

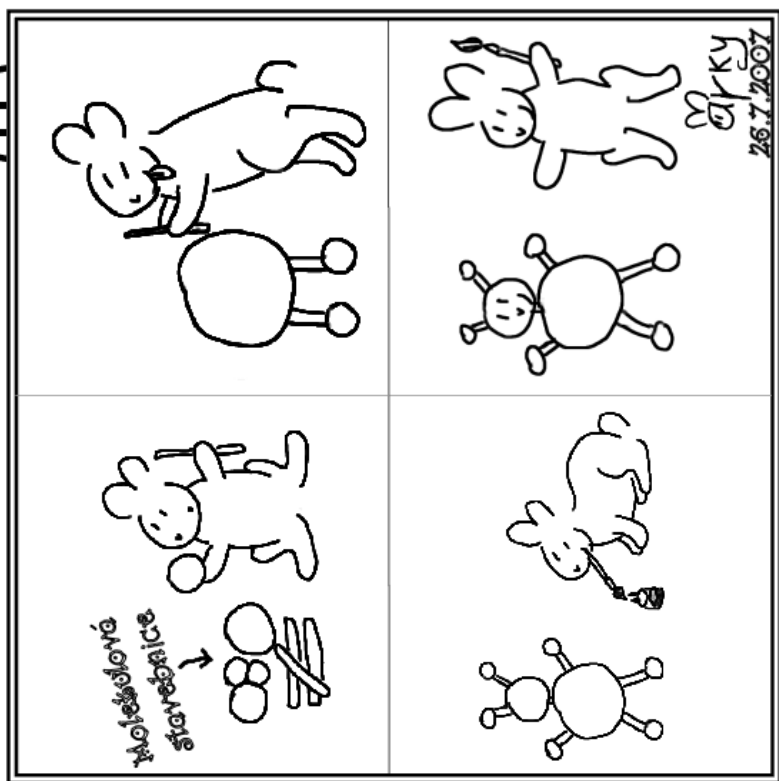


Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 6, série 2

2007/2008

Zajíček čtení



Spektroskopie

6. <http://ksicht.wz.cz/ksicht/karchiv.htm> – v první sérii KSICHTu byl seriál o jednotlivých spektroskopických od Pavla Rezaneky

Příběh mapy Vinlandu

7. T. A. Cahill, R. N. Schwab, B. H. Kusko, R. A. Eldred, G. Moller, D. Dut-schke, D. L. Wick and A. S. Pooley., The Vinland Map, Revisited: New Compositional Evidence on Its Inks and Parchment. *Analytical Chemistry* 59 (1987): 829-833.
8. Donahue, D. J.; Olin, J. S.; Harbottle G. Determination of the Radio-carbon Age of Parchment of the Vinland Map. *Radiocarbon* 44 (2002): 45-52.
9. Brown, K. L. and Clark, R. J. H., Analysis of Pigmentary Material on the Vinland Map and Tartar Relation by Raman Microprobe Spectroscopy. *Analytical Chemistry* 74 (2002), 3658-3661

Duběnkový inkoust

10. <http://www.livinghistory.cz/modules.php?name=Forums&file=viewtopic&t=627&start=0> – Vše okolo písemnictví na diskuzním fóru tzv. „živé“ historie, tj. rekonstrukce historických pracovních postupů.



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 Inspirované Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už šestým rokem pro vás, středoškolačky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

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 příloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Proč řešit KSICHT?

V rámci tohoto semináře se zdokonalíte nejen v chemii samotné, ale i v mnoha dalších užitečných schopnostech. Za všechny jmenujme zlepšení logického myšlení, schopnosti vyhledávat informace, třdit je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozně, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

Na doprovodných akcích, které se konají během celého roku, se seznámíte s dalšími řešiteli KSICHTu a námi, studenty vysokých škol. Máte šanci rozšířit si své obzory, dozvědět se informace o vysokých školách a o průběhu vysokoškolského studia, ale taky možnost se bavit a užít si. Uvidíte, že chemici nejsou suchaři v bílých pláštích, jak si možná někteří myslí. Na konci školního roku pořádně odborně soustředění, kde si vyzkoušíte práci v laboratoři, seznámíte se s moderními přístroji a poslechnete si zajímavé přednášky. A hlavně, pro úspěšné řešitele jsou připraveny hodnotné ceny!

Jaké úlohy na vás čekají?

Úlohy se týkají různých odvětví chemie a snažíme se, aby si v nich každý z vás přišel na své. Jsou tu úlohy hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už

dá práci. Nechceme jen suše prověřovat vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku. Pokud nevládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevádí, byli bychom moc rádi, kdybyste si z řešení úloh odnesli nejen poučení, ale hlavně abyste se při řešení KSICHTu dobře bavili. Jak se nám naše snažení daří, to už musíte posoudit sami.

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál o detektivní chemii. Dozvíte se spoustu zajímavých a užitečných informací, které pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen zaregistrovat¹ 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), *veďte 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 *samosvatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést svoje jméno, název a číslo úlohy! Více informací o elektronickém odeslání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovanou 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 černobílé 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.

Tipy, triky

Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw 2.5 (freeware s povinnou registrací; Windows, Mac OS), ChemSketch 10.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows) a Chemtool (GPL; Linux).

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

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

Slovo závěrem

Pokud jste to dočetli až sem, budete se mnou jistě souhlasit, že forenzní chemie používá značné množství metod. Dokonce tolik, že se všechny do dnešního dflu nevesly. Proto si metody spojené s DNA necháme na příště do dflu Krvavé příběhy psané střelným prachem, kde se podíváme podrobněji i na střelivo, výbušniny a požáry. A vy si můžete připravit duběnkový inkoust k falšování Rukopisu Královédvorského podle tohoto dobového postupu:

Opatři stejné váhové množství duběnek a višňové pryskyřice, pryskyřici namoč za dorůstajícího měsíce – 5. nebo 11. dne – do medoviny v množství, které se vejde do tří vaječných skořápek, nebo do vody a nech máčet dva týdny. Duběnky rozluč na prášek a prosej sítem. Pak vezmi nevelké železné desky a v počtu dvaceti nebo třiceti je pomocí provázku upevní na dřívko a zavěš do nádob (s připravenou tekutinou). Míchej dvakrát denně po dva týdny. Pak přilij tři lžice vína a dvě lžice čerstvého medu. Inkoust slij tehdy, až získá černou barvu, když je nebe čisté a jasné. Vydrží pak dva nebo tři roky i déle.

Ale nejspíš postací jednodušší návod:

Co nejsilnější vodní vývar z duběnek nebo dubové kůry slijeme v objemovém poměru 1:1 s 2% vodným roztokem chloridu železitého. Dostaneme velmi trvanlivý modročerný inkoust.

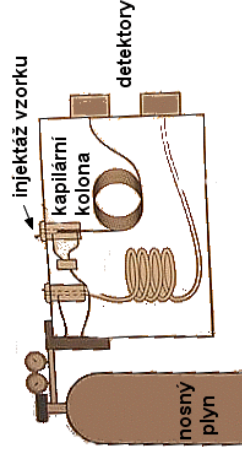
Literatura

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 se podívat.

Mikroskopické techniky

4. <http://microscopyu.org> – Nikon Microscopy University
5. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/anatomy/introduction.html> – Úvod do mikroskopie



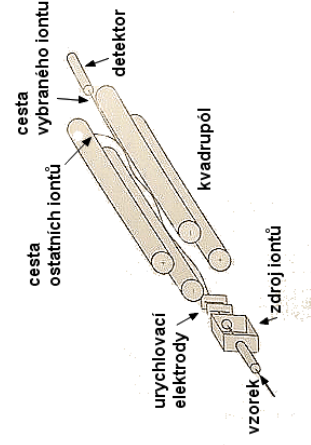
Obrázek 9: Experimentální uspořádání plynové chromatografie

MS – hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie pracuje s dělením podle poměru m/z , kde m je hmotnost a z je náboj fragmentu. Vzorek se nejprve musí ionizovat, což často vede k fragmentaci molekuly a vzniklé ionty se posléze dělí pomocí elektromagnetického pole. Získáme pak spektrum jednotlivých hmotností dělených nábojem. Dělení probíhá ve vakuu a možnosti dělení jsou v podstatě dvojí.

Zprv jde o urychlování elektrickým polem, takže fragmenty s menším poměrem m/z doletí do detektoru dříve, záznam tedy závisí na času letu iontu, a název tohoto typu spektrometru je tedy Time-of-flight (TOF).

Druhý způsob využívá magnetismus, neboť se dráha nabitě částice v magnetickém poli zakřivuje přímo úměrně jeho intenzitě. Nejčastěji dráhu iontu upravuje proměnlivé magnetické pole mezi tzv. kvadrupólem (obr. 10).



Obrázek 10: Experimentální uspořádání hmotnostního spektrometru s kvadrupólem, vybírajícím postupně ionty ze vzorku. Ostatní ionty se zachytí na stěnách kvadrupólu.

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu³ 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 prvnímú uvedenému.

Errata

Ve třetí úloze minulé série se vyskytlo několik překlepů v nápovědě. Snad vás nezmátlý. Správně má být, že „sůl látky C lze snadno připravit“ a že „látka C vzniká hydrogenací látky A “.

Opravené podoby brožurek naleznete vždy na webu KSICHTu jako PDF.

Termín odeslání 2. série

Série bude ukončena **7. ledna 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>

Úvodníček

Drahá Ksichtřata!

Premýšlel jsem nad vhodným tématem tohoto úvodníčku. Premýšlel jsem dlouho a usilovně. Mimo obecné nezbytných potřeb jako jídlo, spánek, hygiena a psaní nesmyslných protokolů do praktik jsem zaslavil přemýšlení každou volnou chvíli. Čas na přípravu však uběhl jak voda a já zjistil, že mě nic pořádného vlastně nenapadlo. Teprve pod vlivem stresu z časové tísně a chronického spánkového deficitu mě to trklo. Téma bylo celou dobu na dosah.

Posudťe sami: Tento text měl být napsaný už včera a přitom dnes ještě není hotový i přes to, že už je půl hodiny zítřa. Venku ještě visí listí na stromech, ale v obchodech už jsou Vánoce. Ve škole je k nepřežití zbývajících pět minut vyučování, avšak když je člověk na ksichtřím výletě, utečou tři dny dřívě, než by Lumeck praskl někomu balónek. Zvláštní, že?

Rozhodl jsem se tedy udělat několik tajných vědeckých pozorování. Výsledky byly šokující. Ač je na vypracování ksichtřích úloh měsíc času, bývá polovina obsahu napsána až poslední možný den před odesláním. Existuje jen jeden způsob, jak si to všechno rozumně vysvětlit. Čas musí být relativní! Jsem si vědom, že na podobném nápadu založil jistý patentový úředník kariéru již před sto lety, ale důstředky nás ovlivňují v našich životech více, než bychom se odvážili pomyslet.

Zatímco já řešení úloh v této sérii znám, vy ještě neznáte nejspíš ani jejich zadání. Abyste odstranili relativní rozdíl, musíte překonat dlouhou cestu. Strávíte mnoho dnů nad slovy umně schovanými v šifrách. Spálíte moly a moly glukózy, než odhalíte, proč je chemie sladká. Zaměříte svůj fyzikálněchemický um na popis detailů jedné velmi netradiční metody vyhlášení války. Provětráte svou fantasií v ideálním chemickém ráji, a pokud nebudete mít stále dost, můžete si dát nakonec místo mátového lístečku jeden lok DHMO. A co pak? Snad už jen popřát, abyste to zvládli všichni relativně dobře a vzhledem k tomu, že já mám dnes 21. listopadu, popřeji vám již dopředu za nás za všechny pěkné Vánoce. Těšíme se na vás i v roce 2008.

Honza Havlík

P. S. Velmi Vás prosíme, pokud posíláte svá řešení elektronicky, omezte se pouze na černo-bílé zpracování! (Došla nám růžová.)

Další možnosti jsou *elektroforetické metody* založené na pohyblivosti iontů. Ionty jsou zadržovány na stacionární fázi, případně kapilárou a dochází k dělení podle velikosti iontu a jeho celkového náboje.

Elektroforetické metody

Jejich použití je poměrně pestré – zatímco aplikace *kapilární elektroforezy* (CE) ovládly DNA otisky (DNA fingerprinting nebo také DNA typing) a díky své nenáročnosti a výhodné ceně si pomalu brousí zuby na toxikologii, elektroforeza v plynné fázi, nebo také *ion mobility spectrometry* (IMS) je hlavním nástrojem ve vyhledávání výbušnin a drog na letištích, přístavech a hraničních přechodech.

V IMS se malý vzorek vzduchu nejprve ionizuje pomocí β -zářiče ^{63}Ni . Protože se pracuje za atmosférického tlaku, vzniklé ionty jsou obklopeny vodní párou, které zvýší váhu iontů. Načež se na ionty a molekulární klastry uplatní elektrické pole a ionty se podle něj začnou pohybovat. Dělení podle velikosti pak obstarává protiproud netečného plynu a malé ionty dopadnou na detektor dříve, než velké iontové-molekulové klastry. Výstupem je pak graf intenzity proti času. Mobilní spektrum sice nestačí k úplné identifikaci látky, ale může okruh hledání výrazně zúžit.

Chromatografické metody

Kromě chromatografie na tenké vrstvě, kterou jsme poznali minule, se používají dvě další chromatografické metody. Výhodou *vyšokoučinné kapalné chromatografie* (HPLC¹¹) je její proměnlivost – její dělicí schopnost totiž značně závisí na použité koloně a použitých rozpouštědlech, které se navíc dají v průběhu analýzy vzájemně míchat. HPLC si našla své použití hlavně při stanovování netěkavých látek jakou jsou větší polymery typu proteinů nebo cukrů, nebo tepleně nestabilních látek jako je například LSD či výbušniny.

Plynová chromatografie (GC) používá místo rozpouštědla nosný plyn a používá se především pro stanovování těkavých, případně tepelně stabilních látek – drog, případně urychlovačů hoření (obr. 9).

Jak v HPLC, tak v GC potřebujeme rozpoznat, že látka už kolonou prošla a nejlépe i určit, jaká látka to byla. Jako detektory se často používá spektroskopických metod, ale více popisnou metodou je *hmotnostní spektrometrie* (MS).

¹¹ Zkratka HPLC dnes označuje high performance liquid chromatography, i když původně znamenala high pressure liquid chromatography.

Fungující kočkopes – mikrospektrofotometrie

Použití srovnávacích mikroskopů má jednu vadu – ty dvě červené barvy, které vypadají stejně, se ve skutečnosti mohou lišit ve složení. A naopak spektrální metody mají tu vadu, že sice změříme spektrum, ale jen celého vzorku a my bychom potřebovali znát jen jeho část a nejlépe ji i vidět. Jak je ale spojit?

Řešením se stala mikrospektrofotometrie (MSF), která v sobě spojuje mikroskopické i spektroskopické metody, přičemž toto spojení donedávna naráželo především na technická omezení – na konstrukci čoček a na slabé zdroje záření. Konstrukce čoček se napravila používáním elektromagnetických cívek, případně naleštěných ocelových zrcadel místo skleněných a o dostatečně silné zdroje záření se postaraly lasery.

Hlavní výhodou MSF pak je, že můžeme zkoumat vzorky do většího detailu, třeba jen jedno vlákno a rovnou si vzorek, na který se díváme, proklepnout i spektrálně. Jednotlivé mikrometody našly použití pro:

- mikro-UV/VIS pro nedestruktivní analýzu vláken, inkoustů a barev,
- mikro-ATR pro drogy a barvy,
- mikro-Raman pro pigmenty a inkousty.

Mikroelementární analýza je trošku zvláštní případ a je vlastně vedlejším produktem práce skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), který skládá obraz objektu pomocí proudu elektronů, které se na vzorku rozptylují. Elektrony atomy nabíjejí, ale také narážejí na atomy¹⁰ vytvářejí rentgenové záření, jež nám prozradí, jaké atomy ve vzorku jsou.

Rozděl a panuj – složené techniky

Takřka všechny předchozí metody se nejlépe uplatní, pokud je vzorek jednoduchý a skládá se jen z pár sloučenin. Opak bývá pravdou. Aby se usnadnila analýza, používají se kombinované techniky, které využívají dělicí metodu spolu s metodami detekčními, jako jsou například detekce vodivosti, případně UV/VIS spektroskopie. Dělicí metody jsou nejjednodušší založené na *chromatografii*, tedy dělení látek rozdílným zpožďováním na rozmezí stacionární fáze a mobilní fáze jako tomu bylo v minulém dílu seriálu v případě chromatografie na tenké vrstvě – TLC.

¹⁰Nárazy elektronů kromě rentgenového záření vytvářejí i záporný elektrický náboj, který se ze vzorku musí odebrat, aby se další přilétající elektrony nezačaly elektricky odpuzovat. Vzorek tedy musí být vodivý. Pokud vodivý není, většinou se pozlatí atomární vrstvičkou zlata.

Zadání úloh 2. série 6. ročníku KSICHTTu

Úloha č. 1: Úloha šifrovaná

Autor: Eva Šimková

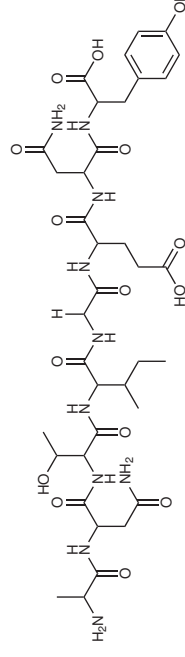
7 bodů

Princip řešení je úplně jednoduchý. Každá z pěti šifer vám po vylustění dá jednoslovnou indicii. S pomocí indicii a doprovodného textu už snadno odhalíte tajenku – název jedné poměrně významné skupiny proteinů. Do řešení nám prosím napíšete tajenku i jednotlivé indicie.

Ještě malá nápověda: V jedné šifře použijte morseovku, při řešení vám pomůže i periodická tabulka (dokonce dvakrát), znalost principů názvosloví a mineralogický rozhled. U některých hesel si musíte sami doplnit diakritická znaménka, ale věřím, že to pro vás bude hračka.

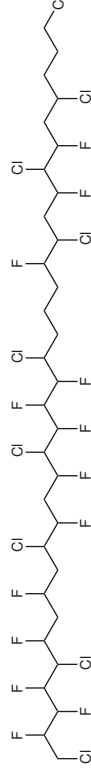
Typický zástupce zašifrované skupiny látek vypadá tak trochu jako **2**. V těle se tvoří například při **3** a to ve specializovaných buňkách zvaných **4**. Interakce hledaných proteinů (**5**) s **1** jsou základem sérologických metod používaných v medicíně.

1.



2. PbCrO₄; NiSbS; FeAs₂; FeTiO₃; RhAs; Hg₂Cl₂; Cu₆As

3.

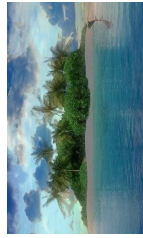


4. $6/2 - 2/1 - 5/3 - 4/7 - 7/1 - 6/8 - 2/14 - 5/3 - 5/16 - 5/3$

5. $59 - X - 25 \rightarrow - 4 \uparrow - X - 2 \downarrow - 12 \leftarrow - X - 1 \leftarrow - 2 \downarrow - X - 1 \uparrow - 13 \rightarrow - X - 15 \leftarrow - 1 \uparrow - X$

Úloha č. 2: Ideální ostrov

Autoři: Václav Kubát, Radek Matuska a Eva Jeničková



Představte si, že letíte nad mořem. Slunce praží na sytě modrou hladinu, na které se houpe malá bílá plachetnice. Záběr jak z propagačního letáku pekelně drahé cestovní kanceláře. Cože? Že neumíte létat? No to je mi jasné, ale prostě si to zkuste představit, ano?

Když se na malé plavičce zahledíte pozorněji, všimnete si, že jeho posádku tvoří tři mladí lidé – dvě a dva kluci. Dejme tomu, že vás to začne zajímat – co dělá tahle trojice vprostřed oceánu? Slétáte níž a... cože? Že vás uvidí? Já jsem vám neřekla, že jste neviditelní? No tak vám to říkám teď. A nepřerušujte mě pořád, radši poslouchajte, co si ti tři říkají...

„To by mě zajímalo, kdo celý tenhle pitomý výlet vymyslel,“ povzdechla si Terka a natřela si spálený nos krémem.

„Ty,“ poznamenal klidně Daniel.

„Vy oba,“ rozsoudil je Robert, který stál na přídi a ustaraně hleděl k obzoru. „A nevím, jestli si to uvědomujete, ale ztratili jsme se. Jo, a taky se blíží bouřka.“

A to tedy blížila. A žádná nevíňátka, ale pořádná plískanice s pěkně špatnou náladou. Vrhla se na loďku a hnala ji po zježeném mořském hrbetu jako kočka krysu. Vypínila ji až o dobrou hodinu později na pláži kdovíjakého ostrova.

„Tak teď, pánové,“ prohlásila Terka, sotva se všichni tři bledě zelení společně vypootáceli z otlučené lodi, „jsme dokonale v háji.“

Jakoby na potvrzení jejích slov se odcházející bouřka ještě jednou natáhla, sebrala z břehu opuštěnou loďku a vtáhla ji zpět na moře.

Tak, a proč vám to vlastně celé vykládáme? Představte si sami sebe v podobné situaci. Jste na pustém ostrově, kde není internet, lednička, ani koupelna s vřívkou, nevíte, kdy vás tady kdo najde a zachrání, a jste tedy odkázáni jenom sami na sebe. Protože jste – stejně jako Terka, Danny a Robert – ostřílení chemici a experimentátoři, nezaleknete se obtíží a rozhodnete si život na ostrově zpříjemnit.

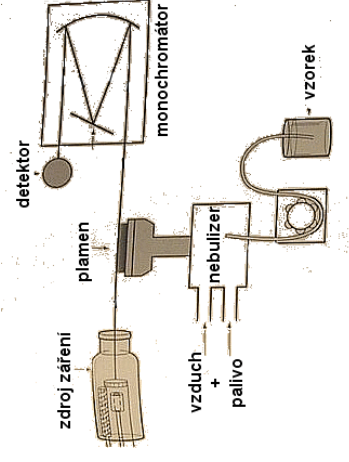
1. Popřemýšlejte tedy a zkuste navrhnout, jak byste vyrobili:

- sofistikovaný prostředek pro rozdělení ohně (vynechejte indiánské způsoby, křesadlo a bouřku);
- kov, respektive kovové výrobky (kladivo, sekeru, pilu, hřebíky...);
- sůl;
- mýdlo;
- alkoholický nápoj pro zpříjemnění dlouhých večerů;

má jinou sadu těchto elektronů s trošku jinými energiemi, sledováním vyzářených elektronů získáváme informaci přímo o přítomném jádře a tedy i o typu atomu. Obě metody pracují se záchytem záření, ale liší se způsobem excitace, která k přechodům vnitřních elektronů vede.

AAS – atomová absorpční spektroskopie

AAS používá lampu s katodou potaženou kovem, který chceme stanovit. Ta vysílá fotony, které zachycují stejné atomy, jaké jsou ve vzorku. Vzorek excitujeme buď plasmou, nebo plamenem. Mezi plamen a detektor dáme monochromátor, který nastavíme tak, aby propustil světlo se správnou vlnovou délkou (obr. 8). Pokud jsou v plameni příslušné excitované atomy, záření je pohlceno a my uvidíme pokles intenzity, který bude přímo úměrný koncentraci atomů v našem vzorku.



Obrázek 8: Experimentální uspořádání AAS

XRF – rentgenová fluorescence

XRF používá k excitaci proud rentgenového záření. To je schopno excitovat vnitřní elektron, který dokonce může opustit atom. Ve chvíli, kdy se uvolní vnitřní elektron, elektrony z vyšších slupek „spadnou“ na jeho místo a uvolní přebytečnou energii ve formě fotonu, která bude nižší, než byla energie původního rentgenového fotonu. Elektrony mohou popadat kaskádovitě, takže se může objevit spektrum různých fotonů a toto právě toto fluorescenční spektrum se používá k identifikaci atomu. Ač to tak z popisu odletajících elektronů nemusí vypadat, XRF je nedestruktivní metoda, která se dá použít ke studiu povrchu vzorků.



Obrázek 7: Mapa Vinlandu, nebo také Mappa Mundi, Yale University Press

gallotanát železitý, který se pomalu šířil z inkoustu do pergamentu pod ním. Migrující železo po čase způsobuje zažloutnutí a zkřehnutí pergamentu a vytvoří žluté okraje kolem černého písma. Brownová a Clark použili Ramanovu spektroskopii a zjistili, že černý inkoust obsahuje především uhlík a pergamen mapy nevykazuje známky poškození předpokládaného u gallotanátového, nebo také duběnkového inkoustu. Zvláštní přitom je, že kodex *Historia Tartarum*, se kterým byla mapa poprvé nalezena a který je autentický a nezpochybňovaný, byl psán běžným duběnkovým inkoustem. Zdá se, že padělatel nejprve nakreslil žluté linie, do kterých poté vepsal tenčí linku černým inkoustem. Na druhou stranu Cahill proměřil vzdálenosti okrajů černé a žluté linie a nejsou větší, než 100 μm , což zase nahrává teorii o pravosti mapy, protože takové přesnosti se jinak špatně dvojnásobným kreslením dosahuje... Nu, zdá se, že příběh mapy Vinlandu ještě úplně neskončil.

Atomová spektroskopie aneb elementární analýza

IR spektroskopie sice forenzí analýze dominuje, ale pro detekci těžkých kovů, například z jedů, případně ze zbytků střeliva jsou zapotřebí jiné nástroje.

Jedním z nich je *atomová absorpční spektroskopie* (AAS), druhým je *fluorescence rentgenových paprsků* (XRF). Obě pracují s přechody vnitřních elektronů, tj. elektronů, které se neúčastní vazeb, ale jsou přimknuté blíže k atomovému jádru. Vnitřní elektron se nejdříve excituje a při návratu zpět na původní energetickou hladinu vyzáří foton. Díky tomu, že každé atomové jádro

- olej na svícení;
- papír a inkoust (či nějaké barvivo, kterým byste na papír psali).

Lodku vám odnesla bouřka, a tak jediné, co máte k dispozici kromě vlastní hlavy a rukou, je jeden nůž, který měl náhodou krátkozraký brýlatý Danny v kapse. Jedná se o poctivý armádní nůž, tedy žádný švýcarák s GPS navigací, strojkem na led a zastříhovačem nosních chloupků. Předpokládejte, že ostrov, na který jste se dostali, je *ideální*, to znamená na něm najdete veškeré přírodní i nerostné bohatství, jaké můžete potřebovat, byť by to za normálních okolností nebylo možné (například ledního medvěda i klokana, ovšem ne už dědečka s kouzelným ubrouskem nebo zelené mužičky s létajícím nádobím).

Berte na vědomí, že na začátku nemáte prakticky nic, takže pokud k výrobě zadaných věcí budete brát do holých rukou) musíte si nějak vyrobit i je. Musíte nám tedy popsat i výrobu těchto věcí, jinak vám přes veškerou dobrou vůli body nebudeme moci dát.

Uveďte tedy u všeho, co budete používat, jak jste to získali, všechny chemické děje samozřejmě popište příslušnou rovnicí.
Robinsonům zdar!

Úloha č. 3: Dihydrogenmonoxid

Autor: Pavel Řezanka



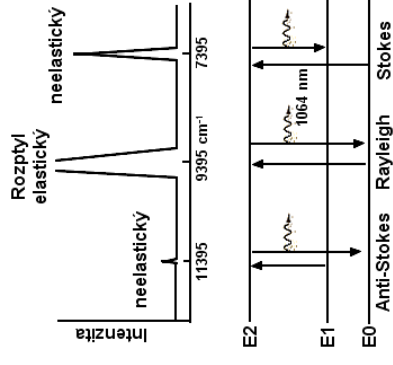
Dihydrogenmonoxid (dále jen DHMO) je bezbarvý, bez chuti a bez zápachu. Každým rokem zabíjí tisíce lidí. Většina smrtelných případů je způsobena nechtěným vdechováním DHMO, ale tím jeho nebezpečnost nekonečí. Děletravající styk s jeho pevnou nebo plynnou formou způsobuje závažné poškození tkání. Jeho požití se může projevit zvýšeným pocením a močením, případně i pocitem nadmutí, nevolností, zvracením a iontovou nerovnováhou organismu. Pro ty, kdo jsou na něm závislí, znamená odejmutí DHMO jistou smrt. Má však další nebezpečné vlastnosti:

- *je znám též jako kyselina hydroxylová a je hlavní součástí kyselých dešťů,*
- *přispívá ke skleníkovému efektu,*
- *významně se podílí na erozi přirozené krajiny,*
- *urychluje korozi (rezivění) mnoha kovů,*
- *může zavinit selhání elektrických zařízení a snižuje účinek automobilových brzd,*
- *byl nalezen v nádorech pacientů zemřelých na rakovinu.*

Nachází se ve vysokých koncentracích v téměř všech potocích, řekách, jezerech a nádržích po celém světě a byl objeven dokonce i v antarktických ledovcích. Přestože je známa jeho nebezpečnost, dihydrogenmonoxid se stále používá:

- *jako průmyslové rozpouštědlo a chladivo,*
- *v jaderných elektrárnách,*
- *při výrobě pěnového polystyrenu,*
- *v protipožárních zařízeních,*
- *v mnoha formách krutých pokusů na zvířatech včetně zvířat sloužících jako zdroj lidské potravy,*
- *při distribuci pesticidů; stopy znečištění se neodstraní ani důkladným umytím,*
- *jako přísada v mnoha nápojích a jiných potravinářských produktech.*

1. Napište strukturální vzorec a správný český název DHMO.



Obrázek 6: Přechody elektronů a tomu odpovídající spektrální čáry

vená spektra, což je způsobeno malou hloubkou, do které se vlastně díváme (kolem $1\ \mu\text{m}$), ale vzhledem k zjednodušení přípravy vzorků se to vyplatí a knihovny ATR spekter také postupem času porostou.

Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je další metoda pracující s vibracemi molekul, tedy v infračerveném pásmu. Tato technika používá rozptyl laserového paprsku při interakci s látkou. Nejčastěji laserový paprsek excituje elektron v základním stavu, který při návratu do základního stavu vyzáří foton se stejnou vlnovou délkou, ale v zásadě libovolným směrem. To je tzv. Rayleighův rozptyl, který nenesou žádnou analytickou informaci. Tu ale nesou fotony s jinou vlnovou délkou, které vznikají buď z excitovaných elektronů, které pak spadnou do základního stavu – Anti-Stokesovy fotony s větší energií než byla energie fotonů laserového paprsku, nebo z elektronů, které byly původně v základním stavu, ale deexcitovaly se jen částečně – tzv. Stokesovy fotony (obr. 6).

Ramanova spektroskopie se uplatňuje při analýze drog a farmaceutik, barev, inkoustů i vláken. Využití našel i například při ověřování pravosti mapy Vinlandu (obr. 7), která měla dokázat, že Vikingové byli v Americe před Kolumbem. Objevena byla v roce 1957, a jak už to u podobných objevů bývá, okamžitě byla zpochybněna její autenticita. Byla mnohokrát zkoumána, takže například Cahill rentgenem ukázal, že byla kreslena jen jednou a to na pergamentu z roku 1434, jak pro změnu určili Donahue, Olin a Harbottle pomocí uhlíkového datování. Zbývala otázka, čím byla mapa kreslena?

Původní středověké dokumenty psané černým inkoustem často obsahovaly

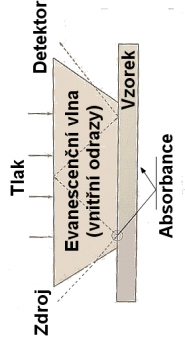
má i jednu výhodu – UV/VIS spektrofotometr⁸ může sloužit jako detektor v dělicích aparaturách z následující kapitoly.

IR – infračervená spektroskopie

IR spektroskopie je zásadně kvalitativní metoda, která dává velice přesnou identifikaci izolované látky. IR spektrum totiž obsahuje tzv. fingerprint region mezi 1300 až 100 cm^{-1} , který je pro každou látku typický a při analýze se použije porovnání naměřeného spektra se spektrem drogy, případně vlákna v knihovně⁹. Protože IR záření je zachytáváno sklem a v některých oblastech spektra i vzduchem, musí se vzorek vložit do bromidu draselného a stlačit, aby se vyhnal překážející vzduch a měření pak probíhá ve vakuu.

ATR – zeslabený úplný odraz

Zajímavou modifikací IR spektroskopie je tzv. zeslabený úplný odraz (*Attenuated Total Reflectance*). Infračervený paprsek se pošle pod správným úhlem do upraveného hranolu diamantu, germania, ZnS, ThBr, nebo ZnSe. Protože mají tyto látky vyšší index lomu než okolní vzduch, dochází u nich k úplnému odrazu a paprsek vlastně postupuje uvnitř hranolu, podobně jako uvnitř optického kabelu (obr. 5). Změnou oproti optickému kabelu je přitlačení hranolu na vzorek, kdy se část paprsku ztratí při dotyku se vzorkem a dojde tedy k zeslabení odraženého paprsku.



Obrázek 5: Attenuated Total Reflectance, infračervené záření je absorbováno jen malou vrstvou vzorku

Toto zeslabení je nastěží pro analytiku způsobeno absorpcí a získáme tedy infračervené spektrum vzorku. Sice jsou trošku jiná, než standardní infračer-

⁸Proč vlastně používáme slovo spektrofotometr a ne spektroskop? Název spektrofotometru, případně zkrácené spektrometru poukazuje na fakt, že spektra jsou sbírána počítáním (metrikou), jak moc se změnila intenzita světla při průchodu vzorkem pro danou vlnovou délku.

⁹Nemyslíme tím oblíbenou chobotničku, alias blob, spíše databázi spekter v počítací.

2. S DHMO se můžete setkat takřka všude, dokonce je přítomen i ve vzduchu. Jak byste se o tom přesvědčili?

Poznámka: Chceme po vás důkaz chemickou reakcí, tzn. včetně vyčíslené reakce.

3. DHMO je ale přítomný i v potravinách, které denně jíte. Jednou z metod jeho stanovení je metoda podle Karl Fischera. Jaké jsou další používané metody? Napište dvě nedestruktivní a dvě destruktivní a stručně popište jejich princip.

4. Na čem je založeno stanovení DHMO podle Karl Fischera? Napište chemickou rovnici.

5. Proč se při tomto stanovení používá pyridin? Jakou plní funkci?

Jednoho dne se Honza (chemický nadšec) rozhodl, že připraví methyleacetát smícháním ledové octové kyseliny (neobsahuje DHMO) a methanolu vysušeného nad molekulárním sítem (neobsahuje DHMO). Protože nerad se paruje, rozhodl se výtěžek zjistit stanovením DHMO, který při reakci vzniká, přímo v reakční směsi.

Do baňky odpipetoval přesně 20,00 ml methanolu a 20,00 ml kyseliny octové a tento roztok nechal míchat v uzavřené baňce s inertní atmosférou (neobsahuje DHMO) po dobu 16 hodin (přes noc). Potom stanovil množství vzniklého DHMO metodou podle Karl Fischera, přičemž spotřeba byla 10,86 ml methanolického roztoku jódu o koncentraci 0,2775 mol dm^{-3} .

6. Za použití výše a níže uvedených hodnot spočítejte výtěžnost reakce vzhledem k reaktantům (AcOH, MeOH).

Poznámka: Uveďte všechny vaše postupy, za ty bude většína bodů připadajících na tuto otázku. Nezapomeňte také konečný výsledek uvést na správný počet platných cifer.

7. Po zjištění odpovědi na otázku 6 Honza posmutněl. Tak nízký výtěžek neočekával. Poradte mu alespoň tři způsoby, jak výtěžek zvýšit.

8. Co by musel Honza udělat navíc, kdyby použil běžnou octovou kyselinu a methanol?

9. V současných moderních přístrojích na detekci DHMO metodou Karl Fischera se používá ethanol a imidazol. Které sloučeniny v původní metodě byly těmito látkami nahrazeny? A proč?

Potřebné údaje

$$M(\text{MeOH}) = 32,042 \text{ g mol}^{-1}, \rho(\text{MeOH}) = 0,7913 \text{ g cm}^{-3},$$

$$M(\text{AcOH}) = 60,053 \text{ g mol}^{-1}, \rho(\text{AcOH}) = 1,0493 \text{ g cm}^{-3},$$

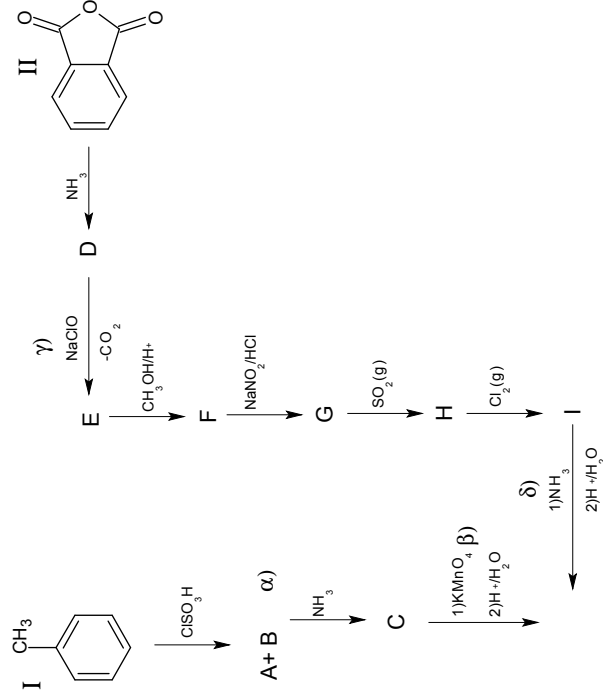
$$M(\text{DHMO}) = 18,0153 \text{ g mol}^{-1}.$$

Úloha č. 4: No není chemie sladká?**9 bodů**

Autor: Jana Zikmundová

Každý ví, že mýt si ruce před jídlem je důležité. Zvláště po práci v laboratoři. Jistý mladý chemik C. F. ale toto pravidlo nedodržel a ... objevil látku **X**.

C. F. postupoval sérií reakcí označených ve schématu jako I, syntéza II byla uplatněna až mnohem později. Nuže s chutí (sladkou) do toho!



Nápověda:

- Reakcí α vznikají dva izomery. Izomer **B** má v aromatické oblasti ^1H NMR čtyři signály, izomer **A** pouze dva.
- Po prvním kroku reakce β produkt obsahoval mimo jiné 41,79 % uhlíku, 3,51 % vodíku a 6,96 % dusíku. Po druhém kroku se poměr změnil na 45,90 % uhlíku, 2,75 % vodíku a 7,65 % dusíku.
- Sloučenina **D** podléhá částečné bazické hydrolyze a následně Hofmannovu odbourávání.
- Po prvním kroku reakce δ sloučenina obsahovala 44,64 % uhlíku, 4,21 % vodíku a 6,51 % dusíku. Po druhém kroku se poměr změnil na 45,90 % uhlíku, 2,75 % vodíku a 7,65 % dusíku.

Spektroskopie se dá rozdělit podle několika měřítek. Prvním měřítkem může být typ interakce záření s hmotou. Atom může záření pohltit (*absorpce*), nebo může naopak uvolnit energii ve formě záření (*emise*), na konec může záření pohltit a po čase ho opět vypustit (*fluorescence* a *fosforescence*)⁷.

Druhým měřítkem může být použitá vlnová délka a tedy typ záření. Rozdělení podle tohoto měřítka ukazuje tabulka 1.

Typ záření	Vlnová délka λ [cm]	Energie [kcal/mol]	Interakce s hmotou
gamma (γ)	10^{-9}	10^6	rozpady atomových jader
Rentgenovo (RTG)	10^{-7}	10^4	ionizace
ultrafialové (UV)	10^{-5}	10^2	přechody elektronů
viditelné (VIS)	10^{-4}	10	přechody elektronů
infračervené (IR)	10^{-3}	1	vibrace molekul
mikrovlnné (MW)	10^{-1}	10^{-2}	rotace molekul
radiové (LW)	10^4	10^{-6}	přechody jaderného spinu

Tabulka 1: Typy záření a jeho vlastnosti

Povšimněte si, že se zkracující se vlnovou délkou záření se zvyšuje jeho energie a také dopad záření na atomy, či molekuly je drtivější. Zatímco radiové vlny svým dopadem ovlivní jen orientaci jaderného spinu a molekule vlastně nic neudělají, gamma záření je schopno rozmetat i atomová jádra.

Ale detektivové nepotřebují rozmetávat atomová jádra. Vystačí si s prvkovou analýzou, kterou poskytuje RTG záření, případně s UV/VIS nebo IR spektroskopii. Fluorescence se používá například k zobrazování otisků a také k DNA značení při hledání otcovství.

UV/VIS – spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti

UV/VIS spektroskopie je klasická metoda, která už má svou chvilku slávy za sebou. Její zaměření na barvy a inkousty má jednu zásadní vadu – signál posleze nestačí k úplné identifikaci vzorku, je příliš obecný. Ovšem obecnost

⁷Rozdíl mezi fluorescencí a fosforescencí je především v časové škále, na jaké se projevují. Zatímco fluorescence je přechod mezi povolenými stavy a tudíž jí nic nebrání ve vypouštění fotonů již za pár nanosekund, fosforescence je přechod zakázaný. Leč zádný zákaz nezadrží fotonu věčně a tak se i fosforescence dočká svých fotonů, ale trvá jí to občas až minuty.

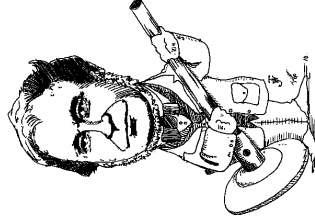


Obrázek 3: Křížení syntetických vláken pod mikroskopem s polarizovaným světlem

Moc světla – spektroskopie

Spektroskopie je metoda založená na interakci elektromagnetického záření se vzorkem. Z tohoto pohledu je vlastně i mikroskopie spektroskopii, neboť používá interakci viditelného záření se vzorkem a jako detektor použije lidské oko. Ale nejen viditelné světlo je záření a lidské oko není zas až tak dobrý detektor, který se bude chovat za všech okolností stejně, aby by zajistilo reprodukovatelné výsledky.

U kolébky spektroskopie stál sir Isaac Newton se svým hranolem a objevením monochromatického světla. Také si všiml, že čím čistější monochromatické světlo získává, tím slabší je jeho intenzita, což je pravda, kterou překonaly až lasery a synchrotrony. Nicméně první spektrometr vytvořili Kirchhoff a Bunsen v roce 1860 (obr. 4). Bunsen k tomu řekl: „Určení jednoho prostého faktu je mnohem důležitější, než ta nejkrásnější sestavená teorie.“ Takle slova by mohla být mottoem forenzní chemie, nemyslíte?



Obrázek 4: Dobová karikatura Bunsena

1. Nakreslete vzorce látek **A** až **X**.
2. Pod jakým názvem se s **X** běžně setkáme? Jistě pro vás pak nebude problém identifikovat onoho C. F.
3. První syntéza využívá pouze látku **B**. Látka **A** ovšem také není bez užítku. K čemu se používá?
4. Napište mechanismus Hofmannova odbourávání.
5. Jak se nazývá čtvrtá reakce druhé syntézy (NaNO_2/HCl)?
6. Jaká forma **X** se běžně používá a proč?

Úloha č. 5: WTC 09/11/01

Autor: Karel Berka

Dne 11. září 2001 v 8.46 a 9.03 místního času dopadly na dvě věže Světového obchodního centra (WTC) dopravní letouny pilotované teroristy. Věže po zásahu začaly hořet a obklopil je oblak dusivého černého dýmu. Obě budovy se do dvou hodin zřítily a New York pokryla oblaka prachu. V troskách budov zemřelo 2973 osob. Čest jejich památce.

Pád „Dvou věží“ započal válku proti terorismu. Pro tuto úlohu je ale podstatnější otázka, jakých teplot mohly dosáhnout ohně uvnitř budov. Pojďme se do tohoto ožehavého problému pustit.

Část A – průběh

Odpružení věží zvládlo rozložit sílu nárazu letadel. Letecké palivo z nádrží shořelo rychle – z velké části opustilo věže jako ohnivé koule vylétující z oken věží. Odhaduje se, že většina paliva byla spálena do půlhodiny.

1. Jaký rozdíl je ve složení bezbarvého a černého dýmu při spalování uhlíkových a co dým říká o teplotě ohně a účinnosti spalování? Jakým typem dýmu se vyznačuje na vzduchu zapálený benzen?



14 bodů

Pár sekund před pádem začal dým z oken vystřelovat, jakoby uvnitř něco explodovalo. Nato začala zasažená patra kolabovat a černý dým a prach zakryly rychlý pád věží na místo základů.

- Napište definici výbuchu.
- Je k výbuchu nutná účast výbušnin?

Část B – teplo

Zaměříme se na to, co je zajímavé chemicky – na teplotu plamění. Letecký benzín alias kerosen je směs uhlovodíků s 12 až 15 uhlíky. Přípravuje se frakční destilací ropy při 200 °C až 275 °C. K tomu, abychom si udělali představu, jakou nejvyšší teplotou může kerosen hořet, odhadneme, jaké teplo se uvolní při jeho spalování:



- Výčíslete rovnici tak, aby v ní vystupoval 1 mol kerosenu (tetradecenu)⁴.
- Vypočítejte reakční teplo reakce (1). Využijte k tomu rozdílů mezi slučovacími teplemi produktů a reaktantů ($\Delta_{\text{sluč}}H^\circ$).
- Pod jakým názvem by se nacházelo reakční teplo reakce (1) v tabulkách?

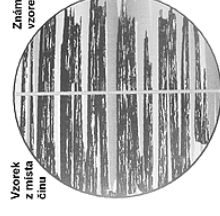
Další možností, jak si lze vypočítat reakční teplo, je využití tzv. středních vazebných entalpií (střední vazebné interakce) plynů. Střední vazebné entalpie ($\Delta_{\text{A-B}}H$) udávají, kolik energie je potřeba na přetrhnutí vazby A – B. Naopak vytvoření vazby tuto energii uvolní. Reakční teplo je pak rozdíl mezi energií vzniklou tvorbou nových vazeb a energií potřebnou na přetrhání vazeb v reaktantech.

- Vypočítejte reakční teplo v reakci (1) i pomocí středních vazebných entalpií.⁵
- Která hodnota reakčního tepla bude přesnější? Ta ze slučovacích tepel, nebo ta ze středních vazebných interakcí?

⁴Symbole v závorkách udávají skupenský stav látky: g – plyn (gas), l – kapalina (liquid), s – pevná látka (solid).

⁵Zanedbejte fázové přechody.

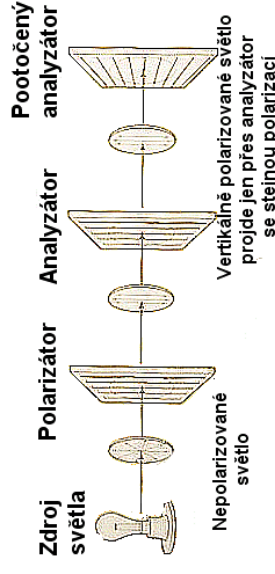
vzorky (obr. 1). Před začátkem používání počítačového zpracování v daktyloskopii se právě takto porovnávaly i otisky prstů.



Obrázek 1: Pohled do porovnávacího mikroskopu. V tomto případě se zdá, že jsme našli správný vzorek tkaniny.

Mikroskopy s polarizovaným světlem

Na trošku podrobnější zkoumání, především vláken a vlasů, se používají mikroskopy používající polarizované světlo. To získáme z obecného světla pomocí polarizačního filtru, který propouští světlo polarizované jen v jedné rovině (obr. 2).



Obrázek 2: Vznik a použití polarizovaného světla

Pokud by světlo procházelo neuspořádaným vzorkem, jakým je například sklo, pak se rovina polarizovaného světla nestáčí a při uspořádání dle obr. 2 bude vidět jen černá plocha. Ale jakákoliv organizovanost vzorku rovinu polarizovaného světla stáčí. A tato organizovaná místa pak září na černém pozadí (obr. 3).

Seřál o detektivní chemii – Chemické nástroje detektivů

Autor: Karel Berka

Inspektor Chemie se rozhlédl po své laboratoři. Zavadil pohledem o mikroskop, kterým našel tričko vraha Kolouška, o spektrofotometr, díky němuž prokázal, že žvýkačky prodávané před školou skutečně obsahovaly extázi. V rožku poblábkávající plamen atomového absorpčního spektrometru zase odhalil střelbu nad hřbitovní rakví Dona Cozzy a plymový chromatograf stojící u okna se osvědčil při důkazu nevidaně vysoké koncentrace alkoholu v krvi řidiče K. při jeho smrtící jízdě po tramvajové zastávce.

Čím, řekněte mi čím...

Laboratoře forenzní chemie většinou nebyvají plně nejnovějších výstřelků laboratorní techniky, které se běžně objevují v seriálech Kriminálka XYZ. Detektivové mají rádi věci dobře vyzkoušené a s puncem pravdivosti, což je u nových metod vždy otevřená otázka. Čím víc se toho časem v chemii mění, tím více zůstávají věci stejné.

První forenzní laboratoř založil v roce 1910 Edmund Locard se dvěma přístroji – mikroskopem a spektrofotometrem. A tyto přístroje jsou pilíři forenzní analýzy dodnes. Jen k nim přibýly i další spektroskopické metody jako infračervená spektroskopie a rentgen. Dalším vylepšením jsou dělicí analytické metody jako je například plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (GC-MS), dokonce i nukleární magnetická resonance (NMR) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM) si pomalu nacházejí cestu do některých forenzních laboratoří. V každé forenzní laboratoři ale najdete alespoň jeden mikroskop, a proto začneme právě s ním.

Vidětí mnoho – mikroskopické techniky

Mikroskopické techniky se používají ve forenzní analýze už od dob Sherlocka Holmese a Edmunda Locarda a to na mnoha místech – pokaždé, když je potřeba si něco prohlédnout zblízka, ať už jde o vlákna, krystalky jedů nebo kontrolu vzorků z místa činu.

Porovnávací mikroskop

Na rychlé třídění se používají porovnávací mikroskopy se přibližně čtyřicetinásobným zvětšením. Jsou to vlastně dva mikroskopy v jednom spojené místem. Při pohledu do porovnávacího mikroskopu pak vidíme najednou dva

Část C – teplota

A nyní se již pustíme do výpočtů maximální teploty. O acetylenu je známo, že jeho plamen má teplotu nejvyšší. Uvažujme rovnicí:



Nejvyšší možnou tzv. adiabatickou teplotu plamene určíme tak, že budeme předpokládat, že veškeré teplo, které reakce (2) vyprodukovala, se použije jen na zahřívání produktů reakce. Pro jednoduchoost počítejte jen s tepelnou kapacitou C_p pro 1000 °C.

9. Určete adiabatickou teplotu plamene acetylenového hořáku s čistým kyslíkem.

Máme první odhad. Ten je ale hodně „přestřelený“, což si dokážeme snadno – stačí vzít v úvahu i vzduch, tj. že dochází i k ohřevu malé části okolního plynu. Reálná teplota plamene acetylenového hořáku je pak cca 3300 °C.

10. Vypočítejte teplotu plamene kerosenu na vzduchu. Pro jednoduchoost předpokládejte, že vzduch procházející plamenem obsahuje čtyřikrát víc dusíku, než kyslíku, který je potřeba na provedení reakce.

Část D – oprávněnost použití modelu adiabatické teploty

Výpočet adiabatické teploty máme sice za sebou, ale měli bychom si být vědomi i toho, s jakou přesností byl proveden. Při výpočtu teploty jsme použili několik zjednodušení již tak jednoduchého modelu. Vyjmenujme si je:

- Zanedbání ohřevu okolí plamene.
- Zanedbání fázových přechodů.
- Zanedbání růstu tepelných kapacit s růstem teploty. Použili jsme místo toho jen tepelnou kapacitu pro 1000 °C.

11. Určete jakým způsobem by korekce jednotlivých aproximací ovlivnily výslednou teoretickou adiabatickou teplotu v porovnání s jednoduchým modelem.

12. U zanedbání tepelné závislosti molárních izobarických tepelných kapacit se ještě zastavíme. Např. $C_p(\text{CO}_2, 25^\circ\text{C})$ je $37,12 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, zatímco $C_p(\text{CO}_2, 1000^\circ\text{C})$ je $57,14 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Se zvyšováním teploty se tedy zvyšují i tepelné kapacity pro plyny. Zkuste odhalit, proč tepelné kapacity plynů s teplotou rostou.

Potřebné údaje

Látka	$\Delta_{\text{sluč}}H^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	$C_p(25^\circ\text{C})$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$C_p(1000^\circ\text{C})$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
H ₂ O (l)	-285,83	75,28	
H ₂ O (g)	-241,83	36,50	44,94
CO ₂	-393,51	37,12	57,14
O ₂	0	28,91	35,71
N ₂	0	28,87	33,81
C ₂ H ₂	226,73	44,04	73,30
C ₁₄ H ₂₈	-280,76		

Tabulka 1: Slučovací tepla a molární tepelné kapacity, zdroj: NIST

	H	C	N	O
H	432			
C	411	346; 602 (2); 835 (3)		
N	386	305; 615 (2); 887 (3)	167; 418 (2); 942 (3)	
O	459	358; 799 (2); 1072 (3)	201; 607 (2)	142; 494 (2)

Tabulka 2: Střední vazebné enthalpie [kJ mol⁻¹], v závorce je případná vyšší vaznost

Látka	Vzorec	Název	Triviální název
A	CO ₂	oxid uhličitý	
B	BuCOOH	pentanová kyselina	valerová kyselina
C	HCOOH	methanová kyselina	mravčí kyselina
D	CH ₃ OH	methanol	karbinol, dřevěný líh
E	KCN	kyanid draselný	cyankáli
F	KCNO	kyanatan draselný	
G	BaC ₂	acetylid barnatý	
H	H ₂ C ₂	ethyn	acetylen
I	BaCN ₂	kyanamid barnatý	
J	O=C(NH ₂) ₂	amid aminomethanové kyseliny, močovina karbonyldiamid	

4.

Látka	Strukturní vzorec
G	Ba ²⁺ [C≡C] ²⁻
H	H-C≡C-H
I	Ba ²⁺ [N=C=N] ²⁻
J	NH ₂ -(C=O)-NH ₂

5. Grignardova reakce.

6. Mravčí kyselina je obsažena například v mravčím jedu.

7. Jedovatější (perorálně pro člověka) je kyanid draselný (LD₅₀ = 2–3 mg/kg), méně jedovatý je methanol (LD₅₀ = 360 mg/kg).

8. V reakční směsi byl jak značený, tak neznačený uhličitán barnatý v molárním poměru 1:1. Tím by se připravil Ba*CC, z něhož by po reakci s vodou vznikl H*C≡CH. Následovala by separace tří vzniklých produktů.

9. Močovinu připravil v roce 1828 Friedrich Wöhler zahříváním kyanatamu amonného. Popřel tak teorii vitalismu, která říkala, že chemické látky tvořící živé organismy jsou stěží odlišné od neživé hmoty. Močovinu totiž připravil z anorganických sloučenin.

Otázka 1 – 1,5 bodu, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 5,6 bodu, otázka 5 – 0,8 bodu, otázka 6 – 0,2 bodu, otázka 7 – 0,2 bodu, otázka 8 – 0,5 bodu, otázka 9 – 0,6 bodu a otázka 10 – 0,6 bodu. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 5: Radioaktivní syntéza I

Autor: Pavel Řezanka

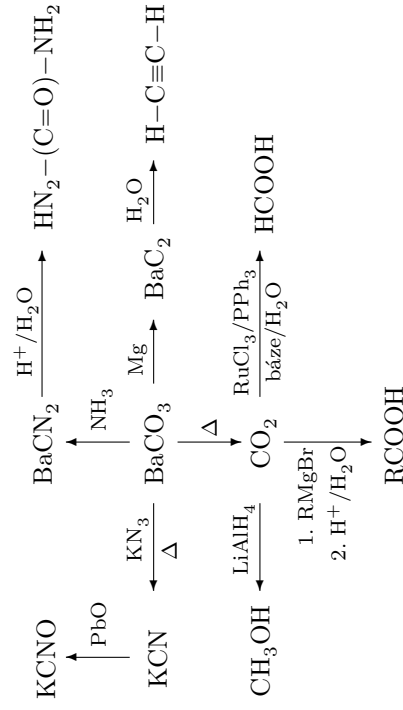
11 bodů

1. Existuje 6 izotopů uhlíku s poločasem rozpadu delším než jedna sekunda: ^{10}C , ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C a ^{15}C . Používají se ^{11}C , ^{13}C a ^{14}C . ^{10}C a ^{15}C mají příliš krátké poločasy, takže je není možné použít pro syntézu. ^{12}C je stabilní izotop, který se v organických sloučenin vyskytuje v 98,89 %, a proto se nedá použít ke značení.

2. Jedná se o izotop ^{14}C . Používá se také ke stanovení stáří nálezů organického původu, tzv. uhlíkové datování.



3. Vyplněné schéma:



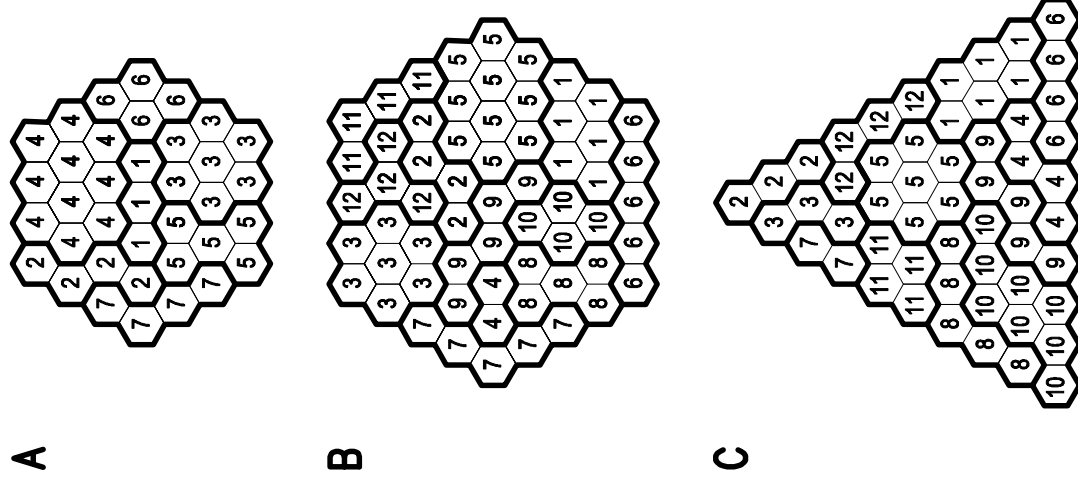
Obrázek 1: Schéma přípravy sloučenin vycházejících ze značeného uhlíkatu barnatého (všechny zobrazené atomy uhlíku jsou značené)

Řešení úloh 1. série 6. ročníku KSICHTU**Úloha č. 1: Úloha hexagonální**

Autor: Pavla Spáčilová

6 bodů

Obrazce lze složit například takto:



Obrazec A

1 anthracen	3 koronen	5 perylen	7 tetrafen
2 chrysen	4 ovalen	6 pyren	

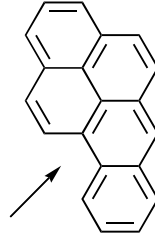
Obrazec B

1 anthanthren	4 naftalen	7 pentaafen	10 pyren
2 chrysen	5 ovalen	8 perylen	11 tetrafen
3 koronen	6 pentacen	9 picen	12 trifenylen

Obrazec C

1 anthanthren	4 chrysen	7 naftalen	10 pyranthren
2 anthracen	5 koronen	8 pentaafen	11 pyren
3 fenanthren	6 naftacen	9 picen	12 tetrafen

1. Nelze použít hexahelicen (není planární) a fluoren (má pětičlenný kruh).
2. Tato zkratka znamená polycyklické aromatické uhlovodíky – polycyclic aromatic hydrocarbons. Jejím českým ekvivalentem je PAU.
3. Prekarcinogeny jako takové nepůsobí nádorová onemocnění, karcinogenní účinek mají až jejich metabolity. Výsledný efekt je však stejný jako u karcinogenu.
4. „Oblast zálivu“ je část struktury PAH, jejíž přítomnost v molekule svědčí o tom, že tento uhlovodík bude mít karcinogenní účinky. Nejznámější karcinogen cigaretového kouře je benzo[a]pyren.



Obrázek 1: Benzo[a]pyren, šipka směřuje do „oblasti zálivu“

Za správné složení každého z obrázků 1 bod, celkem 3 body. Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 1 bod. Celkem 6 bodů.

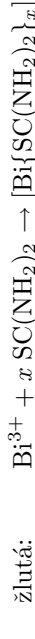
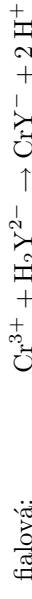
Úloha č. 4: Inspirace duhou

Autor: Iva Voleská

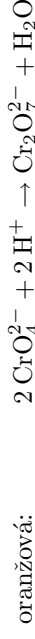
10 bodů

1. Dopadá-li elektromagnetické záření na látku, část je ho pohlcena a zbytek látkou prochází, či se od ní odrazí. Jestliže intenzita pohlceného světla (elektromagnetického záření viditelné oblasti) nezávisí na jeho vlnové délce, vnímáme látku jako nebarevnou, šedou. Mezi odstíny patří i bílá (světlo se zcela odráží) a černá (světlo je zcela pohlceno). Pokud se mění intenzita pohlceného světla s vlnovou délkou, jeví se nám látka jako barevná. V nejjednodušším případě látka propouští/odráží světlo pouze jedné vlnové délky, zatímco světlo ostatních vlnových délek pohlcuje. Vnímání barva je určena právě propuštěným/odraženým světlem a odpovídá němu, které z barev duhy. Barevné vnímání látek se složitějším absorpčním spektrem souvisí s polohou absorpčních maxim jednotlivých typů čípků v lidském oku. Chromofory jsou funkční skupiny, které absorbují ve viditelné části spektra, a proto způsobují barevnost látek, v nichž jsou obsaženy. Tyto skupiny obsahují dvojné vazby nebo ne vazebné elektronové páry.

2.



v kyselém prostředí HNO_3



3. Ve vzorcích byly přítomny následující kationty v pořadí vzorků 1 až 6: Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ a Sr^{2+} .

4. Podle barvy jsou pojmenovány šedomodré cesium, žlutozelený chlor, fialový jod, růžové rhodium a tmavě červené rubidium. Barvu v názvu nalezeme u bismutu (bílá hmota), praseodymu (zelená dvojče) a thallia (zelená ratolest). Název iridium znamená duhově zbarvený a konečně podle barevnosti byl pojmenován chrom.

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

Pokud je nadbytek substrátu velký, tak platí $K_M \ll [S]$ a ve jmenovateli můžeme Michaelisovu konstantu oproti koncentraci substrátu zanedbat, čímž dostaneme

$$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = v = v_{\max}. \quad (11)$$

Rovnice (11) se formálně shoduje s kinetickou rovnicí nultého řádu vůči substrátu. Naše zjištění je tedy v souladu s poznatky enzymové kinetiky – ovšem pouze za předpokladu, že koncentrace ethanolu je dostatečně vysoká, aby saturovala enzym. Tento předpoklad platí téměř v celé oblasti naší křivky. Pokud by však koncentrace ethanolu klesla na hodnotu, kdy by už enzym nebyl nenasaturován, reakce by se již nedala popsat touto zjednodušenou kinetikou.

4. Hodnotu rychlosti konstanty převeďme na $\%_0 \text{ s}^{-1}$ tak, že ji vydělíme hustotou a vynásobíme molární hmotností ethanolu:

$$k' = k M_{\text{EtOH}} \frac{1}{\rho_{\text{krv}}} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} k' &= 1,06 \cdot 10^{-6} \cdot 46,07 \cdot \frac{1}{1,05} = \\ &= 4,65 \cdot 10^{-5} \%_0 \text{ s}^{-1} = 0,167 \%_0 \text{ hod}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

5. Jelikož známe hodnotu rychlostní konstanty ve vhodných jednotkách, snadno již spočítáme, že pokud Gildor za hodinu zmetabolizuje $0,167 \%_0$ alkoholu, tak $3 \%_0$ zmetabolizuje za

$$t = \frac{3,0}{0,167} = 18 \text{ hodin}. \quad (14)$$

6. Jedná se právě o acetaldehyd, který negativně působí nejen na centrální nervovou soustavu a způsobuje hlavně bolesti hlavy. Kocovina však souvisí i s celkovou dehydratací organismu po požití nadměrného množství ethanolu.

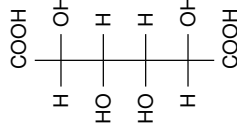
Otázka 1 – 2 body, otázka 2 – 1,5 bodu, otázka 3 – 3 body, otázka 4 – 1,5 bodu, otázka 5 – 1 bod a otázka 6 – 1 bod. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 2: Sladká

Autor: Pavla Spáčilová

8 bodů

Řešením šifry je kyselina slizová (K. SLIZOVA), jedná se o posun v abecedě o jedno písmeno zpět.



Obrázek 1: Kyselina slizová

Hexosa	Písmenko
allosa	L
altrosa	Š
glukosa	M
mannosa	J
gulosa	Ž
idosá	P
galaktosa	W
talosa	B

Tabulka 1: Přřazení písmenek a hexos

Za strukturu kyseliny slizové 2 body, za každou správně přiřazenou hexosu 0,75 bodu. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 3: Gildor Aldarion Nelmegil z Taurionu (I) 10 bodů

Autoři: Radek Matuska, Eliška Kolouchová a Eva Jeničková

1. Požadujeme, aby hmotnostní zlomek ethanolu v krvi byl roven 0,003:

$$w_{\text{EtOH}} = \frac{m_{\text{EtOH}}}{\sum m} = \frac{m_{\text{EtOH}}}{m_{\text{EtOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}/\text{Gildor}} + m_{\text{H}_2\text{O}/\text{vino}}} = 0,003. \quad (1)$$

Součet ve jmenovateli představuje hmotnost veškeré kapaliny v těle Gildora po pití. Jednotlivé příspěvky k celkové hmotnosti vyjádříme ze vztahů pro hustotu a objemový zlomek:

$$\text{voda v Gildorově těle} \quad m_{\text{H}_2\text{O}/\text{Gildor}} = w_{\text{H}_2\text{O}/\text{Gildor}} m_{\text{Gildor}} \quad (2)$$

$$\text{ethanol ve víně} \quad m_{\text{EtOH}} = \rho_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}} = \rho_{\text{EtOH}} \varphi_{\text{EtOH}} V_{\text{vino}} \quad (3)$$

$$\text{voda ve víně} \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{vino}} \quad (4)$$

Dosažením do rovnice (1) dostaneme výraz

$$w_{\text{EtOH}} = \frac{\rho_{\text{EtOH}} \varphi_{\text{EtOH}} V_{\text{vino}}}{\rho_{\text{EtOH}} \varphi_{\text{EtOH}} V_{\text{vino}} + \rho_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{vino}} + w_{\text{H}_2\text{O}/\text{Gildor}} m_{\text{Gildor}}}, \quad (5)$$

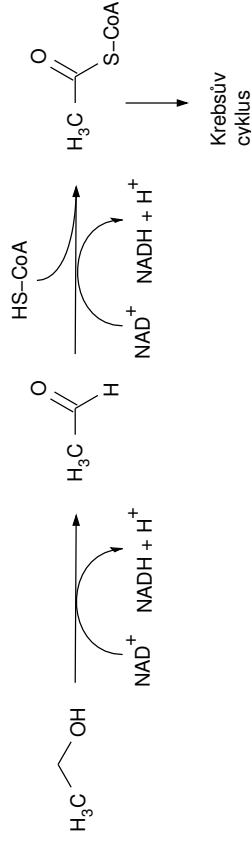
z něhož vyjádříme objem vína, které Gildor vypil

$$V_{\text{vino}} = \frac{w_{\text{EtOH}} w_{\text{H}_2\text{O}/\text{Gildor}} m_{\text{Gildor}}}{\rho_{\text{EtOH}} \varphi_{\text{EtOH}} - w_{\text{EtOH}} \cdot (\rho_{\text{EtOH}} \varphi_{\text{EtOH}} + \rho_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (6)$$

$$V_{\text{vino}} = \frac{0,003 \cdot 0,6 \cdot 65 \cdot 10^3}{0,789 \cdot 0,12 - 0,003 \cdot (0,789 \cdot 0,12 + 0,998 \cdot 0,88)} = 1,2 \text{ dm}^3. \quad (7)$$

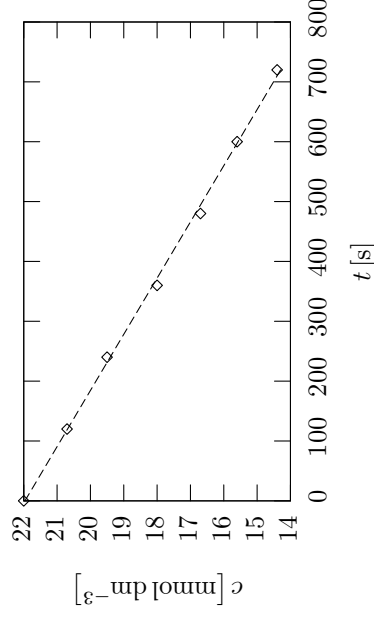
Gildor musel vypít alespoň 1,2 l vína. Skutečný objem vypitého vína bude samozřejmě větší, protože se ethanol metabolisuje a odbourává, a to především v játrech.

2. Hlavní metabolickou dráhou pro odbourávání ethanolu je jeho oxidace alkoholdehydrogenasou (EC 1.1.1.1) na acetaldehyd (za účasti NAD^+) a další oxidace acetaldehydu za účasti koenzymu A a NAD^+ na acetylkoenzym A (katalýza acetylující acetaldehyddehydrogenasou – EC 1.2.1.10). Vznikající acetylkoenzym A už se pak stává součástí Krebsova cyklu:



3. Vyneseme-li závislost koncentrace EtOH na čase do grafu 1, zjistíme přímkovou závislost, což svědčí pro kinetiku nultého řádu⁶, která se řídí rychlostní rovnicí

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -k \quad \Rightarrow \quad c(t) = c(t_0) - kt. \quad (8)$$



Obrázek 1: Časová závislost koncentrace alkoholu v krvi Gildora

Směrnice přímky odečtená z grafu 1 odpovídá rychlostní konstantě odbourávání ethanolu, tedy (pozor na správné jednotky!)

$$k = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \quad (9)$$

Rovnice Michaelise-Mentenové popisuje rychlost enzymově katalyzované reakce jako

$$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = v = \frac{v_{\text{max}} \cdot [\text{S}]}{K_{\text{M}} + [\text{S}]}, \quad (10)$$

kde v_{max} je maximální rychlost reakce a K_{M} je Michaelisova konstanta (konstanta charakteristická pro danou reakci substrátu s enzymem při konstantní koncentraci enzymu).

⁶Ve skutečnosti je to samozřejmě komplikovaná reakce, takže výsledný tvar rychlostní rovnice má pouze formální význam.