



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 1. série

8. ročník (2017/2018)

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

Recenze úloh:

Miroslav Brumovský (Z1), Jaromír Literák (S1 a S2), Radek Matuška (C1), Jozef Priboj (A1)
a Tomáš Slanina (B1)

© 2017 Miroslav Brumovský, Pavla Fialová, Matúš Chvojka, Lenka Karpíšková, Simona Krupčíková, Dominik Madea, Milan Říha, Petr Stadlbauer a Tomáš Vranka

© 2017 Masarykova univerzita

Úvodník

Milí vibušníci!

Jak už to tak bývá, začátek září přináší nový školní rok a s ním spojené povinnosti, k vaší radosti však přináší také první brožuru nového, již 8. ročníku ViBuChu, v trochu pozměněném kabátě. V každé brožuře na vás budou čekat dvě úvodní úlohy na zahřátí, které zvládnete levou zadní, pak se trochu zapotíte u třech tematických úloh a jako třešnička na dortu na vás bude čekat úloha doplňková.

Podzimní sychravé počasí se blíží, a proto je dobré se seznámit s tím, co vám při boji s bacily zaručeně pomůže. Jak zajistit, aby lidé mohli na Marsu přežít? Nejen to se dozvíte v druhé úvodní úloze.

Se psem Žerykem se naučíte, jak připravit organofluorované sloučeniny, a že není radno si s takovými sloučeninami zahrávat, protože kinetika reakcí je zázračná a neúprosná. V roli Watsona budete se Sherlockem Holmesem objevovat, jak pomocí chemiluminescence luminolu dokázat stopy krve na místě činu. V království krále Cínomora pomůžete dvorním analytikům prozkoumat původ jména jeho manželky Měděnky, a také se dozvíte, jak stanovit obsah vápníku a sodíku ve vodě.

Nakonec snad i rozlousknete, co se skrývá v lahvi, kterou Pavel našel při vyklízení sklepa.

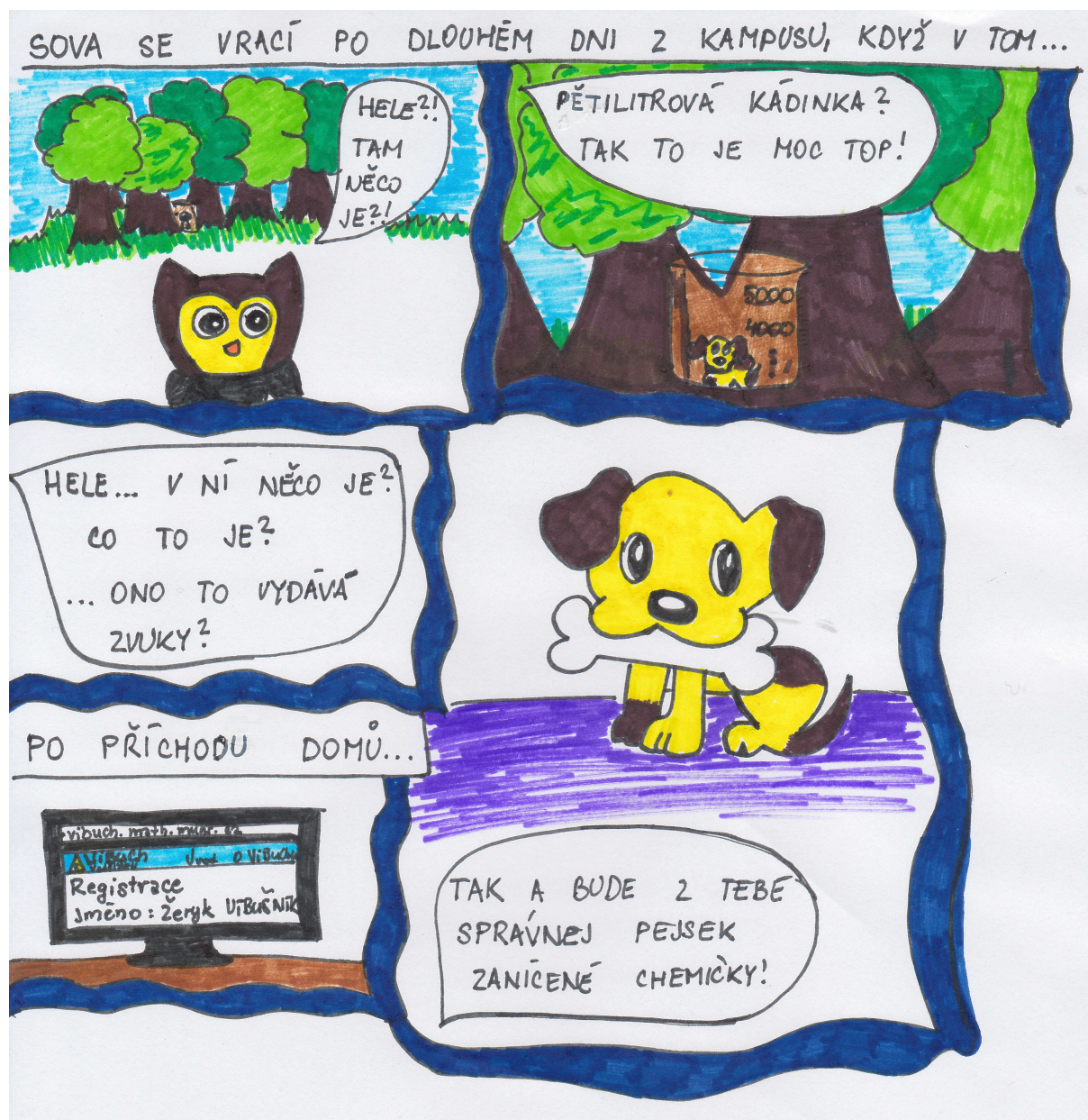
Pro ty nejlepší z vás čeká účast na letním soustředění, na kterém si budete moci vyzkoušet nabyté znalosti v praxi. Pokud se stanete úspěšnými řešiteli, tedy získáte padesát procent z celkového počtu bodů, a zároveň budete mít dobrý prospěch, můžete požádat o prominutí přijímacích zkoušek pro obory studijního programu Chemie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity.

Věříme, že se vám budou úlohy líbit a že vás budou příběhy našich hrdinů provázet po celý rok. Také vám přejeme mnoho síly a nadšení do řešení a doufáme, že se s vámi potkáme na některé z našich akcí, třeba již na podzimním setkání, které se bude konat po skončení první série. Aktuální informace naleznete na naší internetové stránce nebo facebooku.

ViBuChu zdar!

Pavla Fialová

Sova má nového pomocníka...



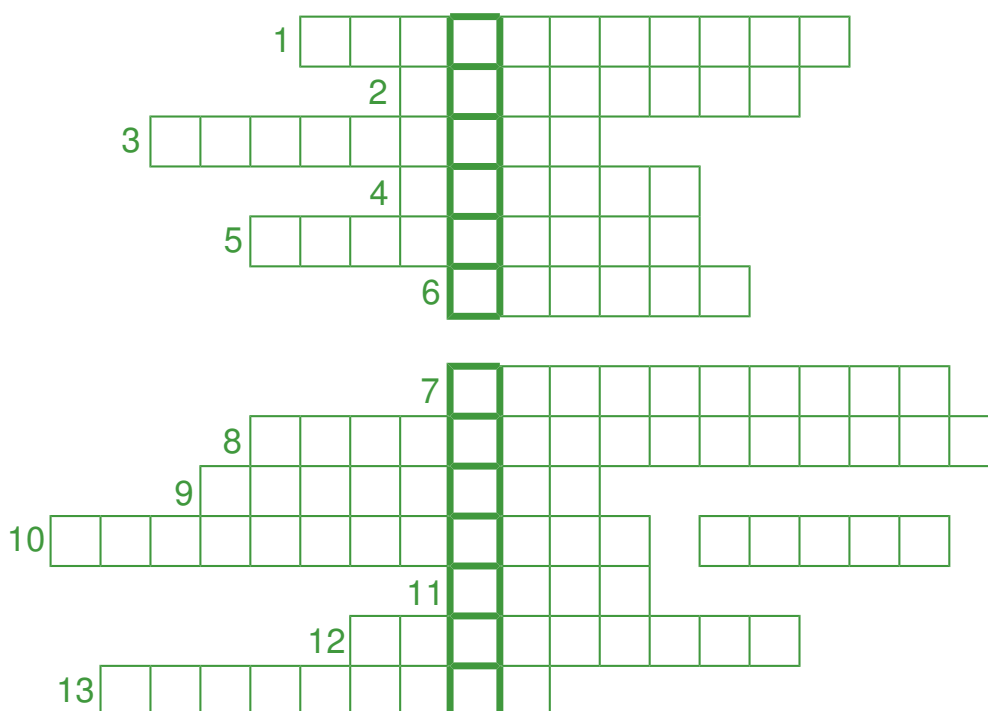
S1 – Léčivá doplňovačka (první úvodní úloha)

Autor: Miroslav Brumovský (e-mail: mbrumovsky@chemi.muni.cz)

5 bodů

Sychravé počasí může občas potrápit náš imunitní systém. V následující doplňovačce se dozvíte či si připomenete pár pojmů a zajímavostí z oblasti farmakologie a také zapátráte, jak může být jedna rostlina užitečná při léčbě a prevenci onemocnění.

Úkol 1: Doplňte.



- 1 – Často používaná účinná látka antipyretik (léčiv tlumících horečku).
- 2 – Název studií nutných k prověření bezpečnosti a účinnosti léčiv.
- 3 – Antibiotikum, které roku 1928 objevil Alexander Fleming.
- 4 – Označení pro onemocnění virového původu (nově také označení pro tělesný stav způsobený nadměrnou konzumací alkoholu).
- 5 – Název druhé fáze metabolismu léčiv, při které dochází k připojení hydrofilní endogenní skupiny (např. kyseliny glukuronové, sulfátu či glutathionu) na metabolit I. fáze.
- 6 – Alkaloid obsažený v opiu.
- 7 – Rod grampozitivní bakterie kulovitého tvaru, jejíž shluky připomínají hrozen.
- 8 – Oblast farmakologie, která se zabývá zkoumáním a popisem osudu léčiv v organismu, studuje procesy absorpce, distribuce, metabolismu a exkrece.
- 9 – Cíl v organismu, se kterým interagují molekuly léčiva.

- 10 – Označení pro poměr mezi toxickou a efektivní dávkou léčiva, které se používá při hodnocení rizik při předávkování.
- 11 – Strom, z jehož kůry lze připravit odvar s protizánětlivými účinky (obsahuje kyselinu salicylovou).
- 12 – Nesteroidní protizánětlivé léčivo se systematickým názvem 2-(4-(2-ethylpropyl)fenyl)propanová kyselina.
- 13 – Bílkoviny obsahující hemové skupiny, z nichž rozsáhlá skupina zprostředkovává metabolismus cizorodých látek.

Úkol 2: Napište tajenku a:

- (a) uveďte český název této rostliny,
- (b) napište, u jakých onemocnění lze tuto rostlinu použít k léčbě či prevenci a jaká část rostliny se používá.

S2 – Hurá na Mars (druhá úvodní úloha)*Autor: Petr Stadlbauer (e-mail: silchemix@centrum.cz)*

6 bodů

**Obr. 1: Mars**

Planeta Země není nafukovací ani věčná. S rostoucí světovou populací rostou požadavky na surovinové zdroje. Ve vzduchu visí hrozba světového jaderného konfliktu, stejně tak jako možnost srážky masivního kosmického tělesa se Zemí. A když už nic tak katastrofického nenastane, nezvratný osud naší planety zpečetí Slunce, které ji asi za jednu až dvě miliardy let učiní neobyvatelnou. Lidstvo se z těchto důvodů, i z prosté touhy poznávat a dobývat nová místa, poohlíží po různých místech ve vesmíru, kde bychom se mohli usadit. Kromě zažité myšlenky robustních kosmických lodí v poslední době nabírá na popularitě představa kolonizování Marsu (obrázek 1). Úvahy jsou různé, od vybudování prostých krytých základů až po kompletní teraformaci planety. Každá možnost má své pro i proti a zabývají se jimi světové mocnosti i soukromé firmy. Osídlování Marsu se často objevuje i v populárních filmech a v neposlední řadě dobývá svět her.

V jedné velice populární deskové hře z loňského roku je zpracováno téma kompletní přeměny Marsu na planetu, kde budou podobné podmínky pro život jako na Zemi. Jedním ze zřejmých požadavků je zajistit dostatečný tlak kyslíku v marťanské atmosféře. Hra ukazuje několik možností, jak uvolnit kyslík do atmosféry. Mezi nimi se objevují i následující chemické přeměny:

- *Přeměna A:* 3 jednotky energie slouží k výrobě jedné jednotky plynného kyslíku z vody elektrolýzou.
- *Přeměna B:* 4 jednotky energie slouží k výrobě jedné jednotky plynného kyslíku a jedné jednotky oceli z pudy.
- *Přeměna C:* 4 jednotky energie slouží k výrobě jedné jednotky plynného kyslíku a dvou jednotek oceli z bohatší rudy.
- *Přeměna D:* 4 jednotky energie slouží k výrobě jedné jednotky plynného kyslíku a jedné jednotky titanu z rudy.

Z pozemských experimentálních měření jsou známy následující hodnoty energií (s jistou dávkou aproximace, obsahující vymyšlenou jednotku kJames), které jsou potřeba k rozkladu oxidů kovů na prvky:

- $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ 24 kJames/Pmol (Pmol = 10^{15} mol)
- $\text{Fe}_x\text{O}_2 \longrightarrow x \text{Fe} + \text{O}_2$ 50 kJames/Pmol
- $\text{Ti}_x\text{O}_2 \longrightarrow x \text{Ti} + \text{O}_2$ 90 kJames/Pmol

Předpokládejte, že tyto hodnoty platí i za podmínek panujících na Marsu. Dále předpokládejte, že jedna „jednotka“ látek (kyslíku, titanu, oceli) v přeměnách A–D je rovna 200 Pmol. Rovněž pro jednoduchost uvažujte, že ocel je čisté železo.

Úkol 1: Převeďte hodnotu jedné „jednotky“ energie v přeměně A na hodnotu v jednotkách kJames. Tuto převodní hodnotu považujte za referenční a použijte ji v úkolech 2 a 3. Pokud tento úkol nevypočítáte, použijte v úkolech 2 a 3 převod 1 „jednotka“ energie = 3500 kJames.

Úkol 2: Budeme považovat zdroje železa a titanu na Marsu za oxidy. Kolik energie (v kJames) je potřeba na rozklad oxidů železa a titanu v přeměnách B–D podle hry tak, aby se uvolnilo 200 Pmol plynného kyslíku? Uvažujte převodní poměr mezi „jednotkami“ a kJames vypočítaný v úkolu 1.

Úkol 3: Vypočítejte, kolik herních „jednotek“ energie by mělo být potřeba na rozklad oxidů železa a titanu tak, aby vzniklo 200 Pmol plynného kyslíku, na základě reálných experimentálně známých dat. Opět uvažujte převodní poměr mezi „jednotkami“ a kJames vypočítaný v úkolu 1. Nakolik se takto vypočítaný počet „jednotek“ liší od počtu „jednotek“ využitých na tuto přeměnu ve hře? Doporučili byste autorům hry něco upravit, pokud by chtěli být v souladu se známými daty?

Úkol 4: Které rudy se běžně používají pro výrobu železa a titanu na Zemi? Uveďte tři pro železo a dva pro titan, a to chemickým vzorcem, chemickým názvem a jménem nerostu. Zároveň vybírejte tak, aby alespoň jedna vámi vybraná ruda pro každý kov byla oxid.

Úkol 5: Vyberte jeden oxid železa a jeden oxid titanu z předchozího úkolu a vypočítejte, kolik tun čisté rudy by bylo třeba rozložit pro uvolnění 200 Pmol plynného kyslíku. Kolik je to procent hmotnosti Marsu? Přijde vám reálné rozložit tolik rudy? Kolik by takto vzniklo oceli a titanu? Srovnajte tyto hodnoty s jejich současnou roční produkcí na Zemi. Co byste s těmito surovinami na Marsu dělali?

Úkol 6: Napadají vás nějaké další možnosti, jak zajistit dostatečné množství kyslíku v atmosféře Marsu?

A1 – Organofluorová chemie a výcvik štěňátka?

Autoři: Matúš Chvojka (e-mail: 451024@mail.muni.cz)
 Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)

11 bodů

Sovu ViBušnici již všichni dobře znáte z minulých ročníků, popřípadě z komiksů na konci brožury. Ať je váš vztah k ní jakýkoliv, naší úlohou není vám ji představovat, protože ji už jako správní ViBušníci znáte, ale seznámit vás s jejím novým věrným společníkem – štěňátkem jménem Žeryk.

Ptáte se možná, co má výcvik štěněte společného s organofluorovou chemií? A co to ta organofluorová chemie vlastně je? I na tyto otázky vám odpoví následující úlohy.

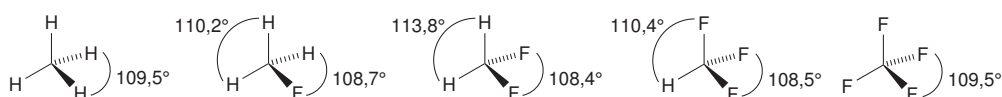
Sova ViBušnice už naučila Žeryka základnímovelům, jako je například sedni, spoj nukleofil s elektrofilem, lehni, dones, naber dusík, ... Proto je vhodný čas Žeryka posunout, co se týče vědomostí a zkušeností, ještě dále a udělat z něj dospělého psa-chemika!

První den výcviku – Seznámení se s fluorem

Úkol 1: Abychom se mohli ponořit do tajů organofluorové chemie, je nejdříve nutné osvojit si základní fakta o fluoru. Pokuste se vyplnit následující tabulku tak, abyste při tom co nejméně využívali internet/literaturu. Pokud to zvládnete, jste na tom vědomostně skoro tak dobře jako Žeryk.

Molekulová hmotnost	
Elektronová konfigurace	
Elektronegativita	
Atomový poloměr	
Skupenství (normální podmínky)	
Počet izotopů	
Isotop využívaný v NMR	
Nejznámější polymer obsahující fluor	
Signální slovo	
GHS výstražné symboly	

Velký „hlad“ fluoru po elektronech, v čemž předčí tento halogen i Žerykovu chuť na granule, způsobuje, že vazba uhlík-fluor je silně polarizovaná a v organické chemii nenajdeme pevnější vazbu. Vysoká polarizace způsobuje, že soudržnost atomů fluoru a uhlíku je více způsobena elektrostatickou přitažlivostí mezi $F^{\delta-}$ a $C^{\delta+}$ než sdílením elektronů, jako je tomu v kovalentních vazbách uhlík-uhlík. Takováto přitažlivost má za následek zkrácení vazby C–F na délku menší, než je délka vazby C–C. Aby toho nebylo málo, tak tyto změny rozložení elektronové hustoty způsobují změny geometrie molekul uhlovodíků. Nejjednodušším příkladem je sledování postupné výměny atomů vodíků za atomy fluoru v methanu. Při tom pozorujeme následující změny vazebných úhlů:



Očekávali bychom, že větší a na elektrony více bohaté atomy fluoru budou od sebe odpuzovat ostatní atomy a vazebný úhel mezi nimi bude větší. Opak je však pravdou. Jedním z vysvětlení může být, že atom fluoru přitahuje p -elektrony z sp^3 uhlíku, který je tímto elektronově ochuzený – částečně se mění hybridizace z sp^3 na sp^2 .

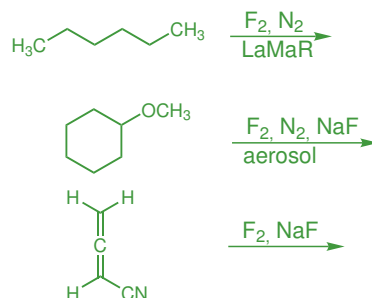
Úkol 2: Pokud jste přelouskali předcházející výklad, neměl by pro vás být velkým problémem následující úkol. Na obrázku vidíte poměrně prapodivnou reakci – tzv. sigmatropní přesmyk. Vaším úkolem je zkusit Žerykovi vysvětlit, na kterou stranu a proč bude posunuta následující rovnováha.



Druhý den výcviku – Seznámení se s přípravou fluorovaných sloučenin

Fluorované uhlovodíky se dají připravit zaváděním fluoru metodou LaMaR. Název LaMaR pochází ze jmen Lagow a Margave, autorů procesu perfluorace uhlovodíků. Během procesu dochází ke kondenzaci substrátů za nízké teploty v trubičce naplněné měděnými plíšky. Touto trubičkou protéká plynný fluor zředěný heliem nebo dusíkem. Koncentrace fluoru i teplota se postupně zvyšují po dobu několika dní, dokud není fluorace skončena.

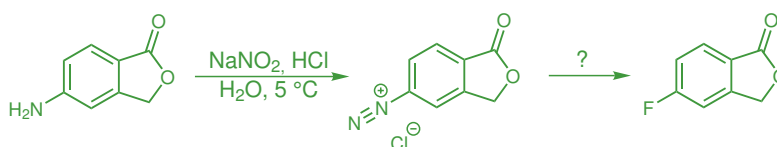
Úkol 3: Pokuste se určit, jaké produkty Žerykovi vzniknou v následujících reakcích:



Protože sova ViBušnice už Žeryka naučila kreslit základní typy mechanismů organických reakcí, Žeryka začaly zajímat i mechanismy reakcí v organofluorové chemii.

Úkol 4: Pokuste se zodpovědět tyto Žerykovy dotazy:

- Jaké činidlo se skrývá pod otazníkem?
- Jak se připravuje dané činidlo?
- Jak probíhá uvedená reakce? Nakreslete její mechanismus.



Úkol 5: Sovička řekla Žerykovi, aby zkusil provést výše popsanou reakci. Žeryk však nechtěl čekat dva měsíce, než mu dorazí činidlo. Rozhodl se, že si ho vyrobí sám. Přichystal si aparaturu, nalil vypočítané množství kyseliny do přikapávací nálevky. Vtom ale pocítil volání přírody a odskočil si ke stromu. Když se vrátil, zjistil, že přikapávací nálevka záhadně zmizela a s ní i polovina dlaždic v digestoři. Vysvětlete, co se stalo.

Třetí den výcviku – Seznámení se s kinetikou reakcí

Nejen Žeryka ale i reakční aparatury po chvíli omrzely hry s elementárním fluorem. Rozhodl se proto, že vyzkouší něco jednoduššího. Protože fluor má téměř vždy velké množství elektronů ve svém obalu, usoudil, že by mohl být dobrým nukleofilem. Prohledal sklad chemikálií a našel dvě soli, jednu ve staré hnědé lahvi a druhou ve větší průhledné lahvi (obrázek 1). Sovička mu dala jako substrát jodmethan, aby stále cítil nějaký adrenalin z fluorací. Dostal za úkol zjistit, který z nalezených fluoridů je lepší nukleofil.



Obr. 1: Soli fluoru nalezené Žerykem

Reaktant i substrát měl, jen mu chybělo vhodné rozpouštědlo. Než se však k němu ve skladu dostal, v pavilonu vypadla elektřina. Protože neměl chuť se jen tak pro zábavu honit za ocasem, sebral naslepo první lahev, která mu přišla pod tlapku. Byl to methanol. Připravil si dvě reakční baňky, dal do nich potřebné množství solí, které z lahví vyškrábal a horko-těžko odvážil na dvojramenných váhách z dob první republiky, zalil je methanolem a přikapal jodmethan. Aby zjistil, jak rychle reakce proběhnou, rozhodl se, že se přeci jen za tím ocasem honit bude. V okamžiku, kdy zreagovala sůl z větší lahve, udělal 100 otáček, a kdyby čekal na konec reakce se solí z hnědé lahve, tak by se točil dodnes. Mezitím však naskočila elektřina a přes páry methanolu uviděl lahev s lepším rozpouštědlem – DMSO. Znovu si přichystal dvě reakční baňky, navázil do nich soli a přilil DMSO. Po přidání jodmethanu ani nestihl zapnout stopky a bylo po reakci.

Kromě toho ještě našel lahvičku s nápisem 18-crown-6, z které přisypal trochu látky do stále nezreagované směsi, která obsahovala sůl z menší hnědé lahve a methanol. Ta po chvíli také zázračně zreagovala.

Úkol 6: Vysvětlete proč

- (a) sůl z malé hnědé lahve reagoval obtížněji než sůl z větší lahve
- (b) reakce probíhala lépe v DMSO než v methanolu
- (c) co je a co způsobil 18-crown-6 (že se reakce zázračně rozběhla?).

První dny výcviku přinesly Žerykovi velké ponaučení. Nejenže získal mnoho nových teoretických vědomostí, přišel i na to, že není vhodné reakce předem pořádně nepromyslet, že při výpadku elektřiny je lepší zkoušet dohonit na chodbě vlastní ocas než způsobovat komplikace při reakcích, a že dlaždice v digestoři nevydrží úplně všechny alchymistické pokusy. Dnešním dnem se rozhodl, že se vždy poradí se sovičkou, která už pro něj chystá další díl výcviku.

B1 – Sherlock Holmes – génius forenzní chemie

Autoři: Dominik Madea (e-mail: dominik.madea@seznam.cz)
Tomáš Vranka (e-mail: 423043@mail.muni.cz)

11 bodů

Již 130 let, ano, víme, že je těžké tomu uvěřit, ale před takovou dobou vznikla postava nejslavnějšího detektiva na celém světě, Sherlocka Holmesa. Jeho autor, Sir Artur Conan Doyle, ani nemohl tušit, jakou kultovní a ve skrze nadčasovou postavu stvořil. Vždyť mnohými je dokonce považován za zakladatele oboru forenzní chemie, jelikož k vyřešení případů používal nejen svou nadlidskou inteligenci a dedukční schopnosti, ale i pravý vědecký přístup, s nímž odhalil nejednu neřešitelnou záhadu. Proto se také připojujeme k oslavě tohoto výročí a doufáme, že se s námi plně ponoříte do odhalování záhad vědeckou metodou à la Sherlock Holmes.

Bylo zamračené sobotní Londýnské odpoledne a se svým přítelem, Sherlockem Holmesem, jsme vysedávali v kožených křeslech u krbu. Sherlock pokuřoval ze zdobené lulky a já si četl noviny. Najednou mne zaujal článek z rubriky Záhadné případy a povídám:

„Sherlocku, poslouchejte, zde píší, že v zamčeném pokoji byl nalezen pobodaný muž a v okolí se nenašla jediná stopa krve. Dokázal byste to vysvětlit?“

Přítel se na mne podíval a se stoickým klidem odpověděl:

„Inu, příteli, mám v mysli dvě různé varianty; buď byla oběť donesena do pokoje až po činu, nebo vrah důkladně umyl všechny stopy. Avšak zaráží mne, že by byl tak důkladný, aby oklamal luminolovou zkoušku.“

„Luminolovou zkoušku? Copak to je, příteli? Nikdy jsem o ní neslyšel.“

„Ale Watson, taková neznalost mne u vás překvapuje. Cožpak nevíte, že ve forenzních vědách se často pro zviditelňování skvrn od krve využívá chemiluminiscence luminolu? Víte, Watson, co je to vlastně chemiluminiscence?“

„Ale Sherlocku, co si o mně myslíte? Vždyť chemiluminiscence je vyzařování světla, které je důsledkem chemické reakce. S chemiluminiscencí se v přírodě můžeme setkat například u světlušek.“

„Správně, Watson. A na tomto principu je založena luminolová zkouška, která je velmi citlivá a stačí k ní pouze malé množství krve, jenž nemusí být okem vůbec viditelné. Pachatel by se mohl pokusit důkladně umýt krvavou skvrnu tak, že není poznat, zda tam kdy byla. Ale test s luminolem bude prokazatelný.“

„Děkuji za objasnění. Ale Sherlocku, smím se zeptat, co je to ten luminol?“

„Beze všeho, luminol je relativně jednoduchá organická sloučenina, 3-aminoftalhydrazid. Poprvé byl připravený již na počátku 20. století, ale jeho chemiluminiscenční vlastnosti byly objeveny až v roce 1928.“

„Vaše vědomosti jsou úžasné, příteli. A víte i něco o mechanismu těchto reakcí?“

„Nepodceňujte mne, Watson. Je známo, že při chemiluminiscenci luminolu probíhá mnoho značně komplikovaných reakcí, avšak některé kroky a intermediáty jsou klíčové. Reakce probíhá v bazickém prostředí a prvním krokem je rovnovážná deprotonace. Další důležitou reakcí je jedoelektronová oxidace konjugované báze luminolu na příslušný radikál. Co může sloužit jako oxidační činidlo vám mohu povědět později. Radikál poté reaguje se superoxidem za vzniku peroxidu, který po eliminaci dusíku přechází na 3-aminoftalát, jenž je v excitovaném stavu. Přebytkovou energii vyzáří ve formě světla s určitým kvantovým výtěžkem a přechází na 3-aminoftalát v základním stavu. To, co tedy můžete při zkoušce vidět, je fluorescence 3-aminoftalátu.“

Úkol 1: „Povězte Watsone, jak byste jednoduše ověřil, že opravdu vidíme fluorescenci 3-aminoftalátu?“

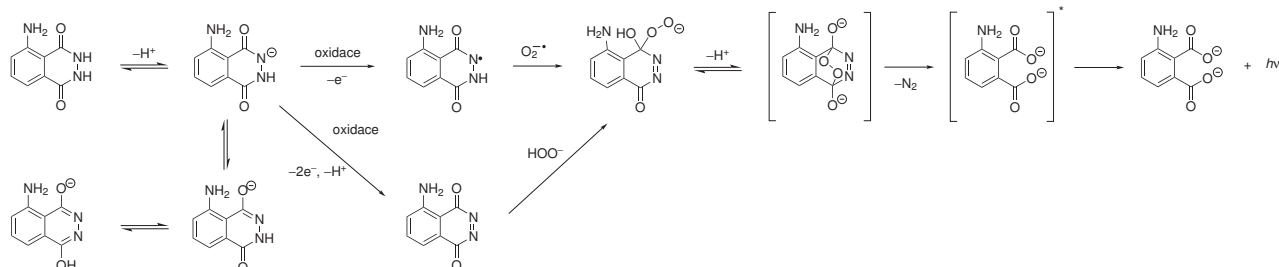


Schéma 1: Reakční schéma chemiluminiscence luminolu

„Také by vás mohlo zajímat, že dvouelektronová oxidace konjugované báze luminolu vede ke vzniku derivátu diazachinonu, který adicí konjugované báze H_2O_2 ($\text{p}K_a = 11,62$) poskytuje stejný peroxid jako v případě radikálové cesty. Experimentálně bylo pozorováno, že pouhým smícháním podobného diazachinonu s peroxidem vodíku v bazickém prostředí alkalického hydroxidu začne docházet k chemiluminiscenci.“

„Tak takové věci by mne ani ve snu nenapadly, Sherlocku.“

Úkol 2: „Drahý Watsone, a dokázal byste vysvětlit, proč není pozorována chemiluminiscence diazachinonu v neutrálním prostředí?“

„A víte, Watsone, že reakce může probíhat jak ve vodném prostředí, tak i v aprotických rozpouštědlech? Klasickou ukázkou může být také chemiluminiscence luminolu v dimethylsulfoxidu. Jako báze se nejčastěji volí KOH. Oxidačním činidlem je přímo kyslík ze vzduchu a výsledkem je modré záření s maximem při vlnové délce 485 nm. Je zřejmé, že při luminiscenci v DMSO, kde není přítomen peroxid vodíku, bude reakce probíhat radikálovou cestou.“

Úkol 3: „Tak si vás prověřím, milý Watsone: vymyslete, co bude ‚vedleším‘ produktem při jednoelektronové oxidaci luminolu molekulou kyslíku v DMSO, nakreslete diagram MO této diatomické částice a spočítejte řád vazby.“

„Ještě jsem vám, příteli, nepověděl, jak vypadá taková zkouška v praxi. Prvně se připraví čerstvý testovací roztok rozpuštěním malého množství luminolu ve vodném roztoku perboritanu sodného a Na_2CO_3 , případně místo perboritanu lze použít peroxid vodíku.“

Úkol 4: Schválně, Watsone, nakreslete strukturní vzorec perboritanového aniontu, ať vyzkoušíme vaše znalosti anorganické chemie.

„Výtečně, Watsone, vidím, že vaše znalosti se ani o píď nezmenšily. Ale vraťme se k luminolu. Po smíchání si můžete všimnout, že připravený roztok nevykazuje chemiluminiscenci. Tento roztok se rozpráší na místa, kde předpokládáme přítomnost krve. Trik je v tom, že hemoglobin přítomný v krvi katalyzuje jak rozklad peroxidu vodíku na hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$, který jakožto velmi silné oxidační činidlo oxiduje luminol na příslušné oxidační produkty, tak samotnou oxidaci luminolu peroxidem vodíku. Díky tomu můžete okamžitě pozorovat modrou luminiscenci s maximem o vlnové délce 424 nm a víme, jestli je na místě činu nějaký pozůstatek krevních stopy. Samotný test obvykle nevyřeší závažný případ vraždy. Může však vést k odhalení zásadních informací, které znovu rozeběhnou zastavené vyšetřování. Například krevní skvrny mohou vyšetřovatelům pomoci lokalizovat místo útoku, a dokonce z nich odhadnout i typ zbraně,

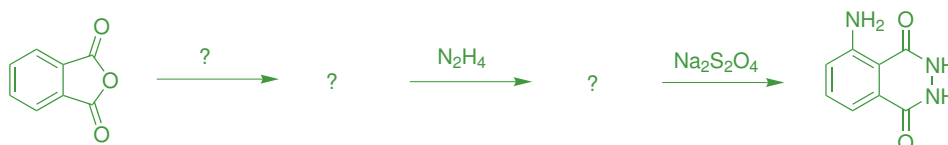
kteřá byla při útoku použita. Luminol může odhalit i okem neviditelné krvavé stopy bot, díky kterým vyšetřovatelé získají cenné informace o útočnickovi a o tom, co mohl dělat po útoku. Problém s luminolem je však ten, že test může znehodnotit jiné cenné důkazy. Proto se používá až po prozkoumání mnoha jiných možností. Ale pozor Watson, ne vždy může být luminolová zkouška plně průkazná.“

Úkol 5: „Schválně, zkuste uvést alespoň tři další skupiny látek, které také katalyzují chemiluminiscenci luminolu, což může vést k falešně pozitivním výsledkům.“

Úkol 6: „Zamyslete se také, co by mohlo naopak inhibovat chemiluminiscenci luminolu a vést tak k falešně negativním výsledkům.“

„Watson, vy mne dnes mile překvapujete. Ale ptal jste se mne, jak se vlastně takový luminol připravuje. Není to vůbec složité.“

Úkol 7: „Zkuste si sám doplnit reakční schéma jeho přípravy.“



„Vidíte, jak vám to jde. A víte, že hydrazin, který je použit v syntéze, lze připravit působením NaClO na močovinu v bazickém prostředí alkalického hydroxidu?“

Úkol 8: „Překvapte mne, že dokážete zapsat vyčíslenou rovnici této reakce. A také zjistit, proč se do reakční směsi přidává želatina. A jelikož věřím vašim schopnostem, zkuste napsat detailní mechanismus této reakce, včetně posunů elektronů (šipky). Jako zdroj elektrofilního chloru uvažujte kyselinu chlornou. A víte, že je tento mechanismus pojmenován po významném německém chemikovi? Ukažte, že i vaše historické znalosti nepokulhávají, a vzpomeňte si, jak se jmenoval.“

„Myslím, Watson, že na jedno pošmourné odpoledne jsem vás svými znalostmi již unudil dostatečně.“

„Ale příteli, to ani v nejmenším. Vždyť víte, že se vždy rád nechám poučit v oborech, do nichž má odborná praxe bohužel nezavítala.“

„Tak to mne velmi těší. A víte, že při příští popršené sobotě bych vám mohl povědět něco o fotofyzikálních procesech stojících za chemiluminiscencí?“

Doporučená literatura

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.045>

Do uzávěrky první série článků naleznete rovněž pod tímto odkazem:

<https://www.dropbox.com/s/e9b6qf2ho5azcm0/1-s2.0-S0039914007000082-main.pdf?dl=0>

C1 – Ostře sledované kovy

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

7 bodů

Analytická chemie je často opomíjená část chemie, ačkoliv velmi důležitá. Každý obor chemie by bez analytických metod postrádal svůj význam, ať už se bavíme o separačních metodách, metodách zjišťování struktur či o stanovení množství neznámé látky. V následujících čtyřech úlohách se pokusíme porozumět především té části analytické chemie, která se zabývá důkazem a stanovením anorganických sloučenin. Každá úloha se bude věnovat dvěma prvkům (či jeho sloučeninám), přičemž jeden z nich bude tematicky spříazen s letním soustředěním a jeden ne. Který ano a který ne však uvedeno nebude. © Mimo stanovení se také u vybraných prvků seznámíme s některými významnými aplikacemi a významnými reakcemi. V úlohách se může objevit malý přesah do organické chemie či biochemie, v některých úlohách bude k řešení zapotřebí využít Microsoft Excel či jiný tabulkový procesor.

Za sedmero chemickými továrnami a sedmero řekami odměrného roztoku thiosíranu sodného žil a vládl král Cínomor se svou manželkou Měděnkou. Spolu měli syna Transurana a dceru Borovlásku. Král vládl svému království rukou poctivou a spravedlivou. Namísto toho, aby své peníze rozhazoval za drahé bály či války, snažil se investovat do vědecké činnosti. A tak v království za sedmero chemickými továrnami a sedmero řekami odměrného roztoku thiosíranu sodného vznikl nejlepší analytický ústav na celé Zemi. Králové z ostatních království posílali své posly i 1000 km daleko, jen aby dostali co nejpresnější výsledky. Ani zdaleka však král neřešil jen problémy ostatních, ale také problémy ve svém vlastním království.

Nejprve se budeme věnovat některým pojmům uvedeným na začátku našeho příběhu.

Úkol 1: Pokuste se vysvětlit, se kterým dějem je spojeno jméno krále Cínomora. Popište, jak k tomuto jevu dochází.

Úkol 2: Co (kromě jména naší královny) znamená měděnka? Kde se s ní můžeme setkat?

Úkol 3: Ke které volumetrické metodě slouží odměrný roztok thiosíranu sodného? Stručně popište, jak by tato volumetrická metoda mohla sloužit ke stanovení měďnatých iontů?

Král nadevše miloval svou ženu, a proto se chtěl dozvědět co nejvíce informací o jejím původu. Inu pověřil své dvorní analytiky, aby zjistili cokoliv o kovu, jehož jméno královna nosí. Dvorní analytici dlouho pracovali a zjistili četné množství výsledků, jenže ve chvíli kdy chtěli přinést své výsledky králi, převrhnul se jim na jejich laboratorní deník roztok kyseliny chlorovodíkové a rozpil některé poznámky. Dříve, než na to král přijde, snažili se doplnit chybějící poznámky.

Úkol 4: Zkontrolujete dopsané poznámky dvorních analytiků. Rozhodněte, které jsou správné a které ne. Nesprávné poznámky opravte tak, aby byly správné.

Informace	Správnost	Oprava (pokud je třeba)
Těkavé soli Cu^{2+} barví plamen modře	ANO–NE	
Rozpouštěním Cu v konc. H_2SO_4 vzniká SO_2	ANO–NE	
Rozpouštěním Cu v roztoku CN^- vzniká O_2	ANO–NE	
V bronzu byl vedle mědi prokázán zinek	ANO–NE	
Skupinovým činidlem pro důkaz Cu^{2+} je roztok amoniaku	ANO–NE	

Úkol 5: Co musíme přidat k roztoku HCl, abychom v něm rozpustili měď? Proč se měď v pouhé kyselině chlorovodíkové nerozpouští?

Když byli analytici se svým bádáním hotovi, snažili se šetrně zbavit chemikálií, které používali. Jeden z nich likvidoval roztok kyseliny chlorovodíkové tím, že ho neutralizoval roztokem hydroxidu sodného, ale naneštěstí mu s hydroxidem ujela ruka a přidal ho o hodně víc, než bylo třeba. Co však analytik neočekával, bylo to, že se v kádince s roztokem vytvořila bílá sraženina. Pro analytika bylo nevysvětlitelné, jak tato sraženina vznikla. Následně si však vzpomněl, že namísto destilované vody využil pro zředění kyseliny vodu z vodovodu. Dvorní analytik provedl komplexní analýzu a zjistil, že tvrdost vody je přechodná a že ji způsobují vápenaté ionty. Mimo to také zjistil, že je ve vodě ještě určité množství iontů sodných.

Úkol 6: Co způsobuje přechodnou tvrdost vody? Co způsobuje trvalou?

Úkol 7: Podstatou kterého krasového jevu je přechodná tvrdost vody?

Úkol 8: Jak byste analyticky (specifickým způsobem) dokázali vápenatou sůl?

Poté, co dvorní analytik ve vodě prokázal sodík a vápník, rozhodl se stanovit jejich koncentrace. Nejprve se vrhnul na stanovení vápenatých solí, jelikož ty právě zapříčinily tvorbu sraženiny po přidání hydroxidu. Dvorní analytik do titrační baňky napipetoval 25 cm^3 kohoutkové vody a přidal 2 cm^3 2M roztoku NaOH. Následně přidal na špičku lžičky indikátoru Murexidu a vzorek titroval roztokem Chelatonu III o koncentraci $c = 0,0243 \text{ mol dm}^{-3}$. Stanovení provedl třikrát, s následujícími spotřebami odměrného roztoku Chelatonu III:

Stanovení	Spotřeba
1.	$4,23 \text{ cm}^3$
2.	$4,25 \text{ cm}^3$
3.	$4,24 \text{ cm}^3$

Úkol 9: Nakreslete vzorec Chelatonu I, Chelatonu II a Chelatonu III.

Úkol 10: Napište reakci (kde Chelaton III = H_2Y^{2-}) Chelatonu III s vápenatými kationty.

Úkol 11: Z průměru tří spotřeb v tabulce určete látkové množství vápenatých iontů ve vzorku.

Úkol 12: Vypočítejte koncentraci Ca^{2+} iontů v mmol dm^{-3} v kohoutkové vodě.

Úkol 13: Na základě zjištěného množství Ca^{2+} iontů rozhodněte stupeň tvrdosti vody (velmi měkká, měkká, středně tvrdá...).

Dvornímu analytikovi to však nedalo a rozhodl se stanovit ještě množství sodíku v kohoutkové vodě. Dlouho přemýšlel, jak toto stanovení provést. Nakonec ho napadlo, že veškeré anionty ve vzorku převede na chloridy a následně použije katex (v tzv. H cyklu) a alkalimetricky stanoví látkové množství H^+ iontů vycházející z katexu. Analytik tedy napipetoval 25 cm^3 vzorku do kolony s katexem. Následně jej promyl velkým množstvím vody, aby všechny nově vytvořené H^+ ionty převedl do titrační baňky. Poté přidal indikátor fenolftalein a titroval odměrným roztokem NaOH o koncentraci $c = 0,1342 \text{ mol dm}^{-3}$. Stanovení provedl třikrát, s následujícími spotřebami odměrného roztoku NaOH:

Stanovení	Spotřeba
1.	$2,52 \text{ cm}^3$
2.	$2,48 \text{ cm}^3$
3.	$2,47 \text{ cm}^3$

Úkol 14: Co je to katex? Co je to anex? Vysvětlete jejich funkci při demineralizaci vody.

Úkol 15: Z průměrů tří spotřeb určete látkové množství H^+ iontů ve vzorku.

Úkol 16: Rozdílem látkového množství H^+ iontů a vápenatých iontů určete látkové množství sodných iontů ve vzorku.¹

Úkol 17: Vypočítejte koncentraci Na^+ iontů v mmol dm^{-3} v kohoutkové vodě.

Poté, co dvorní analytik skončil svou prací, spěchal za králem Cínomorem se všemi výsledky, které získal. Král byl velmi šťasten, že nyní ví tolik věcí o kovu, jehož jméno nosí jeho žena. Za jeho pílí při zjišťování množství iontů v kohoutkové vodě ho ocenil Řádem chalkopyritového lva. V tom se z ničeho nic začaly zvenčí ozývat strašlivé rány. Nikdo netušil, co se děje, a v království nastala velká panika...

Pokračování příště

¹Dejte pozor na to, kolikrát musíte odečíst látkové množství vápenatých iontů od látkového množství H^+ iontů, jelikož jeden Ca^{2+} nevytvoří pouze jeden H^+ .

Z1 – Rum, whisky, gin...? (první doplňková úloha)

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

10 bodů

Občas se stane, že při vyklížení sklepa najdete hotový poklad. Zrovna tohle se stalo Pavlovi, který v ruce drží neoznačenou láhev s tekutinou a netuší, co by to mohlo být, má ale podezření, že se jedná o nějaký alkoholický nápoj. Vaším úkolem bude chlapci pomoci s identifikováním neznámého obsahu láhve. A protože je Pavel velmi zvědavý, pomůžete mu zodpovědět i jeho další všetečné otázky.

**Obr. 1:** Záhadná lahev

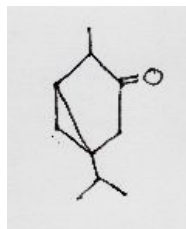
Pavel láhev otevřel a jeho domněnky byly naprosto správné, hned ucítil alkohol. Pavla zajímalo, jaký je obsah alkoholu v nápoji a napadlo ho použít pyknometr o objemu 50 cm³, který měl doma.

Úkol 1: Hodnota které veličiny se zjišťuje pomocí pyknometru? Určete, jestli se jedná o veličinu intenzivní, nebo extenzivní. Proč se má správně držet pyknometr za hrdlo?

Samotný pyknometr vážil 83,71 g, pyknometr se vzorkem 128,60 g. Měření probíhalo při 20 °C. K vyřešení následujícího úkolu budete potřebovat tabulku, kterou najdete v následujícím odkazu: <http://bit.ly/2uoWs2s2>²

Úkol 2: S pomocí tabulky určete objemový zlomek alkoholu ve vzorku v procentech.

Pavel si nebyl jistý, co přesně je obsahem láhve, a místo složité chemické analýzy dal obsah ochutnat tatínkovi, který poznal, o jaký alkoholický nápoj se jedná. Synovi dal tuto nápovědu:



²První sloupeček tabulky je objemový zlomek ethanolu v %, druhý hmotnostní zlomek v %. Třetí sloupec je hustota směsi ethanolu s vodou při 20 °C v jednotkách kg m⁻³.

Úkol 3: Jaký je triviální název látky na obrázku? Jak se nazývá alkoholický nápoj, který je obsahem láhve?

Látku na obrázku budeme označovat **X**. Pavel zjistil, že je látka **X** toxická a v současné době jí tento typ alkoholického nápoje může dle nařízení EU obsahovat maximálně 10 mg/l. Smrtná dávka (LD_{50}) je při orálním podání látky **X** 500 mg na kg tělesné hmotnosti, ethanolu 7060 mg na kg. Pavel váží 79 kg, hustota ethanolu je $0,789 \text{ g cm}^{-3}$.

Úkol 4: Vypitím kolika celých püllitrových lahví alkoholického nápoje by Pavel dosáhl smrtelné dávky? Určete, jestli je příčinou smrti ethanol, nebo látka **X**. Vycházejte z obsahu látky **X** v alkoholickém nápoji 10 mg/l.

Úkol 5: Jaká by musela být látková koncentrace látky **X** v nápoji, aby způsobila Pavlovi smrtelnou otravu po vypití jedné püllitrové láhve?

Pavla pití alkoholu zaujalo, alespoň tedy po teoretické stránce. Hledal informace o odbourávání alkoholu a zjistil, že probíhá za pomoci enzymu alkoholdehydrogenasy. Alkohol se dostává do tělních tekutin, kterých má dospělá osoba asi 40 litrů, a při odbourávání alkoholu v játrech jeho množství v tekutinách klesá. Pavel našel hodnoty z pozorování, při němž byl sledován pokles obsahu alkoholu v tělních tekutinách v závislosti na čase:

Čas po požití / h	2	3,5	5	6
Obsah alkoholu / (g dm^{-3})	1,242	1,048	0,855	0,726

Úkol 6: Kinetikou kterého řádu se v tomto případě odbourává alkohol? Doložte výpočty nebo grafem a vysvětlete své uvažování. (Pokud si nevíte rady, podívejte se do studijního materiálu.)

Úkol 7: Určete rychlostní konstantu odbourávání alkoholu podle hodnot v tabulce. Nezapomeňte na správnou jednotku, řiďte se jednotkami, které už jsou v tabulce.

Jak jistě víte, alkohol za volant nepatří. Při dechové zkoušce jsou ale tolerovány hodnoty do 0,24 promile, což odpovídá koncentraci ethanolu v tělesných tekutinách přibližně $0,189 \text{ g dm}^{-3}$.

Úkol 8: Proč je určité množství alkoholu naměřeného při dechové zkoušce tolerováno? Napište dva důvody.

Úkol 9: V kolik hodin bude tatínek schopen řídit (bude mít koncentraci ethanolu v tělesných tekutinách $0,189 \text{ g dm}^{-3}$), jestliže přesně v poledne ochutnal 160 cm^3 alkoholického nápoje z lahve? Odbourávání se řídí kinetikou z úkolu 6, rychlostní konstantu použijte z úkolu 7.³

Rychlost chemických reakcí úzce souvisí s teplotou. Platí empirické pravidlo (nazývá se van't Hoffovo), které říká, že „zvýšení teploty o 10°C způsobí zdvojnásobení rychlostní konstanty“. Pavel se rozhodl vypočítat hodnotu aktivační energie odbourávání alkoholu pomocí tohoto pravidla.

³Pokud jste některé úkoly nevyřešili, použijte rychlostní konstantu $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Úkol 10: Odhadněte aktivační energii oxidace ethanolu prostřednictvím alkoholdehydrogenasy, jestliže vaše vypočítaná rychlostní konstanta platí pro $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vy ji porovnáváte s teplotou $47\text{ }^{\circ}\text{C}$. K výpočtu použijte van't Hoffovo pravidlo a Arrheniovu rovnici.

Pavel našel, že reálná hodnota aktivační energie této reakce je přibližně 20 kJ mol^{-1} . S výsledkem svého odhadu nebyl spokojený, ale vůbec nechápal, co udělal špatně.

Úkol 11: Proč byl Pavlův postup výpočtu aktivační energie oxidace ethanolu prostřednictvím alkoholdehydrogenasy nevhodný?

Úkol 12: Vypočítejte, o kolik času déle by tatínkovi trvalo odbourat veškerý alkohol, kdyby byl podchlazený a jeho tělesná teplota byla $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ místo $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Počítejte s aktivační energií reakce 20 kJ mol^{-1} .