



59. ročník

2022/2023

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie E

Teoretická část – Zadání

180 minut, 40 bodů



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 1,70 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 1,70 Lanthan	58 Ce 140,12 1,70 Cer	59 Pr 140,91 1,70 Praseodym	60 Nd 144,24 1,70 Neodym	61 Pm -145 1,70 Promethium	62 Sm 150,36 1,70 Samarium	63 Eu 151,96 1,00 Europium	64 Gd 157,25 1,70 Gadolinium	65 Tb 158,93 1,70 Terbium	66 Dy 162,50 1,70 Dysprosium	67 Ho 164,93 1,70 Holmium	68 Er 167,26 1,70 Erbium	69 Tm 168,93 1,70 Thulium	70 Yb 173,04 1,70 Ytterbium	71 Lu 174,97 1,70 Lutecium
--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	--	---

7 AKTINOIDY

89 Ac 227,03 1,00 Aktinium	90 Th 232,04 1,70 Thorium	91 Pa 231,04 1,70 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
---	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	--

**ANORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****12 BODŮ**

V anorganické části krajského se nově vyskytují „**záchytné body**“ (červené pětiúhelníky s čísly), které jsou nezbytné k řešení návazných úloh/podúloh. V případě neznámosti odpovědi či nejistoty je možné **získat od dozoru správnou odpověď (či výpočet) za penalizaci 1 bod** (odečtené pouze v rámci dané úlohy do 0 bodů). V takovémto případě se **zvednutím ruky přihlaste a sdělte číslo záchytného bodu**.

Zdůrazňujeme, že ve výpočetní části je nezbytné si **dopočítat potřebné molární hmotnosti látek z periodické tabulky**.

Úloha 1 Fiat lux in acidum!**5 bodů**

„Budiž světlo v kyselině!“ A vám už je asi jasné, že toto kolo se budete zabývat kyselinou od prvku, který se pro své vlastnosti nazývá dle řeckého výrazu pro „světloonoše“ – fosforu, a tedy kyselinou fosforečnou.

1) Nakreslete elektronový vzorec kyseliny fosforečné.

Elektronový vzorec:

body:

Základní surovinou je hornina s vyšším obsahem apatitu s obecným vzorcem $\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6$, kde X může být F^- , Cl^- , OH^- nebo anion **A**. Konkrétně nejčastěji se zpracovává *hydroxyapatit* nebo *fluorapatit*. Samotná kyselina se v průmyslu vyrábí dvěma způsoby – buď termickým, nebo extrakčním. První způsob je založený na reakci namleté fosforečnanové horniny s křemenným pískem a koksem za vzniku mimo jiné oxidu uhelnatého a bílého fosforu, který je dále zpracováván na kyselinu.

2) Rozepište vzorce hydroxyapatitu a fluorapatitu na jednotlivé podvojně sloučeniny.

Hydroxyapatit:

Fluorapatit:

body:**3) Jaká je hlavní oblast využití kyseliny fosforečné připravené termickou cestou a proč?**

Využití:

Důvod:

body:

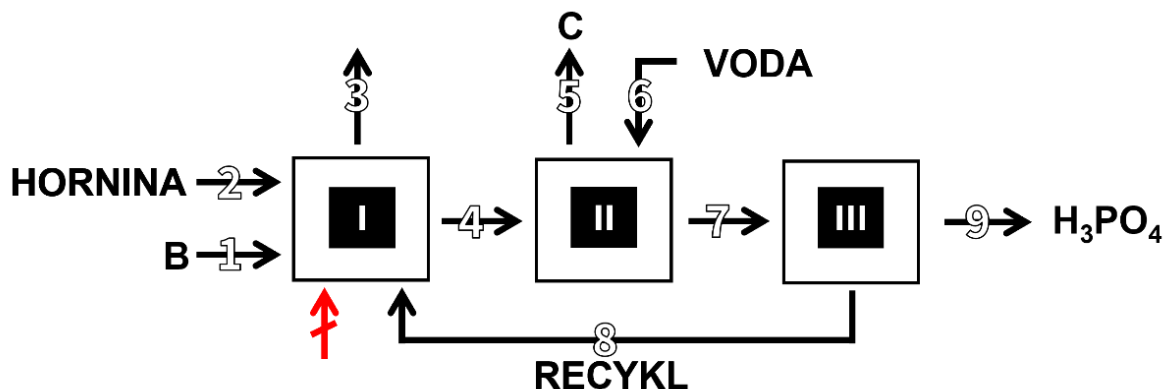


- 4) Zapište vyčíslenými chemickými rovnicemi postup získání kyseliny fosforečné z fluorapatitu termickou cestou.

Chemické rovnice:

body:

Extrakční metoda spočívá ve *výhodné* reakci apatitu se silnou kyselinou **B**. Ta vstupuje *proudem 1* spolu s recyklem z *uzlu III (proud 8)* do několikačlenného reaktoru (*uzel I*), kde reaguje za stanovené teploty s jemně namletou horninou (*proud 2*). Volba teploty a koncentrace výsledné kyseliny (*uzel II*) přímo ovlivňuje stupeň hydratace vedlejšího produktu **C**. Ten může vznikat ve formě anhydrátu/hemihydrátu/dihydrátu, a je od zbytku reakční směsi odstraněný v *uzlu II* pomocí *proudu 5*. Posledním členem čištění je usazovák (*uzel III*). Tímto způsobem se získává kyselina fosforečná o nízké koncentraci, která se dále může zkoncentrovat na odpare.



- 5) Uveďte vzorec použité kyseliny **B** a její následné výhodné sloučeniny **C**. Jakou jednotkovou operací je možné sloučeninu **C** oddělit od zbytku směsi (uzel II)?

Vzorec a název kyseliny **B**:

1

Vzorec a název sloučeniny **C**:

2

Operace oddělující sloučeninu **C**:

body:



- 6) Během první reakce se surovou horninou často dochází k bouřlivému pění za vývinu plynu rozkladem dvojmocného anionu A. Identifikujte vznikající nejedovatý plyn a anion A.

Vzorec a název plynu:	
Vzorec a název anionu A:	
body:	

- 7) Odhadněte, jaký druh hydrátu (anhydrát/hemihydrát/dihydrát) by měl odcházet proudem 3 pokud chceme maximalizovat výtěžek fosforečné kyseliny. Na základě hydratace látky C pojmenujte triviálním názvem.

Stupeň hydratace:	
Triviální název hydratované látky C:	
body:	

- 8) Pomocí rovnice znázorněte reakci hydroxyapatitu s kyselinou B (za vzniku anhydrátu látky C).

Rovnice:	
body:	



Úloha 2 Inženýrské hrátky s břechkou

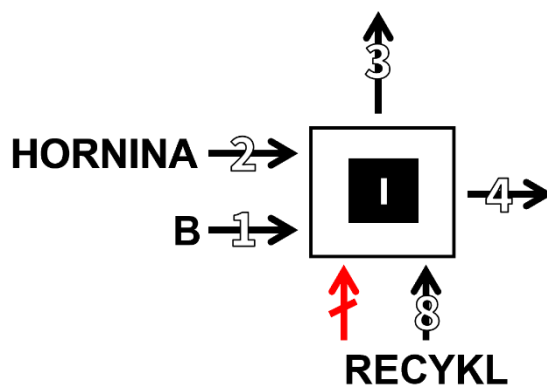
5 bodů

Břecha je legitimní výraz pro kašovitou hmotu, která se v námi studovaném procesu produkuje v **uzlu I**. V průmyslu je obecně problematická. Důvodem jejího vzniku je přítomnost nerozpustných sloučenin ve vstupující hornině a v recyclu z usazováku (**uzel III**) s obsahem nezpracované kyseliny fosforečné.

- 1) **Napište alespoň 3 důvody, proč je v chemickém procesu obtížné pracovat s kašovitými hmotami. Jakým procesem se většina provádění operací s břechkou realizuje?**

Důvody:	
Proces řešení:	
body:	

Předpokládejte následující zjednodušený bilanční systém s následujícím složením vstupů:



proud	složky	$w_{\text{složky}}$
1 - kyselina B	kyselina B	0,90
	voda	0,10
2 - hornina	$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	0,50
	$\text{Ca}_{10}\text{A}(\text{PO}_4)_6$	0,11
	nečistoty	0,39
8 - recykl	H_3PO_4	0,14
	sloučenina C	0,21
	nečistoty	0,10
	voda	0,55

Náš reaktor musí zvládnout zpracovat 500 kg horniny za hodinu. Přitom do něj vtéká břecha z usazováku (recykl) v množství 2 kg za minutu.



- 2) Jaký bude minimální hmotnostní tok *proudu 1*, aby všechny fosforečnany z horniny podlely reakci s kyselinou B (předpoklad anhydrátu C)?

Výpočty:

Hmotnostní tok **proudu 1**: kg h^{-1}

body:



- 3) Z hlediska procesu je třeba teoretické řešení upravit na základě praktičnosti. Rozhodněte, zda je výhodnější pro výrobu kyseliny fosforečné volit větší nebo menší hmotnostní tok kyseliny A, než jste teoreticky vypočetli.

Rozhodnutí:

Odůvodnění:

body:

- 4) Během reakce se uvolňuje plyn z anionu A, který je odstraňován pomocí odplynění. Vypočtěte objemový tok odplyňovacího proudu 3, který je, kromě zmíněného plynu, tvořen 10 obj. % vodní páry. Teplota plynu je 80 °C a tlak 90 kPa.

Výpočet:

Objemový tok odplyňovacího proudu: $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$

body:

--

- 5) Ve schématu výrobního procesu se u reaktoru I vyskytuje přeškrtnutá šipka. Vysvětlete její význam a charakter procesu.

Význam šipky: Charakter reakce:	body:
------------------------------------	--------------

**Úloha 3 Made from fosfor****2 body**

Možná vás překvapí, že kyselina fosforečná je druhou nejvíce vyráběnou kyselinu na světě. Její aplikace je velmi široká od průmyslu až po vámi zmíněném využití kyseliny z termického procesu v úloze 1. Velkého významu nabyla sloučenina $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

- 1) Napište systematický název a využití zmíněné sloučeniny. Pod jakým triviálním názvem je možné se s ní setkat? Proč by se místo ní nedal použít apatit?**

Systematický název:

Využití:

Triviální název:

Důvod nepoužitelnosti apatitu:

body:

- 2) Fosfor reaguje v bazickém prostředí za vzniku toxického plynu. Napište a vyčíslete rovnici reakce a pojmenujte tento redoxní děj z hlediska reagujících atomů fosforu. Předpokládejte vznik dihydrogenfosforanu.**

Rovnice:

Název děje:

body:

- 3) Při výrobě antikoročních vrstev se železo pasivuje kyselinou fosforečnou. Popište tento děj rovnicí.**

Rovnice:

body:

- 4) V organické a anorganické chemii jsou poměrně hojně využívány halogenové deriváty fosforečné kyseliny. Nakreslete elektronový vzorec trichloridu fosforu a zapište vyčíslenou rovnici reakci jeho hydrolyzy jedním ekvivalentem vody.**

Strukturní elektronový vzorec:

Reakce hydrolyzy:

body:

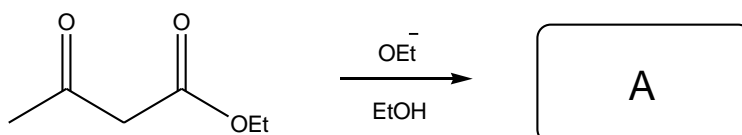
5) V laboratoři se setkáváme s oxidem fosforečným. Jaké je jeho primární laboratorní využití?

Využití:

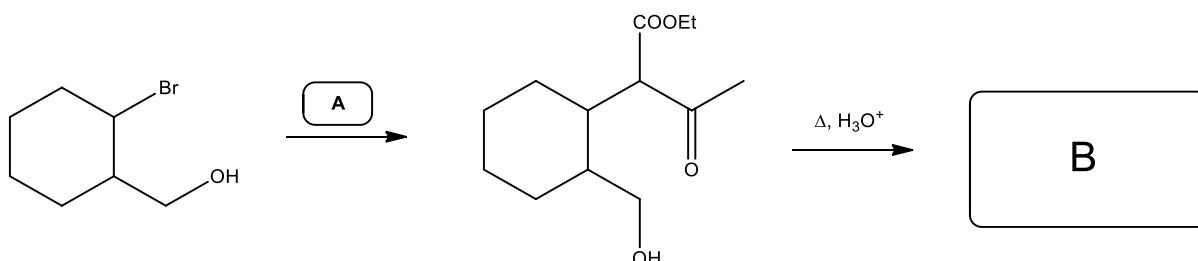
body:

**ORGANICKÁ CHEMIE A TECHNOLOGIE****12 BODŮ****Úloha 1 Prodlužujeme bez diethyl-malonátu****4 body**

Acetocetovou kyselinu jsme v předchozím kole nezvolili pro analýzu náhodou. Často se totiž používá v organické technologii pro prodlužování uhlíkatých řetězců, například při syntéze barviv, ale i vybraných léčiv. Prvním krokem podobných syntéz je enolizace ethyl-acetoacetátu:



Enolizací vzniká téměř výlučně stabilizovaná struktura **A**. Tu můžeme použít například při syntéze vybrané bicyklické sloučeniny:



- 1) Navrhněte alespoň 2 rezonanční struktury enolátu **A**. Stručně zdůvodněte, proč enolizací ethyl-acetoacetátu vzniká ze dvou možných iontů právě tento.

Resonanční struktury:

Zdůvodnění vzniku enolátu **A**:**body:**

- 2) Znázorněte strukturu meziprojektu **B**, který vzniká ve druhém reakčním kroku formální dekarboxylací.

Struktura:

body:



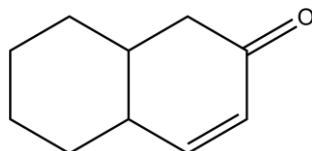
- 3) Mírnou oxidací látky **B** získáme derivát **C** obsahující dvě karbonylové skupiny. Znázorněte jeho strukturu. Jaké oxidační činidlo zvolíte pro danou přeměnu?

Struktura:

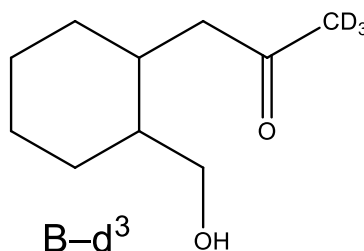
Oxidační činidlo:

body:

Látka **C** je po ukončení sledu reakcí izolována a využita k syntéze následujícího bicyklického ketonu **D1**:



Vznik bicyklické struktury z látky **C** probíhá ve dvou krocích, které probíhají za sebou ve vhodně zvoleném reakčním prostředí. Pokud bychom pomocí acetocetové syntézy místo látky **B** připravili isotopicky značený meziprodukt **B-d³**, je konečným produktem sledu reakcí bicyklický keton **D2** obsahující jediný atom deuteria.



Reakční rychlost je za těchto podmínek výrazně nižší než při přípravě ketonu **D1**.

- 4) Jaké reakční podmínky s ohledem na výše uvedené informace zvolíte pro vznik finálních bicyklických produktů **D1-2**? Jak se nazývá reakce, kterou látky **D1-2** vznikají?

Reakční podmínky:

Název reakce:

body:

- 5) Navrhněte strukturu deuterovaného bicyklu **D2**.

Struktura:

body:



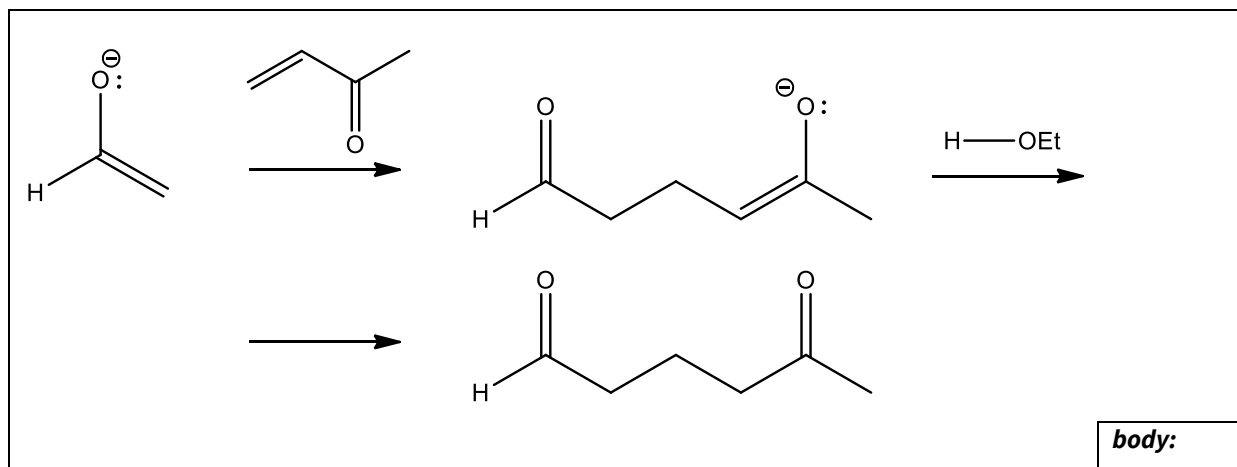
Úloha 2 Robinsonova anelace

4 body

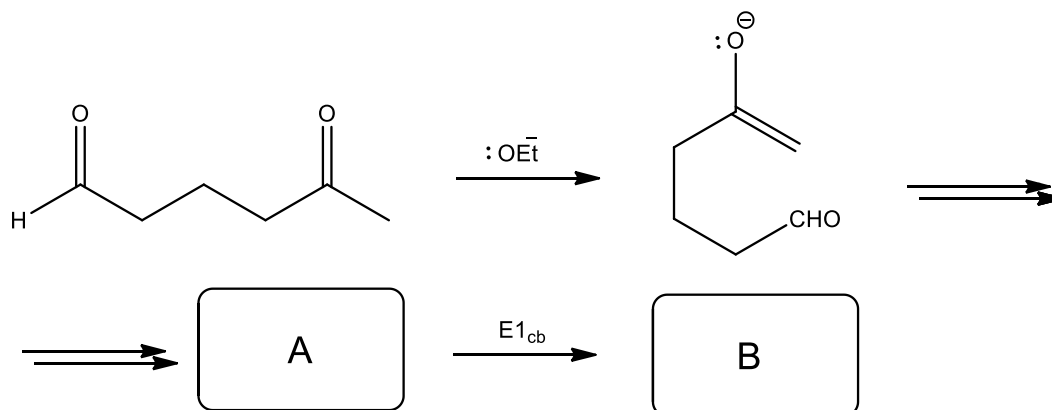
V přecházející úloze jsme se věnovali přípravě funkcionalizované bicyklické sloučeniny, při níž jsme využili prodloužení cyklické sloučeniny. Podobné reaktivní cykly lze s výhodou připravit také elegantním postupem, jaký popsal nobelista Robert Robinson a který využívá řady vlastností karbonylových sloučenin.

Uvažujme Michaelovu adici enolátu na modelový konjugovaný keton, která je prvním krokem Robinsonovy anelace. Reakce probíhá v ethanolickém roztoku.

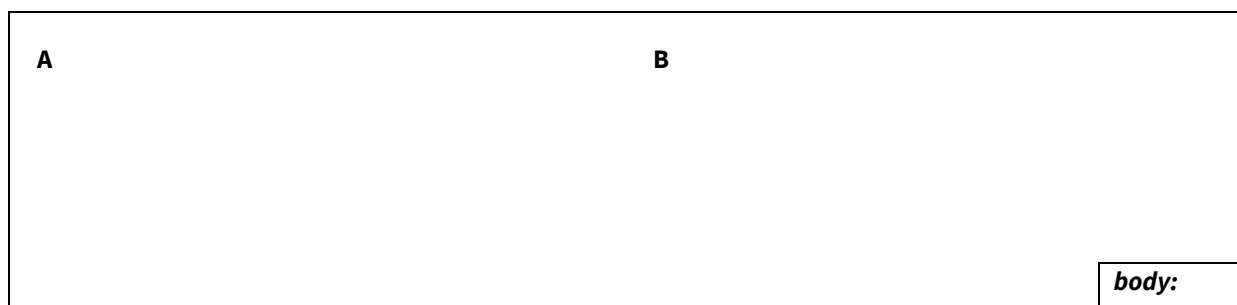
- 1) **Doplňte naznačený mechanismus zakreslením zahnutých šipek, jimiž znázorníte pohyb volných elektronových párů.**



Druhým krokem Robinsonovy anelace je intramolekulární aldolová kondenzace, kterou postupně vzniká ketol **A** a cyklický konjugovaný keton **B**:

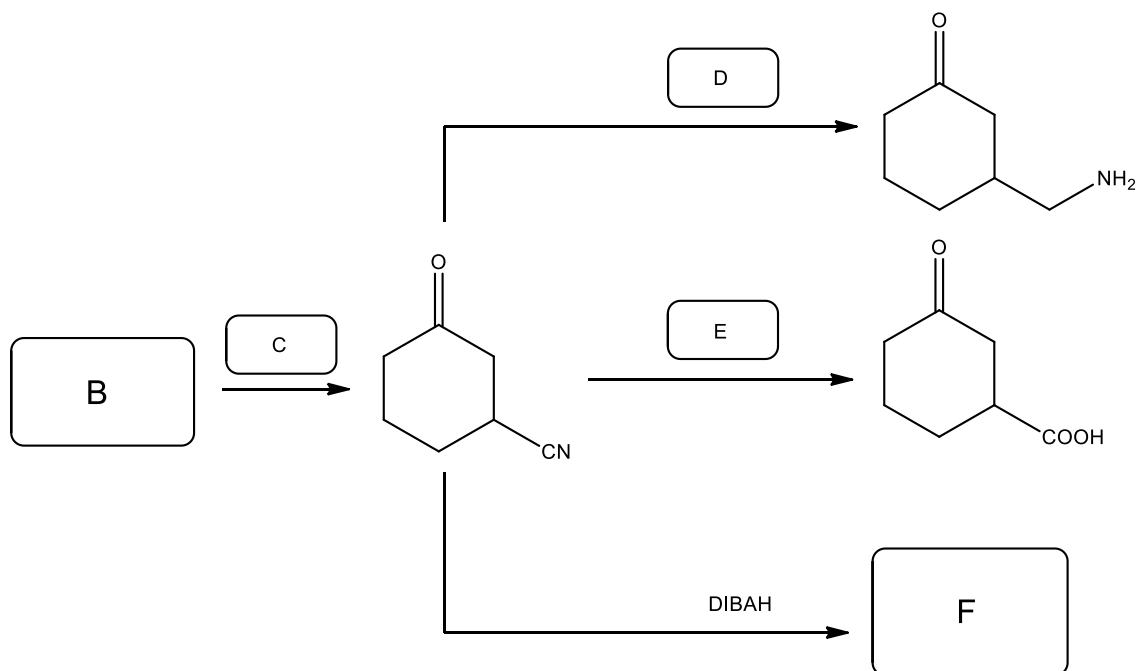


- 2) **Navrhněte struktury látek A a B.**





Robinsonovou anelací tedy obecně vzniká šestičlenný konjugovaný keton. Dále se podíváme na jeho derivatizaci, která je blízká derivátům karbonylu a kterou ukazuje následující syntetické schéma:



- 3) **Reakční podmínky C zahrnují konjugovanou adici a následné zpracování iontového meziproduktu. Uveďte činidla, která byste pro přeměnu použili.**

Konjugovaná adice:

Zpracování:

body:

- 4) **Činidlo D je silné redukční činidlo, zatímco činidlo E realizuje neredoxní přeměnu. Co se za oběma symbolicky značenými podmínkami skrývá?**

D:

E:

body:

Redukce organohlinitou sloučeninou DIBALH (diisobutylalan $\text{HAL}(\textit{i}\text{-Bu})_2$) probíhá podobně, jako bychom s ní nechali reagovat ester příslušné karboxylové kyseliny; na redukci karbonylu je příliš slabé.

- 5) **S využitím těchto faktů doplňte strukturu F.**

Struktura F:

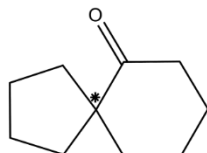
body:



Úloha 3 Retropinakolový přesmyk

4 body

Výše jsme se seznámili s některými typy syntetických postupů, jimiž lze připravit funkcionalizované (poly)cyklické sloučeniny. Poslední z této série úloh řeší problém, který může při podobných syntézách nastat s obtížně derivatizovatelnými cykly. Typovým příkladem takovýchto struktur jsou takzvané spirocykly, k nimž patří i následující molekula:

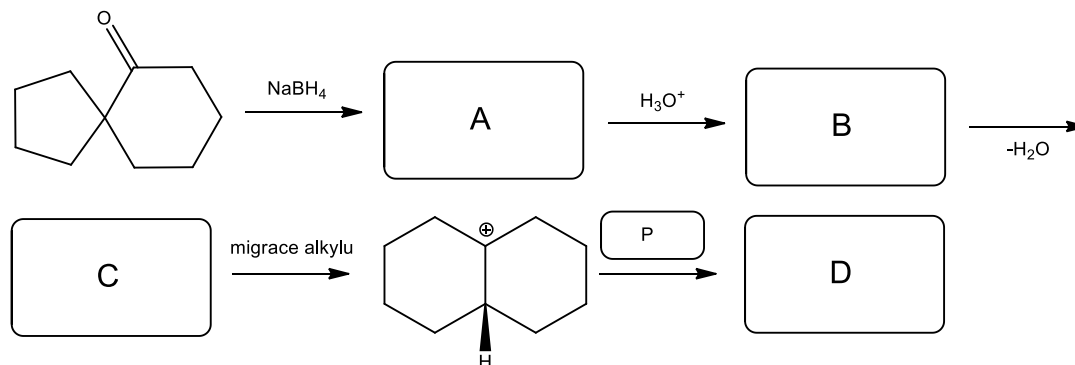


- 1) Proč je podle Vašeho názoru obtížné spiroatom (*) derivatizovat, tedy zavést na něj funkční skupinu? Srovnajte se zbývajícími atomy uhlíku.

Vysvětlení:

body:

Pokud je třeba s podobnými strukturami pracovat, je v syntetické praxi snaha alternovat jejich strukturu přesmykem. Vzhledem k přítomnosti karbonylové sloučeniny můžeme v tomto modelovém případě totiž využít takzvaný retropinakolový přesmyk. Jeho slepé syntetické schéma je uvedeno níže:



Struktura **A** vzniklá působením hydridového činidla byla studována absorpční IR spektroskopií. V jejích spektrech je nejvýraznější intenzivní absorpční pás u 3000 cm^{-1} odpovídající vazebné vibraci klíčové funkční skupiny. Protonizací **A** silnou kyselinou získáme iontový meziprodukt **B**, který odštěpením vody poskytuje sekundární karbokation **C**.

Vlastním přesmykem se tento kation stabilizuje, a vzniká tak uvedený bicyklický ion. V reakčních podmínkách **P** ztrácí vodíkový kation H^+ za vzniku konečného produktu **D**. Jeho absorpční infračervená spektra oproti předkreslenému karbokationtu navíc obsahují středně silný pás okolo 1620 cm^{-1} .

- 2) Navrhněte struktury meziproduktů **A – C**.

A:

B:

C:

body:



3) V jakých reakčních podmínkách P probíhá poslední reakční krok? Vyberte správnou odpověď i zdůvodnění.

- a) mechanismus E₁cb; hnací silou je stabilizace bicyklu vznikem dvojně vazby
- b) mechanismus E₁cb; hnací silou je extrémní kyselost reagujícího karbokationtu
- c) výměna protonu s rozpouštědlem; hnací silou je stabilizace bicyklu vznikem dvojně vazby
- d) výměna protonu s rozpouštědlem; hnací silou je extrémní kyselost reagujícího karbokationtu
- e) redukce hydridovým činidlem; hnací silou jsou výrazné oxidační účinky reagujícího karbokationtu
- f) redukce hydridovým činidlem; hnací silou je stabilizace bicyklu vznikem dvojně vazby
- g) oxidace sloučeninami chromu; hnací silou je stabilizace bicyklu vznikem dvojně vazby
- h) oxidace sloučeninami chromu; hnací silou jsou výrazné redukční účinky reagujícího karbokationtu

Správná odpověď:

body:

4) Navrhněte strukturu produktu D.

Struktura D:

body:

Rychlost určujícím krokem reakce je přenos alkylového substituentu, který byl původně navázán na spiroatom.

5) Jak ovlivníme celkovou reakční rychlost, pokud spiroatom pro potřeby studia reakčního mechanismu označíme isotopem ¹³C?

Ovlivnění reakce:

body:

Ve znázorněné struktuře bicyckického karbokationtu je jeden z atomů vodíku označen černým klínem.

6) Jak ovlivníme celkovou reakční rychlost retropinakolového přesmyku, pokud jemu odpovídající polohu ve výchozím spirocyklu označíme deuteriem?

Ovlivnění reakce:

body:

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Katalytický rozklad ozonu****6 bodů**

Stratosférický ozon se často kvantifikuje v tzv. Dobsonových jednotkách (DU, z angl. *Dobson units*). Přitom 1 DU je definována jako vrstva o tloušťce 10 μm , kterou na ploše 1 m^2 zaujímá ozon chovající se jako ideální plyn při 0 $^\circ\text{C}$ a tlaku 101 325 Pa. Příležitým názvem pro Dobsonovu jednotku by mohl být například „*miliatmocentimetr*“. Oblasti s tloušťkou ozonu nižší než 220 DU se označují jako „ozonové díry“.

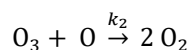
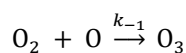
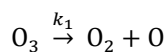
1) Kolik molekul ozonu se nachází ve sloupci ozonu o tloušťce 220 DU?

Výpočet:

Počet molekul ozonu:

body:

Ve školním kole jsme se zabývali analýzou mechanismu nekatalyzovaného rozkladu ozonu, který probíhá podle schématu



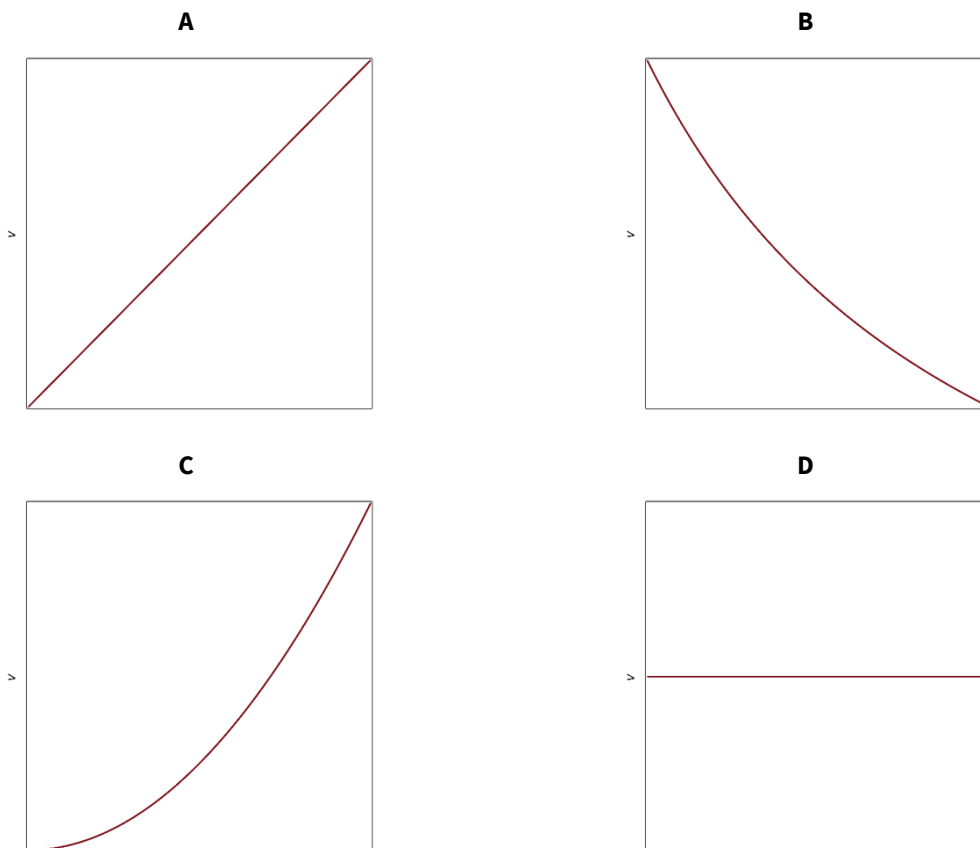
Rychlostní rovnice odvozená podle tohoto mechanismu nám vyšla takto:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}$$



2) Na následujícím obrázku jsou znázorněny čtyři závislosti reakční rychlosti na parciálních tlacích kyslíku a ozonu ve dvou různých režimech. Určete, který z obrázků A–D popisuje závislost reakční rychlosti na:

- parciálním tlaku ozonu při nadbytku kyslíku,
- parciálním tlaku ozonu při nadbytku ozonu,
- parciálním tlaku kyslíku při nadbytku kyslíku,
- parciálním tlaku kyslíku při nadbytku ozonu.



Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku ozonu při nadbytku kyslíku:

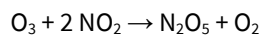
Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku ozonu při nadbytku ozonu:

Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku při nadbytku kyslíku:

Závislost reakční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku při nadbytku ozonu:

body:

Rozklad ozonu lze nicméně katalyzovat různými činidly. Poměrně snadno lze analyzovat rozklad působením oxidu dusičitého v plynné fázi. Reakce probíhá podle celkové rovnice:



Pro reakční rychlost definovanou podle této rovnice naměříme rychlostní rovnici

$$v = k_{\text{kat}}[\text{O}_3][\text{NO}_2],$$



kde $k_{\text{kat}} = 21,4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Podle rovnice je sice reakce celkově 2. řádu, při velkém nadbytku NO_2 lze nicméně předpokládat, že se koncentrace NO_2 prakticky nemění. Rychlostní rovnici tedy můžeme uvažovat ve tvaru

$$v = k'_{\text{kat}}[\text{O}_3],$$

přičemž

$$k'_{\text{kat}} = k_{\text{kat}}[\text{NO}_2].$$

- 3) Vypočítejte, za jak dlouho klesne tlak ozonu na třetinu počáteční hodnoty, pokud reakce probíhá:**
- nekatalyzovaným mechanismem,
 - mechanismem katalyzovaným oxidem dusičitým, jehož tlak je 10 Pa.

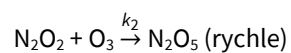
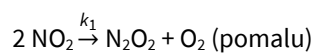
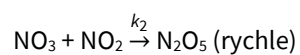
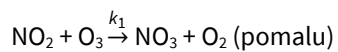
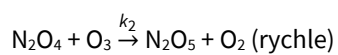
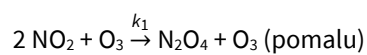
Výpočty:

Doba reakce bez katalýzy: s

Doba reakce za katalýzy NO_2 : s

body:

Zabývejme se nyní otázkou, jakými elementárními kroky je vlastně katalytický cyklus $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ tvořen. Chemická kinetika poskytuje nástroj, pomocí něž lze návrh mechanismu zamítnout, pokud není ve shodě s experimentálně zjištěnou rychlostní rovnicí. Klíčovým nástrojem je nám přitom aproximace stacionárního stavu. Pokud na základě kinetické analýzy mechanismus nezamítneme, je možné (a nutné) přistoupit k dalším krokům potvrzování mechanismu (např. důkaz přítomnosti navržených meziproductů). Pro reakci oxidu dusičného s ozonem uvažujme následující tři mechanismy.

**Mechanismus A:****Mechanismus B:****Mechanismus C:****4) Rozhodněte, který z uvedených mechanismů A–C je v souladu s experimentální rychlostní rovnicí.**

Odvození (popř. vysvětlení):

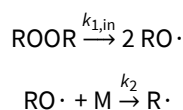
Zvolený mechanismus (A/B/C):

body:

**Úloha 2 Spontánní radikálová polymerizace****6 bodů**

Doposud jsme se zabývali radikálovými polymerizacemi, které byly iniciovány látkami generujícími primární radikály – tyto látky jsme označovali jako iniciátory. Nežřídko se ale stává, že se dvě molekuly monomeru srazí za vzniku radikálů, které začnou polymerizovat spontánně. S tímto procesem se často setkáváme při skladování některých monomerů (např. styren, methylmethakrylát), kromě toho spontánní polymerizace představuje konkurenční mechanismus polymerizace zahájené vlivem iniciátorů v reakční směsi, které se v praxi používá mnohem běžněji.

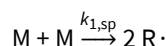
Nám již dobře známé schéma radikálové polymerizace můžeme nyní zobecnit. Rychlost iniciace zapíšeme obecně jako v_i a vyjádříme ji podle rovnice iniciačního děje. Prozatím jsme se setkali s iniciací pomocí organických peroxidů:



Pro toto schéma jsme pomocí aproximace stacionárního stavu odvodili rychlostní rovnici iniciace za použití iniciátorů:

$$v_{i,\text{in}} = 2k_{1,\text{in}}[\text{I}]$$

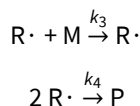
Nyní uvažujme iniciaci spontánní, která probíhá jako následující elementární reakce:



Rychlost vzniku radikálů iniciací bude v tomto případě

$$v_{i,\text{sp}} = 2k_{1,\text{sp}}[\text{M}]^2$$

Po iniciaci následuje propagační a terminační krok, který jsme zapsali jako:



V dalších úlohách budeme předpokládat, že terminace probíhá buď pouze disproporcionačním, nebo pouze rekombinačním mechanismem.

1) Jak se změní rychlost iniciace, pokud použijeme i) dvojnásobnou, ii) čtvrtinovou koncentraci monomeru při

a) spontánní iniciaci,

b) iniciaci iniciátorem (při konstantním množství iniciátoru).

Škrtněte nehodící se možnosti (stejná/nížší/vyšší), případně doplňte číslo.

Rychlost spontánní iniciace bude při dvojnásobné koncentraci monomeru stejná/nížší/vyšší (.....krát).
Rychlost spontánní iniciace bude při čtvrtinové koncentraci monomeru stejná/nížší/vyšší (.....krát).
Rychlost iniciace iniciátorem bude při dvojnásobné koncentraci monomeru stejná/nížší/vyšší (.....krát).
Rychlost iniciace iniciátorem bude při čtvrtinové koncentraci monomeru stejná/nížší/vyšší (.....krát).
body:

Dále už jsme také poznali, že celková rychlost polymerizace je určena rychlostí propagace ve stacionárním stavu, tj.



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

kde uvažujeme stacionární koncentraci radikálů $R \cdot$. Tu vyjádříme pro všechny typy iniciací stejným způsobem: rychlost vzniku radikálů iniciací je rovna rychlosti jejich zániku terminací. Pro iniciaci organickým peroxidem jsme získali:

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_{1, \text{in}}}{k_4}} [M] \sqrt{[I]}.$$

- 2) **Ovodyte vztah pro celkovou rychlost polymerizace při spontánně iniciované polymerizaci jako funkci rychlostních konstant a $[M]$.**

Odvození:

Výsledný vztah pro celkovou rychlost polymerizace:

body:

* Pokud rovnici neodvodíte, můžete za bodovou ztrátu odpovídající této úloze požádat o správný tvar rychlostní rovnice pro další výpočty.

- 3) **Jaká musí být koncentrace monomeru, aby byla rychlost polymerizace při spontánní polymerizaci stejná jako při iniciaci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ dibenzoylperoxidem, je-li $k_{1, \text{in}} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_{1, \text{sp}} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 2,9 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.**

Výpočet:

Potřebná koncentrace monomeru:

body:



- 4) Do jednoho obrázku zakreslete graf závislosti celkové rychlosti polymerizace na koncentraci monomeru při iniciaci:
- spontánní,
 - působením $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ dibenzoylperoxidu.

Graf:

body:

**Úloha 3 Analýza vzorku polymeru****4 body**

Vzorek polymeru **P** byl analyzován pomocí rozměrové vylučovací chromatografie a dynamického rozptylu světla. Zpracované výsledky jsou zaznamenány ve formě následující tabulky, v níž jsou uvedeny početní a hmotnostní distribuční funkce molárních hmotností analyzovaného vzorku.

M (g mol ⁻¹)	f_n (M)	f_w (M)
6000–15000	0,35	0,01
15000–24000	0,37	0,74
24000–33000	0,08	0,15
33000–42000	0,11	0,06
42000–51000	0,09	0,04

1) Vypočítejte početně a hmotnostně střední molární hmotnost analyzovaného vzorku.

Výpočet:

Početně střední molární hmotnost: g mol⁻¹Hmotnostně střední molární hmotnost: g mol⁻¹**body:**

* Pokud tento příklad nespočítáte, počítejte dále s početně střední mol. hm. 21 620 g mol⁻¹ a hmotnostně střední mol. hm. 24 210 g mol⁻¹.

2) Vypočítejte index polydisperzity analyzovaného vzorku.

Výpočet:

Index polydisperzity:

body:**3) Určete, který polymer z následující nabídky by mohl být analyzovaným polymerem P, jestliže početně střední polymerizační stupeň vzorku je 510. V tabulce jsou uvedeny sumární vzorce monomerních jednotek.**

polyethylen	C_2H_4	polytetrafluorethylen	C_2F_4
polypropylen	C_3H_6	polymethylmethakrylát	$C_5H_8O_2$
polystyren	C_8H_8	polyvinylacetát	$C_4H_6O_2$
polyvinylchlorid	C_2H_3Cl	polyakrylamid	C_3H_5NO

Výpočet:

Polymer:

body: