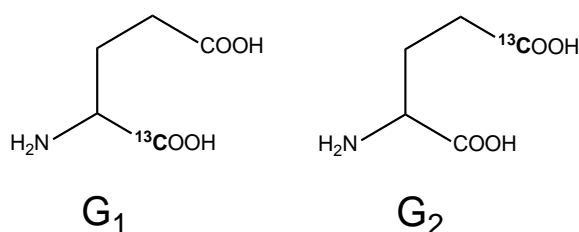
Struktura derivátu:

body:

Příprava kyseliny glutamové z látky X pak probíhá podle následujícího schématu:



Získaná kyselina je jednou z proteinogenních aminokyselin; zároveň jde o významný neurotransmitter. V průmyslové biochemii je tedy výhodné sledovat její metabolické přeměny, což můžeme zajistit zavedením vhodné isotopické značky. Předpokládejme, že bychom pro sledování metabolismu glutamové kyseliny podali pokusným organismům vzorky s různými isotopickými značkami uhlíkem ^{13}C :





- 2) Jakým způsobem musíme označit jednotlivé prekursory pro výše uvedenou syntézu, abychom selektivně připravili kyseliny G_{1-2} ? Uveďte struktury všech látek (značených i neznačených), které byste si pro jejich syntézu vybrali:

Prekursory G_1	Prekursory G_2
body:	

- 3) Je podle Vašeho názoru naznačená isotopická substituce při práci *in vivo* (s živými organismy) výhodná a bezpečná, nebo může kvůli jaderným reakcím ^{13}C jít o rizikový postup? Krátce zdůvodněte.

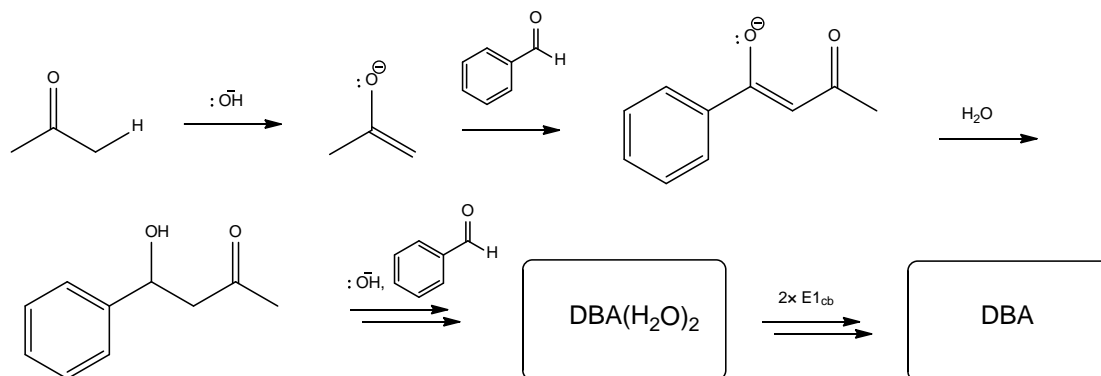
Zdůvodnění:
body:



Úloha 3 Aldolová kondenzace a žlutý ligand

5 bodů

Na závěr se budeme krátce věnovat aldolové kondenzaci a jejímu využití v zajímavé organické syntéze – přípravě dibenzylidenacetonu (**DBA**). Tato žlutá krystalická sloučenina slouží jako ligand v organometalické technologii. Dibenzylidenaceton (**DBA**) je možné připravit reakcí acetonu a 2 ekvivalentů benzaldehydu v alkalickém prostředí. Dobré přiblížení reakčního mechanismu poskytuje následující schéma:

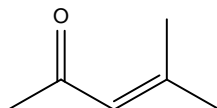


Sloučenina **DBA(H₂O)₂** obsahuje mimo karbonylovou skupinu i dvě hydroxylové. Dvakrát proběhla samovolnou eliminací z ní pak přímo vzniká dibenzylidenaceton **DBA**. Jde o konjugovaný keton, který neobsahuje žádné hydroxylové skupiny.

1) Navrhněte struktury molekul schematicky označených jako DBA(H₂O)₂ a DBA.

Struktury:	
DBA(H₂O)₂	DBA
body:	

Reakce chlazená na teploty 10–15 °C nasazená s drobným přebytkem benzaldehydu typicky probíhá s dobrými výtěžky vzhledem k acetonu. Jedním z nepříliš zastoupených vedlejších produktů je mesityloxid:



2) Popište reakčním schématem, jakým způsobem mesityloxid v reakční směsi vzniká.

Schéma:	
body:	



- 3) Komplikuje vznik mesityloxidu izolaci výsledného dibenzylidenacetonu? Zdůvodněte. Bod tání krystalického DBA je 110 °C, bod tání mesityloxidu je -53 °C.

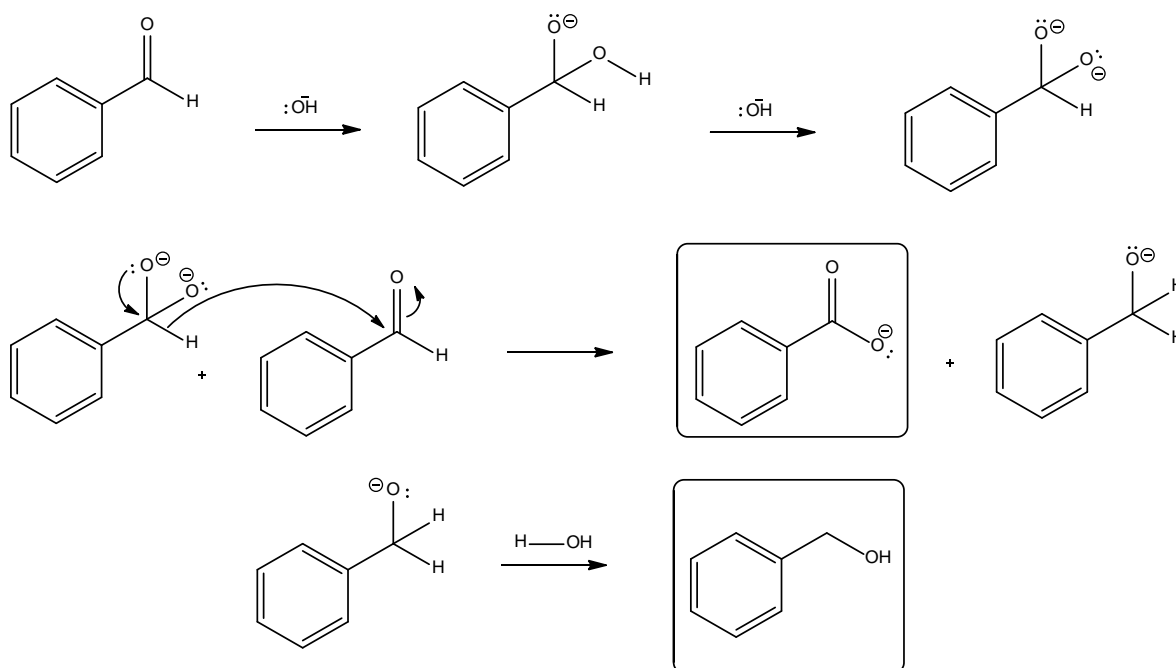
Zdůvodnění:

body:

Přebytek benzaldehydu oproti teoretické stechiometrii kompenzuje jeho úbytek v reakční směsi, který je způsoben probíhající bočnou reakcí. Je typická pro neenolizovatelné aldehydy vystavené prostředí silného louhu a byla pojmenována po slavném chemiku Stanislavu Cannizzarovi. Její mechanismus je naznačen níže:

- 4) Doplňte naznačený mechanismus zakreslením zahnutých šipek, kterými znázorníte pohyb elektronových párů při jednotlivých reakčních krocích. Jako nápovědu můžete využít předkreslený mechanismus přenosu hydridu.

Doplnění mechanismu:



body:

- 5) Jakému typu redoxní reakce známé z anorganické chemie je Cannizzarova reakce analogická?

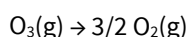
Typ reakce:

body:

Nápověda: Srovnajte oxidační stav benzaldehydu a postupně obou hlavních produktů Cannizzarovy reakce, které jsou ve schématu znázorněny rámečkem.

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Rozklad ozonu****6 bodů**

Ozon je za normálních podmínek modrý plyn, který při teplotě -112 °C kondenzuje na tmavomodrou kapalinu. V plynném stavu je velmi reaktivní, kromě silných oxidačních účinků se sám snadno rozkládá podle rovnice



Je-li parciální tlak ozonu výrazně vyšší než parciální tlak kyslíku, má rychlostní rovnice jednoduchý tvar:

$$v = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{O}_3]$$

Číselná hodnota rychlostní konstanty je za těchto podmínek $\{k\} = 10^{-7}$.

- 1) Jaké jsou za těchto podmínek reakční řády vůči ozonu, kyslíku a jaký je celkový reakční řád? Jaká je jednotka rychlostní konstanty, vyjadřujeme-li koncentrace v mol dm^{-3} a čas v sekundách?**

Řád reakce vůči ozonu:

Řád reakce vůči kyslíku:

Celkový řád reakce:

Jednotka rychlostní konstanty:

body:

V místnosti o rozměrech $5\text{ m} \times 3\text{ m} \times 2\text{ m}$ jsme naměřili tlak ozonu $4,74 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ při teplotě 25 °C .

- 2) Jaké látkové koncentraci tato hodnota tlaku ozonu odpovídá?**

Výpočet:

Látková koncentrace:

mol dm^{-3}

body:

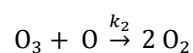
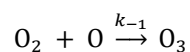
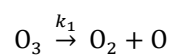
**3) Za jak dlouho od počátku měření klesne hladina ozonu na třetinu počáteční hodnoty?**

Výpočet:

Čas dosažení třetinového tlaku ozonu: hodin

body:

Zatím jsme se zabývali případem, kdy parciální tlak významně ozonu převyšuje parciální tlak kyslíku. Pojdme proto nyní zjistit, jak by kinetické závislosti vypadaly v oblastech jiných poměrů obou plynů. Poslouží nám následující návrh reakčního mechanismu:



V tomto mechanismu je rychlost určujícím krokem poslední elementární reakce, celkovou reakční rychlost (jak jsme ji definovali v úvodu úlohy) lze tedy psát jako

$$v = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$



- 4) Uplatněním aproximace stacionárního stavu pro atomární kyslík upravte rychlostní rovnici tak, abyste získali vztah pro reakční rychlost, v němž vystupují pouze rychlostní konstanty k_1 , k_{-1} , k_2 a koncentrace O_2 , O_3 .

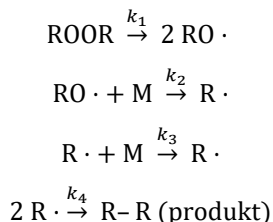
Výpočet:

Výsledný vztah pro reakční rychlost: $v =$

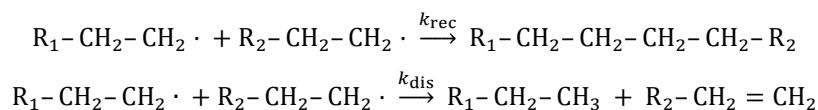
body:

**Úloha 2 Terminace radikálové polymerizace****4,5 bodu**

Radikálovou polymerizaci styrenu (M) iniciovanou dibenzoylperoxidem (ROOR), představenou v domácím kole, jsme popsali tímto kinetickým schématem:



Předpokládali jsme tedy, že veškeré radikály $\text{R}\cdot$ v mechanismu zanikají pouze vzájemnou rekombinací. Ve skutečné reagující směsi může být nicméně osud radikálů mnohem rozmanitější. Minimálně můžeme očekávat, že kromě rekombinačního mechanismu bude k terminaci docházet také disproporcionací radikálů. V takovém případě můžeme terminaci polymerizace popsat následujícím schématem:



Celkovou rychlost terminace pak definujeme takto:

$$v_{\text{term}} = -\frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = 2k_{\text{term}}[\text{R}\cdot]^2$$

- 1) Jaký je vztah mezi celkovou rychlostní konstantou terminace k_{term} a dílčími rychlostními konstantami k_{rec} a k_{dis} ? Zapište rovnici a zdůvodněte.**

Vztah mezi konstantami:

Zdůvodnění:

body:

Aktivační energie radikálových rekombinací bývají velmi nízké (na rozdíl od radikálových disproporcionací), za běžných teplot lze tedy očekávat drtivou převahu rekombinačního mechanismu terminace. Poměr rychlostních konstant $k_{\text{dis}}/k_{\text{rec}}$ však může za specifických okolností vzrůst.

- 2) Vysvětlete, proč nabývá poměr rychlostních konstant $k_{\text{dis}}/k_{\text{rec}}$ větší hodnoty v případě polymerace 3,3-dimethylbut-1-enu než v případě ethenu.**

Vysvětlení:

body:



- 3) V případě radikálové polymerizace ethenu by bylo možné zvýšit poměr $k_{\text{dis}}/k_{\text{rec}}$ změnou teploty. Jak bychom museli teplotu změnit (zvýšit/snížit), aby se poměr $k_{\text{dis}}/k_{\text{rec}}$ zvětšil? Zdůvodněte.

Teplotu je třeba zvýšit/snížit.

Zdůvodnění:

body:

V domácím kole jsme si také pro radikálovou polymerizaci zavedli střední délku kinetického řetězce $\langle \nu \rangle$. Tuto veličinu jsme přímočarým způsobem použili k výpočtu početně středního polymerizačního stupně. Pro polymerizaci $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ styrenu iniciovanou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ dibenzoylperoxidem jsme například zjistili, že početně střední polymerizační stupeň je roven přibližně 4 990. V tomto výpočtu jsme nicméně předpokládali, že k terminaci dochází pouze rekombinací radikálů.

- 4) Vypočítejte početně střední polymerizační stupeň polystyrenu, pokud by při popsané polymerizaci docházelo k terminaci výhradně disproporcionační radikálů.

Výpočet:

Početně střední polymerizační stupeň při výhradně disproporcionační terminaci:

body:

**Úloha 3 Anatomie Schulzovy–Floryho distribuční funkce****5,5 bodu**

V domácím kole jsme se seznámili s jednou z nejjednodušších distribučních funkcí polymerizačních stupňů, tzv. Schulzovou–Floryho funkcí, která modeluje ideálně probíhající řetězové polymerizace. Kinetické parametry reakce jsou přitom s distribucí polymerizačních stupňů spojeny jediným parametrem p . Vztahy pro oba typy distribučních funkcí, středních polymerizačních stupňů i středních molárních hmotností naleznete ve vzorečkovníku.

Uvažujme vzorek polyethylenu připraveného radikálovou polymerizací, jejíž průběh lze popsat parametrem $p = 0,999$.

1) Vypočítejte pro tento vzorek polyethylenu:

- početně a hmotnostně střední polymerizační stupeň,**
- početně a hmotnostně střední molární hmotnost,**
- index polydisperzity.**

Výpočty:

Početně střední polymerizační stupeň:

Hmotnostně střední polymerizační stupeň:

Početně střední molární hmotnost:

Hmotnostně střední molární hmotnost:

Index polydisperzity:

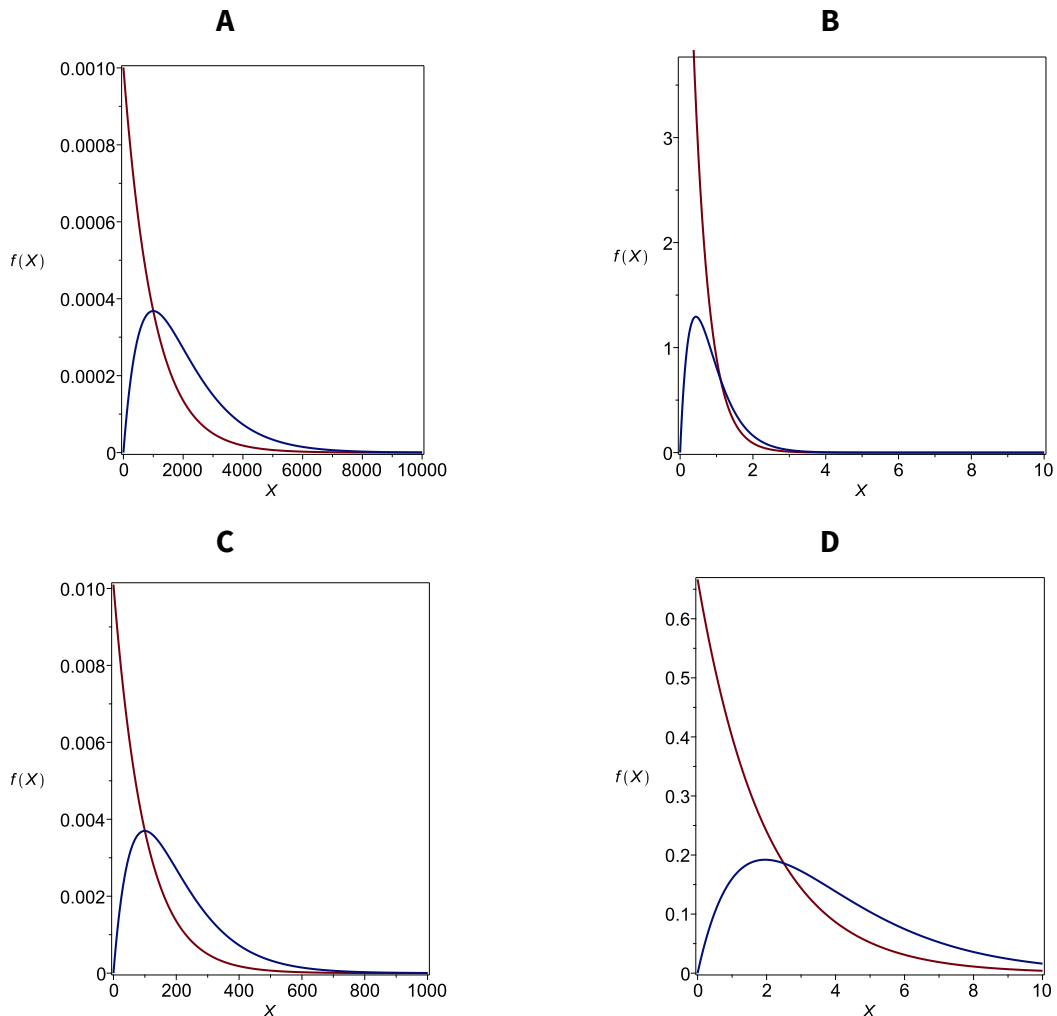
body:**2) Uvedte tři příklady metod, pomocí kterých bychom mohli stanovit střední molární hmotnost tohoto vzorku (bez ohledu na typ molární hmotnosti, kterou zjistíme).**

Příklady metod:

body:



Na následujícím obrázku jsou znázorněny grafy Schulzovy–Floryho distribuční funkce (f_n , f_w) pro čtyři různé hodnoty parametru p .



3) Kterou barvou (červená/modrá) je označena a) početně, b) hmotnostně střední distribuční funkce?

Početní distribuční funkce je znázorněna barvou.
 Hmotnostní distribuční funkce je znázorněna barvou.

body:

4) Na kterém z obrázků (A–D) jsou znázorněny grafy pro případ a) $p = 0,1$; b) $p = 0,999$?

hodnota parametru p	obrázek
0,1	
0,999	

body: