



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 9, série 2

2010/2011





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

## Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už devátým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti a pracovníci Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické, Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a Přírodovědecké fakulty Palackého 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 přiloženým 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, třídít je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozivě, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

Na *výletech* se můžete seznámit s dalšími řešiteli KSICHTu a námi, autory, studenty vysokých škol. Máte šanci rozšířit si své obzory, ale taky se bavit a užít si. Uvidíte, že chemici nejsou suchaři v bílých pláštích.

Na konci školního roku pořádáme na Přírodovědecké fakultě UK *odborné soustředění*, kde si vyzkoušíte práci v laboratoři, seznámíte se s moderními přístroji a poslechnete si zajímavé přednášky. Pro nejlepší řešitele jsou připraveny hodnotné ceny!

Pro letošní akademický rok se nám navíc podařilo zajistit **promíjení přijímacích zkoušek** do chemických (a některých dalších) studijních oborů **na Přírodovědecké fakultě UK**. Bez přijímací zkoušky budou přijati řešitelé, kteří ve školním roce 2009/2010 získali alespoň 50 % z celkového počtu bodů nebo ve školním roce 2010/2011 v 1.–3. sérii získají alespoň 50 % z celkového počtu bodů za tyto série.

## 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 a v experimentální úloze prokážete též svou chemickou zručnost. Pokud nezvládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevadí, 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 živých organismech z pohledu fyzikální chemie. Dozvíte se spoustu zajímavých informací, které vám umožní přemýšlet o světě kolem sebe trochu jinak. Znalosti, které získáte, 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 [zaregistrovat](#)<sup>1</sup> 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](#)<sup>2</sup> jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem [ksicht@natur.cuni.cz](mailto:ksicht@natur.cuni.cz).

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

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést *svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odeslání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

Do řešení také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty bodujeme. Uvedte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná. Řešení vypracovávejte samostatně, neboť při společném řešení se spoluřešitelé podělí o získané body rovným dílem.

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

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

## Errata

V prvním díle seriálu byl uveden název proteinu jako „mikrotubulin“ namísto správného „tubulin“. V úloze Elementsweeper byl špatně vysázen symbol pro neutron jako „10n“ namísto „ ${}^1_0n$ “. Za chyby se omlouváme a děkujeme řešitelům za upozornění.

## KSICHT na Internetu

Na webových stránkách [KSICHTu](http://ksicht.natur.cuni.cz)<sup>3</sup> 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](mailto:jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz). Jestliže má úloha více autorů, pište prvnímu uvedenému.

## 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).

## Den otevřených dveří na PřF UK

V pátek 21. ledna 2011 se na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze uskuteční den otevřených dveří. Dozvíte se informace o studiu na fakultě, budete si moci prohlédnout laboratoře a dozvědět se aktuální novinky ve výzkumu. Srdečně vás zveme! Více informací naleznete na [webových stránkách PřF UK](http://www.prf.cuni.cz).<sup>4</sup>

## Termín odeslání 2. série

Série bude ukončena **10. ledna 2011**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

---

<sup>3</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz>

<sup>4</sup><http://www.natur.cuni.cz/faculty/studium/studium-bc/>

## Úvodníček

Drazí ksichtáci, drahé ksichtačky,

stěží si představit něco romantičtějšího, než pohled z okna na zimní krajinu, kterou se prohání ledový víchr unášející hejna sněhových vloček o velikosti čajových podšálků. K nastolení pravé domácí pohody pak již chybí pouze hrneček něčeho teplého a nezbytná nová serie KSICHTu, dodávající jinak všednímu dnu onu neuchopitelnou slavnostní atmosféru. Čím tedy pro vás rozzáříme zimní šero tentokrát?

Jak známo, zimní večery jsou časem radosti a her. Nelze tedy začít ničím jiným, než oblíbeným puzzle. Upozorňuji však, že úloha vyžaduje přesnou práci s nůžkami. Pokud jste tedy zaměřeni spíše teoreticky, tak vystříhování raději svěřte některému ze sourozenců.

V dnešní době materiálního konzumu se během svátků často zcela zapomíná na jejich duchovní rozměr. Nám se něco takového stát nemůže, neboť jsme hned na druhé místo zařadili ne patero, ani desatero, ale rovnou padesatero správného alchymisty. Nemusíte se bát, bod o úklidu pokoje byl na základě mých proseb vypuštěn.

Před dvěma tisíci lety byla cesta k Mesiáši osvětlena pomocí jasně hvězdy. Zázraky jsou však v současné době na vyhynutí a pro osvětlovací účely si tedy musíme vystačit s obyčejnou žárovkou. Zjistíte o ní ve třetí úložce několik drobných tajemství a hned bude vše jasnější.

Většina světových náboženství se shoduje na tom, že Vykupitel je pouze jeden. Bohužel pro nás za něj každé z nich považuje jinou osobu. Vžijte se tedy na chvíli do role tří králů, kteří musí v relativně krátké době navštívit velký počet malých vykupitelů a pomozte jim pomocí DNA výpočtů optimalizovat jejich trasu tak, aby byli nejpozději do Silvestra zpátky. Odmění se vám královským způsobem.

Jak se vypořádat se směsí alkoholu a aldehydu tak často kolující v novoroční krvi oslavenců, vám poradí úloha poslední. Závěrem proto přeji čistou hlavu k jejímu řešení a příjemně prožité vánoční svátky.

Honza Havlík

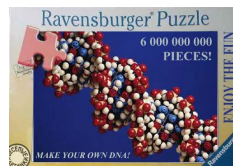
## Zadání úloh 2. série 9. ročníku KSICHTu

### Úloha č. 1: Puzzlovaná

6 bodů

Autoři: Jan Bartoň a Luděk Míka

*Také rádi skládáte puzzle? Že nevíte, co to je? To jsou přece takové ty malinké vykražované kousičky papíru, které do sebe zapadají a celek pak tvoří hezký obrázek. Ale protože KSICHT je o chemii, připravili jsme si pro vás puzzle chemické, a to ne jen tak ledajaké, rovnou oboustranné!*



Pro řešení této úlohy si nejprve budete muset puzzle vyrobit. K této brožurce byl přiložen papír, na kterém jsou natisknuty obě strany oboustranných dílků. List přehněte podle rovné čáry uprostřed a půlky slepte. Teď už jen vystříhejte jednotlivé dílky a můžete začít hrát.

Jistě jste si také všimli, že každý dílek puzzle, řečený puzzlík, na sobě kromě indicí nese i písmeno. Pokud puzzle správně složíte, získáte tajenku.

Stejně jako u normálního puzzle má každý dílek v konečném obrazci své místo. To, kam který puzzlík patří, je určeno indicemi, jež jsou na něm uvedeny. Vaším úkolem je přiřadit jednotlivé puzzlíky k sobě tak, aby slova na sousedících hranách spolu souvisela. Tak dostanete obdélník 4×5 puzzlíků. Pozor, vzájemně si odpovídají všechny hrany, tzn. indicie úplně nahoře souvisí s indicí na dolní hraně spodního puzzlíku. Stejně tak k sobě patří pravý a levý okraj. Tím pádem můžete získat obdélník s posunutými sloupci a řádky, ale to na zjištění tajenky, jak zjistíte, nemá vliv. Záleží však na tom, ze které strany složeného puzzle budete řešení číst. Z jedné strany bude dávat smysl i při normálním čtení, ze strany druhé ho musíte číst zprava doleva.

1. Vyluštěte zašifrovaný text. Pokud se vám to nepodaří, pošlete nám alespoň všechny dvojice, které jste k sobě přiřadili, určitě nějaký ten bod získáte.
2. Složené puzzle nám pošlete nalepené na papíře tou stranou, ze které se dá šifra přečíst.
3. Zaměřte se také na dvojici indicí, z nichž jedna je slovo „křeček“. Kde se s touto dvojicí můžete setkat? Jakou to má spojitost s KSICHTem?

Nápověda: Není dobrý nápad se při skládání řídit orientací písmen tajenky na jednotlivých dílcích, puzzlíky jsou naprosto náhodné.

**Úloha č. 2: Padesatero alchymistovo****7 bodů**

Autor: Eva Šimková



*I vylezl Titr na horu Digestoř a ve svatém vytržení vyslechl příkázání přísného boha svého Exsikátora. I slezl Titr z hory Digestoře a padesatero boha svého do kamene vytesati kázal. I řídili se jimi alchymisté a aj, srdce jejich plesala.*

Do dnešní doby se nám bohužel zachovalo pouze čtyřicet dva těchto příkázání. Zdá se však, že většina z nich ztratila častým opisováním smysl. Na půdě kláštera v Horní Dolní byl nalezen pergamen, jehož přepis vidíte níže. Záhadologové již padesát let hledají v textu ukryté zašifrované tajemství dlouhého života, zatím bezvysledně.

Vaším úkolem bude osvěžit si znalosti o bezpečnosti práce v laboratoři a laboratorní technice všeobecně a špatná příkázání opravit (viz vzor). Zdá se, že cesta k nalezení tajemství dlouhého života vede přes smysluplná příkázání. Dokážete ji najít? Záhadologové se domnívají, že se jedná o klasickou šifru, jejíž tajenkou jsou pouhá čtyři slova.

Navrhněte tři další příkázání, která do Padesatera původně mohla patřit. K řešení přiložte návrh nástěnné malby pro alchymistickou kapli, téma Seslání Padesatera. Nejlepší návrh bude použit pro výzdobu alchymistické kaple v klášterním areálu Horní Dolní, jejíž stavba je plánována v časovém horizontu příštích dvou století.

**Vzor řešení**

0. V laboratoriu svém na hlavu se stavěti budeš.  
oprava: V laboratoři neprovádíme akrobatické kousky, mohlo by dojít k úrazu.

**Přepis pergamentu z Horní Dolní**

1. Z kádinky jen čistou vodu píti budeš.
2. V laboratoři ethanolu nepožiješ.
3. Při vážení chemikálie na váhu sypati budeš.
4. Brýle své nadarmo na nos nedáš, při lehkých úkolech je ve stole svém uchovávatí budeš.
5. Laboratoř svou před výbuchem chraň.



6. Plamen kahanu uctívati budeš, při zapalování jeho do roury plamenné shora koukati budeš.
7. Kyseliny a louhy koncentrované ukládati do nejvyšších polic budeš, by děti na ně nedosáhly ni ze židle.
8. Vodu do koncentrované sírovky proudem chrstati budeš, bys ji naředil.
9. Modrou skalici v krabici s nápisem NaCl uchovávatí budeš.
10. Boty své vždy raději uzavřeny měj, bys v nebezpečí prchat mohl.
11. Raděj užij mozku svého, než cokolvěk učiníš.
12. Při činnosti utajované v laboratoři zamykati se budeš.
13. Znecti vedoucího svého i laborantku svou.
14. Ústím zkumavky zahříváné na nepřítele svého mířiti budeš.
15. Organický odpad do výlevky líti budeš.
16. Dichromanem nejlépe žízeň uhasíš.
17. Popel z cigaret svých jen do popelníku odklepávati budeš.
18. Toliko jen vody do odměrné baňky lij, bys její rysku nepřesáhl.
19. Nepořádek na stole svém alespoň jednou za rok uklidíš.
20. Při zasažení kyselinou ihned louh koncentrovaný do rány nalij, bys její sílu otupil.
21. Návodů v průběhu experimentu čísti budeš, postupy v nich uvedené spíše jako návrhy ber, vždyť tvůrčímu duchu meze nekladou se.
22. Chemikálie zamilované domů si nositi budeš.
23. Řičení polnic mých oznamuje ti, že vlasy své přerostlé v ohon stažené nositi budeš.
24. Před pipetováním si ústa vypláchni, ať si do roztoku nečistoty nenapluješ.
25. Jedy ve skříni zamčené uchovávatí budeš.
26. Sklo rozbité do koše na papír nahaž, vždyť vše se stejně na konci v prach obrátí.

27. Nošení štítu jen pustou pýchou jest, lépe srdečná modlitba tě ochrání.
28. Plášť chymikův jeho vysvědčením jest, proto čím více děr a fleků, tím zasloužilejší mudrc.
29. Eliášovým ohněm zasaženého kovovou tyčí štouchni, to jej probere.
30. Divně smrdutých věcí v digestoři otevírej, pomni, bys odtah její zapnul.
31. Popáleninu čerstvým máslem ošetři.
32. Někam-li bys zbytky chemikálií vylíti chtěl, pomni, že nádoba s odměrným roztokem bližního tvého nedotknutelnou jest.
33. Vlastnosti látek rozličných projeví se v pravou chvíli samy, netřeba zjišťovat je předem.
34. Nosíš-li dítě pod srdcem, pokusům se nevyhýbej, chymika si z děcka vychováš.
35. Bez varného kamínku rozpouštědla nezahřeješ.
36. Pečlivě nádobí své umýváti budeš, destilkou ho opláchnouti nezapomeň.
37. Azbest v malých dávkách vdechovaný v jakémkoli množství neškodný jest.
38. Zrak, sluch, chuť a čich vyjeví ti mnohá tajemství.
39. Meniskus v pipetě palcem nastavuj.
40. Baňku odměrnou v sušárně horkovzdušné vždy suš.
41. Pomni, že sodík nadbytečný jest nejlépe do výlevky hodit.
42. Několikerým roztokem smrdutým pod nosem bližního svého mávati nebudeš.

**Úloha č. 3: Žárovková****7 bodů**

Autor: Jan Havlík

*Večer na začátku října tentýž rok  
sklícen odměřoval jste svůj vážný krok  
po laboratoři v slavném Menloparku  
uprostřed své korespondence a dárků  
toče prsty mlýnek v snění ze zvyku  
uhnětl jste maně z vláken uhlíku  
ptáka našich nocí s kterým dlouho bdíme  
metlu příšer stínů jíž je zaháníme  
žhavě poletuchy snivých proměnád  
anděla nad štítý nároží a vrat*



- Poznali byste z ukázky, kdo je autorem této oslavné básně a jménem kterého vynálezce v ní hovoří?
- Jak je již zmíněno v básni, vlákno žárovek bylo zpočátku tvořeno zuhelnatělým bambusovým vláknem v evakuované skleněné baňce.
  - Proč bylo kvalitní vakuum pro funkci žárovky tak důležité?
  - Proč nemohl být v prvních žárovkách používán místo vakua dnes běžně užívaný argon?
- V roce 1904 maďarský fyzik Sandór Just podává patent na žárovku s wolframovým vláknem a o devět let později sestrojil slavný chemik Irving Langmuir první funkční žárovku plněnou inertním plynem, díky čemuž se její životnost mnohonásobně zvýšila.
  - Vysvětlíte, co zapříčinilo prodloužení její délky života?
  - Jaké je chemické složení tmavého povlaku vznikajícího na stěnách dlouho používaných žárovek s wolframovým vláknem?
  - Langmuir se kromě žárovek zabýval výzkumem v jiných oblastech. Za jaký výzkum obdržel Nobelovu cenu a kdy to bylo?
- K plnění žárovek se v současné době používá argon s příměsí dusíku. U některých malých žárovek pro speciální účely pak bývá používán krypton nebo xenon.
  - Proč je výhodné používat krypton nebo xenon místo argonu, který je mnohem levnější?
  - Co by se stalo, pokud bychom použili k plnění běžné žárovky helium?
  - Čím jsou tyto rozdíly mezi vzácnými plyny způsobeny?

5. Hon za delší životností a vyšší efektivitou vedl na počátku šedesátých let minulého století k vynálezu žárovek halogenových. Konstrukcí se podobají žárovkám klasickým, ale jsou mnohem menší, se stěnami z křemenného skla a jsou plněné xenonem se stopami elementárního jodu nebo organických sloučenin bromu. Jakou funkci plní přítomné halogeny?
6. Světlo žárovek je na rozdíl od denního světla ochuzeno o modrou složku spektra a jeví se proto zbarvené do oranžova. Intenzita slunečního záření je maximální pro  $\lambda_{\max} = 500\text{ nm}$ , u žárovky je maximum posunuto na hodnotu  $\lambda_{\max} = 880\text{ nm}$ . Pokud budeme předpokládat, že jak vlákno žárovky, tak Slunce jsou absolutně černá tělesa, měli byste být schopni snadno spočítat teplotu na povrchu Slunce a teplotu vlákna žárovky pomocí Wienova posunovacího zákona (1), kde  $\lambda_{\max}$  je vlnová délka maxima vyzařování,  $T$  je teplota tělesa a  $b$  je Wienova konstanta ( $b = 2,898\text{ mm K}$ ).

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (1)$$

- (a) Určete výpočtem, jaká je přibližně teplota na povrchu Slunce a jaká je teplota vlákna žárovky.
- (b) Proč je teplota vlákna žárovky výrobcem zvolena tak nízko, i když tím většina energie mizí bez užitku ve formě neviditelného infračerveného záření?
7. Žárovky se staly běžnou součástí našeho života a jako takové jsou logicky i objektem vtipů. Vzpomněli byste si na nějaký vtip, ve kterém figuruje žárovka? Pět nejlepších vtipů bude uvedeno i se jmény autorů v řešení úlohy.

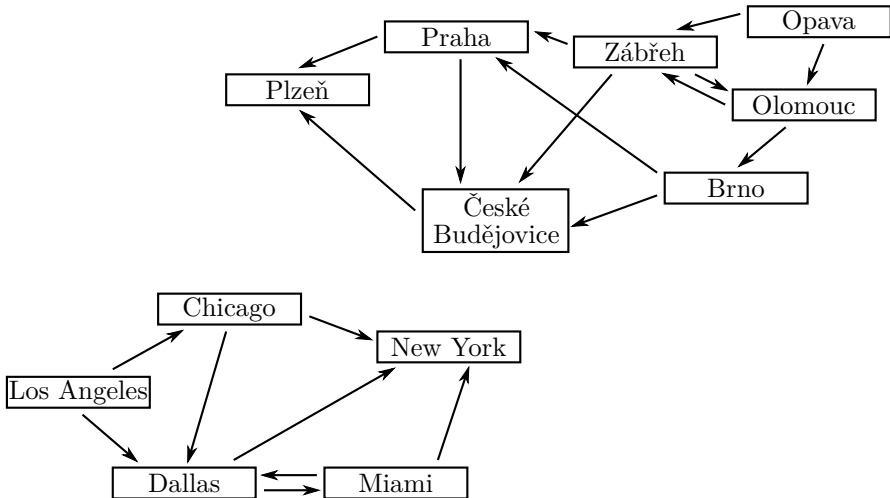
**Úloha č. 4: Jak se DNA stala počítačem****12 bodů**

Autor: Karel Berka

Počítačová chemie používá počítače k analýzám biomolekul, jako jsou proteiny či nukleové kyseliny (např. DNA). Ale i biomolekuly a tedy i DNA se dají použít k tvorbě zvláštních počítačů. A v této úloze se podíváme na to, jakým způsobem se tato zvláštní oblast tzv. DNA počítačů (DNA computing) otevřela.



V roce 1994 Leonard M. Adleman<sup>5</sup> vymyslel revoluční způsob jak použít DNA k výpočtu tzv. problému Hamiltonovské cesty. Jde o nalezení takové trasy mezi dvěma městy, kdy po cestě musíme navštívit další města právě jednou. Úlohu komplikuje fakt, že silnice (stejně jak tomu běžně bývá) nevedou mezi každými dvěma městy a navíc (jak tomu běžně nebývá) jde o jednosměrky. Například při cestě z Los Angeles do New Yorku podle následujícího obrázku bychom měli zvolit trasu LA-CH-DA-MI-NY.



Hamiltonovská cesta je problém, jehož složitost roste exponenciálně s počtem měst, ve kterých se chcete zastavit.

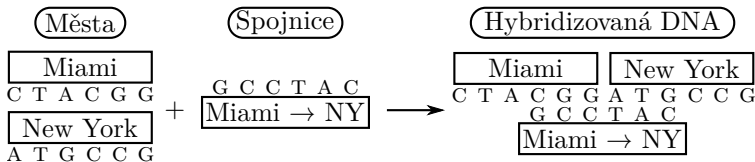
1. Jaká bude optimální cesta z Opavy do Plzně dle nákresu možných cest v obrázku?

<sup>5</sup>spoluautor šifrování RSA používaného např. při návštěvě webových stránek zabezpečených protokolem HTTPS

Nicméně, jak Hamiltonovskou cestu spočítat s pomocí DNA? Nejdřív se podívejme na to, jak v DNA sekvenci ukládat informace:

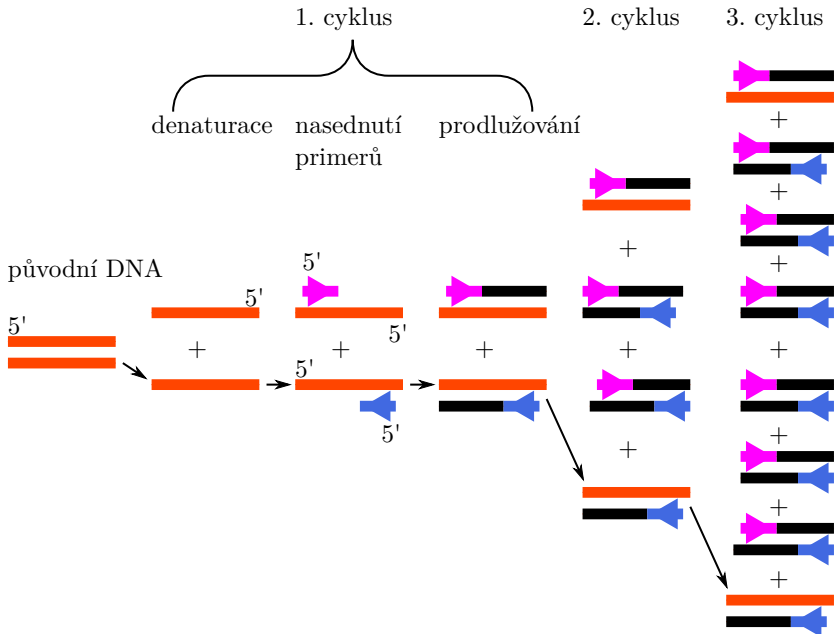
2. Nakreslete strukturu co nejkratší dvouvláknové DNA se všemi možnými bázemi a vyznačte v ní jednotlivé strukturní prvky (cukr, fosfát, báze, nukleosid, nukleotid).
3. Který strukturní prvek určuje sekvenci DNA?
4. Sekvence nese informaci ve 4 písmenech, zatímco běžná křemíková paměťová média ji ukládají jen ve dvou číslech (0/1). Kolik je možno vytvořit sekvencí o délce 10 písmen/čísel? Přepočtete, kolika binárním bitům tato 10 bp (párů bazí) dlouhá sekvence DNA odpovídá.
5. Nejnovější výzkum v oblasti paměťových médií (Stipe et al., *Nature Photonics* (2010) 4, 484–488) uvádí, že bude možné dosáhnout na křemíku hustoty 1 Tbit inch<sup>-2</sup>. Kolik bitů se tedy vejde na 1 čtvereční centimetr (ať využijeme jednotky SI) pro případ křemíku a pro případ DNA? DNA dvoušroubovice by v takovém případě byla poskládána v řadách o šířce 2,5 nm. Výška dvoušroubovice na 1 pár bazí (bp) je 0,33 nm.
6. Struktura DNA umožňuje existenci kontrolního mechanismu zabraňujícího chybám ve čtení – obsahuje totiž druhé (komplementární) vlákno. Vysvětlíte, jakým způsobem druhé vlákno napomáhá proti chybám ve čtení?

Nicméně zpátky k DNA počítači. Adleman začal tím, že každému městu přiřadil unikátní DNA sekvenci (Chicago: CGAGCA, Dallas: TTTAGA, Los Angeles: CAGGCT, Miami: CTACGG, New York: ATGCCG) a každé spojnici mezi městy pak přiřadil sekvenci komplementární k polovinám sekvencí měst. Pak všechny DNA sekvence smíchal a použil enzym DNA ligázu, aby se jednotlivé kousky DNA pospojovaly do všech možných kombinací. Na jednom (kódujícím) vlákně měl pak seřazená města a na druhém (komplementárním) vlákně byly spojnice mezi městy. Vzniklá vlákna pročistil, aby se v roztoku nepotulovaly jednotlivé krátké sekvence měst a spojníc.



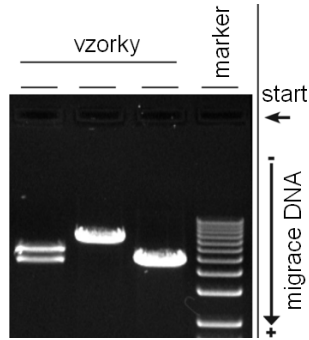
Následně metodou PCR (o které již v minulých ročnících KSICHTu byla řeč) namnožil jen ta vlákna, která začínala v LA a končila v NY. Udělal to tak,

že vytvořená dvojláčna teplotou oddělil od sebe (denaturace). Následně snížil teplotu a přidal do roztoku krátké jednovláčkové sekvence tzv. primery, jež se specificky přilepí na komplementární sekvenci na uvolněném delším vláčku (hybridizace). Přidal také volné nukleotidy a DNA polymerázu. Tento enzym prodlužuje 3' konce primerů a podle delší sekvence dosyntetizuje druhé vláčko. Tím končí jeden cyklus, který se pak několikrát opakuje, aby se namnožila vlákna ukončená primery.



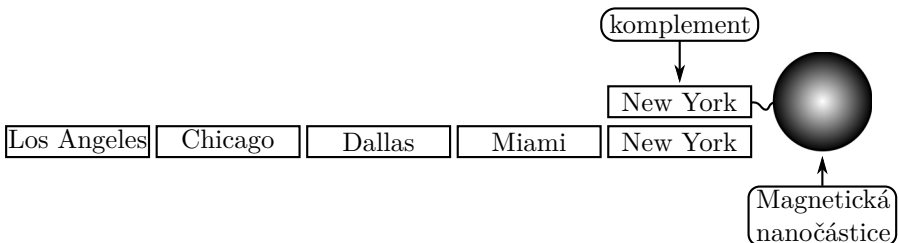
7. Sekvence měšť na kódujícím vlákně DNA jsou pro LA: CAGGCT a pro NY: ATGCCG, sekvence k nim komplementární jsou pro (k)LA: AGCCTG a pro (k)NY: CGGCAT. Vyberte z nich dvojici primerů vhodnou pro namnožení vláken začínajících v LA a končících v NY a označte vláčko, v němž se pak primery budou vyskytovat.
8. Vypočítejte kolikanásobně zmnožíme za ideálních podmínek jednu DNA dvoušroubovici v deseti cyklech PCR?

Ve třetím kroku použil Adleman gelovou elektroforézu k rozdělení namnožených vláken DNA podle jejich délek. Gelem totiž procházejí větší molekuly pomaleji. K jejich identifikaci se používá směs různých DNA, jejichž délka je známá, tzv. marker, jenž se na gelu pouští vedle vzorku.



9. Na gelu jsme analyzovali kromě sekvencí začínajících v LA a končících v NY ještě i marker obsahující DNA s následujícími velikostmi: 100 bp, 50 bp, 25 bp, 10 bp a 5 bp. U které linie markeru uvidíme sekvenci obsahující 5 měst?

Posledním krokem výpočtu pak je kontrola, že se v získané sekvenci odebrané ze správného pásku na gelové elektroforéze vyskytují skutečně všechna města, kterými chceme projít. K tomu Adleman použil hybridizační sondu, která je tvořena komplementární sekvencí ke specifickému městu a je navázaná na magnetické nanočástici. Zachytil tak na magnetických kuličkách vždy všechna vlákna DNA, která obsahovala dotyčné město. Pomocí magnetu pak magnetické nanočástice i se zachycenými DNA oddělil, načež zvýšil teplotu a uvolnil navázaná (hybridizovaná) vlákna z magnetických nanočástic. Pak to zopakoval s další sondou pro další město...



10. Je načase zjistit, jaká sekvence je ta pravá pro cestu mezi LA a NY. Zopakujme si, že sekvence měst jsou – Chicago: CGAGCA, Dallas: TTTAGA, Los Angeles: CAGGCT, Miami: CTACGG, New York: ATGCCG. Napište správnou výslednou sekvenci DNA, vyznačte sekvence jednotlivých měst a na komplementárním vlákně s vyznačte použité spojnice. Sekvence nepoužitých spojnic uveďte zvlášť v klasické orientaci od 5'-konce.



Po profiltrování na magnetických nanočásticích měl Adleman konečně ve zkumavce sekvenci, která obsahovala všechna města právě jednou. Aby získal pořadí měst, použil opět sekvence komplementární k jednotlivým městům (tentokrát bez magnetické nanočástice) jako primery do samostatných PCR (každá zkumavka obsahovala jiný primer). Do všech PCR reakcí pak přidal jako primer i sekvenci pro LA. Tím si namnožil v samostatných zkumavkách všechny cesty, které začínaly v LA a končily v ostatních městech. Když je pak analyzoval na gelové elektroforéze vedle sebe, podle posunu na gelu poznal pozici města v sekvenci.

11. Nakreslete, jak pro cestu z LA do NY vypadal výsledný gel, kde byly vedle sebe analyzovány namnožené DNA z jednotlivých PCR reakcí (tj. 5 vzorků) a marker.

A tak tedy Adleman vyřešil pomocí DNA příklad a tím prokázal, že se DNA dá použít jako paralelní počítač, který najednou spočítá řešení, jenž pak už jen analyzujeme. Takto postavený DNA počítač má samozřejmě mnoho nedostatků. Prvním nedostatkem je například rychlost takového počítače. Windows na něm prostě nespustíte. Druhým nedostatkem je množství DNA, které je zapotřebí pro výpočet velkého množství spojnic.

12. Uvažujte případ, kdy budete chtít určit optimální trasu mezi 150 městy s 500 možnými spojkami. Určete, jak dlouhé musí být teoreticky sekvence měst, aby jste měli jistotu, že se sekvence nebudou opakovat. Pro naši úvahu stačí, když bude každá polovina sekvence města unikátní. Aby se však snížilo množství chyb, bude se každá polovina v sekvenci města dvakrát opakovat (tj. sekvence města nebude prosté A-B, obsahovat dvě „levé“ a dvě „pravé“ poloviny: AA-BB). (Upozorňuji, že tato úvaha je hrubě zjednodušená, protože všechny použité sekvence by navíc měly mít i podobný obsah jednotlivých dvojic nukleotidů, aby se uvolňovaly – denaturovaly – při podobné teplotě.)
13. Adleman použil ve skutečnosti pro definici města sekvence s délkou 20 bp. Spočítejte, jaká by byla hmotnost veškeré dsDNA, pokud bychom předpokládali, že k řešení je nutno vybrat mezi  $2^{150}$  možnostmi o průměrné délce 150 měst, s tím, že každá sekvence by se na počátku vygenerovala pouze jednou. Vypočítejte také hmotnost nutné DNA.

$$M(20 \text{ b ssDNA}) = 6200 \text{ Da}$$

Poznámka: ssDNA je jednovláknová DNA a dsDNA je dvouvláknová DNA.

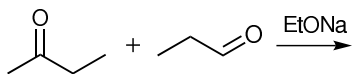
**Úloha č. 5: Aldehyd a alkohol****8 bodů**

Autor: Michal Řezanka

*Aldehyd a alkohol. Co to asi bude? Že by **aldol**?*

Aldolová reakce byla nezávisle na sobě objevena chemiky Charlesem-Adolfem Wurtzem a Alexandrem Porfyrivichem Borodinem roku 1872. Od té doby se spolu s jejími obměnami stala důležitým nástrojem v organické syntéze při tvorbě nových vazeb uhlík-uhlík.

1. Často se studentům pletou pojmy aldolizace a aldolová kondenzace. Vysvětlete, v čem spočívá rozdíl mezi těmito dvěma reakcemi.
2. Nakreslete mechanismus bazicky katalyzované aldolizace aldehydu (tedy přesuny elektronových párů mezi atomy reaktantů nebo mezi atomy reaktantu a atomy činidla).
3. Aldolizace se běžně používá pro spojování dvou molekul aldehydu nebo dvou molekul ketonu. Můžeme však aldolizaci provést i na jedné molekule? Svou odpověď odůvodněte.
4. Další z možností provedení aldolizace je její zkřížená varianta, kdy reagují mezi sebou dva různé aldehydy, ketony nebo keton a aldehyd. Nakreslete všechny možné produkty následující reakce. Neuvažujte chiralitu produktů.



5. Zkřížená aldolizace se využívá jako jedna z reakcí při průmyslové výrobě jedné známé výbušniny. Nakreslete reakční schéma její výroby.
6. V úvodu bylo zmíněno, že existují obměny aldolizace. Tyto reakce již neprobíhají na aldehydech nebo ketonech, ale na sloučeninách s jinými funkčními skupinami. Napište jména alespoň dvou reakcí, které jsou těmito obměnami.
7. Aldolizace však neprobíhá pouze v baňkách organických chemiků, ale i v živých organismech. Při kterém procesu se s ní můžeme setkat?

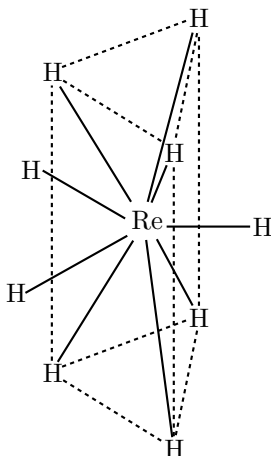
**Řešení úloh 1. série 9. ročníku KSICHTu****Úloha č. 1: Elementsweeper****7 bodů**

Autoři: Luděk Míka a Pavel Řezanka

1. Nejčastěji jste ve svých odpovědích zmiňovali piškvorky (38×), dámu (17×) a Scrabble (11×). Za všechny podnětné návrhy děkujeme a příští rok se můžete těšit na další hru na PSP.
- 2.

| $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ | $\epsilon$ | $\eta$ | $\theta$ | $\kappa$ | $\lambda$ | $\mu$ |
|----------|---------|----------|----------|------------|--------|----------|----------|-----------|-------|
| Sc       | Mg      | Nb       | W        | Re         | Hs     | As       | S        | Te        | H     |

3. Na, K, Ca, Ti, Mo, Ta, Sg, Os, Ds, Tl, Po, Br, Ar, P, O.
4. Ne, Luděk neriskoval, v tabulce totiž zbývaly už jen dvě neurčené miny, a tím pádem na vodíku žádná být nemohla.
5. Nonahydridorhenistanový anion má strukturu třikrát očepečkovaného (tri-capped) trigonálního prismatu.



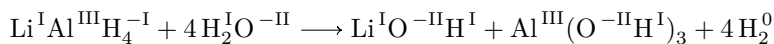
6. Jde o tellurid zlatný,  $\text{Au}_2\text{Te}^{-\text{II}}$ . V přírodě se opravdu zlato vyskytuje ještě společně se stříbrem ve formě telluridů.

*Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 2 body, otázka 3 – 3 body, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 0,5 bodu a otázka 6 – 0,5 bodu. Celkem 7 bodů.*

**Úloha č. 2: LAH****8 bodů**

Autoři: Jiří Kysilka a Pavla Perlíková

1. Lithium aluminium hydrid
2. Ne, čistý LAH je šedý prášek.
3. Redukce: A, C, E; LAH můžeme použít v případě A, C. Oxidace: D. Ne-redoxními ději jsou B, F.
4. Za karmínovou barvu plamene jsou zodpovědné lithné ionty.
- 5.



6. Hoří vodík.
7. Požár LAHu by se měl hasit buď sněhovým hasicím přístrojem (oxid uhličitý) nebo práškovým hasicím přístrojem (zamezí přístupu vzduchu). V případě malého rozsahu požáru opravdu stačí pouze zamezit přístupu kyslíku.
8. Nevíme, my jsme to nezkoušeli.

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

**Úloha č. 3: Samopal vzor 24****9 bodů**

Autoři: Pavel Žvátora a Pavel Řezanka

1. Úryvek pochází z filmu Černí baroni a autorem jeho předlohy je Miroslav Švandrlík.
2. Odpověď poručíka Troníka bylo: „No koroduje, vy tupci.“
3. Obecně platí, že rezavění je podmnožinou koroze. Koroze je fyzikálně-chemická interakce látky s prostředím, vedoucí ke změnám vlastností dané látky, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce látky, prostředí nebo technického systému, jehož jsou látka a prostředí složkami. Korozi tedy nepodléhají pouze kovové materiály, ale také materiály anorganické nekovové i polymerní. Pokud používáme termínu koroze i pro jinou skupinu materiálů, pak obvykle hovoříme o korozi betonu, korozi skla, korozi polymerů atd. Rezivění je děj, při kterém se vytváří viditelné korozní produkty skládající se převážně z hydratovaných oxidů železa (rzi).
4. Doplněním hodnot do vztahu pro výpočet relativní vlhkosti  $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_{\max}} \cdot 100$  získáme výsledný obsah vody  $12,11 \text{ g m}^{-3}$ .
5. Teplota se nazývá rosný bod. Pro vlhkost 70 % a teplotu  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  lze z grafu odečíst deficit teplot  $6 \text{ }^\circ\text{C}$ , to znamená, že teplota, kdy začne kondenzovat voda, je  $14 \text{ }^\circ\text{C}$ .
6.  $CR = 0,16 \text{ mm/rok} = 0,016 \text{ cm/rok}$ ,  
 $t = 30 \text{ dní}$ ,  $S = 673 \text{ cm}^2$  a  $\rho = 7,86 \text{ g cm}^{-3}$

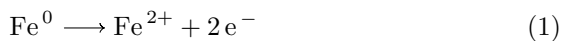
$$m = CR \cdot \frac{t}{365} \cdot S \cdot \rho = 0,016 \cdot \frac{30}{365} \cdot 673 \cdot 7,86 = 6,96 \text{ g}$$

Samopal bude po očištění lehčí o zhruba 7 g.

7. Odpovědi spadající do následujících čtyř skupin: volba vhodného materiálu (vysoce legovaná ocel), úprava korozního prostředí (přechovávání v suchém prostředí), elektrochemická ochrana (obětovaná anoda, viz níže) a nejčastěji úprava povrchu a povlaky (nátěry a naolejování).
8. Obětovaná anoda je kovová složka používaná jako anoda pro katodickou ochranu obětované elektrodou. Anoda musí mít nižší korozní potenciál než chráněný kov (nejčastěji hořčík, zinek a hliník). Obětované anody se používají pro ochranu lodních trupů, bojlerů k ohřevu vody, ocelových konstrukcí v mořské vodě a lokálně i pro úložná zařízení (potrubí, nádrže, lodní kýly). Anoda musí být dobře spojena s elektrolytem, aby se v něm

mohla dobře rozpouštět. Z tohoto důvodu ji nelze dobře použít pro atmosférickou korozi, tj. pro ochranu našeho samopalů, protože předmět musí být uzemněn, což není pro samopal příliš praktické.

9. Za dílčí anodické reakce lze považovat:



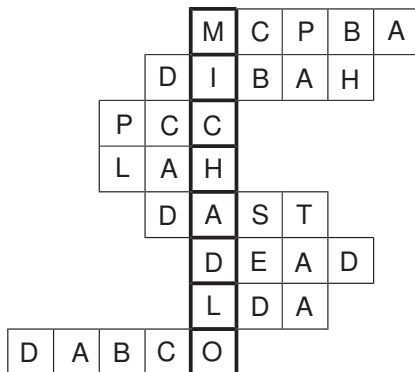
10. Hlavní složkou vysoce legovaných ocelí (nerez ocelí) je chrom, který do koroziivzdorných ocelí vnáší schopnost pasivovatelnosti (tvorbou korozních produktů, které brání dalšímu koroznímu napadení).

*Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 0,25 bodu, otázka 3 – 1,5 bodu, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 0,5 bodu, otázka 6 – 1,5 bodu, otázka 7 – 1 bod, otázka 8 – 1 bod, otázka 9 – 1 bod a otázka 10 – 0,75 bodu. Celkem 9 bodů.*

**Úloha č. 4: Křížovka ve zkratce****10 bodů**

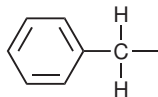
Autor: Pavla Perlíková

1.



2. V tajence se skrylo míchadlo.

3. Bn znamená benzylní. Jeho struktura je uvedena níže.



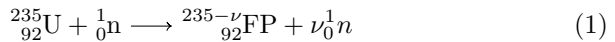
*Otázka 1 – 8 bodů, otázka 2 – 1 bod a otázka 3 – 1 bod. Celkem 10 bodů.*

**Úloha č. 5: Obohacování jaderného paliva****12 bodů**

Autor: Radek Matuška

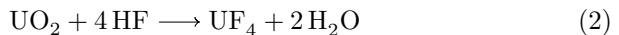
1. Izotopy jsou dva nuklidy ve vztahu izotopie. Nuklid je označení takového souboru atomů, v němž všechny mají stejné protonové i nukleonové číslo. Ve vztahu izotopie jsou dva nuklidy, které mají stejné protonové, ale rozdílné nukleonové číslo (neboli dva nuklidy, které se liší počtem neutronů).
2. Monoizotopie je z hlediska definice izotopie jako vztahu mezi dvěma nuklidy pojem irelevantní a chybný. Lepším označením pro prvky, které v přírodě neexistují ve více než jednom stabilním nuklidu, je pojem „prvky mononuklidické“. Mononuklidickými prvky jsou např. fluor, beryllium, sodík, fosfor apod.

3. Jedná se o reakci



V této reakci je  $\nu$  počet neutronů, které se při reakci uvolní (tzv. štěpné neutrony) a FP značí štěpné produkty. Hodnota  $\nu$  bývá běžně mezi 2 a 3 podle typu reaktoru.

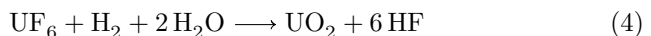
4. Neutrony vzniklé v předchozí reakci musí být jednak vychytávány a jednak zpomalovány moderátorem tak, aby počet tzv. pomalých neutronů, tedy těch, které jsou schopné  ${}^{235}\text{U}$  štěpit a iniciují další jadernou reakci, nepřesáhl 1 (je to tzv. multiplikační faktor). V opačném případě by nastala řetězová reakce, která by vedla k přehřívání reaktoru a nebezpečí lavinovitého průběhu štěpení.
5. Obohacení je nutné proto, aby se zvýšilo zastoupení „štěpného“ uranu. V případě neobohacového uranu bude jen malá pravděpodobnost, že štěpné neutrony v jaderném palivu zasáhnou právě jádro uranu  ${}^{235}\text{U}$ . Reakce by tak při nízkém obohacení v klasickém reaktoru neprobíhala.
6. Oxid uraničitý se převede na fluorid uraničitý působením plynného fluorovodíku za teploty cca 400 °C:



Vzniklý fluorid uraničitý se za chlazení v komoře oxiduje plynným fluorem na  $\text{UF}_6$ :

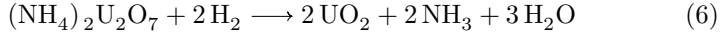


Zpětný postup probíhá jednoduše jako redukce  $\text{UF}_6$  vodíkem s vodní parou:





7. Další možné postupy jsou např. hydrolyza za účasti nadbytku amoniaku na diuranan amonný, který se redukuje vodíkem:



8. Pro separační poměr  $\frac{(v_d)_{235\text{UF}_6}}{(v_d)_{238\text{UF}_6}}$ , označme si ho jako  $\gamma$ , platí:

$$\gamma = \frac{(v_d)_{235\text{UF}_6}}{(v_d)_{238\text{UF}_6}} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{235\text{UF}_6}}}}{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{238\text{UF}_6}}}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{M_{235\text{UF}_6}}}}{\sqrt{\frac{1}{M_{238\text{UF}_6}}}} = \sqrt{\frac{M_{238\text{UF}_6}}{M_{235\text{UF}_6}}}$$

9. Molární hmotnosti  $^{235}\text{UF}_6$  a  $^{238}\text{UF}_6$  jsou:

$$M_{235\text{UF}_6} = 349,034 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \quad M_{238\text{UF}_6} = 352,041 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

Separační poměr mezi dvěma nádobami je pak:

$$\gamma = \sqrt{\frac{M_{238\text{UF}_6}}{M_{235\text{UF}_6}}} = \sqrt{\frac{352,041 \cdot 10^{-3}}{349,034 \cdot 10^{-3}}} \approx 1,0043$$

10. Z výše uvedeného vyplývá, že v každé další nádobě je  $1,0043 \times$  více štěpného izotopu  $^{235}\text{U}$ , než v předchozí. Molární zlomek obohaceného uranu po  $k$  separacích je pak proto:

$$(x_{235\text{U}})_k = (x_{235\text{U}})_0 \cdot \gamma^k$$

Vyjádříme-li  $k$ , dostaneme počet nutných separací k dosažení potřebného obohacení.

$$\frac{(x_{235\text{U}})_k}{(x_{235\text{U}})_0} = \gamma^k \implies \ln \left( \frac{(x_{235\text{U}})_k}{(x_{235\text{U}})_0} \right) = k \ln \gamma \implies k = \frac{\ln \left( \frac{(x_{235\text{U}})_k}{(x_{235\text{U}})_0} \right)}{\ln \gamma}$$

Po dosazení číselných hodnot:

$$k = \frac{\ln \frac{0,03}{0,0072}}{\ln 1,0043} = 332,6 \approx 333$$

Je tedy třeba mít za sebou 334 difusních komor (na provedení 333 separací).

11. Je to separační konstanta mezi dvěma sousedními centrifugami, stejně jako v případě plynové difuze.
12. Upravíme si výraz ze zadání tak, aby odpovídal opět  $k$ -té separaci, tedy:

$$\gamma = \frac{\frac{(w_1)_j}{(w_2)_j}}{\frac{(w_1)_i}{(w_2)_i}} = \gamma_0^{j-i} = \frac{\frac{(w^{235}_{UF_6})_k}{(w^{238}_{UF_6})_k}}{\frac{(w^{235}_{UF_6})_0}{(w^{238}_{UF_6})_0}} = \frac{\frac{(x^{235}_{UF_6})_k}{(x^{238}_{UF_6})_k} \cdot \frac{M^{235}_{UF_6}}{M^{238}_{UF_6}}}{\frac{(x^{235}_{UF_6})_0}{(x^{238}_{UF_6})_0} \cdot \frac{M^{235}_{UF_6}}{M^{238}_{UF_6}}} = \frac{\frac{(x^{235}_{UF_6})_k}{(x^{238}_{UF_6})_k}}{\frac{(x^{235}_{UF_6})_0}{(x^{238}_{UF_6})_0}} = \gamma_0^k$$

Vyjádříme opět počet nutných tentokráté centrifugací a dostaneme:

$$\frac{\frac{(x^{235}_{UF_6})_k}{(x^{238}_{UF_6})_k}}{\frac{(x^{235}_{UF_6})_0}{(x^{238}_{UF_6})_0}} = \gamma_0^k \implies \ln \left( \frac{\frac{(x^{235}_{UF_6})_k}{(x^{238}_{UF_6})_k}}{\frac{(x^{235}_{UF_6})_0}{(x^{238}_{UF_6})_0}} \right) = k \ln \gamma_0$$

$$k = \frac{\ln \left( \frac{\frac{(x^{235}_{UF_6})_k}{(x^{238}_{UF_6})_k}}{\frac{(x^{235}_{UF_6})_0}{(x^{238}_{UF_6})_0}} \right)}{\ln \gamma_0}$$

$$k = \frac{\ln \frac{\frac{90 \cdot 10^{-2}}{9,99 \cdot 10^{-2}}}{\frac{0,72 \cdot 10^{-2}}{99,27 \cdot 10^{-2}}}}{\ln 1,22} = 35,83 \approx 36$$

Hodnota 37 plynových centrifug se zdá být malá a poměrně dostupná, nicméně, je si třeba uvědomit, že účinnost a výtěžek separace je velmi malý. Pro reálnou separaci několika tun jaderného paliva je zapotřebí velké množství těchto zařízení.

13. Pro výpočet dosažení stejného obohacení metodou plynové difuze použijeme již dříve odvozený vztah:

$$k = \frac{\ln \left( \frac{(x^{235}_U)_k}{(x^{235}_U)_0} \right)}{\ln \gamma} = \frac{\ln \frac{0,9}{0,0072}}{\ln 1,0043} = 1125,4 \approx 1126$$

Tedy pro obohacení na požadovanou kvalitu „nuclear weapon grade“ je třeba řádově více plynových difusních komor než plynových centrifug. Pro militantní vlády jsou tak plynové centrifugy jasnou volbou.

14. Důvod je podobný jako v případě obohacování jaderného paliva. Jde o zajištění stavu, kdy v materiálu bude tak vysoké zastoupení štěpného uranu, že dojde k celkovému zachycení více než jednoho ze štěpných neutronů (tzv. kritické množství). To vede k řetězovému průběhu reakce; počet štěpných neutronů ve směsi narůstá přibližně geometrickou řadou a prudce roste i uvolněná energie. To má za následek explozi, která kromě efektu tepelného i metá štěpné produkty a radioaktivní materiál do širokého okolí.

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

## Seriál – Bioenergetika pohledem fyzikální chemie

Autoři: Richard Chudoba a Karel Berka

*Co je základní vlastností života? Odpovědí na tuto otázku existuje spousta. Nejprůlehlavější mi však přijde pohled termodynamický. Totiž že se živé organismy brání dosažení termodynamické rovnováhy, tedy stavu s nejvyšší možnou mírou neuspořádanosti. Erwin Schrödinger<sup>6</sup> ve své knize „What is Life?“ výstižně napsal, že živé organismy „požívají negativní entropii“ ze svého okolí. Abychom tedy pochopili podstatu života, pojďme se podívat, co to ta entropie je a jak se s ní organismy vypořádávají.*

### Entropie a neuspořádanost

Z pohledu statistické termodynamiky vyjadřuje entropie míru neuspořádanosti vybraného systému. Například sněhová vločka je na úrovni molekul více uspořádaný systém než kapička vody, proto má také nižší hodnotu entropie.

Z pohledu klasické termodynamiky odpovídá změna entropie poměru vratně přijatého tepla ku teplotě (1). Pokud sněhová vločka roztaje v kapičku vody, tak musela přijmout<sup>7</sup> teplo ze svého okolí, změna entropie systému je tedy kladná, takže při tání vločky v kapičku roste entropie systému.

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (1)$$

Entropie se také týká druhý termodynamický zákon, který říká, že celková změna entropie v izolovaném systému musí být nezáporná; u samovolných dějů dokonce kladná. Jinými slovy, aby nějaký děj mohl probíhat, musí celková entropie (neuspořádanost) v izolovaném systému růst!

V minulém dílu seriálu jsme si ukázali, že živé organismy (buňky) jsou velice uspořádané systémy. Podle druhého termodynamického zákona by však jakýkoliv děj, tedy i jakákoliv chemická reakce, která v nich probíhá, měla vést k tomu, že jejich neuspořádanost poroste a buňka se tak bude více a více blížit termodynamické rovnováze. Termodynamická rovnováha však znamená smrt, neboť potom už v buňce žádné další děje probíhat nemohou.

Ve skutečnosti není situace tak dramatická, neboť buňka není izolovaný systém, ale je v čilém styku se svým okolím. Buňka tedy může udržovat svou vysokou uspořádanost, ale musí tak činit na úkor nárůstu entropie ve svém okolí. Z pohledu nerovnovážné termodynamiky je nárůst entropie uvnitř buňky

<sup>6</sup>kvantový fyzik, jeden ze zakladatelů kvantové mechaniky, který proslul zejména svou rovníci a kočkou

<sup>7</sup>pokud systém něco přijímá, je číselná hodnota příslušné veličiny kladná, zatímco pokud je ze systému něco odebráno, znaménko číselné hodnoty je záporné

během chemických reakcí vyrovnáván záporným entropickým tokem z okolí. Slovy Schrödingera buňka „požírá negativní entropii“.

### Přenos energie ve vesmíru

Základním principem vesmíru, který umožňuje vznik života, je tok energie z teplejších těles (Slunce) na chladnější (Země). Či ještě přesněji jsou to entropické toky, které tento přenos energie doprovázejí.

Celkovou změnu entropie ( $\Delta S$ ) Země a Slunce při přenosu energie ( $Q$ ) ze Slunce na Zemi můžeme vypočítat jako

$$\Delta S_{\text{přenos}} = -\frac{Q}{T_{\text{Slunce}}} + \frac{Q}{T_{\text{Země}}}, T_{\text{Slunce}} = 5800 \text{ K a } T_{\text{Země}} = 290 \text{ K.}$$

Celková změna entropie je v souladu s druhým termodynamickým zákonem kladná, neboť teplo samovolně přechází z teplejšího tělesa na chladnější. Ny-ní si představme, že do toku záření umístíme důmyslně sestrojený mechanismus, jehož entropická bilance bude záporná, ale přitom bude stále platit, že  $\Delta S_{\text{přenos}} + \Delta S_{\text{mechanismus}} > 0$ . Přesně takový důmyslný mechanismus ovšem příroda již sestrojila! My jej označujeme jako fotosyntéza.

Z pohledu nerovnovázné termodynamiky se Země nachází v dynamické rovnováze. Celková energetická bilance Země proto musí být nulová. Energii, kterou Země zachytí, musí zase zpátky vyzářit do vesmíru. Pokud by se energie na Zemi hromadila, začala by se Země dříve či později ohřívat. Stejně tak musí být nulová i bilance entropie. Díváme-li se na přenos energie jako na entropické toky směřující ze Slunce na Zemi a ze Země do vesmíru, je výsledný entropický tok na Zemi  $J_S = Q/T_{\text{Slunce}} - Q/T_{\text{Země}} < 0$ , jinými slovy na Zemi „přítéká záporná entropie“.<sup>a</sup> Přepočteno na jednotku plochy je to přibližně  $-1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Aby byla zachována dynamický rovnováha, musí být záporný entropický tok vyrovnáván ději, které entropii vytvářejí – prouděním vzduchu, koloběhem vody nebo právě životem. Živé organismy tak mohou produkovat entropii ve svém nejbližším okolí – na Zemi, aniž by narušovali její uspořádanost.

<sup>a</sup>Za bilancí entropických toků se skrývá skutečnost, že záření dopadající se Slunce na Zemi má spektrum posunuté ke kratším vlnovým délkám, zatímco záření opouštějící Zemi k delším vlnovým délkám, přibližně v souladu se zářením černého tělesa o dané teplotě.

### Adenosintrifosfát jako zdroj energie v buňce

Pro rozhodnutí, zda nějaký děj (např. chemická reakce) může probíhat, je nutné znát změnu celkové entropie, tedy změnu entropie systému a okolí. Abychom si ulehčili práci, zavedme si novou veličinu – stavovou funkci odvozenou od entalpie ( $H$ ), entropie ( $S$ ) a termodynamické teploty ( $T$ ) a nazvěme

ji Gibbsova energie:

$$G = H - TS \quad (2)$$

Lze ukázat, že pokud je změna Gibbsovy energie v průběhu reakce záporná, reakce může v souladu s druhým termodynamickým zákonem probíhat. Mějme na paměti, že hodnota reakční Gibbsovy energie v prostředí s ustálenou koncentrací látek, nezávisí jen povaze reaktantů a produktů, ale i na jejich koncentraci (přesněji chemické aktivitě).<sup>8</sup> Reakce s kladnou hodnotou standardní reakční Gibbsovy energie se označují jako endergonické, se zápornou jako exergonické.

Mnoho biochemických dějů má však za fyziologických podmínek kladnou reakční Gibbsovu energii, tudíž nemohou samostatně probíhat. Pokud je ovšem spojíme s nějakou jinou reakcí s dostatečně zápornou hodnotou reakční Gibbsovy energie, je jejich průběh z pohledu termodynamiky již přípustný.

Hydrolyza adenosintrifosfátu na adenosindifosfát a anorganický fosfát je právě takovou reakcí, která má za fyziologických podmínek dostatečně zápornou reakční Gibbsovu energii ( $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>9, 10</sup>

Na adenosintrifosfát (ATP), lze tedy pohlížet jako na univerzální zdroj chemické energie, který buňka použije, když potřebuje konat nějakou práci.

Syntéza ATP představuje opak jeho hydrolyzy.<sup>11</sup> Aby syntéza ATP mohla proběhnout, musí být spřažena s dějem nabízejícím alespoň  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$  volné (Gibbsovy) energie. Ve většině organismů takový děj využívá rozdílů elektrochemických (koncentračních a nábojových) potenciálů na membránách mitochondrií a chloroplastů, tzv. proton-motivní síly (PMF).

## Membránová fosforylace v mitochondriích

### Oxidace glukosy

Základním zdrojem volné energie je molekula monosacharidu glukosy. V organismu dochází k její pozvolné a řízené oxidaci, což se velice zjednodušeně

---

<sup>8</sup>Přestože používáme nástroje rovnovážné termodynamiky, abychom popsali systém, který se nachází daleko od rovnováhy, tak dostaneme při vhodném a důvtipném použití vztahů správné výsledky, aniž bychom se museli pouštět do mnohem obtížnější termodynamiky nerovnovázné.

<sup>9</sup>Namísto hydrolyzy ATP dochází při některých reakcích k hydrolyze guanosintrifosfátu (GTP) úplně stejným způsobem; případně probíhá hydrolyza ATP na adenosinmonofosfát a anorganický difosfát.

<sup>10</sup>Ve skutečnosti se obvykle ATP nehydrolyzuje přímo na anorganický fosfát, ale fosforyluje jinou látku. Následná reakce fosforylované látky je narozdíl od původní reakce již exergonická. Během dalších dějů je pak fosfátová skupina odhydrolyzována, takže formálně lze zapsat úhrnnou reakci jako hydrolyzu ATP na ADP a fosfát.

<sup>11</sup>Tedy až na znaménko má i stejnou hodnotu reakční Gibbsovy energie.

## Makroergické sloučeniny a makroergická vazba

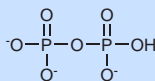
Jako makroergické se označují sloučeniny obsahující snadno odstupující skupinu (např. odhydrolyzovatelný fosfát), jejíž odstoupení je spojeno se značně zápornou reakční Gibbsovou energií. (Obvykle se udává nižší než  $-30\text{kJ mol}^{-1}$ .) Vazba, kterou je odstupující skupina ke sloučenině poutána, se označuje poněkud nepřesně jako „makroergická“.

Je nutné si uvědomit, že vazba samotná žádnou volnou energii neskrývá. Můžete si ji představit jako provázek, který drží napnutou pružinu. Přestřihneme-li provázek, uvolní se energie – nikoliv však provázku, ale pružiny.

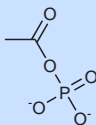
Více chemický příklad najdeme ve fosfoenolpyruvátu, kde fosfátová skupina brání isomeraci sloučeniny na (keto) pyruvát. Po odstranění fosfátové skupiny se tato energie doprovázející isomeraci uvolní.

Obdobný příkladem je i adenosintrifosfát (ATP), který obsahuje hned dvě „makroergické“ vazby. Zjednodušeně je volná energie ATP skryta především v nahromadění záporného náboje v trifosfátovém řetězci (za fyziologických podmínek částečně kompenzovaném  $\text{Mg}^{2+}$  ionty), nižším počtem rezonančních stavů tamtéž a rozdílnou hydratační energií reaktantů a produktů.<sup>a</sup>

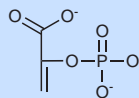
K makroergickým sloučeninám se řadí především anhydridy jako difosfát, acetyl-fosfát, adenosintrifosfát, ale i jiné funkční deriváty kyselin jako fosfoenolpyruvát či acetylkoenzym A.



(a) difosfát

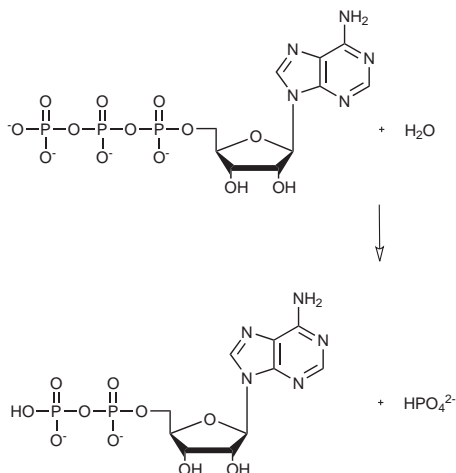


(b) acetyl-fosfát



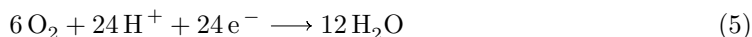
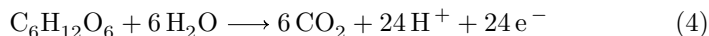
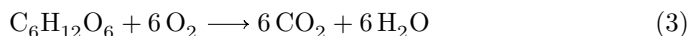
(c) fosfoenolpyruvát

<sup>a</sup>Čím více se budete hydrolyzou ATP zabývat, tím více se spokojíte s prostým tvrzením, že za daných podmínek je Gibbsova energie produktů zkrátka výrazně menší než reaktantů.



Obrázek 1: Hydrolyza adenosintrifosfátu (ATP) na adenosindifosfát (ADP) a fosfát

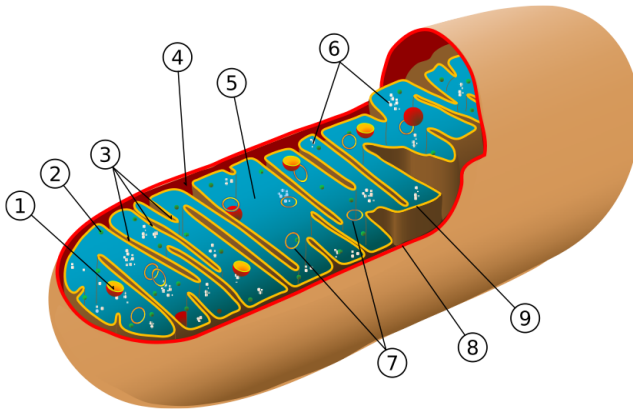
dá zapsat jako (3). Mnohem přesnější je však tuto reakci rozdělit na dvě poloreakce: oxidaci uhlíkového atomu (4) a redukci kyslíku (5). Elektrony mezi poloreakcemi (4) a (5) jsou přenášeny pomocí koenzymů (organických molekul).



Odbourávání glukosy začíná glykolysou, tedy oxidací glukosy na pyruvát v cytosolu buňky. Pyruvát je transportován do matrix mitochondrie, kde odbourávání glukosy pokračuje citrátovým cyklem. Konečným produktem citrátového cyklu je oxid uhličitý a vedlejšími produkty jsou redukované koenzymy nikotinamidadenindinukleotid (NADH) a flavinadenindinukleotid (FADH<sub>2</sub>). Celková čistá bilance glykolýzy a citrátového cyklu jedné molekuly glukosy je vznik 2 molekul ATP, 2 molekul GTP, 10 molekul NADH a 2 molekul FADH<sub>2</sub>.<sup>12</sup>

<sup>12</sup>Přesný průběh glykolýzy a citrátového cyklu naleznete popsány opravdu vyčerpávajícím způsobem v každé učebnici biochemie.



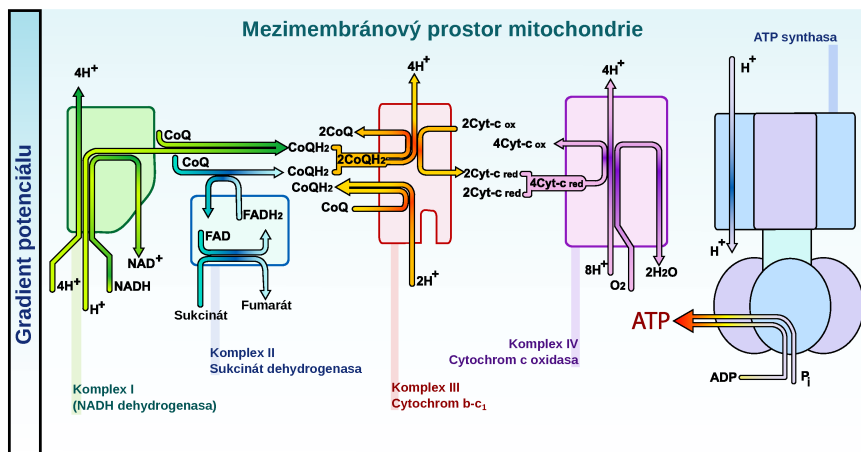


Obrázek 2: Mitochondrie je organela uvnitř buňky skládající se z vnější (8) a vnitřní (9) membrány. Vnější membrána je „proděravěna“ transmembránovými proteiny poriny, které umožňují volný průchod i poměrně velkým molekulám mezi mezimembránovým prostorem a vnějším prostředím. Vnitřní membrána je bohatá na nejrůznější proteiny; především na proteiny dýchacího řetězce a transportní proteiny, které slouží k přenosu látek, pro které je vnitřní membrána s výjimkou  $O_2$ ,  $CO_2$  a  $H_2O$  nepropustná. Vnitřní část mitochondrie se nazývá matrix (5) a je podobná cytosolu buňky. Nepropustnost vnitřní membrány umožňuje, aby mezi mezimembránovým prostorem a matrix mitochondrie vznikl elektrochemický gradient, který je využit k syntéze ATP.

## Dýchací řetězec

Ač jsou redukované koenzymy vedlejšími produkty, jsou pro syntézu ATP zcela klíčové. Jejich zpětná oxidace je totiž vysoce exergonická reakce. Redukované koenzymy jsou postupně oxidovány v proteinech dýchacího řetězce, které jsou ukotveny ve vnitřní membráně mitochondrie. Při oxidaci je volná (Gibbsova) energie využita k čerpání  $H^+$  iontů do mezimembránového prostoru, kde tak klesá pH, čímž je na vnitřní membráně vytvářen elektrochemický gradient, který se označuje jako proton-motivní síla. Současně se v matrix mitochondrie redukuje kyslík na vodu.

Necháme-li  $H^+$  ionty proudit zpět z mezimembránového prostoru do matrix mitochondrie, děje se tak po elektrochemickém spádu a  $H^+$  ionty mohou konat užitečnou práci. Enzym ATP synthasa ukotvený ve vnitřní membráně mitochondrie využívá volnou energii průchodu tří vodíkových iontů, která je dostatečná, aby mohla být syntetizována molekula ATP z ADP a fosfátu.

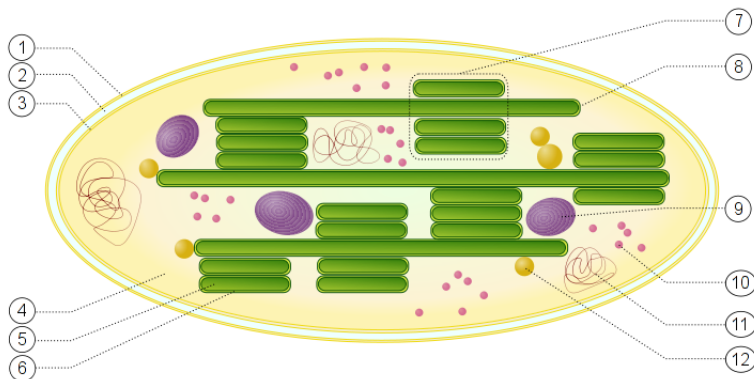


Obrázek 3: Reakce dýchacího řetězce se odehrávají na vnitřní membráně mitochondrie. V komplexu I se oxiduje NADH. Uvolněný elektron je transportován v membráně koenzymem Q a cytochromem c, až dosáhne komplexu IV, kde zredukuje O<sub>2</sub> na vodu. Během přenosu elektronu jsou čerpány H<sup>+</sup> ionty do mezimembránového prostoru. Vzniklý elektrochemický gradient je využit k syntéze ATP.

Dovnitř mitochondrie můžete nahlédnout v [krátké animaci](#)<sup>13</sup>.

## Fotosyntéza v chloroplastech

ATP by v mitochondriích nemohl nevzniknout, nebýt glukosy či obdobné energeticky bohaté látky. Prvotním zdrojem glukosy na Zemi je fotosyntéza probíhající v zelených rostlinách a fotosyntetizujících bakteriích.

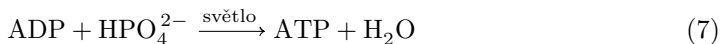
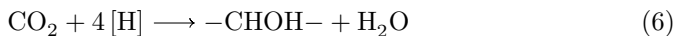


Obrázek 4: Chloroplast je buněčná organela, evolučně pravděpodobně samostatný organismus. Vnitřní prostor chloroplastu se označuje jako stroma (4) a odpovídá svými vlastnostmi cytosolu buňky. Uvnitř chloroplastu se nacházejí suborganely zvané thylakoidy (6), v jejichž membráně je ukotven prostřednictvím proteinových komplexů chlorofyl. Vnitřní prostor thylakoidu se označuje jako lumen (5). Fotosyntéza probíhá na membráně thylakoidu; vznikající  $H^+$  ionty se hromadí v lumen, čímž vzniká oproti stromatu elektrochemický gradient, který je využit k syntéze ATP.

Fotosyntéza je proces, na jehož počátku je oxid uhličitý, voda a světelné záření a produkty jsou glukosa a kyslík.<sup>14</sup> Fotosyntézu lze rozdělit na dvě části: Vlastní syntéza cukru spočívá v redukcí oxidu uhličitého redukovánými koenzymy (6; [H] značí „aktivní vodík“ v redukováných koenzymech); tento děj nevyžaduje světlo, proto se také někdy označuje jako temnostní fáze fotosyntézy. Redukované koenzymy (NADPH) vznikají spolu s ATP ve světelné fázi fotosyntézy (7–8).

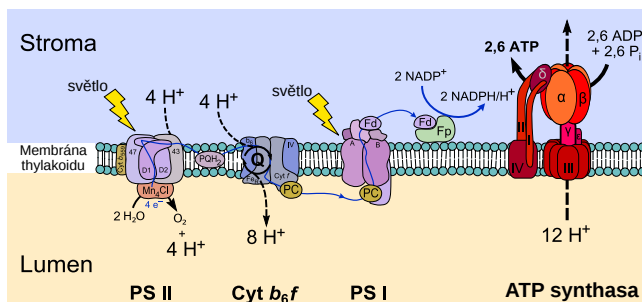
<sup>13</sup>[http://multimedia.mcb.harvard.edu/anim\\_mitochondria.html](http://multimedia.mcb.harvard.edu/anim_mitochondria.html)

<sup>14</sup>Namísto vody lze použít i jiný zdroj vodíku. Například purpurové sírné bakterie oxidují sulfan, takže vedlejším produktem jejich fotosyntézy není kyslík, ale síra.



Temnostní fázi dominuje Calvinův cyklus, což je řada provázaných biochemických reakcí – z našeho pohledu něco naprosto nezajímavého. Skutečný zázrak se ovšem odehrává ve světelné fázi. (Dále se budeme zabývat pouze vyššími rostlinami.)

## Zachycení fotonu

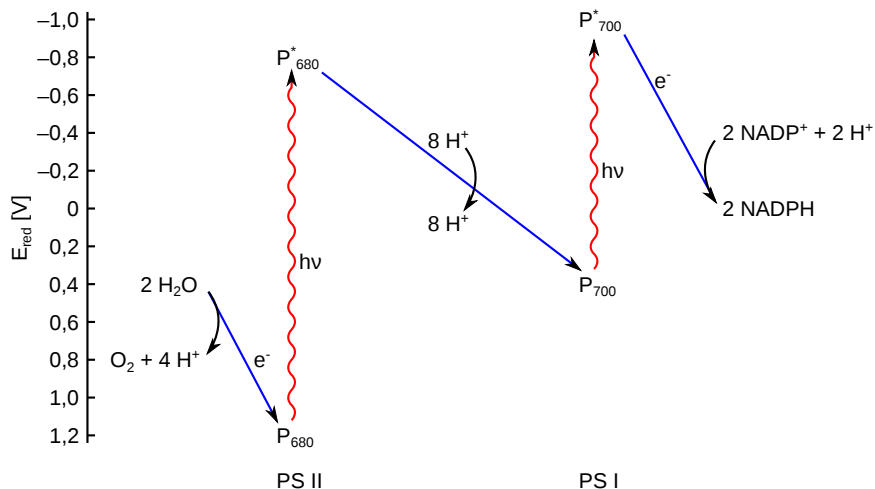


Obrázek 5: Schematické znázornění světelné fáze fotosyntézy probíhající na membráně thylakoidu.

Světlo zachytávají molekuly chlorofylu ve fotosystému II a I (PS I a II). Ovšem jen asi každá třístá molekula chlorofylu se nachází v reakčním centru. Zbylé molekuly chlorofylu spolu s karotenoidy tvoří jakýsi anténní systém, též zvaný jako světlosběrný komplex (*light harvesting complex*, LHC). Smyslem světlosběrného komplexu je zvětšit plochu, která zachytává fotony, jež budou následně využity v reakčním centru. Po dopadu fotonu dojde mechanismem resonance k přenosu excitovaného stavu (skutečně přímo excitovaného stavu) až do reakčního centra. Přenos trvá řádově nanosekundy a je nesmírně efektivní, neboť jen velmi malý zlomek excitovaných stavů se ztratí fluorescencí<sup>15</sup> či nezářivou deaktivací.

<sup>15</sup>Volný chlorofyl naopak fluoreskuje poměrně intenzivně v červené části spektra.

## Oxidace vody a redukce koenzymů



Obrázek 6: V reakčním centru PS II vzniká silné oxidační činidlo, které je schopno zoxidovat vodu na kyslík (sic!). Naopak v reakčním centru PS I se vytváří silné redukční činidlo redukující koenzym  $\text{NADP}^+$ . Přenos elektronu mezi fotosystémy (nezapomínejme, že současně oxidujeme vodu a redukujeme koenzymy) je zprostředkován několika proteiny (např. cytochromem f, cytochromem  $\text{b}_6$ ). Během přenosu elektronu dochází k čerpání  $\text{H}^+$  iontů ze stromatu do vnitřního prostoru thylakoidu (lumen).

Chlorofyl  $\text{P}_{680}^+$  v PS II je silné oxidační činidlo, které dokáže prostřednictvím komplexu vyvíjejícího kyslík (*oxygen-evolving complex*, OEC) zoxidovat vodu a sám se zredukovat na  $\text{P}_{680}$ . Po excitaci světlem se  $\text{P}_{680}^*$  však stává slabě redukčním činidlem, které je ochotno se svého elektronu vzdát.<sup>16</sup>

Chlorofyl  $\text{P}_{700}^+$  v PS I je slabé oxidační činidlo, které rádo tento elektron přijme, přičemž se zredukuje na  $\text{P}_{700}$ . Ovšem po excitaci světlem se z  $\text{P}_{700}^*$  stává silné redukční činidlo, které dokáže elektron vnútit koenzymu  $\text{NADP}^+$ , čímž jej zredukuje.

ATP je syntetizováno podobně jako v případě mitochondrií, totiž využitím vzniklého gradientu  $\text{H}^+$  iontů: Ionty protékají ATP syntasou po koncentrač-

<sup>16</sup>Oproti zažité představě, že reaktivita látky je dána pouze její chemickou strukturou, záleží též na jejím elektronovém stavu. Dvě látky lišící se nepatrně chemickou strukturou mohou reagovat podobněji, než jedna a ta samá látka v základním a excitovaném stavu.

ním spádu z lumen zpět do stromatu, přičemž jejich volná energie je využita k syntéze ATP.

Tímto je světelná fáze fotosyntézy zakončena. Vznikly redukované koenzymy a ATP, kterou budou využity v Calvinově cyklu k syntéze glukosy.

### Zázraky světelné fáze

Za zdůraznění stojí následující okamžiky světelné fáze fotosyntézy:

- i. Anténní systém chlorofylů přenáší do reakčního centra přímo excitovaný stav.
- ii. Jako zdroj vodíku je použita voda, tudíž musí dojít k oxidaci kyslíku na  $O_2$ .
- iii. Redukčně-oxidační vlastnosti chlorofylu  $P_{680}$  a  $P_{700}$  se mění podle toho, zda se nachází v základním, nebo excitovaném stavu.
- iv. K syntéze ATP je využito elektrochemického gradientu  $H^+$  iontů.

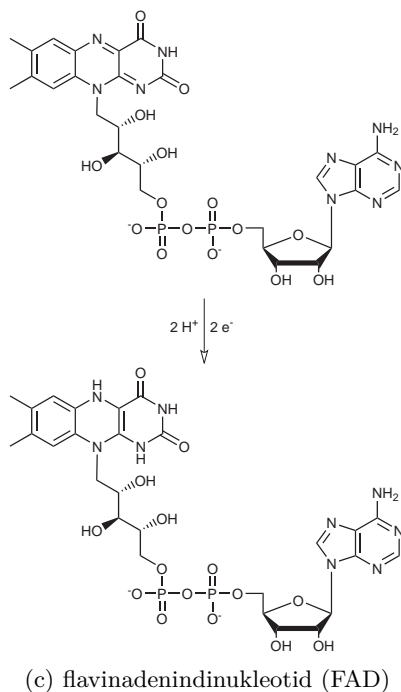
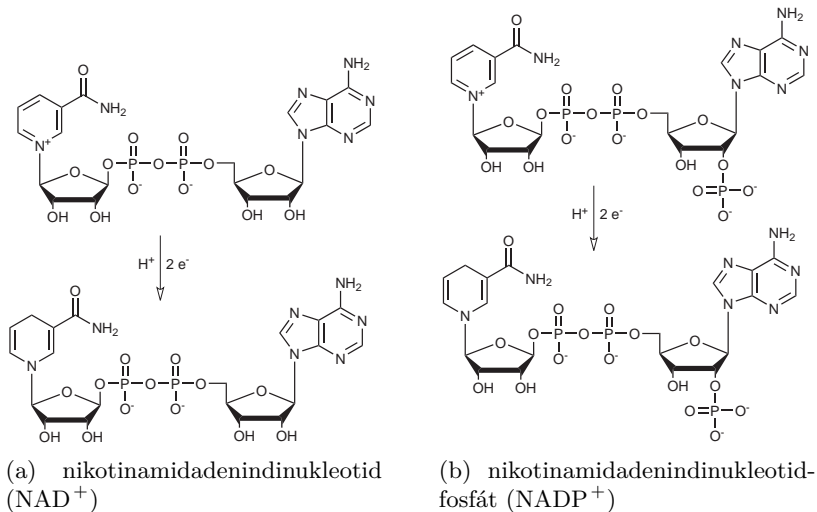
### Závěrem

Za dlouho hledanou „životní sílu“ bychom mohli označit vlastnost živých organismů udržovat si vysokou míru uspořádanosti na úkor svého okolí. Využívají k tomu důmyslných metabolických pochodů, na jejichž počátku stojí fotosyntéza a dýchací řetězec. Světelná fáze fotosyntézy, z pohledu chemie malý zázrak, vytváří redukované látky, které jsou v temnostní fázi využity k redukcí oxidu uhličitého na sacharidy. V dýchacím řetězci potom z cukrů vznikají makroergické sloučeniny jako adenosintrifosfát, které umožňují průběh termodynamicky jinak zakázaných reakcí.

Na všech těchto dějích se nějakým způsobem podílejí proteiny. V příštím díle seriálu se podíváme, jak proteiny vznikají a jaké funkce v organismu mají.







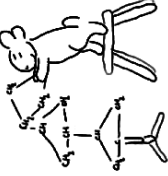
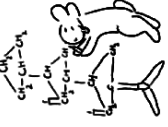




### Literatura

1. D. Voet, J.G. Voet: Biochemistry, Wiley, USA, 2004, ISBN 047119350X
  2. M. Kodíček, M. Karpenko: Biofyzikální chemie, 2. vydání, Academia, ČR, 2000, ISBN 8020007911
  3. F. Maršík, I. Dvořák: Biotermodynamika, 2. vydání, Academia, ČR, 1998, ISBN 8020006648
  4. [http://multimedia.mcb.harvard.edu/anim\\_mitochondria.html](http://multimedia.mcb.harvard.edu/anim_mitochondria.html)
- Obrázky jsou převzaty z Wikimedia Commons.



Obrázek 7: Oxidované a redukované formy koenzymů

# Zajíčkové chemie

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
|  <chem>CC</chem> |  <chem>C=C</chem> |  <chem>CC</chem> |  <chem>CC</chem> |
|  <chem>CC</chem> |  <chem>CC</chem>  |  <chem>CC</chem> |  <chem>CC</chem> |
|  <chem>CC</chem> |  <chem>CC</chem>  |  <chem>CC</chem> |  <chem>CC</chem> |

Veselé  
Vánoce





|             |                        |                |                |
|-------------|------------------------|----------------|----------------|
| IR          | Ry                     | MO             | Newton         |
| Heyrovský   | nanočástice zlata      | alchymie       | $H_2N(CO)NH_2$ |
| $(NH_4)CNO$ | tridutý                | E $\Psi$       | bez chemie     |
| slunce      | kryptonit              | -              | uranin         |
| He          | $\beta$ -skládaný list | atropin        | střelná bavlna |
| magnet      | polykarbonát           | E $sp^3p^2$    | $\Psi$         |
| DNA         | oxidace                | $\Delta G$     | YBACUO         |
| simax       | Natta                  | CH             | dpm            |
| rutíl       | NMR                    | volumetrie     | 511 keV        |
| celuloid    | byreta                 | dvoušroubovice | CERN           |

|                  |                  |                |    |                        |               |             |                |
|------------------|------------------|----------------|----|------------------------|---------------|-------------|----------------|
| křída            | superman         | $e^- + e^+$    |    | Higgs                  | nerozpustný   | redukce     | kys. citronová |
| cm <sup>-1</sup> | Lykurgovy poháry | pozitron       | -  | polarografie           | tyrský purpur | lipánek     | oktaedr        |
| LCAO             | neodym           | $\alpha$ helix | E  | europium               | Ziegler       | E330        | naftalen       |
| anatás           | liščí ohon       | dibromindigo   | CH | kočka                  | Kavaliér      | ruřka       | fluorescein    |
| elektron         | Ir <sup>9+</sup> | boson          | N  | $\Delta H - T\Delta S$ | LHC           | Schrödinger | fosgen         |
| 13,606 eV        |                  |                | S  |                        |               |             |                |