



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 9, série 4

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 Univerzity Palackého.

## 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.

## 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), *vedte svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Řešení pište čitelně, vězte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést *svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odeslání

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

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

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 budujeme. 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.

## 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 prvním 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).

## Anketa

Milí řešitelé, jsme rádi, že se účastníte KSICHTu. Snažíme se, aby vám řešení úloh nepřineslo jen pochvalu vyučujícího chemie, protože jste řešili úlohy zrovna z jeho předmětu, ale aby vám seminář přinášel co nejvíce znalostí, možností k zamyšlení a snad i trochu zábavy. Potřebujeme proto znát váš názor. Byli bychom velmi rádi, kdybyste si našli chvílku na zodpovězení [několika málo otázek](#)<sup>4</sup>. Předem vám děkujeme za pomoc a přejeme vám hodně úspěchů nejen při řešení úloh KSICHTu.

## Závěrečné soustředění KSICHTu

Od 13. do 17. června se v Praze na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy uskuteční soustředění KSICHTu. Na programu budou přednášky z různých

---

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

<sup>4</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/anketa>

oblastí chemie a práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě nebudou chybět ani hry na odreagování. Ubytování bude hrazeno. Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů. Máte-li zájem, určitě se přihlašte, bez ohledu na to, jak si ve výsledkové listině stojíte. Pokud se chcete soustředění zúčastnit, vyplňte prosím [formulář](#)<sup>5</sup> na webových stránkách KSICHTu nejpozději do 3. května. Podrobnosti o soustředění zveřejníme na odkazované stránce v květnu, kdy vás rovněž budeme informovat e-mailem.

## Termín odeslání 4. série

Série bude ukončena **2. května 2011**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

---

<sup>5</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

## Úvodníček

Drahé Ksichťačky, drazí Ksichťáci,

po krátké odmlce naplněné usilovnou prací našeho kulinářského týmu si vám dovoluujeme naservírovat svěží jarní sérii chemických úloh navrženou speciálně pro vás. Během jejího objevování pocítíte osobitou výjimečnost jednotlivých způsobů zpracování materiálu, danou charakteristickým rukopisem našich zkušených autorů. Zdánlivě nesourodé prvky v nich nalezly společnou řeč, ve které se jejich přirozená divokost snoubí s rafinovanou precizností.

Naše menu zahájíme delikátním hors-d'oeuvre, důkladně promíchaným hormonálním salátem podávaným na osm způsobů s drobenou písmenkovou tajenkou. Jako vhodnou přílohu doporučujeme učebnici fyziologie. Druhým chodem je malá pozornost kuchyně nabízející průřez tím nejlepším z chemických receptur minulých staletí. Snad každý si v tomto obloženém talíři témat musí nalézt chuť svého srdce. První hřebem večera je pak reaktivní organokovové překvapení. Nenechte se zaskočit prvním dojmem, který může netrpělivého začátečníka poněkud odradit. Pokud věnujete tomuto organochemickému spojení dostatek času se rozvinout, naleznete ohromující paletu komplexnosti, která dokonale vyváží počáteční trpké tóny. Jako druhá pozornost kuchyně pro dokonalé vytrávení bude podáván Maryšín otrušíkový sorbet se zlatou polevou z čerstvě vysráženého auripigmentu. Připravte se na chuť, na kterou budete vzpomínat do konce života. Přehledka našeho kuchařského umu bude završena vzdušným desertem dvou barev, ve kterém lehkost první složky příjemně kontrastuje s usedavou zemitostí složky druhé. Věřím, že s výše předloženou nabídkou budete maximálně spokojeni a budu se těšit na shledanou při nejbližší následující gastrochemické události.

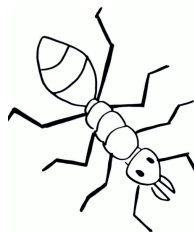
Honza Havlík

P. S. Nevynechejte příležitost ohodnotit KSICHT v anketě, stejně jako báječné akce KSICHTu – jarní výlet do Blanska (15.–17. dubna) a závěrečné soustředění (13.–17. června)!

**Zadání úloh 4. série 9. ročníku KSICHTu****Úloha č. 1: Osmisměrka****11 bodů**

Autoři: Petr Distler a Eva Vrzáčková

*Každý z nás alespoň jednou v životě slyšel větu: „To s tebou ty hormony tedy pěkně lomcuje!“ Podle této věty se může zdát, že hormony nejsou k ničemu užitečné a jen přidělávají rodičům holek a kluků v pubertě vrásky na čele. Abychom se utvrdili, že tomu tak není, podíváme se v letošní osmisměrce hormonům blíže na zoubek. A na pomoc si vezmeme mravence. Proč právě mravence? Pokud budete stejně pilní jako oni a pustíte se do luštění, odpověď se brzy dozvíte!*



Učitelka si při chemii všimne špatně vyčíslené rovnice: „Pepíčku, a kam se ti poděly ty dvě molekuly kyseliny mravenčí?“ „....., .....,“ dušuje se žák, „.....!“ (Dokončení naleznete v tajence po vyluštění.)

V	A	Y	N	I	L	E	R	E	B	I	G	S	N	C	J	N
Á	A	L	Y	N	O	M	O	R	E	F	N	O	I	Y	A	O
G	Y	S	D	A	Z	A	T	O	O	I	M	S	T	D	R	
N	L	D	O	O	U	E	M	L	Ů	X	N	A	P	O	R	E
N	N	U	I	P	S	X	I	Ž	U	Y	O	T	E	K	E	T
E	O	I	K	O	R	T	I	K	O	T	R	O	P	I	N	S
G	M	R	N	A	R	E	E	N	I	O	Y	T	N	N	A	E
O	L	Á	A	O	G	E	S	R	Y	C	H	R	E	I	L	G
R	P	A	P	D	T	O	T	I	O	I	T	O	L	N	I	O
T	N	I	Í	U	R	I	N	S	N	N	D	P	Y	Y	N	R
S	N	Č	I	T	E	E	C	L	O	K	O	I	H	N	O	P
E	I	N	Z	U	L	Í	N	L	S	N	J	N	T	I	N	Ě
Á	V	O	S	I	C	S	B	A	A	N	I	L	E	S	Y	K
Y	N	E	G	O	R	D	N	A	L	K	R	S	D	P	L	M
T	Y	R	O	T	R	O	P	I	N	I	T	I	A	Y	J	E
N	O	M	R	O	H	T	A	R	A	P	N	M	R	R	A	V
T	E	S	T	O	S	T	E	R	O	N	E	N	E	T	B	C

## Látky ukryté v osmisměrce

1. látka produkovaná dřením nadledvinek – spojena se stresem, neurotransmitter
2. regulace  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$  v distálním kanálku
3. látky anaboličeské povahy, podílejí se na projevu pohlaví
4. inhibují prodlužování kořenů a stimulují prodlužování prýtu, regulují tropismy
5. stimulují dlouhivý růst, účinkují ve velmi malých množstvích, nezbytné pro vytvoření a růst pylové láčky, látky steroidní povahy
6. stimulují buněčné dělení a oddalují senescenci
7. látka způsobující druhotné ženské znaky
8. plyn, umožňuje dozrávání plodů a opad listů
9. v hmyzí říši se podílejí na komunikaci
10. působí na vaječníky, produkovan adenohypofýzou
11. podporují dlouhivý růst prýtu, stimulují kvetení
12. zvyšuje hladinu glukosy v krvi
13. peptid, který umožňuje propustnost glukosy do buněk
14. podílí se na zabudovávání vápníku do kostí
15. ovlivňuje činnost kůry nadledvinek
16. reguluje transpiraci formou uzavírání průduchů, indukuje dormanci
17. látka odvozená od tyrosinu, patří mezi katecholaminy
18. ovlivňuje stahy děložního svalstva a laktaci
19. dekalifikace – zvyšuje hladinu vápníku v krvi
20. působuje štěpení bílkovin v žaludku
21. látka steroidní povahy, která zabraňuje tvoření dalších vajčků v době těhotenství
22. podílí se na růstu celého organismu
23. působuje druhotné mužské znaky
24. látka produkovaná štítnou žlázou, odpovídá za látkový metabolismus
25. aktivní v zásaditém prostředí, štěpí bílkoviny
26. působí na štítnou žlázu, produkovan adenohypofýzou
27. reguluje výdej vody v ledvinách

1. Popsaným látkám přiřadte názvy a najděte je v osmisměrce.
2. Po vyškrtání všech slov dostanete tajenku. Jak zní?
3. Jistě jste si všimli, že v osmisměrce nebyly uschovány pouze hormony, ale i jeden druh jiných látek? Jak se tyto látky obecně nazývají a kteří zástupci se v osmisměrce nacházeli?



4. Jaký typ žlázy obecně produkuje hormony? Jak jsou následně hormony transportovány po těle?
5. Rozdělte výše uvedené hormony na rostlinné a živočišné.
6. Napište tři strukturní kategorie, do kterých by se daly zařadit hormony z osmisměrky.  
Poznámka: Stačí nám jen 3 strukturní kategorie, vytvořit by se jich dalo více.
7. Nakreslete strukturu látky 1 a látky 24.
8. Stručně vysvětlete, jak se projevují následující nemoci a čím jsou způsobeny:
  - (a) kretenismus
  - (b) diabetes mellitus I. typu
  - (c) Basedowova nemoc
9. Kde se v těle nachází látka 25 a jaká je její funkce?
10. Jak byste dokázali látku 8?
11. V osmisměrce se nachází dva protichůdné (antagonistické) páry. Vytvořte tyto dvojice.

**Úloha č. 2: Chemie napříč stoletími****8 bodů**

Autor: Kateřina Heczková



*Lidé se s chemií setkávají po celou dobu své existence, ať už si to uvědomují, nebo ne. Oheň, kvašení, výroba oceli, plastová vlákna. Za dlouhou dobu existence alchymistů a chemiků byly vysvětleny nejrůznější „záhady“ a vznikaly nejrůznější látky. Na některé se podíváme blíže.*

**Čva 70 000 př. n. l.**

Asi desetileté dítě člověka neandertálského se snaží vyškrábat na příkrý sráz. „Nelez tam, spadneš, zabiješ se,“ bojí se matka. Vtom se pod malým dobrodruhem propadne zem a spadne do podzemní jeskyně. Ještě než naposledy vydechne, uvidí nad sebou obrovské zuby nějaké příšery.

1. Jak vznikají krápníky v jeskyních? Popište i chemickou rovnici.
2. Co jsou tzv. „psí jeskyně“? Byli byste úspěšní, kdybyste si v takové jeskyni chtěli posvítit loučí?

**Cheops 2515 př. n. l.**

Faraón hledí přes Nil směrem k údolí, kde se to jen hemží dělníky. Výborně, ještě posledních pár tahů štětcem a zádušní komora bude hotová. Pohlédne na nebe. Re je dnes nemilosrdný. Sklopí zrak k přicházejícímu poslovi, který mu předává papyrový svitek. V tom ho začnou pálit oči. Automaticky si je promne. Při pohledu na černé šmouhy na ruce tiše zakleje.

3. Jakou sloučeninu těžkého kovu obsahovalo černé barvivo, které používali Egypťané k líčení? Mělo její použití negativní účinky na zdraví?
4. Zjistěte, jestli je možné rozpustit papyrus v octu, a pokud ano, popište děj rovnici. Pokud ne, navrhněte jiné rozpouštědlo.

**Dynastie Tchang 808 n. l.**

Generálové vcházejí do dveří s hlubokou úklonou. Nesou císaři dobré zprávy, povstalci byli opět poraženi. Tentokrát snad již definitivně. Císař, zahalený v hedvábném rouchu, si konečně oddechl. Černý prach, který nedávno objevil jeden alchymista, se bude hodit na oslavné ohňostroje.

5. Máme k dispozici 28,6 g síry. Co dalšího a v jakém množství musíme přidat, abychom vyrobili černý prach (15:3:2)?

6. Jaká je primární a sekundární struktura hlavní složky vláken přírodního hedvábí?

**Alfred Nobel 1888 n. l.**

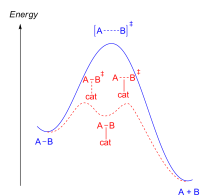
„Obchodník se smrtí je po smrti!“ Přesně tato slova byla nadpisem článku jednoho francouzského deníku, který vyšel dnes ráno. Vědec nevěří svým očím, že někteří lidé mohou mít radost z jeho údajné smrti. „Takhle to nenechám!“ řekne si a začne psát svou závět.

7. Proč se do dynamitu přidává jedlá soda?
8. K čemu se používá glyceroltrinitrát v medicíně?

## Úloha č. 3: Všestranný katalyzátor

14 bodů

Autor: Ondřej Šimůnek



*Řada významných chemických objevů spatřila světlo světa úplnou náhodou. Constantin Fahlberg objevil sladkou chuť sacharinu díky tomu, že si před odchodem z laboratoře na oběd neumyl ruce. Barnett Rosenberg objevil cytostatické účinky cis-platiny při zkoumání vlivu elektrického pole na životní cyklus bakterií. O notoricky známém penicilinu sira Alexandra Fleminga snad ani netřeba psát. A ani naše tajemná látka X na tom se svým objevem není jinak.*

Roku 1978 prováděli I. R. Beattie a P. J. Jones syntézu trimethyldioxorhenia. Poté ale byli líní a ponechali neumyté nádoby ležet v laboratoři. Jaké bylo jejich překvapení, když po několika týdnech zjistili, že na nádobí vyrostly bílé jehlicovité krystalky. Přečistili je tedy sublimací, a zjistili, že tato bílá, lehce namodralá krystalická látka taje mezi 106–112 °C, je stálá na vzduchu a dobře rozpustná ve vodě a organických rozpouštědlech. Pomocí hmotnostní spektroskopie byla zjištěna molekulová hmotnost 249,24 g mol<sup>-1</sup>. Látka **X** byla na světě.

1. Nazvěte látku **X** a nakreslete její strukturní vzorec.
2. Syntetizovat látku **X** z trimethyldioxorhenia působením vzduchu se posléze ukázalo být dosti ekonomicky nevýhodné, a proto byla navržena řada dalších syntetických postupů. Zamyslete se, jaké činidlo by se dalo použít pro syntézu látky **X** z oxidu rhenistého a poukažte na hlavní nevýhodu tohoto syntetického postupu.

Postupem času byly objevovány všestranné katalytické schopnosti látky **X**. Na tomto poli nejvíce zazářil W. A. Herrmann se svou výzkumnou skupinou. Podívejme se nyní na dva nejvýznamnější typy reakcí, jež dokáže látka **X** katalyzovat.

První z nich jsou reakce oxidativní, mezi nimiž vynikají epoxidace alkenů. Reaktanty jsou zde alken, který chceme oxidovat, a vodný roztok peroxidu vodíku. Látka **X** zde figuruje jako přenašeč peroxoskupiny.

3. Nakreslete strukturní vzorec alespoň jednoho z aduktů vznikajících reakcí peroxidu vodíku a látky **X**.
4. Navrhněte, v jakém obecném typu rozpouštědel by se tyto reakce daly provádět, a svůj návrh zdůvodněte.

5. Poukažte na nejvýznamnější problém této reakce, související s reaktivitou vznikajících epoxidů a vedoucí ke vzniku vedlejších produktů, a demonstруйте ho na příkladu epoxidace isoprenu.
6. Navrhněte a odůvodněte způsob, jak tomuto negativnímu jevu zamezit. (Teoreticky možných způsobů je nesčetně, zaměřte se proto na takové z nich, které jsou snadno aplikovatelné v praxi.)

Druhým nejvýznamnějším typem reakcí, které látka **X** katalyzuje, je reakce **R**, za jejíž objasnění a vývoj katalyzátorů byla roku 2005 udělena Nobelova cena za chemii. Narozdíl od běžně používaných katalyzátorů reakce **R**, které mají vyšší pracovní teploty, katalyzuje látka **X** reakci **R** již při laboratorní teplotě.

7. Uveďte, jak se reakce **R** nazývá, jaký strukturní element musí obsahovat její katalyzátor (stačí popsat slovy, ale přesně) a uveďte jméno nositele výše uvedené Nobelovy ceny (případně jména, pokud nositelů bylo více).

Strukturní element katalyzátoru pro reakci **R** ovšem v molekule látky **X** obsažen není. Pokud bychom tedy látku **X** použili jako homogenní katalyzátor (tzn. pouze bychom ji rozpustili v reakčním roztoku), reakci **R** by nekatalyzovala. Pro tyto účely se látka **X** heterogenizuje vazbou na oxidické nosiče, vyznačující se vyšší Lewisovou i Brønstedovou kyselostí svého povrchu.

8. Na základě uvedených informací seřadte tyto oxidy z hlediska vhodnosti použití jako nosič látky **X** pro katalýzu reakce **R** a svou volbu zdůvodněte: oxid titaničitý, oxid niobičitý, oxid hořečnatý, oxid křemičitý.

V dalších bodech této úlohy použijeme jako modelový nosič látky **X** aluminu, tedy oxid hlinitý.

9. Pokud bychom chtěli provést heterogenizaci látky **X** na aluminu, která nám již delší čas leží v laboratoři v běžné, uzavřené nádobě (tj. plastová nebo skleněná prachovnice s plastovým víčkem), co by bylo nejprve nutné s aluminou provést, aby byla heterogenizace úspěšná a proč? (Obecná odpověď na tuto otázku nestačí, je nutné alespoň trochu specifikovat, jak konkrétně byste v tomto případě postupovali.)

Vazba látky **X** na aluminu probíhá dvěma různými způsoby. Obou z nich se na straně nosiče účastní atom hliníku. Majoritně vzniká katalyticky neaktivní uspořádání, minoritně pak takové uspořádání, jehož „tautomerním přesmykem“ vzniká katalyticky aktivní uskupení, obsahující požadovaný strukturní element (viz otázka 7). (Ke skutečnému tautomernímu přesmyku, jak ho znáte, zde nedochází, ovšem produkt přesmyku se na první pohled může jevit

být tautomerem původního uspořádání. Navíc oproti tautomernímu přesmyku, který je většinou rovnovážný, je zde rovnováha posunuta výrazně ve prospěch produktu, neboť tímto přesmykem dochází ke vzniku značně stabilní vazby Al–O.)

10. Nakreslete látku **X** vázanou na aluminu jak prvním, tak druhým způsobem. Při vazbě druhým způsobem pak nakreslete katalyticky aktivní produkt „tautomerního přesmyku“.
11. Napište reakční schéma prvních dvou kroků reakce **R**, do níž vstupuje propen jako reaktant a látka **X**, vázaná na aluminu, jako katalyzátor. (Malá nápověda: V prvním kroku vzniká reakční intermediát, ve druhém pak první produkt a „pozměněný“ katalyzátor.) Pouze slovy dále napište, jaké produkty můžeme očekávat v dalších reakčních krocích.

**Úloha č. 4: Po stopách arsenu I****9 bodů**

Autoři: Alan Liška a Alice Jarošíková

*Arsen je prvek, který se v přírodě běžně vyskytuje ve velmi malém množství, ale i v nízkých koncentracích mohou být některé jeho sloučeniny velice toxické. Nejznámější a také asi nejjedovatější sloučeninou arsenu je oxid arsenitý  $As_2O_3$ , známý též pod názvy jako arsenik, otrušík či utrech. Jedná se o látku bez chuti či zápachu, která byla využívána jako jed pro hubení škůdců (např. hlodavců), ale nezdá se, že se stala také příhodným nástrojem sloužícím travičům k usmrcení člověka. Z literatury je všem jistě velmi dobře známý příběh Maryšy, která ve stejnojmenné divadelní hře bratří Mrštíků přimíchala svému muži do kávy právě arsenik. Nicméně této látce se budeme více věnovat až v příštím dílu úlohy. Arsen se však vyskytuje i v mnoha jiných zajímavých sloučeninách než zmíněný jed.*



1. Co se rozumí termínem myšák v kontextu sloučenin arsenu? A víte, kdo byli arsenofágové?

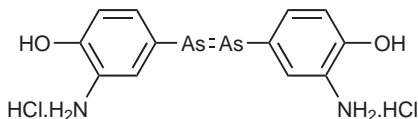
Minerálů obsahujících arsen je celá řada. Zde je několik z nich.

2. (a) Přiřadte následující vzorce k názvům minerálů a uveďte jejich barvu:

annabergit	$FeAsO_4 \cdot 2 H_2O$	šedozelená
arsenolamprit	$As_4S_4$	bezbarvá, bílá
arsenopyrit	$CaHAsO_4 \cdot 2 H_2O$	červenofialová
claudetit	$As_2O_3$	ocelově šedá, nažloutlá
erytrin	As	šedobílá
farmakolit	FeAsS	červená
realgar	$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8 H_2O$	bílá
skorodit	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8 H_2O$	zelená

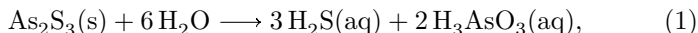
- (b) Jaký je rozdíl mezi claudetitem a arsenolitem?
- (c) Arsen bývá řazen mezi takzvané metaloidy. Co to znamená?
- (d) Arsen se nejčastěji vyskytuje v pětimocné a trojmocné formě. Které z těchto mocností je více toxické,  $As^V$ , nebo  $As^{III}$ ? Vysvětlete, co znamená, je-li látka mutagenní, karcinogenní a teratogenní.
- (e) Auripigment je minerál ze skupiny sulfidů a ve starověku byl využíván malíři jako pigment. Jaký byl název tohoto pigmentu a jakou měl barvu? Čím se liší pigment od barviva?

- (f) Poněvadž se na první pohled může zdát, že sloučeniny arsenu nejsou pro lidské zdraví nikterak prospěšné, je zajímavé zmínit sloučeninu **X**, která v minulosti hrála určitou roli v humánní medicíně. Víte, k čemu byla ve své době užitečná, kdo ji zavedl do praxe a jaký triviální název se pro látku **X** vžil?

Obrázek 1: Látka **X**

3. Auripigment se ve vodě téměř nerozpouští. Nicméně na základě znalostí speciace systému a termodynamických veličin charakterizujících příslušnou rovnováhu lze vypočítat složení vzniklé heterogenní soustavy v rovnováze.

- (a) Jaká je rozpustnost auripigmentu v čisté vodě? Uvažujte rozpouštěcí rovnováhu



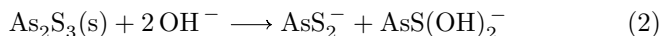
kteřá je charakterizována součinem rozpustnosti  $K_s$  ( $\log K_s = -21,68$  při  $25^\circ\text{C}$ ). Výsledek vyjádřete v mg/l vody.

- (b) Představte si situaci, že by roztok obsahující množství  $\text{As}^{\text{III}}$ , které jste vypočítali v předchozí otázce, byl použit jako pitná voda (tj. také k vaření nebo přímé konzumaci). Byla by voda s takovým obsahem sloučenin As zdraví škodlivá? Zamyslete se jak nad akutní, tak nad chronickou expozicí (pokud možno, zdůvodněte svá tvrzení příklady symptomů, které by se mohly vyskytnout).
4. Vzorek auripigmentu odebraný v přírodě byl podroben kvantitativní analýze. Navážka o hmotnosti 0,1148 g byla částečně rozpuštěna ve 150 ml 3% roztoku hydroxidu draselného. Poté byl roztok obsahující ještě malé množství pevných nečistot zfiltrován a k filtrátu bylo přidáno 15 ml 65% kyseliny dusičné. Dále byla směs povařena po dobu 30 min a po vychladnutí byly odfiltrovány další pevné zbytky. K filtrátu bylo přilito tolik 25% roztoku amoniaku, dokud se pH (sledované pomocí pH metru) neustálilo okolo hodnoty 8,5, a dále také 5 ml roztoku hořké soli o koncentraci  $3 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vzniklá bezbarvá krystalická sraženina **A** byla po krátkém



stání zfiltrována, promyta ještě malým množstvím vody a považena v kádince s 10 ml roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , čímž byla převedena v jinou nerozpustnou sloučeninu **B**. Po zfiltrování a předsušení byla vyžihána v kelímku do konstantní hmotnosti látky **C** 0,0926 g.

- (a) Na základě znalosti rovnováhy (2), která popisuje rozpouštění  $\text{As}_2\text{S}_3$  v bazických roztocích, ověřte, že se za podmínek popsanych v zadání rozpustil veškerý  $\text{As}_2\text{S}_3$  obsažený ve vzorku auripigmentu. Tabelovaná hodnota rovnovážné konstanty je  $\log K = 2,15$ , hustota 3% KOH je  $\rho = 1,0242 \text{ g cm}^{-3}$ . Zanedbejte pro zjednodušení vliv iontové síly na odchylku aktivit od rovnovážných koncentrací.



Objasněte popsany čtyřkrokový postup vyčíslenými chemickými rovnicemi a napište vzorce látek **A**, **B** a **C**. Proč bylo při srážení látky **A** podstatné zvýšit pH? Bylo by možné hodnotu pH zvýšit ještě více (např. na hodnotu 11)? Vysvětlete proč (ne).

- (b) Ze znalosti výsledku provedeného gravimetrického stanovení vypočtete obsah  $\text{As}_2\text{S}_3$  ve zkoumaném vzorku v hmotnostních procentech.

## Úloha č. 5: Plynový sbor Tomáše Garrigua Masaryka 11 bodů

Autoři: Tomáš Fiala a Lukáš Mikulů



*„Dámy a pánové, já vás vítám na prvním představení Plynového orchestru Tomáše Garrigua Masaryka. Odehrajeme vám dnešní den celý náš repertoár, konkrétně půjde o jednu píseň a to Masarykovu oblíbenou píseň Ach synku, synku. Tomáš Garrigue Masaryk tuto píseň miloval, neboť jako jedna z mála lidových písní má podtext ekonomicko-hospodářský a nikoliv milostně-sexuální.*

*Další důvod, proč jsme si zvolili tuto písničku, je, že píseň bude doprovázena mou hrou na heligonku. Píseň Ach synku, synku, Masarykova oblíbená, je shodou okolností také jediná, kterou jsem schopen zahrát. Toto představení má určitou zvláštnost, která je vyjádřena už názvem našeho orchestru. Naše hlasy budou modulovány dvěma plyny, které jsou dosti odlišné...“*

To byla úvodní slova frontmana a heligonkáře populární gasmetalové skupiny.

1. Jak se jmenuje tento chemik, hudebník a budoucí teolog? Napovíme vám, že nedávno přispěl k rozšíření českého chemického názvosloví o koncovku oxidačního stavu +IX. O jakou koncovku se jedná? Příslušné informace lze zjistit z následujícího článku: Chemické listy; ročník 104 (4); rok 2010; str. 286–288. Když už vše zjistíte, pojmenujte následující sloučeninu:  $[\text{IrO}_4][\text{SbF}_6]$ .

Celé hlediště tušilo, že následující vystoupení bude opravdu bomba. A skutečně po úvodní sloce na bomby došlo. Přesněji na tlakové plynové bomby. Zpěváci začali postupně šlukovat plyny **X** a **Y** z nafouknutých prezervativů značky Primeros (tímto děkujeme generálnímu sponzorovi celého koncertu) a jejich zpěv doznal radikální (nikoliv radikálové) změny.

Mnozí z vás jistě tuší, o jaké plyny se jedná, ale přesto zde umístíme několik indicií:

- plyn **X**: skleníkový plyn; použitý pro simulaci plynového útoku v londýnském metru; inertní atmosféra při výrobě hořčičku;
  - plyn **Y**: náplň dýchacích přístrojů pro extrémní hloubky; jeden z jeho izotopů vykazuje pod 2,18 K supratekutost; na Zemi poprvé objeven ve vulkanických plynech Vesuvu.
2. Určete plyny **X** a **Y** a napište, kterým směrem modulují hlas.
  3. Jakým způsobem se průmyslově získává plyn **Y**?

4. Existují nějaké sloučeniny prvku **Y**? Pokud ano, o jaký typ sloučenin jde a jak vznikají?

Plyn **X** se vyrábí syntézou dvou velmi reaktivních prvků **A(s)** a **B<sub>2</sub>(g)**, kde vzniká spolu s vedlejšími produkty.

5. Vysvětlete, proč sám plyn **X** je nereaktivní, na rozdíl od jednoho vysoce toxického (**C**) a druhého lehčího a žíravého (**D**) vedlejšího produktu. Nakreslete strukturní elektronové vzorce všech produktů a pojmenujte tvary molekul.

Plyn **B<sub>2</sub>** by se dal regenerovat ze zmíněného žíravého vedlejšího produktu **D**. První krok by bylo roztučení plynu **D** roztokem NaOH. Následně bychom odpařili veškerou vodu, zbylou pevnou látku převedli na taveninu a elektrolyzovali.

6. Napište rovnici reakce **D** s NaOH. Z jakého materiálu musí být vyroben elektrolyzátor, aby se vůbec dožil konce elektrolyzy? Proč pro náš případ není vhodné elektrolyzovat přímo vzniklý roztok? Toxické vedlejší produkty sice vznikají jen v nepatrném množství, ale předpokládejme, že vznikne až 1,00 % produktu **D**. Kolik litrů **B<sub>2</sub>** regenerujeme (při teplotě 18,0 °C a tlaku 0,980 bar), pokud jsme při výchozí syntéze plynu **X** použili 1,00 kg látky **X** a příslušné množství plynu **B<sub>2</sub>**? Jak dlouho musíme nechat elektrolyzu probíhat, pokud elektrolyzátelem teče proud 6,00 A a proudový výtěžek je 95,0 %?

7. Jaké chemické přesvědčovací metody byste použili, abyste plyn **X** donutili chemicky reagovat? Vyhlašujeme soutěž o neoriginálnější řešení této podotázky. Vítězi pošleme spolu s řešením blíže nedefinovanou čokoládovou tyčinku. Už teď ji máme připravenou. Zbyla nám od Mikuláše a nechutnala nám.

Ale nyní zpět k hudební stránce úlohy.

8. Proč po vdechnutí těchto plynů dochází ke změně výšky hlasu?

Velmi podobný modulační účinek jako plyny **X** a **Y** by měly páry Br<sub>2</sub> a plný H<sub>2</sub>.

9. V čem by byl účinek stejný a v čem odlišný? Vysvětlete.

Mezi další hudební projevy lidského organismu zprostředkované plyny patří eruktace a flatulence.

10. Uveďte běžněji používaná synonyma těchto zvukomalebných projevů. Napište, kterými plyny jsou způsobeny a odkud plyny pocházejí.

Spousta pokusů s plyny **X** a **Y** je k nalezení na <http://youtube.com>, doporučujeme zhlédnout a přidáváme poslední otázku:

11. Hlas jakého zvířete, člověka nebo fiktivní postavy vám připomíná zvuk linoucí se z člověka po vdechnutí plynů **X** a **Y**?

## Řešení úloh 3. série 9. ročníku KSICHTu

### Úloha č. 1: Kdo to řekl?

**6 bodů**

Autor: Kateřina Heczková

1–9. Ne, I, D, U, D, O, P, Ra, Ce

10. Podle historiky větu „Nejdu do práce“ pronesl Dmitrij Ivanovič Mendělejev.

Mendělejev se jednoho dne ráno rozhodl neodejít na univerzitu a čas věnovat na sestavení prvního náčrtu své periodické tabulky. Výsledkem práce, která započala někdy během roku 1860, byla formulace periodického zákona v roce 1869. Do jaké míry je tato historika pravdivá, se dnes už těžko dovíme, nicméně se díky některým učitelům vryla do povědomí studentů chemie. Není potřeba zdůrazňovat, jaký přínos měla formulace periodického zákona pro chemii a tudíž, jak bylo důležité, že se Mendělejev tehdy rozhodl zůstat doma.

### Vysvětlení k nápovědě

- 1855 – promoce
- 1860 – zavedení pojmu „kritická teplota“, vznik základní myšlenky periodické tabulky
- 1867–1890 – profesor na Petrohradské univerzitě
- 1869 – formulace periodického zákona
- 1870 – úprava periodického zákona
- 1871 – zveřejnění publikace, kde předpověděl objev eka-hlíku, eka-boru, atd.
- 1955 – připraveno mendelevium
- „dva ku třem“ – při psaní své doktorské disertace Mendělejev studoval, jak se chová líh smíšený s vodou, a údajně hrdě prohlásil „dva ku třem“ a vynalezl tak ideální 40% vodku (některé zdroje ovšem uvádějí, že jsou mu zásluhy přičítány neprávem, pověst vzešla ze staré viněty vodky „Ruský standard“, kde byl Mendělejev podepsán jako předseda standardizační komise z r. 1894)

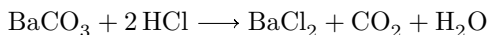
*Otázka 1–9 po 0,5 bodu a otázka 10 – 1,5 bodu. Celkem 6 bodů.*

**Úloha č. 2: Chemie v literatuře****6 bodů**

Autoři: Eva Vrzáčková a Petr Distler

**Část 1**

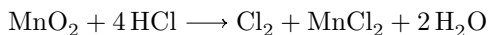
1. Jedná se o  $\text{BaCO}_3$ , uhličitán barnatý, přípravek se jmenoval Morol.
2. Přípravek se používal k trávení krys – krysy snědly uhličitán barnatý, který se v žaludku rozložil na „smrtící“ chlorid barnatý.



3. Chyby se pan Drogista dopustil, když mluvil o chloridu barnatém ve významu uhličitánu barnatého – který srovnává s utrejchem.
4. Utrejch neboli arzenik (oxid arsenitý) se používal jako jed na krysy – podobně jako Morol.
5. V knize se uvádí: červený plamen – stroncium, zelený plamen – baryum, růžový plamen – kalcium, modrý plamen – měď, žlutý plamen – natrium. Správně vápník barví plamen cihlově červeně a měď (ve sloučeninách  $\text{CuX}_2$ ) zeleně.

**Část 2**

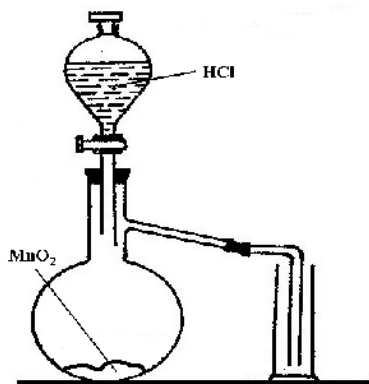
6. Václav; Jarmila, hlavní hrdinka, je jeho sestra.
7. Smíchali burel a kyselinu solnou (chlorovodíkovou).



8. Unikající chlór nejmali do baňky – unikal do místnosti.
9. Aparatura pro vývoj chlóru je načrtnuta na obrázku 1.
10. Křivule, kterou koupil v Praze.

**Část 3**

11. Vladimír Páral.
12. Děj se odehrává v Ústí nad Labem, ve fiktivní chemičce Kotex.
13. Milenci a vrazi, režisér Viktor Polesný.



Obrázek 1: Aparatura pro vývoj chlóru

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

**Úloha č. 3: DNA z banánů****9 bodů**

Autoři: Luděk Míka a Jana Filipová

1. Poslané vzorky byly okometricky zanalyzovány a podle kvality byly přiděleny body.
2. Komentáře k protokolům viz opravené řešení. Bodovány byly následující položky: název a téma úlohy 0,25 bodu, pomůcky a chemikálie 0,5 bodu a postup 1,25 bodu (pokud nebyl použit správný slovesný tvar, byl odečten 1 bod). Teoretický úvod nebo princip úlohy se v protokolech někdy píše, někdy ne, nebyl tedy hodnocen, ti co ho napsali, mají pochvalu. Pokud se v protokolu vyskytly nadbytečné, s pokusem nesouvisející informace (např. pokusy o vtipy), bylo odečítáno 0,25 bodu.
3. K izolaci DNA se dá použít jakýkoli materiál, který DNA obsahuje. Veškeré ovoce DNA obsahuje, a proto by se dalo použít (dal by se použít téměř jakýkoli biologický materiál). Hlavní výhodou banánů je, že jsou měkké a dají se jednoduše převést do roztoku, přece jen mixovat kokosové ořechy by bylo složitější.
4. Zatímco cukerné a fosfátové části slouží jako opora, kostra molekuly, báze přechovávají informaci, v jejich pořadí je zakódovaná celá genetická informace.
5. DNA je zkratka z angličtiny, znamená DeoxyriboNucleic Acid, tedy deoxyribonukleová kyselina (tomuto odpovídá dříve používané české označení DNK). Název značí to, že ve struktuře má deoxyribózu, na rozdíl od RNA, která má ve struktuře ribózu. Molekula sice je složená z bazí, ale ve struktuře má také zbytky kyseliny fosforečné, které „trčí“ z molekuly ven, zatímco báze jsou spárovány mezi sebou uvnitř molekuly a s okolní vodou neinteragují. Na fosfátu je jedna volná OH skupina, která nese snadno odštěpitelný vodík odpovědný za její kyselost.
6. Báze jsou podle své struktury dvojího druhu, purinové – odvozené od purinu (adenosin a guanin) a pyrimidinové – odvozené od pyrimidinu (thymin a cytosin).
7. Chargaffovo pravidlo říká, že počet purinových bazí v molekule DNA je roven počtu bazí pyrimidinových, tedy počet adeninů a guaninů dohromady je stejný jako počet thyminů a cytosinů.
8. Pokud je thyminů 20 %, musí být stejné množství adenosinů, tedy také 20 %. Na guaniny a cytosiny dohromady zůstává 60 %, musí jich být stejně, takže 30 % bazí jsou guaniny a 30 % cytosiny.



9. Kupodivu se ukázalo, že mezi řešiteli je daleko více těch, kteří loupou banán od stopky. Po sečtení všech odpovědí jsme dospěli k poměru 35 : 13, tedy mezi řešiteli je více než dvojnásobný nadbytek „stopkařů“ než „špičkářů“.

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

**Úloha č. 4: Hoemoglobin****8 bodů**

Autor: Pavel Řezanka

1. Autorem textu v úvodu je Sir Arthur Conan Doyle, příběh vyšel poprvé roku 1887 pod názvem A Study in Scarlet.
2. Sonnenschein v roce 1872 zjistil, že po namočení předmětu se zaschlou krví do nasyceného roztoku wolframanu sodného (okyseleného přidávkem octové kyseliny) se v roztoku objeví zahnědlá sraženina, pokud je ve skvrně přítomná krev, což je důsledek přítomnosti jak železa, tak bílkovinných složek v krvi.
3.  $\rho(\text{nasycený Na}_2\text{WO}_4) = 1,45 \text{ g/ml}$ ;  
 $\rho(\text{voda}) = 0,998 \text{ g/ml}$ ;  
 $V(\text{roztok}) = 10 \text{ ml}$ ;  
rozpuštěnost  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  je  $72,4 \text{ g/100 ml}$  vody;  
 $M(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 293,82 \text{ g/mol}$ ;  
 $M(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 329,83 \text{ g/mol}$

Celková hmotnost roztoku je

$$m(\text{roztok}) = \rho(\text{nasycený Na}_2\text{WO}_4) \cdot V(\text{roztok}) = 14,5 \text{ g.}$$

Rozpuštěnost přepočítaná na hmotnosti je  $72,4 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 / 99,8 \text{ g H}_2\text{O}$ .V tomto poměru jsou tedy látky zastoupeny i v našem roztoku  $14,5 \text{ g}$ , tj. roztok se skládá z

$$\begin{aligned} 72,4 / (72,4 + 99,8) \cdot 14,5 \text{ g} &= 6,096 \text{ g Na}_2\text{WO}_4 \text{ a} \\ 99,8 / (99,8 + 72,4) \cdot 14,5 \text{ g} &= 8,404 \text{ g H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Protože však máme výsledek přepočítat na dihydrát, je třeba množství wolframanu přepočítat na dihydrát

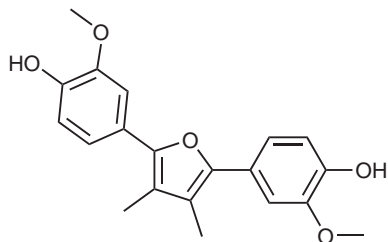
$$m(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{WO}_4) \frac{M(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{WO}_4)} = 6843 \text{ mg,}$$

a tedy

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= m(\text{roztok}) - m(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 14,5 - 6,843 = 7,657 \text{ g} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{voda}) = 7,657 / 0,998 = 7672 \text{ } \mu\text{l}. \end{aligned}$$

Pro přípravu  $10 \text{ ml}$  nasyceného roztoku je třeba navážku  $6843 \text{ mg}$  dihydrátu wolframanu sodného rozpustit v  $7672 \text{ } \mu\text{l}$  vody.

4. „Guaiacum test“ je test na přítomnost hemu v krvi, který je založen na reakci pryskyřice z guajaku léčivého (*Guaiacum officinale*) za přítomnosti peroxidu vodíku s hemem, během kterého se pryskyřice zabarví. Tento test poprvé popsal Planche roku 1810.
5. Látka zodpovědná za reakci je  $\alpha$ -guaiaconová kyselina.

Obrázek 1:  $\alpha$ -guaiaconová kyselina

6. Tato sloučenina vykazuje vlastnosti kyseliny kvůli fenolickým OH skupinám, které obsahují snadno odštěpitelný atom vodíku.

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

**Úloha č. 5: Světelná****15 bodů**

Autor: Ondřej Demel

1. Nejprve určíme energie zadaných hladin, a z jejich rozdílu pak energii pohlceného či vyzářeného fotonu. Pozor, výsledek musíme převést do základních jednotek SI (v nich máme zadanou Planckovu konstantu a rychlost světla).

$$E(2) = -\frac{13,6 \text{ eV}}{2^2} = -3,4 \text{ eV} =$$

$$= -3,4 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -5,47 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1)$$

$$E(4) = -\frac{13,6 \text{ eV}}{4^2} = -0,85 \text{ eV} =$$

$$= -0,85 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -1,36 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (2)$$

$$E_{\text{foton}} = \Delta E = E(4) - E(2) = 4,01 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (3)$$

$$f = \frac{E_{\text{foton}}}{h} = \frac{4,01 \cdot 10^{-19}}{6,626 \cdot 10^{-34}} = 6,17 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{f}{c} = 2,06 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} = 2,06 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = 486 \text{ nm} \quad (6)$$

2. • CO<sub>2</sub> – 3 translace, 2 rotace, 4 vibrace  
 • H<sub>2</sub>O – 3 translace, 3 rotace, 3 vibrace  
 • HF – 3 translace, 2 rotace, 1 vibrace
3. Rotační a vibrační energii získáme dosazením do zadaných vztahů. Pozor opět na převody, a to tentokrát u vlnočtu. Platí 1 m = 100 cm, z čehož převrácením získáme 1 cm<sup>-1</sup> = 100 m<sup>-1</sup>.

$$B = 20,9557 \text{ cm}^{-1} = 2095,57 \text{ m}^{-1} \quad (7)$$

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J+1) \quad (8)$$

$$E_{\text{rot}}(J=4) = hcB4(4+1) = 20hcB =$$

$$= 20 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 2095,57 = 8,33 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad (9)$$

$$\omega_e = 4138,32 \text{ cm}^{-1} = 413832 \text{ m}^{-1} \quad (10)$$

$$E_{\text{vib}} = hc(v + 1/2) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}}(v = 0) &= hc\omega_e(0 + 1/2) = \frac{hc\omega_e}{2} \\ &= \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 413832}{2} \text{ J} = 4,11 \cdot 10^{-20} \text{ J} \end{aligned} \quad (12)$$

$$D_0 = 6,127 \text{ eV} = 6,127 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 9,82 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (13)$$

4. Nejprve určíme redukovanou hmotnost, silovou konstantu a konstantu  $\alpha$ . Při tom nesmíme zapomenout na hmotnostní jednotku (malé molekuly neváží několik gramů či kilogramů) a na převod vlnočtu na reciproké metry.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_Y m_Z}{m_Y + m_Z} = \frac{15 \cdot 24 \cdot \text{m}_u^2}{(15 + 24) \cdot \text{m}_u} = 9,231 \text{ m}_u = \\ &= 9,231 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,532 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \omega_e^2 = \frac{k}{4\pi^2 c^2 \mu} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2 = \\ &= 4\pi^2 (3 \cdot 10^8)^2 \cdot 1,532 \cdot 10^{-26} \cdot (150000)^2 = 1224 \text{ N m}^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\alpha = \left( \frac{\hbar^2}{k \mu} \right)^{\frac{1}{4}} = \frac{1,055 \cdot 10^{-34}}{1224 \cdot 1,532 \cdot 10^{-26}} = 4,93 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad (17)$$

Známe-li konstantu  $\alpha$ , můžeme snadno spočítat překryv  $S(0,0)$ . Zadané délky vazeb jsou uvedeny v ángströmech ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Hledané pravděpodobnosti pak získáme jako druhou mocninu překryvu.

$$S(v = 0, v = 0) = e^{(R_e^0 - R_e^1)^2 / 4\alpha^2} \quad (18)$$

$$P(0 \rightarrow 0) = S(v = 0, v = 0)^2 = e^{(R_e^0 - R_e^1)^2 / 2\alpha^2} \quad (19)$$

(a)  $R_e^0 = R_e^1 = 1,1 \text{ \AA}$

$$R_e^0 - R_e^1 = 0 \quad (20)$$

$$P(0 \rightarrow 0) = e^0 = 1 \quad (21)$$

(b)  $R_e^0 = 1,1 \text{ \AA}$ ,  $R_e^1 = 1,102 \text{ \AA}$

$$R_e^0 - R_e^1 = 5 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad (22)$$

$$P(0 \rightarrow 0) = e^{-\frac{(5 \cdot 10^{-12})^2}{2 \cdot (4,93 \cdot 10^{-12})^2}} = 0,60 \quad (23)$$

$$(c) R_e^0 = 1,1 \text{ \AA}, R_e^1 = 1,13 \text{ \AA}$$

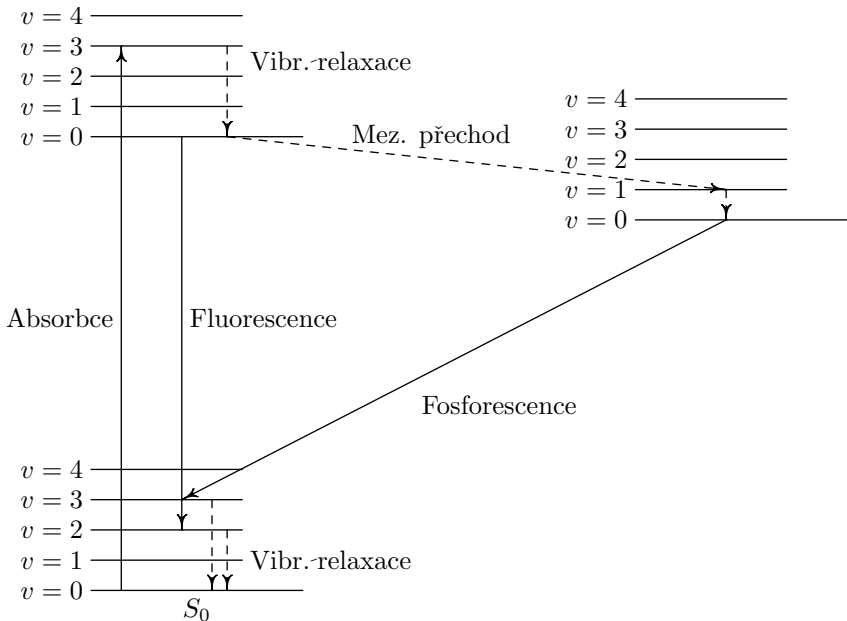
$$R_e^0 - R_e^1 = 1 \cdot 10^{-11} m \quad (24)$$

$$P(0 \rightarrow 0) = e^{-\frac{(1 \cdot 10^{-11})^2}{2 \cdot (4,93 \cdot 10^{-12})^2}} = 0,13 \quad (25)$$

5. Zadané vlnočty odpovídají přechodům  $S_0(v' = 0) \rightarrow S_1(v'' = k)$ ,  $S_1(v'' = k + 1)$ .

Počáteční stav je ve všech případech stejný, odlišný je pouze koncový vibrační stav. Rozdíly mezi vlnočty čar tedy odpovídají vzdálenosti mezi vibračními stavy excitovaného stavu. Tedy excitovaný stav má  $\omega_1 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ . O vibrační frekvenci základního stavu nemůžeme říci nic.

6. Schema je uvedeno v obrázku 1.



Obrázek 1: Jablonskiho diagram

7.

$$E(S_1(v = 3)) - E(S_0(v = 0)) = \frac{hc}{\lambda_{\text{absorbce}}} = 4,23 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (26)$$

pro vibrační hladiny platí

$$E(S_1(v=3)) - E(S_1(v=0)) = 3hc\omega_1 \quad (27)$$

$$E(S_0(v=2)) - E(S_0(v=0)) = 2hc\omega_0 \quad (28)$$

Tedy

$$\begin{aligned} E(S_1(v=0)) - E(S_0(v=2)) &= \frac{hc}{\lambda_{\text{absorpce}}} - 3hc\omega_1 - 2hc\omega_0 = \\ &= 3,105 \cdot 10^{-21} \text{ J} \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{fluorescence}} &= \frac{hc}{E(S_1(v=0)) - E(S_0(v=2))} = \\ &= 640 \text{ nm} \end{aligned} \quad (30)$$

8. K červenému posunu došlo vlivem ztrát energie způsobených vibrační relaxací. Takže se s červeným posunem potkáme tehdy, kdy buď absorpce nebo fluorescence vede do vyššího než základního vibračního stavu.
9. Z toho lze usoudit, že vibrační relaxace je proces řádově rychlejší než fluorescence.
10. Fosforescence je na rozdíl od fluorescence zakázaný proces, neboť porušuje výběrové pravidlo  $\Delta S = 0$ , tj. požadavek stejné spinové multiplicity koncového a počátečního stavu. K fosforescenci přesto dochází, zejména díky spinorbitální interakci, je ale mnohem pomalejší.
11. (a) Vzorek obsahuje 1 mol, tj.  $6,023 \cdot 10^{23}$  excitovaných molekul. Protože je doba života excitovaného stavu o 9 řádů kratší než 1 s, dojde k deexcitaci prakticky všech molekul a vyzáří se při tom jeden mol fotonů. Energie jednoho fotonu je

$$E_{\text{foton}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9}} = 4,97 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (31)$$

1 mol fotonů má pak energii 299 000 J.

- (b) Energie jednoho vyzářeného fotonu je stejná, ale proces je pomalejší. Za čas  $t$  se vyzáří  $n_v = n(t=0)(1 - e^{-t/\tau})$  fotonů, tj.  $6,626 \cdot 10^{23} \cdot (1 - e^{0,01}) = 5,97 \cdot 10^{21}$  fotonů. Tomu odpovídá vyzáření energie 2970 J.
12. (a) Jedná se o bioluminiscenční záření, kterým chobotnice maskuje svůj ústup. Energie se uvolňuje při biochemické reakci luciferinu.

- (b) Jedná se o chemiluminiscenci. Reakcí luminolu s peroxidem vodíku je vzniklý produkt v excitovaném stavu a vyzařuje světlo. Energie se uvolňuje chemickou reakcí.
- (c) Jedná se o fluorescenci. Výbojka vyzařuje ultrafialové záření. To je zachycováno fluorescenčními značkami v biologickém vzorku. Fluorescenční značky následně energii vyzáří zpět. Vlivem červeného posunu je fluorescenční záření již ve viditelné oblasti. Barva závisí na fluorescenční značce, obvykle je modrá či zelená.
- (d) Jedná se o ukázkou fosforescence. Na ručičky hodinek je nanášena fosforeskující látka. Během dne tato látka pohlcuje světlo, čímž se vytvoří populace tripletního excitovaného stavu. Za tmy je následně viditelné fosforescenční záření. Během noci je absorpce zanedbatelná, a tak fosforescence postupně vyhasíná.

*Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 2 body, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 2 body, otázka 7 – 1,5 bodu, otázka 8 – 1 bod, otázka 9 – 0,5 bodu, otázka 10 – 0,5 bodu, otázka 11 – 1,5 bodu a otázka 12 – 2 body. Celkem 15 bodů.*



## Seriál – Živé organismy pohledem fyzikální chemie

Autoři: Karel Berka a Richard Chudoba

### Modelování života

*„Pro ty, kteří neznají matematiku, je složité dostat se k takovým pocitům jako je krása, nejhlubší krása přírody... Pokud se chcete něco dozvědět o přírodě, oceňovat přírodu, je nutné rozumět jazyku, kterým mluví.“*

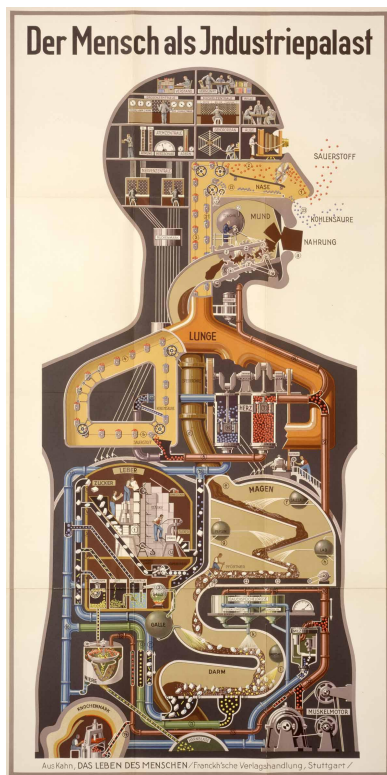
— R. Feynman

V tomto dílu seriálu se podíváme na způsoby, jak život modelovat. Tím trošku omezíme slíbené zkoumání biomolekul pouze na teoretický pohled, ale doufáme, že nám to zatím odpustíte. Možná Vás nicméně zarazí, proč bychom měli chtít modelovat život. K čemu nám to může být? Důvod je ten, že modely nám pomáhají pochopit, jak věci fungují. S modelem v rukou můžeme zkoušet, co se stane když... Ale také platí, že každý model musíme stavět tak, aby odpovídal experimentálním datům, jinak bude sloužit pouze... no jako špatný model. Na druhou stranu, samotný experiment bez modelu je jen černou krabičkou, do které nevidíme, a nevíme, na čem je tedy jeho výsledek založen.

V následujících kapitolách se podíváme, jakým způsobem se modelují různě velké části organismu (viz obrázek vpravo).

### Organismus a jeho části aneb modelování toků látek

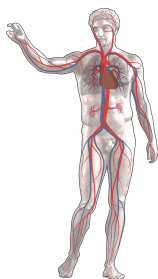
Modely celého organismu, nebo jednotlivých orgánů se běžně používají a nejspíš i vy je znáte z biologie. Medicína by se bez těchto modelů neobešla. Jde například o modely člověka s vyznačením jednotlivých orgánů nebo průřezy těmito orgány.



Představa člověka jako chemické továrny. Fritz Kahn, Der Mensch als Industriepalast Stuttgart, 1926. Chromolithograph. National Library of Medicine.

Na podobných modelech se vyučuje anatomie na medicínách už pěknou řádku let. Tento typ modelů se sestavoval na základě pitevních zkoumání jako byly ty, které v Praze prováděl poprvé veřejně roku 1600 profesor a pozdější rektor Univerzity Karlovy Jan Jesenius. Dnes si model člověka můžete prohlédnout i v klidu z domácího počítače např. v [Google Labs](#)<sup>6</sup>.

Nicméně, ač jsou podobné modely neuvěřitelně užitečné k našemu chápání, jak je tělo postaveno, samy o sobě neodpovídají na otázku, jak tělo funguje. K tomu potřebujeme modely dynamické, které nám ukáží tělo nebo jeho části v pohybu. V takovém případě přichází na řadu matematika a fyzika. Například tok krve lze aproximovat na tok viskózní kapaliny postupně se zužujícími cévami. Tok viskózní kapaliny lze popsat různě složitou soustavou matematických rovnic a my pak můžeme například zjišťovat, jak rychle se dostanou živiny z jater k cílovým buňkám nebo za jak dlouho se dostane léčivo z tablety k místu, kde má léčit (viz obrázek 1).



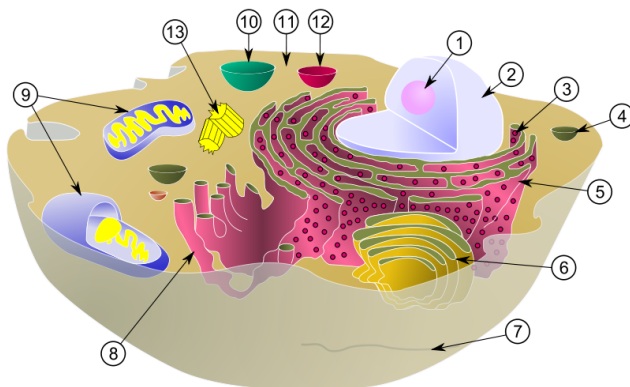
$$\rho \left( \underbrace{\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}}_{\text{Unsteady acceleration}} + \underbrace{\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}}_{\text{Convective acceleration}} \right) = \underbrace{-\nabla p}_{\text{Pressure gradient}} + \underbrace{\mu \nabla^2 \mathbf{v}}_{\text{Viscosity}} + \underbrace{\mathbf{f}}_{\text{Other body forces}}.$$

Obrázek 1: Model krevního oběhu člověka a Navierova-Stokesova rovnice pro tok viskózní kapaliny

## Buňka aneb e-cell

Když je možné popsat strukturu organismu pomocí jeho statického modelu, pak je možné sestavovat i modely buněk a buněčných organel. V případě buněk máme ale jeden zásadní problém s tím, co modelovat. Můžeme modelovat to, co spatříme v mikroskopu, ale pravdou je, že mnoho buněčných struktur nejsme schopni uvidět, dokud si je neobarvíme. Proto ani dnes nevíme, zda už náš model buňky obsahuje opravdu všechny buněčné struktury, nebo zda se ještě nějaké přidají. Struktury v buňce, které známe, jsou znázorněny na obrázku 2.

<sup>6</sup><http://bodybrowser.googlelabs.com/>



Obrázek 2: Model buňky: 1 – jádru, 2 – jádro, 3 – ribozom, 4 – lipidická vezikula, 5 – hrubé endoplasmatické retikulum, 6 – Golgiho aparát, 7 – cytoskeleton, 8 – hladké endoplasmatické retikulum, 9 – mitochondrie, 10 – vakuola, 11 – cytosol, 12 – lysozom, 13 – centriola

Na studium metabolismu buňky se opět používají modely dynamické, kterým se věnuje tzv. biologie systémů („systems biology“), nebo také matematická biologie. Tato věda je poměrně nová a provádí matematické modelování pochodů těla na různých úrovních. V případě buňky se řeší hlavně toky látek buňkou se všemi jeho vstupy a výstupy a model se pak tváří jako virtuální buňka, nebo také *e-buňka*<sup>7</sup>.

Biologie systémů nepopře své kořeny v chemické kinetice a enzymologii, takže většinu toků látek buňkami popisuje diferenciálními rovnicemi složenými z jednotlivých základních zákonů jako například – rovnice pro rychlosti reakcí, Fickovy zákony difuze, rovnice pro lamelární a turbulentní toky, rozdělovací koeficienty, apod. Studovanými jevy pak jsou například rychlost průniku látek přes kůži (viz obrázek 3), signální dráhy v buňce, přenos nervových signálů, studie celkového metabolismu buňky, apod.

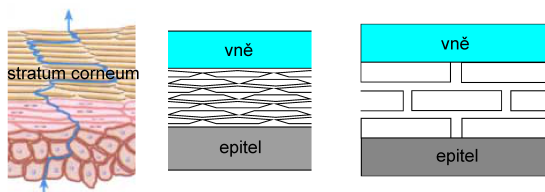
Velmi zjednodušeně si můžete model buňky vyzkoušet sami ve hře *Cellcraft*<sup>8</sup>. Ubráníte své buňky útokům virů?

### Chování látek aneb regrese

Pokud chceme porozumět jedné vlastnosti třídy látek, např. jestli bude nově syntetizovaná látka toxická, jaká bude její biologická aktivita nebo jaké budou

<sup>7</sup><http://www.e-cell.org/>

<sup>8</sup><http://www.kongregate.com/games/CellCraft/cellcraft>



Obrázek 3: Srovnání řezu kůže a různě detailnějšími matematickými modely, které se používají k namodelování prostupu látek přes stratum corneum

její fyzikálně-chemické vlastnosti jako třeba bod tání, rozpustnost nebo optická aktivita, můžeme použít experimentální data získaná na podobných strukturách a pokusit se je vysvětlit statistickými metodami s pomocí tzv. deskriptorů. Takovéto tzv. QSAR metody se snaží popsat vztahy mezi strukturou a látkou a z toho pochází i jejich název, který je zkratkou pro „(quantitative) structure activity relationship“.

Předpokladem QSAR je, že vlastnosti látky korelují s její strukturou a lze je tedy popsat nějakou funkcí založenou na struktuře této látky. Korelace je statistická veličina popisující vztah mezi dvěma proměnnými. Popisuje ji tzv. korelační koeficient ( $r$ ), který může nabývat hodnot od 1 do  $-1$ , přičemž platí, že:

- $r = 1$ , proměnné korelovány. Změna jedné proměnné pravděpodobně povede ke změně druhé proměnné ve stejném směru nezávisle na tom, kterou z proměnných zvolíme jako první (pokud  $x$  roste, tak poroste i  $y$ , ale pokud poroste  $y$ , tak poroste i  $x$ ).
- $r = 0$ , proměnné nekorelovány. Změna jedné proměnné pravděpodobně nesouvisí se změnou druhé proměnné.
- $r = -1$ , proměnné antikorelovány. Změna jedné proměnné pravděpodobně povede ke změně druhé proměnné v opačném směru.

Korelace nám nic neřekne o kauzalitě vztahu, tedy zda  $x$  způsobuje  $y$ , nebo naopak, případně, že  $x$  a  $y$  jsou způsobeny něčím dalším. Ale umožňuje nám tvořit předpovědi, jak se budou proměnné vzájemně chovat. Také platí, že korelační koeficient v reálných podmínkách takřka nikdy není roven 1, nebo  $-1$ , ale je někde v rozmezí.

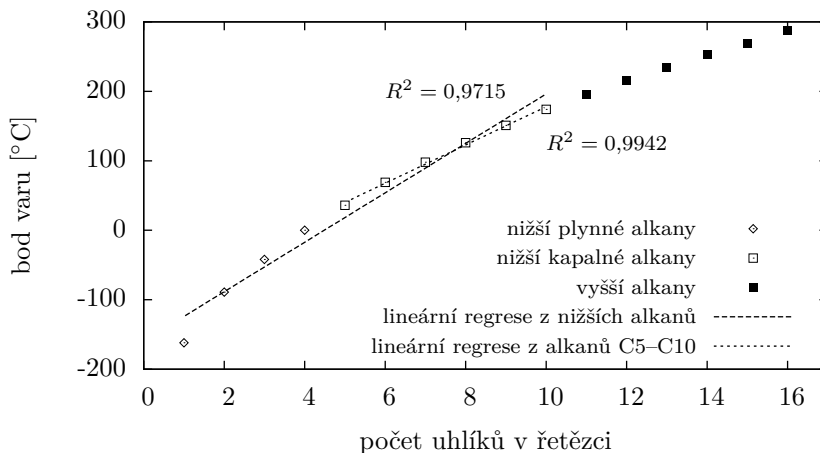
QSAR metody závisí dále na regresi dat, kdy se snažíme popsat existující data s pomocí analytické funkce, která s experimentální data s určitou korelací popíše. Jednoduchý případ takovéto závislosti je například vztah mezi teplotou bodu varu alkanů a jejich délkou (viz tabulku 1 a obrázek 4).

Nevýhoda QSAR metod spočívá v tom, že korelace není nikdy stoprocentní a že většinou platí jen pro třídu látek, pro kterou byla stanovena. Problémem

<b>alkan</b>	methan	ethan	propan	butan
<b>vzorec</b>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
<b>bod varu [°C]</b>	-162	-89	-42	0
<b>alkan</b>	pentan	hexan	heptan	oktan
<b>vzorec</b>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
<b>bod varu [°C]</b>	36	69	98	126
<b>alkan</b>	nonan	dekan	undekan	dodekan
<b>vzorec</b>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
<b>bod varu [°C]</b>	151	174	196	216
<b>alkan</b>	tridekan	tetradekan	pentadekan	hexadekan
<b>vzorec</b>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
<b>bod varu [°C]</b>	234	253	269	287

Tabulka 1: Teplota bodu varu lineárních alkanů

## Závislost bodu varu alkanů na počtu uhlíků



Obrázek 4: Lineární regrese pro závislost teploty bodu varu na počtu uhlíků v řetězci. Můžete si povšimnout, že odstranění hodnot varu pro plynné alkaný za běžných teplot vedlo ke zpřesnění odhadu, přestože jsme použili méně hodnot. Poukazuje to na fakt, že lineární regrese není nejlepším modelem pro určení bodu varu alkanů.

je také to, že jde o predikci, která závisí na platnosti předpokladu, že vlastnost souvisí se strukturou látky dle nějakých trendů, což ale nemusí být vždycky pravda a celkem často se objevuje tzv. SAR paradox, tedy že podobné látky nemají podobné vlastnosti. SAR tedy dává vodítko, ale nevysvětluje, co se děje.

## Makromolekuly aneb molekulové modelování

Když chceme vysvětlit, co se v systému děje, často musíme zkoumat až atomární úroveň. V takovém případě můžeme molekuly popsat pomocí molekulárního modelování. Nejčastější metodou molekulového modelování je molekulová dynamika. Ta používá Newtonovy pohybové rovnice k popisu pohybu jednotlivých atomů. Newtonovská mechanika k popisu pohybu systému používá energii, která se skládá ze dvou složek – kinetické ( $E_k$ ) a potenciální energie ( $E_p$ ):

$$E = E_k + E_p \quad (1)$$

Kinetická energie jedné částice je dána rovnicí:

$$E_{k,i} = \frac{1}{2} m_i v_i^2; E_k^{\text{tot}} = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3N}{2} k_B T \quad (2)$$

kde  $m_i$  je hmotnost částice a  $v_i$  je její okamžitá rychlost a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta s hodnotou  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . Celková kinetická energie je dána součtem kinetických energií  $N$  částic a je úměrná teplotě systému  $T$ .

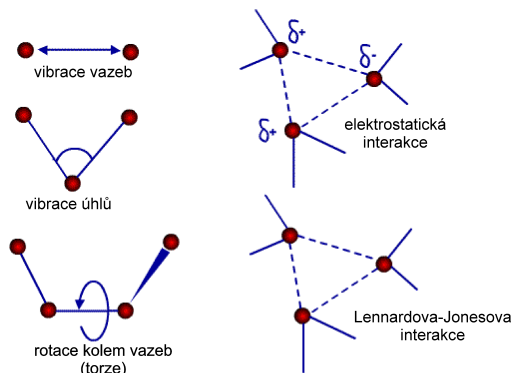
Potenciální energie je pak dána tzv. silovým polem. Termín vznikl tak, že jde o soubor empirických silových konstant, tedy v počítačové hantýrce o pole, které definují potenciály v molekulách:

$$E_p = E_{\text{vazby}} + E_{\text{úhly}} + E_{\text{dihedrály}} + E_{\text{nevazebné}} \quad (3)$$

$$E_{\text{nevazebné}} = E_C + E_{LJ} \quad (4)$$

kde vazné členy odpovídají silovým konstantám vazeb, úhlů a dihedrálních úhlů v molekulách a nevazebné členy pak odpovídají interakcím mezi atomy, které spolu nejsou spojeny přímo vazbami – elektrostatické interakci a Lennardově-Jonesově interakci, která v sobě zahrnuje repulzní a disperzní interakci (viz obrázek 5).

Výhoda silového pole je v jeho poměrně široké univerzálnosti. Jednoduchá vazba C–C bude mít ve většině molekul zhruba stejnou délku a bude mít i stejné vibrační frekvence, z kterých se dá vypočítat silová konstanta. O něco horší je situace s atomovými náboji, protože většina atomů je vlastně neutrálních, ale přesto na své okolí působí elektrostaticky svými elektronovými



Obrázek 5: Jevy parametrizované pro tvorbu potenciálu pro molekulovou mechaniku. Plná čára odpovídá vazbám a tečkovaná ne vazebným interakcím.

obaly a jádru. Pokud je atom elektronegativní (např. kyslík), bude přitahován k elektro pozitivnímu atomu (např. vodík). A proto byly zavedeny tzv. parciální náboje, které přidáváme jednotlivým atomům např. tak abychom popsali elektrostatický potenciál molekuly.

Simulace zvoleného děje v molekulové dynamice pak probíhá tak, že nejprve určíme atomům souřadnice, například na základě krystalové struktury. Pak náhodně přiřadíme jednotlivým atomům rychlosti tak, aby celková kinetická energie odpovídala zvolené teplotě, při které chceme simulovat systém. Poté spočítáme, jakým směrem na atomy působí síly dle potenciální energie a provedeme jeden integrační krok, což znamená, že se atomy pohnou tak, jak na ně působí rychlosti a síly. Následně v novém bodě opět spočítáme síly a upravíme rychlosti a opět provedeme integrační krok. A tak to budeme opakovat tak dlouho, jak uznáme za vhodné.

Délka maximálního integračního kroku je dána tak, abychom postihli nejrychleji vibrující atomy, což jsou díky své hmotnosti vodíky a většinou je to kolem 1 fs, tedy  $10^{-15}$  s. Dnes dosahujeme na počítačích rychlosti výpočtu zhruba desítek ns za den, přičemž platí, že čím víc atomů v systému máme, tím pomaleji nám molekulová dynamika poběží.

Molekulovou dynamikou se dá zkoumat chování v zásadě libovolného atomárního systému a dají se s ní zkoumat například skládání proteinů a jejich flexibilita, průniky léčiv přes membránu pasivní penetrací, ukotvení proteinů v membránách, apod.

Silová pole ale nemusí sloužit pouze k dynamickým studiím, ale používají se například i k zpřesňování makromolekul určených rentgenovou strukturní

analýzou, případně pomocí nukleární magnetické resonance. Takovémuuto použití se říká molekulová mechanika. Ale další možností je i tzv. dokování, kdy se snažíme k enzymu najít jeho inhibitor, tak jako bychom hledali správnou kombinaci „zámku“ a „klíče“ s tím, že „zámek“ bude aktivní místo enzymu a „klíč“ bude hledaný inhibitor. Interakce enzymu s inhibitorem při tomto hledání nejčastěji popisujeme právě pomocí silových polí.

## Mechanismy chemických reakcí aneb kvantová mechanika

Hlavní nevýhodou silových polí je to, že jejich vazebné členy pro zjednodušení nejčastěji popisujeme jako harmonické funkce. Ty se velmi dobře počítají, ale bohužel neumožňují rušení vazeb. Výhodou je, že molekuly drží lépe pohromadě. Nevýhodou je, že tak nemůžeme popsat mechanismy chemických reakcí. Při chemických reakcích totiž dochází k rušení původních a tvorbě nových vazeb. Byla už navržena i speciální silová pole, která umožňují chemické reakce, ale narážejí na základní omezení a totiž to, že tvorba chemické vazby je záležitostí vnější elektronové slupky atomu, a pokud ji tedy chceme popsat správně, tak musíme popsat správně i chování elektronů.

Při pohybu elektronů ale už bohužel platí kvantová mechanika. Kvůli relacím neurčitosti bohužel nemůžeme určit současně polohu i hybnost (rychlost) elektronu, a proto nemůžeme použít molekulovou mechaniku, která obě tyto veličiny najednou potřebuje. Elektrony se hýbou v orbitalech, přičemž platí, že se uvnitř orbitalu dotýčný elektron nachází s určitou, např. 95 %, nebo 99 % pravděpodobností.

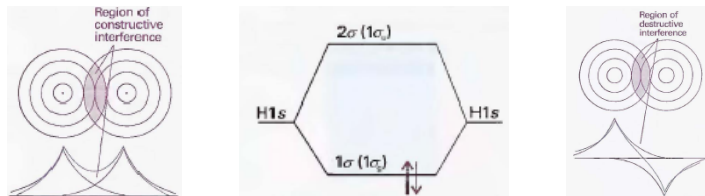
Současně v kvantové mechanice platí, že energie elektronů v atomech jsou kvantovány, takže mohou vždy nabývat pouze specifických hodnot, které odpovídají jednotlivým orbitalům.

Při tvorbě vazby pak dochází k překryvu atomových orbitalů obou atomů a jejich kombinací se vytváří stejný počet nových molekulových orbitalů (viz obrázek 6). Vazba bude tím pevnější, k čím větší energetické stabilizaci elektronů v překrytých orbitalech dojde.

Kvantová chemie má mnoho metod, kterými je schopna popisovat molekuly a jejich reakce, ale jejím největším problémem je cena těchto výpočtů. Pokud bychom chtěli počítat naprosto přesně s vibrační přesností, tedy přesností možnou dosáhnout experimentálními spektroskopickými metodami (vibrační přesnost se udává jako  $1 \text{ cm}^{-1}$ , tedy  $0,0119626 \text{ kJ mol}^{-1}$  budeme schopni počítat jen velmi malé molekuly – typicky dvou až tří atomové molekuly.

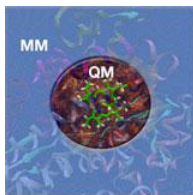
Sami jistě uznáte, že to je pro vysvětlování mechanismů reakcí v biologických systémech dost málo. Vystačíme-li si jen s chemickou přesností (což je  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , nebo také  $4,184 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), je už situace lepší, ale při výpočtech systémů nad cca 100 atomů musíme sáhnout po dalších zjednodušeních, která





Obrázek 6: Překryv orbitalů při tvorbě vazby – vytvoří se jak orbitály vazebné (vlevo), tak protivazebné (vpravo), které se výrazně liší v energii a tím i v ochotě tvořit vazby

nemusejí vždy platit. Způsob, jak se tomu vyhnout a jak analyzovat například i časový průběh a pozorovat i mechanismus chemické reakce běžící v enzymu, což je klasicky poměrně velký protein o tisících atomů ponořený ve vodě, je kombinace kvantové mechaniky a molekulové dynamiky, kdy reakční centrum řešíme pomocí kvantové mechaniky (QM) a okolí reakčního centra popíšeme pomocí molekulové mechaniky (MM), jak je naznačeno na obrázku 7.



Obrázek 7: Schéma QM/MM přístupu. Pomocí kvantové mechaniky (QM) popíšeme jen reakční centrum, zatímco okolí popisujeme pomocí molekulové mechaniky (MM).

## Závěrem

V tomto dílu seriálu jsme se soustředili na různé aspekty modelování života na různých škálách od organismu jako celku až k přesunům elektronů při enzymatické reakci. Modely nám v každé škále pomáhají pochopit, co se v organismu děje. Podobné modely nám také pomáhají pochopit, co se děje například s léky, které spolkneme.

Nejprve si můžeme namodelovat jejich rozpouštění pomocí hrubých modelů na úrovni celého organismu pomocí rovnic pro tok a koncentrace. Posléze se

můžeme pokusit pochopit pomocí diferenciálních rovnic pro Fickovy zákony difuze, jak se dostanou přes epiteliální stěnu střev do krve a skrz buněčnou stěnu do buňky. Můžeme také zjišťovat, jestli bychom léčivo nemohli ještě vylepšit pomocí QSAR metod, nebo pomocí dokování navrhovaných léčiv do receptoru. Receptor při vazbě s léčivem nejspíše trochu změní svůj tvar, což můžeme zaznamenat s pomocí molekulové dynamiky, na což pak zareaguje celá síť signálních drah (které jsme zmiňovali posledně u vyprávění o proteinech). A celé to snažení se může projevit zablokováním enzymu bakterie léčivem a my opět můžeme zkusit zjistit, jakto, že se mu to podaří.

V podstatě tak platí, že každá otázka ve výzkumu přímo volá po vhodném modelu, který by mohl k vyřešení této otázky přispět tím, že navrhne, co a jak se děje a proč.

# Zajíček chemik

