

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 1. série

9. ročník (2018/2019)

Korespondenční seminář ViBuCh probíhá pod záštitou [Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity](#) a [Národního centra pro výzkum biomolekul](#).

Recenze úloh:

Lenka Karpíšková (C1), Jana Lapešová (S2), Kamil Maršálek (B1 a S2), Marek Martínek (A1), Lisa Melymuk (A1) a Peter Šebej (A1)

© 2018 Céline Degrendele, Pavla Fialová, Erik Kalla, Lenka Karpíšková, Simona Krupčíková, Jana Lapešová a Milan Říha

© 2018 Masarykova univerzita

Úvodník

Milí vibušníci!

Listí se už zbarvuje rozličnými barvami, začíná být pošmurno a sychravo. A to je znamení, že začíná podzim a s ním i nový ročník ViBuChu, v pořadí již devátý, který bude plný zábavných úvodních a zajímavých tematických úloh.

V této brožurce si na zahřátí zahrajete domino, které však není jen tak obyčejné. Dále zjistíte, co se vlastně stalo s pejskem Žerykem při jeho rozloučení.

S Petrou vyrazíte na Vysočinu, kde budete bádát nad tím, jak se chovají různé pesticidy ve vzduchu, a kde se vůbec berou. Také poznáte Fandu, se kterým se vydáte za bambusurily a dozvíte se něco o jejich přípravě a vlastnostech. Poslední tematická úloha se zabývá výrobním procesem světově asi nejznámější sloučeniny, kyseliny sírové.

I v letošním ročníku se můžete těšit na veškeré akce spojené s ViBuChem. Doufáme, že se se spoustou z vás potkáme již na podzimním setkání, které se bude konat již před koncem první série. Dále na vás bude čekat jarní setkání a na nejlepší řešitele také letní soustředění, na kterém si budou moci vyzkoušet získané vědomosti v laboratoři.

Úspěšní řešitelé, tedy ti, co získají padesát procent z celkového počtu bodů, a rovněž budou mít dobrý prospěch, můžou požádat o prominutí přijímacích zkoušek do bakalářského studijního programu Chemie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity.

Nezapomeňte sledovat novinky na našem facebooku (<https://www.facebook.com/vibuch>) a instagramu (https://www.instagram.com/vibuch_chemie/). Všechny důležité informace budou vždy zveřejněny i na našem webu (<http://vibuch.math.muni.cz/>).

Nakonec bych vám ještě ráda popřála hodně zdaru, síly, trpělivosti a také zábavy při řešení úloh ☺.

Za celý tým ViBuChu

Pavla Fialová

S1 – Chemické domino (první úvodní úloha)

Autorka: Lenka Karpíšková (e-mail: lenula.kar@gmail.com)

5 bodů

Domino představuje celou rodinu her, které mají společný herní materiál – sadu dominových kamenů. Dominové kameny (kostky) mají na sobě kombinaci dvou čísel nebo jiných symbolů a jsou vzdálenými příbuznými karet (vznikly z čínských dominových karet). zdroj: Wikipedie

Tohle domino je lepší než klasické, je totiž chemické. Místo čísel nebo symbolů obsahuje různé informace a nápovědy k chemickým sloučeninám. Patří k sobě vždy dva kameny, na kterých se informace týká stejné chemické sloučeniny.

Solvay	krychlová	čpavek	cola
trojsytná kyselina	bauxit	stalagmit	0,789 g/cm ³
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2x 1, 1x 16, 4x 8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Fritz a Carl
sopka na stole	E 927b	nitrace celulosy	620 nm
98,08 g/mol	aragonit	Mňau Au	napalm
Mohs 9	trhavina	<i>Theobroma cacao</i>	kalcinovaná

Úkol 1: Poskládejte domino – přiřaďte k sobě správně dvojice pojmů a k nim napište název sloučeniny, která tyto dva pojmy spojuje. (Píšte názvy systematické, případně v chemii nejvíce používané.)

Úkol 2: Když poskládáte domino, tak zjistíte, že všechny kameny nejdou propojit dohromady. Vymyslete, jak by mohl vypadat kámen, kterým by se všechny ostatní daly propojit do jednoho kruhu.

S2 – Kremační úloha (druhá úvodní úloha)

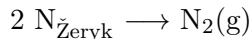
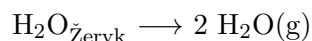
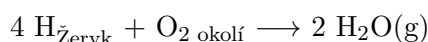
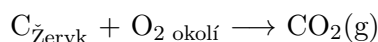
Autoři: Erik Kalla (e-mail: erik.kalla@atlas.cz)
Milan Říha (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)

8 bodů

Uběhlo několik týdnů, co byl Žeryk pochován a pozůstali se s ním řádně rozloučili. Některým chemikům však i po velkolepém pohřbu stále vrtalo hlavou, zdali byl Žeryk zcela zpopelněn a kolik plynu se z jeho těla uvolnilo. Skupinka fyzikálních chemiků tedy začala počítat.

Fyzikální chemici na to šli jednoduše a uvažovali ideálního Žeryka s hmotností $m = 80$ kg. Bylo zjištěno, že Žeryk byl složen z 60 % H_2O a 40 % suché hmotnosti. Z těchto 40 % tvoří: 50 % C; 20 % O; 10 % H; 8,5 % N; 11,5 % ostatní.

Rovněž předpokládali, že: uhlík ze Žeryka se nejprve slučuje s kyslíkem ze Žeryka za vzniku oxidu uhličitého. Dále reaguje uhlík ze Žeryka s okolním kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého; vodík ze Žeryka poskytuje reakci s okolním kyslíkem vodu. Při hoření se veškerá voda přeměňuje na páru a veškerý dusík přechází na N_2 .



Úkol 1: Vypočtěte, kolik molů plynných látek (dohromady) hořením Žeryka vznikne (prozatím neuvažujte, že některé plynné látky jsou z okolí spotřebovávány).

Úkol 2: Z celkového látkového množství uvolněných plynných látek vypočtěte objem těchto plynů (dohromady). Pro zjednodušení uvažujte směs plynů za ideální plyn a teplotu plynů $t = 20$ °C; tlak $p = 101\,325$ Pa.

Fyzikální chemici dlouhé noci zkoumali videozáznam z pohřbu a zjistili, že přeměna těchto látek je rovnoměrně zrychlena se zrychlením $0,067 \text{ m}^3(\text{uvolněného plynu})/\text{s}^2$. Zajímalo je totiž, proč při pohřbu najednou z ničeho nic přestala odtahovat kremační pec (digestoř). Když se na kremační pec z boku podívali, uviděli, že odtahuje konstantní rychlostí $360 \text{ dm}^3/\text{s}$. Ve chvíli, kdy je rychlost, s jakou plyny vznikají, vyšší, než je rychlost odtahu, přestane kremační pec táhnout a spustí se požární poplach.

Úkol 3: Vypočtěte, v jakém čase od začátku hoření bylo dosaženo maximální rychlosti odtahu (v sekundách), tedy čas, kdy přestala kremační pec odtahovat.

Úkol 4: Ze známého objemu plynů a zrychlení, s jakým plyny vznikají, vypočtěte, jak dlouho Žeryk hořel.

Úkol 5: Vypočítejte, jak se v místnosti změnil tlak po dohoření Žeryka. Předpokládejte, že objem Chrámu páně UKB (objem plynu) je 2000 m^3 a v místnosti byl tlak $p = 101\,325 \text{ Pa}$ a teplota $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Rovněž předpokládejte, že místnost byla hermeticky uzavřena, plyn se choval ideálně a v místnosti byl před hořením pouze vzduch ($M_{\text{vzduch}} = 28,96 \text{ g/mol}$). Hořením Žeryka se místnost navíc o $1 \text{ }^\circ\text{C}$ ohřála.¹

¹Nezapomínejte zohlednit, že některé plynné látky sice vznikly, ale některé plynné látky byly při hoření Žeryka spotřebovány. Rovněž nezapomeňte, že určité množství plynu se digestoří stihlo odtáhnout.

A1 – Environmentální chemie

Autorka: Céline Degrendele (e-mail: degrendele@recetox.muni.cz)

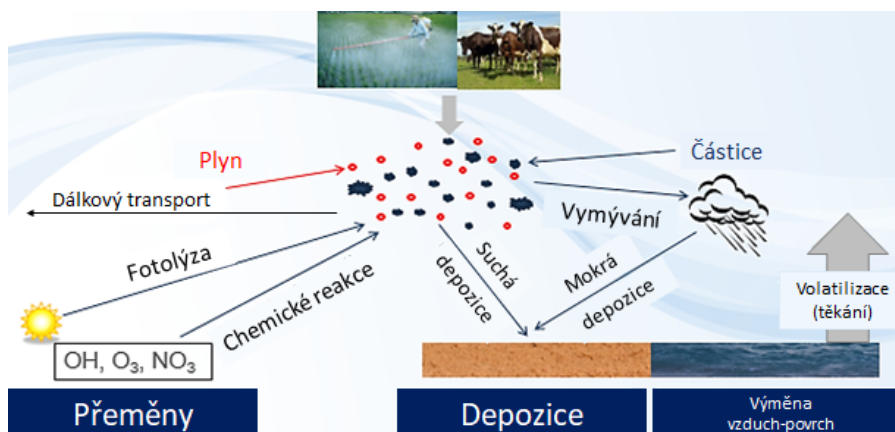
11 bodů

Smutně koukala z okna laboratoře a přemýšlela o prázdninách. Tolik by chtěla vyrazit na nějakou dlouhou cestu, jenže kam? Moře jsou dnes už plná plastů a splašků, ryby v nich zase plné těžkých kovů. Navíc letadlo vyprodukuje tuny a tuny oxidu uhličitého a další lahůdkové plyny jako oxidy dusíku nebo methan. Ve velkých městech přebujelá doprava plní ovzduší poléťavým prachem, oxidy síry, dusíku, oxidem uhelnatým a podobně a jejich účinky na člověka též nejsou zrovna pozitivní. V menších městech zase mají továrny a těžké provozy – chemické a hutní, doly a elektrárny. . . Jaká místa tedy zůstávala na výběr? Pohlédla do mapy a uviděla Vysočinu. Lesy, louky, pole, rybníky a mezi nimi vesnice a městečka. V takhle malebné krajině bude super. Čistý vzduch i voda, lesy plné jahod a borůvek. . .



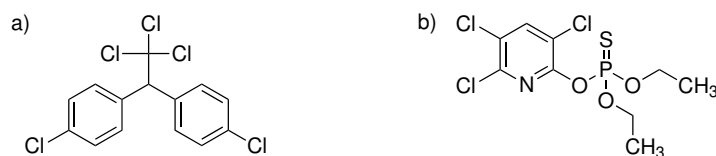
Obr. 1: Pohled na vzorkovače vzduchu na Košetické observatoři.

Jednou při projížděce na kole si Petra všimla podivného stožáru. Když přijela blíž, uviděla i oplocený kus louky plný zajímavých přístrojů (Obrázek 1). Co tady asi můžou měřit? Všimla si jí paní, co stála u jednoho z přístrojů, a řekla jí, že se tu měří znečištění ovzduší. Petra se dozvěděla, že se jedná o observatoř v Košetících a měří tu mnoho znečišťujících látek, včetně pesticidů. Hned si vzpomněla na případ glyfosátů, o kterém četla v novinách, ale ten se prý v Košetících neměří. Co platí pro jeden pesticid, na jiné nemusí být vhodné. Každý pesticid je totiž jiná chemická látka, v životním prostředí se chová jinak a může podléhat mnoha různým fyzikálně-chemickým procesům (Obrázek 2).



Obr. 2: Přehled možných procesů, kterým podléhají pesticidy ve vzduchu.

Na observatoři ovšem měřili jak dnes již nepoužívané (nebo přímo zakázané) pesticidy (např. DDT), tak i běžně používané pesticidy (např. chlorpyrifos) (Obrázek 3).



Obr. 3: Strukturní vzorec a) DDT a b) chlorpyrifosu.

Petra se rozhodla dále zkoumat právě tyto dva pesticidy jako modely a pochopit jejich chování v životním prostředí. Zjistila, že pesticid DDT byl původně určen pro hubení hmyzu (za objev jeho insekticidních vlastností byla v roce 1948 udělena Nobelova cena za fyziologii a medicínu). Od konce 70. let 20. století nicméně bylo DDT zakázané používat v zemědělství. Důvody tohoto zákazu byly zejména jeho perzistence (neboli stabilita) v životním prostředí, toxicita a schopnost atmosférického transportu na velmi dlouhé vzdálenosti. Výrobu a používání DDT dnes celosvětově reguluje Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (tj. látkách dlouhodobě setrvávajících v prostředí) z roku 2001. Tato úmluva má za cíl chránit lidi a životní prostředí před toxickými chemickými látkami. Dnes je tudíž používání DDT celosvětově zakázáno s výjimkou kontroly přenašečů malárie (tropických komárů z rodu *Anopheles*).

Pesticid chlorpyrifos patří k „nové generaci“ pesticidů. Předpokládá se, že je výrazně méně škodlivý a perzistentní v životním prostředí ve srovnání s DDT. Momentálně je to vůbec nejpoužívanější insekticid na světě. V České republice byl v roce 2017 rovněž nejpoužívanějším insekticidem a devátým nejpoužívanějším pesticidem. Bylo ho u nás použito asi 130 000 kg, zejména při pěstování olejnin.

Petra nechápala, proč na observatoři pořád měří DDT, když bylo zakázáno před více než padesáti lety (v ČSSR konkrétně v roce 1974). Paní z observatoře ji vysvětlila, že pesticidy se do vzduchu můžou dostávat třemi mechanismy:

1. při aplikaci pesticidů dochází k přímým únikům do atmosféry (tzv. spray drift), což může být až 30 % použité dávky;
2. erozí částic půdy se sorbovaným pesticidem a následným roznosem větrem (což může nastat v řádu dnů až týdnů po aplikaci pesticidu);
3. pesticidy v půdě, rostlinách i vodě se vypařují, typicky při vyšších teplotách.

U DDT (které již není dovoleno používat jako pesticid v ČR) uvažujeme pouze druhý a třetí proces, zatímco např. u chlorpyrifosu jsou možné všechny tři cesty přenosu. Jakmile se pesticid (stejně jako jakákoliv jiná nízkomolekulární chemická látka) dostane do vzduchu, dojde k jeho rovnovážnému rozdělení mezi plynnou a pevnou fází (prachové částice) v závislosti na jeho fyzikálně-chemických vlastnostech (např. tlak nasycených par), koncentraci částic ve vzduchu a aktuálních parametrech počasí (teplota, vlhkost).

Paní z observatoře Petře poskytla data naměřených atmosférických koncentrací DDT a chlorpyrifosu v jednotlivých ročních obdobích, která byla naměřena na Vysočině v roce 2012 (v areálu observatoře v Košetických) (Tabulka 1).

Tab. 1: Koncentrace chlorpyrifosu a DDT v atmosféře v různých ročních obdobích v plynné a pevné částicové fázi.

Fáze	$c(\text{chlorpyrifos})/$ (pg m^{-3})		$c(\text{DDT})/(\text{pg m}^{-3})$	
	Plynná	Pevná částicová	Plynná	Pevná částicová
zima	0,39	0,00	0,47	0,28
jaro	10,16	2,26	1,67	0,12
léto	4,70	0,20	4,88	0,04
podzim	20,62	0,29	2,94	0,25

Petra byla rozhodnutá pochopit, co přesně se děje s pesticidy ve vzduchu a jak je vůbec možné, že DDT, které je skutečně nebezpečné pro lidi i zvířata, je pořád ve vzduchu kolem nás i desítky let po jeho zákazu. Nejdřív se tedy podívala na poskytnutá data.

Úkol 1: Pro každé roční období vypočítejte celkovou koncentraci (tj. součet koncentrací v plynné a částicové fázi) a podíl v pevné částicové frakci (tj. poměr koncentrace v pevné částicové fázi a celkové koncentrace) ve vzduchu zvlášť pro každý pesticid.

Petru zajímalo, zda je rozdělovací rovnováha mezi plynnou a částicovou fází pro různé pesticidy stejná po celém světě, a proto hledala další informace na internetu. Zjistila, že frakce pesticidu na částicích je závislá na koncentraci částic v atmosféře, teplotě vzduchu a fyzikálně-chemických vlastnostech pesticidu. Našla a přečetla si několik vědeckých článků, které se zmiňovaly o K_{OA} -modelu, který využívá rozdělovací koeficient mezi n -oktanolem a vzduchem (K_{OA}). Tento K_{OA} -model je založen na následujících zjednodušeních:

- n -oktanol představuje organickou fázi aerosolu
- přechod látky z plynné fáze na částice probíhá výhradně sorpcí na organickou fázi aerosolu, zatímco sorpce na anorganické fázi je zanedbatelná
- rozdělovací koeficient K_{OA} je definovaný jako poměr koncentrace látky v n -oktanolu a ve vzduchu v rovnováze, který koreluje s rozdělovacím koeficientem mezi plynnou a částicovou fází K_P . Čím vyšší je K_{OA} látky, tím má látka vyšší potenciál být přítomna v částicové fázi, a tudíž je vyšší i její K_P .
- K_{OA} je nepřímo úměrný teplotě vzduchu, čím nižší je teplota, tím vyšší je K_{OA} :

$$\log K_{OA}(T) = A + B/T \quad (1)$$

kde A je bezrozměrná konstanta, B je konstanta s jednotkou termodynamické teploty (Tabulka 2) a T je termodynamická teplota (v kelvinech).

- K_P (udávaný v $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) lze vypočítat za použití rovnice:

$$\log K_P = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11,91 \quad (2)$$

kde f_{OM} je podíl organické hmoty v aerosolu.

Pak lze spočítat předpokládaný podíl v pevné částicové frakci (Θ) jako:

$$\Theta = \frac{K_P TSP}{1 + K_P TSP} \quad (3)$$

kde TSP je koncentrace pevných částic ve vzduchu ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Tab. 2: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti DDT a chlorpyrifosu.

	chlorpyrifos	DDT
$\log(K_{OA})(25\text{ }^\circ\text{C})$	8,41	9,82
A	-4,18	-5,63
B/K	3751	4603
$k_{OH}/(\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$9,17 \times 10^{-11}$	$3,44 \times 10^{-12}$

Petru velmi zajímalo nakolik přesný tento model je a rozhodla se jeho přesnost otestovat na datech z Košetické observatoře.

Úkol 2:

- Srovnejte DDT a chlorpyrifos: který z nich bude pravděpodobněji přítomen v pevné částicové fázi?
- Za použití rovnice (1) a dat z Tabulky 2 vypočítejte $\log(K_{OA})$ pro DDT a chlorpyrifos pro každé roční období zvlášť (pro jednoduchost uvažujte $T = 278,15\text{ K}$, $285,15\text{ K}$, $296,15\text{ K}$ a $287,15\text{ K}$ jako průměrné teploty v zimě, na jaře, v létě a na podzim).
- Podle rovnic (2) a (3) byla z dat z Tabulky 2 vypočtena předpokládaná frakce na částicích (Θ) zvlášť pro každé roční období a každý pesticid za předpokladu, že TSP koncentrace je $2\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ a f_{OM} je 0,2. Hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 3. Pokuste se vysvětlit rozdíl mezi těmito hodnotami předpovězenými pomocí modelu a naměřenými hodnotami frakce na částicích (viz Úkol 1).

Tab. 3: Podíl v pevné částicové frakci (Θ) chlorpyrifosu a DDT v jednotlivých ročních obdobích předpovězený pomocí K_{OA} -modelu.

	Θ	
	chlorpyrifos	DDT
zima	0,01	0,31
jaro	0,01	0,15
léto	0,00	0,04
podzim	0,00	0,12

Petra nebyla úplně přesvědčena o přesnosti tohoto modelu. Začalo ji zajímat, proč je tak důležité vědět, jestli je konkrétní pesticid v plynné nebo v pevné částicové fázi. Zjistila, že to ovlivňuje míru odstraňování pesticidu ze vzduchu, a tudíž i jeho dobu setrvání v atmosféře (atmospheric residence time). V závislosti na této rovnováze může pesticid zůstat ve vzduchu kratší, nebo delší dobu a může být transportován pomocí větru daleko od zdrojů znečištění – tj. podléhá dálkovému atmosférickému transportu (long range atmospheric transport). Jako

příklad tohoto jevu může sloužit článek, který našla Petra. V tomto článku vědci našli DDT v půdách Arktidy, tedy v oblasti, kde DDT nikdy nebylo používáno.

Pesticidy v plynné fázi a v pevné částicové fázi jsou ze vzduchu odstraňovány v různé míře, např. pesticidy v plynné fázi reagují s reaktivními molekulami jako jsou radikály. Typické jsou reakce s hydroxylovým radikálem $\cdot\text{OH}$, které jsou daleko častější než reakce s jinými kyslíkovými molekulami (např. ozonem) a pro jednoduchost je můžeme zanedbat.

Úkol 3: Vypočítejte poločas přeměny DDT a chlorpyrifosu v plynné fázi za použití degračních reakčních rychlostí pro reakce s $\cdot\text{OH}$ radikály (Tabulka 2). Předpokládejte reakci pseudoprvního řádu a koncentraci $c(\cdot\text{OH}) = 1,5 \times 10^6$ molekul cm^{-3} . Vzhledem k tomu, že $\cdot\text{OH}$ radikály ve vzduchu vznikají fotochemicky po absorpci UV záření (tedy ve dne), můžeme v noci tuto reakci považovat za zanedbatelnou a koncentraci $\cdot\text{OH}$ za nulovou. Pro zjednodušení výpočtu předpokládejte, že den trvá 12 hodin a noc taky 12 hodin.²

Teď už Petra lépe rozuměla tomu, co znamená persistence u DDT. Přirozeně to znamenalo i to, že ve srovnání s chlorpyrifosem DDT zmizí z atmosféry až za delší dobu po aplikaci. Pesticidy mohou navíc podléhat fotolýze, tedy transformaci vyvolané absorpcí elektromagnetického záření (typicky v UV-Vis oblasti).

A jak je to s pevnou částicovou fází? V zimě se DDT vyskytuje výrazně více na částicích než v létě.

Částice mohou být z atmosféry odstraňovány také mokrou (déšť a sníh) nebo suchou depozicí.

Suchá depozice probíhá jak u plynů, tak u pevných částic, a zahrnuje jejich transport ze vzduchu na zemský povrch, avšak nelze ji přímo vidět nebo cítit. U částic je hlavním mechanismem gravitační síla, která na částice působí a stahuje na povrch. Suchou depozicí (tok částic suché depozice, F_{dep}) pevných částic lze vypočítat pomocí rovnice (4):

$$F_{dep} = v_{dep}c_p \quad (4)$$

kde v_{dep} je rychlost suché depozice částic ($0,1 \text{ cm s}^{-1}$) a c_p je koncentrace pesticidu v pevné částicové fázi.

Čím jsou pevné částice ve vzduchu těžší, tím dříve dosáhnou půdy nebo řeky (příp. jiné vodní ekosystémy). Z toho vyplývá, že i půda na biofarmách, kde se pesticidy nepoužívají již desítky let, může obsahovat zbytky pesticidů. Petra si vzpomněla na farmáře Jana z místní biofarmy a rozhodla se odhadnout, kolik DDT a chlorpyrifosu dopadne na jeho farmu.

Úkol 4: Vypočítejte suchou depozici pevných částic (v $\text{pg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) pro DDT a chlorpyrifos v každém ročním období. Kolik DDT a chlorpyrifosu bylo deponováno suchou depozicí částic v roce 2012 na povrch Janova pole (1,8 ha) na farmě dodržující podmínky biologického zemědělství na okraji Košetice ($v_{dep} = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$) pouze pár metrů od plotu observatoře? Pro zjednodušení předpokládejte, že každé roční období má 90 dnů.

Petru překvapilo, že procesy suché depozice vycytávají ze vzduchu pouze miligramy DDT a chlorpyrifosu. Další den přšelo a vše bylo krásně zelené. Při pozorování deště se zamyslela nad tím, kolik DDT a chlorpyrifosu ze vzduchu takový déšť zachytí. Molekuly (plynná fáze) a částice, které jsou suspendovány ve vzduchu, mohou být zachyceny kapkami vody nebo sněhovými vločkami.

Vrátila se do observatoře a zeptala se paní, zda měří i koncentrace pesticidů v dešťové vodě a ve sněhu. Zjistila, že měří, a rovnou si odnášela i výsledky měření za rok 2012.

²Chemickou kinetiku si můžete nastudovat v archivu ViBuChu na:
<http://vibuch.math.muni.cz/upload/zadani/2014/B2-studmat.pdf>

Tab. 4: Naměřené koncentrace chlorpyrifosu a DDT v dešťové vodě.

	$c(\text{chlorpyrifos})/(\text{pg dm}^{-3})$			$c(\text{DDT})/(\text{pg dm}^{-3})$		
	rozpuštěno	v částicích	součet	rozpuštěno	v částicích	součet
zima	1,1	0	1,1	11	44	55
jaro	24	52	76	2,1	32	34,1
léto	13	35	48	8,3	13	21,3
podzim	38	24	62	4,2	9,3	13,5

Nasbíraná dešťová voda byla před analýzou zfiltrována, aby došlo k oddělení rozpuštěných pesticidů (pocházejících z plynné fáze) od nerozpuštěných (pocházejících z částicové fáze). Filtrace proběhla vždy hned po dešti, aby se zabránilo dalšímu rozdělování pesticidů mezi rozpuštěnou a sorbovanou fází.

Podíl pesticidu vymytého ze vzduchu (washout ratio), což je indikátor efektivity zachytu pesticidu ze specifické fáze vzduchu (plynné nebo částicové), lze vypočítat pomocí rovnic (5). Čím vyšší je washout ratio, tím spíše je pesticid zachytáván deštěm nebo sněhem.

$$\begin{aligned}
 W_t &= 10^3 \cdot \frac{c_r}{c_a} \\
 W_{t,p} &= 10^3 \cdot \frac{c_{r,p}}{c_p} \\
 W_{t,g} &= 10^3 \cdot \frac{c_{r,g}}{c_g}
 \end{aligned} \tag{5}$$

kde c_r , $c_{r,p}$ a $c_{r,g}$ jsou celkové koncentrace v dešťové vodě, koncentrace v pevné částicové fázi v dešťové vodě a koncentrace rozpuštěné látky v dešťové vodě (v pg dm^{-3} dešťové vody) a c_p a c_g jsou celkové koncentrace v pevné částicové a v plynné fázi ve vzduchu (v pg m^{-3}).

$$F_{wet} = c_r P \tag{6}$$

kde c_r je celková koncentrace pesticidu v dešťové vodě (v rozpuštěné i pevné částicové fázi) a P je množství srážek ($\text{dm}^3 \text{m}^{-2}$).

Úkol 5:

- S využitím naměřených koncentrací sledovaných pesticidů v dešťové vodě v Košetických (Tabulka 4) a rovnice (5) vypočítejte, jaká je efektivita vymývání pesticidů (washout ratio) v každém ročním období z plynné a pevné částicové fáze. Která fáze atmosféry je snáze zachycena deštěm – plynná nebo pevná částicová?
- Vypočítejte mokrou depozici DDT a chlorpyrifosu pomocí rovnice (6) zvlášť pro každé roční období, pokud množství srážek v Košetících bylo 150, 100, 280 a 80 $\text{dm}^3 \text{m}^{-2}$ v zimě, na jaře, v létě a na podzim průměrného roku.
- Pro DDT a chlorpyrifos vypočítejte mokrou depozici na Janově 1,8ha poli v roce 2012 a určete, zda je významnějším zdrojem suchá nebo mokrá depozice (viz úkol 4).

B1 – Bambusurily – Fanda a bambusuril

Autorka: Jana Lapešová (e-mail: 474482@mail.muni.cz)

10 bodů

Sotva Fandovo letadlo přistálo na letišti ve Vídni, hned ho přesunuli do nákladáku. Přistání nebylo úplně hladké, Fanda ale neměl v úmyslu na sebe upozorňovat. Kdyby zjistili, že je vzhůru, dostal by další uspávací šipku přímo do zadku, a to nechtěl. Sotva se auto rozjelo, přemohla Fandu únava a on znovu usnul. . .

Já jsem si mezitím užívala výlet v zoo v Schönbrunnu, měla jsem plnou hlavu čerstvých vzpomínek na letní soustředění ViBuChu. Pohled na pandu přežvykující bambus mě ale vybízel k tomu, abych začala jednomu z návštěvníků vykládat o bambusurilech. Bylo vidět, že ho to zajímá, tak jsem mu na papír nakreslila pár rovnic a připsala svůj email. Jenže v tom se zvedl vítr a papír letěl přímo do výběhu.

Jednu z pand ten neznámý letící objekt zaujal. Ta panda byl Fanda.

O týden později mi přichází email (text překládám):

„Čus bambus,

nedávno jsem ve svém výběhu našel list papíru. Bylo na něm napsáno „bambusuril“. Myslel jsem si, že je to recept na nějaké jídlo z bambusu, ale postup připomíná spíš chemické rovnice.

Moc by mě zajímalo, co tato schémata znamenají a co mají společného s bambusem. O chemii jsem si hodně četl, a tak doufám, že se budu moct naučit něco nového.

Vielen Dank!

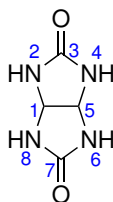
Panda Fanda von Schönbrunn“

Výsledkem probdělé noci byla odpověď:

„Lieber Fanda,

mám radost, že si supramolekulární chemie získává své příznivce i mezi zástupci zvířecí říše. Doufám, že si naše sloučeniny oblíbíš i bez toho, že bys měl možnost je ochutnat.

Bambusurily jsou makrocyclické sloučeniny odvozené od glykolurilu, jehož vzoreček najdeš na obrázku. Pro přípravu bambusurilů používáme glykolurily, které jsou v pozicích 2 a 4 všelijak substituované. Tyto sloučeniny byly poprvé publikovány v časopise Angewandte Chemie v roce 2010.



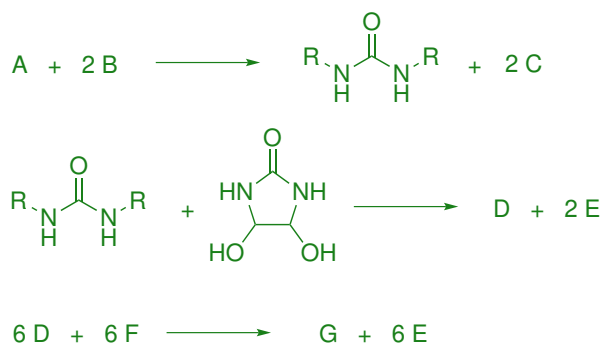
Bambusurily jsou tvořeny zpravidla šesti, někdy však i čtyřmi glykolurilovými jednotkami uspořádanými do kruhu a propojenými methylenovými (CH₂) můstky v pozicích 6 a 8.

Reakční schémata na listu, který jsi našel ve svém výběhu, zobrazují syntézu takových bambusurilů. Ta se obvykle skládá ze tří kroků:

- Nejprve je potřeba připravit disubstituovanou močovinu. Jedním ze způsobů, jak takovou močovinu připravit, je reakce difenyl-karbonátu s aminem.
- Poté se reakcí disubstituované močoviny s 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-onem (DHI) připraví disubstituovaný glykoluril.

- Posledním krokem je makrocyclizace, kdy se glykolurilové jednotky navzájem spojují reakcí s formaldehydem a za působení určitého **templátu** vzniká šestičlenný makrocyklus, $R_{12}BU[6]$ (číslo v hranaté závorce určuje počet glykolurilových jednotek).

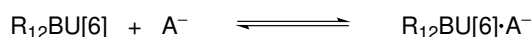
Úkol 1: Zrekonstruuje na základě popisu papír, který Fanda našel ve výběhu, tj. uveďte všechna tři schémata (používejte strukturální vzorce). Substituenty označte jako -R. Zapisujte i vedlejší produkty reakcí.



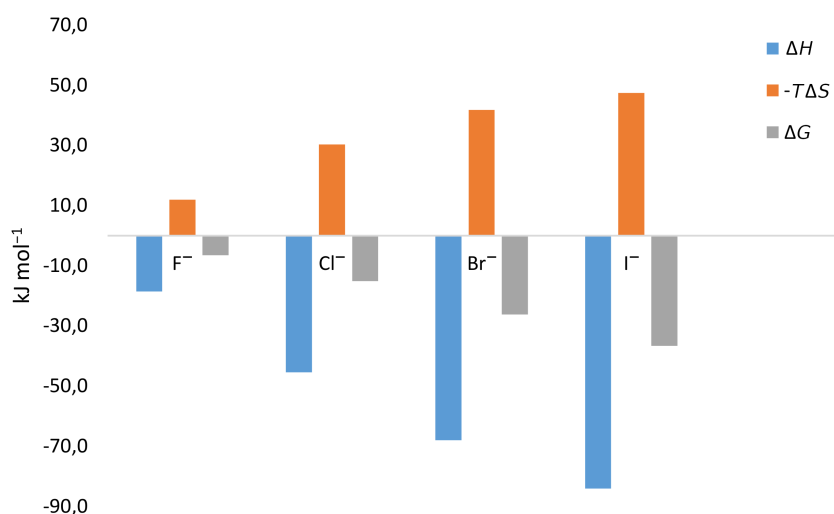
Úkol 2: Fanda si zjistil, že templát je částice, která reaktanty svými vlastnostmi „přinutí“ k tomu, aby vznikal produkt, který chceme. Bez jeho přítomnosti by mohla z výchozích látek vznikat jiná sloučenina.

Zkuste Fandovi vysvětlit, jaký význam má v makrocyclizaci templát (v našem případě anion). Co jiného by mohlo vznikat než šestičlenný bambusuril? Jakým českým nebo německým slovem by se slovo „templát“ dalo nahradit?

Důvodem, proč se zajímáme o bambusurily, jsou jejich supramolekulární vlastnosti. Jak jistě víš, supramolekulární chemie se zabývá mezimolekulárními interakcemi, jako jsou například vodíkové můstky. Ty se vedle dalších faktorů podílejí na schopnosti bambus[6]urilů vázat ve své kavitě anionty. Aby byl komplex bambusuril-anion stabilní, musí být jeho vznik energeticky výhodný. Z hlediska termodynamiky můžeš reakci



kde A značí anion, popsat veličinami jako je enthalpie, entropie a Gibbsova volná energie. Důležité je, aby se uvolnilo víc energie, než je třeba dodat. To můžeš vidět na následujícím obrázku, který ukazuje termodynamické veličiny charakterizující vznik komplexu $R_{12}BU[6] \cdot X^-$ (kde $X = F, Cl, Br, I$) ve vodě při pH 7,1.



Přestože je komplexace aniontů v bambusurilu entropicky nevýhodná (člen $-T\Delta S$), je hnána enthalpicky (ΔH) a celková Gibbsova volná energie

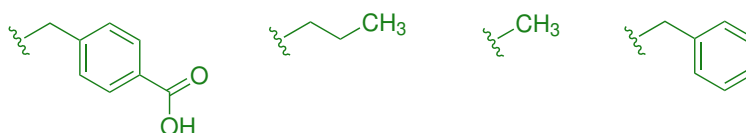
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

zůstává v záporných hodnotách, tedy energie se uvolňuje.

Úkol 3: Vyberte Fandovi z obrázku anion, který tvoří s bambusurilem nejstabilnější komplex. Podle čeho jste to poznali?

Výhodou bambus[6]urilů oproti jiným receptorům aniontů je, že tyto vlastnosti vykazují i ve vodném prostředí, jak jsi mohl vidět v grafu výše. Musíme ale zvolit ty správné substituenty.

Úkol 4: Kterým z následujících substituentů můžeme nahradit -R tak, aby výsledný bambusuril byl dobře rozpustný ve vodě? Svůj výběr zdůvodněte.



Úkol 5: Proč je důležité vyvíjet sloučeniny, které mohou vázat anionty nejen v organických rozpouštědlech, ale i ve vodě? (V jakém odvětví pracujeme zásadně ve vodném prostředí?)

Slovo „bambusuril“ je skutečně odvozeno od názvu rostliny, stejně jako jiné molekuly zkoumané supramolekulárními chemiky. Kalotový model molekuly bambusurilu totiž připomíná článek stébla bambusu.

Na obrázku můžeš vidět další příbuzné sloučeniny.



Úkol 6: Přiřaďte ke sloučeninám A–H správné názvy. Určete dvě základní skupiny receptorů iontů odvozených od glykolurilu, které se schovávají pod čísla 1 (A–D) a 2 (E–H). Všechny pojmy naleznete v nabídce:

acyklické glykolurilové oligomery; bambusuril; biotinuril; cucurbiturily; cucurbiturily se substitucí na můstku; cucurbiturily se substituovaným monomermem; cyklohexan-hemicucurbituril; hemicucurbiturily; nesubstituovaný cucurbituril; nesubstituovaný hemicucurbituril.

Věřím, že jsem Tě ze začátku moc nevyděsila. Pokud Tě bude cokoliv zajímat, určitě se zase ozvi.

Těším se na další emaily.

Mit freundlichen Grüßen

Jana Lapešová, Studentin der Chemie

PS: Schau mal die Webseite unserer Gruppe! <http://supramolecular.sci.muni.cz/>

C1 – Chemické technologie

Autor: Milan Říha (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)

12 bodů

Kyselina sírová je velmi důležitá chemická látka, se kterou se pravděpodobně setkal každý z vás, minimálně ten, který už někdy řídil automobil. Patří mezi nejdůležitější průmyslově vyráběné chemikálie, jelikož má široké uplatnění od výroby hnojiv, léčiv, plastů přes zpracování ropy až po textilní či papírenský průmysl. Následující úloha vás provede výrobou kyseliny sírové od nej-jednodušší možné vstupní látky – elementární síry.



Úkol 1: V úvodu úlohy je popsáno, že se s kyselinou sírovou setkal každý, kdo řídil automobil. Kde se v automobilu nachází kyselina sírová, v jaké je koncentraci a jakou plní funkci?

Elementární síra je při přípravě kyseliny sírové nezbytnou surovinou, která se obecně získává třemi způsoby. V dnešní době se nejvíce síry získává ze zemního plynu, na druhém místě je ropa a na třetím místě je těžba elementární síry, která byla dříve nejvýznamnější – v dnešní době je však na ústupu (těžba elementární síry momentálně probíhá už jen na dvou místech na světě).

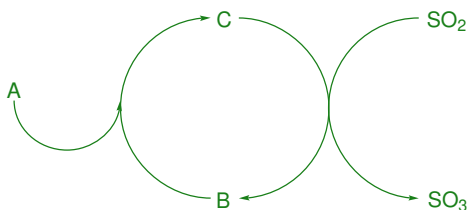
Úkol 2: Jak se nazývá nejvýznamnější proces získávání elementární síry (těžbou)? Popište, jak tento proces funguje.

Jakmile obdržíme elementární síru, můžeme postoupit na další stupeň výroby – na její oxidaci na oxid siřičitý. Mimo jiné se v nezanedbatelném množství oxid siřičitý získává pražením některých sulfidických rud. Nevýhodou tohoto způsobu však je, že je zapotřebí oxid siřičitý náročně čistit (od prachu, katalytických jedů, vlhkosti apod.).

Úkol 3: Popište chemickou rovnici pražení pyritu, při kterém vzniká oxid siřičitý a magnetit. V jakém technologickém přístroji byste vzniklý oxid siřičitý zbavili prachu (suchou cestou)?

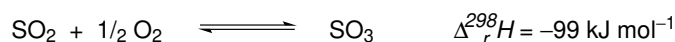
Oxid siřičitý stále ještě není cíleným produktem, takže se posuneme v naší průmyslové výrobě dál, a to k oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový. Současně se využívá tzv. *kontaktní proces*, při kterém se oxid siřičitý oxiduje kyslíkem na pevném katalyzátoru – oxidu vanadičném, který je nanesen na pórovitých nosičích, např. křemelině. Z historických důvodů má svůj význam i tzv. *komorový* (či věžový) proces, kde se ke katalýze využívá nitrózního plynu.

Úkol 4: Doplňte sloučeniny A, B a C do následujícího katalytického schématu, které popisuje komorový proces výroby oxidu sírového.



Úkol 5: Jedná se u komorového procesu o homogenní, či heterogenní katalýzu? Svoje tvrzení zdůvodněte.

Výroba oxidu sírového jak kontaktním procesem, tak komorovým procesem lze zjednodušeně zapsat jako rovnovážnou reakci mezi SO_2 a O_2 :



Úkol 6: Na základě uvedené reakční entalpie rozhodněte, zdali je reakce endotermní, či exotermní. Poté na základě Le Chatelierova principu rozhodněte, zdali je pro dosažení co nejvyšší konverze (tzn. posunu rovnováhy doprava) výhodné reakci chladit, či zahřívát.

Úkol 7: Porovnejte zjištění z úkolu 6 (zdali je reakci výhodné chladit/zahřívát) s technologickou skutečností (zda je opravdu chlazená/zahřívána). Pokud teoretické tvrzení úkolu 6 nesouhlasí se skutečností, zdůvodněte, proč tomu tak je.

Po získání oxidu sírového se dostáváme k poslednímu kroku, kterým je výroba samotné kyseliny sírové. Pro tuto transformaci se nabízí absorpce oxidu sírového ve vodě, ve skutečnosti se však oxid sírový zavádí do koncentrované kyseliny sírové za tvorby tzv. olea (označovaného jako $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Vzniklé oleum je následně ředěno vodou, přičemž v závislosti na množství vody vzniká kyselina sírová (v požadované koncentraci):



Úkol 8: Z jakého důvodu se raději zavádí SO_3 do kyseliny sírové namísto vody? (Tzn. jaký jev komplikuje tvorbu H_2SO_4 absorpcí SO_3 do vody?)

Sova listuje novou brožurkou ViBuChu

