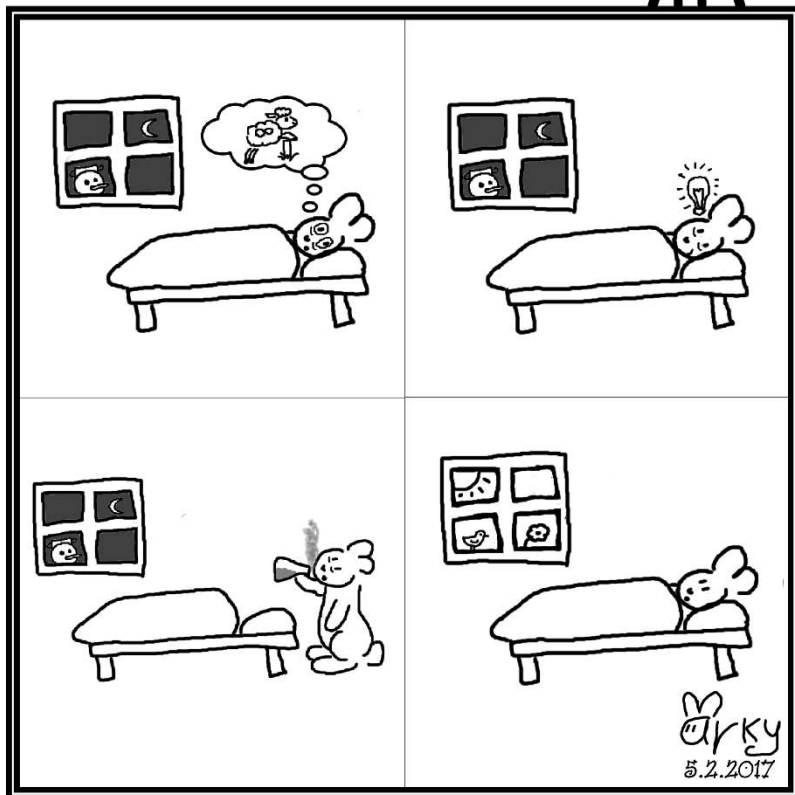


Zajíček chemik



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 15 (2016/2017)

Série 3

Literatura:[1]–[4]

- [1] J. A. Conkling a C. Mocella, *Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.
- [2] M. Russell, *The Chemistry of Fireworks*. 2008.
- [3] T. L. Davis, *The Chemistry of Powder and Explosives*, Reprint edition. Hollywood, Calif.: Angriff Press, 2012.
- [4] T. Urbański, *Chemie a technologie výbušnin.*, Vyd. 1. Státní nakladatelství technické literatury, 1959.

kterým pro vypaření stačí i teplota plamene běžné pyrotechnické směsi, která je okolo 2700 °C).

Nejčastěji používanými práškovými kovy v pyrotechnice jsou titan, hliník a hořčík, případně slitina hořčíku a hliníku nazývaná magnalium. Tyto kovy dávají různé odstíny stříbrné až modrobílé barvy. Pro tvorbu zlatých jisker se používá práškové železo, pro oranžové jiskry saze a sulfid draselný.

Některé kovy se vyznačují tím, že při hoření dochází k jejich rozpadu na menší částice. Mechanismus tohoto jevu není plně vysvětlen, předpokládá se ale, že při hoření dochází ke vzniku různých nitridů, které se postupně nakumulují uvnitř hořícího kovu. Ty se s rostoucí teplotou rozloží na plynné látky, které rozprsknou hořící kov do okolí.

U jiskřiček hořících kovů, které vylétávají z pyrotechnických směsí, stojí za upozornění jedna skutečnost. Směsi jsou složeny z oksylichovadla a paliva a nesou si v sobě tedy dostatek kyslíku na spálení, proto by hořely i v prostoru s nulovým obsahem kyslíku. To ale neplatí pro kovové jiskřičky, které si žádné oxidovadlo nenesou a při hoření reagují se vzdušným kyslíkem. Kosmonauti by si tak po úspěšném přistání na Měsíci sice mohli zapálit prskavku, která by i hořela, ovšem žádné prskání by neviděli. Sami se o tom můžete přesvědčit v následujícím pokusu.

Pokus s prskavkou

Při následujícím pokusu buďte opatrní. Hořící prskavka je potenciálním zdrojem jisker, které mohou zapálit okolní předměty, ocet může být nebezpečný například při jeho kontaktu s okem. Celý pokus děláte na vlastní zodpovědnost a autor nenesé žádnou odpovědnost za případné škody.

Sice už je po Vánocích, ale určitě doma ještě nějakou prskavku najdete. Dále budete potřebovat sklenici, například od kompotu (maminčinu broušenou křišťálovou vázu raději nechte ve vitríně), jedlou sodu, ocet, špejli a sirky.

Do sklenice dejte asi dvě lžice sody a přilijte asi 50 ml octa. Chvilu počkejte, než se reakce zklidní, zapalte konec špejle a vsuňte jej do sklenice. Pokud špejle zhasne, je vše v pořádku, pokud ne, přidejte do sklenice další sodu a ocet. Nyní zapalte prskavku a chvilku pozorujte, jak to vypadá, když hoří na vzduchu. Následně ponořte hořící prskavku do atmosféry ve sklenici a opět pozorujte.

KSICHT probíhá pod záštitou Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy



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 nebezpečnostem 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).

Autoři 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.

vyvážená směs také snadno vybuchnout. Výbuch může být způsoben i přítomností oxidy kovů, katalyzujících rozklad chlorečnanu draselného.

Nebezpečné je také přidávat chlorečnan draselný do směsí obsahujících amonné soli. Postupem času může obzvláště v přítomnosti vlhkosti dojít ke vzniku chlorečnanu amonného, který je mimořádně nestabilní a může způsobit samovznícení i výbuch směsi. Na druhou stranu, směsi na dýmovnice obsahující jak chlorečnan, tak chlorid amonný jsou už léty prověřenou technologií. Jako stabilizátor se do těchto směsí přidá uhličitán hořečnatý nebo hydrogenuhličitán sodný. Směsi na dýmovnice patří k těm, kde chlorečnan draselný doposud nebyl nahrazen jiným oxidačním činidlem.

Chlorečnan draselný je tedy materiálem s mnoha užitečnými vlastnostmi, ale pro jeho značnou nebezpečnost a nevypočitatelnost se od jeho použití postupně upouští. Ovšem ani jeho náhražky, jako jsou chloristany, nejsou úplně bezproblémové.

O barevných jiskřičkách

Kromě barevných plamenů očekáváme od zábavní pyrotechniky ještě další efekty, jako jsou například svítící jiskřičky odlétávající do okolí a zanechávající na sítnicích pozorovatelů zřetelné stopy. Tyto jiskřičky nejsou nic jiného, než hořící kousky kovů. Ale umí všechny kovy dělat jiskřičky?

Na začátku této kapitoly jsme se zabývali tím, jak světlo vzniká. Jednou z možností byla inkandescence, tedy tepelné záření. Právě tímto způsobem emitují záření hořící kousky kovů. Z předchozího tedy vyplývá, že by barva světla vyzařovaného při hoření kovu měla záviset pouze na teplotě hořícího kousku, nikoli na chemické povaze kovu. Přesto se ukazuje, že různé kovy dávají jiskřičky lehce odlišných barev.

Nejprve je třeba si uvědomit, co vlastně svítí při hoření kovu, dále pak, kde se bere teplo, které vznikající horké částičky nesou. Hořením různých kovů na vzduchu vznikají příslušné oxidy, případně peroxidy. Tyto oxidy jsou ohřáty na vysokou teplotu energií, která se při reakci uvolňuje. Zde se ukazuje jeden z rozdílů mezi jednotlivými kovy, a to v množství tepla, která se uvolní při jejich spálení. Zatímco teoretická teplota hořícího železa je „jen“ 2200 °C, titan hoří při teplotě 2900 °C, hořčík při 3200 °C a hořící hliník vyvine teplotu dokonce 3500 °C. Emisní spektrum bude pro tyto kovy různé: železo vytváří oranžovočervené jiskry, hořící hliník dává intenzivní bílé světlo.

Další rozdíl mezi kovy je ve vlastnostech jejich oxidů. Aby kov při hoření mohl svítit, je třeba, aby vznikající oxidy byly při teplotě hoření dostatečně stálé. Má-li vznikající oxid nízkou teplotu bodu varu, může se stát, že se odpaří ještě před tím, než by mohl významně vyzařovat. (Extrémním případem jsou pak kovy,

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

Ovšem barvení plamene není jen tak jednoduchá záležitost. Na prvním místě je třeba, aby se atomy daného prvku do plamene vůbec dostaly. Pokud použijete sloučeninu s příliš vysokou teplotou bodu varu, může se stát, že se materiál v plamenu nestačí odpařit a do plamene se vůbec nedostane. (Místo toho zůstane ve strusce a plamen tak vůbec neobarví.) Proto se pro barvení plamene využívají materiály s nízkou teplotou bodu tání a varu. Jako nejvhodnější se ukázaly chloridy, případně dusičnany kovových kationtů. Částicemi, které jsou přímo zodpovědné za zbarvení plamene, jsou různé radikály a iontové sloučeniny kovů obsahující halogeny. Silnějším probarvení pyrotechnických složí napomáhají právě radikály chloru. Kromě chloridů kovů na barvení plamene je také vhodné přidat do směsi další zdroje chloru, ať už ve formě okysličovadla (chlorečnany, chloristany) nebo obsažené v palivu (PVC nebo jiné chlorované uhlovodíky). Přídavek těchto látek snižuje množství solí barvicích plamen potřebné pro dosažení stejného efektu.

Proč (ne)máme rádi chlorečnan

Nyní se dostáváme k tomu, proč byl pro rozvoj pyrotechniky tak zásadní objev chlorečnanu. Chlorečnan draselný (KClO_3) je jedním z nejvíce reaktivních (a zároveň nejvíce kontroverzních) oxidačních činidel používaných v pyrotechnice. Jedná se o bílý, jen málo hygroskopický krystalický prášek. Více než 39 % jeho hmotnosti připadá na kyslík, využitelný pro oxidaci různých paliv. První barevně hořící pyrotechnické směsi využívající jako okysličovadlo právě chlorečnan draselný byly použity už v polovině devatenáctého století a chlorečnan je v některých typech směsí využíván dodnes.

Velkou nevýhodou chlorečnanu je jeho příliš velká reaktivita, která zapříčinila mnoho vážných nehod v podnicích vyrábějících pyrotechniku. Je třeba s ním pracovat opatrně a dnes je ve směsích nahrazován jiným, stabilnějším oxidovadlem. Často se používá chloristan draselný, nahrazení ale není možné ve všech případech.

Problém chlorečnanu tkví v jeho zapalitelnosti: spontánní zapálení může být způsobeno i zbytky kyselých látek, kterými bývá komerčně dostupný chlorečnan znečištěn. Velmi nebezpečné jsou pak směsi obsahující síru. Směsi také často bývají citlivé na tření (příkladem budiž směs používaná do pistolů na kapslíky, která obsahuje chlorečnan a fosfor).

Obrovská výhoda chlorečnanu je naopak v tom, že se rozkládá již při teplotě $356\text{ }^\circ\text{C}$ na kyslík a chlorid draselný. Zvláštností této reakce je její exotermní průběh (tepelný rozklad jiných běžných okysličovadel, např. dusičnanů, je endotermní). Směsi s chlorečnanem se tedy jednoduše zapalují a přídavek chlorečnanu ke směsi vede ke zvýšení její rychlosti hoření, ovšem špatně

Termín pro odeslání řešení 3. série:

6. 3. 2017

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

Milé řešitelky, milí řešitelé, doufáme, že vás nezaskočí méne obvyklé pořadí úloh, které jsme zvolili v této sérii.

Úlohy tentokrát nejsou řazeny podle rostoucí obtížnosti.

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

Milé řešitelky, milí řešitelé,

dlouho jsem přemýšlela o tom, k čemu bych měla první letošní brožurku připodobnit. Ráda bych prohlásila, že mě inspirace zastihla při pohledu na čistou bílou zimní krajinu za slunečného dne, ale tak tomu nebylo. Souvislost mezi správnou nevěstou a brožurkou, kterou držíte v ruce, mě napadla při pročítání článku o módním pekle v půjčovnách společenských šatů. Asociace je to vcelku nepravděpodobná, přesto ale mají tyto dvě na první pohled zcela rozdílné věci společného víc, než byste čekali.

Ve třetí sérii se totiž jako vždy setkáte s pěticí zapeklitých úloh k řešení. Jedna z nich vám přinese něco nového, a to méně obvyklý pohled na organickou syntézu. Chemičtí bodyguardi vás uvedou do světa chránících skupin, bez kterých si už moderní syntetickou chemii neumíme představit. Organických úloh je v poslední době jako šafránu, proto byste si ji rozhodně neměli nechat ujít.

Další úloha je přímo ze života. Přichází totiž KRIZE a je jen na vás, jak se s ní vypořádáte. Budete si muset poradit se starou a dobře známou žízni. Při vzpomínkách na podobnou překerní situaci se určitě zvrásní čelo nejednoho řešitele či řešitelky. Naštěstí jako chemici máte výhodu v tom, že z testování podezřelých tekutin smíte vynechat vlastní smysly a místo toho se spolehnout na biochemii.

Třetí z úloh si vypůjčila princip kódování z velkých knih křížovek, které mají v oblibě zejména naši prarodiče, rozhodně ale nebude k uzoufání nudná. Chemii je totiž možné využít způsoby zcela netradičními, o čemž vás autoři úlohy hravě přesvědčí.

Aby však lehkomyšlná zábava netrvala příliš dlouho, v další úloze zaostříme na speciaci. Autor vás hned na začátku podaruje softwarem, který pro zmíněné zaostřování bude nezbytný. Poté se můžete zcela ponořit do úžasného světa na pomezí fyzikální a analytické chemie.

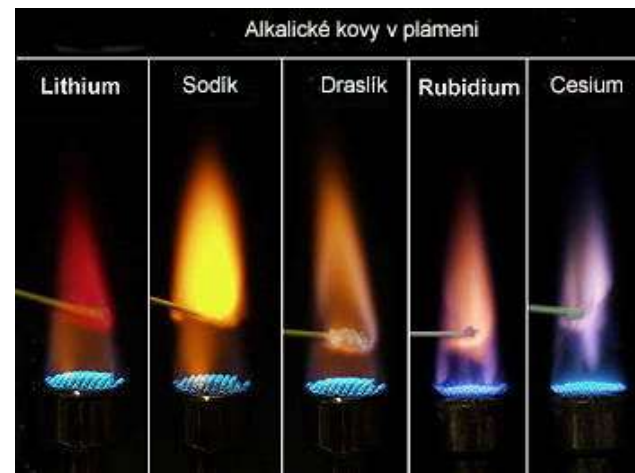
Poslední z úloh nese jméno, které mluví za vše. Je totiž zelená. Ne, nejedná se o analýzu oblíbeného pepermintového nápoje, nýbrž o sondu do světa biochemie rostlin a jiné zeleně, která nás po většinu roku obklopuje.

Možná se teď ptáte, jak to všechno souvisí s úvodním odstavcem. Věřím, že většina z vás zná tradici, která káže, aby nevěsta ve svatební den měla na sobě něco nového, něco starého, něco půjčeného, něco darovaného a něco modrého. Stejně je i složení úloh třetí série, pokud naší brožurce prominete, že vyměnila modrou za zelenou. Doufám, že tato drobná odchylka ve vlnové délce odraženého záření a ani nic jiného vám nezabrání v tom, abyste si při řešení užili spoustu zábavy.

Za kolektiv autorů, Ifka Hrubá

O barevných ohničích

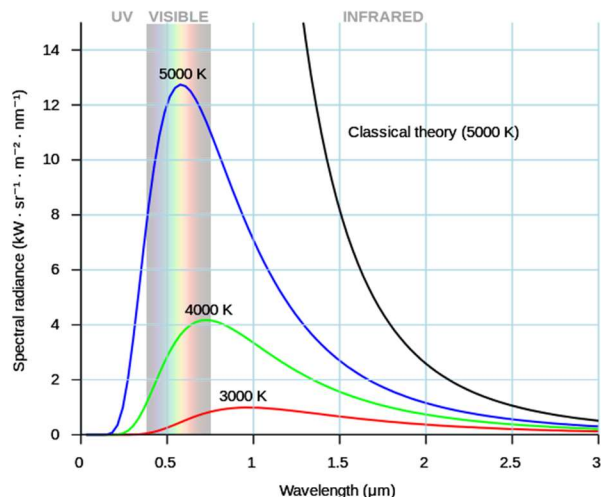
Jednotlivé elektrony v elektronovém obalu každého atomu mohou mít různou, ale přesně danou energii, která odpovídá energii orbitalu, ve kterém se elektron nachází. Energetickou strukturu atomu si pak můžeme představit jako soustavu energetických hladin, které jsou v různé míře obsazeny elektrony (v základním stavu jsou hladiny obsazeny tak, že celková energie elektronů je minimální, tj postupně odspodu). Dodání energie do systému pak má za následek, že některý se z elektronů excituje, tedy vyskočí na některou z vyšších neobsazených hladin. Tímto způsobem atom přejde ze základního do excitovaného stavu, ve kterém ale nesetrvá příliš dlouho. Při přeskoku zpět se elektron zbaví přebytečné energie tím, že ji vyzáří (emituje) do okolí. Detailní průběh tohoto děje pak závisí na uspořádání energetických hladin ve zkoumaném atomu, které je přibližně stejné pro všechny atomy daného prvku. Většina prvků má energetické hladiny poskládané tak, že dochází k emisi v ultrafialové oblasti spektra, což pro pyrotechniku není zajímavé. Zaměříme proto svou pozornost na atomy těch prvků, které po excitaci (například v plamenu, viz obrázek 3) dokáží vyzářovat světlo ve viditelné oblasti. Mezi ně patří alkalické kovy (Li – červená, Na – žlutooranžová, K – fialová, Rb – červenofialová, Cs – modrofialová), kovy alkalických zemin (Ca – oranžová, Sr – červená, Ba – zelená) a některé další kovy (Cu – modrá nebo zelená, In – indigová, Tl – žlutozelená, B – zelená). Sloučeniny těchto prvků jsou tedy vhodné pro barvení plamene pyrotechnických složí (s výjimkou drahého india a thallia, které se nepoužívá pro svou jedovatost, ale principiálně by to šlo).



Obrázek 3. Zabarvení plamene alkalickými kovy

tělesa se zvyšuje jeho zářivý výkon, zároveň se maximum spektra emitovaného záření posouvá ke kratším vlnovým délkám, viz obrázek 2.

Nejnižší teplota, při které dokáže lidské oko zaznamenat zářící těleso, je přibližně 525 °C a označuje se jako Draperův bod. Takové těleso se jeví jako tmavě červené, při zvyšování teploty se pak mění jeho barva přes oranžovou a žlutou až k zářivě bílé. Tímto způsobem lze získat intenzivní světlo, které ale nikdy nemůže mít jinou barvu, než bylo uvedeno



Obrázek 2: Závislost intenzity záření na jeho vlnové délce pro tělesa o různé teplotě⁶

Druhou možností, jak vytvořit světlo, je takzvaná luminiscence. Definice tohoto jevu je jednoduchá: jedná se o samovolné záření látek, které je nad oblastí tepelného záření odpovídající teplotě tělesa. Při luminiscenci se energie určitého druhu přeměňuje přímo na světlo. Mezi tyto jevy patří například fluorescence nebo chemiluminiscence. Za vznik světla při luminiscenci mohou elektrony, které se při sestupu z vyšší energetické hladiny atomu nebo molekuly na nižší zbavují přebytečné energie ve formě viditelného záření o určité (charakteristické) vlnové délce. Energie potřebná pro vybuzení elektronu do vyšších hladin, odkud může následně sestoupit, může být atomu či molekule dodána různými způsoby: excitací zářením o vyšší energii, chemickou reakcí, jadernou přeměnou, mechanickou silou, nebo jen dostatečným zahřátím.

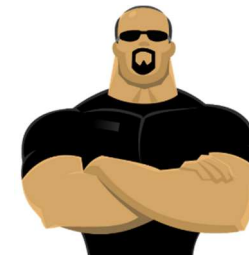
⁶By Darth Kule - Own work, Public Domain,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10555337>

Zadání úloh 3. série 15. ročníku KSICHTU

Úloha č. 1: Chemičtí bodyguardi

(11 bodů)

Autor: Ondřej Šimůnek

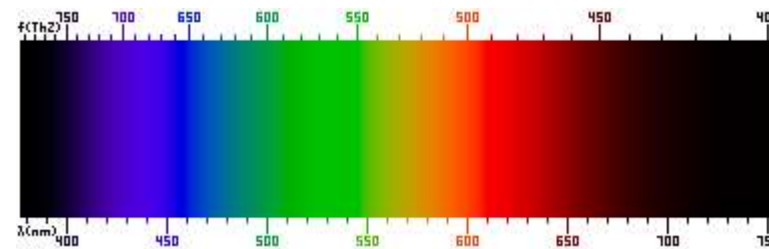


Při plánování syntéz se každý organický chemik musí dříve či později potýkat s problémem selektivity reakcí, které chce provést na látkách s několika funkčními skupinami. Řada takových reakcí je ve své podstatě neselektivní a může při nich tedy reagovat více funkčních skupin, než bylo původně zamýšleno. V tu chvíli přicházejí do hry chránicí skupiny, které dokážeme selektivně zavést a po provedení reakce zase odstranit. Ochráněná funkční skupina tak zůstává nezměněna, zatímco reakce proběhla pouze na skupině požadované. V současné době je dostupné množství chránicích činidel pro celou paletu funkčních skupin. Pojďme nyní trochu poodhalit tajemství tohoto ne příliš známého zákoutí organické chemie a blíže se seznámit s některými běžně používanými chránicími skupinami.

- Pro zavádění skupin se používá celá řada činidel. Na základě níže uvedených informací identifikujte činidla **A-H** (pojmenujte je a nakreslete jejich strukturu).
 - Pevná bílá látka **A** má poměrně vysokou molární hmotnost, blíží se k 300 g/mol; připravuje se Friedelovou-Craftsovou alkylací z benzenu a tetrachlormethanu.
 - Látka **B** je bezbarvá vazká kapalina sladké chuti. Má celou řadu praktických použití a v zimních měsících se bez ní neobejde většina motoristů.
 - Látka **C** je velmi běžné organické rozpouštědlo, jehož celosvětová produkce dosahuje několika milionů tun za rok. Kromě toho, že je produktem některých biologických pochodů v lidském těle (u neléčených diabetiků bývá dokonce cítit z jejich dechu), má i řadu využití např. v kosmetice nebo při výrobě nátěrových hmot.
 - Monoaromatická osmiuhlíkatá látka **D** je zapáchající kapalina, kterou lze připravit z fosgenu. Na fosgen se také zpětně rozkládá při zahřátí. Ve styku s vodou hydrolyzuje.

- Kyslíkatá heterocyklická látka **E** má číslo nenasycenosti 2 a připomíná skelet nejobvyklejší formy glukosy. V jejím ^1H NMR spektru je, stejně jako ve ^{13}C NMR spektru, pět signálů.
 - Látka **F** je další běžnou kyslíkatou chemikálií s celou řadou použití. Ačkoli se za běžných podmínek jedná o bezbarvou kapalinu, vzhledem ke své vyšší teplotě tání v chladných měsících často tuhne i v dobře vytopených laboratořích.
 - Látka **G** je těkavá bezbarvá kapalina štiplavého zápachu. Kromě jednoho typu atomů uhlíku a vodíku ve své molekule obsahuje ještě po jednom atomu dalších dvou p-prvků. S vodou bouřlivě reaguje za vzniku jednoho plynného a jednoho kapalného produktu.
 - Dvouuhlíkatá látka **H** je také těkavá kapalina nepříjemného zápachu, připomínajícího chlorovodík. Je prokázaným lidským karcinogenem, proto se od jejího používání v současné době ustupuje a místo látky **H** se pro zavádění totožné chránicí skupiny používá acetal strukturně podobný látce **H**.
- Ke každému z činidel **A-H** přiřaďte z následujícího seznamu všechny skupiny látek, k jejichž ochránění mohou být použity:
terminární alkyne, alkoholy, fenoly, vicinální dioly, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, aminy, aniliny.
 - Chránicí skupiny se často pro jednoduchost značí písmennými zkratkami. Ke každému z činidel **A** a **D-H** doplňte zkratku příslušné chránicí skupiny (pro chránicí skupiny **B** a **C** běžně používaná zkratka neexistuje).
 - Následující reakce (a-f) by buď neprobíhaly tak, jak jsou zapsány, nebo by poskytovaly směs produktů. Modifikujte reakce a proveďte je selektivně tak, aby vedly ke vzniku pouze požadovaného produktu. Do každé syntézy zahrňte protekční a deprotekční krok s využitím vybraného činidla **A-H** a pokud je to nutné, nezapomeňte doplnit i další potřebná činidla či reakční podmínky. Některé reakce navíc mohou vyžadovat více reakčních kroků.

kratší vlnová délka pak patří oranžovému světlu. Následuje světlo žluté barvy, pak zelené, modré a nakonec světlo s nejkratší vlnovou délkou: fialové (viz obrázek 1). Na červeném konci tedy viditelné spektrum sousedí s oblastí infračervených paprsků (IČ, IR), které už naše oko nerozpozná, za fialovou oblastí světla pak pokračuje oblast ultrafialová (UV).

Obrázek 1: Barevné spektrum⁵

V přírodě a běžném životě se běžně nestává, že by zdroj světla vydával záření o jedné určité vlnové délce (pomineme-li high-tech zařízení, jako laserová ukazovátka), výsledná barva světla je tak určena celou oblastí vyzařovaných vlnových délek. Světlo obsahující převážně zelenou složku je zelené, světlo složené ze záření o vlnových délkách odpovídajících zelené a červené se lidskému oku jeví jako žluté. (Pozor, nepleťte aditivní míchání světél se subtraktivním mícháním barev, tam bychom smícháním zelené a červené dostali akorát tak odpudivě hnědou.) Světlo obsahující všechny vlnové délky viditelné oblasti se pak oku jeví jako bílé.

Světlo může vznikat dvěma různými způsoby. Prvním způsobem je jev označovaný jako inkadescence (též vyzařování černého tělesa nebo jen tepelné záření), druhým je pak luminiscence. Nejčastěji je ale vznik světla spojen s oběma procesy.

Inkadescence je jev dobře popsatelný na příkladu žárovky. Žárovka, jak ji známe od počátku 20. století, obsahuje wolframového vlákno, které je zahříváno elektrickým proudem na teplotu několika stovek stupňů Celsia. A právě rozžhavené vlákno je zdrojem záření, které vidíme jako světlo a cítíme jako teplo šířící se ze žárovky. Veškerá hmota totiž vydává elektromagnetické záření v poměrně širokém spektru. Intenzita tohoto vyzařování a rozsah vlnových délek emitovaného záření pak (ideálně) závisí pouze na teplotě materiálu, nikoli na jeho složení. Zatímco lidské tělo, které má na povrchu teplotu kolem 33 °C, vyzařuje infračervené záření o poměrně malé intenzitě, vlákno žárovky vyzařuje kromě infračerveného i záření viditelné, a to dosti intenzivně. Platí, že s rostoucí teplotou

⁵Autor: Army1987 from en.wikipedia.org, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5009764>

Seriál: Historie ohněstrůjství aneb základy pyrotechniky**3. díl: O tom, jak se dá změnit barva plamene**

Autor: Luděk Míka

V předchozím dílu našeho povídání o pyrotechnice jsme dosáhli schopnosti vyrobit ve velkých množstvích dostatečně kvalitní střelný prach, na který už se můžeme spolehnout. Pokud bychom ale při výrobě zábavní pyrotechniky používali pouze střelný prach, výsledek by byl dosti nudný: museli bychom se spokojit jen s oblaky dýmu, ránami a červenými jiskřičkami.

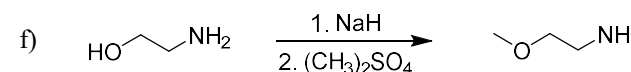
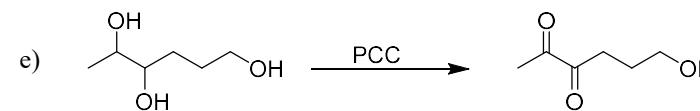
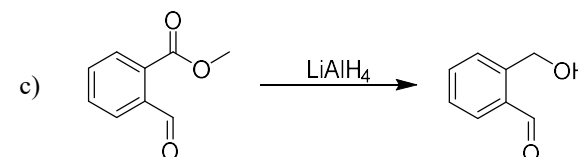
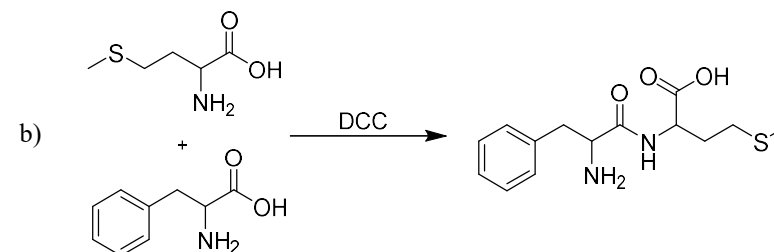
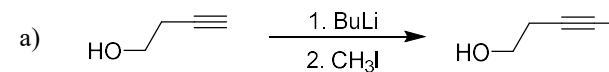
Historie zábavní pyrotechniky je nerozlučně spjata s vývojem střelného prachu a jak se vylepšovalo jeho složení, zdokonalovaly se i pyrotechnické efekty a veřejné pyrotechnické produkce tak získávaly na popularitě. Má se za to, že první zábavní pyrotechnika byla vyvinuta v Orientu, konkrétně v Indii a Číně, kde bylo její použití součástí různých náboženských oslav. Do Evropy se pak tyto znalosti pravděpodobně dostaly díky Arabům. Za průkopníky pyrotechnických efektů v Evropě můžeme považovat Italy, díky nimž se pak umění ohněstrůjství rozšířilo i do Francie a Německa. Je spolehlivě doloženo, že se v srpnu 1572 královna Alžběta I. osobně účastnila ohňostroje; pod tím si ovšem nemůžeme představit ohňostroj dnešního typu, hrající všemi barvami.

První přísadou přidávanou do pyrotechnických složí pro dosažení zajímavějších efektů byl pravděpodobně sulfid antimonitý (Sb_2S_3 , surma). Jako materiál vedoucí k tvorbě modrých plamenů je uveden v Knize ohňostrojů anglického pyrotechnika Johna Batea z roku 1635. Ve stejném díle najdeme i zmínku o použití práškového železa pro vytvoření zářivého ocasu u raket. Zcela zásadní pro další rozvoj pyrotechnických efektů je pak objev, který učinil roku 1786 francouzský chemik Claude Louis Berthollet, totiž příprava chlorečnanu draselného, dnes označovaného jako Bertholletova sůl. Tato látka je velmi silné oxidační činidlo a nahrazení dusičnanů ve složích právě chlorečnanem otevřelo cestu k daleko rychleji a intenzivněji hořícím směsím. V roce 1801 pak další Francouz, pyrotechnik Claude-Fortuné Ruggieri, popisuje použití různých kovů a jejich solí, především dusičnanů, pro barvení plamene. Konkrétně se jednalo o stroncium, baryum a měď. D, saze a různé práškové kovy.

Na začátku devatenáctého století disponovali tedy pyrotechnici poměrně slušným arzenálem materiálů pro tvorbu speciálních efektů. A nutno podotknout, že mnohé z nich se využívají dodnes.

Co je to světlo a jak ho vyrobit

Světlo není nic jiného, než viditelná část spektra elektromagnetického záření. Lidské oko je konstruováno tak, že vnímá (tj. vidí) záření o vlnové délce přibližně mezi 380 a 780 nm. Různé vlnové délky pak odpovídají různým barvám, tak, jak jsme zvyklí u duhy. Nejdelší vlnovou délku mají různé odstíny červené, poněkud



Úloha č. 2: DALŠÍ KRIZE!**(6 bodů)**

Autorka: Aneta Pospíšilová



Určitě to všichni znáte: po divokém večírku u kamaráda na chatě se probudíte s příšernou rýmou a hlavně hroznou žízni. Poslední, co si pamatujete je, že váš hostitel prohlásil, že musí na malou a zamířil ke stolu s občerstvením. Pak už nic. Žízeň je nesnesitelná, ale na chatě není žádná voda,

nejbližší obchod je dvacet kilometrů daleko a zásoby prakticky došly. Na stole s občerstvením zbyla jen hlávka červeného zelí, sáček sójové mouky a džbán se žlutou tekutinou. Napít se ze džbánu bez předchozí identifikace jeho obsahu se vám pochopitelně nechce a kvůli rýmě podle čichu nic nepoznáte. V takové chvíli si uvědomíte, jak krásné je být chemikem – chemik si totiž i v této situaci snadno poradí.

Vzhledem k lehké nechutnosti pokusu nechci nikoho nutit do jeho provedení, a tak bude praktická část (otázka 1) odměněna pouze dobrým pocitem z hezkého experimentu a malým bezvýznamným plus v hodnotě 0,05 bodu.

Pomůcky:

- 2 bezbarvé 500ml PET lahve bez etikety
- polévková lžice
- nůž
- miska
- cedník
- salátová mísa
- lžička

Chemikálie:

- sójová mouka nebo jemně drcené sójové boby, 50 g (koupíte ve zdravé výživě nebo dobře zásobovaném supermarketu)
- malá hlávka červeného zelí
- jakýkoliv žlutý nápoj (bylinkový čaj, limonáda, ...), 200 ml
- moč, 200 ml

10. Slouží zde jako rozpouštědlo. Nádoba nemůže být ze skla, se kterým HF reaguje. Nabízí se použití některého plastu (např PTFE).

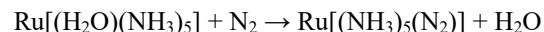
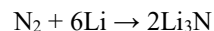
11. Hexafluoridoarseničnan pentazenia.

Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 6,3 bodů, 5 – 2 body, 6 – 0,5 bodu, 7 – 1 bod, 8 – 1,5 bodu, 9 – 1 bod, 10 – 1 bod, 11 – 0,5 bodu. Celkem 15 bodů.

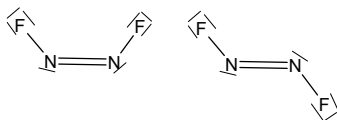
Úloha č. 5: Bez nápadu**(15 bodů)**

Autor: Martin Balouch

1. Nejoblíbenější je biochemie (28,25 hlasů) následovaná téměř shodně anorganickou chemií (14,25 hlasů), organickou chemií (13,25 hlasů) a analytickou chemií (13,25 hlasů). Na posledním místě skončila fyzikální chemie se sedmi hlasy.
2. Tato otázka se ukázala záluďnějši, než autor zamýšlel. Dusík objevili nezávisle na sobě 3 vědci, jejichž jména se v řešení objevovali. Bohužel se tak stalo před vyslovením prvkové teorie (v té době převládala teorie flogistonu), takže první člověk, který vyslovil hypotézu, že dusík je prvek, byl Antoine Lavoasier.
3. Například:



4. A – NH₃, B – NaNH₂, C – N₂O₅, D – N₂H₄, E – NaN₃, F – HN₃, G – N₅[AsF₆], H – Mg₃N₂, I – NF₃, J – N₂F₄, K – N₂F₂, L – [N₂F][AsF₆], M – NH₄NO₃, N – HNO₂, O – NO, P – (NH₃OH)₂SO₄, Q – NH₂OH, R – N₂O, S – NO₂, T – N₂O₄, U – HNO₃
5. $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 3\text{Mg}(\text{OH})_2$
 $2\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{NH}_3 + \text{NaOH}$
 $2\text{NF}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{N}_2\text{F}_4 + \text{CuF}_2$
 $4\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{N}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$
 $6\text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
6. Připravují se z ní výbušniny, zejména azid olovnatý. Dále se používá také pro výrobu airbagů.
7. Nejedná se o oxid dusný, protože atomu dusíku v molekule N₂O nemají oxidační číslo +I, ale 0 a +II. Správný název je azoxid.
8. Cis-difluorodiazén a trans-difluorodiazén, reaguje cis izomer.



9. Působí zde jako Lewisova kyselina, fungovat bude také SbF₅.

Postup:

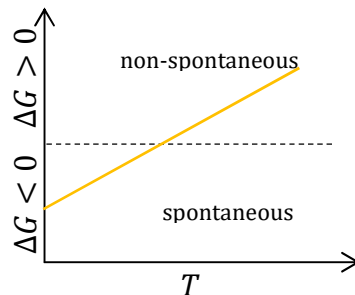
Zelí nejmenno nakrouhejte do salátové mísy, zalijte asi 100 ml vody a míchejte a promačkávejte aspoň 5 minut. Poté jej přeneste do cedníku položeného na misku a nechte 10 minut odkapat šťávu. Do obou PET lahví dejte 4 lžice šťávy ze zelí. Do jedné dejte asi 200 ml žlutého nápoje, do druhé přibližně stejné množství moči. Oba vzorky protřepejte a poznamenejte si jejich barvu. Poté do každé lahve přidejte lžičku sójové mouky nebo drčených sójových bobů a 5 minut protřepávejte. Opět zaznamenejte barvu.

1. Uveďte, jaké výchozí látky jste použili (značku limonády, zda jste použili sójovou mouku nebo boby apod.). Zaznamenejte také případné pozorované barevné změny ve vzorcích.
2. Vysvětlete, proč vzorek moči po přidání sójové mouky mění barvu. V moči se rozkládá v průběhu experimentu jistá látka (A). Zapište vyčíslenou rovnici hydrolytického rozkladu látky A na produkty B a C. Produkt B je štiplavě páchnoucí plyn. Který enzym reakci katalyzuje?
3. Která skupina látek z červeného zelí je zodpovědná za změnu barvy? Napište vzorec jedné z těchto látek a acidobazickou reakci, která je zodpovědná za barevnou změnu.
4. Předpokládejte, že obsah látky A v moči je 20 g/l a že její rozklad na produkty je kvantitativní. Molární hmotnost látky A je 60 g/mol. Dále předpokládejte, že celkový objem tekutiny je 200 ml, že roztok po reakci obsahuje pouze vodu a látku B a že veškerá vzniklá látka B zůstala rozpuštěna v roztoku. pK_b látky B je 4,75, iontový součin vody je 10⁻¹⁴. Předpokládejte ideální chování všech složek roztoku a teplotu roztoku 20 °C.
 - a) Jaká bude koncentrace látky B po skončení reakce?
 - b) Jaké bude pH roztoku po reakci? Zapište všechny čtyři rovnice potřebné k exaktnímu řešení. Rozhodněte, jaká zanedbání jsou přípustná pro zjednodušení řešení, použijte je a vypočítejte výsledné pH.
5. Látka A je odpadním produktem metabolismu. Ze které skupiny živin převážně vzniká? Jaká dieta by byla nejvhodnější pro co nejefektivnější provedení pokusu (tj. pro dosažení vysokého obsahu látky A v moči)?
6. Popište celý metabolismus přeměny těchto živin na látku A. Zapište všechny příslušné reakce.

Task 4: NOxious Fumes**(7 points)**

Author: Adam Tywoniak

- The dark clouds consist of microparticles known as diesel particulate matter (DPM). These arise mainly from incomplete combustion of fine droplets of diesel fuel, typically when the engine is under heavy load or running at low temperature.
- Based on the Second law of thermodynamics, the change in Gibbs free energy for any process can be written as $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, where ΔH is the change in enthalpy, T is temperature and ΔS is the change in entropy. All spontaneous processes occur in the direction that leads to a decrease in the Gibbs free energy ($\Delta G < 0$). Equilibrium is reached when $\Delta G = 0$.
 - According to the changes in colour observed, the dimerization of nitrogen dioxide is favoured at lower temperatures. Therefore, $\Delta G < 0$ and the reaction written as $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ occurs spontaneously. At low temperatures the entropic term is very small so the dimerization must be exothermic ($\Delta H < 0$). However, the free energy change is positive ($\Delta G > 0$) at higher temperatures, shifting the equilibrium towards NO_2 . To explain this, we must notice that during the reaction, one mole of gas is formed from two moles, resulting in a decrease in entropy ($\Delta S < 0$). The entropic term in the equation $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ becomes more significant as temperature increases ($T \gg 0$).



- The relationship between the equilibrium constant and change in free energy for any given reaction depends is described by the equation $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_c)$, where $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ is the molar gas constant. For $K_c = 8,03$ and $T = (23+273) \text{ K} = 296 \text{ K}$ we obtain $\Delta G = -5,13 \text{ kJ/mol}$.

křížovky. Autorům se (zatím) nepodařilo najít sloučeninu s tak vysokým oxidačním číslem.)

- Vyřešte druhou malovanou křížovku a její řešení nám také pošlete mailem (vizte pokyn k otázce č. 1).

Pro vyřešení poslední malované křížovky (označená jako **Křížovka 3**) budete nejprve muset vyčíslit pár chemických rovnic, které u této křížovky nahrazují běžná čísla legendy. Legendu tvoří stechiometrické koeficienty pouze tučně vyznačených sloučenin (prvků), a to v pořadí, jak jsou zapsány v rovnicích. Opět se nenechte zmást číslem 12 v prostředních dvou sloupcích.

- Pošlete nám řešení i třetí, poslední malované křížovky.
- Napište nám všechny vyčíslené chemické rovnice.
- Uveďte, jak spolu souvisejí obrázky z **křížovek 2 a 3**.

Úloha č. 4: Zaostrěno na speciaci I**(16 bodů)**

Autor: Alan Liška



Barevnost, další spektroskopické projevy (UV, IR, NMR, EPR), elektrochemické charakteristiky (oxidovatelnost, redukovatelnost), toxicita, chemická reaktivita, ... Co mají tyto pojmy dohromady společného? Jednu věc přece jen: každá uvedená vlastnost se týká konkrétní chemické částice (angl. "species"): atomu, molekuly, iontu, radikálu. Přestože se může na první pohled zdát, že vodné roztoky čistých látek

neobsahují mnoho typů částic, opak bývá pravdou. Kvalitativní rozlišení forem prvku (speciace) společně s kvantitativní znalostí jejich zastoupení (speciační analýza) ve studovaném systému jsou tedy klíčové nejen pro pochopení chemických dějů a jejich modelování, ale také pro cílové aplikace v laboratoři i průmyslu.

Než začneme, budeme potřebovat počítač s operačním systémem Windows a instalačními právy (program PHREEQC je bezplatně ke stažení na adrese <http://www.hydrochemistry.eu/ph3/phreeqc3.Installer.exe>). Kromě PHREEQC se vám nainstaluje i upravený program Notepad++, z kterého budete PHREEQC spouštět. Po instalaci naleznete v kořenovém adresáři (nejspíše C:\phreeqc) složku database, v níž najdete potřebné sbírky termodynamických dat, s nimiž program pracuje, a exmp1s s užitečnými příklady syntaxe zadání. Rovněž jsou k dispozici uživatelské příručky (v adresáři manual).

K provedení následujících výpočtů si vystačíte s několika klíčovými slovy. Abyste nemuseli začít přímo s více než pětisetstránkovým manuálem, doporučuji věnovat pozornost vzorovému příkladu:

Zadání: 0,800 mol CoCO_3 (v databázi lln1.dat je pod názvem "Sphaerocobaltite") bylo vneseno do 1000 ml roztoku H_3PO_4 o koncentraci $0,450 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, který obsahoval 0,550 mol přidaného LiCl.

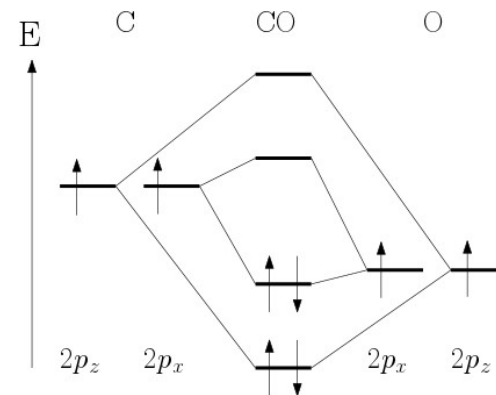
(a) Kolik % CoCO_3 se rozpustilo (za předpokladu, že vnější tlak CO_2 v baňce byl roven atmosférickému)?

(b) Jaká další fáze se během reakce vysrážela a v jakém množství (uďte hmotnost)?

(c) Jaké pH měl výsledný roztok?

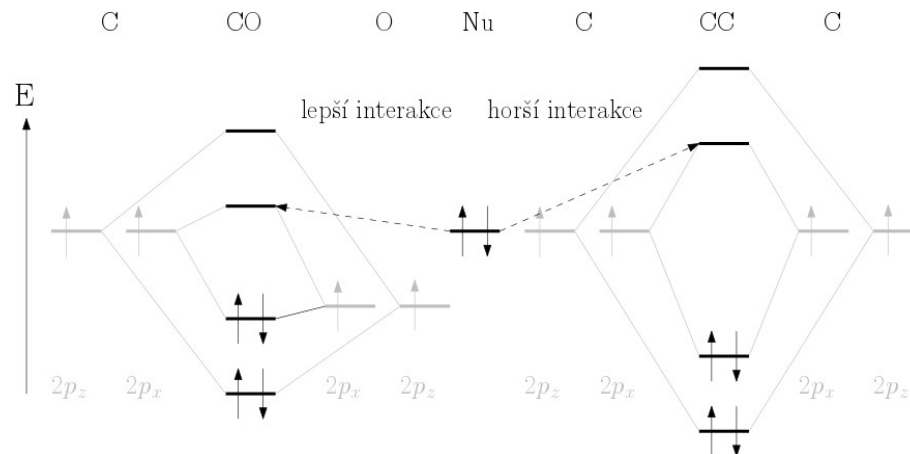
(d) Jaké v něm bylo molální zastoupení chlorokomplexů kobaltnatých, pokud budeme počítat oproti lln1.dat s dalšími třemi komplexotvornými rovnovahami mezi Co^{2+} a Cl^- ($\log \beta_2 = 4,92$; $\log \beta_3 = 6,53$ a $\log \beta_4 = 7,45$)?

6. Diagram:



Orbitály kyslíku jsou energeticky níže než orbitály uhlíku. Interakce je tedy slabší. Vazebné orbitály jsou méně vazebné (snížené v energii oproti AO) a protivazebné méně protivazebné (zvýšené v energii oproti AO).

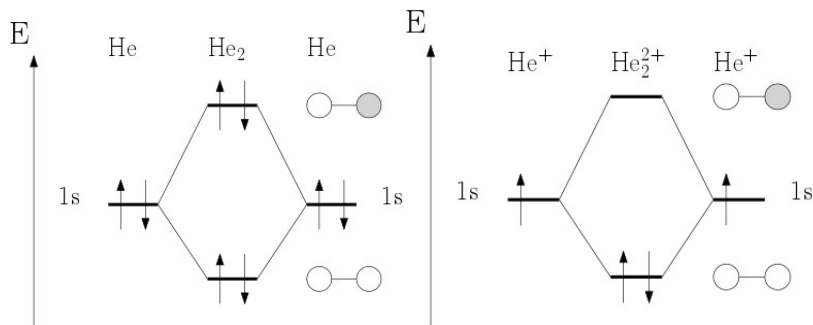
7. Ochotněji bude reagovat nukleofil s vazbou C-O. Protivazebný π orbital (z postranního překryvu), který je atakován, má nižší energii díky menší interakci v C-O vazbě. U C-O je tak orbital nukleofilu energeticky blíže atakovanému orbitalu a může s ním interagovat silněji.



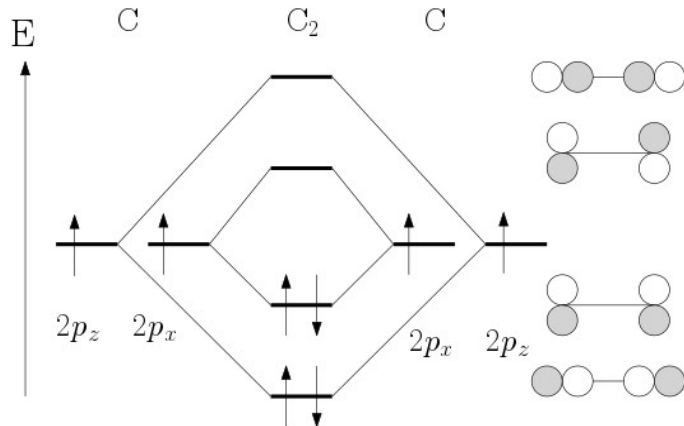
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 1 bodu, 4 – 1,5 bodu, 5 – 2,5 bodu, 6 – 2 body, 7 – 1,5 bodu. Celkem 10 bodů.

4. He₂ by mělo 4 elektrony, a tak by naplnilo jak vazebný, tak protivazebný orbital. Tím by se energie oproti volným atomům nijak nesnížila (naopak zvýšila, protivazebný orbital je zvýšený víc, než o kolik je vazebný snížený). Vazba by teoreticky mohla vzniknout po excitaci alespoň jednoho He, ale taková molekula by byla nestabilní z jiných důvodů.

Molekulový kation He₂²⁺ má stejnou elektronovou strukturu jako molekula vodíku, takže by měla v našem přiblížení být stabilní (plný je jen vazebný orbital).



5. Diagram:



MO složené z kolmých orbitalů p_x se liší v energii od původních AO méně, než MO z podélných p_z orbitalů kvůli menšímu překryvu. (Jelikož interagují pouze p orbitály, nedochází k sp mixingu, který někdy způsobí jiné pořadí MO dle energie.) Postranním překryvem p orbitalů obecně vzniká π vazba, např. dvojná či trojná vazba.

Pozn.: (i) Saturační index (SI) je definován jako $\log(Q/K)$, kde Q je reakční kvocient a K je rovnovážná konstanta (vše vyčísleno pomocí aktivit a fugacit). (ii) Za symbolem "#" lze uvádět libovolné poznámky, které program při výpočtu v úvahu nebere.

Řešení: Slovní zadání je možno přepsat jako následující vstup:

```

DATABASE c:/phreeqc/database/11n1.dat           # použitá databáze
SOLUTION 1                                     # popis roztoku č. 1
      units mol/L                               # použité jednotky
      pH 7.00 charge                            # k určení přesného pH
se dospěje nábojovou iterací
      temp 25.0                                 # teplota systému ve
stupních Celsia
P(5) 0.450                                     # roztok H3PO4 (s H a O
program počítá implicitně)
SOLUTION_SPECIES 1                             # uvedení bloku extra
rovnováh pro kobaltnaté ionty
Co+2 + 2 Cl- = CoCl2                            # zápis rovnováhy log_beta
      log_k 4.92                                # hodnota log_beta
(rovnovážná konstanta)
Co+2 + 3 Cl- = CoCl3-                          # zápis rovnováhy log_beta3
      log_k 6.53                                # hodnota log_beta3
Co+2 + 4 Cl- = CoCl4-2                         # zápis rovnováhy log_beta4
      log_k 7.45                                # hodnota log_beta4
REACTION 1                                     # nevratný přídavek
složky do roztoku
LiCl 0.550                                     # složka; látkové
množství [mol]
EQUILIBRIUM_PHASES 1                          # vratná výměna složky
mezi roztokem a jinou fází
Sphaerocobaltite 0 0.800                       # fáze (název
z databáze); saturační indexy; moly
CO2(g) 0 0
END                                             # konec zadání

```

Povšimněte si, že pro složky atmosféry se jako výsledný SI bere $\log p$, kde p je jejich parciální tlak. Výpočet lze spustit po uložení jako [název].p_{hr} tlačítkem **3x** (nebo Ctrl+F6) a z výstupního protokolu na vedlejší kartě ([název].p_{hr}.out) poté vyčíst odpovědi. Poněvadž v posledním bloku "Saturation indices" se vyskytuje SI > 0 pro fáze CoHPO₄ a Co₃(PO₄)₂ (tj. výsledný roztok je vzhledem k nim přesycen), je potřeba výpočet zopakovat tak, aby bylo umožněno vyloučení těchto sraženin. Ve vstupním souboru musí za jejich názvem figurovat 0 (maximální dosažitelný SI, tj. podmínka, že se roztok může nejvýše nasýtit, nikoliv ale přesýtit) a ještě jednou 0 (počet přidávaných molů těchto fází na vstup je 0).

... shodný začátek zadání s původním ...

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1          # vratná výměna složky
mezi roztokem a jinou fází
Sphaerocobaltite      0      0.800      # fáze (název
z databáze); saturační indexy; moly
CO2(g)                 0      0
CoHPO4                 0      0
Co3(PO4)2             0      0
END                        # konec zadání
```

- (a) Rozpustilo se $0,740/0,800 \cdot 100\% = 92,5\%$ CoCO_3 ,
 (b) vzniklo $0,220$ mol pevného $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, tj. $80,7$ g,
 (c) výsledný roztok měl pH $6,79$ a
 (d) obsahoval $5,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} [\text{CoCl}_4]^{2-}$, $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} [\text{CoCl}_3]^-$,
 $1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} [\text{CoCl}_2]$, $3,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} [\text{CoCl}]^+$.

V odpovědích pro následující úkoly prosím uveďte i vaše zadání do programu (včetně zvolené databáze)! K provedení výpočtů v této úloze si vystačíte s databází 11n1.dat.

Asi nejběžnějším typem výpočtů z chemických rovnováh je určení pH.

- Vypočítejte pH a iontovou sílu následujících roztoků za předpokladu, že budou mít teplotu 25°C a budou prosté O_2 a CO_2 (toho lze v praxi docílit např. probubláním inertním plynem, zahřátím nebo evakuací atp.):
 - $0,100\text{M}$ H_2SO_4 ,
 - $0,0300\text{M}$ NH_4F a
 - boritanový pufr vzniklý smísením 100 ml $0,0250\text{M}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a $23,2$ ml $0,100\text{M}$ HCl (zanedbejte objemové změny). Tabeľovaná hodnota je $8,70$. Shoduje se s hodnotou vámi vypočtenou?
- Nyní zopakujte výpočet (c) z předchozího bodu se zahrnutím O_2 a CO_2 ze vzduchu (předpokládejte obsahy $x(\text{O}_2) = 0,21$ a $x(\text{CO}_2) = 4,0 \cdot 10^{-4}$). Jakou změnu očekáváte? Zdůvodněte. Porovnejte s výsledkem výpočtu.
- Jak se změní pH pufru z bodu 1(c) s růstem teploty? Napište (případně odvoďte) obecný vztah, na kterém lze vaši odpověď ilustrovat. Proveďte výpočet pro teplotu 70°C a porovnejte zjištěný rozdíl s vaším odhadem.

Další frekventovaná oblast výpočtů zahrnuje srážecí a komplexotvorné rovnováhy. Pro bod 4 předpokládejte teplotu 25°C a vodu i roztoky v rovnováze se vzdušným O_2 a CO_2 před přidáním pevného ZnO . (Nápověda: "SAVE SOLUTION", "USE SOLUTION", např. ex3.phr.) Ujistěte se, že výsledný roztok není vzhledem k žádné fázi přesycen (tj. saturační indexy $\text{SI} \leq 0$). Pokud ano, zopakujte výpočet se zadáním podmínky pro danou fázi v bloku "EQUILIBRIUM_PHASES" jako

Úloha č. 3: Orbitalová

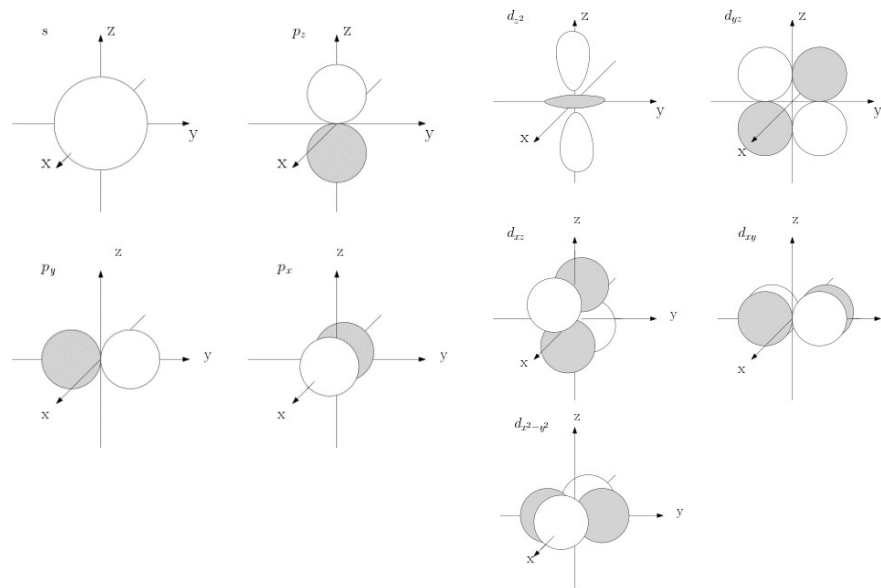
(10 bodů)

Autor: Adam Páda

- Hodnota $|\psi|^2$ nám udává hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu v daném místě. To je pravděpodobnost nalezení v infinitezimálním objemu $dx dy dz$. Pro získání celkové pravděpodobnosti je potřeba pravděpodobnosti pro jednotlivé infinitezimální objemy sečíst za pomoci integrace. (Pravděpodobnost byla uznávána jako správná odpověď).
- Kvantová čísla (všechna kromě spinového jsou celočíselná):
 - Hlavní kvantové číslo n : všechna přirozená čísla
 - Vedlejší kvantové číslo l : 0 až $n-1$
 - Magnetické kvantové číslo m_l : od $-l$ do l
 - Spinové číslo (spin): $s = 1/2$ pro všechny elektrony (Nebylo bodováno.)
 - Magnetické spinové kvantové číslo m_s : $\pm 1/2$

V atomu vodíku závisí energie jen na hlavním kvantovém čísle a se zvyšujícím se n energie roste. (Konkrétně $E[\text{Ha}] = -Z^2 n^{-2}$)

3.



Pro data naměřená autorem

$$x = \frac{\ln \frac{151}{69}}{\ln 2} = 1,13.$$

Je také možné vypočítat reakční rychlosti a dosadit koncentrace peroxidu.

Obdobně pro y:

$$y = \frac{\ln \frac{t_2}{t_3}}{\ln \frac{[\text{KI}]_3}{[\text{KI}]_2}}$$

Po dosazení

$$y = \frac{\ln \frac{151}{82}}{\ln \frac{26}{13}} = 0,88$$

Vzhledem k nepřesnostem by řady reakcí měly vycházet mezi 0,6 až 1,4.

Obě čísla jsou z celočíselných řadů nejbližší 1.

7. Opět vycházíme z rychlostní rovnice

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]^x \cdot [\text{KI}]^y}$$

Teoreticky by mělo být stejné k pro dosazení z jakéhokoli experimentu, vzhledem k zaokrouhlování se však může k nepatrně lišit na třetí platné číslici. Rychlostní konstanta by měla vycházet ve stejném řádu jako v autorském řešení.

$$k = \frac{0,043 \cdot 10^{-3}}{(176,5 \cdot 10^{-3})^{1,13} \cdot (13 \cdot 10^{-3})^{0,88}} = 0,014 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Otázka 1 – 3 body, 2 – 0,5 bodů, 3 – 0,25 bodu, 4 – 2,25 bodu, 5 – 1,5 bodu, 6 – 1,5 bodu, 7 – 1 bod. Celkem 10 bodů.

[další fáze] 0 0

(chcete dosáhnout SI maximálně 0, ale tuto fázi jste záměrně nepřidali, tj. 0 mol; viz vzorový příklad).

4. Oxid zinečnatý je považován za látku nerozpustnou ve vodě. Vypočítejte, jaké množství ZnO ("Zincite") se rozpustí (a) ve vodě, (b) v nasyceném roztoku Na_2CO_3 ("Natron"), (c) v nasyceném roztoku KNO_3 ("Niter") a (d) v nasyceném roztoku NaCl ("Halite"). Diskutujte příčiny pozorovaných rozdílů. (Výsledky udejte pro každý bod jako sumu všech rozpuštěných zinečnatých specií v jednotkách molality.) Pokud dochází k doprovodným srážecím dějům, popište je vyčíslenými chemickými rovnicemi.
5. Představte si, že jste dostali za úkol připravit 100 ml roztoku, který má obsahovat přesně 155 mg Fe_2O_3 rozpuštěného v HCl. Napište nejprve vyčíslenou rovnici očekávané rozpouštěcí reakce a vypočítejte, kolik 35% HCl (o hustotě $1,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) byste teoreticky potřebovali pro splnění její stechiometrie. Poté proveďte výpočet a výsledky porovnejte. Diskutujte též pH, které má výsledný roztok. Předpokládejte standardní podmínky ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 101325 Pa , $x(\text{O}_2) = 0,21$ a $x(\text{CO}_2) = 4,0 \cdot 10^{-4}$ v atmosféře).

Nápověda: Jestliže je zapotřebí zadat, aby rovnováha určité fáze s roztokem byla zajištěna přidavkem nebo odebráním konkrétní sloučeniny, píše se do bloku "EQUILIBRIUM_PHASES" níže uvedená struktura.

[vybraná fáze] 0 [zdrojová sloučenina] 10
fáze; max. SI; sloučenina k doplnění/odebrání; počet molů této sloučeniny (volitelně, automatické disponibilní množství je 10 mol)

Závěrem se podíváme na problematiku redoxních reakcí. Při jejich modelování musíme být obezřetní, protože řada z nich je řízena kinetikou. Zahrnutí pouze termodynamických podmínek proto mnohdy nevede ke správnému popisu situace. I z tohoto důvodu budeme pro následující výpočet předpokládat podmínky inertní atmosféry, tj. O_2 může při reakci pouze vznikat, avšak nikoliv do ní vstupovat.

$\text{O}_2(\text{g})$ -0.68 0

6. Zapište vyčíslenou rovnici reakce, která nastane po smíchání stejných objemů roztoků MnSO_4 a K_2CrO_4 o molalitách $0,400 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (při $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Pokud budou SI některých fází kladné, nastavte je na nulu (viz výše) a výpočet zopakujte. Jak se situace změní, budou-li oba roztoky okyseleny H_2SO_4 tak, že její molalita bude v každém z nich rovna $1,00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$?

Nápověda: Pro zadání vstupního složení v rozměru molalit je nutno aktualizovat řádek "units", aby v něm figurovala jednotka "mol/kg".

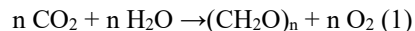
Úloha č. 5: Zelená**(10 bodů)**

Autoři: Štefan Stanko a Štefan Malatínec



*Ó fotosyntézo, ty životodárný cyklus,
ze kterého čerpá nejjeden organismus.
Chlorofyl má v tobě funkci podstatnou
a díky tobě lidé nevadnou.*

V podstatě všechna energie využívaná v biologických systémech pochází ze sluneční energie, která je zachytávána ve dvou částech procesu fotosyntézy. Základní rovnice fotosyntézy je zdánlivě jednoduchá:



1. Co obecně reprezentuje $(\text{CH}_2\text{O})_n$? Jak se v minulosti nazývaly tyto sloučeniny s empirickým vzorcem $(\text{CH}_2\text{O})_n$, ke kterým patří také látka z rovnice 1? Uveďte také dvě vlnové délky světla, které je pro tuto reakci potřebné.

Celý proces fotosyntézy je u eukaryotních organismů lokalizován v chloroplastech. Chloroplasty obsahují pigmenty, které mají mnoho dvojných vazeb. Takovéto molekuly pohlcují viditelné světlo. Hlavním rostlinným pigmentem je chlorofyl. Existuje mnoho druhů chlorofylu, které se liší svou strukturou. Všechny mají ale společný kation a polycyklické organické jádro.

2. Který kov je obsažený v každém typu? Napište také triviální názvy organických struktur obsažených v různých typech chlorofylu.

3. Podobné struktury najdeme i u obratlovců. Uveďte jednu z nich. K čemu jim slouží? Uveďte kov, který je navázaný na organický skelet a triviální název této organické struktury (bez kovu).

V chloroplastech se během fotosyntézy vytvoří koncentrační gradient iontů H^+ mezi lumenem (vnitřní částí thylakoidu) a stromatem (vnější částí thylakoidu). Energie uložená v rozdílu koncentrací mezi lumenem a stromatem se využívá k syntéze ATP. Chloroplast (obrázek 1) můžeme aproximovat jako kouli o poloměru 5 μm . Objem thylakoidů uvažujte stejný jako objem koule o poloměru 3 μm .

4. Vypočítejte pH v thylakoidu a ve stromatu, jestliže thylakoidy obsahují celkem 700 000 protonů a stroma 2 500 protonů.

 $V(\text{zásobní r. KI}) = 15 \text{ ml}$ $V(\text{zásobní r. ask}) = 15 \text{ ml}$ $V(\text{reakční směs}) = 30 \text{ ml}$ $M_m(\text{ask.}) = 176 \text{ g/mol}$ $M_m(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol}$ $M_m(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g/mol}$

Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1.

5. Množství vzniklého jodu je rovno množství zreagované kyseliny askorbové.

$$v = \frac{c(\text{ask.})}{t}$$

Rychlosti v_1 a v_3 by měly být ideálně dvojnásobkem rychlosti v_2 .Byly uznány správné výsledky v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ a $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

Oba výsledky lze převést vynásobením/vydělením objemem reakční směsi.

6. Stanovení řádu reakce vůči peroxidu vodíku:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_1^x \cdot [\text{KI}]_1^y}{k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_2^x \cdot [\text{KI}]_2^y}; [\text{KI}]_1^y = [\text{KI}]_2^y; k=k$$

Po vykrácení:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_1^x}{[\text{H}_2\text{O}_2]_2^x}$$

Pro získání exponentu x je nutné rovnici zlogaritmovat:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_1^x}{[\text{H}_2\text{O}_2]_2^x} = x \cdot \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_2}$$

Následně stačí už jen vyjádřit x :

$$x = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_2}} = \frac{\ln \frac{c_1}{c_2}}{\ln \frac{t_1}{t_2}}$$

Protože $c_1 = c_2$, můžeme ještě dále vykrátit koncentrace c_1 a c_2

$$x = \frac{\ln \frac{t_2}{t_1}}{\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_2}}$$

Úloha č. 2: Měříme s Měrkou**(10 bodů)**

Autor: Pavel Měrka

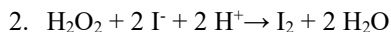
1. Autorem byla naměřena data uvedená v tabulce 1.

Tabulka 1. Vzorová tabulka

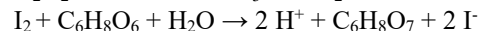
Pokus	$c(\text{KI})$ [mol·l ⁻¹]	$c(\text{kys. askorbová})$ [mol·l ⁻¹]	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ [mol·l ⁻¹]	t [s]	v [mol·s ⁻¹ ·l ⁻¹]
1	$13,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$176,5 \cdot 10^{-3}$	69	$0,043 \cdot 10^{-3}$
2	$13,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$88,2 \cdot 10^{-3}$	151	$0,020 \cdot 10^{-3}$
3	$26,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$88,2 \cdot 10^{-3}$	82	$0,037 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{t_1}{t_2} = 0,46; \frac{t_3}{t_2} = 0,54$$

Přesné hodnoty se mohou lišit, musí ale platit, že podíly časů t_1/t_2 a t_3/t_2 jsou přibližně 0,5.



nebo se zahrnutím reakce $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$:



3. Za modré zbarvení je zodpovědný komplex škrobu s trijodidovým aniontem.

4. Hmotnost peroxidu vodíku v 3% roztoku lze vypočítat ze vztahu

$$m(\text{složka}) = w \cdot m(\text{roztoku}).$$

Látkové množství n obsažené v zásobních roztocích lze vypočítat jako

$$n = \frac{m}{M_m}$$

Dále je nutné zohlednit ředění roztoku.

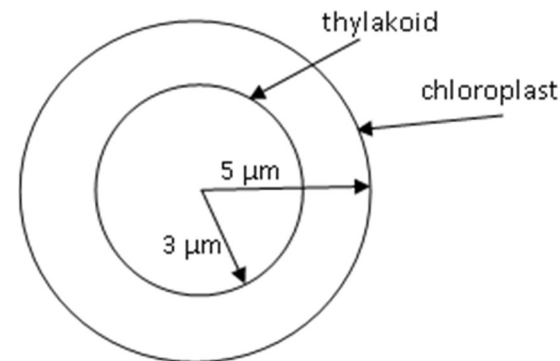
$$f = \frac{V(\text{odebrané})}{V(\text{zásobní roztoku})}$$

Výsledné vztahy tedy jsou

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{[m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot w(\text{H}_2\text{O}_2)]}{M_m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{reakční směs})}$$

$$c(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI}) \cdot V(\text{odebráno})}{M_m(\text{KI}) \cdot V(\text{zásobní r. KI}) \cdot V(\text{reakční směs})}$$

$$c(\text{ask.}) = \frac{m(\text{ask.}) \cdot V(\text{odebráno})}{M_m(\text{ask.}) \cdot V(\text{zásobní r. ask.}) \cdot V(\text{reakční směs})}$$



Obrázek 1. Struktura chloroplastu

Maximální energie dostupná z koncentračního gradientu může být vyjádřena pomocí Nernstovy-Petersonovy rovnice:

$$\Delta G = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \Delta \text{pH},$$

kde R je univerzální plynová konstanta ($8,31447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T reprezentuje teplotu ($298,15 \text{ K}$), ΔpH je rozdíl pH mezi oběma stranami membrány.

5. Vypočítejte množství dostupné energie na základě rozdílu pH vypočteného v otázce č. 4. Pokud jste otázku nevyřešili, uvažujte $\text{pH}_{\text{stroma}} = 7$, $\text{pH}_{\text{lumen}} = 4$.

Již jsme zmínili, že veškerá energie využívaná v rostlinných systémech pochází ze sluneční energie. Transformací primárních produktů fotosyntézy řadou biologických mechanismů následně vznikají další produkty. Pojďme se nyní podívat na primární produkci všech rostlin na světě.

6. Spočítejte, kolik energie dopadne za rok na Zemi. Sluneční paprsky dopadají přes den, proto aproximujte obsah dopadu na kruh o poloměru zeměkoule. Celkový výkon Slunce je $P_{\text{Slunce}} = 3,827 \cdot 10^{26} \text{ W}$, průměrná vzdálenost Země od Slunce je $R = 150 \cdot 10^6 \text{ km}$, poloměr Země je $r = 6378 \text{ km}$.

V procesu fotosyntézy ale není využito všechno záření, které dopadá na zemský povrch. Velká část se odrazí zpět nebo je absorbována. V následující úloze uvažujte, že ve fotosyntéze jsou využity 2 % dopadající energie.

7. Na základě množství energie určeného v otázce č. 6 a zadané účinnosti vypočítejte, kolik kilogramů $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ je syntetizováno v průběhu jednoho roku.

Pro reakci $6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$ je $\Delta_r G^\circ = 2,863 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

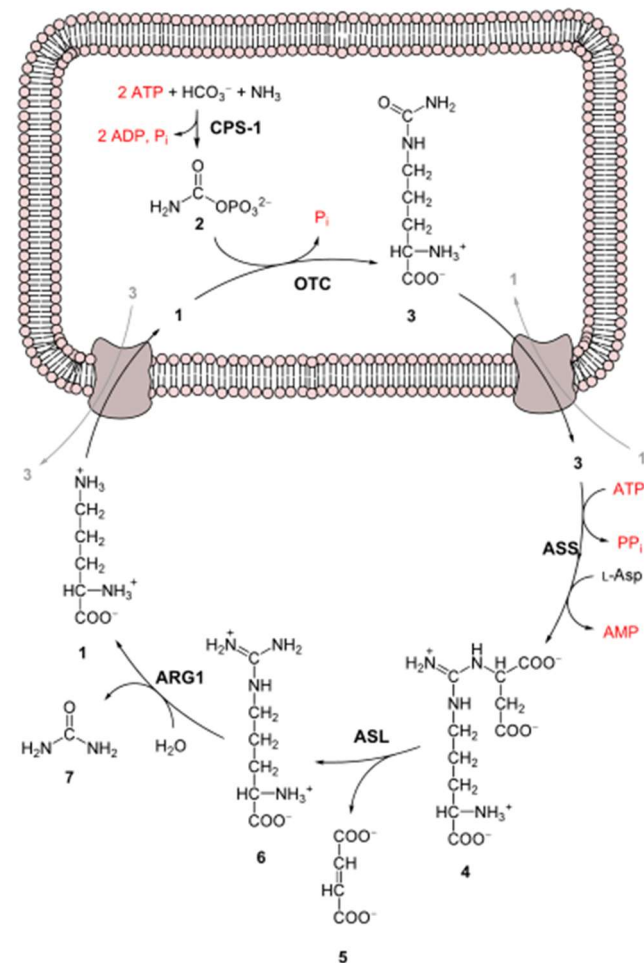
Řešení úloh 2. série 15. ročníku KSICHTu

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

(7 bodů)

Autoři: Vojtěch Hamala a Jan Petržílek

- Lidské buňky mají průměrnou velikost v řádech stovek mikrometrů, orgány v řádech jednotek mikrometrů. Aby se Mach s Šebestovou dostali na obdobnou velikost, musí se zmenšit velmi přibližně asi 1 000 000x.
- Mach s Šebestovou se musí vydat do buněk tenkého střeva.
- Cestou viděli dutinu ústní, hltan, jícen, žaludek, dvanáctník a tenké střevo.
- Bariérou je (cytoplasmatická) membrána. Způsoby přenosu látek přes membránu jsou difúze (pro malé nenabitě látky a lipofilní látky), usnadněná difúze přes kanály nebo přenašeče v membráně (např. voda a cukry) a aktivní transport iontů přes pumpy. Pro Macha s Šebestovou bude nejsnazší použít kanály pro usnadněnou difúzi.
- Útvary jsou buněčné orgány a Mach zamířil k mitochondriím. Mitochondrie jsou, mimo jiné, hlavně energetické továrny buňky a probíhají v nich např. citrátový cyklus, dýchací řetězec, beta oxidace MK, močovinový cyklus, degradace některých aminokyselin a další.
- Močovinový cyklus (obrázek 1) slouží ke zpracování odpadního dusíku v buňce. Jeho odpadním metabolitem je močovina.
- Aminokyseliny jsou karboxylové kyseliny s aminoskupinou. V močovinovém cyklu se objevuje aspartát a arginin (vzorce v obrázku celého cyklu). Aspartát je kyselý, protože obsahuje dvě karboxylové skupiny a pouze jednu amino skupinu. Arginin je bazický, jelikož obsahuje pouze jednu karboxylovou skupinu, amino skupinu a guanidiniovou skupinu, která taktéž přijímá proton.
- Helenin problém je v neschopnosti zpracovávat laktózu, která je způsobena nepřítomností enzymu laktázy, štěpícího laktózu na glukózu a galaktózu. Bez přítomnosti laktázy biochemická dráha katabolismu laktózy vůbec nezapočne, ovšem stejně tak nezapočne, není-li přítomna laktóza. Mach s Šebestovou měli říct Heleně, ať požije nějaký mléčný výrobek a poté si složky mléka pomocí Sluchátka vizualizovat. Tak by měli možnost vidět, že laktóza putuje do střeva, buňky ji nejsou schopny rozkládat a místo toho se tohoto disacharidu ujmou různé bakterie.



Obrázek 1. Močovinový cyklus

- Udušení v trávicím traktu, mechanické poškození (rozmáčknutí, pohmoždění atp. v důsledku pohybů svalstva), poleptání směsí trypsinu a HCl v žaludku, otrava metabolity trávení, spuštění apoptózy po proniknutí do buňky a likvidace působení imunitního systému, obalení do váčku při autofagii a natrávení buňkou, oběšení na cytoskeletu, ...

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

