



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 18 (2019/2020)

Série 3

Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem nás a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečstvím s chemií spojeným jsme ji vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.



Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 18. rokem proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předstířit stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Velká chemická datová revoluce*, jehož název mluví za vše. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců. Kapacitu tohoto soustředění máme pro 30 řešitelů, rozhodovat bude celkové umístění po 4. sérii.

Mimo to získávají úspěšní řešitelé i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PŘF UK a Univerzité Palackého v Olomouci¹, a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PŘF UK nebo VŠCHT.

¹ KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

Jak řešit KSICHT?

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

V každé brožurce je pro vás připraveno pět úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.² Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! I letos se bude konat jarní výlet s KSICHTem, tentokrát v Brně 27. až 29. 3. Prosíme zájemce, aby se včas zaregistrovali na stránkách KSICHTu³, a to co nejdříve, počet míst je omezen! Informace k výletu budeme na webu průběžně aktualizovat.

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

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

**Termín pro odeslání řešení 3. série:
9. 3. 2020**

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

KSICHTí desatero řešení úloh

Vzhledem k tomu, že se opakovaně někteří řešitelé dopouští neodpustitelných či méně závažných prohřešků, kvůli kterým zbytečně přicházejí o body, vytvořili jsme pro Vás seznam zásad, kterých je dobré se držet.

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět **Güghlu** ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.⁴
4. Nezkopíruješ **Wikipedii** českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.⁵
5. **Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý.** Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.⁶
6. **Rukopis vlastnoruční nenaskenuješ, ale do obálky vložíš a poštou odešleš.**
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.⁷
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

⁴ Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídít a kriticky vyhodnocovat dostupné informace. Proto můžete k řešení používat jakékoli tištěné i elektronické zdroje, se kterými je ale třeba správně zacházet – více v další poznámce.

⁵ Odevzdání textu získaného pomocí Ctrl+C, Ctrl+V není řešením úlohy. Tím má být vaše vlastní formulace odpovědi na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace.

⁶ **Pozdě odeslaná řešení budou hodnocena 0 body!**

⁷ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,9999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Drazí cestovatelé časem,

Nepropadejte panice! Píše se rok 2020 a vy se právě po dlouhé hibernaci probouzíte do nové série KSICHTu. Okolní svět vám zpočátku může připadat trochu cizí, mým úkolem je proto pomoci vám se v něm zorientovat.

Jistě si vzpomínáte na velkou slávu, když Neil A. Armstrong vykročil jako první člověk po povrchu Měsíce. Tak dnes už se nejedná o žádnou výzvu, vzápětí si takovou výpravu za měsíčním kamenem všichni sami vyzkoušíte. Velký pokrok se samozřejmě neomezil jen na kosmonautiku. Miláčkem milionů fanoušků po celém světě se staly přírodní vědy obecně a jejich mimořádný úspěch byl inspirací i pro řadu uměleckých směrů. Asi nejzářnějším příkladem je dnes již kultovní fúze organické chemie s klasickou hudbou, jejíž ukázkou si můžete vychutnat v následujícím hudebním kusu.

Všeobecný rozvoj kritického myšlení však měl v minulých letech i svou temnou stránku. Prakticky vymýceny byly kupříkladu všechny pohádky, legendy a pověsti. Na úbytě zašly všechny přízraky, a i na těch několik málo nadpřirozených a pohádkových bytostí, které pozůstaly do dnešní doby, jsou pořádány pravidelné hony. Přibližně uprostřed naší brožurky tak najdete ukázkou z honu na Ježíška. Tato snaha o vyhlazení všeho nadpřirozeného se však po již mnoho let setkává s neustále sílícím odporem mnoha občanských iniciativ, které usilují o obrodu každodenního magického realismu. Za tímto účelem zveřejňují i populární bulletin věšteckých technik a moderního kouzelnictví, známý spíše pod svým neformálním názvem Národní magická renaissance (NMR). Malou ukázkou z něj jsme vám přichystali do vašich výukových materiálů.

Ještě před tím, než se dobereme k úplnému závěru, pro který budete vybaveni osobními skafandry pro bezpečný pohyb ve volné přírodě, měl bych vás varovat ještě před drobným úskalím: možná si někteří z vás vzpomínají z dějepisu na ozónovou díru... No, nebudu chodit kolem horké kaše. Máme ji zpět a je ještě děravější než kdy před tím. Ve vlastním zájmu si proto bedlivě nastudujte i pátou úlohu pojednávající o UV záření a na jejím konci vyplňte krátký testík.

To už je ode mě ale opravdu vše, a nezbyvá mi, než vám popřát mnoho úspěchů ve světě zítřka!

Jan Havlík

Zadání úloh 3. série 18. ročníku KSICHTu

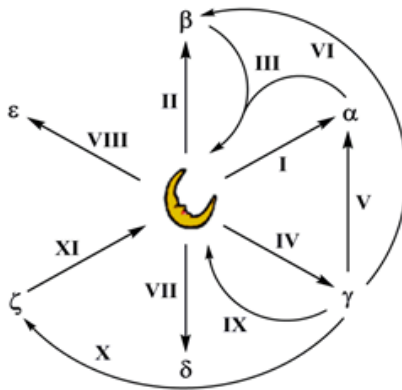
Úloha č. 1: Měsíční kámen

(7 bodů)

Autoři: Marek Vician, Štefan Malatínek

*„... k jedné věci měj patření,
k filozofickému kameni.
Tent' v skořepině pozůstává,
barvu bílou i červenou mívá, ...”.*

Pravděpodobně takto se snažil pan Bavor mladší Rodovský z Hustiřan v *Knize dokonalého umění chemického* vysvětlit, že není možné proměnit neušlechtilé kovy na stříbro a zlato. Pan Bavor je považován za nejvýznamnějšího českého alchymistu, a jak je známo, jednou z největších snah alchymie bylo vytvořit kámen mudrců (tedy transmutovat kovy).



1. Asi je vám jasné, že transmutace tak, jak si ji tehdy alchymisté představovali, nebyla možná. Co však vedlo alchymisty k názoru, že ji lze provést? Z jakého předpokladu vycházeli?

Při rekonstrukci domu pana Bavora byly nalezeny dva pergameny. Na jednom z nich byl obrázek, který vidíte v úvodu úlohy. Návod na něm zakreslený souvisí s textem na druhém pergamenu. Jde o důmyslné chemické schéma, které jsme exkluzivně pro vás přepsali:

I – Vezmi měsíční kov a ponoř ho do roztoku bromidu draselného a červené krevní soli. Pokryje se světle žlutou Alfou.

II – Pust' chlorové větry na Měsíční kov. Bílou Betu získáš.

III – Nenechávej Alfou a Betu na světle. Měsíční kov tak zpět dostaneš.

IV – Roztok Gamy získáš lučavkou z měsíčního kovu.

V – Alfou z Gamy získej roztokem bromidu draselného.

VI – Betu z Gamy poté soli obyčejnou získáš.

VII – Deltu nepřipravuj. Připraví se sama v smradlavém prostředí páchnoucím po vejcích. Poznáš jí začerněním povrchu měsíčního kovu.

VIII – Horkou kyselinu sírovou si připrav a měsíční kov v ní rozpust'. Epsilon získáš.

IX – Cukr z hroznu s Gamou a čpavkem vař v hrnku, až na stěně uvidíš svůj obličej v jasu zrcadla z měsíčního kovu.

X – Vezmi vodný roztok sloučeniny jodu a draslíku a smíchej ho s roztokem Gamy, dostaneš pak žlutou Zétu.

XI – Necháš-li Zétu na slunci, měsíční kámen dostaneš.

2. Napište nám, co je měsíční kov, a pojmenujte také jednotlivé látky (α – ζ) systematickým názvem. U těch, kde je to možné, uveďte i název triviální.
3. Napište nám rovnice všech popsaných chemických přeměn a správně je vyčíslete.
4. Napište nám praktický význam jevů III, VII a IX, a látky ζ .
5. Období alchymie je našťástí už za námi, a od té doby lidstvo učinilo mnoho nových objevů. Zamyslete se nad tím, jestli je v dnešní době možné transmutovat prvky. Pokud ano, jak toho lidstvo využívá?

Úloha č. 2: Hudební kus**(8 bodů)**

Autor: Jakub Nierostek

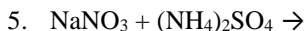
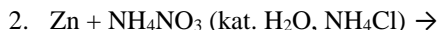
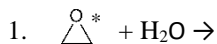
Ač je Alexandr Borodin znám především jako skladatel klasické hudby, málokdo ví, že většinu svého života zasvětil chemii. Hudbě se věnoval ve volném čase, jen tak mimochodem, když ho zrovna netlačily povinnosti spojené s výzkumem či výukou na univerzitě. Přesto je odkaz, který zanechal, stále patrný jak ve světě chemie, tak hudby.



V dětství se Borodinovi, jakožto synovi šlechtice, dostalo vynikajícího vzdělání od soukromých učitelů. Také si oblíbil klasickou hudbu a chemii, a ve třinácti si dokonce zařídil domácí laboratoř.

1. Znalost chemických rovnic je pro chemika klíčová, stejně jako pro hudebníka znalost hudební terminologie. Zkusme je propojit:

a) Doplňte následující chemické rovnice, vyčíste je a reaktanty označené hvězdičkou pojmenujte.



Nápověda: 1) vzniká jedovatý alkohol, 2) vzniká inertní plyn, 3) vzniká organická látka – diamid, 4) disproportionace, 5) synproportionace.

b) Přiřaďte ke každé reakci nejvíce trefný hudební pojem z nabídky: *vivace, con fuoco, dolce, scherzando, lento*. Přidejte krátký komentář odůvodňující váš výběr.

V roce 1850 nastoupil Borodin na lékařskou univerzitu v Petrohradě. Zde se setkal s profesorem Nikolajem N. Zininem, prvotřídním chemikem, který jako první úspěšně syntetizoval anilin rozkladem indiga, a v jehož týmu pracoval i Alfred Nobel. Ve třetím ročníku nastoupil do profesora výzkumného týmu a v roce 1858 obdržel doktorát z chemie.

V době, kdy už Borodin působil jako profesor chemie na univerzitě v Petrohradě, publikoval D. Mendělejev první periodickou tabulku prvků, podobnou té dnešní, a zásadním způsobem tak přispěl k rozvoji chemie.

- Značky kterých prvků můžeme zapsat pouze s použitím písmen hudební abecedy? Použijte i písmeno b, které se v anglosaském světě používá pro označení tónu h. Značky seřaďte do skupin podle stejného prvního písmene.
- Se značkami prvků se student gymnázia setkává prakticky od *primy* až do *oktávy* a neuškodí si je ještě zopakovat. Do tabulky doplňte značky prvků z předchozího příkladu, případně „čísla“ tyto prvky charakterizující. V případě, že lze uvést více prvků, stačí pouze jeden. Nelze vpisovat jednopísmenné značky. Pokud nebudete vědět, jak na to, určitě pomůže oprášit starý sešit z hudební výchovy. 😊

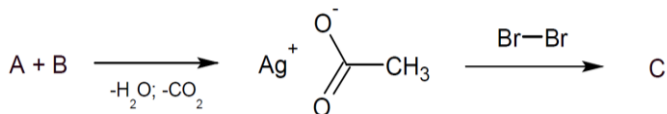
Ca	Ac	Ag	Ga	Hg					
6	3	7			2	3	4	5	7

V jedné z nejslavnějších Borodinových skladeb *Ve stepích střední Asie* zaznívá impozantní pasáž pro trombony. Jde o majestátní žesťové nástroje zlaté barvy, vážící kolem 5 kilogramů.

- Jak silná by byla vrstva vyloučeného zlata, kdybychom plechové tělo trombonu o povrchu $1,2 \text{ m}^2$ galvanicky pokovovali v dostatečně koncentrovaném roztoku jednomocného zlata po dobu 20 minut proudem 3 ampéry? $\rho(\text{Au}) = 19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Ve skutečnosti se trombony nepozlacují, ale rovnou vyrábějí ze slitiny zlatavé barvy, tvořené převážně dvěma kovy. Kterými? Uveďte tři další hudební nástroje, které se z této slitiny vyrábějí. Jak závisí barva slitiny na poměru kovů v ní obsažených? Uveďte konkrétní barevné příklady.
- Ze slitiny uvedené v předchozím příkladu se z hygienických důvodů vyrábí také mnoho předmětů, kterých se často dotýkají lidské ruce, jako madla, kliky či zábradlí. Proč bakterie na povrchu těchto předmětů rychle hynou?

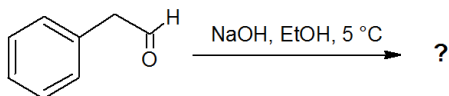
Borodinovi byla nejbližší chemie organická. Po dokončení studií strávil tři roky v laboratoři Emila Erlenmeyera na univerzitě v Heidelbergu. Zabýval se výzkumem derivátů benzenu a halogenačními reakcemi. Když v roce 1862 získal místo na univerzitě v Petrohradu, zaměřil své úsilí na studium aldehydů. V téže roce také začal studovat skladbu pod vedením M. Balakireva a krátce na to vydal svou první symfonii.

7. Roku 1861 Borodin jako první připravil brommethan reakcí octanu stříbrného s bromem⁸. Doplňte reaktanty, produkty, reakční podmínky a načrtněte mechanismus reakce.



Patrně největším Borodinovým úspěchem bylo objevení aldolové reakce. Jde o vratnou reakci dvou karbonylových sloučenin, které reagují za vzniku **aldolu** (**aldehyd** i **alkohol** zároveň). Aldolizace má velké uplatnění v organické syntéze a vyskytuje se také v řadě biochemických dějů. V buňkách například dochází ke zpětné aldolizaci při anaerobní glykolýze, kdy se aldol, zde fruktosa-1,6-bisfosfát, za přítomnosti enzymu aldolasy katalyticky rozkládá na dva tříuhlíkaté monosacharidy.

8. Na příkladu fenylacetaldehydu ukažte mechanismus bazické aldolizace a barevně vyznačte nově vzniklou vazbu C-C. Proč například benzaldehyd aldolizaci nepodléhá?



9. Změní se produkt, pokud reakci z předchozí úlohy provádíme při vyšší teplotě? Pokud ano, nakreslete jej.

⁸ Na jeho práci navázal Heinz Hunsdiecker a vypracoval obecnou metodu radikálové dekarboxylační reakce, která je dnes známá jako Hunsdieckerova–Borodinova reakce.

Úloha č. 3: Hon na Ježíška

(8 bodů)

Autorka: Iva Švecová



„Achjo, další rok v čudu! Ale já tomu Ježíškovi jednou přijdu na kloub!“ zvolala zarputile jedenáctiletá Maruška. Už před nějakou dobou totiž pojala podezření, že vánoční dárky by přece jen nemusel nosit Ježíšek, jak jí tvrdí všichni dospělí. Pokusy o jeho odhalení však nevyšly a rodiče stále zarytě trvají na svém.

Maruška si dala novoroční předsevzetí vymyslet plán, jak tuto záhadu příští Vánoce už definitivně rozlousknout. Od svého staršího bratra se dozvěděla o DNA, která se dá použít k odhalování pachatelů kriminálních činů či určování otcovství, a jelikož je to velmi bystrá mladá dívka, napadlo ji, že by se této metody dalo využít k dopadení skutečného původce dárků.

1. Objasněte Marušce, co je to DNA, k čemu v organismu slouží, a stručně popište její strukturu. (Maruška je sice velmi chápavé děvče, přesto by váš popis měl být co nejvíc polopatický a srozumitelný).

S Maruškou jste se shodli, že analýza DNA bude dobrý způsob rozluštění záhady. Abyste ji ale mohli provést, musíte od Ježíška vzorek DNA nejprve získat.

2. Porovnejte mezi sebou následující vzorky z hlediska obsahu a zachovalosti DNA, která by se z nich potenciálně dala získat a použít na analýzu: pár vypadaných vlasů/kapka krve/sliny/několik lupů. Odpověď zdůvodněte.

Maruška se nakonec rozhodla získat DNA ze vzorku slin nastražením sklenice mléka a sušenek pro Ježíška (když se jimi krmí Santa, tak Ježíškovi by přece taky mohly chutnat). Stejným způsobem získá i vzorky od rodičů a staršího bratra.

3. Stručně napište, na co si Maruška musí dát pozor, aby se vyhnula kontaminaci vzorku a DNA opravdu pocházela od pachatele.

Maruška si ještě vzpomněla, že mužská DNA se od ženské liší přítomností chromozomu Y místo X a napadlo ji, že by se to dalo využít ke zjištění, zda Ježíškem náhodou není její maminka.

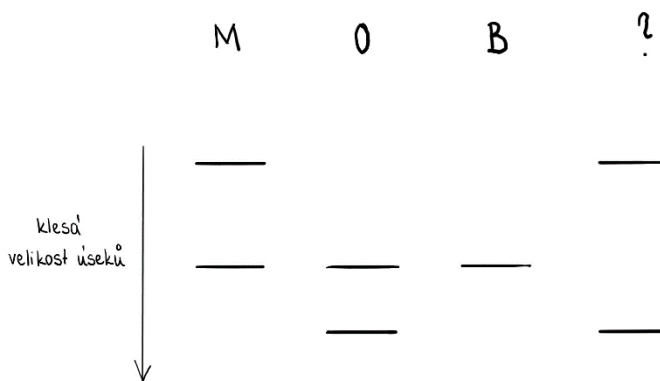
4. Vysvětlíte Marušce úskalí tohoto nápadu a napište, v jakém stavu by pozorovaná buňka musela být, aby opravdu šlo pozorovat chromozomy v jejich charakteristickém vzhledu podobném písmenu X.

S Maruškou jste se rozhodli DNA analyzovat na přítomnost STR (*short tandem repeats*). STR jsou konkrétní nekódující úseky DNA obsahující (jak napovídá anglický název) několik krátkých, za sebou opakujících se sekvencí. Jednotlivé osoby se liší počtem opakování těchto sekvencí. (Pokud o STR slyšíte poprvé

a DNA je pro vás sprosté slovo, můžete se o pomoc obrátit k literatuře uvedené na konci úlohy.)

5. Předpokládejte, že byste analýzou jednoho STR elementu (ve vzorcích od „Ježíška“ a členů Maruščiny rodiny) dostali výsledek uvedený na Obr. 1. Napište, zda se „Ježíškova DNA“ (4. sloupec) shoduje s DNA některého z Maruščiných příbuzných.

Vzorky byly analyzovány pomocí gelové elektroforézy, což je separační metoda, kdy záporně nabitě úseky DNA putují gelem ke kladně nabitě elektrodě – na Obr. 1 směrem dolů. Pokud se v jednom vzorku nachází více různých kousků DNA (např. STR úsek s 11, a zároveň další s 13 opakováními), budou tyto DNA putovat v gelu různě rychle, a ve výsledku tak v jednom sloupci uvidíte více proužků (*bandů*). Čím menší je úsek DNA (v našem případě to odpovídá menšímu počtu repetice), tím se v gelu pohybuje rychleji, a tudíž se na obrázku bude nacházet níž.



Obr. 1: Elektroforetická analýza STR elementu – vodorovné proužky jsou jednotlivé STR úseky (čím níž je proužek, tím má STR menší počet opakování, proužky vedle sebe mají stejný počet opakování). Vzorky DNA (sloupce) zleva doprava: matka (M), otec (O), bratr (B), původce dárků (?)

6. Jak je možné, že jeden člověk může mít více možností opakování toho samého STR elementu (např. ve vzorku od maminky (1. sloupec) jsou dvě čáry místo jedné)? Je možné, aby neznámý vzorek patřil samotné Marušce? Své rozhodnutí zdůvodněte. Předpokládejte, že každý ze vzorků pochází pouze od jednoho člověka.

7. Dohodli jste se, že v DNA budete analyzovat celkem 17 různých STR (inspirovali jste se anglickou DNA-17 databází). Pokud byste přepokládali, že každý element může mít 5 možných počtů opakování (například 1. sledovaný STR může mít 2, 3, 4, 5, nebo 6 opakování, 2. sledovaný STR 10, 11, 12, 13, nebo 14 opakování atd.) a všechny varianty jsou stejně pravděpodobné, jaká je pravděpodobnost, že by Ježíšek náhodou měl úplně stejné výsledky jako některý ze členů Maruščiny rodiny?
8. Ježíškova DNA asi nebude stejná jako DNA nás, obyčejných smrtelníků. Navrhněte, v čem by se podle vás mohla lišit a jak byste to mohli ověřit (fantazii se meze nekladou). Pokud chcete, můžete svůj návrh doprovodit ilustrací.

Nyní už Maruše k odhalení pravdy nezbývá než čekat na další Vánoce, aby mohla Ježíškovy sliny (a následně rodiče) konfrontovat s drsnou realitou genetické analýzy. Mezitím může své nově nabyté znalosti využít k rozluštění pár záhad (například, kdo snědl Maruščinu porci zmrzliny a zbyla po něm jen oblíznutá lžička). Třeba se z ní díky vaší pomoci nakonec stane nový Sherlock Holmes!

Literatura

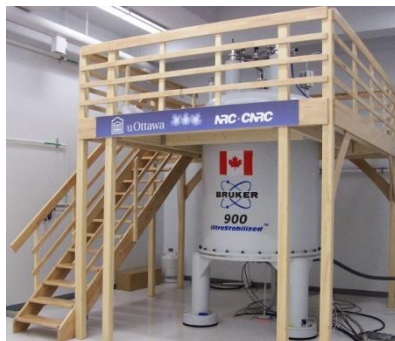
- ŠIMKOVÁ, H. *Breviář forenzní genetiky*. (dostupné online na http://www.cssfg.org/gallery/1/392-breforgen_web_verze.pdf)

Úloha č. 4: Veselá ^1H NMR spektra**(12 bodů)**

Autoři: Richard Veselý, Miroslava Novoveská

Cílem této úlohy je představit základy luštění ^1H NMR spekter, a zároveň se obloukem vyhnout jakékoliv teorii. Na tuto metodu se chceme zaměřit, protože je velmi běžně využívána k určování struktury molekul. ^1H v ^1H NMR značí, že se zajímáme jenom o signály vyvolané přítomností atomů vodíku.

Rozhodli jsme se vám trochu pomoci s pochopením nezbytných základů. Na následujícím odkazu najdete proto studijní text vytvořený přímo pro tuto úlohu. Průběžně se na něj budeme odkazovat.



<http://ksicht.natur.cuni.cz/pdf/vesele-nmr.pdf>

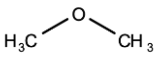
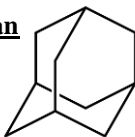
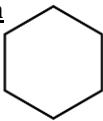
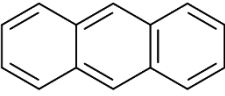
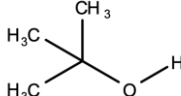
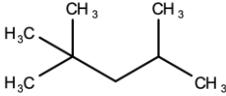
Začněme nejdříve něčím, co nám metodu NMR přiblíží.

1. Čeho je NMR zkratkou? Co je na úvodním obrázku úlohy?

Abychom mohli interpretovat složitější spektra, musíme se nejdříve procvičit v rozpoznávání chemicky ekvivalentních vodíků.

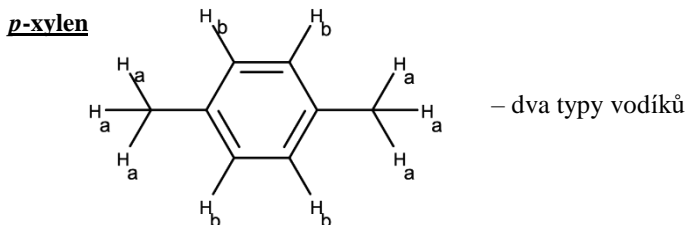
➤ **Studijní text: text k otázce 2 (vysvětlení chemicky ekvivalentních vodíků)**

2. U následujících molekul (Obrázek 1) (i) rozkreslete strukturu včetně atomů vodíku a označte v ní chemicky ekvivalentní vodíky, (ii) vypište, kolik různých typů vodíků daná molekula má, a kolik různých signálů byste tudíž očekávali v jejím ^1H NMR spektru.

<p><u>diethylether</u></p> 	<p><u>adamantan</u></p> 	<p><u>cyklohexan</u></p> 
<p><u>antracen</u></p> 	<p><u>t-butylalkohol</u></p> 	<p><u>2,2,4-trimethylpentan</u></p> 

Obrázek 1: Strukturální vzorce molekul k otázce 2

Nápověda: Například pro *p*-xylen (čte se *para*-) by odpověď vypadala takto (Obrázek 2):



Obrázek 2: Ekvivalentní vodíky v *p*-xylenu

3. Protože určování ekvivalentních vodíků je klíčové pro interpretaci NMR spekter, procvičme si ho i z druhé strany. Mějme sumární vzorec $C_4H_8O_2$. Jediná pravidla, která platí, jsou, že vodík je jednovalentní, kyslík je dvojevalentní a uhlík je čtyřvalentní (uznáváme tedy i nereálné struktury, které splní toto pravidlo).

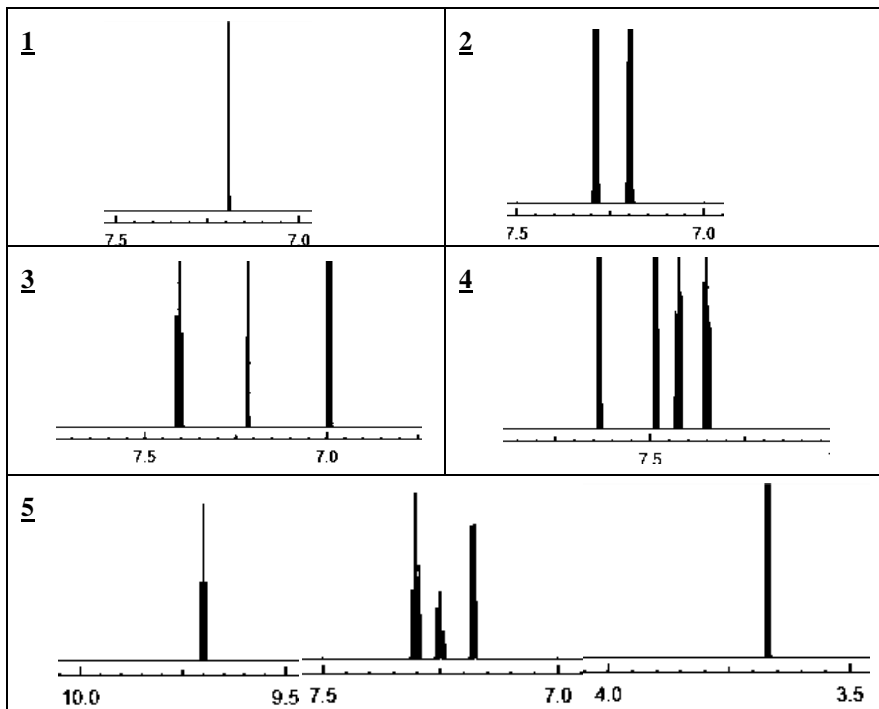
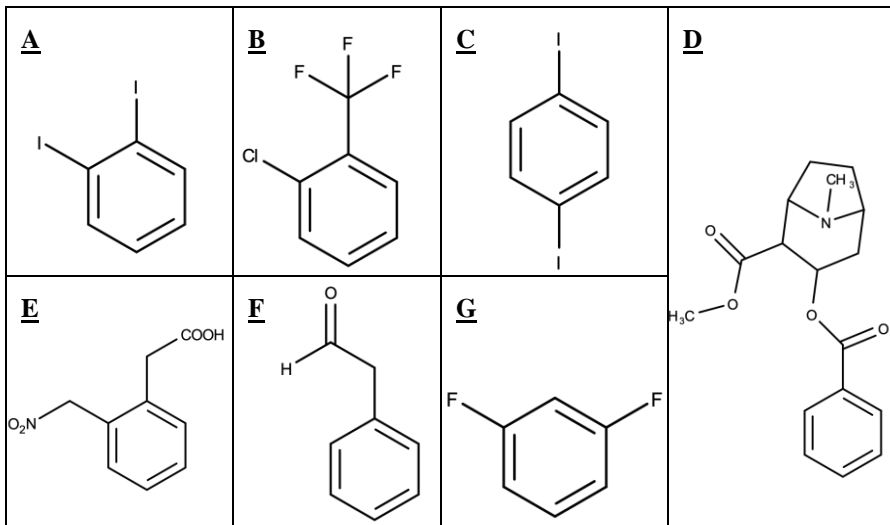
- Kolik násobných vazeb nebo cyklů má molekula s tímto sumárním vzorcem?
- Nakreslete odpovídající strukturu, která bude mít následující počet chemicky ekvivalentních vodíků:

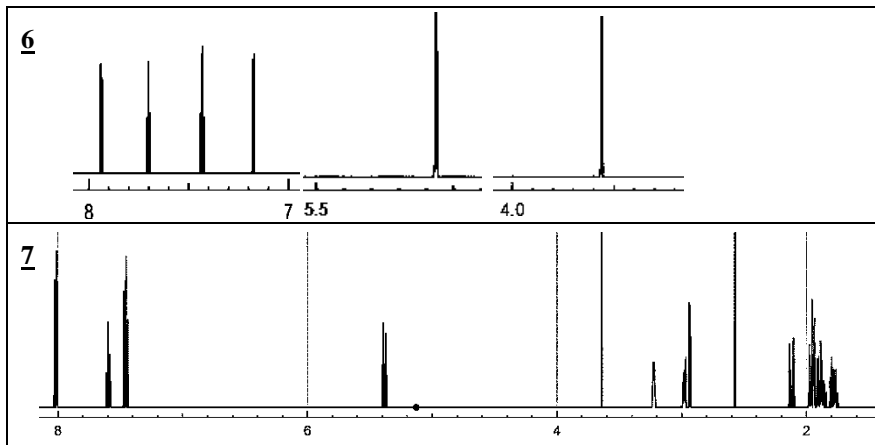
- jeden,
- dva,
- tři,
- čtyři,
- pět a
- šest.

Když už se vyznáte v určování ekvivalentních vodíků, můžeme se podívat na samotnou interpretaci spekter.

➤ **Studijní text: Anatomie 1H NMR spektra**

4. Přiřaďte molekuly A–G ke spektrům 1–7 na základě počtu jejich pík. Podotýkáme, že použitá spektra byla namodelována; nejde o naměřená data; signály z atomů vodíku navázaných na heteroatomech nejsou zobrazeny. Za pík považujte jednu čáru nezávisle na tom, jestli je rozštěpená do čar menších (viz Studijní text, Anatomie 1H NMR spektra; text k otázce 6 - multiplicita).





Obrázek 3: Molekuly a spektra k otázce 4

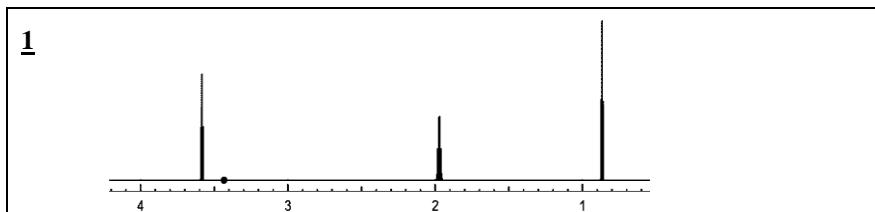
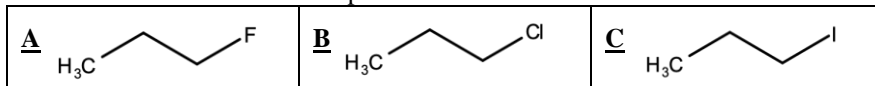
Počet různých typů vodíků určuje počet signálů ve spektru; jejich tvar a pozici pak určují především tyto faktory:

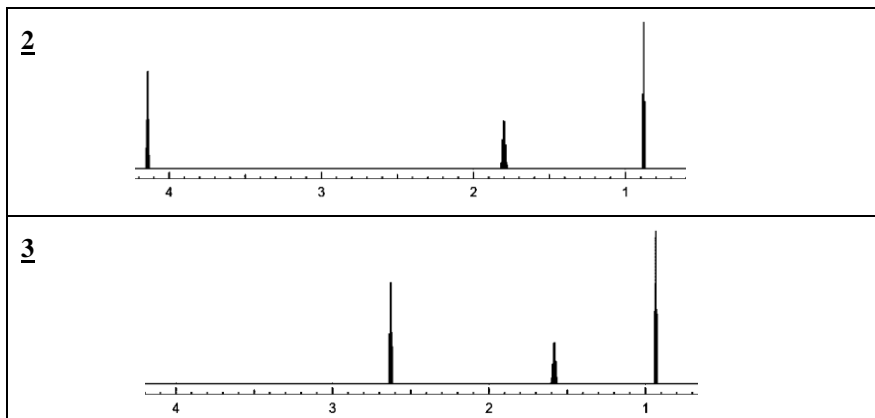
- atomy a funkční skupiny v okolí aktivního jádra (tedy to, na co je atom vodíku poskytující daný pík navázán) – to ovlivňuje tzv. chemický posun (kde na x-ové ose daný pík je),
- počet vodíků sousedících **přes tři vazby** – (tj. vodíky na sousedních atomech uhlíku $H_A-C-C-H_B$) to ovlivňuje, alespoň v prvním přiblížení, tzv. multiplicitu (viz níže).

Na oba tyto vlivy se teď podíváme podrobněji:

➤ **Studijní text: Text k otázce 4 (chemický posun)**

5. Přiřaďte sloučeninám A–C spektra 1–3 a stručně odůvodněte své rozhodnutí:

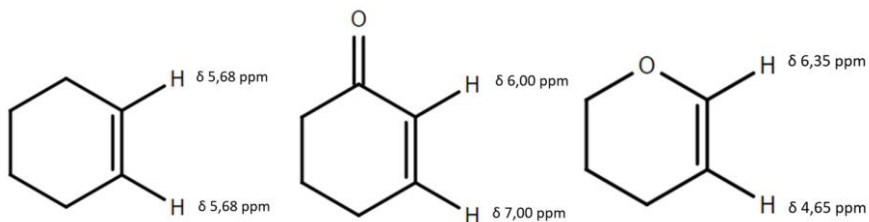




Obrázek 4: Molekuly a spektra k otázce 5

^1H NMR spektra lze využít nejen k získání informací o struktuře molekul, ale i o rozložení elektronové hustoty, a tedy reaktivitě struktur, které známe.

6. Na obrázku 5 jsou uvedeny struktury cyklohexenu, cyklohex-2-en-1-onu a 3,4-dihydro-2H-pyranu společně s chemickými posuny signálů odpovídajících vodíkům na dvojných vazbách. Vysvětlete rozdíly mezi hodnotami chemických posunů cyklohex-2-en-1-onu a 3,4-dihydro-2H-pyranu vůči cyklohexenu. Zároveň vysvětlete rozdíly mezi hodnotami chemických posunů v rámci molekuly cyklohex-2-en-1-onu a 3,4-dihydro-2H-pyranu. Pro získání plného počtu bodů je třeba nakreslit rezonanční struktury.

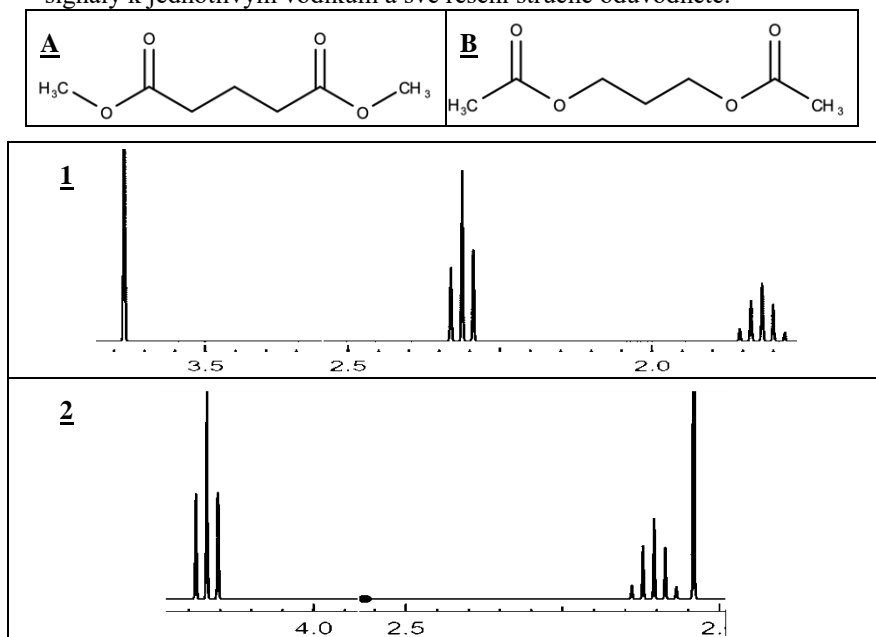


Obrázek 5: Chemické posuny vybraných atomů vodíku na cyklohexenu, cyklohex-2-en-1-onu a 3,4-dihydro-2H-pyranu

➤ **Studijní text: Anatomie ^1H NMR spektra + text k otázce 7 (multiplicita)**

Další informace, které můžeme získat o neznámé struktuře, pocházejí z multiplicit signálů (počtu menších linií, na které jsou jednotlivé píky rozděleny). Jak lze této informace využít, si můžete vyzkoušet v následující otázce.

7. Přiřadte struktury A–B ke spektrům 1–2, v rámci každé struktury přiřadte signály k jednotlivým vodíkům a své řešení stručně odůvodněte.



Obrázek 6: Molekuly a spektra k otázce 7

Měření ^1H NMR spektra lze kromě charakterizace molekul použít i k sledování průběhu reakcí.

8. Signály pocházející z atomů deuteria (vodík s jedním neutronem v jádře navíc) nejsou v ^1H NMR spektru vidět (pokud byste například změřili ^1H NMR spektrum butanu, který by měl všechny vodíky vyměněné za deuterium, nedostali byste žádný signál). Kdybyste měřili spektrum hexan-3-onu v **deuterované vodě** v **bazickém prostředí**, získali byste na začátku spektrum s pěti píky, ale po nějaké době jen se třemi. Pokud byste použili pro měření spektra **deuterovaný chloroform místo vody**, 5 píků by ve spektru zůstalo po celou dobu měření. Vysvětlete toto pozorování.

Nakonec se s vámi chceme rozloučit rozkošnou otázkou.

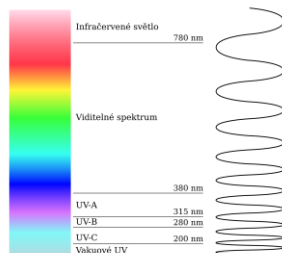
9. Nakreslete molekulu sumárního vzorce $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_4$, v jejímž ^1H NMR spektru je právě jeden pík.

Úloha č. 5: Ultrafialová**(15 bodů)**

Autor: Vadim Kablukov

Není žádným tajemstvím, že ultrafialové světlo se v chemii používá poměrně často a má širokou škálu uplatnění, od katalýzy mnoha reakcí, přes detekci aromatických molekul až po dezinfekci. I proto je dobré se s ním seznámit trochu intimněji.

Součástí úlohy je jedna UV LED ($U_f \cong 3,1$ V) a papírek, jehož obsah zatím nemůžete přečíst.



Pro úspěšné vyřešení všech částí této úlohy budete potřebovat svůj vlastní přenosný zdroj UV záření – pojdme jej tedy sestavit!

1. Vytvořte si vlastní UV svítidlo z přiložené UV LED diody, 2 mikrotužkových (AAA) baterií a libovolně zvolených dalších součástek. Fantazii se meze nekladou! Bude hodnoceno jak technické provedení (nezapomeňte, že baterie nevydrží věčně – hodil by se nějaký spínač), tak estetický aspekt. Navíc se vám taková svítilnička může hodit i do budoucna. Fotografie/fotografii výsledného zařízení pošlete na (vadim.kablukov@ksicht.natur.cuni.cz).

Nyní už máte k dispozici svůj zdroj UV, a zcela jistě se už nemůžete dočkat, až zjistíte, co se ukrývá na onom papírku, který jste obdrželi spolu s diodou.

2. a) Zjistěte, co je na přiloženém papírku napsáno. Náповěda: jde o látku, velmi důležitou pro živočichy, jež s UV zářením souvisí.
- b) Určete, jaké vlnové délky UV spektra způsobují v této látce chemickou reakci, žádoucí pro organismus.
- c) Napište jednu další látku běžně se vyskytující v lidském těle, která souvisí s vysokoenergetickým zářením, a nakreslete její vzorec. Náповěda: tato látka je v běžných koncentracích neškodná, avšak její zvýšené množství v raných fázích života je nebezpečné. Proto je v nemocnicích cíleně rozkládána pomocí záření podobně energetického jako UV.
- d) Když na sebe svítíme infračerveným (IR) světlem, cítíme teplo. Proč s ním tedy nemůžeme spouštět reakce stejně dobře jako s UV? A proč vlastně při zasažení UV světlem (například na přímém slunci u moře) cítíme teplo (až pálení) většinou až několik hodin poté? Jaké procesy po takové iluminaci v těle probíhají?

Jak je to ale vlastně s těmi diodami? Pojdme se podívat trochu podrobněji na fyziku, která za tím vším leží.

3. a) Porovnejte energetickou účinnost klasické žárovky a LED v jednotkách lm/W . Kolik wattů světelné energie vlastně tyto zdroje vyprodukují a kolik energie se ztratí? Počítejte s hodnotou 900 lm vyzářených rovnoměrně do přibližně kulového prostoru kolem žárovky a příkonem 10 W . Kam se ztratí zbytkový výkon? Proč je tento zbytkový výkon potřeba u LED řešit, zatímco u klasické žárovky ne?
- b) Je světlo LED monochromatické? Proč? Vysvětlete.
- c) Už na začátku úlohy jste se dozvěděli, že vaše UV LED dioda má hodnotu U_f zhruba rovnou $3,1 \text{ V}$. Co to vlastně ale ta hodnota U_f z pohledu elektrotechnika je? Co se děje, pokud oproti U_f zvýšíme nebo snížíme napětí na LED?

Abyste si trochu ilustrovali, z čeho vlastně U_f vychází, sestavte tabulku alespoň pro 3 barvy LED, ve které bude jejich vlnová délka, U_f a energie vyzařovaných fotonů. Pokuste se popsat nalezené souvislosti mezi veličinami.

Vlastní zdroj světla bychom tedy měli. UV vyzařující LED tu však nebyly od pradávna; jde o poměrně novou technologii. Lidé ale získávali UV záření i jinak.

4. a) Uveďte alespoň 2 přírodní zdroje UV záření.
- b) Může halogenová žárovka vyzařovat UV? A co klasická žárovka? Zdůvodněte.
- c) Jaký prvek se hojně využívá do výbojkových zdrojů UV záření?
- d) Uvažujte dokonale černé kulové těleso. Vypočítejte, při jaké teplotě by jeho záření mělo maximální intenzitu o vlnové délce 385 nm (na rozhraní UV a viditelného záření).

Excitace UV zářením může u některých chemických látek vyvolávat fluorescenci nebo fosforescenci. Podívejme se nyní na tyto dva jevy o něco podrobněji.

5. a) Porovnejte pomocí Jablonského diagramu fluorescenci a fosforescenci. Určete, jaká část procesu způsobuje řádový rozdíl v době svícení mezi fluorescencí a fosforescencí, a popište dobu průběhu jednotlivých dílčích dějů.
- b) Jednou z nejznámějších fosforeskujících látek je dopovaný sulfid zinečnatý. Určete, jaké ionty způsobují která zabarvení světla vyzařovaného touto látkou. Jak se tato látka dá vyrobit? Mohla by „svítit“ i nedopovaná? Pokud ano, proč?

- c) ZnS je však čím dál víc nahrazován novou, účinnější fosforeskující látkou. O jakou látku jde? Čím se může dopovat? Zkuste navrhnout jednoduchý proces její výroby. V nedopovaném stavu má tato látka také jednu velice zajímavou vlastnost související se světlem, jakou?

Na závěr se ještě podíváme na situaci, co by se stalo, pokud byste byli neopatrní a svítilnu nechali běžet například přes noc bez dozoru.

U svítilny byla měřena v průběhu času bezrozměrná hodnota svítivosti. Jelikož se ale v noci měří poněkud hůře (člověku se chce spát a budíky se odkládají velmi jednoduše), nejsou data konzistentní z hlediska časových intervalů. Vaším úkolem bude tato data zpracovat, interpretovat a vytvořit z nich vhodný závěr.

6. Vytvořte z dat v přiložené tabulce graf a sestavte jeho spojnici trendu. Určete, jakým způsobem (např. lineárně, exponenciálně, logaritmicky, ...) se svítivost mění v čase, a zapište rovnici příslušné funkce. Pomocí této rovnice sestavte novou tabulku s hodnotami, jaké bychom získali, probíhala-li by měření každou hodinu. Pokuste se vypsát, jaké faktory intenzitu svícení ovlivňují a jak na sobě vzájemně závisí. Dokážete vysvětlit, čím je způsoben prudký pokles svítivosti na začátku měření, pokud víte, že LED byla napájena alkalickými bateriemi?

Screenshot z vámi použitého tabulkového procesoru nebo jiný čitelný výstup⁹ pošlete na (vadim.kablukov@ksicht.natur.cuni.cz).

Tabulka 1: Závislost svítivosti UV-svítilny na čase

Čas (h)	Svítivost
0,0	3869
0,75	2811
1,1	2450
3,2	1205
5,0	710
6,4	505
8,0	295

⁹ O maximální velikosti 1 MB.

Řešení úloh 2. série 18. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Prvkové jdou do baru!

(9 bodů)

Autorky: Marie Grunová, Pavlína Muchová

Vaším úkolem bylo sledovat hru. Zde je řešení.

1. Tabulka prvků podle karet

Síla karty	Sada Andělky (A)	Sada Barunky (B)
12	Au	He
11	Ba	I
10	F	Cs
9	Ag	Pt
8	Fe	Cu
7	Ir	N
6	U	Pu
5	Si	C
4	H	O
3	Mn	Cr
2	Na	Cl
1	S	Ra

2. Vyhrála Andělka, která měla v baru stříbro, vodík, sodík a uran, zatímco Barunce se podařilo umístit do baru pouze chrom a dusík. Před barem zůstalo stát pouze plutonium, radium a křemík. Všechny ostatní karty jsou na smetišti. Přesný průběh hry je v tabulce na další straně.

Často byl problém v 6. tahu, kde byla alfa-samcem myšlena alfa-částice, což je jádro helia. Někteří z vás místo toho umístili plutonium, ale plutonium má víc izotopů a ne všechny jsou alfa-zářiče, a protože další nápovědy v popisu hry na helium neseděly, tento krok jsme považovaly za chybu.

3. Děkujeme za krásné ilustrace.

Za určení prvku 0,25 b, celkem 6 b za celou tabulku.

Za každé správně určené kolo 0,05 b, celkem 0,6 b za postup. Za to, jestli vyhrála Barunka nebo Andělka 0,4 b. Za každý správně určený prvek v baru 0,1 b, celkem 0,6 b. Za prvky, které skončili na smetišti celkem 0,3 b, tzn. 0,1 b za každých 5 správných prvků. Za správné určení prvků, které zůstaly ve frontě, celkem 0,1 b.

Za obrázek až 1 b, podle uměleckého přínosu.

Kolo	Fronta před barem	Bar	Smetišťe
1	12 <u>4</u>		
2	3 12 <u>11 4</u>		
3	3 12 <u>11 4</u> 4 4 <u>4 3 2</u>		<u>11</u> 12
4	4 <u>4 3 2</u> 9 9 4 <u>4 3 2</u> <u>4 3 10</u> <u>10</u>	9 4	<u>2</u> <u>4 3</u>
5	<u>10</u> 2 2 <u>7</u>		<u>10</u>
6	2 8 <u>7</u> <u>12</u> 8 2 <u>7</u>		
7	6 <u>7</u> 8 2 <u>12</u> 8 2 <u>9</u> 8 2	6 <u>7</u>	<u>12</u>
8	<u>9</u> 8 2 1 <u>3</u> 2 1		<u>9</u> 8
9	<u>3</u> 2 1 7 <u>3</u> 2 1 <u>8</u> 7	<u>3</u> 2	7
10	11 <u>8</u> 1 11 <u>8 5</u> 1		
11	11 <u>8 5</u> 1 10 11 10 <u>1</u> <u>1</u>		<u>8 5</u> 1 11 10
12	<u>1</u> 5 <u>6 5 1</u>		

Úloha č. 2: Чернобыль

(11 bodů)

Autorky: Veronika Kaďorková, Kateřina Sonntag

26. dubna 1986 Aleksander Akimov vedl směnu a měl kontrolu nad testem. Anatoly Djatlov donutil Akimova v testu pokračovat; Leonid Toptunov.
- a) Reaktor byl varný reaktor typu RBMK. V provozu je dodnes 13 reaktorů (10 typu RBMK-1000 a 3 typu EGP – menší verze RBMK)
b) V Dukovanské jaderné elektrárně jsou reaktory typu VVER. Voda v nich slouží jako moderátor a zároveň jako absorbent. Při případném přehřátí dojde k vypaření vody, prudkému zmenšení moderování neutronů, a tím se výrazně zpomalí jaderná reakce. Tato vlastnost reaktoru se nazývá záporný dutinový koeficient (*negative void coefficient*). Reaktor RBMK používá k moderování primárně grafit, voda slouží spíše k chlazení a jejím vedlejším účinkem je částečná absorpce neutronů. Při vypaření voda ztratí své absorpční účinky, v reaktoru se náhle zvýší počet neutronů a dochází k řetězové reakci (moderátor – grafit – je stále přítomen) – toto nazýváme kladným dutinovým koeficientem (*positive void coefficient*).
c) Xenonová otrava je redukce reaktivity reaktoru v důsledku velmi vysokého pohlcování neutronů ve štěpném produktu ^{135}Xe (xenon má mnohonásobně vyšší absorpci než bor i uran), který v běžném provozu „vyhoří“ – přemění se na stabilní isotopy, které již neabsorbují. Pokud dojde kvůli tomuto jevu k zastavení štěpné reakce, je nutné před opětovným spuštěním reaktoru nechat všechny ^{135}Xe přeměnit na ^{136}Xe , který již neutrony neabsorbuje.
d) Tyče obsahovaly bor, který slouží ke snížení výkonu reaktoru absorpcí neutronů. Grafit na hrotech byl použit z důvodu možné pozitivní regulace (lehké zvýšení výkonu reaktoru). Nevýhodou pozitivní regulace je, že reaktor může bez vnějšího zásahu zvyšovat výkon. Grafit zvyšuje reaktivitu, čímž se zvyšuje teplota v reaktoru. Voda ve formě páry ale ztrácí svou moderační vlastnost.
- Dozimetry ukazovaly hodnotu 3,6 R/h. Dnes by ukázaly hodnotu 33,59 mSv/h.
https://converter.eu/radiation_exposure/#3,6_Roentgen_in_Millisievert
Poznámka: uznány byly také hodnoty převedené z odhadnuté hodnoty 5,6 R/s, tj. asi 200 000 mSv/h
- Lesu se říká *Červený les*. V prvních hodinách po černobylské havárii do něj vlivem atmosférického proudění dopadlo vysoké množství radioaktivního spadu, který zapříčinil jeho úhyn a zabarvení do temně rudé barvy. Ve dřevě probíhaly enzymatické reakce s radioaktivními látkami, které vysvětlují například světélkování.

5. Použijeme vztah pro rozpadový zákon (1).

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$A_0 = 40 \text{ Ci/km}^2 \text{ tj. } 1,48 \text{ MBq/m}^2; A = 37 \text{ kBq/m}^2; T_{\frac{1}{2}} = 30,08 \text{ let}$$

$$t = -\frac{\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)}{\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}}} \Rightarrow t = 160 \text{ let}$$

6. Jezero Karačaj. V blízkosti jezera stojí závod na výrobu jaderných zbraní, kde se místo běžného uzavřeného okruhu chladicí vody používal okruh otevřený. Chladicí voda se tak čerpala z jezera a kontaminovaná se do něj zase vypouštěla.
7. Tablety obsahují jodid draselný (obsahující stabilní izotop jódu). Slouží k „nasycení“ štítné žlázy, kde dochází k největšímu vychytávání jódu v organismu, tzv. bezpečným (neradioaktivním) izotopem jódu. Zabrání se tak vnitřní kontaminaci organismu radioaktivním ^{131}I a tablety předcházejí vzniku onemocnění štítné žlázy. Jód je ve štítné žláze využit na tvorbu hormonů tyroxinu a trijodthyroninu.
8. Uran-radiová, uran-aktiniová, thoriová, neptuniová. Pouze čtyři rozpadové řady známe proto, že nukleonové číslo se mění přeměnou α právě o 4 nukleony. Dva nuklidy, které po sobě v řadě následují, se proto od sebe neliší v počtu nukleonů vůbec, nebo právě o 4. Nuklidy lišící se o 1, 2 nebo 3 nukleony patří do jiné rozpadové řady.
9. Při srážce pomalého neutronu s jádrem ^{235}U dochází k jeho rozštěpení na dvě lehčí jádra, přičemž se uvolní energie a 2 nebo 3 rychlé neutrony, které musíme zpomalit (moderovat) pomocí vody (která slouží zároveň jako chladivo), aby se mohly zúčastnit dalšího štěpení.
10. Nejprve spočítáme hodnoty aktivity veškerého radiodiagnostika v jednotlivých časech měření ze znalosti vzorce pro rozpadový zákon (1), kde A_0 je počáteční aktivita.

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Tabulka 1

	A(celek) [Bq]	t [hod]	A [Bq/ml]	V [ml]
Před aplikací	15000	0	-	-
V čase injekce	14158	0,5	-	-
Měření 1	13363	1	2,0703	6455
Měření 2	12613	1,5	1,6954	7440
Měření 3	11905	2	1,3883	8575

K poločasu rozpadu celkového děje se dostaneme dosazením hodnot aktivit vztahených na ml krve do vztahu (1). $\rightarrow \tau_{1/2\text{celk}} = \mathbf{1,73 \text{ hod}}$

Vztah mezi poločasem rozpadu odvodíme složením obou exponenciálních rozpadů (2), kde λ_V je konstanta pro objemový úbytek.

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} e^{-\lambda_V t} \Rightarrow A_t = A_0 e^{-t \ln 2 \left(\frac{1}{\tau_{1/2}} + \frac{1}{\tau_{1/2V}} \right)} \Rightarrow \frac{1}{\tau_{1/2\text{celk}}} = \frac{1}{\tau_{1/2}} + \frac{1}{\tau_{1/2V}} \quad (2)$$

Dosazením do posledního vztahu získáme hodnotu $\tau_{1/2V} = \mathbf{2,43 \text{ hod}}$.

Pozn.: Tento postup řešení lze v tomto případě použít proto, že uvedená data přesně odpovídají exponenciální funkci, což se dá ukázat dosazením více hodnot. V případě hodnot získaných skutečným měřením by bylo vhodnější použít metodu exponenciální regrese.

11. Celkový objem krve pacienta vypočteme tak, že nejprve zjistíme hodnotu A_{ml} v čase injekce ze vztahu (1) $\rightarrow A_{ml} = 2,5316 \text{ Bq/ml}$. Následně použijeme vztah pro závislost A_{celk} , A_{ml} a objemu krve (3).

$$A_{\text{celková}} = A_{ml} V_{\text{krev}} \quad (3)$$

Po dosazení získáme hodnotu $V_{\text{krev}} = 5592 \text{ ml}$.

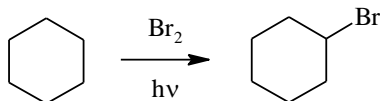
12. Uznána byla jakákoli odpověď.

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 2 body, 3 – 0,25 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 1,25 bodu, 6 – 0,5 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 1 bod, 9 – 1 bod, 10 – 2 body, 11 – 1 bod, 12 – 0,5 bodu. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 3: Radikální radikály**(9 bodů)**

Autorka: Zuzana Osifová

1. Schéma:



2. Radikálová substituce.

3. Světlo je iniciátorem.

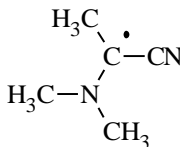
4. Například reakce v atmosféře (výměna vodík-atom při střetu hydroxylového radikálu s molekulou methanu), rozklad peroxyacetylnitrátu.

5. Oxidační stres.

6. Antioxidanty.

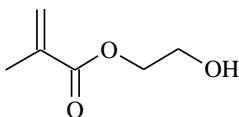
7. Vinylový, methylový, primární, sekundární, terciární, allylový.

8. Kaptodativní efekt – schopnost stabilizovat radikály díky přítomnosti jak elektrony odtahující skupiny, tak elektrony dodávající skupiny. Stabilizace rezonancí nebo termodynamická stabilizace. Struktura:



9. Otto Wichterle nebo Drahoslav Lím.

10. Hydrogely jsou zesíťované hydrofilní polymery, které v postranním řetězci obsahují alespoň jednu hydroxylovou skupinu. Jde o ve vodě bobtnající polymery. Struktura 2-hydroxyethylmethakrylátu je uvedena níže.



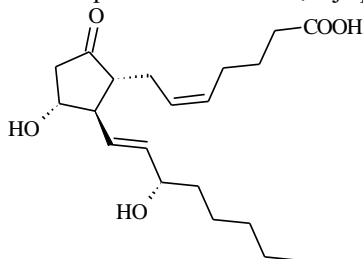
11. Iniciace, propagace, terminace.

12. Fotoiniciátor.

13. Klecový efekt je jev, který nastává tehdy, když ve směsi vznikají radikály, které jsou díky solvataci rozpouštědlem ve vzájemné blízkosti, a reagují tak samy se

sebou. Tyto nežádoucí reakce snižují výtěžek polymerizace. Jitka mu zabránila rychlým zamícháním roztoku.

14. Rekombinace je spojení dvou radikálů za vzniku jedné (makro)molekuly. Při disproportionaci vznikají dvě (makro)molekuly: jedna nasycená a druhá s koncovou dvojnou vazbou.
15. Chinony, ionty kovů, aromatické polyhydroxysloučeniny či aldehydy.
16. Struktura PGE2. E značí rozpustnost v ethanolu, 2 je počet dvojných vazeb.



17. Z kyseliny arachidonové.
18. Fe, Co, Mg, Fe, Cu.
19. Magnetické indukce je u NMR okolo 14 T, u EPR 0,3 T. Pracovní frekvence u NMR je ve stovkách MHz, u EPR v desítkách GHz. EPR je citlivější, protože energetický rozdíl mezi spinovými hladinami (a tedy i rozdíl mezi populacemi stavů) je větší. Tento energetický rozdíl je ovlivněn gyromagnetickým poměrem a indukcí magnetického pole. Pokud bychom měli magnet o konstantní indukci 11,74 T, rezonance protonů bude 500 MHz a elektronu 323 GHz, protože elektron má větší gyromagnetický poměr.
20. Čerstvost piva na základě přítomnosti hydroxylových radikálů a hydroxyetylových radikálů.

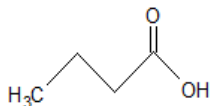
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,2 bodu, 3 – 0,2 bodu, 4 – 0,4 bodu, 5 – 0,4 bodu, 6 – 0,2 bodu, 7 – 1 bod, 8 – 0,6 bodu, 9 – 0,2 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 0,4 bodu, 12 – 0,4 bodu, 13 – 0,4 bodu, 14 – 0,5 bodu, 15 – 0,2 bodu, 16 – 0,5 bodu, 17 – 0,5 bodu, 18 – 0,5 bodu, 19 – 0,9 bodu, 20 – 0,5 bodu. Celkem 9 bodů.

Úloha č. 4: Kyselé Vánoce

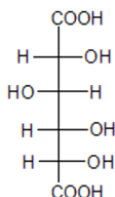
(11 bodů)

Autorka: Magda Křelinová

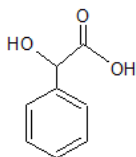
1. a) kyselina máselná



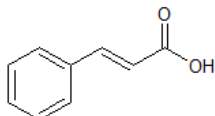
kyselina cukrová



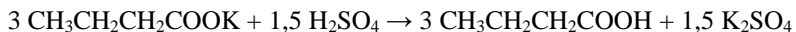
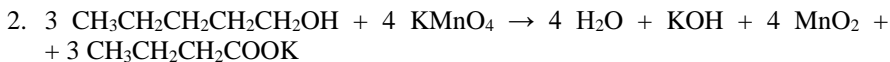
kyselina mandlová (uznávány budou oba optické izomery)



kyselina skořicová



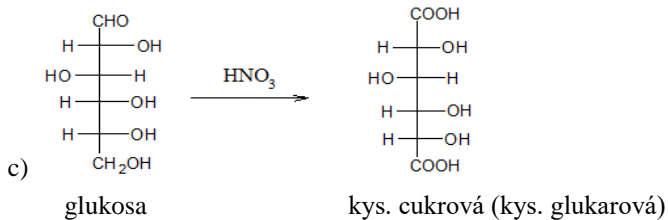
b) kyselina vinná, kyselina octová, kyselina mléčná



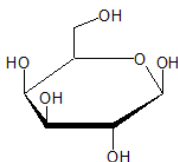
3. Kyselina máselná se v másle vyskytuje pouze, pokud je žluklé (zkažené).
Ve „zdravém“ másle se samotná nevyskytuje, vzniká až jako produkt žluknutí.

4. a) Jde o aldarové kyseliny.

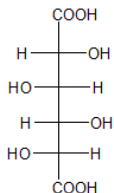
b) Vznikají oxidací aldehydových a primárních alkoholových skupin sacharidů (aldos) na karboxylové skupiny.



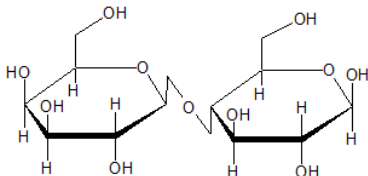
5. a) beta-D-galaktosa



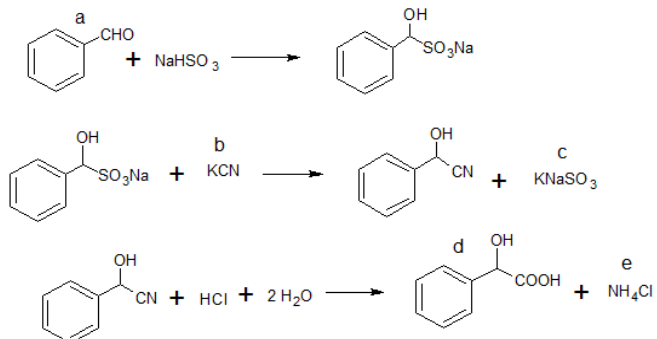
b) kyselina slizová (kyselina galaktarová)



c) laktosa – vyskytuje se v mléce



6. a)



b) Benzaldehyd se používá jako mandlové aroma (tvoří součást vůně mandlí, přirozeně voní po hořkých mandlích), například v umělém marcipánu.

7. Perkinova syntéza, pojmenována po siru Henrym Williamu Perkinovi (anglický chemik, 1838 - 1905)

Reakce probíhá za zvýšené teploty (180 °C) a přítomnosti katalyzátoru (octan sodný, obecně sodná či draselná sůl stejné kyseliny, jako je anhydrid v reakční směsi).

8. a) $n(\text{kyselina skořicová}) = m(\text{kys. skořicová}) / M(\text{kys. skořicová}) = 0,132 \text{ mol}$

$$n(\text{benzaldehyd}) = n(\text{kys. skořicová}) / 0,7 = 0,188 \text{ mol}$$

$$m(\text{benzaldehyd}) = n(\text{benzaldehyd}) \cdot M(\text{benzaldehyd}) = 19,95 \text{ g}$$

$$V(\text{benzaldehyd}) = m(\text{benzaldehyd}) / \rho(\text{benzaldehyd}) = \mathbf{19,19 \text{ ml}}$$

$$n(\text{acetanhydrid}) = 1,56 n(\text{benzaldehyd}) = 0,293 \text{ mol}$$

$$m(\text{acetanhydrid}) = n(\text{acetanhydrid}) \cdot M(\text{acetanhydrid}) = 29,94 \text{ g}$$

$$V(\text{acetanhydrid}) = m(\text{acetanhydrid}) / \rho(\text{acetanhydrid}) = \mathbf{27,67 \text{ ml}}$$

b) katalyzátor je octan sodný

$$m(\text{octan sodný}) = m(\text{benzaldehyd}) / 2 = 10 \text{ g}$$

octan sodný krystaluje jako trihydrát

$$w(\text{octan sodný v trihydrátu}) = M(\text{octan sodný}) / M(\text{trihydrát}) = 0,603$$

$$m(\text{trihydrát}) = m(\text{octan sodný}) / w(\text{octan sodný v trihydrátu}) = \mathbf{16,59 \text{ g}}$$

9. a) Jde o kyselinu solnou (kyselinu chlorovodíkovou) – HCl.

b) Kyselina chlorovodíková se vyskytuje v žaludku.

c) Uplatňuje se při trávení, hlavně proteinů.

d) Jejím hlavním úkolem je tvorba kyselého prostředí v žaludku (pH cca 2), hydrolyza peptidových vazeb a aktivace pepsinogenu na pepsin.

Otázka 1 – 1 bod, 2 – 1 bod, 3 – 1 bod, 4 – 1 bod, 5 – 1,5 bodu, 6 – 1,5 bodu, 7 – 0,75 bodu, 8 – 1,25 bodu, 9 – 2 body. Celkem 11 bodů

Úloha č. 5: Na vlnách TNT**(8 bodů)**

Autor: Adam Jaroš

1. Jaroslav Heyrovský (Nobelova cena za chemii), Jaroslav Seifert (Nobelova cena za literaturu), Alfred Nobel. Název úlohy je zkomolením názvu básnické sbírky Jaroslava Seiferta *Na vlnách TŠF*, vlny pozorujeme při polarografii vynalezené Jaroslavem Heyrovským, a TNT je zkratka pro 2,4,6-trinitrotoluen, který bývá často zaměňován s vynálezem Alfreda Nobela, dynamitem.
2. Prvkem **X** je rtuť, která je jako jediný kov kapalná za standardních podmínek. Druhým zmíněným prvkem je zlato, které je žluté. Obě zmíněné vlastnosti těchto prvků úzce souvisí s takzvanými relativistickými efekty, které přichází do hry u těžkých prvků (pro zjednodušení si lze představit, že v atomu prvku s těžkým jádrem obíhají elektrony rychleji).
3. Metoda, kterou Jaroslav Heyrovský vynalezl, se nazývá polarografie, grafický záznam závislosti proudu na s časem lineárně se měnícím potenciálu je polarogram. Výhodou kapalně rtuťové elektrody je, že s každým odkápnutím se obnovuje povrch elektrody, na kterém dochází k redukčním reakcím (další smysluplné odpovědi byly také uznány).
4. Limitní difúzní proud je dle Ilkovičovy rovnice přímo úměrný koncentraci, jeho hodnota bude tedy dvojnásobná.
5. Jde o kyslík, který polarogram dokáže zcela znehodnotit. K jeho odstranění lze použít například dusík nebo argon.
6. První vlna odpovídá redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} , druhá vlna redukci Fe^{2+} na Fe. Reakce lze zapsat rovnicemi

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ a } \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$$
7. Za předpokladu, že k , F , m a t jsou konstantní, lze Ilkovičovu rovnici zjednodušit na

$$I_{\text{d,lim}} = xzD^{\frac{1}{2}}c,$$

kde x skrývá všechny konstantní členy. Přes konstantní člen x můžeme dát do rovnosti dvě rovnice pro jednotlivé vlny

$$\frac{I_{\text{d,lim},1}}{c_1\sqrt{D_1}} = \frac{I_{\text{d,lim},2}}{2c_2\sqrt{D_2}}$$

S využitím znalosti z úkolu 5 jsme rovnou nahradili z počtem elektronů – 1 pro první, jednoelektronovou redukci na Fe^{2+} , 2 pro dvoelektronovou redukci na Fe. V čistém produktu platí

$$c_1 = c_2,$$

z čehož vyplývá poměr

$$\frac{I_{d,\text{lim},1}}{I_{d,\text{lim},2}} = \frac{1\sqrt{D_1}}{2\sqrt{D_2}}.$$

Po dosazení zadaných difuzních koeficientů vyjde 0,46. Ve znečištěném vzorku platí

$$c_1 = c(\text{FeCl}_3) \text{ a } c_2 = c(\text{FeCl}_3) + c(\text{FeCl}_2).$$

Algebraickými úpravami lze dospět ke vztahu pro poměr koncentrací

$$\frac{c(\text{FeCl}_2)}{c(\text{FeCl}_3)} = \frac{\sqrt{D_1}I_{d,\text{lim},2} - 2\sqrt{D_2}I_{d,\text{lim},1}}{2\sqrt{D_2}I_{d,\text{lim},1}},$$

do kterého stačí dosadit zadané hodnoty limitního difuzního proudu a difuzní koeficienty a dospějeme k tomu, že námi připravený produkt je z 10 % znečištěn FeCl_2 .

Otázka 1 – 1 bod, 2 – 1 bod, 3 – 1 bod, 4 – 1 bod, 5 – 1 bod, 6 – 1 bod, 7 – 2 body. Celkem 8 bodů.

Zajíček chemik

