



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 6, série 4

2007/2008



Korespondenční seminář probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už šestým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. Seminář je podporován v rámci Rozvojového projektu C10-2b/2008.

Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vy, řešitelé KSICHTu, dopisujete s námi, autory, a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme vám je zpátky s přiloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen *zaregistrovat*¹ na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** nebo elektronicky přes *webový formulář*² jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem ksicht@natur.cuni.cz.

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), *uveďte svoje jméno, název a číslo úlohy!* Řešení pište čitelně, vězte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést svoje *jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odeslání

¹<http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

²<http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni>

řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači. Řešení by nemělo ztratit smysl ani po vytištění na černo-bílé tiskárně.

Do řešení také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty budujeme. Uveďte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná.

Anketa

Anketu vyplnilo rekordních 42 řešitelů, tj. 2/3 řešitelů 3. série, velmi děkujeme. Z letošních nových řešitelů se vás s KSICHTem seznámilo 15 ve škole, 7 na Běstvině, 5 na Internetu a 5 jinde. V loňském ročníku se vám nejvíce líbilo „Sudoku“, za ním skončila „Skrývačka“ a „Patero bílých prášků“, které získaly shodný počet hlasů. Z letošních tří sérií se vám nejvíce líbil „Ideální ostrov“, který zvolilo 10 řešitelů, druhé místo patří úloze „Kdopak je tatínek“ s pěti hlasy a třetí místo úloze „Sladká“ se čtyřmi hlasy.

Úlohy byste většinou chtěli takové, jaké souvisí s každodenním životem (30 hlasů) a které se týkají novinek ve výzkumu a laboratoři (21 hlasů). V jiných typech úloh jste zmínili snad všechna možná odvětví chemie, takže se pokusíme tuto rozmanitost dodržet. Je třeba si ale uvědomit, že každý má jiné záliby a že to, co se líbí jednomu, se nemusí líbit druhému. Věříme, že z nabízených úloh vás aspoň jedna potěší a že ty, které nepotěšily vás, potěší někoho jiného.

Nejčastěji se chystáte studovat chemii – VŠCHT (10), PrF UK (5), chemické vysoké školy v Brně (5) – a medicínu (10). Sedm z vás ještě není rozhodnuto. Na základní otázku „Kam se chystáte?“ jste dost často psali specifikaci studia na vysoké škole nebo udivené smajlíky. Od ostatních jsme se dozvěděli, že jdou odeslat řešení na poštu, najíst se nebo napít do kuchyně, někteří šli k počítači, jiní spát.

V příštím ročníku bude vycházet seriál o nanočásticích, i když výsledky jsou velmi těsné. Pro tento návrh jste se vyslovili 117 body. 103 bodů získala fluorovaná chemie, následovaná nukleární magnetickou rezonancí se 101 bodem.

Závěrem mnohokrát děkujeme za vaše děkované dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k vaší spokojenosti.

Soustředění KSICHTu

Od 9. do 13. června se v Praze na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy uskuteční soustředění KSICHTu. Na program budou přednášky z různých oblastí chemie a práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě

nebudou chybět ani hry na odreagování a večerní program. Ubytování bude hrazeno.

Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů. Máte-li zájem, určitě se přihlašte, bez ohledu na to, jak si ve výsledkové listině stojíte.

Pokud se chcete soustředění zúčastnit, vyplňte prosím co nejdříve formulář³ na webových stránkách KSICHTu. Podrobnosti o soustředění zveřejníme na odkazované stránce v květnu, kdy vás rovněž budeme informovat e-mailem.

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu⁴ naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru `jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz`. Jestliže má úloha více autorů, pište prvním uvedenému.

Errata

Autoři úlohy Ideální ostrov se hluboce omlouvají za chybu v řešení otázky 1. Správný postup při rozdělení ohně s Dannyho brýlemi (je krátkozraký, takže vlastní rozptylky) je jejich spojení po předchozím naplnění vodou. Všem řešitelům, které takto autoři nechtěně připravili o body, se ještě jednou omlouvají a tímto je žádají o zaslání jejich řešení, nejlépe oskenovaných e-mailem, pro opravu jejich bodového ohodnocení.

Opravené podoby brožurek naleznete vždy na webu KSICHTu jako PDF.

Termín odeslání 4. série

Série bude ukončena **28. dubna 2008**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

³<http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu/6>

⁴<http://ksicht.natur.cuni.cz>

Úvodníček

Drahé ksichtáčky, drazí ksichtáci!

Tak nám opět začalo jaro. Chtělo by se skoro říci, že v tomto období pučí úplně všechno. Využijí tedy nabízené příležitosti a půjčím si také jedno jarní říkadlo:

Sněženka (F. Hrubín)

Táta včera na venku, našel první sněženku,
vedle petrklíč, zima, už je pryč!

Nevím jak vám, ale mně osobně připadá tento druh infantilní poezie velmi obcerstvující. V těchto verších prostě není ani stopa po globálním oteplení, humanitární krizi v Dárfúru, ekonomické recesi v USA, nebo poplatcích u lékaře. Vždycky mi přišlo líto, že třeba MF DNES nemívá nějaký podobný rým vtištěný palcovými titulky na titulní stránce.

Stejný postup bych uplatnil i v Televizních novinách. Rey Koranteng by ho mohl vždy přečíst jako první zprávu dne. Představuji si to tak, že by nejprve umělecky přednesl báseň Chumelí se chumelí a teprve poté oznámil, že vlivem sněhové bouře došlo k několika automobilovým nehodám a větrem polámané stromy přerušily elektrické vedení na mnoha místech ČR. Člověk by to hned přijal s větším klidem.

Co naplat, tento nápad nejspíš neprojde. Vy však alespoň nyní dostanete příležitost si oddechnout od pěny dní díky našim novým úlohám. Co vás čeká a nemine?

Rozehrát mozkové závity a rozepsat své propisky budete moci u tradiční osmisměrky. Tentokrát s tematikou chemického nádobí. V úloze druhé vás čeká netradiční demografie z chemického pohledu. Aneb děti, kdo ví, jaký je rozdíl mezi homolem a heteromolem? Jako třetí v pořadí na nás čeká drobná připomínka ducha Velikonoc a jeho následovníků. Je již dlouhodobě a všeobecně známo, že přemýšlet nad tím, proč by se nemohli mít všichni lidé rádi a že by si měli nezištně pomáhat, vás může přivést do pěkné šlamastiky. Vemte si z toho ponaučení. Na druhou stranu nic není černobílé. Což dokazuje i úložka následující. Radioaktivita například není jen prostředkem atomových štváčů proti pokojně pracujícímu lidu, ale i celkem užitečná věc v syntetické chemii. Roli syntetického chemika si budete moci otestovat dosytosti. A pokud by se vám přeci jen zastesklo po roli atomového štváče, pak je pro vás úloha poslední s názvem Atomic Bomberman jak vyšítá.

Mějte se všichni hezky a doufám, že se s vámi uvidím osobně na výletě, či alespoň na soustředění.

Honza Havlík

Zadání úloh 4. série 6. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Osmisměrka****8 bodů**

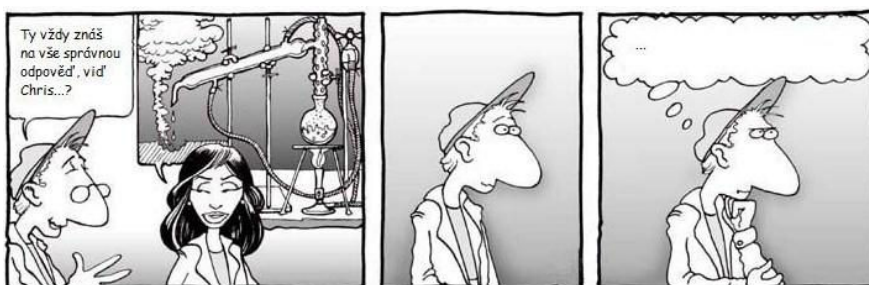
Autor: Kateřina Holá

Stejně tak, jako nemůže být chléb bez soli, neobejde se chemik bez chemické nádoby. Umíte se v této „kuchyni“ správně orientovat, nebo jste odsouzeni k „neslané dietě“?

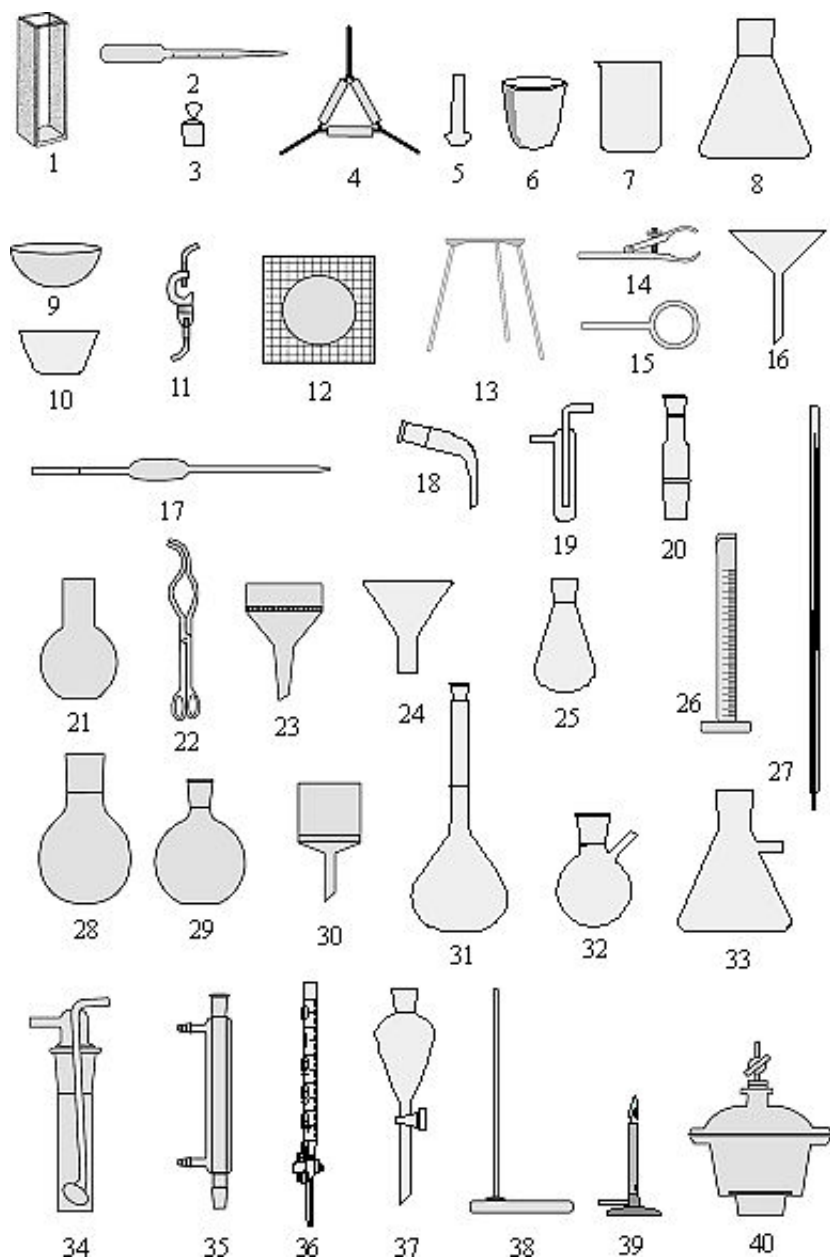
C	Ě	A	K	Ň	A	B	Á	T	I	V	O	Z	L	S	O	S	E	
A	A	T	K	A	P	Á	T	K	O	E	L	Ý	R	B	M	K	I	
K	K	R	Š	A	K	Ň	A	B	Á	N	R	Ě	M	D	O	A	E	
Ž	V	J	O	E	E	N	A	K	V	E	L	Á	N	O	K	M	T	
O	E	B	Í	T	L	M	P	I	P	E	T	A	A	D	Ň	Í	K	
N	L	L	Ü	Y	Á	K	L	E	M	A	N	R	V	L	S	A	L	S
J	Á	G	A	C	E	K	L	Ý	K	T	M	Ě	A	O	Á	B	E	K
O	N	N	T	T	H	N	I	Č	M	I	E	M	R	N	V	A	K	Ř
R	Í	A	E	E	N	A	S	K	R	Y	O	N	Ž	A	V	Í	Í	
T	C	I	R	S	I	V	E	H	X	F	E	L	Ý	N	C	O	C	Ž
P	Í	R	Y	C	Ý	H	Y	R	A	E	R	P	K	A	Í	D	A	O
L	L	T	B	M	T	E	M	K	O	K	O	E	R	J	B	L	H	V
Á	Ě	O	S	Í	Ť	K	A	B	V	V	T	U	O	A	A	Í	Á	
Š	D	R	A	K	P	Y	S	Á	N	U	A	Ů	H	T	Ň	W	Ž	S
Ť	P	K	Á	D	I	N	K	A	S	N	B	N	N	S	K	T	A	V
Č	Ž	T	Ř	E	C	Í	M	I	S	K	A	L	Á	E	A	S	R	O
I	T	I	T	R	A	Č	N	Í	B	A	Ň	K	A	L	S	O	E	R
D	I	K	E	Č	U	O	L	T	L	A	K	N	Č	E	N	D	K	
A	K	S	I	M	Í	C	A	V	O	Ř	A	P	D	O	K	V	U	A
L	A	Z	Á	T	K	A	K	Ň	A	B	Á	N	R	A	V	A	K	B
H	Z	N	A	Č	O	D	M	Ě	R	N	Ý	V	Á	L	E	C	C	A
C	I	T	?	A	K	Ň	A	B	Í	N	Č	A	L	I	T	S	E	D

- Ke každému nádobí přiřaďte jeho název (v některých případech i více-slovný – víceslovné názvy nejsou odděleny mezerou), který následně zaškrtněte v osmisměrce. Pokud pro daný typ nádobí existuje více názvů, uveďte ten, jenž naleznete v osmisměrce. Osmisměrku nám posílat nemusíte, postačí názvy nádobí přiřazené k jednotlivým číslům (vzestupně).

2. V osmisměrice se vyskytují názvy dvou věcí, které nejsou zobrazeny na obrázku 1, nepatří k chemickému nádobí, ale v laboratoři jsou naprosto nepostradatelné. Zaškrtněte a uveďte tyto dvě pomůcky.
3. Nevýškrtnuté znaky (včetně mezer apod.) tvoří tajenku. Napište ji.
Upozornění: Písmeno CH je považováno za dva znaky, tzn. za C a H.
4. Řazení nádobí na obrázku 1 není náhodné. Podle čeho je seřazeno?
5. Jaké další typy nádobí číslo 35 existují? Který z nich je zobrazen na obrázku 1?
6. K čemu slouží nádobí číslo 40? Jakými sloučeninami bývá nejčastěji naplněno?



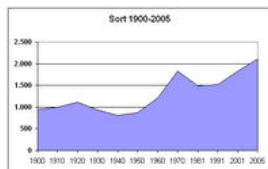
Dokončení vtipu je uvedeno v tajence.



Obrázek 1: Chemické nádobí použité v osmisměrce

Úloha č. 2: Demografie trochu jinak**6 bodů**

Autoři: Radek Matuška a Václav Kubát



Bylo jednou jedno malé město s velmi poetickým názvem Avogadrov. Psal se tehdy rok 6022 a v Avogadrově žilo přesně 12345 čtyřčlenných rodin. A v onom roce lidumilný starosta tohoto krásného a prosperujícího města (jmenoval se mimochodem Amedeo) řekl, že počet rodin ve městě je přesně jeden homol. A od té doby se v Avogadrově počítá počet obyvatel jen v těchto jednotkách. A to by nebyla demografie, kdyby se do toho nezačaly plést nějaké další veličiny. . .

- Starosta byl dokonce tak troufalý, že zavedl jakousi demografickou konstantu, kterou po sobě pojmenoval. Jaká je tedy hodnota Amedeovy konstanty, pokud jako jednotkový objekt zvolíme rodinu?
- Předpokládejme, že průměrná čtyřčlenná rodina Avogadrova váží kolem 240 kg. Jaká je potom homolární hmotnost celého Avogadrova?
- Kolik homolů představuje jedna rodina? A kolik jeden člověk? Kolik homolů lidí je v Avogadrově?
- Rozloha našeho Avogadrova 650 jiter. Jaká je homolární koncentrace obyvatel v Avogadrově v homolech na jitra?
- Na začátku jsme ale řekli, že Avogadrov je poměrně dobře prosperující město a v roce 6626 už bylo v Avogadrově 123456 rodin. Kolik rodin v jednotkách homol je nyní ve městě? Jak se změnila homolární hmotnost města, pokud obyvatelé Avogadrova netloustnou, narozdíl od lidí v mnoha dnešních zemích.
- Jak rychlý je přírůstek obyvatel v demografických jednotkách homol rok^{-1} a člověk rok^{-1} ? Předpokládejte lineární růst počtu obyvatel.
- Jak by se změnila homolární koncentrace obyvatel, kdyby město nezvyšovalo svou rozlohu mezi léty 6022 a 6626?
- Město se ale rozpínalo také a to lineárně rychlostí 9,685 jitra rok^{-1} . Jaká je tedy potom homolární koncentrace obyvatel ve městě v roce 6626? Stručně se k tomuto demografickému ukazateli vyjádřete.

Úloha č. 3: Inkvizitorovo dilema**8 bodů**

Autoři: Eva Jeníčková a Jana Zikmundová

Zítřka... Do zítřka se musím rozhodnout. A věřte mi, vůbec to není lehké. Samozřejmě, je mou povinností předně chránit naši velkou matku církev a její ovečky, ale ta babka vypadá vcelku neškodně. Bratr Justýn, který ji vyslýchal, je sice o její vině plně přesvědčen, ale já si stále nejsem jistý. Podle mého názoru by bratr Justýn byl schopen upálit i našeho biskupa. Má obrovský zápal pro věc, abych tak řekl.



A jak to vlastně celé bylo?

Letošní rok se vůbec nevydařil. Hned zjara přišly povodně, v létě zas vyhořel kostel po úderu blesku. V celém kraji se také silně přemnožili vlci.

Po sklizni se začaly dít už úplně divné věci. Mnoho lidí onemocnělo – někteří jen trpěli průjmami nebo zvracením, ale některým – bože, chraň – zčernaly prsty či celé končetiny, jakoby hořeli zevnitř. Tři nebo čtyři lidé úplně zešléli a zemřeli, nebo se sami zabili.

A přibližně v té době, kdy podivná epidemie vrcholila, se ve městě objevila stará Šrucha s nůši plnou podivných věcí. Bohužel (či bohudík?) šel ten den na trh i bratr Justýn. Hned babku odvekl do šatlavy. Trvá na tom, že jde o čarodějnici a že je nutné ji popravít. Nejvyšším církevním představeným ve městě jsem ovšem já, a proto je rozhodnutí na mě...

Otec Metoděj pro mě sestavil seznam toho, co Šrucha ve své nůši přinesla:

- prášek z kýchavice
- kapky z ocúnu
- prášek z kořene šalámounku
- vrbovou kůru
- několik kloboučků muchomůrky červené
- sirup z náprstníku
- sušené listy medvědice
- sušenou dobromysl

1. Zjistěte hlavní účinné látky všech zmíněných rostlin a rozřaďte je do skupin (fenolická látka, glykosid, pseudoalkaloid, protoalkaloid, aminokyselina, terpen).
2. Uveďte možný způsob použití prospěšného člověku.

- Léčivé rostliny se upravovaly různým způsobem. Uveďte, jak se od sebe liší nálev, odvar, sirup, macarát a tinktura.
- Co způsobilo onu zmíněnou záhadnou epidemii? Existuje více forem této nemoci? Pokud ano, jak se liší?
- Pomozte vyřešit inkvizitorovo dilema! Má dát průchod vášni bratra Justýna, nebo ne?

Úloha č. 4: Radioaktivní syntéza II

11 bodů

Autor: Pavel Řezanka



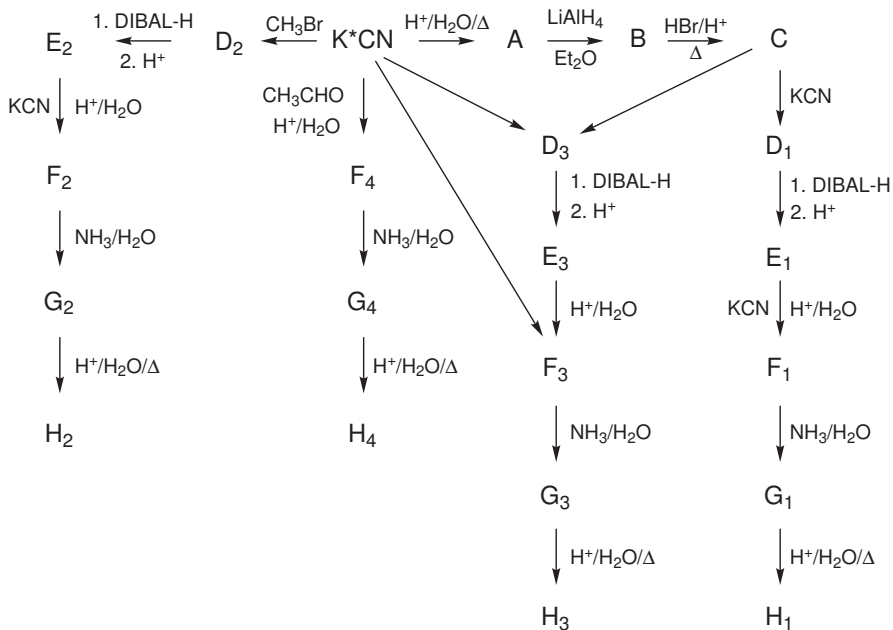
V úloze Radioaktivní syntéza I jsme se zabývali přípravou značených organických látek z anorganických. Pro studium biochemických pochodů je však potřeba připravit složitější organické molekuly, které jsou specificky značeny na daných místech v molekule. A tomu je věnována tato úloha.

Na obrázku 1 jsou uvedeny syntézy jedné biologicky zajímavé molekuly, která obsahuje jeden nebo více značených atomů uhlíku (v tomto případě předpokládejte značení pomocí ^{13}C , resp. $^*\text{C}$) v různých místech molekuly.

Nápověda:

- Znak Δ znamená zahřátí reakční směsi.
 - DIBAL-H je redukční činidlo, na rozdíl od LiAlH_4 však není produktem alkohol, ale jeho vyšší oxidační stupeň.
 - Pokud k danému produktu směřuje více šipek (například látka D_3), znamená to, že daný produkt vznikl ze dvou reaktantů (v případě D_3 z K^*CN a C).
- Nakreslete strukturní vzorce látek **A** až **H**, vyznačte atomy značené $^*\text{C}$ a systematicky je pojmenujte (nemusíte brát do úvahy izotopické značení, tzn. například pro látky H_1 až H_4 napište pouze jeden název). U látky **H** napište i triviální název.

Poznámka: Pokud se ve schématu vyskytují sloučeniny odlišné pouze pozicí značeného uhlíku, jsou odlišeny dolním indexem.

Obrázek 1: Příprava látky **H** z K^*CN

- Které z látek **A** až **H** jsou chirální? Vyznačte chirální atomy a napište, kolik možných enantiomerů existuje.
- Jak se jmenuje skupina látek, do které látka **H** patří?
- Jak se jmenuje syntéza látky **H** z KCN ?
- Pokud byste dostali značenou látku **H**, jak byste určili, na jakých pozicích je značena?

Při práci s izotopy s krátkým poločasem rozpadu, jaký má například i ^{11}C ($\tau = 20,4$ minut), je potřeba brát do úvahy nejen výtěžnost reakce, ale i dobu trvání jejího provedení. Tento fakt si vysvětlíme na sledu reakcí, kdy z K^*CN ($*C = ^{11}C$) připravíme **H**₄. Nejprve označme jednotlivé reakční kroky čísly 1 (vznik **F**₄), 2 (vznik **G**₄) a 3 (vznik **H**₄), příslušné časy pro jednotlivé reakce (jedná se o celkové časy, tzn. včetně přípravy, samotné reakce i zpracování) pak jsou t_1 , t_2 a t_3 a výtěžky reakcí jsou η_1 , η_2 a η_3 . Mějme nyní dva chemiky, kteří připravili látku **H**₄. První z nich postupoval podle postupu A, druhý podle postupu B.

Postup A: $t_1 = 0,5$ hod, $t_2 = 0,2$ hod a $t_3 = 1,2$ hod; $\eta_1 = 90\%$, $\eta_2 = 80\%$ a $\eta_3 = 95\%$.

Postup B: $t_1 = 0,2$ hod, $t_2 = 0,1$ hod a $t_3 = 0,5$ hod; $\eta_1 = 55\%$, $\eta_2 = 35\%$ a $\eta_3 = 40\%$.

6. Pokud do reakce vstupuje 1 mol K^*CN ($*C = {}^{11}C$), vypočítejte, kolik získáme značené látky H_4 podle jednotlivých postupů (A, B). Který postup je tedy výhodnější?

Poznámka: Radioaktivní rozpad je popsán rovnicí kinetiky prvního řádu (1). Aktivita A představuje počet rozpadů za jednotku času. Integrací výrazu (1) získáme závislost počtu částic na čase (2).

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

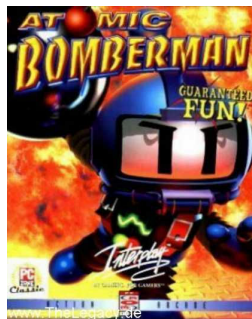
N_0 značí počet částic na počátku, N počet částic v čase t a λ rychlostní (rozpadovou) konstantu, která je nepřímo úměrná poločasu rozpadu τ (3).

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau} \quad (3)$$

Úloha č. 5: Atomic Bomberman**16 bodů**

Autor: Karel Berka

Atomic Bomberman je stará počítačová hra z doby PC 386. Hra je to jednoduchá a rychlá. Hráč v roli Bombermana pokládá v bludišti bomby, jimiž si otevírá nové prostory a zabíjí protihráče, kteří proti němu bojovali stejnými prostředky. Je otázkou, zda by to tak jednoduché bylo i ve skutečnosti. Asi ne. Ale vybuchovat nám toho bude dost, nebojte. Zaměříme se totiž na chemii výbušnin.



Výbušniny se nejčastěji nazývají látky schopné oxidace, při jejichž aktivaci nastane výbuch. Ale oxidace může probíhat i jinými rychlostmi.

- Podle reakční rychlosti oxidace se dají odlišit pojmy: **deflagrace, detonace a neexplozivní hoření**. Seřadte tyto pojmy podle rychlosti.
- Jakým z nich se bude nejčastěji označovat oxidace střeliv⁵?
- Jak byste docílili, aby oxidace střeliv probíhala podle zbývajících dvou pojmů?

Aby mohlo dojít k oxidaci, je samozřejmě zapotřebí k látce nějakým způsobem dopravit kyslík. A to buď ze vzduchu, nebo přidáním oxidačního činidla. Některé látky nicméně obsahují dostatek kyslíku pro svou vlastní oxidaci. Jednoduchý způsob, jak spočítat, zda je v látce dostatek kyslíku, představuje tzv. kyslíkový poměr. Jedná se o porovnání počtu atomů kyslíku v molekule výbušniny vůči počtu atomů kyslíku, které by byly v molekulách spalin (CO_2 , H_2O , N_2). Kyslíkový poměr je pak definován jako počet přebývajících nebo chybějících atomů kyslíku násobený podílem molární hmotnosti kyslíku a molární hmotnosti výbušniny. Pokud má směs víc kyslíků, než by potřebovala, je výsledný kyslíkový poměr větší než nula.

- Určete kyslíkové poměry pro dusičnan amonný, nitroglycerin a TNT.
- Aby se docílilo největší účinnosti výbušnosti, je nejlepší, když má směs kyslíkový poměr rovný nule. Určete molární a hmotnostní zlomek pro nejúčinnější směs TNT a dusičnanu amonného.
- Předpokládejte, že vybuchl 1,00 g nitroglycerinu. Určete, kolik molů plynů vzniklo, a pomocí stavové rovnice pro ideální plyn vypočítejte objem plynů při 1 atm a teplotě 25 °C.

⁵Podrobnější definice viz 4. díl seriálu o detektivní chemii.

7. Pomocí slučovacích tepel určete, kolik se při výbuchu 1,00 g nitroglycerinu uvolnilo energie.

Látky, které v molekule neobsahují kyslík, většinou nejsou samy o sobě výbušné. Ke své oxidaci používají kyslík atmosférický. Nicméně nevybuchují při každém poměru s kyslíkem, ale pouze v rozmezí mezi tzv. spodním výbušným limitem (**LEL** – Lower Explosive Limit) a horním výbušným limitem (**UEL** – Upper Explosive Limit). Limity se dají vyjádřit dvěma rozdílnými způsoby – buď hmotnostními procenty, nebo pomocí poměru látkových množství paliva a okysličovadla. Poměr Φ pak udává, jak moc se liší poměr paliva k okysličovadlu od stechiometrického složení.

8. Proč látka nemůže hořet pod spodním a nad horním výbušným limitem?
9. V kuchyni o rozměrech $4 \times 4 \times 2,5$ m je porouchaný sporák, ze kterého se začal uvolňovat zemní plyn rychlostí zhruba 100 gramů za hodinu. Methan má meze hořlavosti $\Phi = 0,5\text{--}1,6$. Za jak dlouho bude mít methan výbušnou koncentraci? Předpokládejte, že vzduch v místnosti obsahoval 21 mol. % kyslíku při tlaku 1 atm a teplotě 25°C a kuchyně je uzavřeným systémem.
10. Vyrazil by methan dveře a okna? Snesly by dveře a okna mechanickou explozi? A co termickou? Dveře vydrží stabilní rozdíl tlaků 1,0 atm a okna 0,1 atm. Nárazově vydrží zhruba $10\times$ méně. Při výbuchu může teplota v místnosti vzrůst i o 1000°C . $C_V(\text{vzduch}) = 20,85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
11. Mimo chodem, bombu lze vyrobit i ze suchého ledu. Navrhněte jak. Jaké chemické stopy byste na místě výbuchu takové bomby našli?
12. Co by se stalo, použil-li by se místo suchého ledu kapalný dusík?

Potřebné údaje

Látka (skupenství)	$\Delta_{\text{sluč}}H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]
CO ₂ (g)	-393,51
H ₂ O (g)	-241,83
methan(g)	-74,78
nitroglycerin (s)	-364

Tabulka 1: Standardní slučovací entalpie sloučenin. Prvky v základním stavu mají slučovací entalpii rovnu nule.

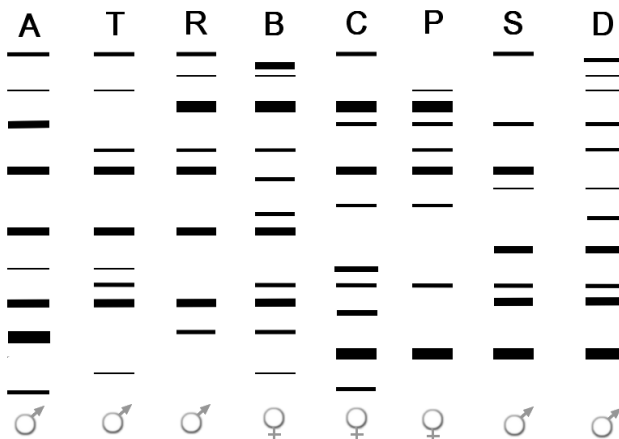
Řešení úloh 3. série 6. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Kdopak je tatínek?

8 bodů

Autoři: Karel Berka a Pavla Spáčilová

1. Rodiče **AB** mají dva syny **RT** a rodiče **CD** mají syna **S** a dceru **P** (obrázek 1).



Obrázek 1: Vztahy mezi rodiči a dětmi v naší skupince

2. Jestliže má rodič **A** krevní skupinu A, jsou zde dvě možnosti jeho genotypu (AA, nebo A0). Rodič **B** pak může mít genotyp BB nebo B0.

B/A	A	A	A	0	AB/0	0	0
B	AB	AB	AB	B0	A	A0	A0
B	AB	AB	AB	B0	B	B0	B0
B	AB	AB	AB	B0			
0	A0	A0	A0	00			

Tabulka 1: Všechny možnosti genotypů krevních skupin dětí

3. Jejich děti **R** a **T** mohou mít libovolnou krevní skupinu (viz tabulka 1) s pravděpodobnostmi 56,3 % AB, 18,8 % A, 18,8 % B a konečně 6,3 % 0.

Naproti tomu děti **P** a **S** mají každé 50% šanci mít pouze skupinu A nebo skupinu B.

4. V celém lidském genomu se vyskytne v průměru 3600 mutací.

$$\begin{aligned} \text{množství mutací} &= \text{velikost genomu} \cdot \text{chybovost} \\ &= 3 \cdot 10^9 \cdot \frac{1}{8,3 \cdot 10^5} \approx 3600 \end{aligned} \quad (1)$$

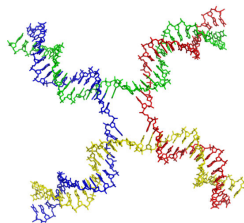
Pravděpodobnost výskytu mutace se vypočítá podobně, jen místo velikosti genomu doplníme velikost DNA v repetitivních kouscích DNA ($10 \cdot 50$ bp). Pravděpodobnost výskytu mutace je pak $6,02 \cdot 10^{-4}$, takže přesnost metody je cca 99 %.

5. Proteiny jsou rozděleny podle účasti na rekombinaci v tabulce 2.

protein	funkce
DNA polymeráza	na základě jednoho vlákna DNA syntetizuje druhé vlákno z nukleosidtrifosfátů
ligáza	spojuje zlomy v DNA
rekombináza	hlavní motor celé rekombinace, drží u sebe vlákna DNA a vytváří jejich komplexy
topoizomeráza	vytváří zlomy v DNA, které jsou potřebné k zahájení rekombinace
fosfatáza	odštěpuje fosfátové zbytky z proteinů
elastáza	štěpí elastinová vlákna
jaderný importin	protein umožňující specifický transport proteinů do jádra
RNA polymeráza	syntetizuje RNA podle DNA templátu
telomeráza	syntetizuje koncové chromozomové úseky – telomery

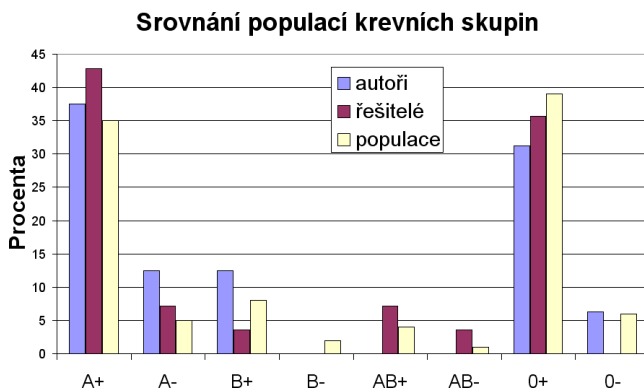
Tabulka 2: Proteiny účastníci se rekombinace (horní polovina tabulky) a neúčastníci se rekombinace (dolní polovina tabulky)

6. Robin Holliday (obrázek 2), je po něm pojmenována struktura vznikající při DNA rekombinaci – tzv. Holliday junction.
7. Rozvrstvení krevních skupin jak řešitelů, tak i autorů celkem pěkně kopíruje rozložení krevních skupin v populaci ČR (obrázek 3). Škoda jen, že



Obrázek 2: Robin Holliday a Holliday junction

zhruba polovina řešitelů (ale i autorů) nevěděla, jakou krevní skupinu má. Darujte krev, tam vám to řeknou.



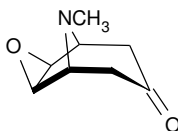
Obrázek 3: Výskyt krevních skupin mezi řešiteli a autory

Otázka 1 – 2 body, otázka 2 – 3 body, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 1 bod a otázka 5 – 1 bod. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 2: Kořenový mužík**5 bodů**

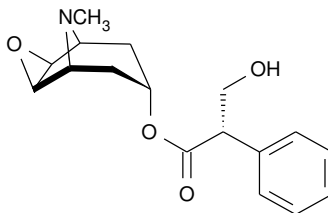
Autor: Helena Handrková

- (a) Mandragora lékařská, *Mandragora officinalis* (stačí rodový název rostliny).
(b) Brambor. Dodávám, že se jednalo o čeleď lilkovité, *Solanaceae*.
- (a)



Obrázek 1: Tropinon

- (b) $\text{—N(CH}_3\text{)—}$
- (a) arginin
(b) ornithin, 2,5-diaminopentanová kyselina
- (a) fenylalanin \rightarrow fenylo
(b) —O—(C=O)—
- 5.



Obrázek 2: Skopolamin

Po 0,8 bodu za otázky 1a, 2a, 3b a po 0,4 bodu za otázky 1b, 2b, 3a, 4a, 4b.
Za správné určení alkaloidu ψ (otázka 5) 0,6 bodu. Celkem 5 bodů.

Literatura

1. Vondráček V, Riedl O.: Klinická toxikologie, SZN, Praha, 1958
2. Yamada Y, Tabata M: Plant Biotechnology of Tropane Alkaloids, Plant Biotechnology, 14(1); 1-10, 1997

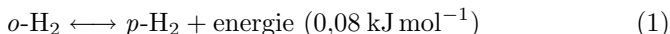
Úloha č. 3: Dobývání vesmíru

12 bodů

Autor: Václav Kubát

1. Bylo to 21. července 1969 v 2.56 UTC (koordinovaný světový čas).
2. Jaderně spinové izomery dvouatomových molekul vznikají u molekul X_2 , jejichž jaderný spin (analogie spinu elektronů, jen se jedná o jádra) je různý od 0. Každé jádro vodíku má svůj spin (\uparrow nebo \downarrow) a pokud dvě jádra vytvoří molekulu H_2 , mohou nastat dva případy:
 - Spojí se jádra se stejným spinem: spiny budou paralelní ($\uparrow\uparrow$), vznikne energeticky bohatší *ortho*-vodík ($o\text{-}H_2$)
 - Spojí se jádra s rozdílným spinem: spiny budou antiparalelní ($\uparrow\downarrow$), vznikne energeticky chudší *para*-vodík ($p\text{-}H_2$)

Tyto izomery se mírně liší svou energií a podle toho budou v závislosti na teplotě vznikat a vzájemně se na sebe měnit. Při 0 K vznikne jen $p\text{-}H_2$, se zvyšující se teplotou bude přibývat o -izomeru až se rovnováha ustálí na poměru 75 % $o\text{-}H_2$: 25 % $p\text{-}H_2$ zachovaném i za normálních podmínek. Jejich přeměna

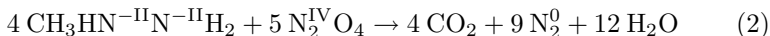


může být katalyzována paramagnetickými látkami, např. oxidem železitým.

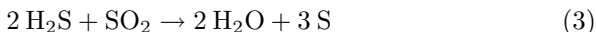
3. Jaderná izomerie vodíku má pro raketové palivo nemalý význam. Pokud totiž do nádrže natankujeme $o\text{-}H_2$ (respektive směs izomerů), bude docházet k výše zmíněné exotermické reakci, $o\text{-}H_2$ se bude měnit na $p\text{-}H_2$ za uvolnění energie, což znamená, že soustava se sama ohřívá. Uvolněná energie sice není nijak extrémně vysoká, ale protože výparné teplo vodíku je také nízké, bude to znamenat odpaření části potřebného paliva, tedy

jeho ztrátu. Proto je nutné kapalný vodík nejprve převést na *p*-izomer (to je údajně technologicky řešeno mj. cíleně trochu rezavým potrubím – jak bylo zmíněno výše, oxid železitý, tedy rez, katalyzuje přeměnu *o*-vodíku na *p*-vodík) a získaný *p*-H₂ chladit, aby nedocházelo k jeho zpětné přeměně. Pro úplnost je třeba podotknout, že tento problém nepostihuje jen inženýry v kosmických agenturách, ale kohokoliv, kdo chce vyrábět/skladovat kapalný vodík.

4.

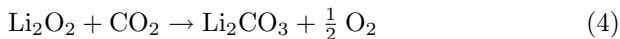


5. Jedná se o synproporcionaci. Příkladem je třeba reakce sulfanu s oxidem siřičitým:



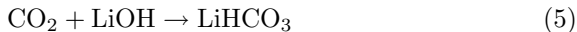
6. Reakce methylhydrazinu s N₂O₄ je bezpečnější a lépe regulovatelná. Kyslík s vodíkem totiž po smíchání reagují velmi pomalu, pro explozivní (v tomto případě žádaný) průběh je třeba iniciace v podobě jiskry. Při startu raketoplánu můžeme již chvíli před startem dole u trysek motorů vidět celé svazky jisker zaručující bezpečné zažehnutí paliva v pravý okamžik. Pokud by k zapálení směsi kvůli nějaké závadě nedošlo, palivo by se hromadilo v tryskách a případný výbuch by mohl mít katastrofální následky, obzvláště ve vesmíru, kde by posádka nemohla očekávat brzkou pomoc ze Země. Oproti tomu, jak bylo zmíněno v úvodu k této sadě otázek, směs MeN₂H₃ s N₂O₄ je samozápalná, tedy žádnou iniciaci nepotřebuje, látky po smíchání zreagují a ke zničující explozi nemůže dojít. Kromě toho tento průběh reakce zaručuje přesnější manévrování než výbuch kyslíku a vodíku. Jak vidíte, NASA (a všechny obdobné vesmírné organizace) si opravdu vše pojistí, jak jen je to možné.

7. Peroxidů alkalických kovů se používá pro regeneraci dýchatelné atmosféry. A plní hned dvojí účel: odstraňují oxid uhličitý vyprodukovaný astronauty a zároveň ve stejné reakci uvolňují kyslík potřebný pro dýchání:



8. Nejvýhodnější je peroxid lithný, protože lithium je nejlehčí alkalický kov a jeho peroxid má tedy nejvyšší procentuelní obsah kyslíku (69,74 %) ze všech peroxidů alkalických kovů (Na₂O₂ už obsahuje „jen“ 41,04 % atd.). Pro uvolnění stejného množství kyslíku je tedy třeba menší hmotnost peroxidu, což se pochopitelně počítá v podmínkách, kdy každý gram zátěže je třeba dopravit na orbitu.

9. CO_2 je možné z atmosféry odstraňovat pohlcováním v alkalickém hydroxidu (opět je nejvýhodnější LiOH , protože je nejlehčí):



Kyslík je možné transportovat v tlakových lahvích, což je ovšem prostorově náročnější než vozit s sebou pevný peroxid. Další možností, využívanou třeba nukleárními ponorkami, je výroba kyslíku elektrolýzou vody. Pochopitelně toto si mohou dovolit právě nukleární ponorky, které mají vlastní reaktor a tedy relativní přebytek elektrické energie a v neposlední řadě spoustu vody všude kolem sebe, pro vesmírné lodi je to krajně nevýhodné.

10. Díky všem, kteří odpověděli, za názory. Dopadlo to poměrně jednoznačně, z 61 došlých řešení 44 vyjadřovalo názor, že ve vesmíru nejsme sami, 6 z vás si myslí, že sami jsme. 10 řešitelů na otázku č. 10 neodpovědělo a 1 je rozpolcen, myslí si, že na 50 % jsme sami a na 50 % ne. Vaše nejčastější odpovědi se týkaly jednak „pouhé“ statistiky, tedy myšlenky typu vesmír je tak velký, že už ze statistického hlediska by nějaká forma života někde existovat měla. Mnoho z vás ovšem polemizuje s „klasickou“ představou zelených mužíčků s anténkami a vyjadřuje názor, že život sice existuje, ale jestli je to forma inteligentní, mající vlastní civilizaci podobnou té naší, je ve hvězdách.

Podobně dopadl i průzkum mezi organizátory KSICHTu, z 13 oslovených si 10 organizátorů myslí, že život ve vesmíru existuje, 3 si myslí opak.

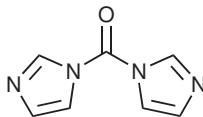
Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 2 body, otázka 3 – 1,5 bodu, otázka 4 – 1,5 bodu, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 1,5 bodu, otázka 7 – 1,25 bodu, otázka 8 – 1 bod, otázka 9 – 1,5 bodu a otázka 10 – 0,25 bodu. Celkem 12 bodů.

Úloha č. 4: Látka X

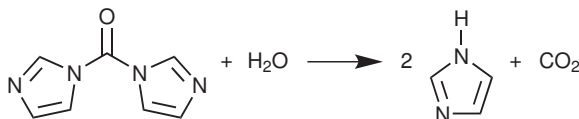
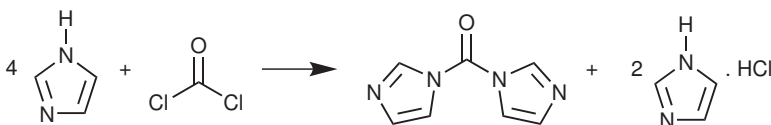
11 bodů

Autor: Zbyněk Rohlík

1. **A:** imidazol, **B:** fosgen, **C:** chlorid imidazolia, **D:** oxid uhličitý, **X:** 1,1'-karbonyldiimidazol (CDI) neboli bis(imidazol-1-yl)keton

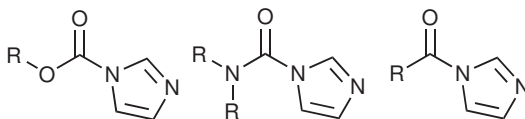


2. Reakce (1) a (2):



3. Klasická aparatura pro jímání plynu nad vodou; přesná navážka CDI rozložena nadbytkem vody, vzniklý plyn jímán nad vodou; výpočet ze stavové rovnice ideálního plynu (p , T , V), oprava na tenzi vodní páry a rozpustnost CO_2 ve vodě (případně předem nasycené)...

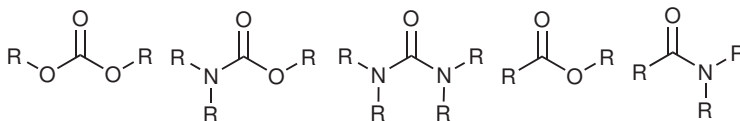
- 4.



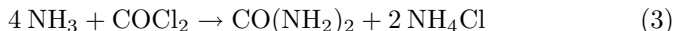
Obrázek 1: Intermediáty \mathbf{Y}_1 – \mathbf{Y}_3

5. Třídy sloučenin \mathbf{Z}_1 – \mathbf{Z}_5 se nazývají: dialkylkarbonáty (estery kyseliny uhličitě); *O*-alkyl-*N,N*-dialkylkarbamáty (estery kyseliny dialkylkarbamové); *N,N,N',N'*-tetraalkylmočoviny; estery/laktony; amidy/laktamy.

Poznámka: Uznávány byly jakékoli smysluplné variace.

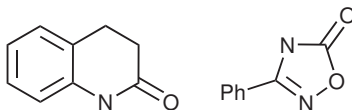
Obrázek 2: Třídy sloučenin **Z₁–Z₅**

6.



7. Vzniká CH_3COOH a imidazol; $^{13}\text{CO}_2$ opustil reakční směs už při přípravě **Y₃**.

8. a) vzniká její laktam: 3,4-dihydro-1H-chinolin-2-on, b) vzniká 3-fenyl-4H-[1.2.4]oxadiazol-5-on neboli 3-fenyl-1-oxa-2,4-diazacyklopent-2-en-5-on



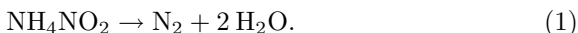
Otázka 1 – 2,5 bodu, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 1,5 bodu, otázka 5 – 2,5 bodu, otázka 6 – 0,5 bod, otázka 7 – 1 bod a otázka 8 – 1 bod. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 5: Legrácky s tekutým dusíkem (I)

15 bodů

Autor: Radek Matuška

- Běžně se dnes dusík získává zkvalněním vzduchu a jeho následnou frakční destilací a zpětným zkvalněním dusíku. Vynálezce je Carl von Linde a spojitost názvu firmy *Linde Technoplyn* s jeho jménem není čistě náhodná.
- Rozklad probíhá podle rovnice



3. Nejjednodušší asi bude použít stavovou rovnici ideálního plynu

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}RT \quad (2)$$

Z ní vyjádříme molární hmotnost směsi plynů v trubici s vyrobeným dusíkem

$$M = \frac{mRT}{pV}. \quad (3)$$

Předpokládáme-li, že oba dva plyny jsou ideální, je molární hmotnost jejich směsi rovna:

$$M = x_{\gamma}M_{\gamma} + x_{N_2}M_{N_2} \quad (4)$$

Porovnáním dvou posledních rovnic dostaneme výraz, ze kterého už molární hmotnost neznámého plynu vyjádříme jako

$$x_{\gamma}M_{\gamma} + x_{N_2}M_{N_2} = \frac{mRT}{pV} \quad \Rightarrow \quad M_{\gamma} = \frac{\frac{mRT}{pV} - x_{N_2}M_{N_2}}{x_{\gamma}}. \quad (5)$$

Pokud tedy do (5) dosadíme číselné hodnoty (pro dusík $x_{N_2} = 0,9882$, $M_{N_2} = 28,0134 \text{ g mol}^{-1}$), dostaneme molární hmotnost neznámého plynu

$$M_{\gamma} = \frac{2,1880 \cdot 8,314 \cdot 297,15}{0,96 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} - 0,9882 \cdot 28,0134} = 39,9 \text{ g mol}^{-1}. \quad (6)$$

Neznámým plynem je tedy argon, který se opravdu v dusíku vyskytuje protože jej nelze ze vzduchu chemicky odstranit.

4. Tekutý dusík se při kontaktu s rukou, která má teplotu asi o 200 K vyšší, velmi rychle odpařuje a tvoří tak mezi nebezpečně ledovým kapalným dusíkem a rukou jakýsi „izolační polštář“, který zajistí, abychom na krátkou dobu nezmrzli.
5. Jakékoliv zkrášlující kovové i nekovové předměty si samozřejmě sundat musíme. Ale ne proto, že by hrozilo zmenšení jejich průměru, jak právě ukážeme.

Délka pevného materiálu v závislosti na teplotě je popsána rovnicí

$$\ell = \ell_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T). \quad (7)$$

„Délka“ prstenu je dána jeho obvodem, tedy $\ell_0 = \pi d_0$. Jeho nový průměr je $d = \ell/\pi$. Nová délka je daná rovnicí uvedenou výše, tedy po dosazení:

$$d = \frac{\pi d_0 \cdot (1 + \alpha \Delta T)}{\pi} = d_0 \cdot (1 + \alpha \Delta T) \quad (8)$$

Dosazením do předchozí rovnice máme $d = 1,8 \cdot (1 + 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot (-226)) = 1,79$ cm. Ucvaknutí prstu prstenem tedy bezprostředně nehrozí. Nebezpečí však spočívá v tom, že v okolí prstenu se díky jeho poměrně malé tepelné kapacitě a velké tepelné vodivosti netvoří onen „ochranný polštář“ plynu a velmi reálně tak hrozí opravdové zmrznutí tkáně pod prstenem, náramkem apod.

6. Ano, samozřejmě by se něco stalo a nebylo by to moc příjemné. I onen plynový „polštář“ se totiž ochlazuje (i když relativně pomalu) a při delším ponechání ruky v kapalném dusíku opět hrozí její zmrznutí a tím i nevratné poškození.
7. Vzhledem k tomu, že hadička je vyrobena z pryže, dochází při teplotě tekutého dusíku v její struktuře ke snížení pohyblivosti jednotlivých polymerních jednotek a tím i k celkovému snížení elasticity. Teplota, pod kterou k tomuto dochází, se nazývá teplotou skelného přechodu a je pro každý polymer jiná. Křehkou a ochlazenou pryž lze tedy pod teplotou skelného přechodu rozbít podobně jako talíř nebo sklenici.
8. Při ohřátí na pokojovou teplotu se elasticita kaučuku navrátí, protože dojde k překročení teploty skelného přechodu a tím i zvýšení pohyblivosti polymerních jednotek.
9. Je to způsobeno tím, že při ochlazení kovů dochází ke snížení Youngova modulu pružnosti, s čímž souvisí i zvýšení rychlosti zvuku a snížení tlumení kmitů v látce. Pokud tedy onen olověný zvonec ochladíme na teplotu tekutého dusíku, bude se v něm zvuk šířit lépe než v olovu při pokojové teplotě a zvonec zazvoní.
10. Chemické složení bílého obalu je H_2O . Je to vzdušná vlhkost, která přimrzla na zchlazené olovo.
11. Zde je opět důvodem poměrně vysoká tepelná vodivost kovů. Kdybychom na podchlazený kovový zvonec sáhli přímo rukou, velmi pravděpodobně bychom k němu přimrzli. Plastová rukojeť s malou tepelnou vodivostí toto riziko částečně eliminuje.

12. Z Charlesova zákona pro ideální plyn platí, že $p/T = \text{konst.}$, a tedy musí platit, že $p_1/T_1 = p_2/T_2$. Z tohoto jednoduše vyjádříme $p_2 = p_1 \cdot (T_2/T_1)$, to nám poskytne výsledky $p_2 = 0,96 \cdot 10^5 \cdot (77/297) = 24,9 \text{ kPa}$.
13. Chyba je v tom, že některé plyny obsažené ve vzduchu při teplotě tekutého dusíku kapalní, některé přechází do pevné fáze. Jedním z těchto plynů je i kyslík, který je v kondenzátu téměř výhradně zastoupen. Krystalky odpovídají zmrzlé vzdušné vlhkosti.
14. Jak již bylo řečeno, jedná se o směs zkondenzovaných plynů, jimž ale dominuje kyslík. Objem plynného kyslíku v láhvi je $V_{\text{O}_2(\text{g})} = x \cdot V_{\text{PET}}$. Jeho látkové množství ze stavové rovnice potom $n_{\text{O}_2(\text{g})} = (pV_{\text{O}_2(\text{g})})/(RT)$. Spojením těchto dvou rovnic dostaneme:

$$n_{\text{O}_2(\text{g})} = \frac{pxV_{\text{PET}}}{RT} \quad (9)$$

Objem vzniklého kyslíku získáme ze vztahů $n = m/M$ a $m = \rho V$. Platí tedy, že objem vypočteme jako $V_{\text{O}_2(\text{l})} = nM_{\text{O}_2}/\rho_{\text{O}_2(\text{l})}$. Dosazením tohoto vztahu do rovnice (9) dostaneme výsledný vztah, který po vyčíslení poskytne výsledek:

$$V_{\text{O}_2(\text{l})} = \frac{pxV_{\text{PET}}M_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{O}_2(\text{l})}RT} = \frac{0,96 \cdot 10^5 \cdot 0,21 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 31,998 \cdot 10^{-3}}{1140 \cdot 8,314 \cdot 297} \quad (10)$$

Výše uvedený výraz poskytuje výsledek $V_{\text{O}_2(\text{l})} = 0,11 \text{ ml}$.

15. Pravděpodobně by došlo k prudké oxidaci hadičky kyslíkem – možný je i výbuch.
16. Vypařování dusíku je reakce, při které se spotřebuje značné množství tepla. Pokud máme dusík umístěn v nějaké relativně dobře tepelně izolované nádobě, pak teplo, které se spotřebuje na odpaření, je vlastně využito k chlazení zbylého dusíku. Proto lze s malým množstvím vystačit relativně dlouho.

Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 0,4 bodu, otázka 3 – 1,9 bodu, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 1,9 bodu, otázka 6 – 0,8 bodu, otázka 7 – 0,9 bodu, otázka 8 – 0,7 bodu, otázka 9 – 0,9 bodu, otázka 10 – 0,7 bodu, otázka 11 – 0,6 bodu, otázka 12 – 0,7 bodu, otázka 13 – 0,7 bodu, otázka 14 – 1,6 bodu, otázka 15 – 0,8 bodu a otázka 16 – 0,9 bodu. Celkem 15 bodů.

Seriál o detektivní chemii – Příběhy žáru a výbuchů

Autor: Karel Berka

Detektiv Chemie se rozhlédl po tom, co zbylo z kuchyně.

„Nejvíč černé zdi jsou kolem sporáku a hlavně trouby, to se dalo čekat,“ pomyslel si detektiv. Pohled mu zabloudil na rozsekané okno, kterým sem dopadalo světlo. Ale k oknu nevedla černá stopa, která by napovídala, že bylo otevřené v době požáru. Ohořelý byl především pás ve výši očí, což by odpovídalo hoření plynu. Že by přece jen samovolně chytl plyn z trouby, který někdo zapomněl zavřít?

Detektiv se opatrně přiblížil ke sporáku a jaké bylo jeho překvapení, když zjistil, že jde o sporák elektrický a v troubě byla plynová bomba.

„To mi řekněte, Omáčko, jak někoho může napadnout dát do elektrické trouby plynovou bombu? Žhář byl buď neuvěřitelně geniální, nebo naopak neuvěřitelně hloupý. . .“ detektiv nevěřičně zavrtěl hlavou a šel se poptat majitele, zda jezdí občas na čundr.

Hóří, hóří. . .

Říká se, že oheň je dobrý sluha, ale zlý pán. A zlý je i pro pozdější vyšetřování. Stačí si uvědomit, že jako palivo funguje takřka jakýkoliv organický materiál, takže na otisky prstů můžete zapomenout. Mnohdy dokonce zničí celou scénu zločinu, často i vinou pomoci hasičů, kteří se snažili oheň uhasit. Podobně nepříjemně se chovají k důkaznímu materiálu i výbušniny.

Oheň i výbušniny pracují na principu oxidace, jen pravda rozdílnými rychlostmi (viz tabulka 1). Čím vyšší je rychlost oxidace, tím méně stačí přistupovat k reakci kyslík ze vzduchu a je k ní zapotřebí další okysličovadlo.

Hoření je exotermní reakce, která navíc vytváří velké množství plynů. Tím, že produkuje teplo, se plyny ohřívají a expandují. V případě ohně vytvoří plyny sloup dýmu, v případě zbraní tyto plyny rozpohybují projektil a v případě výbušnin vytvoří tlakovou vlnu.

Je důležité si uvědomit, že k hoření jsou zapotřebí tři faktory: **palivo**, **okysličovadlo** a **tepl**o (viz obrázek 1). Odstraní-li alespoň jeden z nich, hoření zastavíte. U paliva a okysličovadla navíc závisí na jejich poměru a u tepla záleží na jeho přenosu.

Model hoření dřeva

Nejdřív dochází k pyrolytickému rozkladu dřeva (viz obrázek 2). Tím se z něj uvolní lehčí uhlovodíky, které pak podléhají oxidaci v plameni. Zda bude

Typ hoření	plameny, deflagrace		výbuchy, detonace
Forezní použití	žhářství, boj s ohněm	střelné zbraně, balistika	letištní kontroly, teroristické útoky
Rychlost hoření	subsonická	rychlost zvuku ^a	supersonická
Palivo^b / typické vazby	hořlaviny C-H, H-H, C=C	střeliviny C-N	výbušniny C-O, C=O
Okysličovadlo	vzduch, O ₂	KNO ₃ , nitro- sloučeniny	NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , orga- nické peroxidy
Vytvářený tlak	nízký	střední	vysoký
Typ procesu	termický		mechanický (tlaková vlna)
Příklady	celulóza	střelný prach	TNT, RDX, PETN

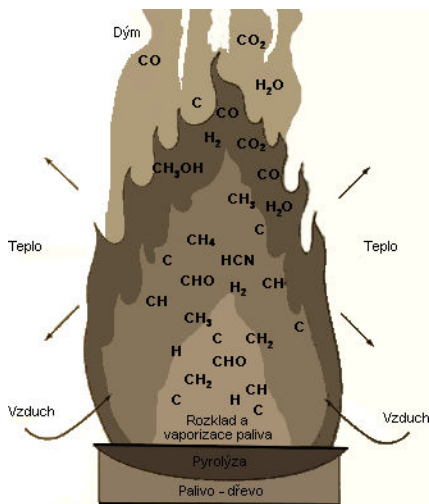
^aNa vzduchu při 0 °C je rychlost šíření zvuku 330 m s⁻¹.

^bPro přehlednost vynechány anorganické látky jako například Mg, Na, U, Pu...

Tabulka 1: Rozdíly mezi ohněm a výbuchy



Obrázek 1: Vliv jednotlivých faktorů hoření: Bez okysličovadla k reakci nedojde, je zapotřebí teplo k provedení reakce a reakce uvolní teplo



Obrázek 2: Hoření dřeva: Nejdříve dochází k pyrolyze dřeva na lehčí uhlovodíky, ty se dále teplem rozkládají a oxidují (mnohdy nedokonale), což uvolňuje teplo

oxidace úplná (na oxid uhličitý) nebo neúplná (na oxid uhelnatý, případně na saze) rozhoduje teplota plamene a složení hořlavé směsi.

Vliv teploty se mimochodem týká i zachování těl v ohni. Těla se v ohni poměrně zachovávají. Kremace probíhá zhruba při 800 °C udržovaných po dobu dvou hodin. Oheň místnosti sice může dosahovat až 1100 °C, ale většinou jen na příliš krátkou dobu, než shoří jeho palivo. U těl se nejdříve vypařuje voda, a tak se zkracují svaly až do typického „boxerského“ postoje. Ale i zuhelnatělá těla jsou uvnitř poměrně zachovalá a dá se z nich stále poznat třeba otrava jedem nebo zranění.

Termodynamika hoření

Aby byla reakce samovolná, musí při ní růst neuspořádanost (entropie) soustavy ($\Delta S > 0$). Tato podmínka je splněna vzhledem k tomu, že při hoření vznikají plyny, které jsou rozhodně méně uspořádaným systémem molekul, než bylo předchozí dřevo. Dalším ukazatelem proveditelnosti reakce je pokles Gibbsovy volné energie G v soustavě ($\Delta G < 0$). Ta je definována pomocí entalpie H (tepla) a entropie S (neuspořádanosti):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Vzhledem k tomu, že se uvolňuje teplo, a to je záporně vzatou entalpií ($Q = -\Delta H$), vidíme, že entalpie klesá ($\Delta H < 0$). Pokud je tedy změna entropie kladná a změna entalpie záporná, znamená to, že záporná bude i změna Gibbsovy volné energie a reakce bude samovolná.

Hoření vyprodukuje jak určitý objem plynů V , tak i teplo Q , a proto se k vyjádření síly hořlaviny a speciálně výbušnin používá součin QV . Nejsilnější výbušniny jsou ty, které vyprodukují nejvíce plynů při co nejvyšší teplotě. Nicméně, neměli bychom zapomínat na vliv složení směsi. Nejlépe reakce poběží, pokud bude zajištěna ideální stechiometrie složek směsi, tedy například k hoření 1 molu methanu budeme používat přesně 2 moly kyslíku. Ne vždy tomu tak ale je. Zavedeme si poměr Φ mezi složením směsi a složením ideálním

$$\Phi = \frac{(P/O)_{\text{sys}}}{(P/O)_i} = \frac{(m_P/m_O)_{\text{sys}}}{(m_P/m_O)_i} = \frac{(n_P/n_O)_{\text{sys}}}{(n_P/n_O)_i}, \quad (2)$$

kde sys označuje aktuální a i ideální směs, P je palivo a O okysličovadlo a m je jejich hmotnost a n je látkové množství.

Hodnota poměru Φ ukazuje, jaké bude spalování směsí⁶:

- **stechiometrická směs** ($\Phi = 1$) – ideální směšovací poměr, nejvyšší dosažitelná teplota;
- **chudá směs** ($\Phi < 1$) – směs je překysličená, teplo se spotřebovává i na ohřev nepoužitého okysličovadla, teplota a tím i účinnost spalování je nižší;
- **bohatá směs** ($\Phi > 1$) – v systému je nedostatek okysličovadla, spalování je nedokonalé, tepla se uvolní méně.

K hoření navíc dojde jen v případě, že se Φ blíží jedné. Jestliže je v systému příliš mnoho okysličovadla, nebo naopak paliva, k hoření nedojde (viz tabulka 2). Proto taky vybuchují pouze prázdné nádrže s benzínem, a ne nádrže zcela naplněné...

Kinetika hoření

Ono se řekne hoření, ale jaký je vlastně jeho mechanismus? Překvapivě složitý. Například u hoření methanu je mechanismus založen na 277 elementárních reakcích, při hoření vzniká 49 meziproduktů. A to jsme vyšli z jednoduché látky, nikoli například z benzínu, který je směsí už na počátku.

⁶ Φ je vlastně převrácenou hodnotou λ -faktoru, o kterém jste mohli slyšet u popisu automobilových katalyzátorů. Jde o přebytek kyslíku ve spalovací směsi. Tzv. λ -sonda hlídá složení výfukových plynů a počítač upravuje míchání paliva pro motor tak, aby se snížily emise.

Látka	Meze [% látky]	Látka	Meze [% látky]
Zemní plyn	4–15	Vodík	4–75
Propan	2–10	Acetylen	2–81
Butan	2–9	Amoniak	16–25

Tabulka 2: Meze hoření látek na vzduchu

Hoření totiž není jednoduché srážení se molekul paliva s molekulami okysličovadla, jak by nás mohlo napadnout ze srážkové teorie. Jde o řetězovou reakci, která je iniciována tvorbou volných radikálů. Ty se posléze propagují srážkami a dalšími rozpady neutrálních molekul. Zanikají až srážkou dvou radikálů. Pokud je rychlost propagace větší než rychlost zániku, tak se reakce šíří.

Přenos tepla

Nejjednodušší model plamene je model adiabatického plamene – ohřívají se pouze produkty reakce. Už tento model nám ukazuje, že při jiném než stochiometrickém poměru je dosažená teplota nižší o ohřev nereagujících částic.

Ale teplo také proudí i jinam – teplý vzduch je lehčí než vzduch studený, takže značná část tepla „odvane“. Oheň také ohřívá dřevo, které se zplyňuje a tyto zplyněné uhlovodíky oheň dále živí. Oheň však ohřívá dřevo hlouběji, než kam se dostane kyslík. Zde dochází k tepelnému rozkladu – pyrolýze – v reduktivním prostředí. Pyrolýzou vznikají jiné látky než hořením, a proto vypadá zasažená část jinak než popel po hoření.

No dobře, ale co odlišuje hoření a výbuch?

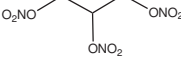
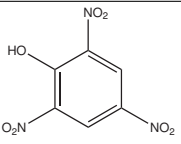
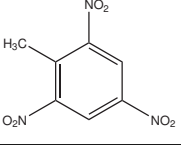
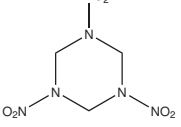
Rychlost reakce. Nic víc, nic míň. V případě hoření se tvoří odpadní plyny poměrně pomalu a mají dostatek času šířit se do okolí, takže se příliš nezvyšuje tlak.

Naopak u výbuchů se vytvářejí plyny natolik rychle, že je není schopno okolí absorbovat a roste tlak. Mezi místy s rozdílnými tlaky pak vznikne tlaková vlna, která je odpovědná za destrukční účinky výbuchu. Pokud rychlost tlakové vlny nepřesáhne rychlost zvuku v daném prostředí, jedná se o deflagraci. V opačném případě se jedná o detonaci.

Vztah pro rychlost zvuku na vzduchu přibližně popisuje rovnice:

$$v = 331,4 + 0,6t \text{ [m s}^{-1}\text{]}, \quad (3)$$

kde t je teplota v $^{\circ}\text{C}$. Pro 25°C je rychlost zvuku podle rovnice (3) 347 m s^{-1} .

Typ	Výbušnina	Struktura	Rychlost [m s ⁻¹]	Silový index PI – viz (4)
Slabá	Azid olovnatý – rozbušky	<chem>Pb(N3)2</chem>	2300	14
Silná	Nitroglycerin – dynamit, střelný prach		7750	171
Silná	Kyselina pikrová – standard pro poro- vnávání explozivní- ho indexu		7900	100
Silná	TNT – oblíbená ko- merční výbušnina		6850	331,2
Silná	RDX – Hexogen – vojenská trhavina		8440	457

Tabulka 3: Porovnání rychlosti hoření a síly několika běžných výbušnin

Jak jsme už říkali, síla výbušnin je definována podle množství tepla a objemu plynů, které vyprodukují. Relativní sílu pak uvádí rovnice

$$PI = \frac{QV_{\text{výbušnina}}}{QV_{\text{kys. pikrová}}} \cdot 100, \quad (4)$$

kde se porovnává součin tepla Q a vyprodukovaného objemu plynů V v porovnání s kyselinou pikrovou. Výbušniny s PI menším než 100 jsou označovány jako **slabé**. Jsou většinou citlivější, a proto se používají v rozbuškách. Výbušniny s větším PI jsou označovány jako **silné** a k jejich výbuchu je nejčastěji zapotřebí rozbuška.

Poslední skupinou výbušnin jsou **střeliviny**. Jde povětšinou o homogenní práškové směsi, které mají pomalejší a kontrolovatelnější hoření, než by měly samotné výbušniny, neboť jedolitou strukturou se výbuch šíří rychleji. Pokud by byla rychlost hoření příliš vysoká, hlaveň by explodovala; pokud by byla příliš nízká, náboj by letěl menší rychlostí a tedy i nepřesněji.

První známou střelivinou byl **černý střelný prach** starých Číňanů. Jde o směs 15 % uhlíku, 10 % síry a 75 % ledku (dusičnanu draselného). Jeho nevýhodou byla tvorba černého dýmu, která nejen že prozrazovala pozici střelce, ale v případě bitvy za chvíli nikdo nikoho neviděl.⁷ Číňané samozřejmě nepoužívali střelný prach jen na ohňostroje, ale také vymýšleli první palné zbraně. Nejstarší design těchto zbraní byl tzv. „ohnivý oštěp“ a šlo vlastně o plamenomet, do kterého se přidaly malé projektily. Pozdější zbraně pak omezily ohnivou část a připomínaly spíše brokovnici.

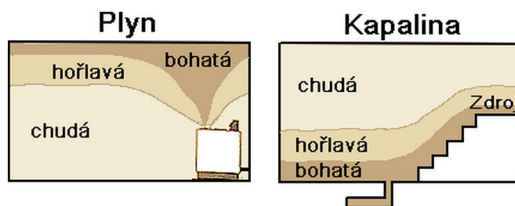
Nevím jak vy, ale rozhodně bych se coby mongolský nájezdník necítil dobře, kdyby na mě mířil „Hromový vrhač ohně s devíti průraznými magicky otrávenými šípy“.

Koncem 19. století se začaly objevovat **bezdýmné střelné prachy**, založené většinou na směsi nitrocelulózy a želatiny. Recept na bezdýmný střelný prach dále vylepšil Alfred Nobel přidáním nitroglycerinu. A dnes jsou střelné prachy ještě doplněny stabilizátory a hygroskopickými látkami na ochranu před vlhkostí a pojivy.

No dobře, už víte, co a jak hoří, i pár divných výpočtů u výbušnin jste se naučili, zastrřílet jste si zastrříleli, ale co se vlastně zjišťuje na místě činu?

Zkoumání ohně

U ohně je prvním ukazatelem jeho stopa. Podle ní se dá určit, kde oheň začal (viz obrázek 3). Ze vzhledu místa zdroje ohně se dá určit, zda byl k jeho zapálení použit nějaký urychlovač hoření, ať už plyn (methan), kapalina (benzín) nebo pevná látka (papír). A také by na místě mělo být zápalné zařízení, třeba sirka, zapalovač nebo zkratovaná zásuvka.



Obrázek 3: Šíření hořlaviny v prostředí a určení zón, kde koncentrace zabrání hoření

⁷To byl hlavní důvod, proč byly uniformy v napoleonské době tak jasně barevné.

Po plynných urychlovačích hoření sice nezůstanou žádné stopy, ale zůstane po nich nádoba, v které byly na místo přepraveny. Po pevných zůstane aspoň popel, ale nejlépe se analyzují kapalně urychlovače.

Jak je patrné z obrázku 3, kapalina těsně u země nehoří, a tak může zůstat po požáru neshořený urychlovač ukrytý v nějaké škvíře. Proto se sbírají vzorky zbytků po požáru tak, aby se uložily v neprodyšných nádobách s dostatkem volného prostoru.

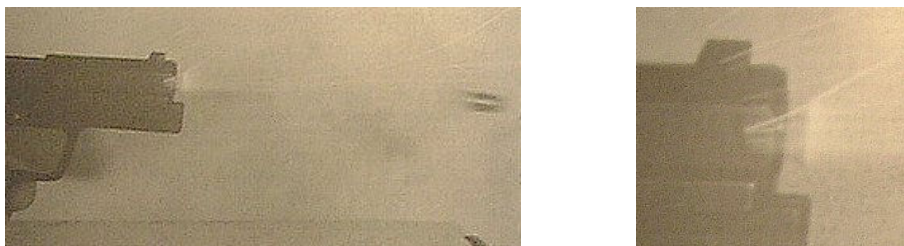
Kapalná látka bude v rovnováze se svými parami, a tak se prostor nad zbytky nasytí párami urychlovače. Nicméně takto ukryté kapaliny se postupem času z místa činu odpaří, proto je třeba je sesbírat co možná nejrychleji.

Vzorek se poté zkoumá pomocí plynové chromatografie, nejlépe s pomocí hmotnostní spektrometrie jako detektoru (GC-MS). Ten jsme už potkali v druhém dílu seriálu, a tak pokročíme dále.

Zkoumání střelby

Když vypálíme ze zbraně (nemyslím z praku nebo vzduchovky), kromě projektilu z hlavně vyletí zbytky nespálených střelivin, pojiv, podobně jako spaliny a zbytky po rozbušce (obrázek 4). Především rozbuška je vhodným objektem pro zkoumání, díky tomu, že obsahuje těžké kovy, které se posléze dají analyzovat.

Jako rozbuška se nejčastěji používá směs styfnátu olovnatého⁸, sulfidu antimonitého a dusičnanu barnatého. Nicméně se dnes začínají používat i bezolovnaté rozbušky.



Obrázek 4: Záblesková fotografie výstřelu z pistole (vlevo) a detail ústí hlavně v okamžiku výstřelu (vpravo); zdroj: Aaron Brudenell, Tucson Crime Laboratory

⁸2,4,6-trinitrobenzen-1,3-diolát olovnatý

Tyto zbytky se od hlavně šíří kuželovitě do vzdálenosti zhruba 0,5 metru. Jejich složení se mění se vzdáleností – těžší částice doletí dál. Složení se tedy dá použít k určení přibližné vzdálenosti střelce od oběti. A to nejčastěji pomocí mikroskopického vzhledu vzniklých částic Pb-Sb-Ba a také pomocí jejich elementární analýzy. Je navíc nutné tyto ukazatele kombinovat, protože částice obsahující Pb-Sb-Ba se vytvářejí třeba při brzdění auta, ale vypadají trošičku jinak.

Mezi zbytky po výstřelu je možné najít i organické látky, ale ty většinou na místě nevydrží dlouho. Jedná se nejčastěji o zbytky střeliv a zhruba odpovídají složení patrony.

Zkoumání výbušnin

S asi nejčastějším zařízením na testování výbušnin se můžete potkat na letištích. Jsou to oblíbené rámy, kterými se prochází při kontrole zavazadel. Jde o *iontovou mobilní spektrometrii* (IMS) a kromě detekce výbušnin se používá i k detekci drog.

Sice jsme ji už probírali v druhém dílu seriálu, ale zde se na chvíli zastavíme u typu jednotlivých iontů, jaké v IMS detekujeme.

IMS je založena na elektroforetické separaci iontově-molekulárních shluků podle poměru hmotnosti a náboje. Může se nastavit tak, aby zachytila buď kladné, nebo záporné ionty, přičemž pro detekci výbušnin se nejčastěji používá detekce anionů typu dusičnanů nebo dusitanů.

Z rámu je odebírán vzduch a ten se ionizuje pomocí zářiče ^{63}Ni . Ve vzduchu vzniknou nejčastěji ionty $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, kde n je počet shluknutých molekul vody. Ty posléze narážejí na jiné molekuly a vznikají pak další fragmenty. Určitý problém představují organické výbušniny, které neobsahují ionty, ale jsou neutrální jako třeba nitroglycerin nebo RDX. Ty se aktivují pomocí iontu Cl^- , který se vytváří dopováním vstupního vzduchu o dichlormethan. Vznikají pak shluky $\text{M} \cdot \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, jako třeba $\text{RDX} \cdot \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ a ty už se detekovat dají.

Horší je, že IMS není schopna rozpoznat výbušniny ukryté v tekutinách, neboť netěkají, a tak se dnes do letadla s pitím nedostanete.

Donedávna byla také určitou nevýhodou IMS velikost, ale jako ve většině oborů se snaží výrobci zmenšit zařízení tak, aby byly IMS přenosné, dokonce se uvažuje o velikosti čipu.

Slovo závěrem

Zakončím tento díl zamyšlením nad jedním mýtem držícím se ve forenzních vědách. Lidské tělo se prý může jakýmsi záhadným způsobem samo vznítit a

rychle shořet na popel. A to aniž by se plameny nějak zásadně dotkly okolí.

První popsaný případ spontánního uhoření se udál v roce 1662. Jonas Dupot roku 1763 publikoval práci *De Incendiis Corporis Humani Spontaneit*, ve které vložil první dvě protikladné teorie o tomto fenoménu:

Podle první teorie předpokládal, že se v těle pohybují zvláštní látky tzv. „humory“. Jejich zrychlený pohyb podle něj měl analogii v procesech, které v neživotné přírodě vedou k teplu a ohni.

Podle druhé teorie způsobovalo teplo tření mezi nejmenšími částicemi krevi a jiných tělních tekutinách v průběhu jejich cirkulace tělem.

Samovznícení se posléze stalo oblíbenou literární metodou, kterou ve svých dílech využili k odstranění postavy i takoví autoři jako třeba Charles Dickens, Honoré de Balzac či Mark Twain. Popisovalo se jako nadpřirozený jev.

K jeho osvětlení potřebujeme odpověď na tři otázky – (1) Byl či nebyl přítomen zdroj tepla? (2) Proč se nic nestávalo okolí? a konečně (3) Jak může člověk jen tak shořet?

Při hledání odpovědi na první otázku se ukázalo, že ve většině případů samovznícení byl ve skutečnosti přítomen i zdroj tepla – nejčastěji cigareta nebo dýmka.

Experimenty se spalováním hovězí a lidské tkáně pak odpověděly na druhou otázku. Prokázaly, že hořením tkáně vzniká tak málo tepla, že oheň se nemůže šířit vně těla. Nemá k tomu dost energie.

Nejdůležitější a nejtěžší otázka ale je otázka, jak může člověk shořet? Jistě si vzpomenete, co jsem psal o kremaci a poměrně zachovalých byt' zuhelnatělých tělech po požáru. A nejlépe zatím odpovídá teorie „hořícího knotu“, kdy jako knot „svíčky“ funguje oblečení (nejlépe posypané popelem z cigarety) a takovou lidskou svíčku pak živí tělesný tuk tak dlouho, dokud není spálena většina těla a nezůstane jen popel a hromádka kostí.

Lidské tělo se tedy skutečně může vznítit, shořet a netknout při tom své okolí, ale neučiní tak samo.

Skončím seriál o detektivní chemii jasným poselstvím: **Kouření škodí zdraví.**

Literatura

Hlavní prameny

1. Bell, Suzanne. *Forensic Chemistry*. 1st edition.: Pearson Education, 2006. 614 s. ISBN 0-13-147835-4.
2. LYLE, Douglas. *Forensics for Dummies*. 1st edition.: Wiley Publishing, 2004. 356 s. ISBN 0-7645-5580-4.

3. <http://en.wikipedia.org> – první místo, kam se je většinou vhodné podívat.

Model hoření

4. COTE, Artur E., *NFPA Fire Protection Handbook*, 19th ed.: National Fire Protection Association 2003.
5. <http://www.nfpa.org>
6. TURNS, S. R., *Introduction to Combustion: Concept and Applications*, 2ed.: McGraw-Hill, 2000.

Lidské svíčky

7. Christensen, A. M. *Experiments in the Combustibility of the Human Body*. Journal of Forensic Sciences 2002 (47): 466-470.
8. Selvaggi G, Hoste S, Tondu T, Landuyt KV, Hamdi M, Blondeel P & Monstrey S. *Spontaneous combustion*. J Burns & Surg Wound Care⁹ 2003 (1): 14.

⁹<http://www.journalofburns.com>

Zajíček chemik

