



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 8, série 2

2009/2010



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 osmým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. Seminář je podporován v rámci Rozvojového projektu CSM 8/2009.

Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vy, řešitelé KSICHTu, dopisujete s námi, autory, a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme vám je zpátky s přiloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Proč řešit KSICHT?

V rámci tohoto semináře se zdokonalíte nejen v chemii samotné, ale i v mnoha dalších užitečných schopnostech. Za všechny jmenujme zlepšení logického myšlení, schopnosti vyhledávat informace, třídít je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozně, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

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

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

Pro letošní akademický rok se nám navíc podařilo zajistit **promíjení přijímacích zkoušek** do chemických (a některých dalších) studijních oborů na **Přírodovědecké fakultě UK**. Bez přijímací zkoušky budou přijati řešitelé, kteří ve školním roce 2008/2009 získali alespoň 50 % z celkového počtu bodů

nebo ve školním roce 2009/2010 v 1.–3. sérii získají alespoň 50 % z celkového počtu bodů za tyto série.

Jaké úlohy na vás čekají?

Úlohy se týkají různých odvětví chemie a snažíme se, aby si v nich každý z vás přišel na své. Jsou tu úložky hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už dá práci. Nechceme jen suše prověřovat vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku a v experimentální úloze prokážete též svou chemickou zručnost. Pokud nezvládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevadí, byli bychom moc rádi, kdybyste si z řešení úloh odnesli nejen poučení, ale hlavně abyste se při řešení KSICHTu dobře bavili. Jak se nám naše snažení daří, to už musíte posoudit sami.

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál o sensorické analýze. Dozvíte se spoustu zajímavých a užitečných informací, které pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen *zaregistrovat*¹ 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*² jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem ksicht@natur.cuni.cz.

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), *uved'te 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 odesílání 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. Uved'te raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná. Řešení

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

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

vypracovávejte samostatně, neboť při společném řešení se spoluřešitelé podělí o získané body rovným dílem.

Errata

Autoři úlohy Lodě byli do hry tak zabrání, že namísto správné tabulky „s 4. až 6. periodou d-prvků“ bez uzardění psali o neexistující tabulce „s 3. až 5. periodou d-prvků“. Za chybu se omlouváme a děkujeme řešitelům za upozornění.

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).

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu³ 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. Jestliže má úloha více autorů, pište prvním uvedenému.

Den otevřených dveří na PřF UK

Dne 22. ledna 2010 se na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze uskuteční den otevřených dveří. Dozvíte se informace o studiu na fakultě, budete si moci prohlédnout laboratoře a dozvědět se aktuální novinky ve výzkumu. Srdečně vás zveme! Více informací naleznete na webových stránkách PřF UK.⁴

Termín odeslání 2. série

Série bude ukončena **4. ledna 2010**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

³<http://ksicht.natur.cuni.cz>

⁴<http://www.natur.cuni.cz/studium/uchazec/>

Úvodníček

Drazí Ksichtáci!

Jak každé malé dítě ví, v okamžiku, kdy ve výlohách obchodů napadne první umělý snůh a z televizních obrazovek se rozezní veselý hlas rolníček, drásající už tak vypjaté nervy opozdilých nakupujících, mezi prostým lidem se rozhostí slavnostní nálada v tušení něčeho velkého. Děti jsou najednou hodnější, taxikáři kradou trochu méně a uklízečky občas i mezi umýváním záchodů a zrcadel mění vodu. Všichni podvědomě tuší, že prosinec je neodmyslitelně svázán s něčím důležitým – tušíte správně. V prosinci vychází druhá brožurka KSICHTu. A co že vám tento zázrak vezdejší, vtělení dokonalosti přináší?

Pro zahřátí a zopakování základních technik práce s pastelkami jsme pro vás zařadili úlohu číslo jedna. Řešení by pro vás nemělo být velkým problémem, pokud vzpomenete kategorického imperativu vštěpovaného již od školky: Nepřetahovat!

Starší již tuší, že díky účinkům jistých látek můžete vidět všemožné barvičky i bez použití pastelek. Zjistit, jak že to přesně funguje, bude na vás v úloze druhé. Pokud jste se vždy domnívali, že příprava komplexů je sice nudná, ale naprosto bezpečná záležitost, pak vás nejspíše vyvede z omylu úloha třetí. Po explozivní anorganice pak následuje explozivní organika, která v sobě navíc ukrývá jedno velké tajemství, které by mohlo být nejspíše vysvětlením, proč, že je benzín tak drahý. Závěrem jsme pak zařadili na základě mnoha srdceryvných dopisů vámi tak milovanou kvantovku. Věřím, že tato úloha uspokojí vaši potřebu po psaní šipeček do čtverečků opět na několik let dopředu.

Hezké a klidné vánoční svátky přeje za celý autorský tým

Honza Havlík

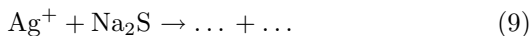
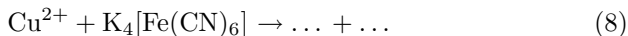
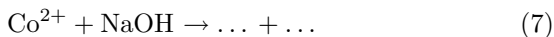
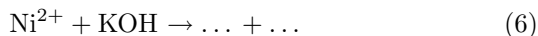
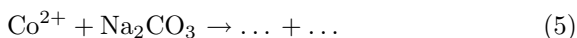
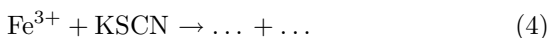
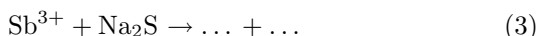
Zadání úloh 2. série 8. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Malujeme malovánky****8 bodů**

Autor: Eva Vrzáčková

*Malujeme malovánky**modrou barvou nebe.**Modrou nebe – nejkrásnější,**maminko, jen tebe.*

Vzpomínáte si ještě na tuto říkanku? Je to už hodně dávno, co jste se ji učili, že? Ale tyto věci se nezapomínají... Nebojte, dnes si ji připomeneme – vrátíme se do předškolního věku a budeme si hrát s barvičkami. Nebude to ovšem malování jen tak hala bala – budeme se učit kreslit chemicky! A k tomu nám ještě dětská léta připomenou večerníkové postavičky. Že už se těšíte? No tak pojd'me si hrát!

1. Na prvním obrázku jste jistě už rozpoznali včelku Máju a Vilíka. Ovšem jsou nějací bezbarví. Vaším úkolem bude nejprve doplnit chemické rovnice, správně je vyčíslit a u stěžejních produktů napsat jejich barvu. Na základě barviček vybarvíte první obrázek a pošlete nám ho.



2. V prvním úkolu se jedna vzniklá látka odlišuje od ostatních. Napište nám, o kterou sloučeninu se jedná a proč tomu tak je.
3. Na druhém obrázku se na vás vesele směje Krteček. Určitě se i vy budete smát nad zašifrovanými slovy. Pro nás chemiky jsou jistě lehce identifikovatelná. Rozluštěte názvy chemických sloučenin a nezapomeňte u každé sloučeniny uvést barvu, podle které vybarvíte druhý obrázek, jenž nám také pošlete.

(1)	DOJID TONOVÝLA	(5)	XIDDYHOR NĚMAĎÝT
(2)	LUDSIF ŠČANERÝNI	(6)	RACHNOM NĚMAĎÝT
(3)	DOJID TANŤURŤÝ	(7)	DOXI BŘÍTRÝNS
(4)	RAČOFENSOFN MORÝCHIT	(8)	LUDSIF TONOVÝLA

Tabulka 1: Zašifrované barvy

(1)	$[5 \times 11; 3 \times 17]$
(2)	$[5 \times 12; 3 \times 16]$
(3)	$[2 \times (6 \times 15; 2 \times 16); 4 \times 6; 4 \times 2 \times 16]$
(4)	$[4 \times 7; 3 \times 16]$
(5)	$[4 \times 10; 2 \times 14; 3 \times 2 \times 16]$
(6)	$[3 \times 4 \times 11; 2 \times (3 \times 15; 4 \times 2 \times 16)]$
(7)	$[4 \times 6; 3 \times (2 \times 16; 1 \times 1)]$
(8)	$[2 \times 6 \times 15; 3 \times 3 \times 16]$
(9)	$[4 \times 11; 3 \times 16]$

Tabulka 2: Tajemná čísla

- Na posledním obrázku je namalována Maková panenka a motýl Emanuel. Nebuďte stejně ostýchaví podobně jako Maková panenka a pusťte se do luštění tajemných čísel. Každému „symbolu“ přiřaďte chemický vzorec a také barvu, poté vybarvíte poslední obrázek a přibalte ho k řešení.
Pomůckou vám bude periodická tabulka prvků – mimochodem třeba sloučeninu K_2CrO_4 bychom zakódovali $[2 \times 4 \times 1; 4 \times 6; 4 \times 2 \times 16]$.
- A jéje! Určitě jste si už také všimli, že jeden obrázek je v nepořádku. Obrázek ovšem přemalovávat nemusíte, stačí, když nám napíšete, jaká barva je chybná. Jako správnou barvu bychom mohli použít například roztok komplexní částice d-prvku ležícího ve čtvrté periodě s organickým bidentátním ligandem. Tato komplexní částice se používá v analytické chemii jako redoxní indikátor. Napište nám, o jakou barvu a komplexní částici se jedná a jak se jmenuje daný indikátor.
- V malířství se používají mimo jiných zinková a olovená běloba. Napište jejich chemický vzorec a název a vysvětlíte, kterou z bělob je výhodnější použít. Dokažte své domněnky chemickými rovnicemi.
- Jaká je vaše oblíbená večerníčková postavička?

Úloha č. 2: Jako zámek a klíč**9 bodů**

Autor: Ondřej Šimůnek

*V této úloze se budeme zabývat šalvějí divotvornou (*Salvia divinorum*) a působením její obsahové látky (látky **Z**) na lidský organismus prostřednictvím opioidních receptorů.*



1. Napište triviální název látky **Z** a nakreslete její vzorec.

Nyní trochu informací o receptorech. Jak jistě víte, všechny receptory, které v lidském těle máme, jsou primárně určeny pouze pro endogenní látky. Teprve s postupem poznávání přírody zjistil člověk, že některé přírodní (a později i syntetické) látky působí na lidský organismus také, a tudíž také musí interagovat s receptory v našem těle. Toho se dnes využívá například v medicíně při podávání léků.

Každá látka, která s receptorem může nějakým způsobem interagovat, má dvě důležité vlastnosti: afinitu (která udává, jak moc je molekula této látky kompatibilní s daným receptorem) a aktivitu (která udává, jak moc je molekula dané látky schopna receptor podráždit a vyvolat tak „odpověď“). Látku s velkou afinitou i aktivitou nazýváme agonistou, je to tedy látka, která dokáže nasednout na receptor a vyvolat odpověď. Látku, která vykazuje pouze afinitu k danému receptoru, nazýváme antagonistou. Ta dokáže receptor obsadit, ale nevyvolává žádnou odpověď. Antagonisté jsou tedy látky využitelné pro minimalizování účinku agonistů. Na pomezí skupiny agonistů a antagonistů leží skupina dualistů. Jsou to takové látky, které mají afinitu k receptoru a jen velmi malou aktivitu.

2. Látky typu opioidních dualistů se používají např. při substituční léčbě závislosti na opiátech. Vysvětlete proč.

Receptory dále dělíme na různé skupiny, a to podle toho, s jakou skupinou látek dokážou interagovat (máme tedy např. receptory opioidní, dopaminové, kanabinoidní, nikotinové, muskarinové a velkou řadu dalších). Jak bylo již výše řečeno, budeme se nyní zabývat receptory opioidními. Endogenními substráty těchto receptorů jsou tzv. opioidní peptidy: β -endorfin (skupinu opioidních receptorů, které převážně obsazuje, nazýváme μ -opioidní receptory, zkratka MOR), enkefalin (obsazující převážně δ -opioidní receptory, DOR) a dynorfin (obsazující převážně κ -opioidní receptory, KOR). Receptory z různých skupin (pokud jsou aktivované) působí na lidské tělo trochu jinak, přičemž nejširší spektrum účinků pozorujeme při aktivaci MOR a nejužší při aktivaci DOR.

Aktivace opioidních receptorů vede ke snížení produkce γ -aminomáselné kyseliny (GABA), noradrenalinu (pouze aktivací DOR) a excitačních neuro-

transmíterů. Aktivace MOR a DOR vede k útlumu tvorby cyklického adenosinmonofosfátu (cAMP) a aktivaci K^+ kanálu, aktivace KOR vede k inhibici Ca^{2+} kanálu. Tyto skutečnosti dále vedou k dalším dílčím krokům, vedoucím k útlumu organismu či jeho částí.

3. Jakou skupinu opioidních receptorů obsazuje látka **Z**?
4. Jeden vědecký článek říká: „Opioidní analgetika podaná přímo do mozkomíšního moku vyvolávají velmi silnou analgézi, a to již v dávkách podstatně nižších než při systémové aplikaci.“ Vysvětlete tento jev.
5. Proč podávání opioidních analgetik může způsobit zácpu?
6. Podávání řady opiátů (např. morfinu) vede k jevu, kterému se říká *tolerance*. Vysvětlete tento pojem a srovnajte ho s pojmem zvaným *tachyfy-laxe*. Uveďte příklad látky, při jejímž podání může dojít k tachyfy-laxi.
7. Seřad'te následující látky podle vhodnosti jejich použití jako antagonistů při předávkování látkou **Z**: naloxon, M-CAM (methocinnamox), norBNI (norbinalotrofinin), nalmefen, GNTI (5'-guanidinonaltrindol). Jejich seřazení odůvodněte.

Obsah látky **Z** v sušině šalvějových lístků je 0,2 %. Bylo odebráno 103 mg sušených šalvějových lístků, z nichž byla látka **Z** extrahována s výtěžkem 67 %. Tento extrakt byl po zahuštění a zbavení nežádoucích látek podán intravenózně našemu dobrovolníkovi. Uvažujte, že platí následující předpoklady:

- Biologická dostupnost látky **Z** je při intravenózním podání rovna jedné.
 - Distribučním prostorem uvažujme pouze krevní řečiště (dobrovolník má ve svém těle 6 l krve).
 - Při intravenózním podání látky **Z** je její distribuce v krevním řečišti tak rychlá, že můžeme uvažovat prakticky okamžité ustavení rovnoměrné koncentrace látky **Z** v krvi (tj. v čase t_0 je v těle dobrovolníka ustavena nejvyšší možná koncentrace látky **Z**, která s postupujícím časem pouze klesá).
 - Poločas eliminace látky **Z** u mužů činí 35 minut, efektivní koncentrace látky **Z** v krevním řečišti činí $4,6 \text{ nmol dm}^{-3}$.
8. Vypočtete, za jak dlouho po podání látky **Z** do krevního řečiště našeho dobrovolníka odezní její účinky. Pamatujte, že eliminace xenobiotik je popsána kinetickou rovnicí prvního řádu, což je rovnice diferenciální a tudíž ji před vlastním výpočtem musíte zintegrovat.

9. Představte si následující hypotetickou situaci: Pokud by látka **Z** tvořila komplex s krevními bílkovinami a navíc by při průchodu játry nasedala na enterohepatální cyklus, jak by se oproti skutečnosti změnila doba jejího setrvávání v organismu, intenzita jejího účinku a doba, kdy nastane maximální účinek?
10. Zakreslete do grafu časovou závislost koncentrace látky **Z** v krevním řečišti našeho dobrovolníka (přesně) a dále do stejného obrázku zakreslete (přibližně), jak by tato závislost vypadala při podání stejného množství látky intramuskulárně a transdermálně.
11. Z uvedených dat vypočítejte další toxikokinetické údaje pro látku **Z**: eliminační konstantu, AUC a clearance. Vysvětlete, jaký význam má veličina AUC a jak ji můžete získat, máte-li experimentálně naměřený časový průběh koncentrací xenobiotika v krvi. Stejně tak u clearance vysvětlete, co tato veličina označuje.

Úloha č. 3: Elementární analýza plná překvapení

8 bodů

Autor: Zbyněk Rohlík



Bylo připraveno šest látek **A–F**, vesměs nevalně stálých (charakteristickým projevem této nestability je exploze). Analýza ukázala, že tyto látky obsahují pouze kobalt, dusík a vodík. Stanovení obsahu jednotlivých prvků poskytlo data shrnutá v následující tabulce.

	Co (%)	N (%)	H (%)
A	24,92	71,24	3,87
B	16,17	80,60	3,34
C	24,89	71,21	3,84
D	20,55	73,10	6,36
E	24,99	71,23	3,86
F	24,93	71,17	3,85

- Určete sumární vzorce látek **A–F** (poznámka pro lenochy – celý výpočet vám zabere pouhých 6 minut).
- Pokuste se odhalit totožnost látek a napsat jejich názvy, víte-li, že
 - B** a **D** ve vodném roztoku disociují na stejný počet iontů, slitím těchto roztoků v molárním poměru 1:1 lze získat **A** a sloučeninu vodíku a dusíku o sumárním vzorci HN;
 - C** a **E** mají shodnou symetrii aniontu (D_{4h}), ale liší se symetrií kationtu (u **C** je C_{2v});
 - F** je neelektrolyt (v roztoku nedisociuje), molekula má trojčetnou osu symetrie.
- Pojmenujte vztahy mezi
 - F** a **A**, **F** a **C**, **F** a **E**
 - C** a **E**
 - A** a **C** či **A** a **E**,
 a specifikujte typy těchto vztahů.
- Nechte se inspirovat strukturami **A–F** a navrhňte podobnou látku (obsahující pouze Co, N a H), která by měla ještě vyšší obsah dusíku.

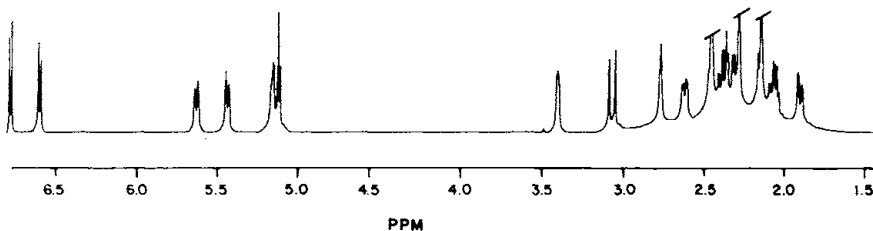
Úloha č. 4: Nové principy v pašování**9 bodů**

Autor: Milan Jakubek

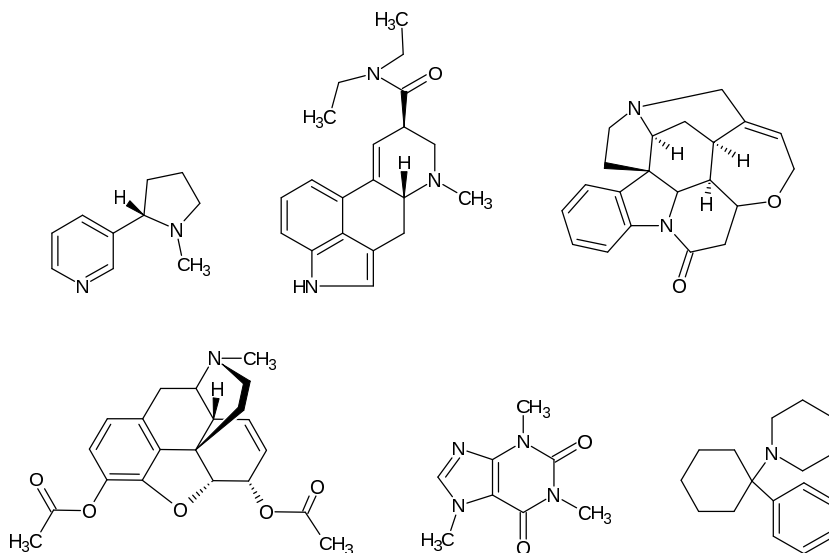
Je teplý letní večer a po Route 66 se žene černá cisterna. O kousek dál čeká u silnice zásahová jednotka, která má dnes za úkol dopadnout gang kolumbijských mafiánů. O pár minut později vše začíná. Do cesty projíždějícímu kamionu začínají vjíždět automobily zásahové jednotky a snaží se řidiče přinutit, aby zastavil. On ale stále ne-reaguje. Situace je nebezpečná, neboť cisterna zřejmě podle nápisu přepravuje benzín, a proto nemohou použít zbraně. Naštěstí řidič kamionu nevydrží, situaci vzdává a zastavuje. Ihned z aut vyskakují muži v kuklách, obkličují kamion a řidiči nasazují pouta. Nastává důkladná prohlídka kamionu, avšak žádné zbraně ani zakázané látky nenacházejí. Proč tedy řidič utíkal? Zbývá pouze cisterna. Vypadá jako úplně každá jiná na přepravu benzínu, jen u výpustního ventilu jsou stopy po neznámé chemikálii.



Později, po odebrání vzorku v laboratoři v Las Vegas a odstranění benzínu, policení experti objevili neznámou látku **A**, od které změřili následující NMR spektrum:

Obrázek 1: ^1H -NMR neznámé látky **A**

- Látky na obrázku 2 pojmenujte a vyberte z nich tu, které patří vyobrazené spektrum. Pro případnou predikci spektra můžete využít následujícího odkazu: <http://www.nmrdb.org/predictor>.
- Navrhněte, jak bylo možné odseparovat neznámou látku **A**, jestliže by směs obsahovala pouze benzín a onu látku.
- Vymyslete nejsnazší syntézu, jak by mafie mohla neznámou látku **A** připravit (v jednom syntetickém kroku). Popište i zpracování reakční směsi. Jedním z reaktantů bude přírodní látka **B** a dalším reaktantem bude látka



Obrázek 2: Nepojmenované látky

C, která v $^1\text{H-NMR}$ spektru má pouze singlet u 2,22 ppm a která má sumární vzorec $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (látky **B** i **C** pojmenujte).

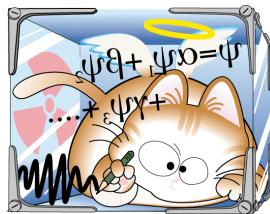
- Jelikož syntéza látky **A** je nelegální, hluboko v mexických horách si mafie vybudovala svá tajná místa, kde látku **A** připravuje. Tato místa jsou rovněž zdrojem přírodní látky **B** nutné k přípravě této látky. Napište latinské jméno živočicha či rostliny, ze které mafie získává látku **B**.
- Zjistěte LD_{50} látky **A** (intravenózně pro myš). Pro člověka LD_{50} samozřejmě stanovena není, nicméně je známo, že toxické účinky má dávka přibližně třikrát menší. Narkoman (předpokládejme, že váží 80 kg) však ve standardním „psaníčku“ nalezne jen padesátinu oné toxické dávky. Už takové množství stačí ke zfetování. V případě, že by se mafii podařilo látku **A** od benzínu odseparovat a všechnu prodat, získala by nemalý balík peněz. Spočítejte kolik. Víte, že cisterna má objem přibližně 8 tis. US galonů a je plná 5% roztoku látky **A** v benzínu. Hustota roztoku v cisterně je 850 kg m^{-3} . V úvahu berme, že metody pro separaci látky **A** mají za následek 15% ztrátu. Jedno „psaníčko“ se prodává za deset dolarů.
- Na závěr by mě zajímalo místo, kde došlo k dopadení mafíanské cisterny. Oficiálně už Route 66 bohužel neexistuje, avšak zbyla její část poblíž města, kterému se přezdívá „srdce Route 66“. Tady byla policejní akce provedena.

Úloha č. 5: Variace na kvantové téma

16 bodů

Autoři: Karel Berka, Ondřej Demel a Kateřina Holá

*Kvantovka, to je průkopnice
plující černou oblohou
všechno se vejde do rovnice
domeček vidle hřeben vidle,
tak pokřte svoje čela
vy,
kterým úloha zpříšerněla.*



Byla nebyla, ale bohužel spíš je jedna kvantová mechanika. A ta se, milé děti, kromě Schrödingerovy kočky na obrázku, zajímá hlavně o energie elektronů a jejich změny, což se pak využívá ve všech spektroskopických. Pro popis každé atomární energetické hladiny používá kvantová mechanika ... inu, kvantová čísla.

S kvantovými čísly pro jednoelektronové systémy se již asi znáte. Jedná se o hlavní kvantové číslo n , vedlejší kvantové číslo l , magnetické kvantové číslo m_l , spinové kvantové číslo s a magnetické spinové kvantové číslo m_s . Dvě z těchto kvantových čísel odpovídají momentu hybnosti elektronu v orbitálu: vedlejší kvantové číslo l popisuje velikost tohoto momentu a tedy i typ a tvar orbitálu (orbitalům s, p, d, f odpovídají vedlejší kvantová čísla $l = 0, 1, 2, 3$) a magnetické kvantové číslo m_l pak jeho průmět do osy z . Podobně dvě kvantová čísla popisují spinový (točivý) moment hybnosti, zkráceně spin s popisuje jeho velikost a m_s jeho průmět do osy z , tedy směr otáčení.

U víceelektronových atomů, kterých je většina, je situace podobná. K popisu jejich stavu se používají celkový orbitální moment hybnosti \mathbf{L} , jeho průmět do osy z M_L , celkový spin \mathbf{S} a jeho průmět do osy z M_S . A aby toho nebylo málo, tak orbitální a spinový moment hybnosti můžeme dát dohromady a utvořit tak celkový moment hybnosti \mathbf{J} a jeho průmět M_J .

Abychom určili \mathbf{L} pro celý atom, musíme složit orbitální momenty hybnosti všech jeho elektronů. Ale pozor. Moment hybnosti je vektorová veličina a k jeho skládání musíme přistupovat opatrně. Skládáme-li dva vektory, velikost výsledku může být maximálně součet velikostí dvou sčítaných vektorů (pokud míří stejným směrem) a nejméně rozdíl velikostí (když míří opačným směrem). Pro případ dvou elektronů s kvantovými čísly l_1 a l_2 to můžeme přepsat jako $\mathbf{L} = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2$, dokud nemáme jejich nejmenší rozdíl $|l_1 - l_2|$.

Jak vidíte, možných výsledků je několik, což odpovídá různým vzájemným orientacím skládaných vektorů. Navíc jsme v kvantové mechanice, a tak jsou kvantová čísla kvantovaná.

S průměty je to jednoduché. Ty jsou skalární, a tak je můžeme sčítat přímo:

$$\mathbf{M}_{\mathbf{L}} = m_{l,1} + m_{l,2} \quad (1)$$

Podobně se zachází se spinem. Velikost spinu s je pro každý elektron rovna $\frac{1}{2}$, jeho průmět m_s pak $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$ a celkový spin \mathbf{S} a jeho průměty $\mathbf{M}_{\mathbf{S}}$ určíme podobně jako \mathbf{L} a $\mathbf{M}_{\mathbf{L}}$.

1. Pro excitovaný stav atomu helia ${}^2\text{He}$ s elektronovou konfigurací $1s^1 2s^1$ určete celkový orbitální moment hybnosti \mathbf{L} a celkový spin \mathbf{S} .

Abychom mohli snadno určit stav, o kterém je řeč, zavádí se pojem *term*. Na základě znalosti jednotlivých termů a jejich energií jsme schopni určit přechody mezi hladinami, které se projevují v elektronických spektrech. Ze vzniklého spektra pak můžeme určit analyzovaný prvek, případně vysvětlit jeho luminiscenční chování, například důvod, proč existuje polární záře.

Russellův-Saundersův symbol pro term má pro atomy tvar:

$$2\mathbf{S}+1\mathbf{L}_{\mathbf{J}},$$

kde $2\mathbf{S} + 1$ je spinová multiplicita (singlet, dublet, triplet, atd.), \mathbf{L} je symbol pro celkový orbitální moment hybnosti ve spektroskopické notaci (pro hodnoty $\mathbf{L} = 0, 1, 2, 3$ se používají symboly S, P, D, F) a konečně \mathbf{J} je celkový moment hybnosti, který nabývá hodnot:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \mathbf{L} + \mathbf{S} - 1, \dots, |\mathbf{L} - \mathbf{S}| \quad (2)$$

2. Napište termy pro zmíněný excitovaný stav atomu helia.

Zkusme si nyní trochu složitější případ – zkusíme určit základní termy pro uhlík. Tenhle případ je složitější ze dvou důvodů: jednak tu máme šest elektronů a ne dva, a navíc máme víc elektronů ve stejné podslupce.

Uhlík má elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^2$. Orbitály s jsou všechny plně obsazené, takže hodnoty \mathbf{L} a \mathbf{S} neovlivňují a můžeme se věnovat pouze orbitalu $2p^2$, ve kterém se vyskytují 2 elektrony. Tyto elektrony můžeme umístit do valenčního orbitalu p patnácti různými způsoby.

Při použití chlívčkové metody zobrazení nám jednotlivé chlívččky udávají magnetický orbitální moment m_l :

m_l	-1	0	+1
	↑	↓	↑

Směr šipky ukazuje magnetický spinový moment \mathbf{m}_s . Šipka nahoru udává $\mathbf{m}_s = +\frac{1}{2}$ a šipka dolů pak udává $\mathbf{m}_s = -\frac{1}{2}$.

A nyní se vraťme k možnostem, jak do valenčního orbitalu p můžeme umístit jednotlivé elektrony:

(a) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr></table>	↑↓			(b) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr></table>		↑↓		(c) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑↓</td></tr></table>			↑↓
↑↓											
	↑↓										
		↑↓									
(d) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr></table>	↑	↑		(e) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td></tr></table>	↑		↑	(f) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td></tr></table>		↑	↑
↑	↑										
↑		↑									
	↑	↑									
(g) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr></table>	↓	↓		(h) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td></tr></table>	↓		↓	(i) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td></tr></table>		↓	↓
↓	↓										
↓		↓									
	↓	↓									
(j) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr></table>	↑	↓		(k) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td></tr></table>	↑		↓	(l) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td></tr></table>		↑	↓
↑	↓										
↑		↓									
	↑	↓									
(m) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr></table>	↓	↑		(n) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td></tr></table>	↓		↑	(o) <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↓</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">↑</td></tr></table>		↓	↑
↓	↑										
↓		↑									
	↓	↑									

3. Spočítejte pro všechny případy kvantová čísla \mathbf{M}_L a \mathbf{M}_S .

Už je těch možností poměrně hodně, tak si je převedeme do tabulky. Každé možnosti odpovídá jedna čárka v kolonce s příslušnými hodnotami \mathbf{M}_L a \mathbf{M}_S .

		\mathbf{M}_L				
		-2	-1	0	+1	+2
\mathbf{M}_S	+1					
	0					
	-1					

\mathbf{M}_L a \mathbf{M}_S jsou projekce, proto mohou nabývat různých hodnot, např \mathbf{M}_L může nabývat hodnot od \mathbf{L} do $-\mathbf{L}$ a \mathbf{M}_S od \mathbf{S} do $-\mathbf{S}$. Proto termu o specifickém \mathbf{L} a \mathbf{S} odpovídá v tabulce obdélník $(-\mathbf{L}, \mathbf{L}) \times (-\mathbf{S}, \mathbf{S})$. A proto se pokusíme v tabulce rozdělit čárky do co nejmenšího množství co největších obdelníků určených pomocí \mathbf{L} a \mathbf{S} , a tím určit termy.

Pro první term zkusíme vzít co největší $\mathbf{M}_L = 2$ a této hodnotě odpovídá $\mathbf{L} = 2$. Pro tuto hodnotu \mathbf{M}_L je největší hodnota $\mathbf{M}_S = 0$ a tomu odpovídá $\mathbf{S} = 0$. Výsledný term je tedy ${}^1\mathbf{D}$. Z hodnot \mathbf{L} a \mathbf{S} následně určíme hodnoty celkového momentu hybnosti \mathbf{J} . Pro ${}^1\mathbf{D}$ je možné pouze $\mathbf{J} = 2$ a vzniklý term je ${}^1\mathbf{D}_1$.

Z tabulky vyškrtáme všechny kombinace \mathbf{M}_L a \mathbf{M}_S které tomuto termu odpovídaly, tedy čárky s hodnotami $\mathbf{M}_S = 0$ a $\mathbf{M}_L = -2, -1, 0, 1$ a 2 .

		\mathbf{M}_L				
		-2	-1	0	+1	+2
\mathbf{M}_S	+1					
	0	†	†	†	†	†
	-1					

V tabulce nyní zbyly možnosti s $M_L = 1$, které mají nejvyšší $M_S = 1$. Nyní můžeme určit $L = 1$ a $S = 1$, což pro J dává více možností: $J = 2, 1, 0$. Termy jsou tedy tři: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . Opět můžeme z tabulky vyškrtat všechny možnosti odpovídající těmto termům:

		M_L				
		-2	-1	0	+1	+2
M_S	+1		↓	↓	↓	
	0	↑	↑↑	↑↑↑	↑↑	↑
	+1		↓	↓	↓	

A v tabulce už zbývá pouze možnost $M_L = 0$, $M_S = 0$, které odpovídá term 1S_0 .

Pro p^2 a tedy i pro uhlík jsme určili následující termy 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1S_0 .

- Určete, kolik různých možností obsazení posledního valenčního orbitalu u následujících atomů: H, B, C, N, O.
- Podobně jako jsme určovali termy pro p^2 , určete termy pro p^1 , p^3 , p^4 .

Ale zajisté tušíte, že ne všechny termy jsou základním stavem, tj. stavem s nejnižší energií. Ten je vždy jen jeden. K určení termu základního stavu se používají tzv. Hundova pravidla pro příslušnou elektronovou konfiguraci:

- Term s maximální hodnotou spinové multiplicity ($2S + 1$) má nejnižší energii.
 - Při stejné hodnotě spinové multiplicity má nižší hodnotu energie term s maximální hodnotou celkového orbitálního momentu hybnosti (L).
 - Při shodné hodnotě spinové multiplicity i celkového orbitálního momentu hybnosti dvou a více termů se stabilita určí následujícím způsobem: při zaplnění podslupky elektrony méně než z poloviny má nejnižší hodnotu energie term s minimální hodnotou celkového momentu hybnosti (J). Při zaplnění podslupky více než z poloviny má nejnižší hodnotu energie term s maximální hodnotou celkového momentu hybnosti (J).
- Pomocí Hundových pravidel určete symbol základního stavu (stavu o nejnižší energii) atomů: C, O, N. Při řešení vycházejte z termů určených v předchozí otázce.
 - Pomocí Hundových pravidel seřadte (od nejnižší energie) následující termy: 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 3S_0 , pokud víte, že orbital těchto termů je méně než zcela zaplněn.

Pro spektroskopii ale nejsou zajímavé samotné termy, ale hlavně jejich vliv na přechody mezi energetickými hladinami. Elektronů totiž nemohou přecházet mezi hladinami libovolně, ale musejí splňovat určitá tzv. výběrová pravidla pro přechody mezi jednotlivými termy. Zde jsou:

- i. Jsou dovozeni jen přechody o stejné multiplicitě. ($\Delta S = 0$)
- ii. Změna celkový orbitálního momentu hybnosti \mathbf{L} může nabývat hodnoty 0 a ± 1 . Přechod z $\mathbf{L} = 0$ do $\mathbf{L} = 0$ je zakázán. ($\Delta L = 0, \pm 1$; $\mathbf{L} = 0 \leftrightarrow 0$)
- iii. Změna celkový momentu hybnosti \mathbf{J} může nabývat hodnoty 0 a ± 1 . Přechod z $\mathbf{J} = 0$ do $\mathbf{J} = 0$ je zakázán. ($\Delta J = 0, \pm 1$; $\mathbf{J} = 0 \leftrightarrow 0$)

Například jediný povolený přechod z 1S_0 je ten do 1P_1 .

Nicméně elektrony jsou tak trochu jako lidi. Ne vždy se chovají podle zákazů, které jim příroda nadělí, ale jsou schopny (když nemohou jinak) přecházet i mezi hladinami, mezi nimiž mají přechod zakázán. Projevuje se to ale tím, že zakázané přechody jsou výrazně pomalejší (v řádech sekund až minut). Zakázané přechody se tedy projevují jako fosforescence (zmíněná polární záře, fosforeskující barvy, apod.). Povolené přechody jsou velmi rychlé (v řádech femto- až nanosekund) a jde o fluorescenci.

8. Do kterých termů je povolen přechod ze základního stavu pro atomy C, N, O?
9. Které z následujících přechodů odpovídají fluorescenci a které fosforescenci:
 - (a) $^1S \rightarrow ^3P$ (typický pro červenou polární záři)
 - (b) $^1S \rightarrow ^1D$ (typický pro zelenou polární záři)
 - (c) $^1S \rightarrow ^1P$
 - (d) $^3P_2 \rightarrow ^3P_2$
10. V sodíkovém atomárním spektru je nejznámějším přechodem $3p^1 \rightarrow 3s^1$. Napište si termy odpovídající jednotlivým konfiguracím a povolené přechody mezi nimi. Na základě faktu, že každý term definuje hladinu s různou energií vysvětlete, proč je v sodíkovém spektru dublet.
11. Jakou má tento tzv. sodíkový dublet barvu? Vysvětlete, proč má právě tuto barvu.
12. A protože nejenom kvantovkou živ jest člověk, napište oslavnou ódu na kvantovou mechaniku a chemii. Můžete třeba pokračovat v básni na začátku.

Řešení úloh 1. série 8. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Lodě****6 bodů**

Autoři: Luděk Míka a Pavel Řezanka

- Ano, Pavel skutečně s sebou nosí periodickou soustavu prvků.
-

Pavel	Luděk	Pavel	Luděk
Si	Pt	Tl	Zn
P	Au	Te	Cd
C	Pd	Br	Cu
N	Tc	S	Y
Ge	Mn	Cl	V
Al	Fe	Ne	Co
F	Ru	Kr	Hg
In	Mo	Rn	La
Pb	Ti	I	Sc
Bi	Hf	At	Zr

- Za správná řešení jsme brali takové popisy prvků, ze kterých šlo jednoznačně určit, o jaký prvek se jedná. Tzn. například popis „stříbrolesklý kov“ jsme neuznávali. Stejně tak jsme neuznávali chybné popisy, většinou se jednalo o fyzikální vlastnosti, kteří mnozí z vás čerpali zřejmě z české Wikipedie. I při hledání na Internetu je potřeba postupovat s rozumem a získané informace ověřovat nejlépe na anglicky psaných stránkách.
- Po dlouhém a urputném boji nakonec vyhrál Luděk, jeho poslední ponorka mohla být buď na poloniu, nebo na antimonu.

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

Úloha č. 2: EPO**9 bodů**

Autor: Jiří Kessler

1. Zkratka EPO znamená erythropoetin a jedná se o bílkovinu.
2. EPO je hormonální látka, která stimuluje produkci červených krvinek. Sportovci, kteří užívají EPO, mají tedy vyšší hladinu hemoglobinu a mohou navázat více kyslíku, což se projeví na jejich výkonech. Rizika plynou z toho, že vyšší obsah krvinek se projeví zvýšením viskozity krve a může dojít k ucpaní cév a zástavě srdce.
3. Amfolyt je amfoterní elektrolyt. Obsahuje tedy jak bazické, tak kyselé funkční skupiny. Hodnota isoelektrického bodu odpovídá hodnotě pH prostředí, ve kterém bude mít daná látka celkový náboj rovný nule.
4. Směs amfolytů se působením elektrického pole uvede do pohybu a v oblasti pH odpovídající isoelektrického bodu daného amfolytu se jeho pohyb zastaví, jelikož zde má nulový náboj a elektrické pole na něj nepůsobí. Tímto způsobem se samovolně vytvoří plynulý gradient pH, jehož hodnota bude růst od anody ke katodě, protože amfolyty s vyšším isoelektrickým bodem pI (tedy bazičtější) budou v důsledku jejich kladného náboje migrovat od anody.
5. Migrace proteinu se zastaví v isoelektrickém bodě, neboť je zde jeho náboj nulový a elektrické pole na něj nepůsobí.
6. Bude-li protein nadávkován do místa vyššího pH, než je pI, bude mít záporný náboj a bude migrovat směrem k anodě, dokud se nezastaví. Ve druhém případě bude náboj proteinu kladný a dojde k migraci směrem ke katodě.
7. V biologicky aktivním hemoglobinu se železo nachází v oxidačním stavu II.
8. Jedná se o methemoglobin, železo je přítomno v oxidačním stupni III.
9. Červené krvinky se působením Drabkinova roztoku hemolyzují a uvolněný hemoglobin se reakcí s kyanidem draselným a hexakvanoželezitanem draselným převádí na kyanomethemoglobin. Tato operace se provádí z toho důvodu, že hemoglobin se v krvi nachází v několika formách. Tyto formy mají odlišné extinkční koeficienty, a jejich přímé stanovení by tedy bylo obtížné.
10. Nejdříve je nutno vypočítat koncentraci látky **X** ve standardních roztocích: $c_X = \frac{m_X}{V}$, např. $c_{X,1} = \frac{0,5}{0,003} \text{ g dm}^{-3}$.

	1	2	3	4	5	6	7	8
c_X	0,167	0,333	0,500	0,667	0,833	1,000	1,167	1,333
A	0,113	0,227	0,341	0,455	0,569	0,683	0,796	0,910

Tabulka 1: Závislost absorpance na koncentraci látky X [g dm^{-3}] – data pro regresi

Metodou nejmenších čtverců proložíme těmito daty přímkou a rovnice této závislosti je $A = 0,6825c_X$. Z toho plyne hodnota extinkčního koeficientu $a_{540} = 0,6825 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Molární extinkční koeficient vypočteme dle vztahu $\epsilon_{540} = a_{540} \cdot M(X)$, $\epsilon_{540} = 43993 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

11. Pro výpočet využijeme rovnici kalibrační přímky. Z ní vyplývá, že koncentrace látky X v kyvetě je $c_X = 0,9568 \text{ g dm}^{-3}$. Koncentraci v kyvetě převedeme na koncentraci v původním vzorku (krvi):

$$c = c_X \frac{M(\text{hemoglobin}) \cdot V_{\text{vzorku}}}{M(X) \cdot V_{\text{krve}}}$$

$$c = 0,9568 \cdot \frac{64500 \cdot 0,003}{64458 \cdot 20 \cdot 10^{-6}} \text{ g dm}^{-3}$$

$$c = 143,6 \text{ g dm}^{-3}$$

Koncentrace hemoglobinu ve sportovcově krvi je v normě, koncentrace hemoglobinu u mužů se pohybují v rozmezí $140\text{--}170 \text{ g dm}^{-3}$.

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

Úloha č. 3: Milostný poměr**9 bodů**

Autoři: Michal Řezanka a Robert Betík

1. Poměr sloučenin **1** : **2** : **3** je 2 : 2 : 1. Označme si x relativní odezvu jednoho atomu vodíku patřícímu sloučenině **1**, podobně y pro sloučeninu **2** a z pro sloučeninu **3**. Jelikož sloučenina **3** obsahuje 2krát více vodíků $-\text{CH}_2-\text{O}-$ než sloučenina **2** a signály **B** : **B'** jsou v poměru 1 : 1, musí být $\frac{y}{z} = \frac{2}{1}$. Z čehož plyne, že $y = 2z$. Pro další výpočet použijeme například peak **D**. Z počtu methylových vodíků ve sloučeninách **2** a **3** plyne rovnice: $3y + 6z = 3$. Dosazením $y = 2z$ do této rovnice a jejím vypočtením dostaneme, že $z = 0,25$. Dosazením $z = 0,25$ do $3y + 6z = 3$ vypočteme, že $y = 0,5$. Pro další výpočet použijeme peak **A**. Sestavíme rovnici $2x + 2y + 2z = 2,5$. Dosazením již známých neznámých vypočteme, že $x = 0,5$. Převedením na celá čísla dostaneme kýžený poměr.
2. S jistotou lze přiřadit pouze signál **C** ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ve sloučenině **1**), **C'** ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ve sloučenině **2**). Vodíky na dvojně vazbě sloučeniny **3** jsou součástí signálu **A** (lze zjistit z výšky integrálu).
3. Činidlo **Q** je octan sodný nebo draselný. Název sloučeniny **1** je 3-chlor-2-(chlormethyl)propen.
4. V případě ideálního průběhu reakce je pro dosažení maximálního výtěžku nejlepší přidat 0,9 ekvivalentu činidla **Q**.
5. V případě použití jednoho molárního ekvivalentu činidla **Q** a v případě ideálního průběhu reakce jsou sloučeniny **1–3** v poměru 1 : 1,15 : 1. V rozdílnosti ideálního a reálného poměru budou hrát roli rovnovážné konstanty (reakce neprobíhají na 100 %), rozdílné rychlostní konstanty reakcí **1→2** a **2→3** (druhá z reakcí poběží pomaleji vzhledem ke sterickému bránění acetátu), reakční čas (reakce nedoběhla do rovnováhy) atp.

Poznámka: Závislost poměrů sloučenin **1** : **2** : **3** na počtu ekvivalentů činidla **Q** lze zjistit například simulací v tabulkovém kalkulátoru. Simulaci provedeme s tisíci molekulami výchozí sloučeniny **1** (při tisíci molekulách bude již vliv malého počtu molekul zanedbatelný). Sloupce A, B a C budou představovat po řadě počet molekul sloučeniny **1**, **2** a **3**. Jednotlivé buňky vyplníme podle tabulky 1. Vzorce v buňkách A2 a B2 vyjadřují pravděpodobnost, že činidlo zreaguje buď s výchozí látkou **1** nebo s monosubstituovaným derivátem **2**. Tato pravděpodobnost závisí pouze na počtu molekul sloučenin **1** a **2**. Vzorce z buněk A2–C2 potom zkopírujeme až do buněk A2001–C2001. Každý nový řádek tak bude znamenat přidavek další molekuly činidla **Q**. Pro otázku 4

budeme hledat maximum ve sloupci B a pro otázku 5 použijeme řádek 1001, který odpovídá přídatku jednoho ekvivalentu činidla **Q**.

	A	B	C
1	1000	0	0
2	$=A1 - (A1/(A1+B1))$	$=B1 - (B1/(A1+B1)) + (A1/(A1+B1))$	$=C1 + (B1/(A1+B1))$

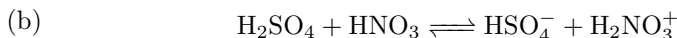
Tabulka 1: Simulace v tabulkovém kalkulátoru

Otázka 1 – 3 body, otázka 2 – otázka 1 bod, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 3 body a otázka 5 – 1 bod. Celkem 9 bodů.

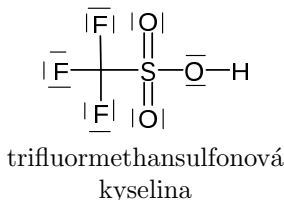
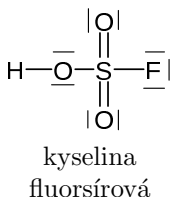
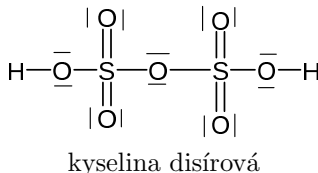
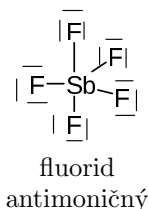
Úloha č. 4: Magic Acid

15 bodů

Autor: Václav Kubát



2.

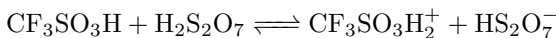
3. H^+ – Lewisovská kyselina F^- – Lewisovská zásada

PF_5 , TaF_5 a BF_3 se sice v obvyklých případech chovají jako Lewisovské kyseliny, mohou ale vystupovat i jako Lewisovské zásady – záleží na reakčním partnerovi.



5. Odlišnosti fyzikálních vlastností těchto látek jsou dány působícími mezimolekulovými interakcemi. Kyselina sírová obsahuje v molekule dvě OH skupiny, každý z vodíků se může účastnit (a také se účastní) tvorby vodíkových můstků, zatímco kyselina fluorsírová má jednu OH skupinu nahrazenou fluorem, tudíž se vodíkových můstků může účastnit jen jeden vodík z každé molekuly HSO_3F , což je o polovinu méně než u H_2SO_4 . Molekuly HSO_3F jsou tedy k sobě poutány celkově slabší silou než molekuly H_2SO_4 . Proto je jednodušší je od sebe vzdálit (tánit, var) či měnit jejich vzájemnou polohu (viskozita).

6. Z tabulky 2 zjistíme, že kyselina disírová je silnější kyselinou (má zápornější H_0). $H_2S_2O_7$ tedy bude protonizovat CF_3SO_3H :



7. Uvažujme CF_3SO_3H jako rozpouštědlo. Stejně jako ve vodě i zde dochází k autoprotolýze, vzniká $CF_3SO_3H_2^+$ a $CF_3SO_3^-$ (voda: $H_3O^+ + OH^-$). V tomto stavu je systém neutrální (ve vztahu sám k sobě), protože koncentrace kyselých ($CF_3SO_3H_2^+$) a zásaditých ($CF_3SO_3^-$) částic jsou si rovny, stejně jako v čisté vodě jsou si rovny koncentrace H_3O^+ a OH^- . Pochopitelně navenek se nám zdá, že se jedná o kyselinu, ale to je otázka toho, jak jsme si nastavili pro nás neutrální prostředí. Přídavkem kys. disírové dojde, jak jsme zjistili v otázce 6, k protonizaci příslušné části CF_3SO_3H , tedy ke zvýšení koncentrace kyselých částic $CF_3SO_3H_2^+$ v systému. Ten bude tím pádem více kyselý (stejně jako přidáním klasické kyseliny do vody se zvýší koncentrace kyselých částic, tedy H_3O^+ iontů, ve vodě, která se stane kyselou. Vidíte, že ve vodě je nejkyselější částicí H_3O^+ , stejně jako v našem případě je v roztoku CF_3SO_3H nejkyselější částicí $CF_3SO_3H_2^+$. Přídavek kyseliny do vody generuje další H_3O^+ , tedy zvyšuje jejich koncentraci v roztoku, tedy zvyšuje jeho kyselost. V případě CF_3SO_3H je to úplně stejná situace, jen máme o trošku složitější sloučeninu).
8. Protože vazba S–F v HSO_3F není příliš silná. HSO_3F je tedy nejen silná kyselina, ale i silné fluorační činidlo. To může způsobovat potíže v podobě nežádoucích vedlejších reakcí. Naproti tomu vazba C–F je značně stabilní (vzpomeňte na teflon), takže se za cenu mírného snížení acidity vyhneme nežádoucím fluoračním reakcím.
9. K tomuto výpočtu je třeba zjistit, jak je vlastně definována Hammettova funkce kyselosti. Zjistíme, že tato čísla jsou, stejně jako pH, v logaritmické stupnici, tedy ve „formátu“ 10^x . Následně není nic jednoduššího, než porovnat hodnoty H_0 , zjistit, že pro 100% H_2SO_4 $H_0 =$ téměř -12 , pro magick acid $H_0 = -23$. Rozdíl činí 11 jednotek, tedy číselně 10^{11} , což je 11 řádů. Magická kyselina je tedy více než 10^{11} krát (= stomiliardkrát) kyselější než 100% kyselina sírová! To už je pořádný rozdíl, samotná kys. fluorsírová je „jen“ asi tisíckrát silnější než 100% H_2SO_4 . Pro úplnost dodávám, že rozdíl mezi 100% a „obyčejnou“ zředěnou (20%) kyselinou sírovou, se kterou se můžeme běžně potkat ve školních laboratořích, je ještě dalších 11 řádů... Prostě čajíček. Ale nepít!!!
10. Toto zvýšení kyselosti je založeno na Lewisovské neutralizační reakci mezi Lewisovskou kyselinou a Lewisovskou zásadou. Jak bylo zmíněno, kyselinou je SbF_5 . Zásadou je v našem případě SO_3F^- . Tyto částice spolu

ochotně reagují za vzniku komplexu $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]^-$, případně složitějších komplexů jako $[\text{Sb}_2\text{F}_{10}(\text{SO}_3\text{F})]^-$. Vzhledem k tomu, že SbF_5 je velmi silná Lewisovská kyselina, dochází k této reakci velmi ochotně a vzniklý komplex je hodně stabilní. Jaké to má důsledky pro náš superkyselý systém? Vzpomeňte na autoprotolýzu HSO_3F (otázka 4), při této reakci vzniká SO_3F^- . Přidaný SbF_5 jej ze systému vychytává a váže na sebe, čímž výrazně posune rovnováhu autoprotolytické reakce ve prospěch produktů. V systému tím pádem rapidně roste koncentrace kyselých částic $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, tedy kyselost systému se výrazně zvyšuje (jak výrazně jsme spočítali v minulé otázce). Opět analogie s vodou a klasickými kyselinami a zásadami: víte, že autoprotolýzou vody vzniká H_3O^+ a OH^- . Také víte, že součin jejich koncentrací musí zůstat konstantní, tedy pokud ubereme H_3O^+ , musíme přidat OH^- a naopak. Zde je situace stejná, účinkem SbF_5 došlo ke snížení koncentrace zásadité částice v roztoku superkyseliny (SO_3F^- , tedy našeho OH^-), nutně tedy musí dojít ke zvýšení koncentrace kyselé částice ($\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, tedy našeho H_3O^+), aby rovnováha zůstala zachována.



11. Methan reaguje jako zásada, tedy přijímá H^+ . Vzniká částice CH_5^+ . Když jsme u toho, prokázány byly i částice CH_6^{2+} a CH_7^{3+} . Pro další protonaci methanu máme zatím asi příliš slabé superkyseliny.

V částici CH_5^+ se uplatňuje třířídová dvouelektronová vazba (spojuje uhlík se dvěma atomy vodíku), stejně je tomu třeba u diboranu.

12. Došlo k protonaci vzniklé kyseliny uhličitě, čímž vznikla částice $\text{C}(\text{OH})_3^+$. Dlužno podotknout, že při zvyšování teploty na laboratorní už tato částice není stabilní, rozkládá se a dochází k úniku CO_2 , jak jsme zvyklí.
13. Ano, i za rozpuštění svíčky může velká ochota magické kyseliny věnovat své H^+ . Došlo tedy opět k protonaci uhlovodíkového řetězce parafinu a jeho rozštěpení na menší fragmenty (konkrétně na *tert*-butyl kationty), které jako nabitě částice ochotně přešly do roztoku.

Na závěr musím podotknout, že zmíněný vánoční večírek se dle literatury skutečně konal, jméno onoho postdoca je Joe Lukas. Po událostech na tomto večírku vznikl název „magic acid“ pro superkyselou směs HSO_3F a SbF_5 . A aby nedošlo k omylu, skupina profesora Olaha má zásluhy hlavně v oblasti karbo-kationtů a využití superkyselin v této oblasti. Samotný objev superkyselého prostředí a rozvinutí anorganické chemie superkyselin mají „na svědomí“ jiní chemikové. Bylo by asi nevhodné nezmínit profesora R. J. Gillespieho, který

sice superkyseliny neobjevil, ale zavedl jejich moderní definici a posunul hranici lidského poznání v tomto odvětví o velký kus vpřed.

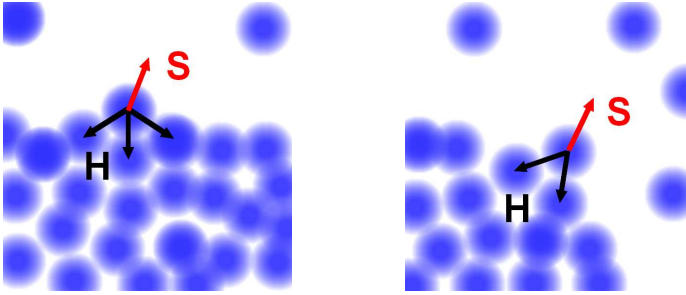
Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 2 body, otázka 3 – 1,25 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 1,25 bodu, otázka 6 – 0,75 bodu, otázka 7 – 1,5 bodu, otázka 8 – 1,25 bodu, otázka 9 – 0,75 bodu, otázka 10 – 2 body, otázka 11 – 1,25 bodu, otázka 12 – 1,25 bodu a otázka 13 – 0,75 bodu. Celkem 15 bodů.

Úloha č. 5: O čem se dešťovkám ani nesnilo...**16 bodů**

Autoři: Jiří Kysilka a Karel Berka

1. Tlak nasycené páry nad kapalinou závisí na teplotě. Tlak nasycené vodní páry nad kapalinou se bude rovnat okolnímu tlaku při varu.
2. Rosný bod je taková teplota, při níž tlak syté vodní páry odpovídá parciálnímu tlaku vodních par ve vzduchu. Vodní pára ve vzduchu a kapalná voda jsou tedy v rovnováze. Snížením teploty vzduchu pod teplotu rosného bodu se rovnováha posune a vodní pára začne kondenzovat – v přírodě obvykle v podobě kapiček rosy.
3. Voda se bude odpařovat dokud parciální tlak vodních par nedosáhne tlaku nasycené vodní páry při dané teplotě.
4. Ohřevem se klesne hustota vzduchové vrstvy (zvětší se objem) a ta začne stoupat vzhůru.
5. (a) Menší tlak při stejné teplotě povede ke snížení parciálního tlaku vodních par a bude tedy bránit kondenzaci vodních par.
(b) Nižší teplota při stejném tlaku sníží tlak nasycených vodních par, a pokud bude parciální tlak vodních par větší než tlak nasycených vodních par, pára začne kondenzovat.
(c) Aby došlo ke kondenzaci, musí klesat tlak nasycených par rychleji, než bude klesat parciální tlak vodních par. Změna poměrů díky poklesu teploty tedy musí být rychlejší, než změna díky poklesu tlaku.
6. Jak je vidět na obrázku 1, molekulám umožňuje se uvolnit z kapaliny jejich tepelný pohyb (značeno červenou šipkou S). V kapalně fázi je naopak udržují jejich přitažlivé elektrostatické (vodíkové vazby) a disperzní interakce s ostatními vodami (značeno černými šipkami H). V makroskopickém pohledu se náhodný tepelný pohyb molekul projevuje jako entropie (S), zatímco přitažlivé interakce jsou enthalpické (H).
7. Vzhledem k tomu, že molekula vody má na zakřiveném povrchu méně kontaktů a tedy i méně přitažlivých sil, než na rovném povrchu, bude zde také méně držena a bude z kapičky snáze unikat, což je naznačeno na obrázku 1.
8. K výpočtu Kelvinovy rovnice nám chybí molární objem vody v SI jednotkách:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{1,00 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$



Obrázek 1: Rovinný (vlevo) a zakřivený (vpravo) povrch vody

A teď už můžeme dosadit do upravené Kelvinovy rovnice, z níž si vyjádříme parciální tlak vodní páry nad zakřiveným povrchem (nezapomeňte na SI jednotky):

$$\begin{aligned}
 p_r &= p_\infty \exp\left(\frac{2V_m\gamma}{rRT}\right) = & (2) \\
 &= 1,23 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot 18 \cdot 10^{-6} \cdot 74,22 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-9} \cdot 8,314 \cdot 283,15}\right) = \\
 &= 1,38 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 1,38 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

Tlak nasycené páry nad kapkou je tedy vyšší, než nad rovným povrchem a činí 1,38 kPa.

- Přesycená pára je termodynamicky nestabilní plyn, která obsahuje více kapaliny, než nasycená pára při stejné teplotě. Ve stavu nasycené páry se mohou hypoteticky tvořit malé kapičky, jejichž zakřivení je ovšem tak velké, že tlak páry nad nimi je ve skutečnosti větší než tlak nasycené páry za dané teploty, takže by se takové kapičky naopak měly tendenci odpařovat. K samovolné kondenzaci za těchto podmínek tedy nedochází, protože pro ni chybí mechanismus.
- Při utajeném varu je voda ve stavu přehřáté kapaliny, což je opět termodynamicky nestabilní systém. Ten vzniká principiálně z podobných důvodů jako přesycená pára, zakřivení povrchu u drobných vznikajících bublinek je tak velké, že je v nich tlak páry menší než nad rovným povrchem za dané teploty. Bublinka vodní páry nestačí vzniknout, protože se jí nedaří prorazit tlakem na ni působícím. Když pak teplota vzroste ještě více, bublinka se už může vytvořit a po jejím vytvoření se okamžitě rozšíří, protože rozšiřování bubliny už je výrazně jednodušší (větší bublina má rovnější

povrch, a tak jí stačí menší tlak). Var pak probíhá nárazově a nekontrolovaně. V praxi se to řeší přidáním varných kamínků, tedy kousků porézního materiálu, na kterém mohou vznikat bublinky snáze a kapalina se díky tomu vaří plynule.

11. Každý ze zmíněných jevů přináší do atmosféry kondenzační jádra, nutná pro tvorbu kapek.
12. Hlavním přírodním zdrojem oxidu siřičitého v atmosféře jsou výrony sopek. Největším lidským zdrojem je spalování uhlí (hlavně hnědého).
13. Hygroskopické jsou látky, které adsorbují (zachytávají) vodu.
14. Kapičky kyseliny sírové do sebe díky svým hygroskopickým vlastnostem nasávají vodu a umožňují tak vznik kondenzačních jader. Chemická afinita tak brání tomu, aby se kapičky předčasně vypařily.
15. Osmóza, osmotický tlak.
16. Taková buňka by v prostředí mořské vody „vyschla“, voda by byla tažena z buňky ven.
17. Osmotický tlak je koligativní vlastnost. Pro buňku tedy stačí, aby vyrovnávala koncentraci částic uvnitř buňky (výrobou DMSP) oproti koncentraci částic vně buňky.
18. Látka **A** – dimethylsulfid
Látka **B** – methylsulfid
Látka **C** – dimethylsulfoxid

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

Seriál – Senzorická analýza II

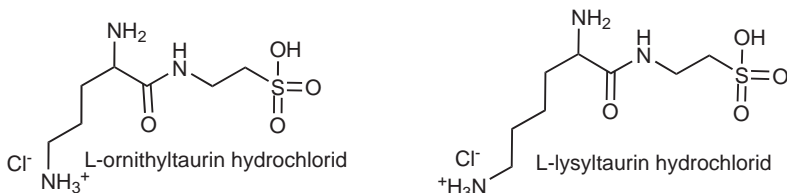
Autor: Jana Zikmundová

V tomto díle se podrobněji podíváme na další základní chutě a látky, které je vyvolávají.

Slaná

Tuto chuť způsobuje poměrně málo látek, především anorganické soli. Slané jsou halogenidy, sírany, fosforečnany, dusičnany a uhličitany alkalických kovů, kovů alkalických zemin a amonné soli. Problém ale je, že většina z nich způsobuje i různé pachutě, hlavně hořkou. Intenzita hořké chuti obvykle roste se stoupající relativní molekulovou hmotností. Čistě slanou chuť má pouze chlorid sodný. Ten navíc zvyšuje vnímání i chuti sladké, kyselé a vlastních chutí pokrmu.

Slané mohou být i soli organických kyselin (mravenčí, octová, mléčná, citronová apod.) nebo látky nesoucí aminoskupinu (kyselina glutamová, cholin). Slané jsou dokonce některé peptidy (hydrochloridy L-ornithyltaurinu a L-lysyltaurinu, viz obrázek 1).



Obrázek 1: Slané peptidy

Lidské tělo potřebuje denně asi 2 g sodíku a 1,8 g draslíku. Oba tyto ionty jsou udržovány na membránách buněk v životně důležitém koncentračním rozdílu a významně také ovlivňují osmotický tlak. Ale v rostlinné říši to neplatí. Rostliny potřebují pro správný růst sodíku mnohem méně. Jedna z teorií předpokládá, že pro předky člověka žijící ve vnitrozemí a živící se převážně vegetariánskou stravou bylo problematické získat dostatek sodíku. A tak byl ten, kterému potrava s větším množstvím sodíku chutnala, v evoluční výhodě. Možná s tím souvisí i poměrně vysoké prahové koncentrace slaných látek (viz tabulka 1). Prostě čím více, tím lépe. Jiné teorie porovnávající vnímání chuti lidí a primátů ale naznačují, že vyšší podnětové prahy u lidí vznikly až později.

sůl	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	NaF
podnět. p. [mg l ⁻¹]	1750 ⁵	1270	214	1430	210

Tabulka 1: Podnětové prahy některých slaných látek

Od té doby lidé hodnotí slanou chuť jako příjemnou. Problém nastává v moderní době, kdy nedostatkem sodíku rozhodně netrpíme, zato chutí na brambůrky nebo pořádně osolené hranolky ano. Kromě zatěžování ledvin to ale nedělá dobře našemu osmotickému (a krevnímu) tlaku, protože sodné ionty v těle zadržují více vody. Soudě podle reklam je to oblíbené téma hovoru modelek. Lidé na tzv. nízkosodíkové nebo neslané dietě musí solit směsí jiných solí. Hlavní složka je KCl, další látky pak musí korigovat jeho hořkou chuť.

Kromě použití jako solidla se mohou slané látky ve výrobcích plnit i jiné účely. Sůl se od nepaměti používá jako konzervant (vzpomeňte na pohádku Byl jednou jeden král a scénu se slanečkem), protože snižuje obsah volné vody potřebné pro růst nežádoucích mikroorganismů. Dále se, hlavně fosforečnany, používají pro zvýšení schopnosti masa vázat vodu a jako tavicí soli. S posledně jmenovaným použitím mimochodem souvisí fakt, že tavený sýr je jeden z mála mléčných výrobků, které nejsou zdrojem vápníku ve výživě. Záleží totiž vždy na poměru vápníku a fosforečnanů, který je díky tavicím solím dost nepříznivý.

Sladká

Látky způsobující sladkou chuť jsou velmi rozmanité. Některé není radno požívat, jako třeba olovnaté soli nebo chloroform, jiné nám dodávají energii, ale některé ani to ne. Jsou to cukry, alkoholy, peptidy, glykosidy, organické i anorganické soli. . . Některé z nich jsou na obrázku 2. Pro větší přehlednost se látky dělí podle původu (přírodní, přírodně identické a syntetické), podle množství dodané energie, podle toho, jsou-li vhodné pro diabetiky nebo jestli jsou kariogenní, tj. způsobují vznik zubního kazu. Jejich relativní sladkost se vztahuje k 10% roztoku sacharosy (tabulka 2).

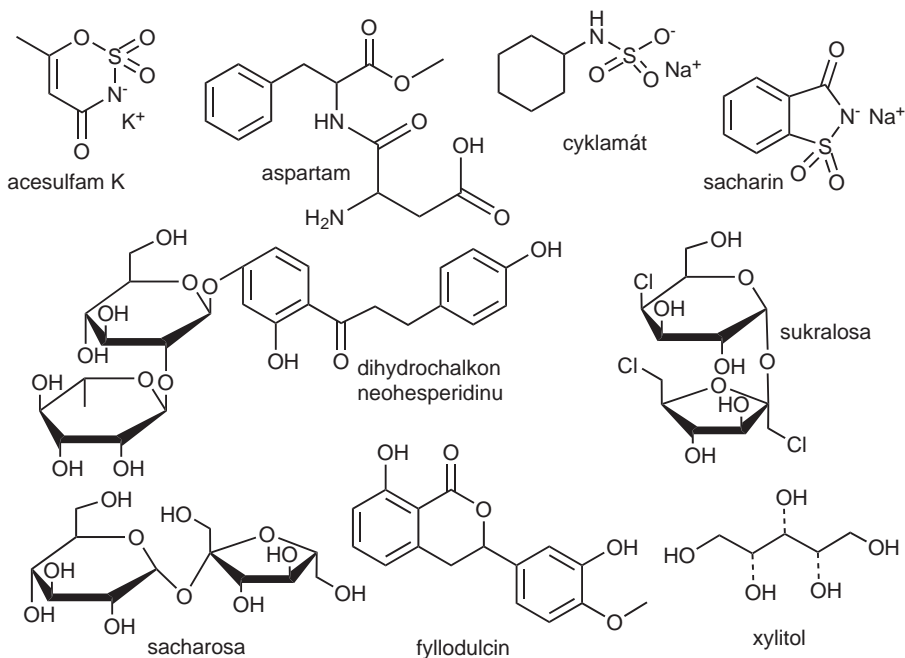
Také sladké látky se liší kvalitou vjemu. Některé syntetické mají hořkou nebo kovovou pachů (acesulfam K, cyklamáty, sacharin). Jiné, hlavně přírodní, mají lékořičovou příchůť (thaumatin, fyllodulcin). O tom, že se liší rychlost nástupu i odeznění chuti ani nemluvě.

Teorie, proč jsou vlastně některé látky sladké, se hodně vyvíjely a poměrně se liší. Od té, že musí obsahovat několik hydroxylových skupin, přes teorii, že sladkou chuť způsobuje hydrofobní skupina a migrující proton až po teorie zkoumající uspořádání molekuly v prostoru. Poslední teorie z roku 1991 je

⁵Vzhledem k tomu, že doporučená denní dávka NaCl je 8 g, je to docela dost.

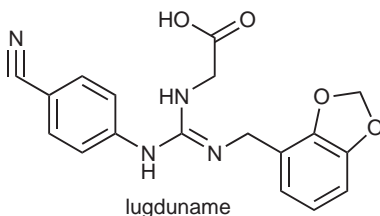
výživová sladidla		syntetická intenzivní sladidla		přírodní intenzivní sladidla	
látka	r. slad.	látka	r. slad.	látka	r. slad.
D-glukosa	0,4–0,8	sacharin	200–700	fylodulcin	200–800
D-fruktosa	0,9–1,8	aspartam	100–200	osladin	3000
invertní cukr	0,95–1,8	dihydrochalkon neohesp.	500–2000	glycyrrhizin	50
laktosa	0,2–0,6	sukralosa	600	steviosid	100–300
maltitol	0,7–0,9	cyklamáty	30–60	thaumatin	2000–3000
xylitol	0,9–1,2	acesulfam K	80–250	monellin	1500–3000

Tabulka 2: Relativní sladkost některých látek



Obrázek 2: Některé sladké látky

založena na osmi možných interakcích receptoru s látkou (ale nemusí se využít všechny). Tato teorie už byla vyzkoušena při hledání intenzivních sladidel – byla tak nalezena guanidinová sladidla. Nejintenzivnější z nich, lugduname, je 300 000× sladší než sacharosa. Alespoň se teď nemusí hledat nová sladidla dnes už nepřijatelným ochutnáváním nově syntetizovaných látek.



Pozoruhodné je i to, že sacharosa interaguje sedmi interakcemi, jen tou charakterizující intenzivní sladidla ne. Chuť je tedy nejen vysoce specifická, ale není také tak silná. Tudíž můžeme sníst více sacharosy a získat tak více potřebné energie. Podnětové prahy jsou pro sladké látky oproti jiným chutím vysoké (viz tabulka 3).

cukr	sacharosa	D-glukosa	D-fruktosa	laktosa
podnět. p. [g l ⁻¹]	3,8	11,7	3,6	24,6

Tabulka 3: Podnětové prahy některých sladkých látek

Asi největší záhadou sladké chuti je ale mirakulin, peptid z plodů keře *Richardella dulcificum*. Jak už jméno napovídá, je to látka přímo zázračná. Ačkoli nemá žádnou chuť, mění dočasně vnímání kyselé chuti na sladkou. Takže si po požití mirakulinu můžete klidně pochutnávat na výborném sladkém octu.

V České republice jsou jako náhradní sladidla⁶ povolené jen některé intenzivně sladké látky z tabulky 2: acesulfam K (E 950), aspartam (E 951), cyklamáty (E 952), sacharin (E 954), sukralosa (E 955), thaumatococin (E 957) a dihydrochalcon neohesperidinu (E 959).

Některá syntetická intenzivní sladidla, hlavně sacharin, cyklamáty a dulcin, provázejí pochyby o jejich zdravotní bezpečnosti. Dnes jsou v ČR první dva povolené, ale třeba v USA si cyklamáty život neosladí. Je důležité si uvědomit, že se vychází pouze z testů na zvířatech krmených každý den velkými dávkami, které pro lidské stravování nepřichází v úvahu. Ne vždy se podaří výsledky zopakovat a ani epidemiologické studie na diabetících zvýšený výskyt rakoviny

⁶V aktuální vyhlášce pro přídatné látky 4/2008 Sb. jsou označovány jen jako „sladidla“. Je tam i úplný seznam.

neprokázaly. Ale jako u všeho zde platí, že bychom si měli položit otázku, jestli opravdu potřebujeme mít vše slazené a ještě ke všemu pomocí náhradních sladidel.

Hořká

Hořká chuť je velmi podobná svíravé, i když ta není zprostředkována přes receptory. Obě jsou způsobovány látkami, které mohou být zdravé nebezpečné, ale jsou strukturně odlišné. Patří sem například alkaloidy (strychnin, chinin) nebo glykosidy (amygdalin, srdeční glykosidy). Nebezpečnosti těchto hořkých látek odpovídají i velmi nízké podnětové prahy (tabulka 4).

látka	kofein	chinin	naringin	isohumulon	MgSO ₄
podnět. p. [mg l ⁻¹]	388	0,0325	116	7,25	602

Tabulka 4: Podnětové prahy některých hořkých látek

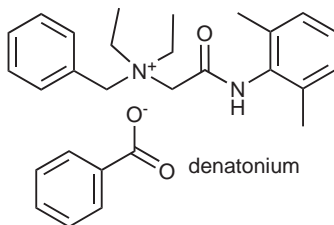
Mnohdy ani zatím není možné přesně identifikovat látku, která je za hořkou chuť rostliny zodpovědná. V potravinářském a farmaceutickém využití se proto zavedlo tzv. číslo hořkosti, což je nejnižší koncentrace výluhu z rostliny, která je ještě hořká. Hořcový kořen má číslo hořkosti 58 milionů, takže hořký je i roztok vzniklý rozpuštěním 1 g v 58 milionech mililitrů vody.

V pivovarnictví se používají jednotky IBU (international bitterness unit) nebo mírně odlišné EBC (european bitterness unit), které vycházejí ze spektrofotometricky zjištěného obsahu iso- α -hořkých kyselin (např. isohumulon) v extraktu z piva. Tyto látky vznikají z hořkých kyselin chmele při vaření piva. Tradiční česká desítka má 22–28 EBC, dvanáctka okolo 35 EBC. Piva s vyšším extraktem (tj. vícestupňová) musí mít vyšší hořkost, protože extrakt snižuje vnímání hořké chuti. Bohužel i do českých zemí dorazila zahraniční móda snižovat hořkost piva, takže za pár let mohou být tyto hodnoty už minulostí.

Vnímání hořké chuti se v populaci velmi liší. Například obyvatelé tropické Afriky mají horší vnímání hořkých alkaloidů, protože jejich strava jich obsahuje poměrně hodně. Nejvíce se ale zkoumají látky 6-propylthiouracil (PROP) a fenylthiomocovina (PTC), která má ale vlastní pach, takže není moc vhodná k testům. Část populace jejich chuť vůbec necítí, pro část je hořká a pro část odporně hořká (jsou supercitliví). Vše je dáno geneticky podmíněnou odlišností receptoru. Černošská populace má více necitlivých, asijská více citlivých. Zkoumá se souvislost citlivosti k PROP se vším možným, ale zatím

se ukázala pouze spojitost se závislostí na alkoholu v dětství a necitlivostí na tučnou chuť.

Nejvíce hořká látka je denatonium (dodávané obvykle jako sůl kyseliny benzoové). Pro lidi je nepoživatelný roztok, který obsahuje už 10 ppm této látky. Používá se pro denaturaci lihu nebo do nebezpečných látek, které by mohl někdo náhodně požit (methanol, ethylenglykol). Od toho pochází i název **denatonium**. Obchodní názvy, se kterými jste se mohli setkat, jsou Bitrex, Vilex nebo Aversion.



V České republice jsou povolené pro přidávání do potravin pouze tři hořké látky: oktaacetylsacharosa, kofein a chinin. Poslední dva alkaloidy mohou být použity jen v nápojích (nealkoholických i lihovinách) a jejich přítomnost musí být uvedena na obale. Další se používají jako směsi látek (extrahované z přírodních materiálů nebo chemicky upravené), např. pelyněk nebo již zmiňovaný hořcový kořen.

Kyselá

Tuto chuť způsobují především nedisociované kyseliny, ale podílí se na ní i oxoniové kationty vzniklé jejich disociací. Prahové koncentrace jsou poměrně nízké (viz tabulka 5). I když se s kyselinami běžně setkáváme v nejrůznějších ovoci, vznikají také při fermentacích způsobených mikroorganismy. Rozhodně se tedy hodí rozpoznat podezřelou potravu po prvním soustu.

kyselina	octová	mléčná	jablečná	vinná	citronová
podnět. p. [mg l^{-1}]	110	200	110	80	150

Tabulka 5: Podnětové prahy některých kyselin

Čím se ale kyseliny liší, je kvalita kyselé chuti. Může být doprovázena různými pachutěmi nebo pachy. To druhé platí zvláště pro nižší kyseliny – octovou, propionovou (specifické aroma ementálu) nebo nezapomenutelnou

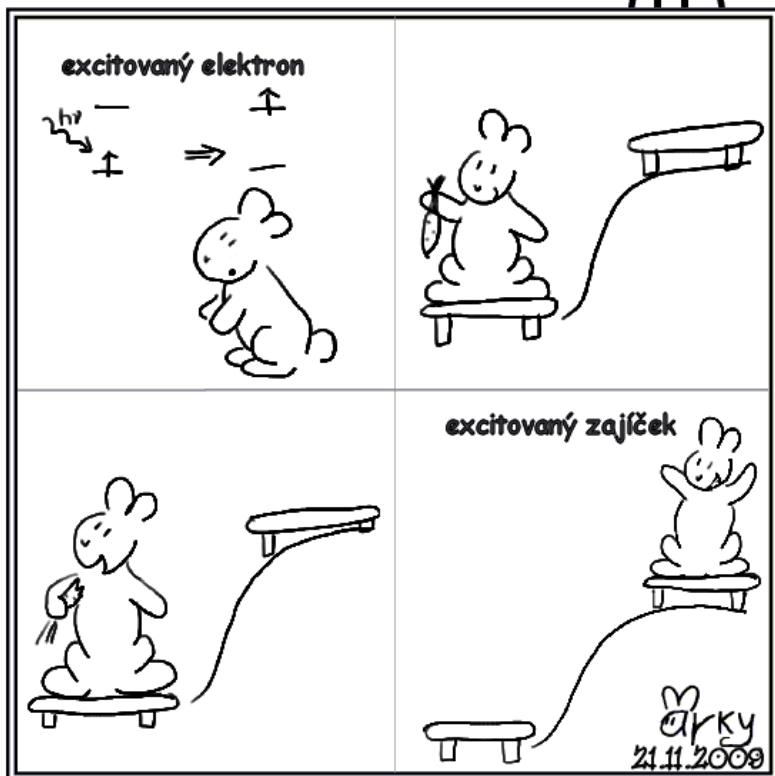
máselnou. Liší se i rychlostí a intenzitou vjemu. V cukrovinkách se běžně používá kyselina citrónová. Pokud ale má být bonbón nebo želé po vložení do úst ihned intenzivně kyselé, upraví se povrch kyselinou vinnou. Výsledný efekt se označuje jako acid hit.

V potravinářství mají kyseliny mnoho využití a to nejen pro svou kyselou chuť. Nízké pH zabraňuje růstu některých mikroorganismů (proto se také nakládá do octa), dovoluje vzniknout pektinovým gelům nebo štěpí makromolekuly (hydrolyza škrobů či bílkovin pro polévková koření). Další kyseliny se přidávají pro účinky, které s pH mnoho společného nemají – kyselina askorbová jako antioxidant nebo sorbová a benzoová jako konzervanty.

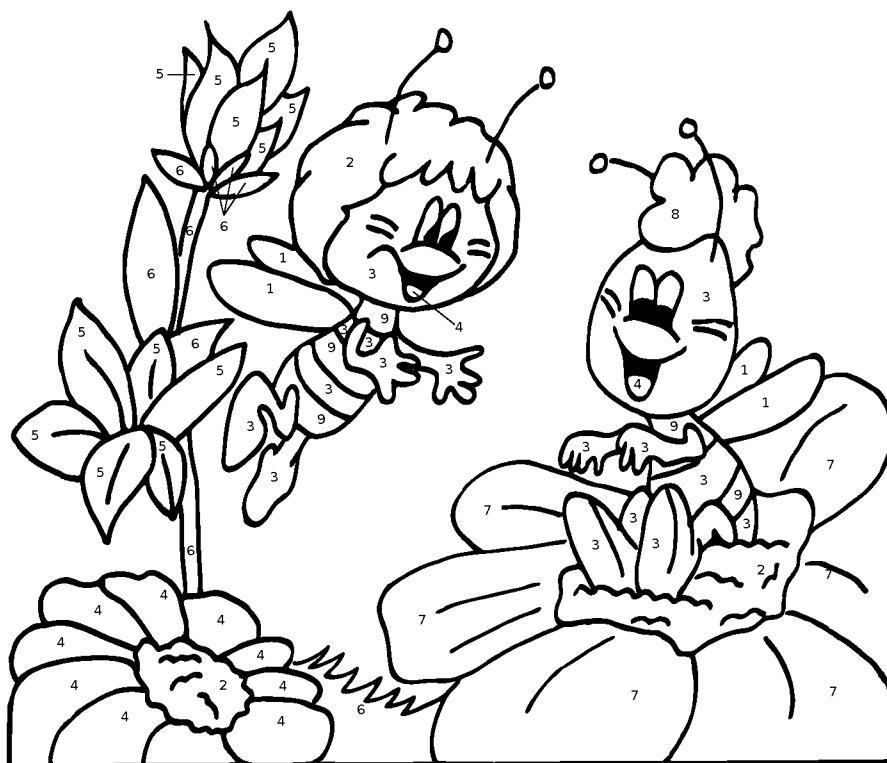
Literatura

1. Pokorný J. et al.: Senzorická analýza potravin, Vydavatelství VŠCHT Praha, 1999.
2. Velíšek J.: Chemie potravin 1–3, OSSIS, 2002.
3. Hayes J. E.: Transdisciplinary perspectives on sweetness, Chem. Percept. 1, 48–57, 2008.

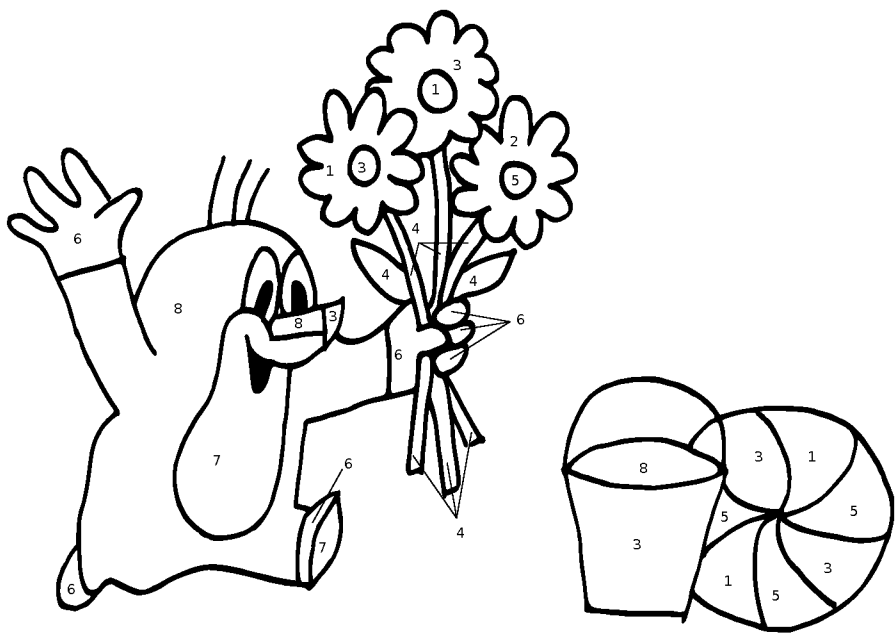
Zajíček chemik



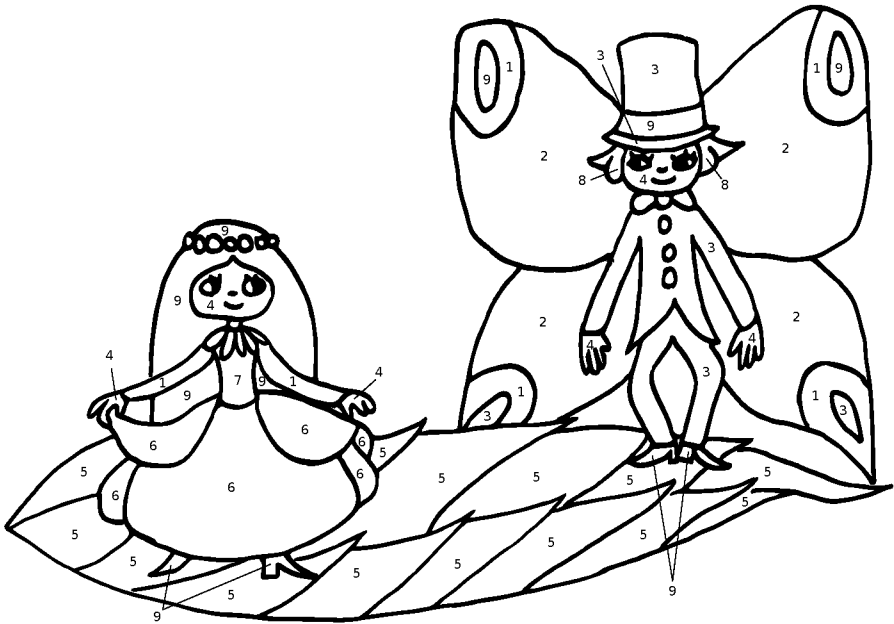
Úloha „Malujeme malovánky“



Obrázek 1: Včelka Májka a Vilík



Obrázek 2: Krteček



Obrázek 3: Maková panenka a motýl Emanuel