



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 20 (2021/2022)

Série 2



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 nebezpečnostem s chemií spojeným jsme jí 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 20. rokem proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejích 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 předstírat stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Radioaktivita kolem nás*, který pro Vás připravili Klára a Pavel Řezankovi. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

Za normální situace pořádá KSICHT v průběhu ročníku 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 Univerzitě 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.

Termín pro odeslání řešení 2. série:

3. 1. 2022

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

Jak řešit KSICHT?

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

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 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.

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

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.³
4. Nezkopíruješ W'k'p_ed_{ii} českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.⁴
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Rukopis vlastnoruční nenaskenuješ, ale do obálky vložíš a poštou odešleš.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.⁵
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

³ Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídit 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.

⁴ 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.

⁵ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Drazí řešitelé a řešitelky KSICHTu,

za normálních okolností byste na tomto místě mohli číst úvodník k druhé sérii KSICHTu. S rostoucím počtem mnou napsaných úvodníků bohužel nakonec nastala nevyhnutelná eventualita, která tomu zabránila. Konkrétněji, utrpěl jsem autorský blok, kvůli kterému mě až do uzávěrky termínu nenapadlo žádné vhodné téma. Popíšu vám tedy alespoň hrubým náčrtem, jak takový běžný úvodník vypadá, a naplnění jeho skutečného obsahu pak zcela přenechám vaší vlastní fantazii.

Na úplný začátek by od vás bylo hezké, kdybyste čtenáře slušně pozdravili a prostřednictvím několika vět ho naladili na obsah této brožurky. Není nutné hned od první věty zabrušovat do komplikovaných otázek. Velice dobře vám pro začátek poslouží i třeba odkaz na počasí nebo školní rok. Vzhledem k omezenému rozsahu je však vhodné ihned poté začít rozvíjet hlavní myšlenku úvodníku, či případně alespoň začít stavět základy pro finální pointu. Jako záchytné body mohou posloužit třeba témata jednotlivých úloh. V naší brožurce se třeba hned na začátku setkáte s tématem aktinoidů, radioaktivity a konstruktérů atomové bomby. Jaké více inspirativní téma byste si vůbec mohli přát? Hned poté pak následuje úloha druhá, která v našem případě proniká hluboko do problematiky rozpouštění tablet ve farmacii. Je možné, že vás hned nenapadne žádný oslí můstek, jak toto téma propojit s atomovou bombou. To vůbec nevadí. V nouzi můžete vždy sáhnout třeba po nějakém povedeném vtípku nebo historce na úkor autora úlohy.

Další možností, kterou si cvičně můžete sami otestovat na úloze třetí, je převzetí a rozvinutí vtipné metaforu například o afinitě vodáků k občerstvení u cesty a její porovnání s afinitou studentů ke kávě či prokrastinaci. Skvělé jsou také úlohy bohaté na složitost a množství výpočtů. Máte velké štěstí, že přesně takovou jsme pro vás vybrali, neboť můžeme nasbírat spoustu bodů u čtenářů pouhým vyjádřením sympatií, aniž byste museli zabíhat do podrobností o podstatě kinetických izotopových efektů, kterým se tato úloha věnuje. Sázkou na jistotu bývá pak také úloha pátá. Především z toho důvodu, že jde vždy zmínit, že jde o úlohu poslední. Pokud se navíc podaří k jejímu sepsání ulovit takového klasika KSICHTích úloh, jako je Herby, vystačíte si i pouhým popisem jeho autorských kvalit, aniž byste byli nuceni pročítat značně obsáhlou úlohu o neuronech až do konce.

Pokud jste vše udělali správně, nemělo by vám nyní na stránce už zbývat příliš volného místa. Úplným závěrem by se však ještě slušelo, kdybyste se s řešiteli pěkně rozloučili a za celý autorský kolektiv jim popřáli mnoho úspěchů.

Ve vašem autorském zastoupení,

Honza Havlík

Seriál: Radioaktivita kolem nás

Autoři: Klára a Pavel Řezankovi

2. díl: Základní pojmy

Pro kvantifikaci radioaktivity, jejích účinků na materiál a lidský organismus jsou zavedeny specifické veličiny a jednotky. Veličiny důležité z pohledu radiační ochrany jsou definovány ve vyhlášce 422/2016 Sb. o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje.

Aktivita

Základní veličinou je **aktivita** (A), která vyjadřuje počet radioaktivních přeměn daného radionuklidu za jednotku času. Její jednotkou je **Bequerel** (Bq), pojmenovaný podle francouzského průkopníka v oblasti radioaktivity Henryho Bequerela, který objevil přirozenou aktivitu a odpovídá jednomu rozpadu za sekundu⁶.

Pro aktivitu existuje i dnes již nepoužívaná jednotka Curie (Ci), pojmenovaná po manželech Curiových. Tato jednotka odpovídá aktivitě jednoho gramu čistého radia 226, jakožto prvního známého izolovaného čistého radioizotopu. Jeden Curie odpovídá přibližně 37 GBq.

V některých případech je výhodné udávat **měrnou** (specifickou) **aktivitu** látky. U pevných látek se udává **hmotnostní aktivita** (A_m) odpovídající aktivitě dané látky na jednotku hmotnosti, jejíž jednotkou je tedy Bq/kg. V případně kapalných nebo plyných látek se častěji využívá **objemová aktivita** (A_v) udávaná v Bq/L. Obě tyto veličiny jsou hojně využívány v radiační ochraně například při určení limitů aktivity pro přepravu radioaktivních materiálů.

Veličiny pro limitování záření

Střední absorbovaná dávka (D_T)

Jednotkou střední absorbované dávky (dále jen dávka) je Gray (Gy) a odpovídá absorpci energie 1 J v 1 kg orgánu/tkáně (odtud dolní index „T“). Tato veličina se nedá měřit přímo detekcí dané energie, neboť běžné dávky jsou příliš malé, než aby je přístroje zaznamenali. Například při rentgenu zubů obdrží člověk dávku 5 μ Gy, což při hrubém odhadu hmotnosti zasažené oblasti (část hlavy o hmotnosti 1 kg) odpovídá 5 μ J. Pokud aproximujeme složení hlavy vodou, způsobí absorpce této energie ohřátí o $1,2 \cdot 10^{-9}$ °C, což je mimo detekční schopnosti současných přístrojů.

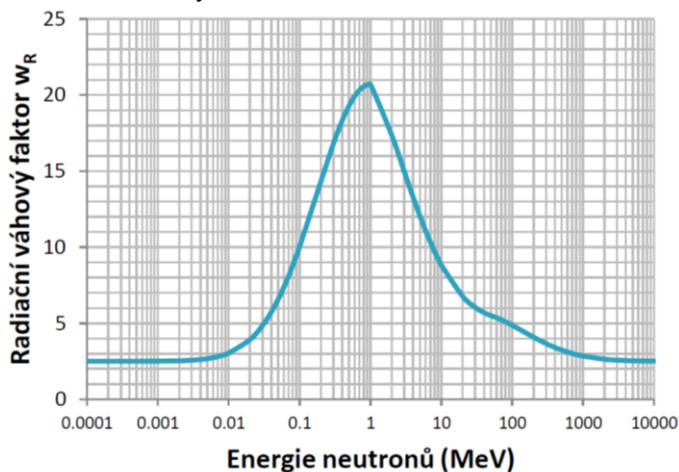
⁶ Radioaktivní rozpad je stochastický jev, takže pokud byste měli zdroj ionizujícího záření o aktivitě 1 kBq a každou sekundu měřili počet rozpadů, tak vám budou vycházet rozdílné hodnoty, které při zprůměrování dají výsledek tisíc rozpadů za sekundu.

Ekvivalentní dávka (H_T)

Při ozáření orgánu/tkáně nezáleží pouze na energii daného ionizujícího záření, ale i na jeho typu. Je to dáno různou schopností ionizovat molekuly, ze kterých se tkáň a orgány skládají. To zohledňuje tzv. radiační váhový faktor w_R , pomocí něhož se dávka přepočte na ekvivalentní dávku (rovnice 1), která má jednotku Sievert (Sv) a opět odpovídá absorpci energie 1 J v 1 kg orgánu nebo tkáně.

$$H_T = w_R \cdot D_T \quad (1)$$

Radiační váhový faktor je pro fotony a elektrony roven 1, pro protony 2 a pro alfa částice 20. Pro neutrony není tento faktor konstantní, viz obr. 1.



Obrázek 1. Závislost radiačního váhového faktoru na energii neutronů

Je tedy zřejmé, že nejškodlivější je záření alfa. Naštěstí je jeho střední volná dráha ve vzduchu několik cm a problémem tak zůstává pouze vnitřní ozáření po požití radionuklidu. To je důvodem ozáření při kouření cigaret, viz tabulka 1. Na listech tabáku se totiž usazuje prach, který obsahuje mimo jiné i polonium rozptýlené v atmosféře. Kouřením cigaret se částice polonia dostávají kuřákovi do plic, odkud se už nikdy nedostanou a kuřák má tak v plicích trvalý alfa zářič, který zvyšuje riziko rakoviny, viz část „Účinky záření“ dále v textu.

Efektivní dávka (E)

Stejně jako závisí účinek na lidské orgány a tkáň na typu záření, záleží, jaký orgán nebo tkáň jsou ozářeny. To zohledňuje tzv. tkáňový faktor w_T , jehož suma přes všechny orgány a tkáně v lidském těle je rovna jedné. Nejnáchylnější k poškození ionizujícím zářením jsou například kostní dřeň, tlusté střevo, plíce a žaludek, které mají tento tkáňový faktor rovný 0,12. Naopak nejodolnější jsou mozek a kůže s tkáňovým faktorem 0,01. Efektivní dávka mající rovněž jednotku Sievert se z ekvivalentní dávky vypočte dle rovnice 2.

$$E = w_T \cdot H_T \quad (2)$$

Při ozáření více orgánů/tkání se efektivní dávky sečtou.

Tabulka 1. Příklady radiačních dávek

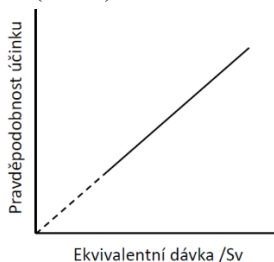
Spaní vedle druhé osoby (1 noc)	50 nSv
Bydlení jeden rok 75 km od jaderné elektrárny	90 nSv
Snědení jednoho banánu	100 nSv
Bydlení jeden rok 75 km od uhelné elektrárny	300 nSv
Rentgen zubu	5 μ Sv
Průměrná denní dávka z přírodního pozadí	10 μ Sv
Let z NY do LA	40 μ Sv
Bydlení jeden rok v domě z kamene nebo betonu	70 μ Sv
Roční dávka od draslíku obsaženého v lidském těle nebo 20 cigaret denně po dobu jednoho roku	390 μ Sv
Povolený roční limit nad dávku z přírodního pozadí pro obyvatelstvo	1 mSv
Průměrná roční dávka pilota na pravidelné lince NY–Tokyo	9 mSv
Limit roční dávky radiačního pracovníka	20 mSv
Dávka, od které se projeví lékařsky zjiitelné změny	100 mSv
Smrtelné ozáření jednorázovou dávkou	8 Sv

Účinky záření

Po průchodu/absorpci ionizujícího záření orgány/tkání dochází k ionizaci molekul, nejčastěji molekul vody. Vzniklé OH radikály pak ionizují i další molekuly. Jedna jediná ionizující částice je schopna ionizovat až 1 000 000 molekul. Účinky ozáření na organismus jsou uvedeny ve schématu na následující straně (obr. 4).

Stochastické účinky

I jen jediná ionizující částice může způsobit rakovinu. To vyjadřují tzv. stochastické účinky ionizujícího záření, které popisují pravděpodobnost vzniku rakoviny v závislosti na dávce (obr. 2).



Obrázek 2. Závislost pravděpodobnosti vzniku stochastických účinků na dávce

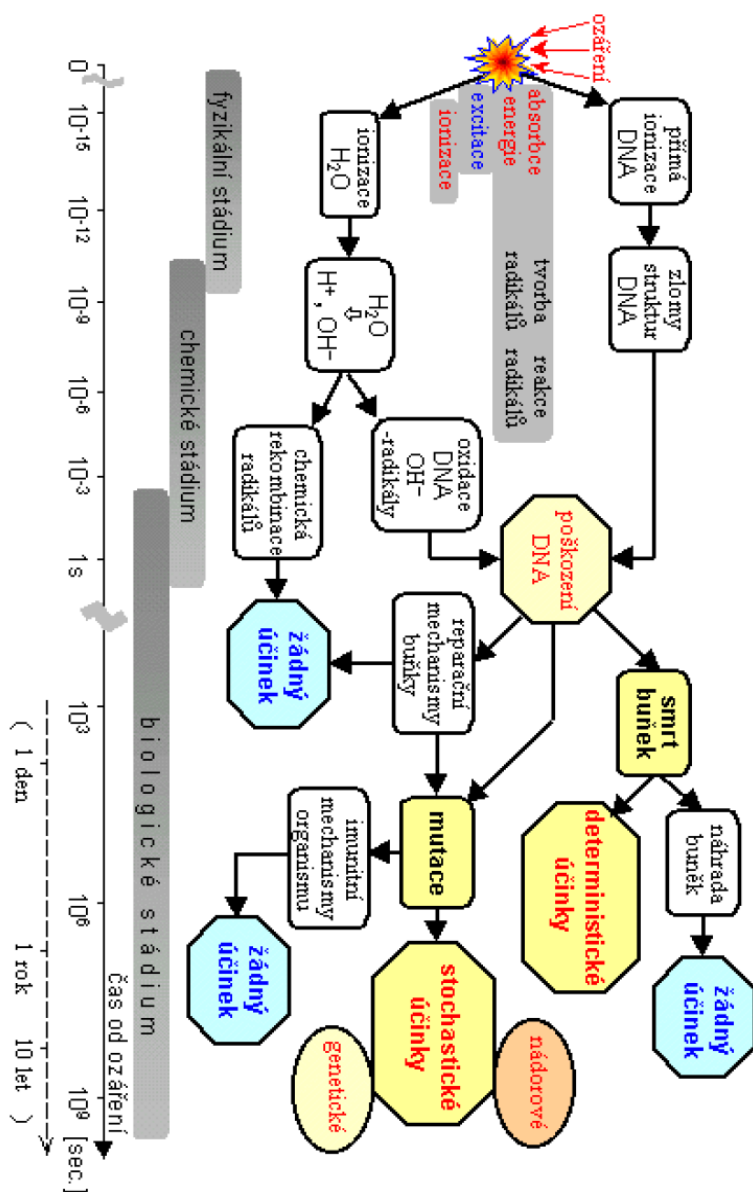
V praxi je ale při malých dávkách obtížné určit, že rakovina vznikla z důsledku ozáření, proto je počáteční část křivky čárkovaně. Jedná se pouze o neověřený předpoklad. V lékařství platí, že pacient může být ozářen pouze pokud benefity získané ozářením převyšují negativní důsledky plynoucí z ozáření.

Deterministické účinky

Při malých dávkách nejsou vlivy ionizujícího záření na orgány/tkání lékařsky zjištělné. Pokud ovšem dávka překročí jistou mez (obr. 3), nastanou lékařsky pozorovatelné účinky, které se označují jako deterministické. Prahová dávka závisí na daném typu orgánu/tkání a pohybuje se od 100 do 500 mSv.



Obrázek 3. Závislost pravděpodobnosti vzniku deterministických účinků na dávce



Obrázek 4. Účinky ozaření na organismus⁷

⁷ <https://astronuklfyzika.cz/DetekceSpektrometrie.htm>

Operační veličiny pro měření a výpočty

Výše uvedené veličiny (D_T , H_T a E) jsou v praxi neměřitelné, avšak slouží ke stanovení limitů pro obyvatele i pro radiační pracovníky. Měřitelnou veličinou je dávkový ekvivalent, který slouží pro odhad výše uvedených veličin.

Osobní dávkový ekvivalent (H_p)

Rozlišujeme tři různé osobní dávkové ekvivalenty v závislosti na umístění měřícího čidla.

- $H_p(10)$ – zaznamenává záření, které by prošlo kůží, tj. dostalo by se do hloubky 10 mm po pokožku. Slouží k odhadu efektivní dávky (E).
- $H_p(3)$ – zaznamenává záření, které by proniklo k oční čočce, tj. do hloubky 3 mm. Slouží k odhadu ekvivalentní dávky ($H_{\text{oční čočka}}$).
- $H_p(0,07)$ – zaznamenává záření, které by proniklo svrchní vrstvou kůže, tj. do hloubky 0,07 mm. Slouží k odhadu ekvivalentní dávky ($H_{\text{kůže}}$).

Tyto veličiny jsou obvykle zaznamenávány dozimetrem (viz část „Osobní dozimetry“ níže) umístěným na kapse pláště před srdcem. V případě, že hrozí ozáření očí, umísťuje se další dozimetr poblíž oka (obr. 5 vlevo), který zaznamenává $H_p(3)$. V případě, že ruce radiačního pracovníka jsou ionizujícímu záření vystaveny více než zbytek těla, využívá se pro zjištění $H_p(0,07)$ rukou i prstový dozimetr (obr. 5 vpravo).



Obrázek 5. Umístění dozimetrů pro měření $H_p(3)$ a $H_p(0,07)$

Prostorový dávkový ekvivalent ($H^*(d)$)

V radiační ochraně se využívá prostorový dávkový ekvivalent, kterým je limitováno množství ionizujícího záření na pracovišti. Nejčastěji je měřen $H^*(10)$, tj. odpovídá ozáření v hloubce 10 mm pod povrchem těla.

Detekce záření

Detektory používané pro měření ionizačního záření můžeme rozdělit podle několika kritérií.

1. Povaha sledovaných účinků záření

- primární účinky záření
 - ionizační efekt
 - ionizační metody
 - měření kolektivního účinku
 - měření ionizačních proudů
 - počet jednotlivých impulsů
 - počítací metody
 - sledování trajektorie částic
 - mlžné komory, bublinkové komory
 - excitační efekt
 - scintilační metody
 - chemický efekt
 - chemické dosimetry
 - fotoemulze
 - tepelný efekt
 - kalorimetrická detekce
- sekundární účinky záření
 - detekce neionizujícího záření
 - např. neutrony – využívají efekt sekundární ionizace (a jiných mechanismů)

2. Časový průběh detekce

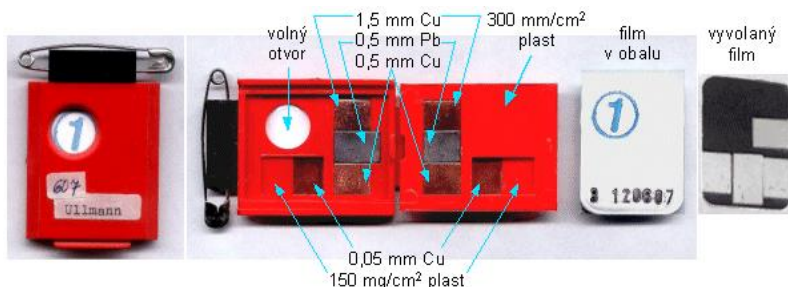
- kontinuální: odezva úměrná okamžité intenzitě záření
- kumulativní (integrální): načítání odezvy během měření

3. Komplexnost měřené informace

- detektory intenzity záření
 - např. počet kvant záření (chybí informace o druhu záření a energii)
 - filmové a termoluminiscenční dozimetry, ionizační komory včetně Geiger-Müllerových detektorů
- spektrometry ionizujícího záření
 - měří nejen intenzitu záření, ale i energii kvant záření, případně jeho další charakteristiky
 - scintilační detektory
 - polovodičové detektory

Osobní dozimetry

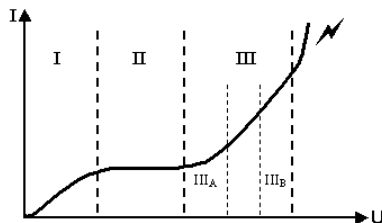
Jedním z nejpoužívanějších detektorů je osobní dozimetr (obr. 6), kterým jsou vybaveni radiační pracovníci. Skládá se z filmu obsahujícího AgBr, který je uzavřen v plastovém pouzdře, které je vybaveno různými kovovými plíškami pro přibližné určení druhu a energie záření. Po dopadu ionizujícího záření dojde k uvolnění elektronu z bromidového anionu a jeho záchytu stříbrným kationem, který se redukuje na kovové stříbro, což způsobí zčernání daného místa. Dozimetr se nosí připnutý na levé náprsní kapse pláště (před srdcem) a vyhodnocuje se fotometricky. V dnešní době dochází k náhradě těchto dozimetrů za digitální, které obsahují polovodičový detektor a umožňují tak zjistit typ záření i jeho energii. Výsledky jsou nejčastěji zobrazovány v mSv.



Obrázek 6. Osobní dozimetr; zleva: celkový pohled; otevřený spolu s vyndaným filmem; vyvolaný film⁷

Ionizační detektory

Mezi historicky nejstarší detektory patří ionizační detektory s plynovou náplní. Měří se v nich proud procházející mezi dvěma elektrodami, na které je vloženo napětí. Dle velikosti napětí (obr. 7) dělíme tyto detektory na ionizační komory (pracují v oblasti II), proporcionální detektory (pracují v oblasti III_A) a Geiger-Müllerovy detektory (pracují v oblasti III_B).



Obrázek 7. Závislost ionizačního proudu na vloženém napětí⁷

Z těchto tří typů ionizačních detektorů jsou nejpoužívanější Geiger-Müllerovy detektory pracující s vloženým napětím na elektrodách 600 až 1000 V. Komora bývá naplněna inertním plynem (He, Ne, Ar, N₂) o nižším tlaku než atmosférickém. Při průletu ionizující částice dojde k ionizaci inertního plynu. Vzniklé ionty jsou urychlovány vloženým napětím a způsobí vznik dalších iontů, čímž vznikne výboj. Detektor pak zaznamenává počet výbojů za čas. Pomocí ionizačních detektorů není možné určit energii a typ záření. Pro umožnění detekce neutronů se do komory přidává BF₃. Po průchodu neutronů komorou pak dochází k reakci (rovnice 3).



Vzniklé alfa částice nakonec způsobí ionizaci molekul inertního plynu.

Scintilační detektory

Novějším typem detektorů jsou scintilační detektory, které obsahují sloučeniny v kapalném (např. 1,3,4-oxadiazol) nebo pevném (např. NaI dopovaný thaliem) skupenství, které se po absorpci ionizujícího záření excitují a při deexcitaci vyzaří foton. Ten je následně detekován fotonásobičem. Oproti Geiger-Müllerovu detektoru má vyšší detekční účinnost (hustota kapalin a pevných látek je o několik řádů vyšší než plynů) a spektroskopické vlastnosti, tj. lze určit energii detekovaného záření.

Polovodičové detektory

Mezi nejnovější detektory patří polovodičové detektory, jejichž princip je podobný ionizačním detektorům, ale komora s plynem je nahrazena polovodičem a vložené napětí je 1000 až 2000 V. To má jednak za následek vyšší detekční účinnost, ale také spektroskopické vlastnosti tohoto detektoru. Oproti scintilačním detektorům mají tyto detektory až 30× vyšší energetické rozlišení. Používané polovodiče mohou být buď z čistého prvku (HPGe – vysoce čisté germanium) anebo dopované (např. Ge(Li) – germanium dopované lithiem). Původně bylo nutno tyto detektory chladit kapalným dusíkem, v současnosti se používá elektronické chlazení (Peltierův článek) anebo jsou dokonce schopny pracovat při laboratorní teplotě.

Zadání úloh 2. série 20. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Aktinoidová

(7 bodů)

Autor: Adam Jaroš



“Now I am become Death, the destroyer of worlds.” – Robert Oppenheimer o sestrojení atomové bomby (z dokumentu The Decision to Drop the Bomb, původní citace pochází z Bhagavad Gita – Písně Vznešeného)

V roce 2021 můžeme oslavit nejedno kulaté výročí udělení Nobelovy ceny za výzkum, který souvisí s radioaktivitou a chemií těžkých prvků. Hned při prvním udílení ceny za fyziku před 120 lety (1901) byl oceněn fyzik a mechanik za objev jednoho z druhů elektromagnetického záření.

1. Prvek s jakým protonovým číslem je pojmenován na počest vědce zmíněného v předchozím odstavci?

Deset let po udělení výše zmíněné první Nobelovy ceny získala svou (již druhou) cenu, tentokrát za chemii, Marie Skłodowska Curie za objev polonia a radia (1911). Oba prvky jsou však tak radioaktivní, že jejich použití je omezené.

2. Polonium je dokonce tak radioaktivní, že se od určitého množství samo zahřívá. Jaký materiál byste použili na plášť domácího poloniového radiátoru, abyste se vyvarovali nemoci z ozáření? Odůvodněte svou volbu.

Právě před 100 lety (1921) dostal cenu za chemii Frederick Soddy, a to konkrétně za objasnění původu ionizujícího záření. Všimněte si časového okna, po které byla radioaktivita známa, ale její původ zůstával nejasný (je však třeba mít na paměti, že Nobelovy ceny se udělují s jistým zpožděním).

3. Mezi přirozeně se vyskytující radionuklidy patří mimo jiné i ^{40}K . Výtečným zdrojem draslíku v potravě jsou banány, které vám díky obsahu daného radionuklidu v průměru ušetří dávku $0,1\text{ }\mu\text{Sv}$ (mikrosievert). Vypočítejte, kolik banánů byste museli spořádat, abyste se smrtelně otráвили radioaktivním zářením. Odůvodněte svůj postup.

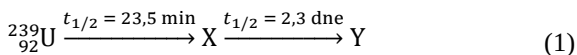
Skok o 30 let dopředu nás dostane do roku 1951, kdy byly uděleny ceny za fyziku i chemii ve velmi souvisejících oblastech. Cenu za fyziku dostali John Cockroft a Ernest Walton, svého času známí jako “*atom splitters*”. Jejich chemičtí kolegové kromě štěpení i tvořili. Edwin McMillan a Glenn Seaborg bombardováním těžkých prvků neutrony vytvářeli prvky ještě těžší, za což dostali cenu za chemii.

4. Bombardováním atomů uranu neutrony získal McMillan dosud neznámý prvek X o protonovém čísle 93. Pokud atom uranu absorboval právě jeden neutron, k jaké další přeměně muselo dojít, aby vznikl nový prvek X s protonovým číslem o jedna vyšším? Popište ji rovnicí. Jak byl později prvek pojmenován?

V době objevu nového prvku X se na základě jeho protonového čísla uvažovalo, že by mohl mít podobné chemické vlastnosti jako prvek ve skupině nad ním, rhenium. Podobnost s rheniem byla zkoumána například oxidací daného kovu ve vodném roztoku a zoxidovaný kation byl následně podroben srážecí reakci. Experimenty však ukázaly, že chemické chování nového prvku je podobné spíše uranu či thoriu.

5. Uvažujte, že výchozí látkou pro další zkoumání byl chlorid o složení XCl_4 . Zapište rovnici srážecí reakci roztoku chloridu neznámého prvku s fluoridem sodným a označte sraženinu.
6. Pokud výše zmíněný roztok XCl_4 vystavíme reakci s oxidačním činidlem tak, abychom získali oxidační stav X^{6+} , a teprve potom se pokusíme provést srážení, nepovede se nám to, jelikož během oxidace dochází k vytvoření oxokationu, který zůstává rozpuštěn v roztoku. O jaký kation jde?

Objevený radionuklid X vznikl rozpadem uranového izotopu ^{239}U s poločasem 23,5 minuty a rozpadal se s poločasem 2,3 dne na nuklid Y dle rovnice (1). Na základě toho McMillan ve svém článku *Radioactive Element 93* nazýval objevený prvek “2,3-day substance”.



7. Určete nuklid Y, na který se radioaktivně přeměňuje nuklid X.
8. Na základě zákona radioaktivní přeměny určete, jaký byl poměr látkových množství nuklidu ^{239}X a následně vzniklého ^{239}Y jeden den po přípravě ^{239}X . Předpokládejte, že máte k dispozici izotopově čistý ^{239}X a ^{239}Y se v daném časovém horizontu přeměňuje pouze zanedbatelně.

Úloha č. 2: Kontrola kvality léčiv – Disoluce

(9 bodů)

Autor: Jiří Špánek

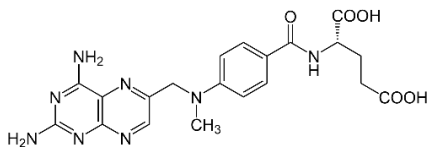


Moderní medicína v dnešní době používá velké množství léčivých přípravků v nejrůznějších formách. Než se však lék dostane z výroby k pacientovi, tak musí projít přísnou kontrolou kvality, kdy se testují nejrůznější vlastnosti jak účinné látky, tak lékové formy (např. obsah a čistota účinné látky, velikost částic nebo i tvrdost tablet). Jednou z metod, která se v praxi běžně používá, je disoluční test, kterým se testuje rychlost rozpouštění a uvolnění účinné látky z tablety/kapsle v simulovaném prostředí trávicího traktu.

1. Při disolučních testech se používají primárně tři druhy roztoků (disolučních médií): 0,1M HCl, acetátový pufr o pH 4,5 a fosfátový pufr o pH 6,8. Které části trávicího traktu mají tyto roztoky simulovat?

Všechny postupy a přípravy roztoků musí vycházet z lékopisů (Ph. Eur. – evropský lékopis, USP – americký lékopis) a musí být v dané laboratoři validovány. Důležitou součástí každého stanovení neznámého obsahu analytu (např. skutečný obsah účinné látky v tabletě a soulad s předepsanými limity) je příprava roztoku standardu – roztoku účinné látky o známé koncentraci. Roztok standardu se připravuje tak, aby měl koncentraci co nejbližší předpokládané předepsané koncentraci vzorku po disolučním testu v přesném objemu disolučního média.

2. V metodě máme uvedeno, že je potřeba navážít 15,3 mg čistého standardu methotrexátu (látku používaná jako cytostatikum při léčbě nádorů) do 15ml odměrné baňky a poté dále ředit 2 ml vzniklého roztoku do 200ml odměrné baňky. Standard ale při skladování váže vodu, a je tedy potřeba upravit navážku. Čerstvě stanovený obsah vody je 7,58 % a certifikovaná čistota suchého standardu z výroby je 99,3 %. Vypočítejte novou navážku standardu.



Obrázek 1. Molekula methotrexátu

Standard ale při skladování váže vodu, a je tedy potřeba upravit navážku. Čerstvě stanovený obsah vody je 7,58 % a certifikovaná čistota suchého standardu z výroby je 99,3 %. Vypočítejte novou navážku standardu.

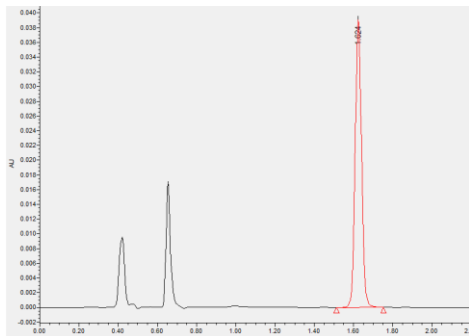
K samotnému stanovení obsahu účinné látky v lékové formě (v této úloze v tabletě) se pak nejčastěji používá metoda HPLC (High-performance liquid chromatography), kterou se oddělí účinná látka od placeba (celková výplň tablety, která není účinnou látkou) v lékové formě a porovná se se standardem. Dělení kapalinovou chromatografií je založeno na rozdílných interakcích děleného vzorku se stacionární a mobilní fází. Stacionární fáze je pevná látka (jemné částice do 50 μm), přes kterou se pod tlakem promývá kapalná mobilní fáze se vzorkem.

Rozlišujeme dva základní typy kapalinové chromatografie: normální a reverzní. Normální fáze splňuje podmínku, že stacionární fáze tvoří polární látka (např.

silikagel) a mobilní fáze je nepolární kapalina (např. hexan). Reverzní fáze je, jak název napovídá, opakem normální fáze. Jako stacionární fáze se používá nepolární látka (nejčastěji silikagel modifikovaný organickými řetězci, např. oktadecylem nebo oktylem) a jako mobilní fáze se používá polární kapalina (např. voda nebo vodný roztok pufru). Polarita mobilní fáze se dá upravit dle potřeby kupříkladu přidávkem jiné polární (resp. nepolární) kapaliny. V normální fázi projdou chromatografickou kolonou nepolární látky rychleji než polární, protože budou spíše interagovat s nepolární mobilní fází než s polární stacionární fází. U reverzní fáze je tomu přesně naopak, tedy polární látky projdou nejrychleji. Ve směsi látek tedy dochází k jejich dělení v důsledku různé rychlosti procházení chromatografickou kolonou.

Čas, za který analyt projde chromatografickou kolonou, nazýváme časem retenčním. Retenční čas lze měnit úpravou polarit mobilní fáze, např. když u reverzní fáze místo čisté vody použijeme směs vody s jiným nepolárním rozpouštědlem, se kterým je voda mísitelná. Takové snížení polarit pak vede ke zkrácení retenčního času, protože látka, která by interagovala se stacionární fází, bude interagovat částečně i s fází mobilní, a tak projde systémem rychleji.

3. V běžné praxi je reverzní fáze používanější pro kontrolu léčiv než fáze normální. Proč tomu tak je, jaké jsou její výhody?



Obrázek 2. Příklad chromatogramu s integrovaným píkem vzorku; neintegrované píky jsou píky odděleného placebo. Na ose x je vyznačen čas v minutách, na ose y jsou vyznačeny relativní jednotky AU – plocha pod píkem je přímo úměrná koncentraci analytu

Před spuštěním měřicí sekvence našich vzorků je dobré provést tzv. testovací nástřik. Při něm se do přístroje nastříkne typicky roztok standardu, abychom se ujistili, že máme správný retenční čas a HPLC systém funguje tak, jak má.

4. Během testovacího nástřiku pozorujeme, že pik standardu má příliš dlouhý retenční čas a potřebujeme ho zkrátit. Jakou změnou mobilní fáze to provedeme? Metoda používá reverzní fázi a mobilní fází je směs $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ v objemovém poměru 80:20.

5. Vzorek máme úspěšně změřený a pomocí programu jsme zjistili, že pík standardu má průměrnou plochu $A_{\text{Std}} = 65\,327 \text{ (AU} \cdot \text{min)}^8$ a plocha vzorku tablety methotrexátu po šedesáti minutách disoluce má hodnotu $A_{\text{dis}} = 52\,305 \text{ (AU} \cdot \text{min)}$. Pomocí údajů z úkolu 2 a vzorce (1) vypočítejte, kolik % účinné látky se uvolnilo z lékové formy, a porovnejte se specifikací Q , která nám říká, že po 60 minutách v 900 ml média musí být uvolněno alespoň 85 % celkového obsahu účinné látky v tabletě, tedy $Q = 85 \%$ ($L = 10 \text{ mg/tab}$).

$$x_{\text{dis}} = \frac{m_{\text{Std}} \cdot p_{\text{Std}} \cdot V_{\text{dis}} \cdot A_{\text{dis}}}{d_{\text{Std}} \cdot A_{\text{Std}} \cdot L} \quad (1)$$

m_{Std} je navážka standardu (mg), p_{Std} je čistota standardu (%), V_{dis} je objem disolučního média (ml) a d_{Std} je faktor ředění standardu (viz příprava standardu v úloze 2). Vzorec (1) byl odvozen při vývoji metody a ověřen při její validaci.

6. Při disolucích se typicky analyzuje 6 individuálních tablet zároveň (stage 1). Kromě uvolněného množství účinné látky se hodnotí i rozptyl hodnot jednotlivých tablet. Odhad rozptylu udává s_{rel} (relativní směrodatná odchylka), která hodnotí výběrovou směrodatnou odchylku dat oproti jejich průměru (hodnota s_{rel} má specifikační hranici především při validaci metod a bývá $s_{\text{rel}} \leq 5 \%$). Pomocí vzorců (2) a (3) vypočítejte s_{rel} ze 3 vzorků, jejichž hodnoty jsou $x_1 = 86,2 \%$, $x_2 = 85,1 \%$ a $x_3 = 89,7 \%$. Splnil by tento vzorek validační specifikaci?

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

$$s_{\text{rel}}(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (3)$$

kde $\bar{x}$ je průměr všech hodnot x a n je počet naměřených hodnot.

Poznámka: V případě, kdy vzorek nevyhovuje specifikaci Q , se provádí další disoluční test (stage 2). V takovém testu se vyhodnocuje dvanáct vzorků ($n = 12$) s mírnějšími požadavky (např. naměřené hodnoty u jednotlivých tablet mohou být až $Q - 15 \%$, ale průměr všech dvanácti hodnot musí splňovat Q). Pokud nevyhovuje ani tento test, pak se dělají další dva disoluční testy (stage 3) a vyhodnocuje se $n = 24$ s opět trochu upravenými požadavky (nejvýše 2 hodnoty mohou být až $Q - 25 \%$, zbylé hodnoty až $Q - 15 \%$ a průměr musí splňovat Q). V případě, že vzorek nesplní specifikaci ani v tomto případě, je prováděna investigace analýzy (zda byla provedena správně, zda stroje správně fungují apod.). Pokud se nevyhovující výsledek potvrdí, pak dochází k vyřazení šarže vzorku, který se tak ani nedostane na trh.

⁸ AU – arbitrární jednotky jsou relativní veličinou, která je vztažena na nějakou referenci, např. UV detektor, který má při dané vlnové délce λ kalibrovanou hodnotu 0. Arbitrární jednotky velmi závisí na daném stroji, takže dané hodnoty se nedají jednoduše srovnávat s hodnotami naměřenými na jiných strojích.

Úloha č. 3: Na vodě

(9 bodů)

Autorka: Veronika Vetyšková

Vraťte se pár měsíců zpět a vzpomeňte si na letní měsíce. Pro někoho je typické je trávit u moře, pro někoho na horách a pro někoho na vodě. Možná jste již někdy sjížděli řeku, možná ne, ale určitě si dokážete představit, že jedete v kánoji a necháváte se unášet proudem řeky, stejně jako se nechává unášet vzorek v chromatografické koloně její mobilní fází.



V této úloze se budeme zabývat afinitní chromatografií, pomocí které lze separovat např. směs proteinů. Proteiny jsou makromolekulární látky sestávající ze základních stavebních kamenů: aminokyselin. A proč potřebujeme získávat proteiny? Chceme je například zkoumat, dále se používají v medicíně, klinické diagnostice a řadě dalších odvětví.

1. Aminokyseliny jsou stavebními prvky nejen proteinů, ale i peptidů. Nakreslete obecný vzorec α -aminokyseliny ve formě zwitteriontu.
2. Existuje přibližně 20 základních proteinogenních aminokyselin. V biochemii se většinou bavíme pouze o α -L-aminokyselinách. Většina z nich je opticky aktivních, kromě jedné. Nakreslete vzorec proteinogenní aminokyseliny, která není opticky aktivní. Zdůvodněte, proč není opticky aktivní a pojmenujte ji.

Vaše projížďka v kánoji pokračuje a vy i váš vzorek, který chcete separovat pomocí afinitní chromatografie, se i nadále necháváte unášet v koloně mobilní fáze. Řeka je pro vás tedy mobilní fází a břeh fáze stacionární. Právě přijíždíte do Českého Krumlova a míjíte občerstvení. Některé lodě zastaví, protože jejich afinita k občerstvení je velmi silná, stejně se cítí i váš vzorek v mobilní fázi, který má afinitu k fázi stacionární. Ostatní lodě mají afinitu nižší nebo žádnou, takže poplují dál. Některé z nich neodolají návštěvě historického centra, avšak jejich afinita ke stacionární fázi je nižší, takže je musíte chvíli přemlouvat. Některé lodě zpomalí, aby si alespoň prohlédly historické centrum z pohledu vodáka. Ostatní lodě již chtějí být v tempu a o nějakou interakci se stacionární fází opravdu nestojí a kolonu opouštějí.

Abyste odlišili protein, který chcete získat, od ostatních proteinů ve směsi, tak si ho připravíte s takzvanou „kotvou“, která je tvořena aminokyselinami. A hurá! Můžete používat afinitní chromatografii, což je typ chromatografie založený na interakci dvou látek. Kotva je většinou krátký peptid, jenž je součástí vámi hledaného proteinu. Mezi takové kotvy patří například polyhistidinová kotva, která je obvykle tvořena šesti aminokyselinami, konkrétně histidiny.

3. Nakreslete vzorec peptidu, který je tvořen šesti histidiny a představuje vaši kotvu. Vzorec uveďte ve formě zwitteriontu.

Polyhistidinová kotva se využívá mimo jiné při imobilizované metaloafinitní chromatografii (IMAC). V tomto případě jsou ionty kovů chelatačně imobilizovány ke koloně a poté dochází k dělení látek na základě jejich afinity.

4. Pro IMAC se jako jedna z možností využívá iontů niklu. Jaké další ionty lze použít místo nikelnatých? Jmenujte alespoň 3.
5. Zmiňované Ni^{2+} ionty často bývají v komplexu s NTA. Co označuje zkratka NTA? Poradíme vám, že jde o kyselinu. Tuto kyselinu pojmenujte a nakreslete její vzorec. Poté nakreslete komplex Ni^{2+} chelatovaného NTA a určete geometrický tvar okolí centrálního atomu. Komplex můžete nakreslit na papír a vložit jako sken do pdf řešení.

A co vlastně naši vodáci, kteří interagovali s občerstvením či historickým centrem Českého Krumlova? Potřebujeme je přece také dostat do kempu. Vžijte se teď do role zachránce a dostaňte do kempu i ty, kteří se stacionární fázi interagovali nejsilněji.

Vámi separovaný protein s polyhistidinovou kotvou se navázal na komplex Ni/NTA stejně jako vodáci k občerstvení.

6. Vy, jakožto zachránci, jste se nyní stali imidazolem. Co se stalo na koloně? Jak je možné, že jste vodáky zachránili a z kolony je vyvázali?

Jako poslední přijeli do kempu vodáci, kteří interagovali s břehem nejsilněji. Vzhledem k tomu, že se setmělo, je nutné si na ně posvítit, abyste zjistili, kolik jich vlastně přijelo.

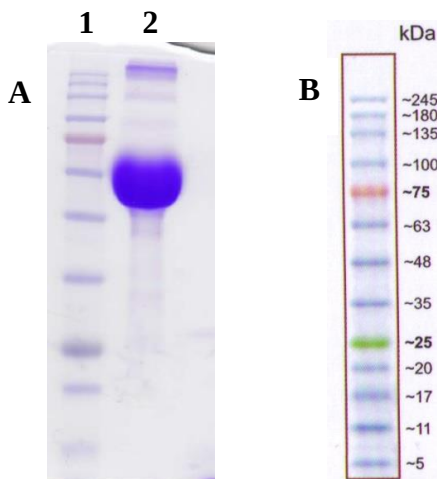
7. Máte roztok obsahující vámi hledaný protein. Rozhodli jste se stanovit jeho koncentraci spektrofotometricky při 280 nm.
 - a) Proč právě při této vlnové délce?
 - b) Napadá vás ještě nějaká jiná vlnová délka, která by se dala pro spektrofotometrické měření proteinů využít? Proč?

8. Ze spektrofotometru jste zjistili absorbanci $A = 0,125$; tloušťka kyvety byla 1 cm a hodnota molárního absorpčního koeficientu $\epsilon = 101 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Vypočítejte koncentraci vašeho proteinu. Poradíme vám, abyste hledali u pánů Lamberta a Beera.

Někteří účastníci nevěří, že si na poslední skupinku stačí posvítit. Rozhodnou se je tedy pro jistotu polít barvou a ráno zkontrolovat, že přijeli opravdu ti, co měli.

Na závěr chcete ověřit molekulovou hmotnost vašeho proteinu, abyste si mohli být alespoň částečně jistí, že je to opravdu protein, se kterým chcete dále pracovat.

9. Za tímto účelem jste si vybrali SDS-PAGE, což je typ elektroforézy.
- Co znamená zkratka SDS-PAGE?
 - Proteiny o větších molekulových hmotnostech budou putovat gelem pomaleji nebo rychleji, než proteiny o menších molekulových hmotnostech?
 - V závěru této metody je nutné proteiny „obarvit“. Uveďte alespoň jednu chemickou sloučeninu, která se za tímto účelem využívá.
10. Na obrázku 1 vidíte, jak takové barvení proteinů může vypadat. V prvním sloupci je nanesen standard molekulových hmotností. Ve druhém protein. Vyberte z uvedených možností, o který protein jde, pokud máte k dispozici standard molekulových hmotností v kDa. Svůj výběr zdůvodněte.



(<https://www.cebiosys.cz/products/blue-protein-ladder-ready-to-use/>)

Obrázek 1. A) Elektroforeogram pořízený pomocí SDS-PAGE, sloupec 1: standard molekulových hmotností, sloupec 2: neznámý protein;
B) Standard molekulových hmotností.

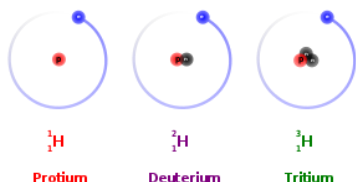
Protein analyzovaný pomocí SDS-PAGE může být:

- Chymotrypsin
- Lysozym
- Hovězí sérový albumin
- Prolin
- Myosin

Úloha č. 4: Kinetická isotopová

(9 bodů)

Autor: Vojtěch Laitl



*No, tak vy to sice nevíte, ale isotopy se liší
..., a z chemického hlediska jsou nepodstatné.*

*(jistá vysokoškolská přednáška
anorganické chemie)*

Přestože se studium isotopů může v chemii jevit jako opomíjené, určitě není – jak tvrdila citovaná přednáška – nepodstatné. Takzvané experimenty s isotopovým značením mají naopak značný význam při studiu reakčních mechanismů. Jejich obecný popis je klíčový při návrzích nových chemických syntéz a přípravy dosud neprostudovaných sloučenin. Čeho ale vlastně samotné isotopové značení využívá?

1. V úvodním citátu je vynechána podstatná informace. Čím se liší isotopy jednotlivých prvků?

Závěr úvahy v citátu není učiněný správně. Existuje totiž celá řada jevů, kde isotopické složení molekul hraje podstatnou roli. V této úloze se podíváme na to, jak je využít pro studium mechanismů chemických reakcí.

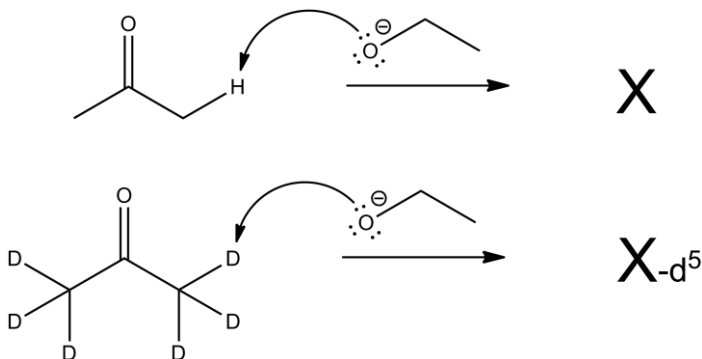
Během každé chemické reakce vzniká takzvaný tranzitní stav (někdy také aktivovaný komplex). Ten můžeme definovat jako prostorové uspořádání interagujících atomů, které během reakce dosahuje nejvyšší možné energie.

2. Při popisu některých reakcí si navíc můžeme pomoci studiem jejich meziproduktů. Ty vznikají jako reálné chemické sloučeniny, a alespoň teoreticky jsme je tedy schopni zachytit a izolovat. Jak se meziprodukt a tranzitní stav principiálně liší?

Abychom popsali mechanismus reakce přecházející pouze přes tranzitní stav, musíme se k jeho struktuře přiblížit pomocí teoretické chemie. Ta nám pak umožňuje popsat celou neznámou reakci, aniž bychom o ní předem cokoliv věděli. Bez nutnosti provádět řadu experimentů tak můžeme s dobrou přesností odhadnout rychlost reakce a její optimální podmínky. Jak pomocí teoretické chemie popsat reakční mechanismus si zde ukážeme na konkrétním příkladu.

Obrázek níže naznačuje první krok reakce acetonu, respektive jeho deuterovaného analoga, s ethoxidovým iontem. Jde o nejpomalejší krok jisté komplexnější přeměny, od kterého se odvíjí celá její rychlost a průběh.

3. Naznačená reakce (obr. 1) spočívá v přenosu atomu vodíku, jako vedlejší produkt vzniká ethanol (ve druhém případě ethanol- d^1 , CH_3CH_2OD). Jaké na základě této informace očekáváte struktury **X**, respektive **X- d^5** ?

Obrázek 1: Reakce acetonu a acetonu-d⁶ s ethoxidovým iontem⁹

Ethoxidový ion je velmi silná báze, kterou lze dobře připravit jen v malých množstvích. Uvažovaná přeměna tedy probíhá v nadbytku acetonu, se kterým produkt určený v otázce 4 reaguje dále.

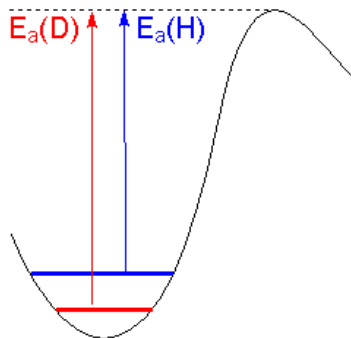
- Naznačte další kroky reakce s nedeuterovaným acetonem. Jaký očekáváte konečný produkt a jak se tento typ reakce obecně nazývá?
- Pro námi uvažovaný reakční krok (obr. 1) je klíčové štěpení vazby C-H, respektive C-D. Uveďte a zdůvodněte, jaká vazba se bude štěpit obtížněji, a tedy pomaleji. Atomy vodíku nebo deuteria si lze v prvním přiblížení představit jako hmotné kuličky, které je nutné z vazby vytrhnout.

Nápověda: Nejste-li si jisti, zamyslete se ještě jednou nad otázkou číslo 1.

Cestou k popisu celé syntézy je nalezení co nejpřesnější struktury tranzitního stavu jejího klíčového kroku. Jedním ze vstupních údajů pro teoretické modely, které se ke stanovení struktur využívají, může být například takzvaný kinetický isotopový efekt. Tento jev přímo vychází z isotopového složení molekul.

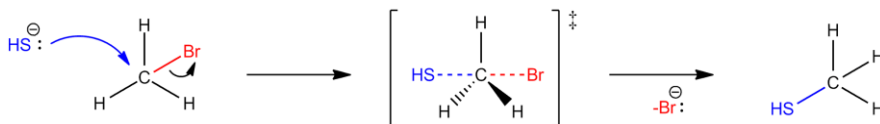
Aby daná reakce proběhla, je jí třeba dodat určitou aktivační energii. Ta dostane molekulu acetonu (případně acetonu-d⁶), ve které atom vodíku kmitá podél vazby C-H, respektive C-D, do tranzitního stavu. energii spjatou s tímto jevem lze schematicky popsat obrázkem 2. Tranzitní stav znázorněný maximem křivky má v obou případech stejnou strukturu, protože vazebná geometrie ani síla vazeb na isotopovém složení nezávisí. Pro aktivaci C-D (**červeně**) a C-H vazeb (**modře**) je však třeba dodat jinou energii, což se projeví v aktivační bariéře.

⁹ Popisovaná reakce se týká pouze jednoho atomu vodíku, zbývající z nich proto nejsou v čárovém vzorci acetonu - CH₃C(O)CH₃ - zakresleny.



Obrázek 2. Schematické znázornění polohy energie vazeb C-H, respektive C-D, a energie tranzitního stavu. E_a značí aktivační energie.¹⁰

Ke struktuře tranzitního stavu ($\ddagger$) se můžeme přiblížit porovnáním struktur reaktantů a produktů. Reagující molekuly pomyslně necháme přiblížit k sobě a vazby, které během reakce vznikají nebo zanikají, znázorníme čárkovaně. Vhodné značení uvádí následující řešený příklad rozkladu brommethanu hydrogensulfidovým iontem:



Obrázek 3: Příklad znázornění tranzitního stavu¹¹

Při reakci vzniká vazba HS-C a současně (bez stadia meziproduktu) zaniká vazba C-Br, čemuž odpovídá správná symbolika v navržené struktuře tranzitního stavu uprostřed.

- Strukturu reaktantů i produktů klíčového reakčního kroku jsme už určili. Pokuste se na základě určeného produktu navrhnout strukturu tranzitního stavu reakce nedeuterovaného acetonu s ethoxidovým iontem. S ohledem na mechanismus reakce bohatě postačuje 2D schéma.

¹⁰ <http://www.columbia.edu/cu/chemistry/groups/parkin/isotope.html>

¹¹ Plný klín znázorňuje dle konvence vazbu vystupující před nákresem, čárkovaná vazba směřuje za ni.

Kinetický izotopový efekt KIE pak v našem přiblížení popisuje poměr rychlostních konstant štěpení vazby C-H a C-D. Pokud provedeme obě reakce za shodných podmínek, jde zároveň o poměr rychlostí daného reakčního kroku. Za teplot T kolem laboratorní teploty lze z takzvaného Arrheniova zákona odvodit rovnici

$$\frac{v(\text{C-H})}{v(\text{C-D})} \approx KIE = \exp\left(\frac{h \nu(\text{C-H}) - \nu(\text{C-D})}{2 k_B T}\right).$$

ν jsou rychlosti štěpení vazby a ν jsou vibrační frekvence vazby C-H, respektive C-D. Jejich hodnoty můžeme odečíst ze spektroskopického měření vibračních frekvencí vazeb.

7. Spektroskopickým měřením provedeným ve směsi acetonu a acetonu- d^6 byly odečteny vibrační frekvence $6,5 \cdot 10^{13}$ Hz a $8,5 \cdot 10^{13}$ Hz. Rozhodněte, která odpovídá vibraci vazby C-H a která náleží vazbě C-D.

Nápověda: Představíme-li si atomy H a D jako kuličky, která z nich kolem chemické vazby kmitá rychleji a proč?

8. Dosazením do definice KIE odhadněte poměr rychlostí reakce acetonu a deuterioacetonu za teploty 300 K. Souhlasí Váš výsledek s odhadem učiněným v otázce 5?

Použité fyzikální konstanty

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s (Planckova konstanta)

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$ (Boltzmannova konstanta)

$c = 3 \cdot 10^8$ m s $^{-1}$ (rychlost světla ve vakuu)

Úloha č. 5: Druhá úloha na nervy – Neuron

(14 bodů)

Autor: Jiří „Herby“ Kysilka



„Vrrrrrum!!!“ přehnal se kolem kamion. Jeremy stál jako zkoprnělý a ještě pořád mu trvalo, než se plně zorientoval v tom, co se právě stalo. Chystal se přeběhnout silnici, už už vstupoval do vozovky, když tu ho něco přimělo uskočit. Vůbec ten řítící se nákladňák neviděl, vždyť mohlo být po něm. Co ho ale tedy přimělo uskočit, když nic neviděl? Kromě obrovské úlevy, že to i tentokrát přežil, ho zaplavila vlna údivu nad skrytými schopnostmi jeho těla – jak to, že jeho nervová soustava dokázala takhle rychle zareagovat? Rozhodl se, že tomu přijde na kloub.

Na to, abychom ocenili rychlost naší nervové soustavy, nemusíme zacházet do až takto extrémních situací. Jen se kolem sebe rozhlédněte a najdete nějakou věc, kterou je možné zvednout a prohlédnout si ji. Dokážete to ve zlomku vteřiny. Pokud bychom se při přenosu signálu spoléhali čistě na přenos chemických látek difúzí, trval by takový proces zhruba rok.

Jak ale naše nervová soustava dokáže zajistit takovou rychlost přenosu?

V prvním díle jsme si představili hlavní aktéry přenosu signálu – nervové buňky zvané neurony, které jsou svou stavbou (dendrity, soma, axon) přímo stvořené pro příjem, zpracování a posílání informací. Jaké informační médium k tomu využívají? Je to membránový potenciál, který vzniká díky rozdílnému složení vnějšího (extracelulárního) a vnitřního (intracelulárního) prostoru buňky. Klidový membránový potenciál je záporný, vnitřek buňky je tedy oproti vnějšku záporně nabitý. U průměrného neuronu činí -70 mV. Sodno-draselná pumpa vynakládá značné úsilí (přenáší draslík dovnitř, sodík ven), aby membránový potenciál k této klidové hodnotě neustále vracela.

Abychom však dokázali v životě fungovat – orientovat se pomocí smyslů ve svém prostředí a poslat včas informace svalům, ať odpovídajícím způsobem reagují – potřebujeme, aby se tento membránový potenciál dokázal měnit – a to rychle. Naše neurony jsou málokdy v klidu. Každá informace přenesená v podobě vzruchu v nervové soustavě se přenáší právě jako rychlá změna membránového potenciálu.

Vašimi neurony teď probíhá spousta vzruchů, protože si čtete úvod k druhé úloze na nervy a už si určitě kladete otázku: „Jak to ty neurony zvládají?“

1. V klidovém stavu je membrána neuronu pro sodné ionty nepropustná. Co by se stalo, pokud by z nějakého důvodu membrána náhle začala sodné ionty propouštět? Jak by se změnila koncentrace sodných iontů uvnitř a vně buňky a jak by to ovlivnilo membránový potenciál?

Změny, které jste právě popsali, se nazývají **depolarizace membrány**. K depolarizaci dochází ve chvíli, kdy je neuron stimulován – může jít o sensorickou stimulaci u smyslových buněk (světlem, zvukem, tlakem atp.) nebo o stimulaci prostřednictvím excitačního signálu od jiného neuronu. Výsledkem takové stimulace je, že membránový potenciál lokálně trochu vzroste. Abychom pochopili, co to má za následek, musíme si představit dalšího důležitého hráče v naší neuronové hře – **napětově řízené sodné kanály**.

V úloze v minulé sérii jsme se seznámili s iontovými kanály, což jsou transmembránové proteiny, které selektivně propouštějí určitý ion. Pokud by však takový kanál byl neustále otevřený, není pro nás příliš zajímavý – vedlo by to k tomu, že by se koncentrace jemu odpovídajícího iontu nakonec dostaly do rovnováhy a nic zajímavého by se nedělo. Situace začne být mnohem zajímavější, když se takový iontový kanál dokáže otevřít nebo zavřít v závislosti na různých podmínkách – funguje potom jako takový molekulární prepínač. Některé iontové kanály se otevrou po navázání určité signální molekuly (například neurotransmiteru acetylcholinu). Jiné iontové kanály se otevrou ve chvíli, kdy se určitým způsobem změní membránový potenciál – příkladem takového iontového kanálu je právě náš napětově řízený sodný kanál.

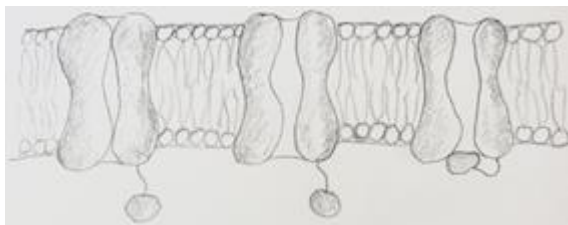
2. Molekula iontového kanálu je proteinem, který v membráně zaujímá určitý tvar. Co se s touto proteinovou molekulou musí při vzrůstu membránového potenciálu stát, aby začala sodné ionty propouštět?

Napětově řízený iontový kanál dokáže rychle přecházet mezi zavřeným a otevřeným stavem. Čím vyšší je membránový potenciál oproti klidovému stavu, tím větší je pravděpodobnost, že se bude iontový kanál nacházet v otevřeném stavu. Když membránový potenciál vzroste na tzv. **prahovou hodnotu** (cca -55 mV), dostává se do bodu, z něhož není návratu. V ten moment začne membránový potenciál prudce stoupat.

3. Dokázali byste tento jev vysvětlit? Co se v průběhu času děje s napětově řízenými sodnými kanály, s koncentrací sodných iontů na obou stranách membrány a s membránovým potenciálem? Jak aktivace sodných kanálů ovlivní další sodné kanály? Proč po dosažení prahové hodnoty už není cesty zpět?

Tento bouřlivý proces dává vzniknout tzv. **akčnímu potenciálu**, což je náhlý výkyv hodnoty membránového potenciálu. Pokud by však se vzrůstem lokálního membránového potenciálu docházelo pouze k otevření sodných kanálů, stoupal by membránový potenciál až do chvíle, než by dosáhl rovnovážné hodnoty pro sodný kation, načež by zde tato vysoká hodnota zůstala. To by nebylo příliš užitečné, protože by to neumožňovalo přenos informací. Naštěstí jsou však ve hře další

mechanismy, které zajistí bleskurychlý návrat membránového potenciálu na původní hodnotu.



Sodný kanál při vyšším membránovém potenciálu prochází ještě další změnou, která však probíhá pomalu. Jeden z jeho postranních řetězců pomalu jako záklopka kanál uzavře, a sodný kanál se tak stává inaktivním.

4. Co tato pomalá změna konformace způsobí? Co se stane se sodnými kationty a s membránovým potenciálem? Jaký je rozdíl mezi inaktivním a uzavřeným kanálem? Který z nich dvou se může otevřít?

Kdyby byl ve hře pouze tento mechanismus, vrátil by se po čase membránový potenciál zpět na svou původní klidovou hodnotu díky působení sodno-draselné pumpy. To by ovšem trvalo příliš dlouho, takže by vaší nervové soustavě trvalo milióny let, než byste vyřešili tuhle úlohu. Tolik času nemáme. Naštěstí jsou v membráně vašich neuronů přítomné ještě další napětově řízené kanály – **draselné**. Ty se podobně jako sodné kanály otevírají se vzrůstem membránového potenciálu, mají však pomalejší kinetiku, takže se oproti těm sodným otevírají opožděně.

5. Co se stane ve chvíli, kdy se napětově řízené draselné kanály otevřou? Co se bude dít s intracelulární a extracelulární koncentrací draselných iontů a jaký vliv to bude mít na membránový potenciál?

Rozdílná kinetika napětově řízených sodných a draselných kanálů – tedy fakt, že draselné kanály se otevírají s určitým zpožděním – je dosti důležitá.

6. Jaký by mělo následek, kdyby měly oba tyto kanály přesně stejnou kinetiku?

Lokální výkyv membránového potenciálu je jistě zajímavý, ale my bychom potřebovali, aby se lokální vzruch šířil dál. Membrána neuronu je souvislá a částečně vodivá, takže lokální výkyv potenciálu se okamžitě projeví i na okolní membráně. Velikost výkyvu klesá se vzdáleností od původního místa vzruchu. Kolem místa původního vzruchu tak vznikne určitá bublina depolarizace, jejíž velikost je určena fyzikálními vlastnostmi axonu (odporem membrány a axonu).

Tato bublina lokální depolarizace kolem místa vzruchu je řádově několik milimetrů velká. Naše axony jsou však dlouhé několik centimetrů, klidně i více než metr. Pokud bychom se spoléhali jen na tento pasivní mechanismus, tak by se

vzruch na konec axonu nikdy nedostal, po pár milimetrech by klesl k nule. Tu do hry vstupuje aktivní mechanismus šíření. Jaký? Na to už nyní přijdete sami!

7. Navrhnete mechanismus, který vysvětlí, jak se dokáže vzruch přenést z jednoho konce axonu na druhý. Předpokládejte, že po celé délce axonu jsou v jeho membráně přítomné napětově řízené sodné a draselné kanály.

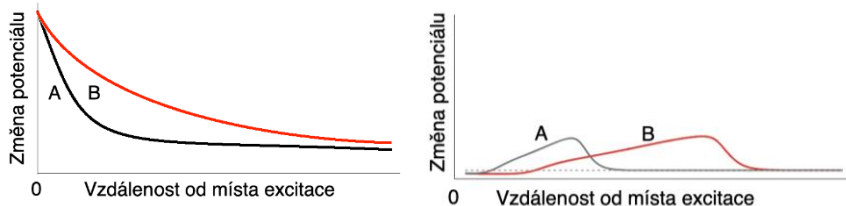
Poté, co se výkyv akčního potenciálu vrátí ke svým původním záporným hodnotám, nastává období, tzv. **refrakční perioda**, kdy jsou sodné kanály ještě inaktivované a draselné kanály ještě otevřené. Když je membránový potenciál opět dostatečně nízký, začnou se sodné kanály pomalu aktivovat (tj. přecházet z inaktivované do zavřené konformace) a draselné kanály ještě pomaleji zavírat. Slovo pomalu tu není stylistickou vycpávkou, ale vyjadřuje to, že oba tyto děje probíhají s pomalou kinetikou.

8. Jak snadno půjde vytvořit další akční potenciál, když jsou sodné kanály inaktivované? Jak snadno půjde vytvořit další akční potenciál, když je sice již část sodných kanálů opět aktivovaná, ale draselné kanály ještě zůstávají otevřené?
9. Refrakční perioda není chybou, naopak zodpovídá za důležitý jev – a sice, že se vzruch axonem šíří jednosměrně – od somatu k synapsi a ne naopak, což by nám v našich nervech udělalo trochu nepořádek. Dokážete vysvětlit, jak to funguje?

Hurá, podařilo se nám přenést vzruch z jednoho konce axonu na druhý. Nejasejme ale předčasně, protože tento proces je stále ještě relativně pomalý, řádově metry za sekundu. U obratlovců však příroda vymyslela důmyslný mechanismus, který tuto rychlost zvýší až patnáctkrát. Jak je to možné? Pojdme se nad tím nejprve zamyslet sami.

Jednou z možností, jak zvýšit rychlost šíření signálu, je zvětšit tloušťku axonu, a tím zlepšit jeho vodivost. I když příroda tuto možnost také využívá, pro nás by byla značně nepraktická – naše paže by například musela mít tloušťku několik metrů, aby se do ní všechny potřebné axony vešly. Rychlost šíření akčního potenciálu nejvíc omezuje právě krok, při němž se akční potenciál znovuvytváří na novém místě, protože otevírání sodných kanálů je relativně pomalé. Kdyby se nám tak podařilo vzruch přenést pasivně co nejdál a počet opakovaného spouštění akčního potenciálu co nejvíc snížit!

Jak axon upravit tak, aby pasivně šířil vzruch co nejlépe? Nechceme-li zvětšovat tloušťku axonu, zbývají nám dvě vlastnosti membrány, které ovlivní, jak daleko a jak rychle se lokální vzruch šíří. Je to **odpor membrány** (tedy míra toho, jak moc membrána vzdoruje průchodu iontů) a **kapacitance membrány** (tedy míra toho, jak velké množství náboje dokáže membrána po obou svých stranách udržet).



Na obrázku vlevo vidíte, jak změna odporu membrány ovlivňuje, na jak velkou vzdálenost se lokální vzruch projeví. A je axon s menším odporem membrány, B je axon s větším odporem membrány. Obrázek vpravo znázorňuje, kam se za určitý čas posunul akční potenciál dvou různých axonů. Membrána axonu A má větší kapacitanci, membrána axonu B má menší kapacitanci.

10. Podívejte se na oba grafy a na základě informací, které z nich vyčtete, upravte následující věty tak, aby byly pravdivé:

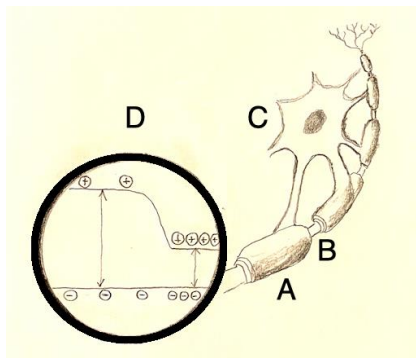
- Pokud (zvýšíme/snížíme) odpor membrány, uniká menší množství náboje neproduktivním směrem přes membránu a změna potenciálu bude mít větší dosah po délce axonu.
- Pokud (zvýšíme/snížíme) kapacitanci membrány, bude membrána mít menší tendenci zadržovat náboj, a tím pádem se bude rychleji depolarizovat, což povede k rychlejšímu šíření změny potenciálu v čase.

Jak můžeme změnit odpor a kapacitanci membrány úpravou biologických parametrů? Odpor membrány závisí zejména na množství iontových kanálů. Kapacitanci membrány můžeme v praxi ovlivnit tím, že zvětšíme tloušťku izolační vrstvy fosfolipidů, a tím i vzdálenost mezi dvěma nabitými povrchy membrány.

11. Jak byste zvýšili odpor membrány?

12. Jak zvětšení tloušťky membrány ovlivní její kapacitanci, tedy množství náboje, které na obou stranách dokáže udržet? Vysvětlete tento efekt, který je ilustrován v detailu D na následujícím obrázku. Uvažte, jak změna vzdálenosti mezi opačně nabitými ionty na opačných stranách membrány ovlivní velikost přitažlivé síly mezi nimi. Zohledněte odpudivé síly mezi stejně nabitými ionty na stejné straně membrány.

Nyní jsme již připraveni představit si geniální řešení, které zvyšuje rychlost přenosu vzruchu našich axonů až na 150 m/s. Nazývá se myelinizace.



Myelin je tvořen převážně fosfolipidy a je zodpovědný za charakteristickou barvu bíle hmoty mozkové a míšní. Vytvářejí ho specializované gliové buňky (C), které vysílají výběžky své vlastní membrány a pomocí nich několikanásobně obalují určité úseky axonu. Myelin tedy neobaluje axon po celé délce, mezi myelinizovanými úseky (A) se nacházejí krátké úseky bez myelinu, takzvané Ranvierovy zářezy (B). Celý axon tak vypadá jako řetěz buřtů. Buřty odpovídají myelinizovaným

úsekům, kde je vrstva fosfolipidů silnější a nejsou zde přítomné žádné iontové kanály. Na místech Ranvierových zářezů je potom fosfolipidová vrstva tenčí a iontových kanálů je zde mnoho (detail membrány D).

13. Nyní máte již dost informací pro to, abyste navrhli model, který vysvětlí, proč je přenos akčního potenciálu na myelinizovaném axonu mnohonásobně rychlejší. Co se se vzruchem děje na myelinizovaném úseku? Co se stane v Ranvierově zářezu? Co by se stalo, kdyby na axonu Ranvierovy zářezy nebyly a axon byl myelinem pokrytý po celé délce?
14. Myelinizace nervových vláken je natolik důležitá, že její narušení způsobuje tzv. demyelinizační choroby. Dokážete nalézt nejznámější příklad takovéto choroby?

Řešení úloh 1. série 20. ročníku KSICHTu

Úloha 1: Šifrovaná III (skleněná)

(7 bodů)

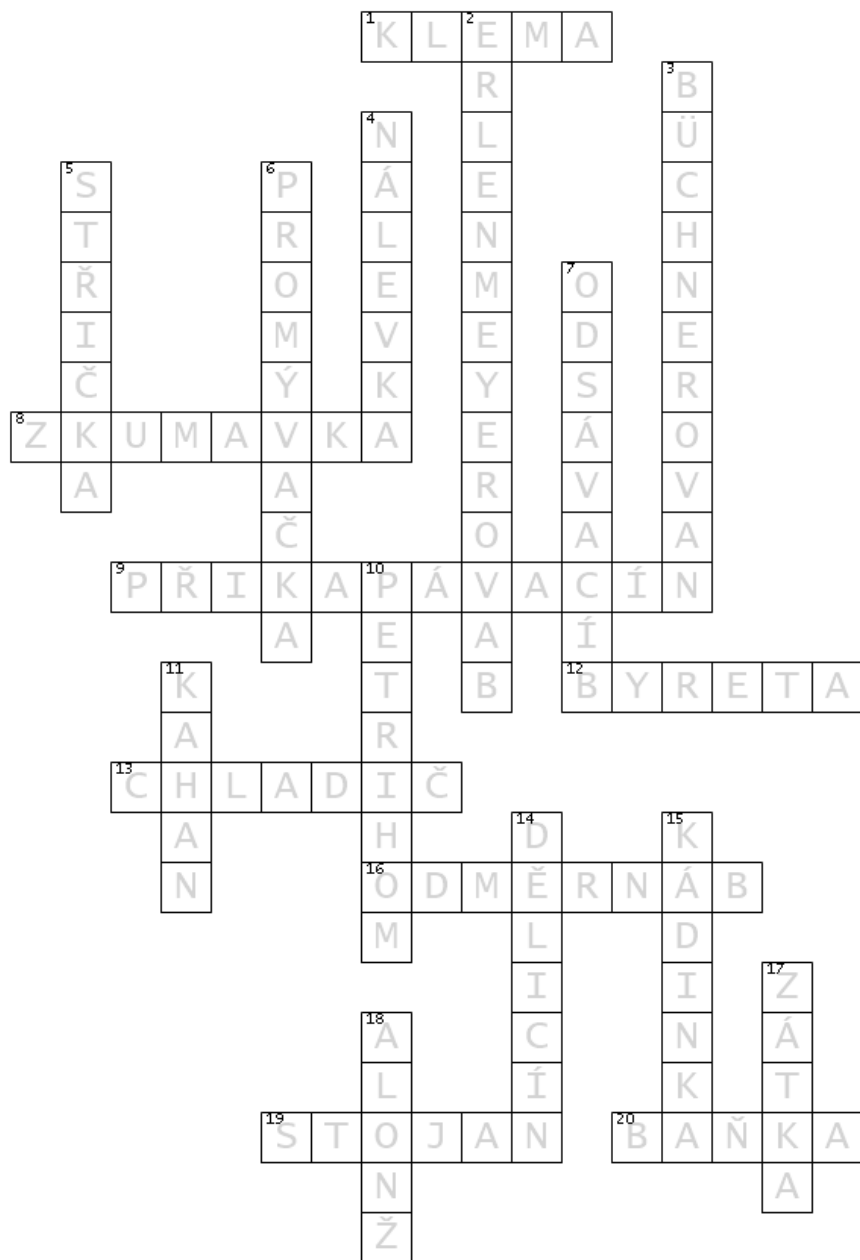
Autoři: Karel Berka a Pavla Perlíková

1. křivule
2. Viz obrázek vyplněné tajenky.
3. a) titrace – 12
b) destilace – 18
c) extrakce – 14
d) filtrace – 7
4. K dispozici bylo následujících 19 písmen:

E K V A K P V C N B H I O Ě Á O N A K

KSICHTí alchymisté v tajence našli například: anion, vápno, kahan, bahno.

Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 4 body, 3 – 0,8 bodu, 4 – 2 body. Celkem 7 bodů.



Úloha č. 2: Není PES jako pes**(9 bodů)**

Autoři: Michal Řezanka a Pavla Perlíková

1. Činidlo 1: ClSO_3H nebo $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; činidlo 2: SOCl_2 .
2. Za účelem zjišťování zastoupení jednotlivých atomů v molekule polymeru nám stačí se zaměřit na jednotku „monomeru“ a zanedbat koncové atomy polymeru. Procentuální zastoupení (w) získáme jako podíl atomové hmotnosti vynásobené počtem atomů a molekulové hmotnosti „monomeru“. Vstupními hodnotami jsou: $M_{\text{PES}} = 232,25 \text{ g/mol}$; $A_{\text{C}} = 12,01 \text{ g/mol}$; $A_{\text{H}} = 1,01 \text{ g/mol}$; $A_{\text{S}} = 32,06 \text{ g/mol}$ a vzorec „monomeru“ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$.

$$w_{\text{C}} = 12 \cdot A_{\text{C}} / M_{\text{PES}} = 62,05 \%$$

$$w_{\text{H}} = 8 \cdot A_{\text{H}} / M_{\text{PES}} = 3,48 \%$$

$$w_{\text{S}} = 1 \cdot A_{\text{S}} / M_{\text{PES}} = 13,80 \%$$

Dusík v molekule není, a jeho zastoupení je tedy nulové.

3. Pro výpočet stupně sulfonace použijme následující úvahu. Počet atomů síry v **SPES** bude $a \cdot 1 + b \cdot 2$ (v „monomeru“ PES je jedna síra a SPES dvě). Pokud počet atomů síry vynásobíme jejich atomovou hmotností, dostaneme celkovou hmotnost síry. Dále, celková hmotnost molekuly **SPES** bude součet hmotností všech „monomerů“ PES a SPES, tedy: $a \cdot M_{\text{PES}} + b \cdot M_{\text{SPES}}$. Podíl těchto dvou výrazů je pak roven zadanému hmotnostnímu zastoupení síry v **SPES** ($w_{\text{S}} = 15,5 \%$):

$$w_{\text{S}} = \frac{A_{\text{S}}(a+2b)}{aM_{\text{PES}}+bM_{\text{SPES}}},$$

kde $M_{\text{SPES}} = 312,31 \text{ g/mol}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$).

Zároveň ze zadání víme, že $a + b = 1$, neboli $a = 1 - b$.

Po dosazení za a , úpravě a výpočtu získáme výsledek:

$$b = \frac{A_{\text{S}} - w_{\text{S}}M_{\text{PES}}}{aM_{\text{PES}} + bM_{\text{SPES}}} = 20$$

$$a = 100 - b = 80$$

4. Při reakci dochází k výměně $-\text{OH}$ ($M = 17,01 \text{ g/mol}$) za $-\text{Cl}$ ($35,45 \text{ g/mol}$). Zvyšuje se tedy molekulová hmotnost polymeru, aniž by se zvyšoval počet atomů uhlíku (nebo jeho atomová hmotnost ☺). Jeho podíl tedy klesá.
5. 1-c; 2-h; 3-e; 4-g; 5-f; 6-b; 7-a; 8-d.
6. a) mikroplasty ne (velikost $>1 \mu\text{m}$);

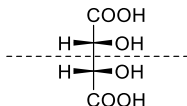
- b) metabolity ibuprofenu ano (velikost cca 1 nm);
 - c) SARS-CoV-2 virus ne (velikost cca 100 nm);
 - d) *Escherichia coli* ne (průměr cca 500 nm);
 - e) inzulin ano (velikost cca 5 nm).
7. Pod vzorkem a v těsné blízkosti vzorku by se neměly nalézat žádné kolonie bakterií. Zároveň by ale inhibiční zóna měla být co nejmenší, jelikož velká inhibiční zóna (měří se v milimetrech) znamená uvolňování nanočástic do okolí. To časem vede k vymytí nanočástic z membrány a ztrátě účinnosti.
- Otázka 1 – 1 bod, 2 – 1,5 bodu, 3 – 2 body, 4 – 0,5 bodu, 5 – 2,4 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 0,6 bodu. Celkem 9 bodů.*

Úloha č. 3: Chirální elektroforetická separace

(10 bodů)

Autor: Pavel Řezanka

1. Asymetrický atom uhlíku: struktury *d* a *f*; axiální chiralita: struktury *a* a *b*; planární chiralita: struktura *e*; helicity: struktura *c*.
2. Struktura *f* není chirální, jde o kyselinu *mesovinnou*, která má rovinu symetrie (obrázek 1), a tak nemůže být chirální.



Obrázek 1. Struktura kyseliny *mesovinné* s vyznačenou rovinou symetrie

3. Struktura znázorňuje leucin s E-číslem E641, které odpovídá L enantiomeru, tj. S enantiomer. Tento enantiomer se používá, neboť je získáván z přírodních materiálů a je kompatibilní s pochody lidského těla.
4. Receptory chuti (a nejen ty) jsou chirální, a proto interagují různě s různými enantiomery.
5. Chirálně odseparovat lze pouze dvojice a-d a b-c. Ostatní dvojice lze rozdělit vhodnými achirálními separačními technikami, například kapalinovou chromatografií.
6. Glukosa má v cyklické formě 5 chirálních atomů uhlíku, tj. β -cyklodextrin se sedmi glukosovými jednotkami má 35 chirálních atomů uhlíku.
7. $\mu_f = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
8. $[C]_{\max R} = 2,18 \text{ mmol L}^{-1}$
9. Při pH 7 bude ibuprofen převážně v aniontové formě neboť je hodnota pH vyšší než hodnota pK_A .
10. Migrační čas ibuprofenu při velké koncentraci β -cyklodextrinu bude 8,13 min.
11. Volný ibuprofen migruje pomaleji než ibuprofen v komplexu. Proto bude enantiomer ibuprofenu s větší konstantou stability migrovat rychleji. Signálu A tedy odpovídá S enantiomer a signálu B R enantiomer.
12. Pokud signály tzv. chvostují, je nejvhodnější, pokud nejprve prochází detektorem minoritně zastoupený enantiomer a až poté majoritně zastoupený. V opačném případě by se totiž mohlo při nedostatečné separaci stát, že signál minoritně zastoupeného enantiomeru bude překryt majoritně zastoupeným.
13. Pořadí migrace enantiomerů lze zaměnit například použitím opačného enantiomeru chirálního selektoru nebo jiného chirálního selektoru.

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

Úloha č. 4: První úloha na nervy – Neuron

(11 bodů)

Autor: Jiří „Herby“ Kysilka

1. A – 2 – soma, B – 4 – dendrity, C – 3 – axonový hrbolek, D – 6 – axon, E – 1 – synapse, F – 5 – myelinová pochva
2. Kladné ionty se budou v zadaném elektrickém poli pohybovat směrem k záporně nabitě oblasti B, záporné ionty se budou pohybovat ke kladně nabitě oblasti A.
3. Koncentrace barviva v celém roztoku bude nakonec rovnoměrná. Látka bude mít tendenci pohybovat se po svém koncentračním gradientu – tedy z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací.
4. Mikroskopicky je difuze statistickým jevem. Každá částice se pohybuje náhodně, nakonec je tedy nejpravděpodobnější, že se částice v dané oblasti rozptýlí rovnoměrně.
5. Buněčná membrána je tvořena fosfolipidovou dvojvrstvou.
6. Klidový membránový potenciál bude mít záporné znaménko.
7. Pokud je membrána pro ionty nepropustná, zůstávají roztoky na obou stranách membrány elektricky neutrální, a membránový potenciál je proto nulový. Pro vznik membránového potenciálu je tedy zásadní propustnost pro určitý druh iontů.
8. Například tím, že uvnitř póru budou záporně nabitě aminokyselinové zbytky. Ty budou díky odpuzivým silám bránit vstupu záporných iontů, zatímco průchod kladně nabitých iontů budou podporovat.
9. Jednoduchá odpověď – například volbou velikosti póru. Složitější odpověď, která je blíže realitě: Ve vodném roztoku ionty neplavou izolovaně, ale jsou obklopeny molekulami vody, které mají tendenci se kolem nich svými dipóly uspořádat tak, aby to bylo elektrostaticky výhodné. Na základě přesné geometrie iontu a tomu odpovídajících odpuzivých sil mezi molekulami vody vznikne určité rovnovážné uspořádání molekul vody kolem iontu: solvatační obal. Geometrie solvatačního obalu sodného iontu se bude lišit od geometrie draselného iontu. Iontový kanál, který je selektivní například pro draselný ion, bude mít u vstupu selektivní filtr, který svou geometrií připomíná solvatační obal draselného iontu, ale je geometricky nevýhodný pro sodný ion.
10. Draselné ionty začnou proudit z buňky ven po svém koncentračním gradientu. Může za to difuze.
11. Elektrostatické síly. Už ve chvíli, kdy z buňky unikne poměrně malé množství draselných iontů, vytvoří převaha chloridových iontů uvnitř buňky a převaha

draselných iontů vně buňky elektrostatický potenciál, který bude mít tendenci přitahovat draselné ionty zpátky do buňky. Rovnováha těchto dvou jevů (difuze a elektrostatiky) dá vzniknout membránovému potenciálu.

12. Dosadíme do rovnice:

$$E(K^+) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_{\text{extra}}}{[K^+]_{\text{intra}}} = \frac{8,314 \cdot 310,15}{1 \cdot 96\,485,3} \ln \frac{10}{100} = -61,5 \text{ mV}$$

13. Největší rozdíl svého Nernstova potenciálu oproti klidovému potenciálu neuronu má vápenatý ion – ten tedy v případě otevření vápenatých iontových kanálů bude mít tendenci se rychle dostat dovnitř buňky. Jak uvidíme v budoucích dílech tohoto seriálu úloh, tak neurony využívají vápenatých iontů jako důležitého signálu pro spuštění různých signálních kaskád (jedním z příkladů může být vylití neurotransmitteru na synapsi).

14. Náhoda to není. Naše neurony jsou pro tento účel vybaveny speciálním proteinem, zvaným sodno-draselná pumpa. Ta pumpuje tři sodné ionty ven z buňky za každé dva draselné ionty, které pumpuje do buňky. Toto pumpování zdaleka není zdarma – vyžaduje neustálou dodávku energie v podobě buněčného paliva ATP. Popravdě zhruba třetina toho, co přes den sníme, se spotřebovává na udržování tohoto cenného koncentračního gradientu v našich nervových buňkách.

Otázka 1 – 1,5 bodu, 2 – 0,25 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 0,25 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 1 bod, 9 – 1 bod, 10 – 1 bod, 11 – 1 bod, 12 – 1 bod, 13 – 1 bod, 14 – 1 bod. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 5: Chirální separace

(8 bodů)

Autor: Pavel Řezanka

- $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\alpha; ^9_4\text{Be} + ^4_2\alpha \rightarrow ^{12}_6\text{C} + ^1_0\text{n}$
- $\Delta E = m(\text{Be}) + m(\alpha) - m(\text{C}) - m(\text{n}) = 4,678 \text{ MeV}$
- Jedná se o rychlý neutron.
- $E = \frac{1}{2}mv^2$; $v = 29916 \text{ km/s}$, tj. 9,979 % rychlosti světla.
- Pro detekci neutrálních částic použil Chadwik jejich konverzi na nabitě částice, tj. protony, pomocí destičky z parafinu.
- Slovem „quanta“ je myšleno gama záření, o kterém se vědci domnívali, že při uvedeném experimentu vzniká. Ukázalo se ale, že by muselo mít energii 50 MeV, aby měl detekovaný proton stejnou energii jako ten detekovaný Chadwikem, přičemž známé zářiče produkují gama záření o energii maximálně řádově 1 MeV.
- Při rozpadu neutronu dochází k přeměně kvarku d na kvark u.
- Rozpad neutronu odpovídá přeměně β^- . Jde o projev slabé interakce.
- Neutron je v atomech stabilní, protože je stabilizován vazebnou energií jádra. Alternativně lze stabilitu vysvětlit i tím, že vznikající proton by musel zaplnit nejnižší dosud nezaplňenou energetickou hladinu (protony v jádře také zaplňují energetické hladiny podobně jako elektrony v elektronovém obalu), což je energeticky náročnější než energie uvolněná rozpadem neutronu.
- Prodloužení poločasu rozpadu neutronu lze dosáhnout
 - zvýšením tlaku systému. Při reakci se mění 1 reaktant na 2 produkty, a tudíž zvýšením tlaku bude posunuta rovnováha reakce směrem k reaktantům. Příkladem je neutronová hvězda.
 - přítomností produktů v systému, tj. elektronů a antineutrin. Příkladem je neutronová hvězda a události při vzniku vesmíru, tzv. Velkém třesku.
 - zvýšením rychlostí neutronu. Poločasy jsou totiž definovány pro částice v klidu. Pokud je urychlíme, naměříme u nich díky dilataci času delší poločasy rozpadu.
- Neutrony s delším poločasem rozpadu, či dokonce „stabilní“, se vyskytují v neutronových hvězdách. Jinak by tyto hvězdy ani nemohly existovat.

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

Zajíček chemik

