



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 15 (2016/2017)

Série 2



Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem sebe a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečnostvům s chemií spojeným jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 15 let proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Historie ohněstrůjství aneb základy pyrotechniky*, jehož název mluví za vše. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců.

Mimo to, úspěšní řešitelé získávají i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PřF UK a Univerzitě Palackého v Olomouci¹, a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PřF UK nebo VŠCHT.

¹ KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

Jak řešit KSICHT?

<http://ksicht.natur.cuni.cz/>

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.² Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Atoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Celkové pořadí je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

² Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

**Termín pro odeslání řešení 2. série:
2. 1. 2017**

Elektronicky (PDF)	Papírově
http://ksicht.natur.cuni.cz/ odeslani-reseni	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

KSICHTÍ desatero řešení úloh

Vzhledem k tomu, že se opakovaně někteří řešitelé dopouští neodpustitelných či méně závažných prohřešků, kvůli kterým zbytečně přicházejí o body, vytvořili jsme pro vás seznam zásad, kterých je dobré se držet.

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět **Güghlu** ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.
4. Nezkopíruješ **Wikipedii** českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Cti organizátory své.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.³
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTÍ jméno důsledně šířiti budeš.

³ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Trychtýře

Christian Morgenstern

Dva trychtýře jdou noční tmou.
Těl jejich úzkou skulinou
proudí jas luny
klidně, stále
na cestu
lesem
a t.
d.

Milé řešitelky, milí řešitelé,

asi teď přemýšlíte, jestli KSICHT nějak souvisí s touto experimentální poezií. Podle mě ano, a to dokonce velice úzce. Žijeme v době, která nám poskytuje široké vyžití ve volném čase. Všichni máme možnost sportovat, věnovat se hudbě, čtení. Vyrazit několikrát za rok do zahraničí, nebo cestovat po republice se stalo normou. Díky internetu máme přístup k nekonečným hodinám rozptýlení – seriály, filmy, YouTube, blogy, online hry, to všechno jsou snadno dostupné zdroje zábavy. Nemůžeme se ale věnovat všemu, na to je 24 hodin v jednom dni příliš málo.

V takovém světě si každý z nás musí nastavit pomyslný trychtýř, který poté rozhoduje o tom, do čeho svůj čas budeme investovat. A přestože někdy není jednoduché ubránit se záplavě jednodušších činností, než je řešení KSICHTu, doufám, že vaším časovým trychtýřem projde několik hodin na rozluštění úloh druhé série.

V té si na vás autoři přichystali výlet do světa Macha a Šebestové zaměřený na biochemii, také netradiční experimentálně-výpočetní měřkovinu, z Britských ostrovů přinášíme exkurzi do kvantové mechaniky zabývající se zejména molekulovými orbitaly. Další úložka je cizojazyčná a věnuje se nitrosním plynům a tu poslední vlastně ani není třeba zmiňovat, protože je bez nápadu.

Za všechny autory vám přeji co nejvíce zábavy při řešení, poklidný advent, krásné Vánoce a šťastný nový rok.

Ifka Hrubá

Zadání úloh 2. série 15. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Mach s Šebestovou (znovu) v těle

(7 bodů)

Autoři: Vojtěch Hamala a Jan Petržílek

Jednoho dne přišla paní učitelka do třídy s novou žákyní Helenou Novotnou.

Šebestová si při společných obědích všimla, že se Novotná vyhýbá všem mléčným výrobkům. Helena poté potvrdila, že opravdu nemůže mléčné výrobky jíst, ovšem nevěděla, proč tomu tak je.

Mach se rozhodl tuto záhadu prozkoumat: „Šebestová, pojďme zjistit, proč Helena nemůže pít mléko.“



„To se ví, na to máme Sluchátko,“ odpověděla Šebestová, „zmenšíme se a prozkoumáme to, jako když jsme léčili Kropáčkovu angínu.“

Mach s Šebestovou se domluvili s pacientkou a s pomocí Sluchátka se vybavili odolnými skafandry a vydali se na průzkum jejího zažívacího traktu.

1. Kolikrát se musí Mach s Šebestovou zmenšit, aby byli přibližně stejně velcí jako orgány v Heleniných buňkách?
2. Do buněk kterého orgánu se musí Mach s Šebestovou vydat, aby našli původ Helenina problému? Předpokládejme, že Helena **není** na mléko alergická a tedy její problém tkví v enzymatických pochodech spojených s trávením některé z hlavních složek mléka.
3. Mach s Šebestovou vstoupili do Helenina těla perorálně. Které orgány cestou viděli, než se dostali do cílových buněk?

Mach s Šebestovou se dostali až k cílovým buňkám. Doposud se ale pohybovali jen v trávicím traktu a v cestě dovnitř buněk jim stojí poslední bariéra. Machovi se zdá neprostopupná, ale Šebestová si všimne, že přes ni některé látky pronikají.

4. Jakou „bariéru“ máme na mysli a čím je tvořena? Vyjmenujte způsoby, jak přes ni mohou různé látky procházet dovnitř buňky či ven z ní. Navrhněte na základě mechanismů jednotlivých způsobů přítomných v buňce za fyziologických podmínek, který ze způsobů by mohli naši dobrodruzi využít pro proklouznutí dovnitř.

Mach s Šebestovou se úspěšně dostali na druhou stranu bariéry a spatřili spoustu různých útvarů ohraničených bariérami podobnými té, kterou právě zdolali. Mach zamířil k jednomu z nejbližších. Měl tyčinkovitý tvar, nahnědlou barvu a spolu s obdobnými útvary tvořil 3D síť. Mach také zjistil, že za první bariérou se nachází ještě jedna podobná, velmi zohýbaná, která je velmi hustě poseta různými stroji (enzymy a dalšími proteiny), které prostupují i skrz bariéru.

Jaký je souhrnný název pro všechny tyto útvary? K jakému konkrétnímu Mach zamířil a k čemu tento útvar slouží? Jaké biochemické děje v něm probíhají? Vyjmenujte alespoň čtyři.

Mach byl fascinován všemi z dějů, o kterých se dozvěděl, že zde probíhají a na chvíli zapomněl, proč zde vlastně je. Obzvláště se mu líbil močovinový cyklus. Sluchátkem si jej nechal zvýraznit včetně všech jeho součástí.

5. K čemu v buňce slouží močovinový cyklus? Co je jeho finálním odpadním metabolitem? Zakreslete celý močovinový cyklus i s názvy enzymů a zvýrazněte, která část tohoto cyklu se nachází před bariérou zmiňovaného útvaru a která za ní.
6. V části tohoto cyklu se objeví dvě proteinogenní aminokyseliny.
 - a) Co to jsou aminokyseliny?
 - b) Které dvě se zde objevily? Nakreslete jejich vzorce. Určete, zda se jedná o aminokyseliny kyselé či bazické a svou odpověď zdůvodněte.

Mach s Šebestovou mohli pozorovat velké množství dějů probíhajících v buňce. Odpověď na otázku, proč má Helena problém trávit mléko, se jim ovšem najít nepodařilo. Přitom se dostali až do buněk, kde k trávení složek mléka dochází.

7. V čem Mach a Šebestová udělali ve svém experimentu chybu při pátrání? Náповědou necht' jsou experimenty zkoumající funkce enzymů v metabolických drahách.
8. Napište aspoň tři způsoby, které by mohly naše hrdiny poranit nebo dokonce usmrtit, pokud by si zapomněli opatřit ochranný skafandr nebo pokud by se jim při pobytu v Heleně poškodil.

Úloha č. 2: Měříme s Měrkou

(10 bodů)

Autor: Pavel Měrka

„Když nemáte automatickou pipetu, použijte normální pipetu. A když nemáte žádnou pipetu, použijte injekční stříkačku.“



Nejen ve špičkově vybavené laboratoři lze zkoumat rychlost chemických reakcí, tedy chemickou kinetiku. V této úloze nebudete potřebovat chemikálie za tisíce ani laboratorní přístroje za miliony. Vaším úkolem bude provést pokus známý jako chemické hodiny. Experiment se vyskytuje v mnoha podobách. Všechny jeho verze spočívají ve smíchání dvou průzračných roztoků, které zůstávají nějakou chvíli bezbarvé, než se v mžiku zbarví do temně modré. Ze znalostí reakčních časů by již neměl být problém určit rychlosti reakcí, rychlostní konstanty a dílčí řády reakce.

Potřebné chemikálie:

- Jodid draselný – byl vám poslán v mikrozkuhavce spolu se zadáním.

Pozn.: Nově registrovaní řešitelé mohou o mikrozkuhavku napsat na emailovou adresu ksicht@natur.cuni.cz.

- Bramborový škrob (Solamyl) – běžně k dostání v potravinách.
- Ocet – nejspíš máte v kuchyni, běžně k dostání v potravinách.
- Šumivé tablety s vitamínem C (240 mg/tableta) – lze zakoupit v potravinách, drogeriích nebo lékárnách.

Pozn.: Pokud se vám nepodaří sehnat tablety obsahující 240 mg vitamínu C v jedné tabletě, můžete použít i jiné tablety. Je však nutné přepočítat potřebný objem vody pro přípravu zásobního roztoku vitamínu C (poměr 16 mg vitamínu C na 1 ml vody).

- 3% peroxid vodíku – nabízí většina lékáren a některé drogerie.

Potřebné „laboratorní“ vybavení:

- Injekční stříkačky 20 ml, 10 ml, 5ml a 1 ml – zakoupíte v lékárnách nebo zdravotnických potřebách.
- Nádoby na míchání roztoků o objemu větším než 100 ml.

Postup:

Příprava zásobních roztoků

- Zásobní roztok vitamínu C: Jednu šumivou tabletu obsahující 240 mg vitamínu C rozpustíte v 15 ml vody.
- Zásobní roztok jodidu draselného: Všechn jodid draselný (přibližně 1 g) rozpustíte v 15 ml vody.
- Roztok škrobového mazu: Škrobový maz připravte rozmícháním 1 lžičky bramborového škrobu v 50 ml studené vody. K dobře rozmíchanému škrobovému mazu přilijte 50 až 150 ml vroucí vody.

Příprava roztoků A

Odeberte 1 ml ze zásobního roztoku vitamínu C a 1 ml jodidu draselného. Oba roztoky smíchejte, přidejte 6 ml vody a 2 ml škrobového mazu. Roztok důkladně promíchejte.

Příprava roztoku B

6 ml 3% peroxidu vodíku smíchejte se 4 ml vody a 10 ml octa.

Měření kinetiky

Slijte dohromady roztoky A a B a promíchejte. Od okamžiku slítí roztoků měřte čas, za který se reakční směs zbarví modře nebo tmavomodře. Experiment proveďte pro různé koncentrace roztoků A a B uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1. Opakování experimentu pro různé koncentrace.

Pokus	Roztok A	Roztok B	Čas [s]
1.	1 ml KI; 1 ml kys. askorbové; 6 ml vody; 2 ml škrobového mazu	6 ml 3% H ₂ O ₂ ; 4 ml vody; 10 ml octa	
2.	1 ml KI; 1 ml kys. askorbové; 6 ml vody; 2 ml škrobového mazu	3 ml 3% H ₂ O ₂ ; 7 ml vody, 10 ml octa	
3.	2 ml KI; 1 ml kys. askorbové; 5 ml vody; 2 ml škrobového mazu	3 ml 3% H ₂ O ₂ ; 7 ml vody, 10 ml octa	

Pro přehlednost uveďte na začátek svého řešení Tabulku 2 s výsledky otázek 1, 4 a 5. Ve vypracování otázek uveďte postup řešení. Jestliže se vám nepodaří časy naměřit, počítejte v dalších úlohách s časy $t_1 = 50$ s; $t_2 = 200$ s; $t_3 = 200$ s.

Tabulka 2. Vzorová tabulka.

Pokus	c (KI) [mol/l]	c (kys. askorbová) [mol/l]	c (H ₂ O ₂) [mol/l]	t [s]	v [mol/s]
1.					
2.					
3.					

1. Proveďte experimenty a do Tabulky 2 zaznamenejte naměřené časy. Uveďte také poměry t_1/t_2 a t_3/t_2 .

Slitím roztoků A a B se začnou odehrávat dvě chemické reakce zároveň. V prvním kroku pomalu reaguje peroxid vodíku s jodidem draselným v kyselém prostředí. V druhém kroku vzniklý jod okamžitě reaguje s kyselinou askorbovou. Reakce peroxidu vodíku s jodidem draselným je mnohem pomalejší než velmi rychlá reakce probíhající v druhém kroku.

2. Napište vyčíslené chemické rovnice obou reakcí.
3. Jaká látka je zodpovědná za vznik modrého zbarvení?
4. Vypočítejte přibližné počáteční molární koncentrace peroxidu vodíku, jodidu draselného a kyseliny askorbové v reakční směsi vzniklé slitím roztoků A a B pro experimenty 1, 2 a 3. Výsledky запиšte do Tabulky 2. Pro výpočet předpokládejte, že peroxid vodíku je přesně 3%, jodid draselný vážil přesně 1 g a v 1 tabletě je přesně 240 mg kyseliny askorbové (případně jiná hodnota uvedená na obalu). Dále pro zjednodušení předpokládejte, že objem zásobního roztoku jodidu draselného je 15 ml a objem zásobního roztoku kyseliny askorbové je 15 ml (nebo jiný objem, pokud jste použili tablety s jiným obsahem kyseliny askorbové), hustota všech roztoků je 1 g/ml a neuvažujte ani objemovou kontrakci roztoků.

Rychlost chemické reakce je definována jako změna koncentrace produktu za čas vydělená stechiometrickým koeficientem.

5. Vypočítejte rychlost první pomalejší reakce jodidu draselného s peroxidem vodíku v pokusech 1, 2 a 3. Výsledky uveďte do Tabulky 2. Uvědomte si souvislost mezi látkovým množstvím již vzniklého jodu v okamžiku barevného přechodu a látkovým množstvím kyseliny askorbové, které je přítomno na počátku reakce.

Dílčí reakční řád je číslo, na které jsou umocněny koncentrace v rychlostní rovnici. V naší reakci peroxidu s jodidem je rychlostní rovnice vyjádřena vztahem (1).

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^x \cdot [\text{KI}]^y \quad (1)$$

Exponenty x a y jsou dílčí reakční řády vzhledem k peroxidu vodíku a k jodidovému aniontu.

6. Určete dílčí řády reakce peroxidu vodíku s jodidem draselným vůči peroxidu vodíku a jodidu draselnému. Použijte časy naměřené v experimentální části. Jakému celočíselnému řádu jsou Vámi určené řády nejbližší?
7. Vypočítejte rychlostní konstantu reakce. Konstantu uveďte v jednotkách odpovídajících celočíselnému řádu.

$$M_r(\text{kys. askorbová}) = 176,1, A_r(\text{H}) = 1,0, A_r(\text{O}) = 16,0, A_r(\text{K}) = 39,1, \\ A_r(\text{I}) = 126,9$$

Úloha č. 3: Orbitalová**(10 bodů)**

Autor: Adam Přáda

„Pokud si myslíte, že rozumíte kvantové mechanice, nerozumíte kvantové mechanice.“



Richard P. Feynman (přisuzováno)

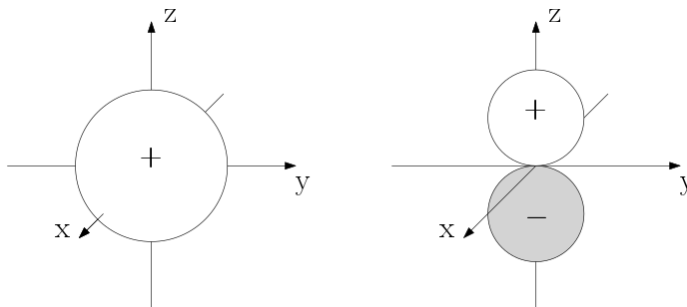
Celá chemie je jen vyústěním kvantové mechaniky, která popisuje chování atomů a ostatních částic v mikrosvětě (či přesněji femtosvětě). V této úloze se zběžně a nematematicky podíváme pod kapotu našeho oblíbeného vědního oboru.

V kvantové mechanice jsou všechny vlastnosti systému, kterým může být elektron, atom či molekula, popsány jeho vlnovou funkcí. Pokud známe kompletní vlnovou funkci, víme o systému vše, co je vůbec možné vědět (vše, co je měřitelné). Vlnová funkce (zpravidla značená ψ) je obecně funkce trojrozměrná (přiřazuje hodnotu bodům ve 3D prostoru), komplexní (může obsahovat imaginární jednotku i) a časově závislá (mění se v čase). V této úloze se však budeme zabývat jen těmi reálnými a na čase nezávislými vlnovými funkcemi: $\psi(x,y,z) \in \mathbb{R}$.

Jedním z postulátů (tj. tvrzení, jež nelze odvodit, ale u kterých nebylo pozorováno, že by někdy neplatila) v kvantové mechanice je tzv. Schrödingerova rovnice (SR). Jejimi řešeními jsou pak právě vlnové funkce.

1. Je dobré mít představu, co vlastně vlnová funkce znamená. Nejzákladnější informací, kterou z ní můžeme získat, je $|\psi|^2$ (druhá mocnina absolutní hodnoty funkce). Co nám tato hodnota říká?

Abychom mohli o těchto 3D funkcích hovořit, potřebujeme je i nějak znázorňovat. Pro potřeby úlohy nám postačí kresby, kde vyznačíme oblasti, v nichž má vlnová funkce velkou absolutní hodnotu. Obrysem bez výplně, pokud je hodnota kladná (+); vyšrafovaně, pokud je záporná (-).



Ve škole se často učí o tzv. orbitalech. Mnohdy se ale tají, co orbitaly opravdu jsou, tedy vlnové funkce popisující jeden elektron. Nejjednodušším reálným systémem pro řešení SR a výpočet orbitalů je atom vodíku. Řešení však nalezneme nekonečně mnoho, a to máme jen jeden proton a jeden elektron!

2. Abychom v tom neměli nepořádek, třídí se orbitaly podle tzv. kvantových čísel. Jaká kvantová čísla se používají pro popis elektronu v atomu vodíku a jakých hodnot můžou nabývat? Porovnejte energie orbitalů s různými kvantovými čísly.
3. Nakreslete všechny orbitaly 1s, 2p a 3d.

Kvantová mechanika si pro vědu bohužel připravila nehezké překvapení. Při pokusu o řešení SR pro jakýkoli systém s více než jedním elektronem (prakticky vše kromě atomu vodíku) odejdete s nepořízenou. Všechny takové systémy lze řešit jen přibližně – dnes většinou na počítači.

Nyní se podíváme na zjednodušení nazývané LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals (lineární kombinace atomových orbitalů – AO). V tomto přiblížení vezmeme naše známé, skoro nezměněné atomové orbitaly vodíku a zkombinujeme je do tzv. molekulových orbitalů (MO). To jsou vlnové funkce už podobnější správnému řešení. Že je toto řešení blíže pravdě poznáme tak, že pro stabilní molekuly budou mít elektrony v MO nižší energii než v původních AO. To je také důvodem, proč jsou molekuly stabilní („drží pohromadě“).

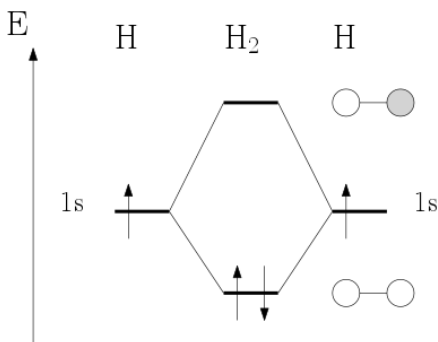
Pro hrubý odhad MO můžeme použít následující pravidla, která pocházejí z rigorózního matematického řešení, jež si dovolím tímto zamést pod koberec – hodně velký koberec.

- Z určitého počtu AO musíme získat stejný počet MO.
- Pro potřeby kombinování můžeme převrátit znaménko \pm v libovolném orbitalu, ale vždy v celém jednom orbitalu. (Můžeme jej totiž vynásobit libovolnou konstantou, která může být i záporná.)
- Energie je nižší, pokud na sebe míří části orbitalů stejného znaménka (orbitaly jsou ve fázi) a vyšší, pokud znaménka opačného (orbitaly jsou v protifázi).
- Vždy vznikne alespoň jeden molekulový orbital vazebný (nižší v energii než nejnižší AO) a alespoň jeden orbital protivazebný (vyšší v energii než nejvyšší AO). Pokud nějaký orbital neinteraguje, nemění svou energii a zůstává takzvaným nevazebným orbitalem.
- Čím je interakce silnější, tím níže v energii je orbital vazebný a tím výše je protivazebný.

- Míra interakce je dána:
 - správnou symetrií orbitalů (pokud není symetrie vhodná pro kombinaci, nedojde k žádné interakci),
 - rozdílem energií původních orbitalů (čím je rozdíl menší, tím je interakce větší),
 - prostorovým překryvem orbitalů (větší překryv znamená větší interakci).

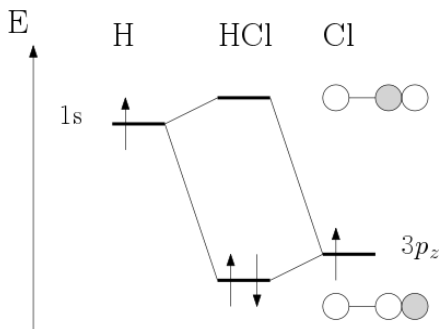
Dále je třeba dodat, že stejné valenční AO elektronegativnějšího atomu budou níže než u méně elektronegativního atomu.

Tyto vlastnosti si demonstrujeme na molekulách H_2 a HCl .



V molekule vodíku máme dva stejné atomy, takže oba původní orbitály mají stejnou energii. Pokud je necháme interagovat se stejnými znaménky, dostaneme orbital vazebný, pokud s opačnými, dostaneme orbital protivazebný. Protože se na vazbě podílí dva elektrony, bude obsazen jen orbital vazebný, celková energie bude nižší než energie samostatných atomů a molekula bude stabilní.

V molekule HCl je to podobné. Rozdíl je ale v tom, že orbital chloru (p_z v tomto případě) je díky jeho vyšší elektronegativitě níže než orbital vodíku. To má za následek, že vazebný orbital je jen o trochu níž, než orbital chloru a protivazebný jen o trochu výš, než orbital vodíku, výsledná interakce je tak slabší.



4. Na základě analogie s molekulou vodíku vysvětlíte, proč helium jako inertní plyn nechce tvořit molekulu He_2 . Byl by podle našeho modelu stabilní kation He_2^{2+} ? Nakreslete diagramy MO.

Někdy se vazby mohou účastnit i p orbitaly, které jsou kolmé k samotné vazbě. Protože však nemíří přímo na sebe, ale překrývají se jen bokem, jejich interakce je slabší. Díky symetrii je také zajištěno, že zvlášť interagují orbitaly kolmé na spojnici jader atomů a zvlášť orbitaly s ní souběžné.

5. Nakreslete diagram MO s relativními energiemi a tvary orbitalů pro vazbu mezi dvěma uhlíky, kde každý uhlík poskytuje p_z orbital mířící přímo na druhý uhlík a p_x orbital, který je na něj kolmý. V každém z orbitalů má každý uhlík jeden elektron. Jak se nazývá vazba, k níž jsou použity orbitaly kolmé na spojnici jader?
6. Nakreslete tentýž diagram jako v předchozím úkolu, ale pro pár uhlík-kyslík, kde se vazby účastní stejný počet elektronů jako v případě vazby C-C. Jak se liší od diagramu C-C?

Tyto diagramy nám mohou něco napovědět o reaktivitě alkenů a aldehydů/ketonů.

7. Představme si, že chceme provést nukleofilní atak na alken nebo keton (třeba redukci hydridovým činidlem). Při této reakci musí interagovat orbital nukleofilu (hydridu) s nejnižším neobsazeným orbitalem vazby. Pokud má orbital našeho nukleofilu podobnou energii jako p orbitaly uhlíku, s kterou vazbou bude reagovat ochotněji: C-C nebo C-O? Proč? Nakreslete MO diagram.

Je neskutečné, k jak důležitým chemickým poznatkům se lze dostat čistě kvalitativním pohledem na kvantovou mechaniku. Přeji vám hodně štěstí při objevování zbytku chemie, a pokud se vám bude zdát, že to vůbec nedává smysl, přečtěte si znovu úvodní citát.

Task 4: NOxious Fumes

(7 points)

Author: Adam Tywoniak

Answers to this problem are only accepted in English.

Estimates of the health impacts attributable to exposure to air pollution indicate that PM_{2.5} concentrations in 2012 were responsible for about 432 000 premature deaths originating from long-term exposure in Europe (over 40 countries), of which around 403 000 were in the EU-28.

In the same year, the estimated impact of exposure to NO₂ (long-term exposure) and O₃ (short-term exposure) concentrations on the population in the same 40 European countries was around 75 000 and 17 000 premature deaths, respectively.

Air quality in Europe – 2015 report.

European Environment Agency, 2015.

ISBN 978-92-9213-702-1, doi:10.2800/62459



As shown in the introductory text, air pollution is a major health hazard linked to shorter life expectancy. It is caused mostly by industry, energy production, agriculture and transport.

1. What constituent of automobile exhaust forms visible dark clouds, as shown in the picture? Under what engine operating conditions is it produced in increased amounts?

Let us have a closer look at some of the less visible, yet dangerous, atmospheric pollutants. Of those produced by the operation of motor vehicles, nitrogen oxides are particularly important. They are formed in the combustion chamber by oxidation of either atmospheric nitrogen or nitrogen compounds in the fuel.

2. At laboratory temperature, nitrogen dioxide (NO₂), a brown gas, is in equilibrium with colourless dinitrogen tetroxide (N₂O₄). The intensity of the brown colour increases with temperature while cooling the mixture leads to its gradual discoloration.
 - a) What information about the thermodynamic properties ΔH , ΔS of the reaction $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ can be deduced from the observation

- described above? (Is the reaction endo- or exothermic? What about the change of entropy?)
- b) At 23 °C, the equilibrium constant for this reaction was found to be $K_c = 8,03$. Determine the free energy for the reaction (per mole of N_2O_4) at this temperature.
3. Modern-day petrol-fuelled vehicles are equipped with a three-way catalytic converter typically consisting of a ceramic structure coated with a layer of inorganic oxides and precious metals such as palladium, platinum and rhodium. Its three functions are:
- to oxidize hydrocarbons from unburnt fuel to carbon dioxide,
 - to oxidize toxic carbon monoxide to carbon dioxide, and
 - to reduce nitrogen oxides to dinitrogen by reacting them with oxidisable compounds, such as CO, H_2 or hydrocarbons.
- a) Why is it not possible to remove NO_x from diesel exhaust gas using conventional three-way catalysts?
- b) Name some of the strategies employed to bypass this limitation.
4. Exhaust gas converter systems cannot be used in vehicles that run on petrol treated with alkyllead compounds. The conversion efficiency is also reduced in engines combusting fuels high in sulphur.
- a) Suggest an explanation for this observation.
- b) What was the function of tetraethyllead as a fuel additive and why has it been phased out? Name a compound used nowadays instead of tetraethyllead.
5. If we were to make an instant global transition to purely electric vehicles, would it reduce traffic-related air pollution to zero? Give reasons for your answer.

Úloha č. 5: Bez nápadu

(15 bodů)

Autor: Martin Balouch

Věřím, že si dokážete představit, jak to vypadá, když vám chce autor napsat úlohu. Napadne vás, že nejdůležitější na celé úloze je nápad, bez něj přeci úlohu napsat nelze. Nebo snad ano?



Zajímalo by mě, jakou úlohu byste psali vy, řešitelé, nebo alespoň úlohu z jaké oblasti chemie byste řešili nejraději.

1. Jaká je vaše oblíbená oblast chemie? (Oblasti myslím například organiku, analytiku, biochemii...)

Výsledky ankety v první otázce však nebudu mít dříve, než dojdou vaše řešení, a i kdybych je měl, nebudu moci se zavděčit všem.

Zkusím to s chemií anorganickou. Tématem úlohy by mohl být třeba nějaký prvek. Nemusíme ani sahat po obskurních prvcích, postačí i prvek, kterého máme všichni kolem sebe dostatek: dusík.

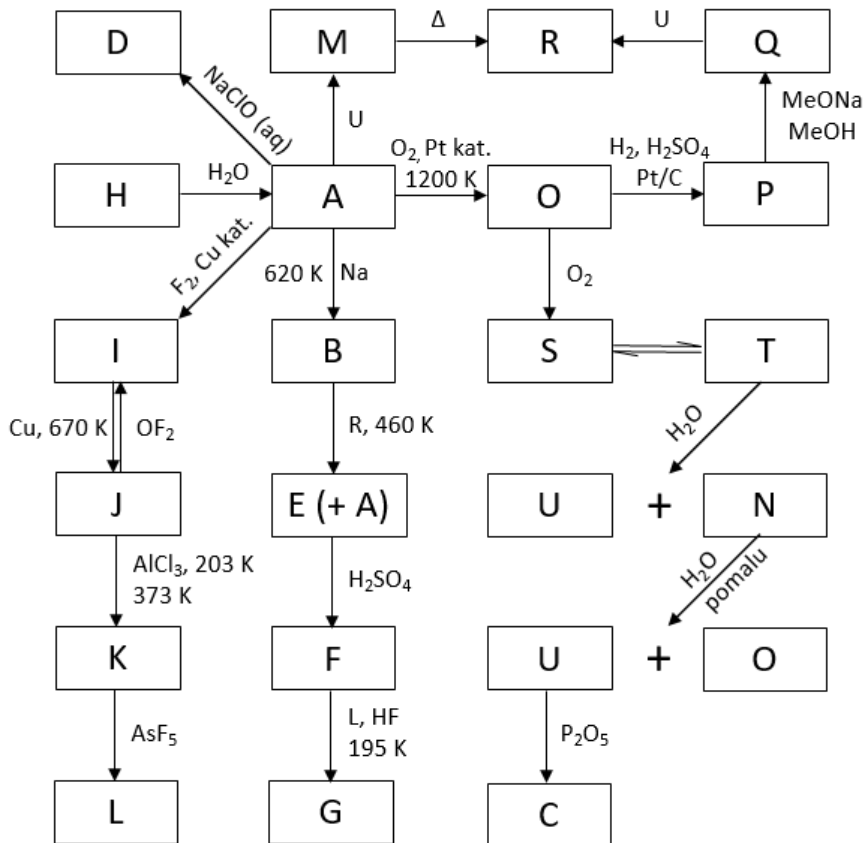
Pojďme na to hezky popořadě, od dob, kdy byla chemie teprve v počátcích.

2. Kdo jako první publikoval hypotézu, že dusík je prvek?

Nahlédnete-li do kapitoly o dusíku ve středoškolské učebnici chemie, dočtete se nejspíš něco jako: „Dusík: inertní plyn, reagující až při vyšších teplotách“. S většinou látek opravdu molekulární dusík při pokojové teplotě nereaguje, ale najdou se i výjimky.

3. Napište rovnice dvou reakcí, ve kterých reaguje molekula dusíku za pokojové teploty.

Mým nejoblíbenějším způsobem, jak prozkoumat celou řadu reakcí a sloučenin nějakého prvku, je reakční pavouk. Jednoho takového jsem si pro vás připravil a na vás bude jej vyplnit.



Všechny neznámé sloučeniny v pavouku (označeny A až U) obsahují dusík.

4. Napište vzorce sloučenin A až U.
5. Napište vyčíslené rovnice následujících reakcí:
 - a) Přeměna H na A, víte-li, že sloučenina H obsahuje 27,76 % dusíku.
 - b) Reakce B + R na E + A.
 - c) Reakce I na J.
 - d) Reakce Q + U na R.
 - e) Reakce N na U + O.

V tento moment by se úloha dala ukončit. Nemyslíte ale, že by byla škoda nepodívat se na některé sloučeniny z pavouka trochu podrobněji?

6. Jaké praktické využití má sloučenina E?
7. Sloučenině R často na středních školách přisuzován nesprávný „systematický“ název. Proč je tento název špatně? Jak se sloučenina správně nazývá?
8. Sloučenina K má dva izomery. Napište jejich strukturní elektronové vzorce a pojmenujte je. Budou v reakci s AsF_5 reagovat oba izomery? Pokud ne, tak který z nich?
9. Jak vystupuje AsF_5 v reakci z K na L (jako kyselina, báze, nukleofil, elektrofil, rozpouštědlo, ...)? S jakou jinou látkou může tato reakce také probíhat?
10. K čemu slouží HF v reakci F na G? Jaký materiál byste zvolili pro reakční nádobu?
11. U sloučeniny G narážíme na problém s názvoslovím. Pokuste se ji česky pojmenovat.

Řešení úloh 1. série 15. ročníku KSICHTu

Nejlepší „řešení“ 1. úlohy zaslala Iva Švecová:

Úloha č. 1: Fair play

Autorka: Iva Švecová

(6 bodů)

Sport a sportovní soutěže nás provází od nepaměti. Už ve starověku se v Řecku pořádaly hry, na nichž Řekové předváděli svou zdatnost. Sport vám může dát jak smysl života, tak nehybnou slávu. Občas se ale stane, že sportovci zatouží po výhře natolik, že jsou schopni pro ni přestoupit i to nejdůležitější sportovní pravidlo - fair play. Pojďme se tedy podívat do světa, kde sportovci ztrácejí čest i radost z překonání vlastních schopností ve prospěch pozlaceného kovu.



Nejdůležitějším sportovním svátkem jsou pochopitelně olympijské hry. Ty nejstarší proběhly ve starém Řecku v roce 776 př. n. l. a účastnit se jich mohli pouze muži, kteří jako odměnu dostávali vavřínové věnce (které následně věnovali bohům). Zatím poslední olympijské hry proběhly v Riu de Janeiru.

1. Kdy se konaly olympijské hry v Riu?
2. S těmito hrami se pojí slovní spojení Um mundo novo. Jaký je jeho překlad a o co se jedná?
3. Velkou ránou pro sportovní svět a především pro ruské sportovce byla událost ze dne 9. listopadu 2015. Co se v tento den stalo a jaký to mělo dopad na Rusko?

Pokud se soutěžící rozhodne dopovat, má před sebou spoustu možností, jak to udělat. Některé látky jsou horší, jelikož mají vedlejší účinky, jiné mají naopak výhodu třeba v tom, že jdou obtížně odhalit. Doping taky něco stojí, ale pokud máte to štěstí (nebo smůlu), že vám to platí stát, tak proč do toho nejít, ne?

Jednou z účinných látek, na kterou dojela například vzpěračka Činšanlová, je oxandrolon.

4. Do jaké skupiny látek oxandrolon patří? Nakreslete jeho vzorec.
5. Oxandrolon ale neberou jen sportovci. Uved'te, k čemu se dále využívá.

Sportovkyně z nejmenované země propadla touze po zlaté olympijské medaili a rozhodla se proto oxandrolon využít. Váží 60 kg a na krabičce si přečetla, že na každý kilogram tělesné váhy by měla přijmout 0,125 mg oxandrolonu. Naneštěstí ji zrovna odchytili antidopingoví komisaři a po 12 hodinách od užití oxandrolonu

byla její krev testována v laboratoři. Oxandrolon má molární hmotnost 306,44 g/mol, vstřebává se s 80% účinností a jeho vylučování se řídí kinetikou 1. řádu s $\tau = 9$ h. Pro jednoduchost předpokládejme, že naši sportovkyni kolují v žilách 4 L krve.

6. Jakou koncentraci oxandrolonu v krvi v dopingové laboratoři naměří? Pokud je maximální povolená koncentrace 1,5 $\mu\text{mol/L}$, bude test pozitivní?

Občas se ale stává, že některé ženy mají neúmyslně výhodu díky své biologické povaze. Jedná se často o lidi s ženskými i mužskými znaky, jež mají kvůli své mužské části zvýšenou hladinu hormonu testosteronu (mužský pohlavní hormon zodpovědný mimo jiné za vývoj sekundárních pohlavních znaků a zvýšený růst svalové hmoty). Pokud závodí s ostatními ženami, které mají hladiny testosteronu nižší, může je tento znak zvýhodňovat.

7. Za jakých okolností mohou⁴ tyto ženy závodit s ostatními ženami?

8. Tato složitá situace se často řeší skupinou látek, do které patří i cytoteron. Jak se tyto látky souhrnně označují? Nakreslete strukturu cytoteronu.

Na ilustračním obrázku vidíte plakát k filmu Fair play od české režisérky Andrey Sedláčkové. Tento film pojednává o státem řízeném dopingu v československé atletice za doby komunismu.

9. Stalo se někdy v historii, že by byli všichni českoslovenští sportovci kvůli státem řízenému dopingu vyloučeni z olympijských her?

Otázka 1 – název 0,25 bodu, ilustrační obrázek – 0,25 bodu, úvodní text 0,5 bodu, doprovodný text 0,5 bodu, 2 – 0,25 bodu, 3 – 0,25 bodu, 4 – 0,25 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 0,25 bodu, 7 – 1,25 bodu, 8 – 0,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,25 bodu a za celkový dojem 0,5 bodu. Celkem 6 bodů.

⁴ Toto nařízení již bylo zrušeno, správně by tedy mělo být použito slovo „mohly“.

Úloha č. 2: Ovocná

(12 bodů)

Autorka: Anna-Marie Buková

1. Nejprve je nutné spočítat, kolik kilogramů ovoce bylo reálně natrháno:

$$\text{Jablka} = 67 \div 0,78 = 85,90 \text{ kg}$$

$$\text{Hrušky} = 39 \div 0,92 = 42,39 \text{ kg}$$

$$\text{Švestky} = 14 \div 0,72 = 19,44 \text{ kg}$$

$$\text{Meruňky} = 9 \div 0,67 = 13,43 \text{ kg}$$

Pak už stačí získané hodnoty pouze vynásobit příslušným počtem minut a vypočtený čas převést na hodiny:

$$x = [(85,90 + 42,39) \cdot 5] + [(19,44 + 13,43) \cdot 23] = 1397 \text{ min} = 23,3 \text{ h}$$

Závěrem je, že Zajíček prací strávil přibližně 23,3 hodin.

2. Nejprve spočítáme částku, na kterou by si Zajíček přišel, pokud by všechno ovoce prodal za uvedené ceny:

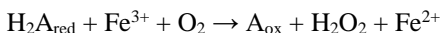
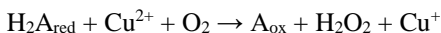
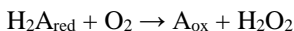
$$x = (30 \cdot 39) + (14 \cdot 67) + (15 \cdot 14) + (22 \cdot 9) = 2516 \text{ Kč}$$

Tuto částku vydělíme počtem hodin, po které Zajíček pracoval:

$$2516 \div 23,3 = 108 \text{ Kč}$$

Zajíčkovi by se tedy nevyplatilo sbírat ovoce, pokud by byl jeho plat vyšší než 108 Kč na hodinu.

3. Plně hodnocena je jakákoliv úprava odpovídající zadání, pokud je zdokumentována a popsána.
4. Vitamíny se obecně uplatňují jako koenzymy – mají katalytický účinek. Dále jsou některé z nich součástí redoxních systémů a další působí jako ochranné faktory.
5. Jsou to např. vitamíny A, C, B₁, B₆ a B₅. Příčinou nestability je obecně chemická struktura daného vitamínu, která je určující pro jeho reaktivitu.
6. Je to vitamín C, kyselina askorbová (H₂A_{red}), která reaguje hlavně s kyslíkem a ionty železa či mědi. Při kontaktu s nimi podléhá oxidaci (A_{ox}):



7. Nejprve spočítáme, kolik mg vitamínu by Zajíček přijal, pokud by nedošlo k reakci se vzdušným kyslíkem:

$$(450 \cdot 80 \cdot 45) / 10\,000 = 162 \text{ mg}$$

Od této hodnoty odečteme zreagované množství, látkové množství zreagovaného vitamínu je z rovnice stejné jako uvedené látkové množství reagujícího kyslíku:

$$1,4 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$6,25 \cdot 10^{-2} \cdot 176,12 = 11 \text{ mg}$$

$$\text{Množství přijatého vitamínu} = 162 - 11 = 151 \text{ mg}$$

Zajíček tedy přijal 151 mg vitamínu C.

8. Pro Zajíčka příjem vitamínu C nutný není, protože si ho umí sám vytvářet (má na to enzymatický aparát). Podobně jako on jsou na tom například myši, ovce nebo psi.
9. Oxidaci brání zejména kyselé prostředí, které je vytvářeno v žaludku.
10. Jedná se o vitamíny lipofilní povahy, které jsou nerozpustné ve vodě – patří mezi ně vitamíny A, D, E a K.
11. Mohou se vstřebat buď nezávisle na micelách, nebo pomocí micel. Nezávisle na micelách se vstřebávají vitamíny A, D a K₃, pomocí micel vitamíny E, K₁ a K₂. Cesta závislá na micelách je analogií vstřebávání tuků – vitamíny difundující do micel jsou dále transportovány na kartáčový lem enterocytů.

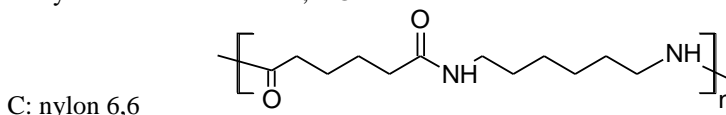
Otázka 1 – 1 bod, 2 – 1 bod, 3 – 4 body, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1,5 bodu, 7 – 1 bod, 8 – 0,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 1 bod. Celkem 12 bodů.

Úloha č. 3: Hudební

(10 bodů)

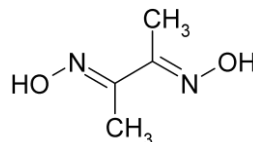
Autor: Jan Hruběš

1. Za života Jana Dismase Zelenky, tedy v době vrcholného baroka, se používaly struny z ovčích střev.
2. Dnes se struny vyrábí z kovů či plastů. Kupříkladu kontrabasové struny značky Thomastik Belcanto jsou vyrobeny z ocelového jádra a chromového ovnutí.
3. A: kyselina dusičná, HNO_3
B: kyselina chlorovodíková, HCl

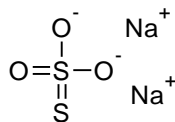


D: jodid draselný, KI

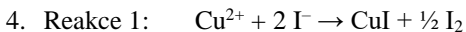
E: škrobový maz



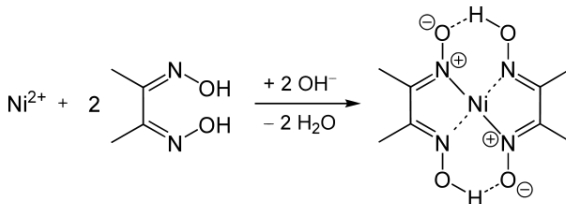
F: dimethylglyoxim, též diacetyldioxim

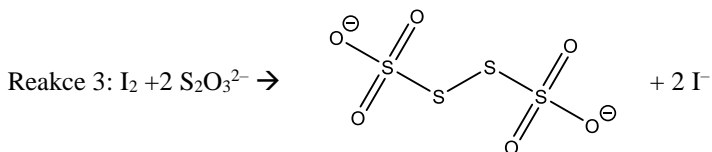


G: thiosíran sodný, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Reakce 2:





5. Čugajevovo činidlo.
6. Měď se redukuje o jeden elektron, tomu odpovídá oxidace jedné molekuly thiosíranu na tetrathionan. Stechiometrie titrace je tedy 1:1.

První spotřebu je třeba vyloučit, protože je viditelně daleko od skutečné hodnoty. Pro výpočet tedy použijeme spotřebu vypočtenou jako průměr druhé a třetí hodnoty, tedy 14,1 mL. Nezapomeňte, že je nutné výsledek vynásobit deseti (zřed'ovacím faktorem), neboť jsme k titraci odebírali vždy jen desetinu vzorku!

$$m_{Cu} = c \cdot V \cdot M_{Cu} \cdot f_{zř}$$

$$m_{Cu} = 0,05 \cdot 0,0141 \cdot 63,55 \cdot 10 = 0,4480 \text{ g}$$

$$w_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{rozp}} = \frac{0,4480}{2,5487 - 1,0354} = 29,6 \%$$

7. Nikl je možné stanovit gravimetricky právě srážením dimethylglyoximem. Měď se dá stanovit chelatometricky, oba dva kovy pak lze stanovovat elektrochemickými metodami (voltametrie, polarografie). Metod je samozřejmě více.

Nejlepší harmonizace přišly od Ivy Venkrbcové a Martina Hamříka.

8. Autorské řešení najdete v Kronice ksichtích výtvorů: <http://bit.ly/2bnHlg9>.

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 8/3 bodu, 4 – 2 body, 5 – 1/3 bodu, 6 – 2,5 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 1 bod. Celkem 10 bodů.

Úloha 4: Pizzová**(8 bodů)**

Autoři: Štefan Malatínek a Štefan Stanko

1. Ingredience Y: kvasinky nebo droždí, *Saccharomyces cerevisiae*. Kvasinky rozkládají cukry v těstě na ethanol a oxid uhličitý, který způsobuje nakynutí těsta.
2. $pH = 3,80$

$$pK_{a_1} = 3,40$$

$$M = 134,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$c_{HA} = [HA] + [A^-]$$

$$[H^+] = [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c_{HA} - [H^+]}$$

$$c_{HA} = \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+] = \frac{(10^{-3,80})^2}{10^{-3,40}} + 10^{-3,80} = 2,216 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_m = c_{HA} \cdot M = 2,216 \cdot 10^{-4} \cdot 134,09 = 2,97 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} = 29,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3},$$

3. a) Nejčastěji se používá hydrogenuhličitan sodný (soda bicarbona, jedlá soda); NaHCO_3 .
- b) $c_{HA} = 2,216 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$V = 150 \text{ ml} = 0,150 \text{ dm}^3$$

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = 0,75 \cdot n_{HA} = 0,75 \cdot c_{HA} \cdot V = 0,75 \cdot 2,216 \cdot 10^{-4} \cdot 0,15 = 2,491 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3) = 2,491 \cdot 10^{-5} \cdot 84,01 = 2,09 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 2,1 \text{ mg}$$

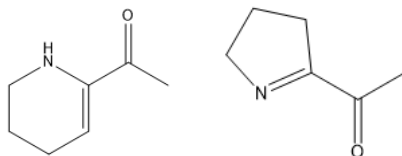
Pro koncentraci $c = 40 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$:

$$c_{HA} = 2,983 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}:$$

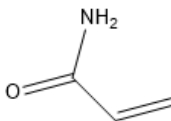
$$n(\text{NaHCO}_3) = 0,75 \cdot n_{HA} = 0,75 \cdot c_{HA} \cdot V = 0,75 \cdot 2,983 \cdot 10^{-4} \cdot 0,15 = 3,356 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3) = 3,356 \cdot 10^{-5} \cdot 84,01 \\ = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 2,8 \text{ mg}$$

- c) Kromě NaHCO_3 se jako antacida používají například kombinace $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 .
4. Sráženou mléčnou bílkovinou je kasein, tekutina zbylá po srážení mléka se nazývá syrovátka.
 5. Zmíněný biotechnologicky významný enzym je chymosin.
 6. Při zvýšené teplotě tají tuky. Kation Ca^{2+} váže molekuly kaseinu a způsobuje táhnutí sýru.
 7. a) Za hnědnutí je zodpovědná Maillardova reakce, probíhající mezi redukujícími cukry a aminokyselinami. Produkty této reakce mohou být mj. 6-acetyl-2,3,4,5-tetrahydropyridin a 2-acetylpyrrolin.



- b) Černání je kromě jiného projevem dehydratace vlivem zvýšené teploty, pizza zuhelnatí.
- c) Vzniká akrylamid, prokázaný mutagen a pravděpodobný karcinogen. Jsou popsány jeho škodlivé účinky na nervový systém, může také vyvolat malátnost, halucinace nebo ataxie.

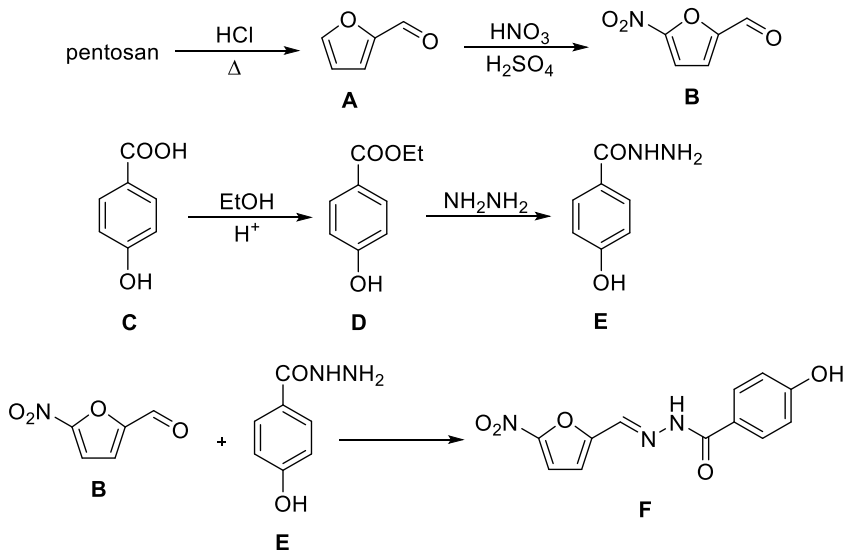


Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 2,5 bodu, 3 – 3,5 bodu, 4 – 0,4 bodu, 5 – 0,1 bodu, 6 – 0,3 bodu, 7 – 1 bod. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 5: Jak organická chemie pomáhá cestovatelům**(12 bodů)**

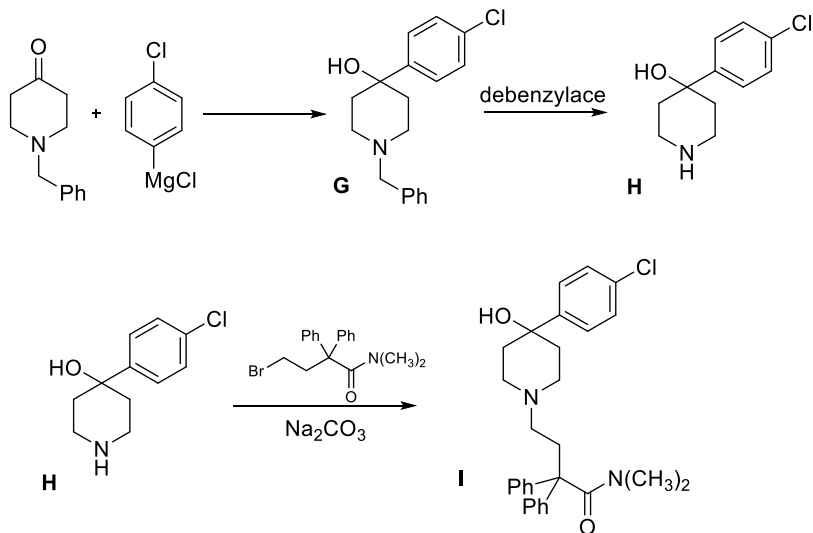
Autor: Ondřej Šimůnek

1.



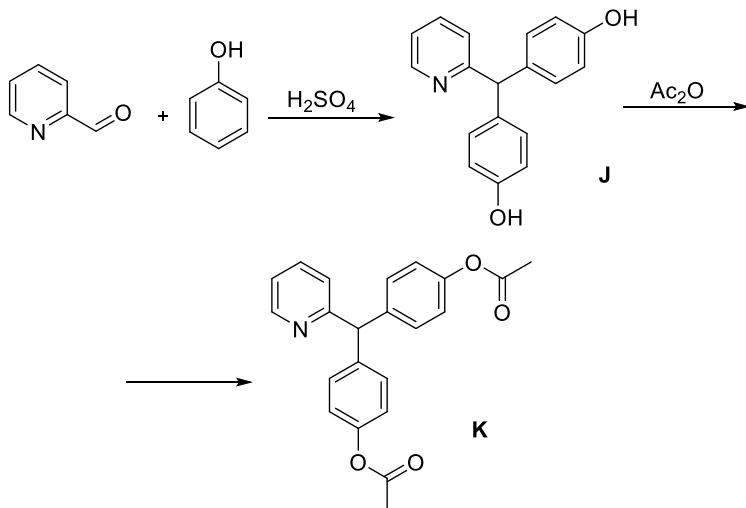
2. Látka **F** je známa pod názvem nitrofuroxazid. Je obsažena v přípravku s názvem Ercefuryl, resp. Endiex. Pod prvním z názvů je registrována v České republice, pod druhým ve Slovenské republice. Vzhledem k tomu, že se jedná o antibiotikum působící selektivně ve střevech, lze předpokládat, že Břet'a trpěl bakteriálním průjmem.

3.



- Debenzylace látky **G** se nejnázve provede působením vodíku na palladiu.
- Látka **I** je známa pod názvem loperamid. (Je obsažena např. v přípravku s názvem Imodium.)
- Látka **I** se řadí mezi opiáty. Aktivuje opioidní receptory (konkrétně tzv. μ -opioidní receptory, MOR) ve střešní stěně. Tím snižuje motilitu (mimovolní pohyblivost) střev a působí tak proti průjmu. Na rozdíl od většiny opiátů ovšem nevykazuje žádné narkotické a analgetické efekty, a to proto, že neprostupuje hematoencefalickou bariérou a nepůsobí tak centrálně, ale pouze lokálně na střešní stěnu.
- V případě bakteriálního průjmu je rozhodně lepší použít nitrofuraxazid (**F**), který svým antibiotickým působením léčí přímo příčinu průjmu (kauzální terapie). Naopak použití loperamidu (**I**) je v tomto případě nevhodné, neboť ten působí pouze proti průjmu samotnému, už ne ale proti jeho příčině (symptomatická léčba). Bakterie způsobující onemocnění by tak v těle zůstaly, což by mohlo vést k dalšímu zhoršení stavu. Jedině opodstatněné použití loperamidu (**I**) je v případě, kdy jsme si jisti, že příčina průjmu není bakteriální.

8.



9. Látka **K** je známa pod názvem bisakodyl (obsažena např. v přípravcích Dulcolax, Fenolax, Stadalax) a je určena k léčbě zácpy.

Otázka 1 – 3 body, 2 – 1 bod, 3 – 1,5 bodu, 4 – 1 bod, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1,5 bodu, 7 – 1,5 bodu, 8 – 1 bod, 9 – 1 bod. Celkem 12 bodů.

Seriál: Historie ohněstrůjství aneb základy pyrotechniky

2. díl: O střelném prachu, který se dá použít téměř na cokoli, třeba na hašení

Autor: Luděk Míka

Černý prach v podobě, jak ho známe dnes, je směsí dusičnanu draselného, síry a dřevěného uhlí. Jak už bylo zmíněno v předchozím díle tohoto povídání, cesta k nalezení ideálního složení střelného prachu se započala před více než 1000 lety v daleké Číně a díky Arabům se umění jeho přípravy dostalo až do Evropy. To bylo někdy v polovině 13. století. Popis složení spolu s technologií výroby je popsán ve spisech Rogera Bacona, o kterém s jistotou víme, že se složením a přípravou černého prachu zabýval. Ale ani Bacon se nedožil okamžiku, kdy byl objeven hlavní spotřebitel černého prachu...

Hlavní fáze vývoje střelného prachu mohl začít až v okamžiku, kdy byly vynalezeny palné zbraně, a teprve od tohoto okamžiku se začalo černému prachu říkat střelný. Jméno prvního člověka, kterého napadlo, že by se pomocí střelného prachu daly urychlovat projektily, není známo. V mnohé literatuře se uvádí, že za tímto vynálezem, stejně jako za vynálezem střelného prachu, stojí jistý Berthold Schwarz (obrázek 1), německý nebo dánský alchymista a mnich, ale toto tvrzení není podloženo. Dost možná se jedná o zcela legendární postavu, které měla žít a působit v době, kdy se v Evropě rozvíjely palné zbraně. Podle některých spisů byl Schwarz dokonce spolčen s ďáblem, podle jiných se vyhodil do povětří při demonstraci výsledků svého bádání.



Obrázek 1. Portrét Bertholda Schwarze označující ho jako vynálezce palných zbraní

Pravděpodobně první zmínkou o střelných zbraních najdeme v arabském rukopisu datovaném kolem roku 1320, který sepsal Shems ed Din Mohammed. Je v něm náčrt trubky k metání kulí a šípů pomocí střelného prachu. Kromě toho je známo, že roku 1326 používali palné zbraně Benátčané. Děla se ve větší míře uplatnila i v bitvě u Kresčaku (1346), kde je použily obě válčící strany.

Stejně jako se v průběhu věků vyvíjely palné zbraně, měnilo se i složení střelného prachu s cílem dosáhnout co možná největšího výkonu. V následující tabulce 1 je vidět, jak se postupně lidstvo dopracovávalo k složení moderního střelného prachu používaného i dnes, tedy 75 % KNO_3 , 15 % dřevěného uhlí a 10 % síry.

Tabulka 1. Složení střelného prachu v hmotnostních procentech podle různých dochovaných návodů v průběhu věků (převzato z [1], [2]).

	8. století	1252	1350	1560	1635	1781
	Marcus Graecus	Roger Bacon	Ardenský rukopis	Bruselská studie	kontrakt Britské vlády	biskup Watson
ledek	66,6	37,5	66,6	75	75	75
dřevěné uhlí	22,2	31,3	22,2	15,6	12,5	15
síra	11,1	31,2	11,1	9,4	12,5	10

Zajímavé na této tabulce je, že k největšímu možnému výkonu střelného prachu se lidstvo dopracovalo již před více než dvěma sty lety. A pokud bychom namíchali střelný prach podle posledních tří návodů, dostali bychom směs, která by byla nanejvýš použitelná.

Suroviny pro výrobu střelného prachu

Na výrobu prachu jsou potřeba tři suroviny: ledek, síra a dřevěné uhlí. Nyní se podíváme na zpracování těchto surovin:

Ledek draselný, přesněji dusičnan draselný. Pojmenování ledek údajně pochází z podobnosti jeho krystalů s kousky ledu, jiné prameny říkají, že je to kvůli jeho ledové chuti (krystalek ledku na jazyku opravdu vyvolává chladivý pocit). Historický název salpetr vychází z latinského *sal petrae* neboli sůl z kamene, případně různé varianty slova *niter* či *nitre*, které pochází původně z Egyptského slova *neter* označujícího uhličitan sodný. (Tehdejší „chemici“ tak úplně nerozlišovali různé bílé anorganické prášky, což mohlo vést k různým nehodám). Také se můžete setkat s označením *salnitř*, které je kombinací předchozího.

Dusičnan draselný se skládá z téměř 50 % z kyslíku (to je více než dvakrát tolik, co obsahuje vzduch). Kyslík se z dusičnanu dá uvolnit jeho zahřátím.

V přírodě se vyskytuje jako minerál, ale vzhledem ke své dobré rozpustnosti ve vodě pouze v oblastech, kde je teplé a suché klima (Chile, Indie, Mexiko, Egypt). Přírodní ledek vznikl fermentací dusíkatých organických sloučenin a reakcí výsledných produktů s alkalickými složkami půdy. Dříve se přírodního ledek těžil ve velkém, ale dnes jsou jeho zásoby téměř vyčerpány a místo něj se

používá ledek vyrobený chemickou cestou, který je i levnější. Průmyslová výroba dusičnanů by nebyla možná bez objevu Haberovy-Boschovy syntézy amoniaku a následného rozvoje výroby kyseliny dusičné. V Čechách se dusičnan draselný vyrábí například v podniku Lovochemie Lovosice.

Historickou metodou výroby dusičnanu draselného je extrakce dusičnanů z dobře uleželého hnoje (čím déle byla vaše stáj nebo chlévek bez úklidu, tím lépe). Hnůj se nasypal na hromadu a proléval se vodou. Extrakt se následně nechal na slunci odpařit za vzniku krystalů dusičnanu. Ten se pak dále nechával reagovat s potašem z popela, čímž se dusičnany převedly na dusičnan draselný. Touto činností se ve středověku zabývali salnitřníci, lidé většinou na okraji společnosti, kteří pro své smradlavé řemeslo obcházeli na venkovech chlévy a stáje.

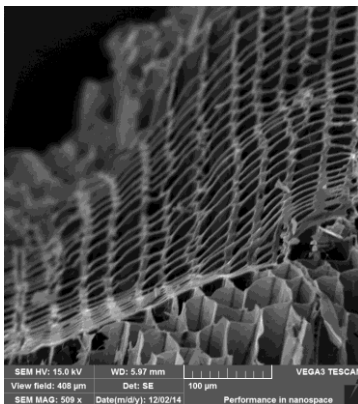
Poznámka na závěr: Bydlíte-li ve starším domě, nebo pokud máte někde chalupu, zkuste se podívat do sklepa. Pokud najdete na stěně místa, kde se odlupuje vápno nebo rovnou celá omítka a z tohoto místa vyrůstají bílé jemné jehlicovité krystalky, našli jste ložisko ledku. Ten ve zdi vzniknul z různých organických zbytků, pocházejících například z průsaku kanalizace, nebo pokud byl dříve v místnosti chlév. Organické látky se působením bakterií a vzduchu časem přeměnily až na dusičnan. O jeho identifikaci se můžete pokusit tím, že si malé množství dáte na jazyk a vyzkoušíte jeho chladivou chuť.

Síra je žlutý krystalický prášek a jeden z prvků, které zná lidstvo od nepaměti. O síře je zmínka například v Bibli, v první knize Mojžíšově – Genesis. Známa je hlavně díky tomu, že se v přírodě vyskytuje v ryzím stavu, poměrně výrazně žluté povlaky se tvoří v okolí sopek a různých sírných pramenů. Čistá síra se tedy dá poměrně jednoduše získávat a snadno se dá i čistit: díky její nízké teplotě varu lze síru předestilovat za nepřístupu vzduchu při asi 400 °C. Tak se získá síra buď ve formě sírného květu (který je ale po účely prachu nepraktický, protože se snadno oxiduje a je kyselý), nebo lze najímanou kapalnou síru odlévat do bloků a ty následně rozemlít.

Dřevěné uhlí je surovinou, na které vlastnosti střelného prachu závisí nejvíce. Opět se jedná o materiál, známý od nepaměti, jeho první použití je doloženo před asi 30 000 let, kdy byly uhlíky použity na tvorbu malůvek na stěny jeskyní. Cílená příprava dřevěného uhlí spadá do období asi 5 000 let před našim letopočtem a souvisí s počátky metalurgie.

Dřevěné uhlí se vyrábí spalováním dřeva za omezeného přístupu vzduchu. Při tom dochází ke karbonizaci, z dřeva odcházejí těkavé látky: voda, oxid uhelnatý, nízkomolekulární organické látky jako je methanol, ethanol a kyselina octová. Výsledkem je černá hmota, která ovšem není tvořena čistým uhlíkem, obsahuje totiž ve své struktuře navázané atomy kyslíku a vodíku. Sumárním vzorcem jej lze

charakterizovat zhruba jako C_4H_7O , ale jeho složení závisí na typu použitého dřeva a způsobu přípravy. Důležité u dřevěného uhlí je, že se při jeho pyrolyze zachovává struktura dřeva a jednotlivých buněk, materiál je tak porézni a má velký povrch (velmi podobně se vyrábí i aktivní uhlí). Strukturu dřevěného uhlí lze dobře pozorovat elektronovým mikroskopem.



Obrázek 2. Snímek dřevěného uhlí z elektronového mikroskopu s viditelnou porézni strukturou materiálu

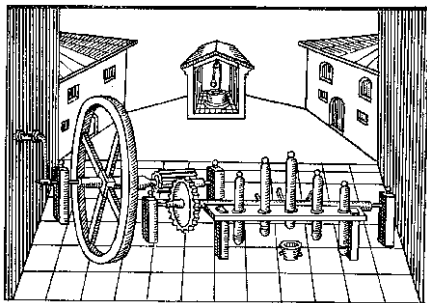
O tom, jaké dřevo je na výrobu střelného prachu nejvhodnější, se vedou dlouhosáhlé diskuze a různí autoři se přiklání k různým přístupům. Vhodné je takové dřevo, které není příliš pryskyřičnaté a dostatečně měkké. Nejlepší je údajně dřevěné uhlí vyrobené z olše, topolu, vrby nebo lísky. Při průmyslové výrobě je dřevo zbaveno kůry, nařeže se na malé kousky a následně zahřívá po dobu 3 až 8 hodin na teplotu mezi 150 a 450 °C za nepřístupu vzduchu. Prvkové složení výsledného produktu závisí na teplotě zpracování. Po vychladnutí se pak vzniklé dřevěné uhlí mele.

Výroba střelného prachu

Hlavní rozdíl mezi dnešním střelným prachem a tím vyráběným ve 14. století je ve způsobu výroby. Vlastnosti střelného prachu totiž více než na surovinách a jejich poměru záleží na způsobu přípravy, mletí, mísení a zhutňování.

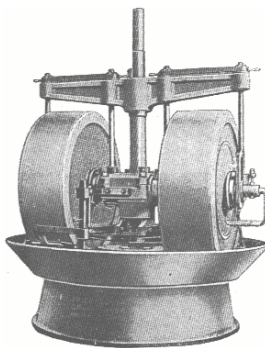
Střelný prach totiž není pouhou směsí jemně rozemletých složek. Takto připravená směs má šedivou barvu, je sypká a jen velmi obtížně zapalitelná. A když už se jí podaří zapálit, hoří pomalu, nerovnoměrně a má tendenci uhasinat. Pro výrobu střelného prachu je zcela zásadní, aby se jednotlivé složky dostaly do co nejtěsnějšího kontaktu, neboť rychlost chemické reakce závisí na povrchu reagujících částic. Zde se využívá struktury dřevěného uhlí, do jehož porů lze

natlačit síru i dusičnan draselný. Toho se dosahuje zhutňováním střelného prachu. Na obrázku 3 je zobrazeno zhutňovací zařízení pro výrobu střelného prachu z 16. století s dřevěnými moždíři a mechanicky poháněnými stoupami. Směs se často ještě vlhčila různými kapalinami včetně vína nebo moči (nejlepší prý byla moč mnichů). Výkonnost těchto zařízení ale nebyla příliš veliká.



Obrázek 3. Zařízení na zhutňování prachové hmoty z 16. století (převzato z [3])

V dnešní době se střelný prach nevyrábí příliš odlišně. Nejprve se melou jednotlivé suroviny. (Abychom byli přesní, rozdíl je v tom, že se mele zvlášť směs síry a uhlí a směs uhlí a ledku. Ukázalo se totiž, že při mletí samotné síry dochází k hromadění statického náboje, a když přeskočí jiskra, může to vést (a často také vedlo) k výbuchu směsi práškové síry se vzduchem. Rozemleté směsi se následně smísí a několik hodin promíchávají v dřevěném válci. Vzniklá směs se přesype do tzv. koloběhu, což je stroj na zhutňování střelného prachu. Prach se nasype do kruhového žlabu, v němž se převalují dvě těžká (500-600 kg) ocelová kola. Ta při svém pohybu lisují střelný prach, který je při tom lehce skrápěn vodou, aby nedocházelo k přílišnému tření a nebezpečí výbuchu. Tato činnost je z celé výroby prachu nejnebezpečnější.



Obrázek 4. Koloběh na zhutňování střelného prachu (převzato z [3])

Zhutněný prach se následně lisuje, suší a drtí na jednotlivá zrnka nebo jiné tvary. Běžné je také pokrývání střelného prachu vrstvičkou grafitu, která odvádí statický náboj.

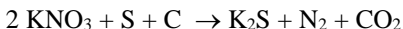
Pro zajištění bezpečného prostředí musí být všechny stroje dobře uzemněny; součásti přístrojů jsou často vyráběny z bronzu, který nejiskří tolik jako ocel.

Hoření střelného prachu

Už v dávné minulosti si lidé lámali hlavu, proč tři naprosto nevybušné látky tvoří po smíšení výbušnou směs. Stejně tak zajímavé je, že směs pouze dvou z nich nevybuchuje vůbec, nebo jen velmi slabě. Vysvětlení tohoto pozorování není zcela zřejmé ani dnes.

Mechanismus hoření střelného prachu zkoumali takoví učenci, jako byl Descartes (1644), Newton (1705) či Lomonosov (1700). Tito vědci se snažili dobrat k rovnici rozkladu na základě analýzy zplodin hoření. Obdobně se pokoušeli změřit množství plynů, vznikajících při hoření.

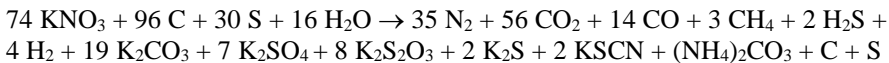
V roce 1825 přichází Chevreuil s rovnicí hoření prachu v hlavní děla:



(Povšimněte si, že síra v této reakci nefunguje jako palivo, ale jako oxidační činidlo.)

Zároveň ale zjistil, že při hoření střelného prachu na vzduchu dochází ke vzniku jiných produktů.

Postupným zlepšováním analytických metod byly ve zplodinách hoření zjišťovány další a další látky. Kast pak v roce 1921 na základě nej přesnější analýzy produktů výbuchu střelného prachu sestavil následující rovnici:



Skutečné produkty ale vždy závisí na podmínkách hoření či výbuchu.

Vlastnosti střelného prachu

Střelný prach je podle obvyklé klasifikace řazen mezi střeliviny. To jsou takové výbušniny, jejichž detonační rychlost je menší než rychlost zvuku v daném prostředí. Jeho hustota je mezi 1,5 a 1,85 kg/dm³. Citlivost prachu vůči nárazu a tření je poměrně vysoká, černý prach vybuchuje při nárazu kladiva o hmotnosti 2 kg dopadajícího z výšky 70-100 cm. Rychlost hoření závisí na velikosti zrn a jeho hustotě, běžně se pohybuje kolem 10 cm/s. Z jednoho gramu střelného prachu se uvolní 200-350 ml plynu.

Druhy střelného prachu

Z předchozího je jasné, že vlastnosti střelného prachu závisí na jeho složení a způsobu přípravy. Nejúčinnější je prach puškový (složení 75:15:10), speciálním prachem je prach trhací používaný v kamenolomech (s přídavkem NaNO_3 pro rychlejší hoření), dělostřelecký (lisovaný do větších kusů, aby se hlaveň tlakovala pomaleji) nebo časovací na výrobu zápalnic (hořící pomalu). Zvláštností je pak střelný prach, používaný na hašení požárů. Jedná se o prach vytvářející dým převážně složený z uhličitánů, které odebírají požáru teplo a navíc zamezují přístupu vzduchu.

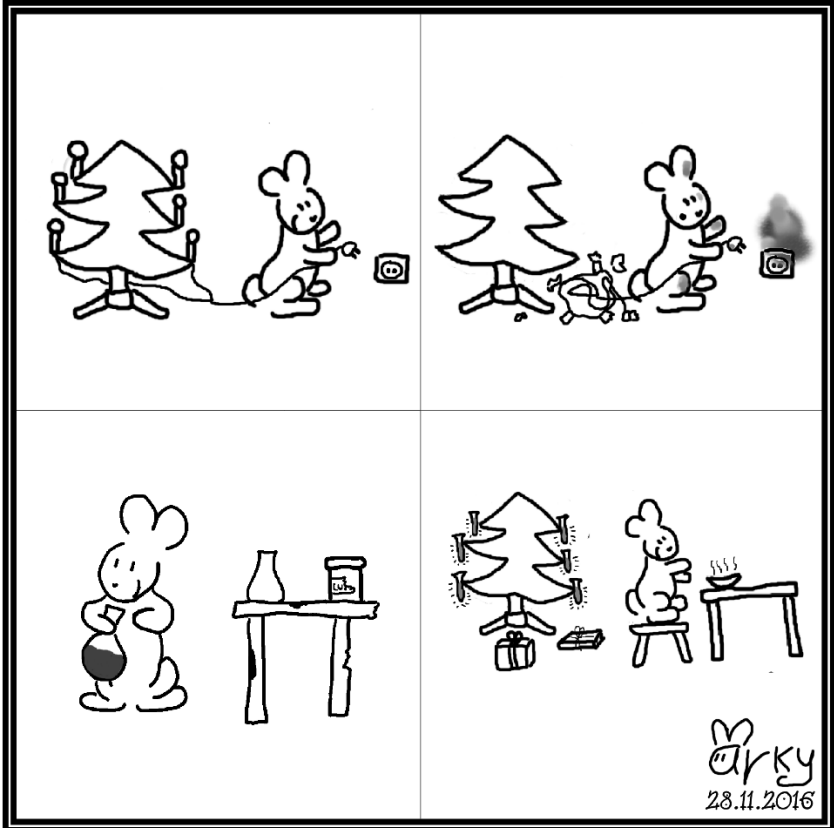
Celé toto povídání je ve skutečnosti pouze nahlédnutím do historie černého střelného prachu. Černý prach má spoustu nepraktických vlastností, například při jeho hoření vzniká množství dýmu. V dnešní době se černý prach používá a vyrábí pouze okrajově, v nábojích pro běžné palné zbraně se využívá tzv. bezdýmného prachu na bázi nitrocelulózy, nitroglycerinu, nitroglykolu a další pomocných látek. Tyto prachy mají daleko větší účinnost, hoří bez vzniku dýmu a jiných pevných částic, způsobují menší korozi hlavní a jsou odolnější vůči vlhkosti.

Kde má černý střelný prach nezastupitelnou roli i dnes, je zábavní pyrotechnika. Ale o tom až příště...

Literatura:

- [1] M. Russell, *The Chemistry of Fireworks*. 2008.
- [2] T. L. Davis, *The Chemistry of Powder and Explosives*, Reprint edition. Hollywood, Calif.: Angriff Press, 2012.
- [3] T. Urbanski, *Chemie a technologie výbušnin.*, 1. vyd. SNTL, 1958.

Zajíček chemik



Arky
28.11.2016