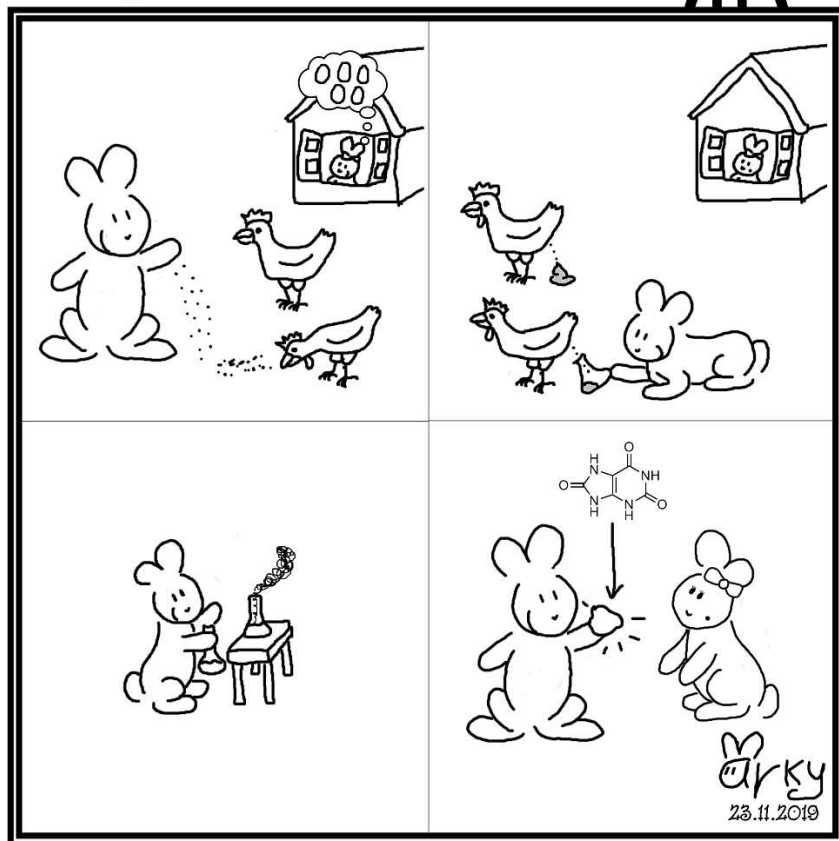


Zajíček chemik







Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 18 (2019/2020)

Série 2

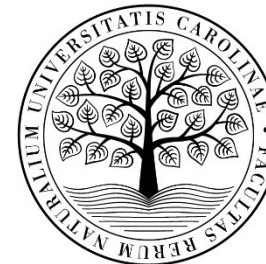
Výpočetní

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|---|--|---|
|  Archive | QC Archive qcarchive.molssi.org otevřeně přístupné | kvantově-chemická data pro strojové učení |
|  ZINC | ZINC zinc.docking.org otevřeně přístupné | 730 milionů komerčně dostupných látek upravených pro racionální návrh léčiv |
|  MolMeDB | MolMeDB molmedb.upol.cz otevřeně přístupné | česká databáze interakcí malých molekul s membránami |
|  BEGDB | BEGDB begdb.com otevřeně přístupné | vysoce přesné kvantově chemické výpočty pro testovací sady molekul |

Závěr

V tomto díle jsme vám ukázali, že současná chemie pracuje s množstvím různých databází, velmi užitečných pro specifické účely. Přitom je ale problematické, že jednotlivé databáze nejsou dostatečně propojeny a často z různých databází dostanete na tutéž otázku odlišné odpovědi. Situace se ale pozvolna zlepšuje. V příštím díle se podíváme, k čemu se všechna ta data dají využít.

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 ji vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

**Proč řešit KSICHT?**

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

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

Mimo to získávají úspěšní řešitelé i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PřF UK a 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.

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.




Organické

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|---|--|---|
|  | Reaxys reaxys.com placená databáze | vychází z Beilstenovy a Gmelinovy příručky, informace o chemických látkách, reakcích a vlastnostech |
|  | Chemicalize chemicalize.com přístupné po registraci | výpočty vlastností a vyhledávání chemických struktur i v textech |





Biochemické

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|---|--|---|
|  | PDB ebi.ac.uk/pdbe otevřeně přístupné | nejstarší otevřená databáze, sbírka struktur biologických makromolekul (proteiny, nukleové kyseliny a jejich ligandy) |
|  | Uniprot uniprot.org otevřeně přístupné | vše co jste kdy chtěli vědět o proteinech, proteinových sekvencích a jejich funkcích |
|  | RHEA rhea-db.org otevřeně přístupné | známé biochemické enzymatické reakce |
|  | ChannelsDB bio.tools/channelsdb otevřeně přístupné | česká databáze (link vede na databázi nástrojů) kanály, tunely a póry ve strukturách biomakromolekul |



Medicínální

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|---|--|---|
|  | ChEMBL ebi.ac.uk/chembl otevřeně přístupné | biologicky aktivní látky a jejich vlastnosti a měření bioaktivity vůči molekulárním cílům |
|  | Drugbank drugbank.ca otevřeně přístupné | vše o léčivech, použití, lékové formulace, cíle, transport a mnohé další |
|  | ProbesNdrugs probes-drugs.org otevřeně přístupné | česká databáze známých testovacích látek, léčiv, specifických inhibitorů apod. |

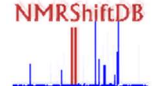

Obecné

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|---|--|--|
|  | SciFinder scifinder.cas.org komerční | integrováný přístup k referencím, informacím o látkách a reakcích, umí vyhledávat a zpracovávat chemické struktury |
|  | ChEBI ebi.ac.uk/chebi otevřeně přístupné | volný slovník a rozcestník k informacím o malých molekulách z různých zdrojů |
|  | Merck sigmaaldrich.com otevřeně přístupné | katalog chemikálií, užitečné pro hledání bezpečnostních listů chemikálií |
|  | Household products householdproducts.nlm.nih.gov otevřeně přístupné | informace o složení a zdravotní nebezpečnosti domácích prostředků |

Anorganické

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|--|---|--|
|  | Cambridge Structural Database ccdc.cam.ac.uk částečně přístupné | více než milion krystalových struktur malých organických a organometalických molekul získaných metodami rentgenové a neutronové difrakce |
|  | COD crystallography.net/cod otevřeně přístupné | asi 60 tisíc krystalových struktur organických, anorganických a organometalických molekul a minerálů |

Analytické

| Databáze | Název / Web / limitace | Popis databáze |
|---|---|---|
|  | nmrshiftdb2 nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de otevřeně přístupné | spektra nukleární magnetické rezonance (NMR) pro existující i predikované látky + kvízy na řešení spekter |
|  | European MassBank massbank.eu otevřeně přístupné | spektra ze hmotnostní spektrometrie (MS) |

Termín pro odeslání řešení 2. série:

6. 1. 2020

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

KSICHTí desatero řešení úloh

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

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět *Güghlu* ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.³
4. Nezkopíruješ *Wikipedi* 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.⁵
6. **Rukopis vlastnoruční nenaskenuješ, ale do obálky vložíš a poštou odešleš.**
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslíc z kalkulátoru svého.⁶
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 **Pozdě odeslaná řešení budou hodnocena 0 body!**

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

Úvodníček

Přepis záznamu pořadu: Úvodník KSICHTu, 2. série 18. ročníku

Úvodní znělka pořadu, dynamická grafika s komentovanými prostrňhy

Moderátor: Drahé Ksichtřačky, draží Ksichtřáci, televizní znělka právě ohlásila začátek pořadu Úvodník KSICHTu a my vás srdečně vítáme u jeho sledování.

Oslavy významného jubilea oblíbeného korespondenčního semináře, zdá se, neznají mezí. Pro bližší informace přímo z místa konání se spojujeme přímo do Mendělejevova baru s naší zpravodajkou, Marií Grunovou. Slyšíme se?

MG: Ano, atmosféra zde na místě je nad míru jiskřivá a elektrony tečou proudem. Organizátoři, zdá se, mysleli na vše a není proto nouze ani o mnohý prvek překvapení. Pokud by se naši posluchači rádi také zapojili, bližší instrukce najdou na našich stránkách.

Moderátor: Děkujeme za lákavou pozvánku. Nyní však závažná zpráva ze světa.

Černobyl odhalil další ze svých neblahých tajemství. Výzkumný tým z Katedry jaderné lingvistiky pod vedením Veroniky Kaďorkové zjistil, že se i přes všeřikající název v této oblasti údajně nachází rudý les. Zda se jedná o následek jaderné havárie, či pozůstatek oslav Prvního máje, zatím podle komentáře Kateřiny Sonntag nelze s jistotou určit.

Jingle: Breaking bonds

Moderátor: Právě jsme obdrželi informaci od naší speciální zpravodajky, Zuzany Osifové, o probíhající zásahu policie proti setkání chemiků probíhajícímu pod názvem Free Radicals! Na místě činu bylo údajně zadrženo velké množství radikálních materiálů a přítomní účastníci byli obviněni z jejich propagace. Teď už je tu však Magda Křelinová, a s ní i zprávy z ekonomiky.

Jingle: Banky, bony, jistiny

MK: Ceny surovin pro výrobu cukroví prudce rostou. Za jejich nárůstem stojí zřejmě neočekávané zvýšení zájmu ze strany řešitelů KSICHTu o izolaci organických sloučenin, obsahujících karboxylové funkční skupiny. Běžní spotřebitelé se v reakci na tento vývoj tváří značně kysele.

Moderátor: To bylo z dnešních hlavních událostí vše. V případě zájmu o kulturní rubriku pro náročného diváka si prosím nyní přeladte na vysílání na vlnách TNT, v opačném případě děkujeme za čas strávený u našeho vysílání a budeme se spolu s celým zpravodajským kolektivem těšit na další společné setkání v novém roce.

Závěrečná znělka pořadu.

Wikipedie

Jelikož velká část studentů (i mnohých učitelů) při vyhledávání určitých informací či dat postupuje způsobem “podívám se na Wikipedii a budu doufat, že to tam bude,” dovolíme si zde krátce napsat i o této velmi důležité databázi.

Jednoznačnou výhodou je přehlednost článků a tematických portálů, do kterých je obsah největší internetové encyklopedie členěn, spolu s dostupností téměř všem uživatelům po světě.³⁷ Decentralizovaná tvorba, editace a údržba článků je ale zároveň slabým místem. Otevře-li článek, je třeba mít na paměti, že za jeho úplnost, správnost a kvalitu zpracování není zodpovědný žádný redaktor ani vydavatelství. Ke snazší orientaci čtenáře v člancích proměnlivé kvality přispívají vlastní mechanismy pro označování skutečně propracovaných článků, které jsou na úrovni zavedených tištěných děl, a sledování nedostatků a příležitostí ke zlepšení. Proto poměrně často narazíte na článek označený jako neúplný, s nedostatkem zdrojů či obsahující sporná tvrzení. Vždy se proto vyplatí nespoléhat se jen na jednu jazykovou verzi článku a srovnat jeho podobu s jinými jazyky. Přes to všechno je Wikipedie velmi užitečný první zdroj pro rozhodnutí, kde budete k nějakému tématu hledat další informace: alespoň průměrně zpracovaný článek bude obsahovat odpovídající počet odkazů na specializované monografie, souhrnné články i primární literaturu. Pokud jsou u nich kompletní bibliografické údaje či aspoň identifikátor jako například DOI, dostanete se jedním kliknutím k prověřenému zdroji, který už je v pořádku citovat například v závěrečné práci SOČ. To pro samotné články na Wikipedii, vzhledem k neustálým změnám neplatí – až se na stránku příště vrátíte, tak může být dost jiná.

Na naši několikrát v tomto díle vzpomínanou otázku rozpustnosti ibuprofenu má Wikipedie odpověď ve své anglické verzi (nikoliv v české); naleznete zde správnou hodnotu, avšak bez uvedeného zdroje. Na příkladu článku o ibuprofenu si můžeme také ukázat rozdíl mezi kvalitou české a anglické jazykové verze. Zatímco anglická verze odkazuje na 75 zdrojů, ze kterých jsou většina vědecké články, česká verze hesla Ibuprofen odkazuje na čtyři zdroje, mezi nimiž nalezneme i článek z www.novinky.cz.

Přehled hlavních oborových databází

V následující části vás odkážeme na databáze, které jsme doposud nezmínili, ale které jsou významné pro určité chemické podobory. Stručně popíšeme jejich zaměření, dostupnost a užitečnost. Jak jste se dozvěděli v předchozí kapitole, docela dobrým rozcestníkem na začátek objevování světa chemických databází je i Wikipedie.³⁸

³⁷ https://en.wikipedia.org/wiki/Block_of_Wikipedia_in_Turkey

³⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Category:Chemical_databases

^ Experimental Solubility:

10 mM in DMSO **MedChem Express** [HY-78131](#)DMSO 41 mg/mL (198 mM); Water <1 mg/mL (<1 mM) **MedChem Express** [HY-78131](#)Insoluble in water. Soluble in most organic solvents. **LKT Labs** [I0481] , [I0482]Soluble in methanol, DMSO and ethanol. **LKT Labs** [I0481] , [I0482]

Obrázek 5: Rozpustnost pro ibuprofen v databázi ChemSpider

NIST Chemistry WebBook

Třetím do party nejužitečnějších volně dostupných obecných databází je *Chemistry WebBook*, jehož poskytovatelem je americký NIST.³³ Na rozdíl od předchozích dvou databází, které obsahují informace od základní struktury, přes fyzikálně-chemická data až po údaje o vlivech na životní prostředí a lidské zdraví, NIST se zaměřuje zejména na data fyzikálně-chemická a analytická. Najdete zde například spalná tepla, slučovací enthalpie či charakteristiky fázových přechodů, stejně jako IR/UV/VIS i hmotnostní spektra a chromatografické retenční indexy. Na konci každého záznamu nebo přímo u jednotlivých položek jsou pak uvedeny primární zdroje zobrazených dat, z nichž část obvykle pochází přímo z metrologické či výzkumné činnosti NIST. K orientaci v používání databáze vám dobře poslouží návod.³⁴ Pokud budeme na NIST hledat naši oblíbenou rozpustnost ibuprofenu, žádná relevantní data zde nenalezneme.³⁵ Ovšem pro methanol, výrazně běžnější malou molekulu, najdeme rozsáhlou sbírku termochemických dat pro mnoho různých reakcí.³⁶

³³ National Institute of Standards and Technology (<https://www.nist.gov/about-nist>) je americká vládní agentura se širokou působností. V ČR většinu podobných činností zastává Český metrologický institut (https://www.cmi.cz/vse_o_cmi).

³⁴ <https://webbook.nist.gov/chemistry/guide>

³⁵ <http://bit.ly/IbuprofenNIST>

³⁶ <http://bit.ly/MethanoNIST>

Zadání úloh 2. série 18. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Prvkové jdou do baru!**

Autorky: Marie Grunová, Pavlína Muchová

(9 bodů)

Rok se s rokem sešel a i náš milovaný KSICHT se konečně dočkal hranice plnoletosti. Ta přináší spoustu nových, zajímavých možností, například dát si správně protřepané, ale nemíchané martini nebo kvalitní whisky. A kde takové nápoje najít? Zajíček Chemik by je určitě hledal v nějakém pořádném baru. No, a když už mohou do baru kdejaká zvířátka, proč by nemohly třeba i chemické prvky...



Jednoho sychravého podzimního večera se sešly Andělka s Barunkou a rozhodly se zahrát si nějakou společenskou hru. Napadl je SafariBar, ale protože se obě dívky vyznají v chemii, rozhodly se touto hrou pouze inspirovat a vzdát hold nejznámějšímu symbolu chemie – periodické tabulce a jejím prvkům. A tak se pustily do hry „PrvkoBar“.

V této hře se vydalo dvacet čtyři prvků do vyhlášeného Mendělejevova baru. To je podnik, kam by se alespoň jednou za svůj poločas rozpadu rád podíval snad každý prvek. Ovšem dostat se do něj nemusí být vůbec jednoduché... Vchod totiž hlídají silná oxidační činidla a ta do baru pouští až když se před ním shromáždí právě pět prvků. V takový moment oxidační bodyguardi vpustí první dva prvky v řadě do baru, další dva v ní nechají stát a posledního nešťastníka očešou do posledního elektronu a vyhodí ho na smetiště ionizovaných částic. Každý prvek má specifické schopnosti, kterými může svou pozici ve frontě zlepšit či ovlivnit. Tyto schopnosti se shodují s kartou stejného čísla ve hře SafariBar. Pravidla této hry jsou k dispozici na internetu.⁷

Vášim úkolem nyní bude sledovat jednu napínavou hru, kterou spolu slečny svedly, a správně nám odpovědět na několik otázek.

1. Identifikujte všech 24 prvků, které se hry zúčastnily.
2. Rekonstruuje průběh hry: určete, kdo vyhrál, které prvky se dostaly do baru, které zůstaly po posledním kole ve frontě před barem a které skončily na smetišti (Nejlépe pomocí názorné tabulky).
3. Jistě jste si všimli, že karty SafariBaru jsou moc hezky ilustrované. Vyberte si jeden z hrájících prvků a zkuste nám pro něj nakreslit podobnou hrací kartu.⁸

⁷ <https://www.zatrolene-hry.cz/spolecenska-hra/safari-bar-4429/k-stazeni/pravidla-5088/>

⁸ Obrázky zasílejte v elektronické formě na pavlina.muchova@ksicht.natur.cuni.cz

Tabulka 1. Sada prvků (některé popisy se týkají i jejich sloučenin)

| Síla prvku | Andělčina sada (A) | Barunčina sada (B) |
|------------|---|--|
| 12 | Jsem mezi ostatními kovy celebrita, a to nejen díky své oblíbenosti u vítězů. Jen tak s někým se nekamarádíčkuju. | Jsem výjimečný plyn, nejlehčí mezi monoatomárními plyny. Kamarády si pečlivě vybírám a ke kontaktu dochází jen velmi výjimečně. |
| 11 | Při pití můžu pěkně otrávit a jen co začne přehořovat, zezelenám. Pojmenovali mě podle toho, že jsem pořádně těžký cvalík. | Jako prvek se protlačím kamkoliv díky své schopnosti sublimovat. V přítomnosti škrobu zmodrám. |
| 10 | Jsem malý, ale šikovný. Prý jsem vždycky negativní a taky se prožeru kdečím, třeba i sklem. | Jsem nejměkčí kovový prvek PSP, ale v mé přítomnosti si nikdo nemůže být jistý, mám totiž nejnižší redoxní potenciál. |
| 9 | I když obvykle bývám až druhý, v některých ohledech si vedu obzvlášť dobře. Opravdu rád mě měl třeba Václav II. | Můj doslovný název je sice zdobně stříbro, pro drahých-kovů-chtivé jsem ale obvykle k nezaplacení. |
| 8 | Sice jsem to nejstabilnější, co v celém vesmíru najdeš, ale nech mě chvíli povalovat někde venku a celý se ti pozměním. Taky se po mně jmenuje celá jedna doba. | Jsem oblíbená dáma, výjimečná svou barvou. V určité době jsem kolegu 8A sice předcházela, ale nyní jsem dovedena v podstatě do každé domácnosti. |
| 7 | Jen tak mě něco nerozhází, a proto jsem třeba dlouhá léta mohl vážit kdeco. Když už se mě ale někdo dotkne, dokážu vyletět ze všech prvků úplně nejvýš. | Dokud jsem ve vzduchu, nikdo mě moc nezajímá. Když mi ale někdo najde řádného parťáka, samou radostí skáču do všech možných směrů. Tím pádem mě najdeš třeba i v jádře buněk, kde jsem nenahraditelný. |
| 6 | Jedna z planet je mou jmenovkyní. Taky jsem pěkně hustej chlapák, co se ale snadno rozhodí. | Dokážu obrátit všechno naruby, o čemž se bohužel přesvědčili i v Hirošimě a Nagasaki. |
| 5 | Najdeš mě v kuchyni, v laborce i ve své kapse. Moji užitečnost zkrátka nezapřeš, vždyť se po mě jmenuje i údolí. | Jsem všudypřítomný v čemkoliv živém. Díky své schopnosti tvořit řetězce jsem schopný vytvořit téměř cokoliv. |
| 4 | Sice ten, kdo šteká, nekouše, ale občas můžu pěkně bouchnout. Nejsem žádná těžká váha, a to ani mezi plyny. | Dokud je mě málo, nikdo o mně neví. Až od určitého množství je se mnou dýchatelno. Pro květiny jsem přes den úplný odpad. |
| 3 | I když mám občas rád i růžovou, jsem spíš na fialovou. Vlastně jsem docela chameleon. Taky rád vyrábím kyseliny z kdejaké organiky. | Jsem často používán jako obrana proti korozi. Taky rád přeskakuju z oranžové na zelenou. Jen jsem jako skokan karcinogenní. |

3.2.6 Solubility



21 mg/L (at 25 °C)

YALKOWSKY,SH & DANNENFELSER,RM (1992)

- from DrugBank

Readily sol in most org solvents

O'Neil, M.J. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2001., p. 876

- from HSDB

VERY SOLUBLE IN ALCOHOL

Osol, A. (ed.). *Remington's Pharmaceutical Sciences*. 16th ed. Easton, Pennsylvania: Mack Publishing Co., 1980., p. 1057

- from HSDB

In water, 21 mg/l @ 25 °C

Yalkowsky SH, Dannenfels RM; *The AQUASOL DATABASE of Aqueous Solubility*. Ver 5. Tucson, AZ: Univ AZ, College of Pharmacy (1992)

- from HSDB

0.021 mg/mL at 25 °C

- from Human Metabolome Database (HMDB)

Obrázek 4: Údaje o rozpustnosti ibuprofenu v databázi PubChem

ChemSpider

Obdobou americké databáze *PubChem* je služba *ChemSpider* provozovaná nejstarší chemickou společností – britskou *Royal Society of Chemistry*.³⁰ I zde se dá vyhledávat, podobně jako v databázi *PubChem*, pomocí identifikátorů požadované molekuly. Před použitím doporučujeme shlédnout krátké video s návodem.³¹

Pokud necháme vyhledat stejnou informaci, kterou jsme zjišťovali už v databázi *PubChem* (rozpustnost ibuprofenu), dostaneme dost rozdílné výsledky (Obrázek 5). Porovnáme-li informace, které jsme dostali z databází *PubChem* a *ChemSpider*, zjistíme totiž, že zatímco *PubChem* nám ze tří zdrojů³² sdělí číselně jen rozpustnost ve vodě, *ChemSpider* zná i rozpustnost v DMSO. Z uvedeného příkladu vidíme, že pokud hledáte nějakou ne zcela běžnou vlastnost, vyplatí se vyzkoušet více databází a porovnat si je, neboť jejich zdroje nemusí být stejné.

³⁰ <https://www.rsc.org/>³¹ <https://youtu.be/1ST-yMe322Y>³² které ale vycházejí ze stejné knihy Yalkowsky SH a kol: *Aquasol database of aqueous solubility*. College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ 189 (1992).

| CONTENTS | |
|---|---|
| Title and Summary | |
| 1 Structures | |
| 2 Names and Identifiers | |
| 3 Chemical and Physical Properties | 3 Chemical and Physical Properties |
| 4 Spectral Information | 3.1 Computed Properties |
| 5 Related Records | 3.2 Experimental Properties |
| 6 Chemical Vendors | 3.2.1 Physical Description |
| 7 Drug and Medication Information | 3.2.2 Color/Form |
| 8 Pharmacology and Biochemistry | 3.2.3 Odor |
| 9 Use and Manufacturing | 3.2.4 Boiling Point |
| 10 Identification | 3.2.5 Melting Point |
| 11 Safety and Hazards | 3.2.6 Solubility |
| 12 Toxicity | 3.2.7 Vapor Pressure |
| 13 Literature | 3.2.8 Octanol/Water Partition Coefficient |
| 14 Patents | 3.2.9 LogS |
| 15 Biomolecular Interactions and Pathways | 3.2.10 Stability/Shelf Life |
| 16 Biological Test Results | 3.2.11 Decomposition |
| 17 Classification | 3.2.12 Caco2 Permeability |
| 18 Information Sources | 3.2.13 pKa |
| | 3.2.14 Dissociation Constants |
| | 3.2.15 Kovats Retention Index |

Obrázek 3: Přehled kategorií dat v databázi PubChem u záznamu o molekule

Pokud se tedy například chcete dozvědět o tom, jak je ibuprofen rozpustný, najdete si oddíl 3 (*Chemical and Physical Properties*), pododdíl 3.2.6 (*Solubility*) a zde naleznete různé rozpustnosti, které databáze obsahuje (Obrázek 4). Důležitou součástí nalezených dat je i informace o jejich zdroji. Zdrojem dat může být výpočetní metoda, patent či vědecký článek, který nějaká uvedená data obsahuje.

| | | |
|---|---|---|
| 2 | Jsem jeden z kovů, co snadno najdeš v kuchyni. Dokonce mě můžeš vidět na ulici, nebo když ti na sporáku vypění špagety. | Najdeš mě také v kuchyni, stejně snadno. Dokonce mě najdeš i v koupelně, a to jako součást Sava. |
| 1 | Kdejaká moje sloučenina řádně zapáchá. O jedné se dokonce říká, že smrdí jako zkažená vejce. | Sice nezapáchám, ale intenzivně vyzáruji. Sám o sobě nesvítím, a přece kolem mě může být záře. Aby mě poprvé našli, musely se zpracovat spousty a spousty smolince. |

Hru začala Andělka (**A**) a to vyložením toho nejmajestnějšího kovu vůbec (12). Barunka (**B**) se pokusila o násilnou oxidaci (4), ovšem bez úspěchu.

V druhém kole **A** přidala své nejsilnější víceprvkové oxidační činidlo (3), jež se přesunulo až k božským dveřím, které se **B** pokusila přebít něčím opravdu objemným (11).

Díky **A** prvku vznikla ve třetím kole voda, která vymyla z fronty objemného člena. **B** přidala na pomstu štiplavý plyn, kterým selektivně odstranila drahého nedočkavce. Však se tak jako součást lučavky královské používá již staletí.

Čtvrté kolo zahájila **A** svým dalším cenným kovem (9), který zcela změnil situaci. **B** pokračovala velice reaktivním alkalickým kovem (10), kterým doslova vyčistila stůl.

A použila jiný alkalický kov (v praxi by to nefungovalo, ve hře ale ano). **B** zklidnila situaci stabilním biatomickým plynem, jenž za normálních podmínek nereaguje.

Šesté kolo **A** pokračovala v podstatě ocelově (8), kdežto **B** vmezeřila jednoho alfa samce.

Sedmým tahem Andělka otevřela dveře božskému baru. Stačilo jí k tomu, aby do fronty přimíchala „ten pravý heavy metal“. **B** se díky tomu vecpala dopředu se svým oblíbeným katalyticky aktivním prvkem (9).

A pomocí složky střelného prachu vystřelila Barunce prvek z řady společně se svou ocelovou kartou. **B** se nenechala zahanbit a pomocí kovu, jehož sloučeniny patří mezi známá oxidační činidla, si probíla cestu až na první pozici fronty.

Deváté kolo hrála **A** tvrdáka obsaženého více v meteoritech než v matičce Zemi (7). **B** si poskočila svou další kartou blíže k prvku 1A, však spolu v přírodě tvoří např. chalkocit.

Desáté kolo se rozehrálo pomocí jedovatého, a v medicíně přece tak používaného kovu alkalických zemin. **B** vyložila všehoschopnou kartu číslo 5,

kteřá se namaskovala jako již přítomný prvek používaný jako vodič tepla. Však se prvek 5B používá také jako vlákno, avšak díky své pevnosti, nikoli vodivosti.

A vypustila reaktivní nenasytnou bestii, která si prožrala cestu. **B** dokonala zkázu použitím radioaktivity, a tak zůstal stát před barem pouze a jen tento objev manželů Curieových.

A použila svou poslední kartu a **B** zahrála nakonec také svůj těžký kalibr.

Hra tímto skončila. Je čas podívat se, jak lítý boj o vstup do baru dopadl.

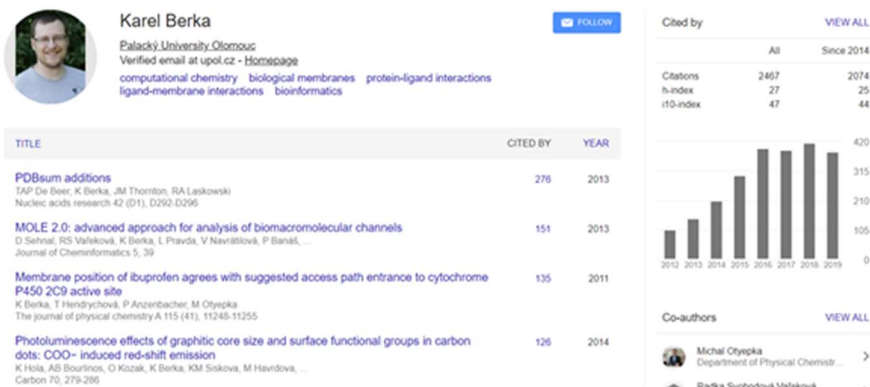
může být neočekávané ukončení aktualizací či údržby ve chvíli, kdy se změní uspořádání a potřeba výuky na konkrétní instituci.

PubChem

PubChem je světově největší volně dostupná chemická databáze. Je spravována National Center for Biotechnology Information (NCBI), součástí Národní lékařské knihovny (NLM), která spadá pod National Institutes of Health (NIH) v USA. V současnosti (listopad 2019) obsahuje údaje o téměř 97 milionech molekul. Pubchem obsahuje především data pro malé molekuly, ale najdete tam i větší látky – nukleotidy, cukry, lipidy, peptidy a chemicky modifikované makromolekuly. Data obsahují chemickou strukturu, identifikátory, chemické a fyzikální vlastnosti – jak vypočítané, tak experimentálně zjištěné; dále data o biologických aktivitách, patencích, toxicitě a zdravotních rizicích a mnoho dalších. *PubChem* sbírá data ze stovek zdrojů – od vládních agentur, prodejců chemikálií, vydavatelů vědeckých časopisů a mnoha dalších.²⁹

Jak *PubChem* používat? Pokud do velkého okna zadáte vámi hledanou molekulu, ať už jejím anglickým názvem či za použití nějakého z identifikátorů, zobrazí se pořadí záznamů látek seřazených podle míry shody s vaším dotazem. U každé molekuly se následně dostanete na výpis všech informací, které jsou o ní dostupné. Vyhledáme-li široce používanou látku, např. ibuprofen, dostaneme ohromné množství strukturovaných dat (v tomto případě 145 stran A4 o různých aspektech hledané molekuly dělené do několika úrovní kategorií (Obrázek 3).

²⁹ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/sources>



Obrázek 2: Google Scholar profil autora Karla „Krápníka“ Berky

V hlavičce stránky najdete instituci, kde vědec působí, a oblast zájmu, kterou na svém profilu uvedl. Pokud byste například hledali svého budoucího školitele, můžete zde rámcově zjistit, co může být oblastí vašeho výzkumu v rámci SOČ nebo výhledově bakalářské práce. Dále zde naleznete jeho články s počty citací. Dá se říci, že čím větší počet citací článků má, tím více jiných vědců zaujal a ovlivnil jejich práci, proto je počet citací brán jako jeden z ukazatelů úspěchu článku i vědce. Jejich počty se však výrazně liší mezi jednotlivými obory z důvodu často odlišných citačních zvyklostí.

Chemická data

Na druhou stranu často nepotřebujeme hledat jen celé výzkumy popsané v článcích, ale hledáme jen předzpracovaná fyzikální, chemická či biologická data o určité molekule, látce či směsi. K tomuto účelu slouží celá řada databází; mnohé z nich jsou ale komerčními službami a pro jednotlivého uživatele tudíž nedostupné. Příkladem může být německá *Dortmund Data Bank*²⁴ termodynamických vlastností čistých látek a směsí. Naštěstí ale existuje množství databází volně přístupných všem uživatelům. K nejužitečnějším a spolehlivým patří databáze *PubChem*,²⁵ *ChemSpider*,²⁶ a *NIST*.²⁷ Kvalitním zdrojem mohou být i databáze menšího rozsahu používané pro univerzitní výuku, například *e-Tabulky*²⁸ na stránkách Ústavu chemického inženýrství VŠCHT Praha. Nevýhodou takovýchto menších zdrojů

²⁴ <http://dcbst.com>

²⁵ <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

²⁶ <http://www.chemspider.com>

²⁷ <https://webbook.nist.gov/chemistry>

²⁸ <http://uchi.vscht.cz/index.php?page=e-tabulky>

Úloha č. 2: Чорнобиль

(11 bodů)

Autorky: Veronika Kaďorková, Kateřina Sonntag

Hodiny ukazují čas 1:23, je (A) a obsluha čtvrtého bloku jaderné elektrárny v Černobylu zahajuje plánovaný bezpečnostní test. Noční směně velí (B). Má to být naprosto bezpečná zkouška, jejímž cílem je ověřit chování reaktoru při výpadku proudu. Bohužel, nevhodné podmínky spolu s obsluhou, která nebyla proškolená v provádění testu, vedly k jedné z nejhorších jaderných havárií v historii.



V této úloze se společně podíváme nejen na okolnosti černobylské havárie, ale i na samotnou radioaktivitu a její využití.

1. V úvodním textu úlohy jsou vynechány některé informace (A – datum; B – jméno). Uveďte chybějící informace a doplňte je o celá jména dalších členů obsluhy velínu (2).

Hlavní aktéři havárie jsou nám již známi, nyní se podíváme na další okolnosti havárie.

2. Jako jedna z příčin je často uváděna konstrukce reaktoru.

- Napište, jaké označení měl reaktor v Černobylské elektrárně a kolik reaktorů stejného typu je dodnes v provozu.
- Zjistěte, jakého typu je reaktor v jaderné elektrárně Dukovany a porovnejte jeho konstrukci s tím v Černobylu (zaměřte se na způsob chlazení a moderování). Jaký efekt mají tyto parametry na stabilitu reaktoru v kritických podmínkách (vysoká teplota jádra)?
- Vysvětlíte pojem xenonová otrava reaktoru. Proč kvůli tomuto jevu není možné okamžitě znovu spustit reaktor?

Používané regulační tyče měly grafitové hroty. Grafit je však zároveň moderátorem, a tak zvyšuje reaktivitu.

d) Z jakého materiálu byly tyče vyrobeny a proč byl na hroty použit právě grafit?

Při havárii v Černobylu byly v budově dozimetry, které měřily v jednotkách Röntgen za hodinu. Dnes už většina dozimetrů měří v jednotkách miliSievert za

hodinu. Dozimetry po havárii ukázaly jejich maximální hodnotu, díky čemu si směna myslela, že reaktor není poničen.

3. Jakou hodnotu byste naměřili po havárii dnešními dozimetry?

Dále se podíváme na dopady jaderné havárie. Kdybyste dnes cestovali do Pripjati (Прип'ять), města duchů, budete projíždět okolo lesa, který se jmenuje podle barvy, do jaké se zbarvily stromy po havárii.

4. Napište, jak se tomuto lesu říká, a uveďte pravděpodobný důvod tohoto zbarvení.

Po havárii byla oblast okolo Černobylské elektrárny i vzdálenější oblasti např. na Ukrajině a v Bělorusku zasažena spadem radioizotopů, z nichž dodnes je nejvýznamnější ^{137}Cs . Aby byla oblast legislativně označena za kontaminovanou, musí koncentrace Cs v prostředí překročit 37 kBq/m^2 . Po havárii hodnota v nejvíce zasažených oblastech dosáhla i stonásobků této hodnoty.

5. Vypočítejte, za jak dlouho bude možno oblast prohlásit za nekontaminovanou. Předpokládejte počáteční koncentraci ^{137}Cs 40 Ci/km^2 a poločas rozpadu ^{137}Cs 30,08 let.

Přestože černobylská oblast je dodnes jednou z neznámějších oblastí postižených radiací, existují v Rusku místa, kde je radiace několikanásobně vyšší.

6. Na jakém místě v Rusku je dnes vyšší radiace než v okolí Černobylu a čím je způsobena?

Při jaderných haváriích je jedním z preventivních opatření podávání tablet s jódem. Podávání těchto tablet ale plní svůj účel pouze v případě, že jsou tablety podány co nejdříve, což se v případě Černobylské havárie nestalo.

7. Uveďte, jak tyto tablety působí, před čím nás chrání a s produkcí jakých hormonů souvisí.

8. Vyjmenujte čtyři druhy radioaktivních rozpadových řad. Proč existují právě čtyři řady a není jich více?

Jako palivo lze v jaderné elektrárně použít uran, ve kterém byl zvýšen obsah izotopu ^{235}U na 2 až 5 %.

9. Popište proces štěpení uranu v jaderné elektrárně.

Abychom nebyli jen negativní, podíváme se, jak se radioaktivita využívá v medicíně. V *in vivo* diagnostice se využívá izotopů s krátkým poločasem rozpadu např. pro měření objemu cirkulující krve.

vašeho uživatelského účtu k univerzitě, výzkumnému ústavu, knihovně atp. zásadně zkrátí cestu k článkům, ke kterým máte jako člen vaší instituce přístup. Ušetříte si opětovná přihlašování a přesměrování přes vrstvy přístupových portálů. Jedním kliknutím se od výsledku hledání v *Google Scholar*, na placených *Web of Science*¹⁷ či *Scopus*¹⁸ nebo volně dostupných *PubMed*¹⁹ či *Semantic Scholar*²⁰ dostanete přímo k článku. Otázkou pak je, zda se k článku dostanete, nebo zda jej můžete získat například přes knihovnu.

Také můžete požádat nějakého staršího kamaráda, který již studuje na vysoké škole, a třeba budete mít štěstí a jeho či její škola bude mít k danému článku přístup. Pokud toto nikam nevede, bylo dříve zvykem na sociálních sítích sdílet odkaz na článek (často s identifikací tzv. DOI – *digital object identifier*) s tagem #ICanHazPDF,²¹ aby pro vás článek stáhnul a přeposlal někdo z institucí, které k danému časopisu či knižní řadě mají přístup. Na automatizaci tohoto postupu je pak založena příznaně pirátská stránka *Sci-Hub*, již založila kazašská programátorka Aleksandra Elbakyan (1988-) (Obrázek 1) a kterou dnes využívá prakticky celý svět.²²



Obrázek 1:
Aleksandra Elbakyan
(1988-)
Zdroj: Wikipedie

Funguje díky anonymním uživatelům, kteří poskytli svoje přístupové údaje k e-knihovně a databázím. Po zadání názvu nebo DOI hledaného článku stránka buď již má článek v databázi, nebo za uživatele vyhledá instituci, která má k obsahu přístup, a v přestrojení za autorizovaného uživatele jej stáhne. Tento ilegální altruismus umožňuje přístup k jinak nedostupným článkům i čtenářům a výzkumníkům z institucí a zemí, pro které jsou předplatné mimo finanční možnosti, zároveň ale vzbuzuje obavy u vydavatelů.

Google Scholar ovšem nenabízí pouze hledání vědeckých článků, můžete pomocí něj vyhledávat vědce, kteří si zde založili svůj účet. Ukážeme si to na příkladu iniciátora tohoto seriálu a jednoho z otců zakladatelů KSICHTu – Karla „Krápníka“ Berky. Když zadáte Karlovo jméno do lišty Google Scholaru, na prvním místě vyhledávání ještě před články se objeví link na Krápníkův profil (Obrázek 2).²³

¹⁷ <https://webofknowledge.com>

¹⁸ <https://www.scopus.com/freelookup/form/author.uri>

¹⁹ <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/search/>

²⁰ <https://www.semanticscholar.org/>

²¹ <https://en.wikipedia.org/wiki/ICanHazPDF>

²² Bohannon J. *Science* 352 (6285), 511, 2016,

<https://science.sciencemag.org/content/352/6285/511>

²³ <https://scholar.google.com/citations?user=398ACWsAAAAJ>

Seriál: Velká chemická datová revoluce

2. díl: Chemické databáze – jaké a k čemu jsou

Autoři: Martin Balouch, Karel Berka, Adam Tywoniak



*V prvním díle našeho seriálu jste se dozvěděli o tom, jak si chemici předávali informace od starověku až po vznik moderních počítačových databází. Nyní se na celou problematiku podíváme z pohledu (jak doufáme) pro vás mnohem praktičtějšího, jehož výsledkem by měl být **Řešitelův průvodce chemickými databázemi**. Představíme si konkrétní databáze, které pro vás mohou být užitečné při bádání, hledání informací či sepisování seminárních a jiných prací.*

Bohužel mnohé databáze jsou pro vás zatím nedostupné, neboť pro jejich použití musíte být členy nějaké instituce, která má tyto služby předplaceny. Proto se v tomto přehledu zaměříme zejména na volně dostupné databáze a zdroje.

Vědecké články

Hlavním zdrojem vědeckých informací jsou dnes stále články. K velmi intuitivně použitelným databázím literatury patří *Google Scholar*¹². Funguje velmi podobně jako standardní vyhledávání Google, kde do lišty zadáte vámi vyhledávaný termín, slovo či třeba celou větu a výsledkem hledání je pořadí výsledků (článků) seřazených podle míry shody. Kliknutím na nalezený odkaz se zpravidla dostanete na stránky vydavatele, který vlastní práva k danému článku. Zde však pro vás, středoškoláky, nastává často problém. Pokud nemáte štěstí, že byl onen článek publikován v režimu open access,¹³ a je tedy volně přístupný všem, tak zde uvidíte pouze abstrakt a výzvu k zaplacení nesmyslně velkého poplatku za zpřístupnění celého článku (tzv. paywall).

Pokud vás takový článek ale opravdu zajímá, máte několik možností. Zaprvé můžete samozřejmě za přístup zaplatit vydavateli nebo zkusit nejbližší vědeckou knihovnu. Dalšími možnostmi je oslovit přímo někoho z autorů, ať už emailem na adresu uvedenou v článku nebo pomocí vědecké sociální sítě *ResearchGate*,¹⁴ kde se jako výzkumník můžete pochlubit svou novou publikací a sdílet ji.

Nebo můžete využít *Unpaywall*,¹⁵ užitečné a zcela legální rozšíření prohlížeče, které najde volně dostupné verze článků nahrané jejich autory se svolením vydavatele do repozitářů. O něco mocnější je *Kopernio*,¹⁶ které vám po přiřazení

¹² <https://scholar.google.com>

¹³ <http://openaccess.cz/>

¹⁴ <https://www.researchgate.net/>

¹⁵ <https://unpaywall.org/products/extension>

¹⁶ <https://kopernio.com/>

Malé množství roztoku radioaktivní látky obsahující ^{99m}Tc s poločasem rozpadu 6 hodin bylo aplikováno do žíly pacientovi půl hodiny poté, co byla přesně změřena jeho aktivita 15 000 Bq. Po půl hodině od aplikace byla pacientovi odebrána krev a poté ještě dvakrát, zase po půl hodině. Naměřené hodnoty byly postupně 2,0703; 1,6954 a 1,3883 Bq na 1 ml krve.

Aktivita radiodiagnostika v krvi ale neklesá pouze přirozeným rozpadem izotopu, popsaným zákonem radioaktivní přeměny, ale zároveň uniká z krevního oběhu do vlasečnic a tkání. Rovněž tento úbytek lze aproximovat exponenciální funkcí a z naměřených hodnot je možné vyhodnotit korekci. Současně tedy probíhají dva exponenciální poklesy, pro které známe nebo můžeme spočítat poločas rozpadu.

10. Vypočtete poločas rozpadu celkového děje a poločas unikání radiodiagnostika z krevního oběhu. Odvoďte a napište vztah, který platí mezi všemi třemi poločasy (pro radioaktivní rozpad, únik z krevního oběhu a celkový děj).

11. Vypočtete skutečný objem cirkulující krve u pacienta.

Vraťme se na chvíli k tématu černobylské elektrárny. V poslední době, obzvláště po odvysílání seriálu Černobyl od HBO, se zvýšil zájem veřejnosti jak o samotný Černobyl, tak o působení radiace a její množství v našem okolí. V médiích se také objevila zpráva⁹ o zpřístupnění velínu čtvrtého reaktoru turistům, kteří se tak podívají i pod ochranný kryt kolem reaktoru.

12. Napište nám váš názor na zpřístupnění velínu čtvrtého reaktoru turistům. (Zaměřit se můžete třeba na případná rizika pro návštěvníky apod.)

⁹Například: <https://cdr.cz/clanek/cernobyl-otevre-velin-iv-reaktoru-turistum-troufnete-si-navstivit-misto-cinu>

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

Autorka: Zuzana Osifová



Radikály jsou molekulární entity obsahující nepárový elektron nebo elektrony. Přestože jsou širší veřejností vnímány jako nebezpečné látky, kterým bychom se měli několikametrovým obloukem vyhýbat, jsou nepostradatelnými reagenty v průmyslových procesech i v reakcích probíhajících přímo v lidském těle. Vydejte se s našimi průvodci Radkem a Jitkou do jejich pozoruhodného světa!

Část A: Překvapivá reakce

Radek Vás vede do chemické laboratoře a potutelně se usmívá. Vezmete si brýle, plášť a rukavice a postavíte se spolu k digestoři. Na pracovní desce stojí lahev cyklohexanu, lahvička s bromovou vodou a stojan se zkumavkami.

„Zdali-pak si vzpomínáte na minulou úlohu v KSICHTu?“ zeptá se Radek, „a na otázku, co se stane, když ve zkumavce smícháme bromovou vodu s cyklohexanem?“

Jistěže si vzpomínáte! Nic! Nic se nestane, roztok bude hnědý jako bromová voda. A hned v jedné zkumavce látky smícháte. Roztok je doopravdy hnědý. „To reagovat nebude.“

Jenže Radkův úsměv svědčí o opaku. Vezme Vaši zkumavku, natáhne ruku nahoru k zářivkám v digestoři a pořádně směs protřepe. Roztok se odbarví!

1. Nakreslete reakční schéma zmíněného děje.
2. O jaký typ reakce se jedná?
3. Jakou úlohu hrálo v tomto případě světlo?

Část B: Radikály kolem nás

Takže jde o radikály! No teda! To je úplně nová chemie, plná tajemství. Určitě jste se s nimi už někdy potkali – alespoň Radek to tvrdí.

4. Uveďte konkrétní příklad, kdy se v každodenním životě setkáváme s radikály (jinými, než které jsou zmíněny v úloze).
5. Jak se jinak nazývá nerovnováha mezi tvorbou reaktivních forem kyslíku a schopností organismu je odbourávat?
6. Některé potraviny, například červené víno, mají vlastnosti volné radikály zachycovat. Jak se takovým látkám říká?

Úloha č. 5: Oktarinová**(14 bodů)**

Autor: Adam Páda

Nejllepší články byly přijaty k publikaci v časopise *Journal of Magical Chemistry*. Po domluvě s nakladatelem nám bylo povoleno zpřístupnit toto vydání na webu KSICHTu na adrese: ksicht.natur.cuni.cz/jmagchem.pdf

Bodování úlohy a hlavní požadavky editora naleznete níže:

- | | |
|---|----------|
| a) Nadpis | 0,2 bodu |
| b) Seznam autorů a jejich institucí | 0,3 bodu |
| Přiřazení autorů k institucím | |
| c) Abstrakt | 0,5 bodu |
| d) Úvod a seznam použitých zdrojů | 2 body |
| Správně provedené citace a jejich seznam | |
| e) Metody a výsledky | |
| a) Graf | 2,5 bodu |
| Popisek obrázku, zmínka v textu, čitelné popisky os, jednotky, legenda | |
| b) Tabulka | 1 bod |
| Popisek tabulky, zmínka v textu, jednotky | |
| c) Ručně nakreslené schéma | 2 body |
| Popisek obrázku, zmínka v textu, kvalita skenování | |
| c) Matematická rovnice | 1 bod |
| Číslování rovnic, správné formátování, přítomnost funkcí, zlomků, exponentů | |
| e) Chemická rovnice se sumárními vzorci | 1 bod |
| Číslování rovnic, správné formátování | |
| f) Reakční schéma se strukturálními vzorci | 1 bod |
| Popisek obrázku, zmínka v textu | |
| f) Závěr | 0,5 bodu |
| + obsah článku | 2 body |

Terc-butyloxykarbonyl (zkratka Boc): chráníme s ní aminoskupiny, zavádí se anhydridem (Boc_2O) v přítomnosti Na_2CO_3 nebo jiné báze, odstranit lze kyselou hydrolyzou v prostředí HCl , reakce probíhá s vysokými výtěžky díky tomu, že se skupina Boc rozpadá na oxid uhličitý a *terc*-butyl alkohol.

Lze uznat i jakoukoliv jinou správnou kombinaci chránící skupiny, zkratky atd.

- Tato reakce se nazývá diazotace. Reakční podmínky „X“ jsou: NaNO_2/HCl , teplota $0\text{ }^\circ\text{C}$ (stačí i „chlazení“).
- Kyselina dusitá HNO_2 nebo nitrosoamin odvozený od benzidinu.
- Tato reakce se nazývá azo kopulace. Amino skupina na naftalenu aktivuje polohy 2 a 4, ale poloha 4 je již zabraná skupinou SO_3Na . Ta jádro v poloze 2 deaktivuje, ale aktivační vliv aminoskupiny je silnější, než deaktivující vliv sulfonátu. Proto bude azo kopulace probíhat primárně do polohy 2.
- Činidla reakce 1.: Na_2S ; reakce 2, $\text{Ag}(\text{OH})/\text{H}_2\text{O}$.

Reakcí diazoniové soli s vlhkým hydroxidem stříbrným dostaneme hydroxid diazonia, který lze varem převést na fenol. Lze uznat i další správné reakce, například reakci s oxidem měďným ve vodě (analog Sandmeyerovy reakce).

- Sandmeyerova reakce: reakcí diazoniové soli s příslušnou sloučeninou mědi v ox. čísle +I můžeme zavádět chlor, brom, nitrilovou, nebo SCN skupinu na místo, kde byla původně skupina N_2^+ . (Např. pro zavedení $-\text{Cl}$ použijeme CuCl , pro $-\text{CN}$ $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ atd.) Jód lze zvést i pouhou reakcí s KI .

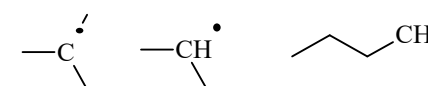
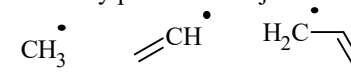
Schiemannova reakce: Reakcí diazoniové soli s tetrafluoridoboritanem sodným vzniká tetrafluoridoboritan diazonia, který se termicky rozkládá na fluoderivát arenu a BF_3 . Tato reakce je velice užitečná, protože fluor není jednoduché na aromáty zavést – například klasickou halogenací za katalýzy Lewisovou kyselinou zavést nelze.

Redukce diazoniové skupiny: provádí se reakcí s kyselinou fosforovou. Skupina N_2^+ je nahrazena atomem vodíku. Tato reakce se hodí k odstranění aminoskupiny z látky.

Otázka 1 – 0,25 bodů, 2 – 0,25 bodů, 3 – 0,25 bodů, 4 – 1 bod, 5 – 0,75 bodů, 6 – 1,25 bodů, 7 – 1,5 bod, 8 – 2,5 body, 9 – 1 bod, 10 – 1 bod, 11 – 0,5 bodu, 12 – 0,25 bodu, 13 – 1 bod, 14 – 1 bod, 15 – 0,5 bodu. Celkem 13 bodů.

„Některé radikály jsou docela příjemné,“ pošklebuje se Radek, „ale jiné jsou pěkné potvory. Všechno záleží na tom, jak moc stabilní zrovna jsou.“

- Seřaďte uvedené sloučeniny podle vzrůstající stability.



- Některé radikály, jako například 2-(dimethylamino)propanitrilový, jsou stabilizovány speciálním efektem. Nakreslete strukturu tohoto radikálu a uveďte název stabilizujícího efektu.

„Reaktivita je u radikálů velice důležitá věc,“ poučuje Radek. „Ale Jitka ti o tom poví víc.“

Část C: Polymerizace

Jitka Vás uvítá v čisté laboratoři. Se zájmem okukujete všechny ty přístroje, které vrní, funí a blikají, když kolem nich procházíte. Jitka pro Vás má ale něco speciálního – budete vyrábět vlastní kontaktní čočky!

- Který český vědec pomohl rozšířit měkké kontaktní čočky do celého světa?

„Kontaktní čočka, kterou si tu vyrobíme, bude hydrogelová – konkrétně na bázi 2-hydroxyethylmethakrylátu.“

- Co jsou to hydrogely? Nakreslete strukturu zmíněného akrylátu.

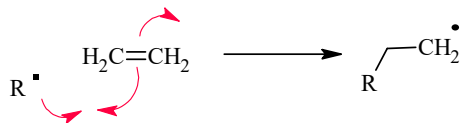
- Uveďte tři fáze řetězové polymerizační reakce.

Kontaktní čočku budete vyrábět ze směsi 2-hydroxyethylmethakrylátu a kyseliny methakrylové. Když ale látky smícháte, nic se neděje. Až Jitka přidá trochu prášku, promíchá roztok a rozsvítí nad ním lampu. Reakce běží!

- Jak se obecně nazývá látka, která pod vlivem světla nastartuje polymerizační reakci?

- Co je to klecový efekt? Vysvětlete ho. Čím mu Jitka zabránila?

Už tedy víte, jak polymerizaci začít. Jde o řetězovou reakci, ve které se bude stále opakovat týž krok – adice radikálu na růstové centrum spojená s tvorbou dalšího radikálu. Ale jak to zastavit?



14. Jaký je rozdíl mezi rekombinací radikálů a radikálovou disproporcionací?

15. Jaké látky se běžně používají k ukončení polymerizace?

Do formičky nalijete alkalický roztok a čochku pak přenesete do fyziologického roztoku. Je hotová! Ale do oka si ji radši nedáte. Poděkujete Jitce a zase se vracíte k Radkovi.

Část D: Radikály v nás

Ty radikály jsou ale důležité! To až budete vyprávět ve škole! Všechno je kolem nich tak zvláštní. Někdy to vypadá, že reakce nepoběží a pak stačí velice málo a najednou máte produkt! A v lidském těle jsou potřeba taky a jak! Takže v té televizi nemluvili úplně pravdu o tom, jak jsou špatné.

Radikálová reakce je v lidském těle mimo jiné součástí syntézy prostaglandinu E2. Tato sloučenina je pro tělo důležitá například při zánětlivých procesech, kdy napomáhá zvyšovat průtok krve v postižené oblasti a teplotu organismu.

16. Nakreslete strukturu prostaglandinu E2. Co znamená jeho v názvu označení „E2“?

17. Z jaké látky je v těle syntetizován?

Radikály v organismu často vznikají katalytickým působením komplexů atomů kovů s ligandy biologického původu, jako je hem, korinový skelet nebo různé proteiny.

18. Uveďte atomy kovů přítomné v následujících biomolekulách: hemoglobin, vitamin B12, chlorofyl, cytochrom P450 a hemocyanin.

Část E: Spin a pivo

A je jasno. Ty radikály jsou prostě nepostradatelné. Snažíte se udržet krok s Radkem na cestě k další laboratoři. Když jsou radikály tak důležité, a přitom často nestabilní částice, jak je ale můžeme detegovat nebo studovat?

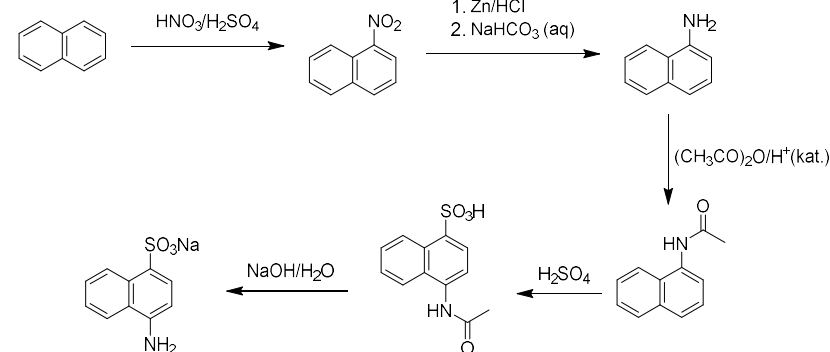
Radek na to má odpověď. „Elektronovou paramagnetickou rezonancí, EPR. Někdy se ji říká i spinová rezonance (ESR). Funguje dost podobně jako nukleární magnetická rezonance, kterou určitě trochu znáte. Jenže tentokrát nesledujeme jádra atomů, ale elektrony.“

vznikal by sice asymetrický bifenylyl, ale spolu s ním i oba symetrické. Proto není tato metoda v průmyslu využitelná.

b) Suzukiho reakce (Suzuki coupling) katalyzátor: komplexy paladia př.: Pd(PPh₃)₄, PdCl₂(PPh₃)₂, lze uznat i jiné používané katalyzátory. Substráty: aryly, jeden substituovaný skupinou -X (X = Cl, Br, I), druhý skupinou -B(OH)₂; také je potřeba vhodná báze.

Alternativně lze použít Negishiho coupling: katalyzátor: Ni(PPh₃)₄ nebo PdCl₂(PPh₃)₂, substrátem je halogenaren a aren se skupinou -ZnX (X = Cl, Br)

8.



9. Pokud bychom naftylamin před sulfonací nenaacetylovali, vznikl by v prostředí kyseliny sírové hydrogensulfát naftylamonia. Kvartérní amoniové soli deaktivují aromatické jádro záporným rezonančním (mezomerním) efektem, proto by se dále sulfonovalo druhé jádro naftalenu, které by bylo elektronově bohatší. Acetylací aminoskupiny této reakci zamezíme, a *N*-acetyl-naftylamin se může sulfonovat do polohy 4.

10. Obecně takovéto skupiny nazýváme chránícími skupinami. Vhodnými případy mimo jiné jsou:

p-toluensulfonyl (tosyl zkratka Ts) lze použít na aminoskupinu, zavádí se *p*-toluensulfonyl chloridem v bazickém prostředí (příklad vhodných bází: TEA, Pyridin apod.). Odstranit lze kyselou hydrolyzou v prostředí H₂SO₄ nebo TFA (kyselina trifluoroctová).

Terc-butyldimethylsilyl (zkratka: *t*BDMS): lze s ní chránit hydroxylovou skupinu, zavádí se *terc*-butyldimethylsilyl chloridem v bazickém prostředí (imidazol), odstranit jej lze velice rychlou reakcí s tetrabutylamoniem fluoridem (TBAF).

Úloha č. 4: Kongo Červeně**(13 bodů)**

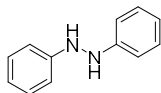
Autor: Ondra Daněk

1. Kongo červeně dokáže barvit textilie bez použití takzvaných mořidel (anglicky „*mordants*“ nebo „*dye fixatives*“), látek určených k uchycení barviva na vlákno textilie. U ostatních barviv používaných v této době bylo nutné používat látky jako například síran draselný-chromitý nebo kyselinu taninovou (tříslovou).
2. Kongo červeně může být i modrá a to při pH nižším než 3. Červená je při pH nad 5,2 a mezi těmito hodnotami přechází z jedné barvy na druhou.
3. Rusky se „červená“ řekne *красная* (krasnaja) příklad použití: Rudé náměstí = *Красная площадь* – Krasnaja ploščad'
4. Reakční podmínky: Zn/NaOH (roztok ve směsi H₂O/MeOH)

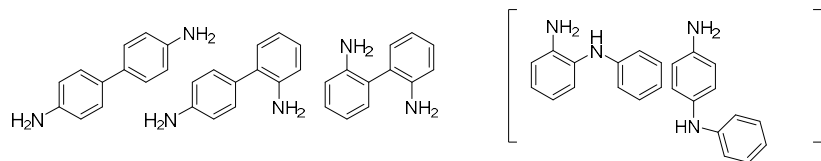
Nelze použít redukci v kyselém prostředí, neboť tak bychom dostali anilin. Je potřeba, aby redukce probíhala pomaleji, a stihly spolu zkondenzovat meziproducty redukce – nitrosobenzen a fenyhydroxylamin. Ty spolu vytvoří diazobenzen-*N*-oxid, který se dále redukuje na difenylhydrazin.

K tomu je nutné zásadité prostředí.

Látka A:



5.



Bifenyl s aminoskupinami v poloze 3 nebo 3' nevzniká, protože aminoskupina aktivuje jen *ortho* a *para* polohu. *o*- a *p*-semidin nejsou nutné, ale jsou správně.

6. Změřením bodu tání. Benzidin díky polohám aminoskupin tvoří intermolekulární vodíkové můstky, díky nimž vznikají v pevné fázi dlouhé řetězce molekul, bod tání se tak výrazně zvyšuje. Benzidin taje při 122 °C, zatímco jeho izomery mají bod tání výrazně nižší (bifenyl-2,2'-diamin: b.t. = 81 °C, bifenyl-2,4'-diamin: b.t. = 54,5 °C). Uznat lze třeba i TLC.
7. a) Ullmannova reakce probíhá v pevné fázi na písku s bronzem. Při vysoké teplotě se spojují dvě aromatická jádra substituovaná jódem na symetrický bifenyl. Kdybychom provedli takovouto reakci se směsí dvou různých aromátů,

Ovšem když Vám ukáže přístroj, nepřipomíná Vám NMR spektrometr ani trochu.

19. Popište rozdíly mezi NMR a EPR z hlediska síly magnetického pole, pracovní frekvence a citlivosti.

Blíží se konec Vaší exkurze a k Vašemu překvapení Radek vytáhne lahev piva. Bráníte se, že nebudete pít, že Vám snad ani nebylo osmnáct. Ale Radek se jen usměje. „Pít nebudeme. Ale můžeme pomocí EPR zjistit jak je to pivo ...“

20. Jaká vlastnost piva se zjišťuje pomocí EPR? Na základě čeho?

Úloha č. 4: Kyselé Vánoce**(11 bodů)**

Autorka: Magda Křelínová



Vůně cukroví je nepopíratelným symbolem Vánoc, ať už jde o tradiční druhy, jako jsou linecké, perníčky nebo třeba pracny, nebo o ty méně tradiční jako například makronky. Právě takové mandlové sušenky si „upečeme“ i v této úloze. Použijeme máslo, cukr, mandlovou mouku, skořici a trochu tajné ingredience. Žádná z těchto ingrediencí nás však nebude zajímat přímo sama o sobě...

1. a) Po každé z výše zmíněných ingrediencí je pojmenována kyselina. Nakreslete strukturální vzorce každé z nich. Tajnou ingredienci můžete v tuto chvíli vynechat.

b) Po potravinách jsou pojmenovány ještě další kyseliny. Uveďte názvy dvou z nich.

Nyní se zaměříme na jednotlivé kyseliny. Jako první by do sušenek patřilo máslo, začneme tedy kyselinou máselnou. Ta se připravuje nejvýhodněji pomocí dvoukrokové syntézy, jejíž první částí je oxidace butan-1-olu pomocí manganistanu draselného.

2. Navrhněte oba kroky přípravy kyseliny máselné.

3. Napište, za jakých okolností se volná kyselina máselná v másle vyskytuje, a vysvětlete její přítomnost chemicky.

„Máslo“ bychom tedy měli, teď je potřeba ho utřít s cukrem, pojďme se tedy podívat na kyselinu triviálně označovanou jako kyselina cukrová. Ta patří do jedné specifické podskupiny karboxylových kyselin.

4. a) O jakou skupinu jde?

b) Uveďte, jak takovéto kyseliny obecně vznikají (z jakých sloučenin, jakým procesem).

c) Navrhněte schéma vzniku kyseliny cukrové.

Výchozí látka pro vznik kyseliny cukrové je součástí významné molekuly, jejíž druhá část poskytuje za určitých podmínek kyselinu patřící do stejné skupiny (viz otázka 4a).

5. a) Uveďte název i strukturální vzorec látky tvořící druhou část molekuly.

b) Jaká kyselina z ní vzniká? Uveďte název i strukturální vzorec.

Vzhledem k tomu, že rozpouštíme předem známé množství látek ve stejném objemu, který se ve všech výrazech vykrátí, můžeme používat rovnou poměr látkových množství. Hodí se vypočítat, v jakém molárním poměru jsou smíchány kyselina citronová a jedlá soda. Tím zjistíme, jaké ze tří pK_a pro kyselinu citronovou máme používat (do jakého stupně očekáváme průběh neutralizace).

| Číslo nádoby | $m(\text{NaHCO}_3)$ (g) | $m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ (g) | Poměr $\frac{n(\text{NaHCO}_3)}{n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)}$ |
|--------------|-------------------------|---|---|
| 1 | 20 | 10 | 4,57 |
| 2 | 20 | 20 | 2,29 |
| 3 | 10 | 20 | 1,14 |

Výpočtem poměru jsme zjistili, že v nádobě 3 proběhla neutralizace zcela do prvního stupně a část kyseliny zreagovala se sodou na citronan disodný. Pro tuto nádobu budeme počítat s pK_{a2} , pro ostatní, kde proběhla úplná neutralizace do druhého stupně, budeme počítat s pK_{a3} .

Pro nádobu č. 3 platí tento jednoduchý vzorec, ve kterém v čitateli zlomku v logaritmu vidíme množství citronanu monosodného, ve jmenovateli je množství citronanu disodného, které odpovídá množství jedlé sody zbylé po neutralizaci do prvního stupně.

$$\text{pH} = pK_{a2} - \log\left(\frac{n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8) - (n(\text{NaHCO}_3) - n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8))}{n(\text{NaHCO}_3) - n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)}\right)$$

Výsledné pH je 4,0.

Pro nádoby č. 1 a 2 probíhá neutralizace zcela do druhého stupně, od celkového množství jedlé sody je tedy třeba odečíst dva ekvivalenty kyseliny citronové, jelikož toto množství se spotřebovalo právě na její neutralizaci. Dále budeme v našem zjednodušení uvažovat, že citronan disodný nereaguje s hydrogenuhličitánem sodným do třetího stupně, zbylou jedlou sodu pak ztotožníme s citronanem trisodným.

$$\text{pH} = pK_{a3} - \log\left(\frac{n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)}{n(\text{NaHCO}_3) - 2n(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)}\right)$$

Takto spočítané pH vyjde pro nádobu č. 2 5,8, pro nádobu č. 1 pak 6,8.

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

4. Stupnice pH může vypadat například následovně: pH 1: koncentrovaný roztok kyseliny citronové, pH 2: ocet, pH 3: worcestr, pH 5: káva, pH 6: kohoutková voda, pH 7: destilovaná voda, pH 8: roztok jedlé sody, pH 9: čistič kuchyně Larrin (obsahuje NH_3), pH 10: mýdlo, pH 12 nebo vyšší: krtek na odpady (obsahuje NaOH).

Všem experimentátorům děkujeme za krásné obrázky, přiletělo nám jich opravdu hodně a bylo těžké mezi nimi vybrat ten nejlepší. Nejvíce u nás zabodoval Ondřej Běhan se svou duhovou antokyanovou stupnicí.



Obrázek 4: Ondrova antokyanová stupnice

U měření vlastními pH papírky jste byli originální. Velmi populární bylo měření pH vlastní moči a slin, různých alkoholických nápojů nebo třeba měření tělních tekutin domácích mazlíčků.

5. Odhady pH byly hodnoceny individuálně na základě popsaných barev a zaslaných fotografií barevné škály pH antokyanového indikátoru.
6. $3 \text{NaHCO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 7.

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8) = 192,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log\left(\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}}}\right)$$

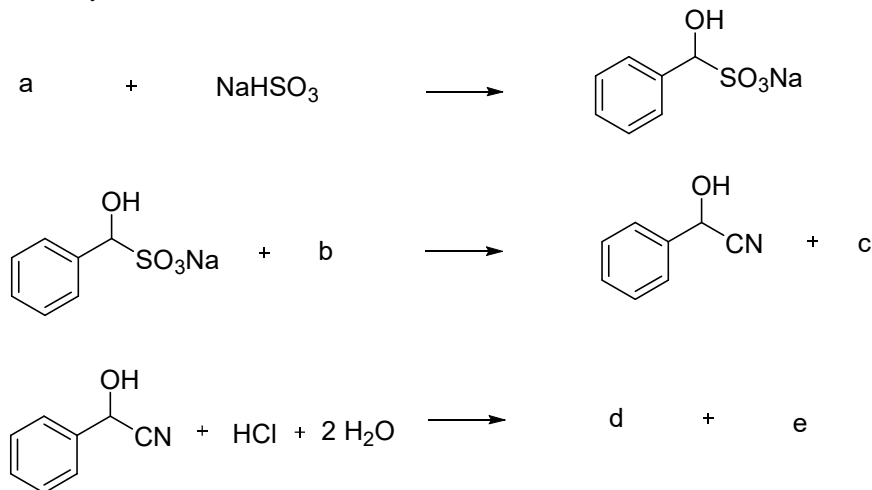
- c) Nakreslete strukturální vzorec výše zmíněné významné molekuly, napište její název a uveďte potravinu, ve které se tato látka běžně vyskytuje.

Nápověda: Existuje kyselina, která nese název požadované potraviny. S touto kyselinou se v této úloze jinak nesetkáte.

Máslo s cukrem je utřené, můžeme pokračovat. Přidáme mandlovou moučku, ale abychom ji „získali“, je potřeba zodpovědět pár otázek ohledně další z „potravinových“ kyselin – kyseliny mandlové.

6. a) Doplňte níže uvedené schéma přípravy kyseliny mandlové o chybějící sloučeniny.

Nápověda: první dva kroky se dají shrnout do procesu známého jako kyanhydrinová syntéza.



- b) Výchozí sloučenina má s kyselinou mandlovou souvislost i v praxi, a to nejenom tu, že slouží jako výchozí látka pro její syntézu. Jako co se tato sloučenina používá v této souvislosti?

Nápověda: Nejedná se o přímo chemické využití, ale spíše o praktické využití vlastností této látky.

Nyní je potřeba sušenky dochutit, k tomu nám poslouží skořice, jejíž esenciální olej se z části skládá ze samotné kyseliny skořicové.

7. Tato kyselina se připravuje kondenzací benzaldehydu s acetaldehydem. Po jakém vědci jsou tento a jemu podobné procesy pojmenovány? Za jakých reakčních podmínek probíhá, stejně jako procesy podobné této konkrétní reakci?

8. Při přípravě kyseliny skořicové vzniklo 19,5 g kyseliny skořicové (výtěžek 70 %).

a) Kolik ml benzaldehydu a acetaldehydu bylo potřeba pro reakci? Množství použitého acetaldehydu odpovídá 156 % stechiometrického množství.

M (k. skořicová) = 148,17 g/mol; M (benzaldehyd) = 106,13 g/mol;

M (acetaldehyd) = 102,09 g/mol; ρ (benzaldehyd) = 1,042 g/ml;

ρ (acetaldehyd) = 1,082 g/ml

b) Katalyzátor nutný k reakci je v hmotnostním poměru s benzaldehydem 1:2 (hmotnost benzaldehydu pro tyto potřeby zaokrouhlete na celé číslo). Tento katalyzátor se vyrábí dehydratací svého hydrátu. Jaký hydrát se používá? Kolik g daného hydrátu bude potřeba na výrobu potřebného množství katalyzátoru?

A nakonec přidáme tajnou ingredienci, ta se běžně využívá pro zvýraznění chuti a nalezneme ji jistě v každé domácnosti. „Její“ kyselina však hraje roli v procesu zpracování sušenky poté, co ji pozřeme.

9. a) O jakou kyselinu jde? Uveďte název („podle ingredience“), systematický název a vzorec.

b) Kde sušenka tuto kyselinu na cestě naším tělem potká?

c) Při jakém procesu se uplatňuje?

d) Jaké má konkrétní funkce (2)?

Úloha č. 3: Fialová

(10 bodů)

Autoři: Tereza Dobrovolná, Jan Hrubeš

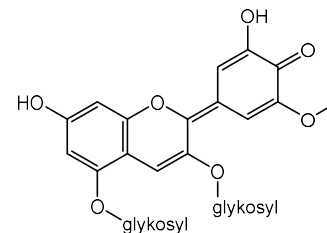
1. $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$

pH je záporně vzatým dekadickým logaritmem aktivity iontů H_3O^+ . Aktivitu však lze pro zředěné roztoky vcelku s upokojující přesností ztotožnit s koncentrací.

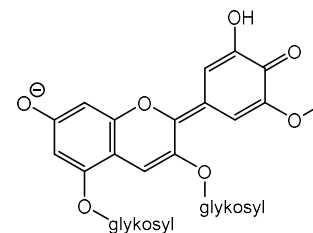
2. Pufrem je směs slabé kyseliny a její soli, případně slabé zásady a její soli.

Příklady pufrů mohou být octanový pufr, fosfátový pufr, Schwarzenbachův pufr (NH_4Cl a NH_3) a další.

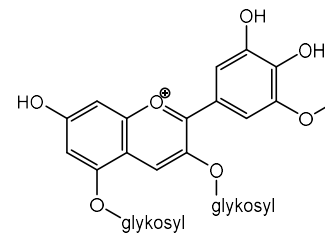
3. Neutrální prostředí:



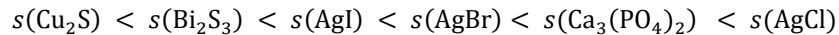
Zásadité prostředí:



Kyselé prostředí:



Nižší rozpustnost než halogenidy mají pouze sulfidy. I přes skutečnost, že $K_S(\text{Bi}_2\text{S}_3) \ll K_S(\text{Cu}_2\text{S})$, je nejméně rozpustnou sloučeninou z nabízených sulfid měďný. Absolutní porovnání (od nejméně do nejvíce rozpustné soli):



9. Z nabízených sloučenin jsou solemi pouze KI a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, obě jsou však velmi dobře rozpustné, a proto pro žádnou není součin rozpustnosti definovaný.

10. Rovnováhu posouvá přítomnost chloridových aniontů (efekt společného iontu), proto pro tuto reakci platí:

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot (s + c_{\text{sůl}})$$

$$s^2 + c_{\text{sůl}} \cdot s - K_S = 0$$

$$s(\text{AgCl}) = 1,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Rozpustnost se o několik řádů snižuje.

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

Úloha č. 5: Na vlnách TNT

Autor: Adam Jaroš

Smrt hangár míru

S oblohy sražen

_____ *teploměru*

Vytryskla na zem

(Úryvek z básně Měsíc na křídlech)

Je tomu krásně kulatých 35 a 60 let, kdy se Jaroslav a Jaroslav stali laureáty Alfredovy ceny, která je udělována za přínos společnosti. Ačkoliv jsou si pole jejich působnosti na hony vzdálená, pojí je místo a doba narození a také fakt, že jsou významnými českými nositeli zmíněného ocenění (ne však jedinými¹⁰). Autor úlohy si dovilil spojit všechny tři osobnosti ve slovní hříčce, která je ukryta v názvu úlohy.

1. Zjistěte příjmení obou Jaroslavů i Alfreda a vysvětlíte, jak každý z nich souvisí s názvem této úlohy. V jakých oblastech získali Jaroslavové onu cenu?

V úvodu úlohy lze také nalézt úryvek z básně, ve kterém je záměrně vynecháno další pojítko mezi oběma Jaroslavy. Jde o jeden ze dvou prvků (**X**), které se za standardních podmínek vyskytují v kapalném skupenství.

2. Jaký prvek byl vynechán z úvodní básně a čím je způsobena jeho kapalnost? Který prvek je vlivem stejných efektů neobvykle zabarven, a byl proto od svého objevu považován za obzvlášť hodnotný?

Nám blízký Jaroslav získal ocenění za objev analytické metody, která je dodnes široce využívána. Ačkoliv je při ní využíváno různých typů elektrod, ta s prvkem **X** má jednu zásadní výhodu.

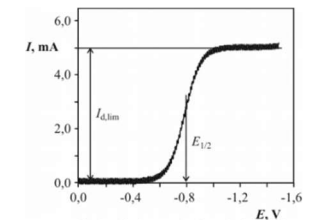
3. Jak se nazývá vynalezená metoda? Co je výhodou kapalných elektrod?

Na obrázku v úvodu úlohy je zobrazen jednoduchý výstup měření danou metodou, která nám umožňuje zkoumat látky rozpuštěné v roztoku jak kvalitativně (o jakou látku jde), tak i kvantitativně (kolik látky se v roztoku vyskytuje). K výpočtům spjatým s touto metodou přispěl další vědec, tentokrát slovenské národnosti, Dionýz Ilkovič, se svou rovnicí pro difúzní proud

$$I_{d,\text{lim}} = k z F D \frac{1}{2} m \frac{2}{3} t^{\frac{1}{2}} c,$$

kde k je konstanta o hodnotě $0,627 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ kg}^{-2/3}$, z je počet elektronů potřebných k redukci jedné částice analytu, F je Faradayova konstanta, D je difúzní koeficient,

(8 bodů)



¹⁰ https://cs.wikipedia.org/wiki/Gerty_Coriov%C3%A1
https://cs.wikipedia.org/wiki/Carl_Ferdinand_Cori
https://cs.wikipedia.org/wiki/Peter_Gr%C3%BCnberg

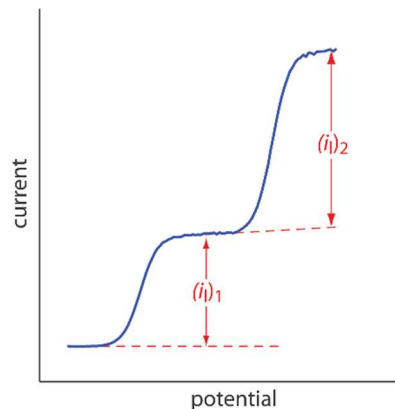
m je průtoková rychlost prvku **X** skleněnou kapilárou (měřicí elektroda), t je doba, po kterou visí kapka prvku **X** konci kapiláry, a c je koncentrace analytu.

4. Na základě Ilkovičovy rovnice odhadněte, jak se změní hodnota limitního difúzního proudu, zdvojnásobíme-li koncentraci stanovované látky.

Samotné měření komplikuje přítomnost redukovatelného plynu v atmosféře – vzhledem k jeho relativně vysoké koncentraci by jeho vlna v grafu překryla stanovovanou látku. Roztok se vzorkem je proto nutné před začátkem měření důkladně probublat inertním plynem a v průběhu měření udržovat stálou atmosféru inertního plynu nad roztokem.

5. O jaký redukovatelný atmosférický plyn jde? Jakým inertním plynem jej lze odstranit z roztoku?

Uvažujme nyní, že jsme připravili vlastní FeCl_3 přímou syntézou z kovového železa a plynného chloru. Po rozpuštění a změření našeho vzorku vidíme dvě vlny (podobně jako na Obrázku 1) – každá odpovídá redukci na elektrodě. Měřenou látku lze totiž charakterizovat pomocí půlvlnového potenciálu, $E_{1/2}$, kterým lze rozlišit i různé oxidační stavy téhož prvku.



Obrázek 1: Grafický záznam měření, který ukazuje redukci dvou různých látek.

6. Jakým reakcím iontů železa na povrchu elektrody odpovídají dvě námi pozorované vlny?

Bohužel jsme při syntéze FeCl_3 šetřili s chlorem a náš produkt je znečištěn FeCl_2 . Můžeme však jednoduše zjistit, jaký je obsah nečistot. První pozorovaná vlna dosáhla $I_{d,lim} = 10,5 \mu\text{A}$, druhá $I_{d,lim} = 25,4 \mu\text{A}$.

7. Jaký je obsah nečistoty ve stanovovaném vzorku za předpokladu, že parametry m a t z Ilkovičovy rovnice jsou v průběhu měření konstantní? Jaký by byl poměr $I_{d,lim}$ daných vln, kdyby byl vzorek čistý FeCl_3 ? Difúzní koeficienty pro jednotlivé ionty jsou $D(\text{Fe}^{2+}) = 0,71 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $D(\text{Fe}^{3+}) = 0,6 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

$$s(\text{AgBr}) = 7,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$s(\text{AgI}) = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b) Pro kvantitativní stanovení je nejlepší použít anion, který se nejvíce sráží, tedy zachytí přítomnost stříbrných kationtů při co nejnižší koncentraci. Nejméně rozpustný z nabízených je AgI .

Přídavkem Ag^+ k roztoku halogenidu vzniknou špatně rozpustné sloučeniny AgX . AgCl je bílá sraženina, která na světle fialová, šedne až černá; je rozpustná v amoniaku. AgBr je mírně nažloutlá sraženina, která na přímém světle šedne; je rozpustná v koncentrovaném amoniaku, v roztocích rozpustných kyanidů a thiosíranů. AgI je žlutá fotocitlivá sraženina nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné, v koncentrovaném amoniaku bělá, ale nerozpouští se.

c) Fluorid stříbrný je ve vodě velmi dobře rozpustný. Součin rozpustnosti má smysl uvádět u špatně rozpustných solí.

8.

$$K_S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}}$$

$$s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_S(\text{Cu}_2\text{S}) = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$s(\text{Cu}_2\text{S}) = 1,71 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_S(\text{Bi}_2\text{S}_3) = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = (2s)^2 \cdot (3s)^3 = 108s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}}$$

$$s(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,71 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b)

na 100 g vody se vyloučí: $79,2 \text{ g} - 62,9 \text{ g} = 16,3 \text{ g}$ krystalů

79,2 g soli ... 16,3 g krystalů

225,0 g soli ... $m_{\text{krystalů}}$

$$m_{\text{krystalů}} = \frac{225,0 \text{ g} \cdot 16,3 \text{ g}}{79,2 \text{ g}} = 46,3 \text{ g}$$

c)

v roztoku zůstane: $225,0 - 46,3 \text{ g} = 178,7 \text{ g}$ soli

79,2 g soli ... 100 g vody

178,7 g soli ... m_{vody}

$$m_{\text{vody}} = \frac{178,7 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}}{79,2 \text{ g}} = 225,6 \text{ g}$$

$$m_{\text{roztoku}} = m_{\text{vody}} + m_{\text{soli}} = 225,6 \text{ g} + 178,7 \text{ g} = 404,3 \text{ g}$$

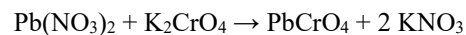
d)

79,2 g soli ... 16,3 g krystalů

178,7 g soli ... $m_{\text{krystalů}}$

$$m_{\text{krystalů}} = \frac{178,7 \text{ g} \cdot 16,3 \text{ g}}{79,2 \text{ g}} = 36,8 \text{ g}$$

6. Chromová žluť (systematicky chroman olovnatý PbCrO_4) se používá například pro výrobu barviv a pigmentů (školní autobusy v USA¹¹; restaurátorství, ve vlasové kosmetice, dříve také pro barvení textilií), dále v pyrotechnice, pro výrobu fotocitlivých materiálů či detergentů.



7. a) Pro všechny sloučeniny ze zadání platí:

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_S}$$

$$s(\text{AgCl}) = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

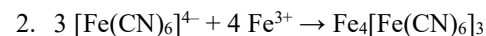
Řešení úloh 1. série 18. ročníku KSICHTU

Úloha č. 1: Modrá

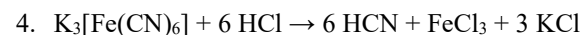
(11 bodů)

Autorka: Tereza Dobrovolná

1. NAKONEC VÍTĚZÍ MYŠKA, ZAJÍČKOVI SE ZLOMILA PASTELKA.

V analytické chemii pro důkazové reakce přítomnosti Fe^{3+} iontů.

3. Název je historický. Žlutá krevní sůl se dříve připravovala tavením K_2CO_3 s dusíkatými složkami odpadu z jatek: krví, kůží nebo masem mrtvých zvířat.



5. $m(\text{myš}) = 45 \text{ g}$; $LD(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 3 \text{ mg kg}^{-1}$; $m(\text{HCN}) = 40 \text{ } \mu\text{g}$;
 $M(\text{HCN}) = 27,026 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 329,24 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{HCN}) = \frac{m(\text{HCN})}{M(\text{HCN})} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ g} / 27,026 \text{ g mol}^{-1} = 1,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = n(\text{HCN}) / 6 = 1,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 6 = 2,467 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = n(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot M(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 2,467 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot 329,24 \text{ g mol}^{-1} = 8,122 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 0,081 \text{ mg}$$

trojčlenka, přímá úměra: 3 mg ... 1000 g; $x \text{ mg} \dots 45 \text{ g}$

$$\rightarrow x = (45 / 1000) \cdot 3 = 0,135 \text{ mg}$$

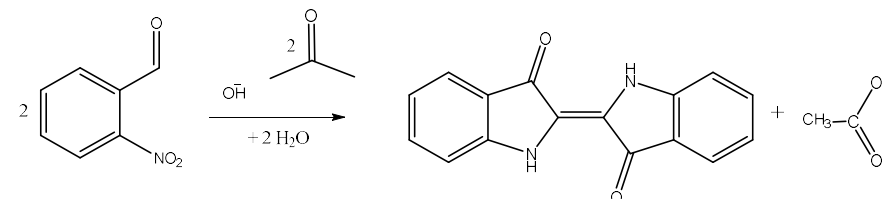
$$0,135 \text{ mg} - 0,081 \text{ mg} = 0,054 \text{ mg}$$

Myška snědla asi 0,081 mg červené krevní soli. Aby se otráвила, musela by spořádat ještě 0,054 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

6. Měď: v nepřítomnosti kyslíku jako bezbarvý deoxyhemocyanin s Cu^I , po navázání O_2 jako modrý oxyhemocyanin s Cu^{II} .

7. Většina členovců a měkkýšů (výjimka žijící u nás: okružák ploský).

8.



Obrázek 1: Baeyerova-Drewsonova syntéza indiga

¹¹ https://en.wikipedia.org/wiki/School_bus_yellow

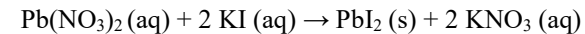
9. Pumiliotoxin se zvířeti zasaženému šípem dostane do krevního oběhu a usmrtí jej. V případě požití jed prochází trávicí soustavou a do krve se nedostane.
10. Žabky si vysoce jedovaté látky nevytvářejí samy, ale získávají je z potravy. V přírodě se živí jedovatými živočichy (mravenci, roztoči). Žáby držené v zajetí jedovaté sekrety postrádají, protože je chovatelé krmí jinými nejedovatými živočichy (cvrčky, octomilkami, chvostoskoky, stínkami).
11. $N(\text{myš}) = 10$; $m(\text{myš}) = 45 \text{ g}$; $LD(\text{pumiliotoxin}) = 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$
trojčlenka, přímá úměra: $2,5 \text{ mg} \dots 1000 \text{ g}$; $x \text{ mg} \dots 450 \text{ g} \rightarrow x = 1,125 \text{ mg}$
Na otrávení 10 myší je třeba 1,125 mg čistého pumiliotoxinu.
12. $p(\text{úspěch}) = 0,6$; $N(\text{šípů}) = 10$; 2 neúspěchy a 8 úspěchů
binomické rozdělení: $\binom{10}{8} \cdot 0,6^8 \cdot (1 - 0,6)^{10-8} = 0,121$
Pravděpodobnost, že při střelení 10 šípů indiáni dvakrát minou, je asi 12 %.
jev opačný: mezi zabitými jedinci nebude Myška Cestovatelka:
 $P' = \left(\frac{\binom{9}{8}}{\binom{10}{8}}\right) = 0,2$
 $P = 1 - 0,2 = 0,8$
Pravděpodobnost, že mezi zabitými jedinci bude Myška Cestovatelka, je 80 %.

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

Úloha č. 2: Žlutá**(7 bodů)**

Autorka: Tereza Gistrová

- Ne, alchymisté nepřipravili zlato, pouze sůl, která ho vzhledově připomínala. Kromě jaderných reakcí transmutací prvku nelze provést. Tato reakce bývá nazývána zlatý déšť kvůli zlatavým krystalkům jodidu olovnatého v roztoku, které se postupně usazují u dna (viz první odkaz v části Literatura). Na obrázku je zlatice prostřední (*Forsythia intermedia*), lidově často nazývaná rovněž zlatý déšť.
- Sloučeniny olova jsou obecně toxické, při manipulaci je potřeba dbát na bezpečnost a po provedení pokusu nevytlévat zbylé chemikálie „do kanálu“. Kyselina dusičná je velmi silná kyselina s oxidačními účinky, která ve vyšší koncentraci reaguje s množstvím organických látek a při kontaktu s kůží zanechává žluté skvrny. Při rozsáhlejším poleptání mohou rány začít hnisat. Při zahřívání roztoků k varu je také důležité dávat pozor na skrytý var – vykypění směsi lze do jisté míry zabránit například vložením varných kamínků. I vznikající vedlejší produkt může představovat nebezpečí: dusičnan draselný se běžně používá v pyrotechnice jako zdroj kyslíku pro hoření. Na závěr je také dobré si uvědomit, že studené sklo vypadá stejně jako horké.
- Plumbum dulcis – dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; kalii iodidum – jodid draselný KI; lučavka – kyselina dusičná HNO_3 ; voda – oxidan H_2O . Jedná se o srážecí reakci (uznávané i konverze, podvojná záměna nebo jiné smysluplné odpovědi).



4.

144,0 g soli ... 100 g vody

42,0 g soli ... m_{vody} vody

$$m_{\text{vody}} = \frac{42,0 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}}{144,0 \text{ g}} = 29,2 \text{ g}$$

5. a)

79,2 g soli ... 100 g vody

225,0 g soli ... m_{vody} vody

$$m_{\text{vody}} = \frac{225,0 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}}{79,2 \text{ g}} = 284,1 \text{ g}$$

$$m_{\text{roztoku}} = m_{\text{vody}} + m_{\text{soli}} = 284,1 \text{ g} + 225,0 \text{ g} = 509,1 \text{ g}$$