



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 8, série 4

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.

Jak KSICHT probíhá?

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

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen *zaregistrovat*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 obrátte e-mailem ksicht@natur.cuni.cz.

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácat), *uveďte 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 *samosrostného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést svoje *celé jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odesílání

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

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

řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

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

Anketa

Anketu vyplnilo 49 řešitelů, tj. 83 % řešitelů 3. série, což je nejvíce, co jsme zatím kdy obdrželi, velmi děkujeme. Z letošních nových řešitelů se vás s KSICHTem seznámilo 13 ve škole, 11 na Internetu a 7 na Běstvině. V loňském ročníku se vám nejvíce líbila „Osmisměrka“ a „Kyanotypie“ a v těsném závěsu se umístila „KSICHTí syntéza“. Z letošních tří sérií se vám nejvíce líbila úloha „Jako zámek a klíč“, kterou zvolilo 8 řešitelů, druhé místo patří úloze „Nové principy v pašování“ se sedmi hlasy a třetí místo úloze „O čem se dešťovkám ani nesnilo...“ se šesti hlasy.

Úlohy byste většinou chtěli takové, jaké souvisí s každodenním životem (38 hlasů) a které se týkají novinek ve výzkumu a laboratoři (rovněž 38 hlasů). Jako další možnost jste uváděli praktické úlohy či „trošku specialitky“. Pokusíme se oběma návrhům v příštím ročníku vyhovět.

Mezi seriály už od počátku vyplňování ankety vedla „Biofyzikální chemie (živé organismy z pohledu fyzikální chemie)“, která nakonec po převedení do číselné škály získala průměrně 3,37 bodů. Za ní se umístily „Zajímavosti ze světa proteinů“ s průměrem 3,15. Na třetím a čtvrtém místě se umístily postupně „Počítačová chemie“ (3,06) a „Úvod do kvantové chemie“ (3,00).

Závěrem mnohokrát děkujeme za vaše názory, připomínky i děkovné dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k vaší spokojenosti.

Errata

Tiskařský skřítek zase pěkně vyváděl. Tak třeba si pohrál s hustotou piva v úloze Pivísek: Správně má být samozřejmě 1 g cm^{-3} , nikoliv 1000 g cm^{-3} . Také upravil standardní reakční entalpii reakce (2) v úloze Špinavá bomba: Namísto původně uvedených $-339,5\text{ kJ mol}^{-1}$ má být $-393,5\text{ kJ mol}^{-1}$. V úloze pro ty, co jsou v organice kovaní, opakovaně podstrčil chybný vzorec $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, když správně má být $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. V řešení úlohy Nové principy v pašování pro změnu přehodil popisky mezi heroinem a strychninem. Omlouváme se za

skřítkovu nezbednost a děkujeme řešitelům, kteří nás na chyby upozornili. Brožurka na webu je již opravena a skřítka jsme za trest zavřeli do digestoře.

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 adresu ve tvaru jméno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz. Jestliže má úloha více autorů, pište prvnímu uvedenému.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! [Jarní výlet⁴](#) s KSICHTem se uskuteční o víkendu 16.–18. dubna v Kladně. Stále se můžete registrovat na našich webových stránkách.

Závěrečné soustředění KSICHTu

Od 7. do 11. června se v Praze na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy uskuteční soustředění KSICHTu. Na programu budou přednášky z různých oblastí chemie a práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě nebudou chybět ani hry na odreagování. Ubytování bude hrazeno.

Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů. Máte-li zájem, určitě se přihlašte, bez ohledu na to, jak si ve výsledkové listině stojíte.

Pokud se chcete soustředění zúčastnit, vyplňte prosím [formulář⁵](#) na webových stránkách KSICHTu nejpozději do 3. května. Podrobnosti o soustředění zveřejníme na odkazované stránce v květnu, kdy vás rovněž budeme informovat e-mailem.

Termín odeslání 4. série

Série bude ukončena **3. května 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://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

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

Úvodníček

Drahé Ksichtačky, drazí Ksichtáci!

Po dlouhých měsících zimní nadvlády, kdy chumelenici střídala krutý mráz a bílé zlo se valilo na veřejné komunikace s takovou vervou, že silničáři přes něj nebyli ani vidět, nastává obrat. Ztuhlá země pomalu uvolňuje svoje ledové sevření a na světlo se posledními zbytky sněhu derou žlutě kvetoucí kosatce, modré jaterníky a ve městech pak i bílé Tesco tašky, odhozené na podzim. Zkrátka a dobré, je tu jaro. Do kofeinem zničených žil ksichtích autorů začala stoupat čerstvá míza energie a indikátory tvůrčí fantazie jsou na svém letošním maximu. Podívejme se tedy společně, co pro vás tvůrci excitovaní jarními paprsky připravili.

Na rozprudění vašich mozkových závitů zatuhlých dlouhou zimou vás nejprve čeká jednoduchá chemická šestiměrka, která je pak v těsném závěsu následována úlohou anorganicky apati(ti)ckou, slibující mimo jiné hluboké poznání principu přípravy biomateriálů. Na čestném třetím místě naleznete úlohu o pozoruhodných minibuněčných chemicích, které po vzoru ruských matrjošek odpradávna bydlí v buňkách větších. Po vydatném biochemickém soustu vás bude na místě čtvrtém čekat úloha vpravdě radikální. V ní se dozvítíte, proč je důležité, aby měl každý elektron svého kamaráda a jaké to může mít následky, pokud tomu tak není. Na závěr si jako hořkosladkou tečku za letošním seriálem pro vás jeho autorka nachystala stejnojmennou úložku, která pro vás ale doufám ponese především sladké plody bodového zisku.

Přeji vám hodně štěstí při řešení úloh a snad osobně nashledanou na jarním výletě.

Honza Havlík

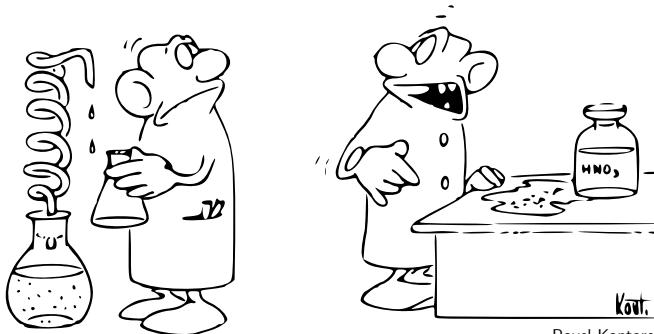
Zadání úloh 4. série 8. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Šestisměrka

5 bodů

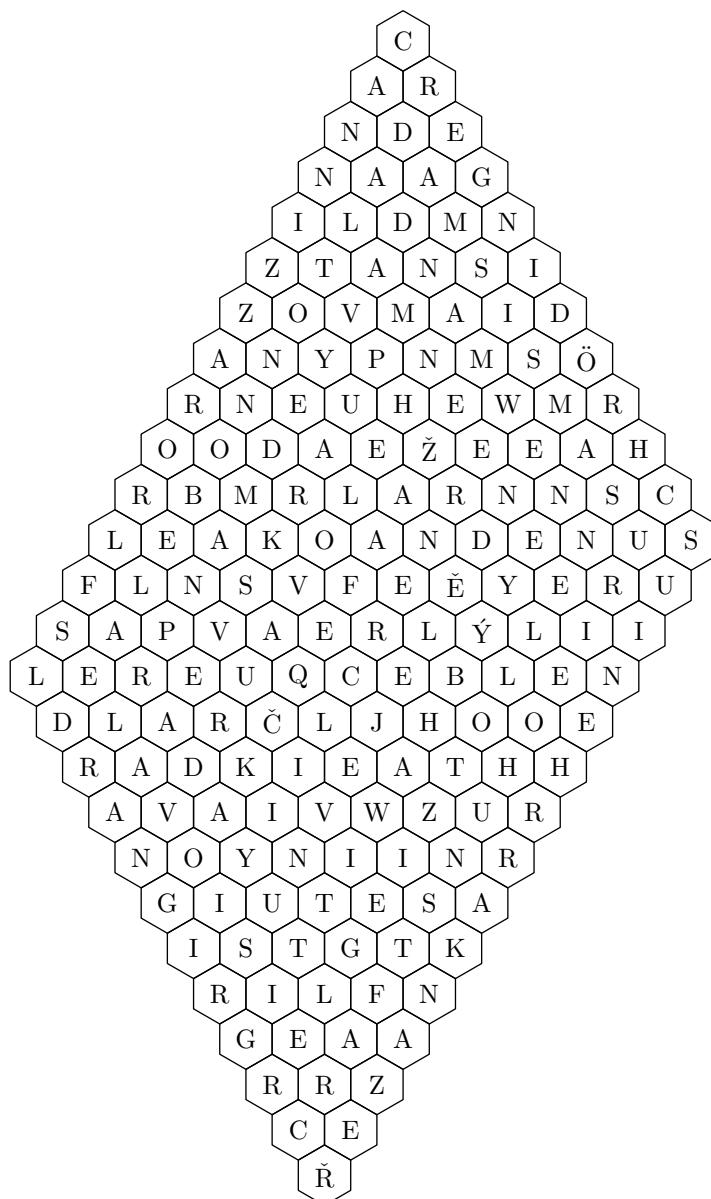
Autor: Luděk Míka

Nejen na světové hospodářství, ale už i na KSICHT dopadla tvrdě ekonomická krize. A proto Vám na rozdíl od let minulých nepřinášíme v poslední sérii oblíbenou osmisměrku. Po snížení rozpočtu bylo nutno snížit počet směrů o dva. Šestisměrka na obrázku 2 se řeší stejně jako osmisměrka, jen směru, v nichž se nacházejí jména velkých chemiků naší historie a současnosti, je pouze šest.

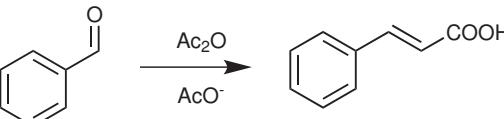
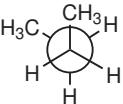


Obrázek 1: „Pane kolego, utírejte laskavě stůl! Ta vaše zatracená kyselina dusičná (tajenka)!“

1. V tabulce 1 jsou důležité objevy devětadvaceti známých chemiků. Najděte jejich jména ve schématu a připište je k jednotlivým objevům. Vyplněnou tabulkou nám zašlete jako řešení.
2. Řazení objevitelů v tabulce 1 není zcela náhodné, jsou seřazeni podle určitého klíče. Zjistěte a popište nám, podle čeho jsou chemici seřazeni.
3. Při vyškrťávání jste jistě narazili na to, že ve schématu je jedno jméno, které chybí v tabulce. Kde jste se tímto jménem setkali? Dohledejte k příjmení i křestní jméno, zařaďte tohoto chemika na správné místo v tabulce včetně odůvodnění, proč patří zrovna na toho místo.
4. Po vyškrtnání všech jmen ve schématu zbylo několik písmen, tato písmena čtená po rádcích vytvářejí tajenu. Napište nám ji. (Neposílejte nám celé vyškrtané schéma.)
5. Opravdu má kyselina dusičná schopnosti popisované ve vtipu? Jakou jinou (běžnou) kyselinu byste na danou věc použili?



Obrázek 2: Šestisměrka

1	ztráta ferromagnetických vlastností látek při určité teplotě
2	vyvrátil flogistonovou teorii
3	elektrolytická příprava Na, K, Cl
4	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
5	objevitel radioaktivity
6	syntéza chinolinu
7	použití fenylisothiokyanátu na sekvenování bílkovin
8	úprava glyceroltrinitrátu pro průmyslové použití
9	syntéza pomocí organohořečnatých sloučenin
10	objevitel atomového jádra
11	teorie kyselosti na základě reakce protonu s hydroxylem
12	preference vzniku jednoho alkenu při eliminaci
13	
14	teorie kyselosti na základě sdílení elektronových párů
15	supramolekulární chemie
16	periodicitu vlastností chemických prvků
17	polomrtvá kočka v krabici
18	antivirotika na bázi derivátů bazí nukleových kyselin
19	katalyzátory na bázi derivátů TiCl ₄
20	izolace benzenu
21	struktura cukrů, reagencie na důkaz redukčních vlastností chemikálií
22	struktura atomu
23	atomová teorie
24	elektrofilní aromatická substituce
25	slitina Ni a Al 1:1
26	PtO ₂
27	disproporcionace aldehydů bez α -vodíku v bazickém prostředí
28	
29	použití fosfonium-ylidů

Tabulka 1: Objevy chemiků

Úloha č. 2: Apatit a biomateriály**10 bodů**

Autor: Zdeněk Moravec



Apatit je označení skupiny minerálů, jejichž základem je fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Jednotlivé minerály této skupiny se liší typem příměsi, kterou obsahují.

V průmyslu slouží apatit jako zdroj fosforu pro výrobu umělých hnojiv, kyseliny fosforečné a dalších sloučenin fosforu.

Velmi významným zástupcem minerálů ze skupiny apatitů je *hydroxylapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, který tvoří hlavní anorganickou složku kostí a zubů.

Hydroxylapatit se obvykle připravuje hydrotermálními nebo sol-gel syntézami. Jako zdroj vápníku slouží síran nebo dusičnan vápenatý a jako zdroj fosforu hydrogenfosforečnan amonný nebo draselný.

1. Napište vzorce a názvy alespoň tří dalších minerálů ze skupiny apatitů. Kde v přírodě můžeme apatit nalézt a jakými mechanismy vzniká?
2. Napište postup a chemickou rovnici výroby kyseliny fosforečné z apatitu. Proč nelze takto připravenou kyselinu použít v potravinářství?
3. Popište princip a nejdůležitější kroky sol-gel syntézy.
4. Popište princip hydrotermálních syntéz.
5. Srovnejte hydrotermální a sol-gel syntézy. Jaké jsou výhody a nevýhody těchto metod?
6. (a) Sol-gel syntézami získáme gel, který lze klasickým sušením převést na xerogel nebo tzv. superkritickým sušením na aerogel. Jaký je rozdíl ve struktuře xerogelu a aerogelu?
 (b) Proč je pro přípravu aerogelu nutné provádět sušení za superkritických podmínek?
 (c) Jaký je původ slova aerogel?
 (d) Který z gelů bude lepší tepelný izolant a proč?

Biomateriály jsou přírodní nebo umělé materiály využívané v lékařských aplikacích. Příkladem může být například umělý kyčelní kloub tvořený titanovým základem a potažený vrstvou keramického materiálu na bázi hydroxylapatitu. Tyto materiály jsou v medicíně velmi žádané a v současné době se mnoho vědeckých týmů snaží nalézt a optimalizovat metody přípravy biomateriálů a nastavit jejich vlastnosti tak, aby byly pro organismus co nejméně zatěžující a aby jejich odolnost (chemická i mechanická) odpovídala očekávané zátěži.



Fosforečnany obecně vykazují velmi vysokou biokompatibilitu, protože se v lidském těle běžně vyskytují. Z tohoto důvodu jsou v současnosti intenzivně zkoumány možnosti syntézy a zpracování těchto látek.

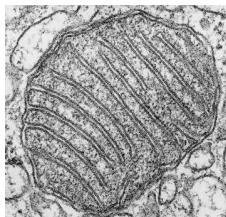
Hydroxylapatit se v současnosti využívá nejvíce pro úpravu povrchu kovových implantátů. Nelze z něj připravit celý implantát, jelikož nemá odpovídající mechanické vlastnosti, proto je nutné využít kovové těleso jako nosič. Povrchová vrstva apatitu zvyšuje drsnost kosti a umožňuje vytvoření vazeb mezi původní kostí a implantátem.

V praxi se využívají dvě metody pro tvorbu povrchových vrstev hydroxylapatitu. První z nich je nastríkování taveniny fosforečnanů vápníku vysokoteplostní plazmou. Tímto způsobem docílíme velmi pevné vazby mezi fosforečnánem a kovem, ale praktické provedení je poměrně náročné. Druhou možností je srážení z přesyceného roztoku.

7. Co je to biokompatibilita?
8. Jaké komplikace se mohou vyskytnout po operaci, pokud není materiál kostní náhrady dostatečně kompatibilní s organismem?
9. Jaká je další použitelná metoda pro tvorbu filmů na povrchu předmětů? Popište stručně její princip.

Úloha č. 3: Buňka v buňce**11 bodů**

Autoři: Pavla Spáčilová a Jana Spáčilová



Byla nebyla jedna buňka. Byla to buňka primitivní, ale eukaryotická. A ta buňka se rozhodla ochočit si jiné buňky, aby za ni dělaly černou práci. Tak se jednou stalo, že buňka spolkla bakterii a začalo soužití trvající už 2 miliardy let...

Mitochondrie jsou buněčné organely s vlastní DNA, transkripčním i translačním aparátem, mohou se dělit i spojovat. V buňce plní funkci elektrárny, tvoří se v nich energie, ATP, zasahují však i do biosyntetických drah a regulačních procesů.

1. Jak se nazývá teorie vzniku mitochondrií popsaná v úvodu? Kdo ji jako první formuloval?
2. Které lidské buňky nemají mitochondrie?

Ve vnitřní mitochondriální membráně sídlí velké enzymové komplexy, které zprostředkovávají přenos elektronů z redukčních ekvivalentů (např. NADH) na molekulu kyslíku. Kyslík se spotřebovává a tvoří se z něj voda. Energie získaná z tohoto procesu je pak využita k přenosu iontů H^+ z mitochondriální matrix do meziembránového prostoru, vzniká gradient, pH v matrix se zvyšuje.

3. Vnitřní mitochondriální membrána je velmi nepropustná, jak pro ionty, tak pro malé molekuly. Který transportní mechanismus buňka používá k transportu kyslíku do mitochondrie?

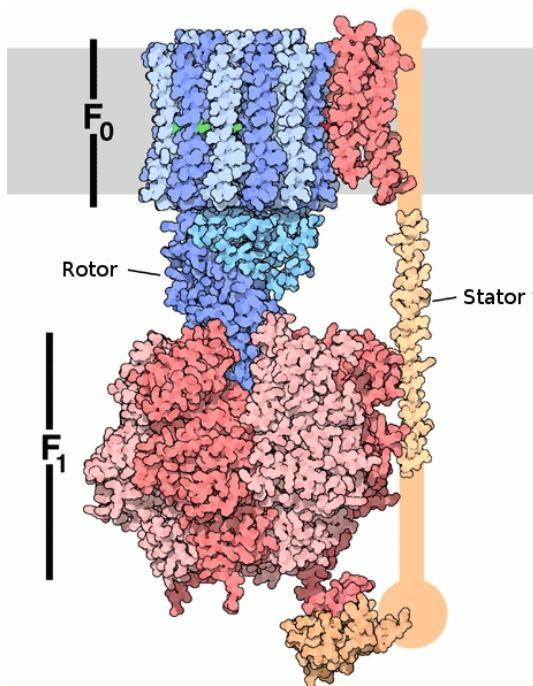
To, jak mitochondrie pracují, můžeme zjistit v laboratoři pomocí polarografie, kdy sledujeme závislost úbytku kyslíku ve vzorku na čase. Je-li přítomen substrát, elektrony procházejí dýchacím řetězcem a kyslíku v čase ubývá.

4. Představte si, že jste izolovali vzorek mitochondrií z jaterní tkáně. Ke vzorku jste přidali roztok β -hydroxybutyrátu (substrátu pro mitochondriální komplex I). Jak se změní spotřeba kyslíku ve vzorku po přidání roztoku rotenonu? K čemu dojde, přidáme-li do vzorku ještě sukcinát?
5. Jak se bude měnit spotřeba kyslíku ve vzorku mitochondrií s přidaným β -hydroxybutyrátem po přidání KCN? Následně byl k vzorku přidán sukcinát. Jak to bude se spotřebou kyslíku ted?
6. Hovořit o pH v objemech tak malých, jako je objem mitochondrie, je poněkud ošemetné. Vypočítejte, kolik H^+ iontů je přítomno v matrix jedné mitochondrie za fyziologických podmínek (pH 8). Mitochondrii můžeme

uvažovat jako hranol o rozměrech $0,5 \times 0,5 \times 1 \mu\text{m}$. Aktivitu v definici pH approximujte molární koncentrací.

7. Kvasinky jsou schopny přežít i v prostředí bez kyslíku. Jak za těchto podmínek získávají energii? Co se za anaerobních podmínek děje s redukčními ekvivalenty?

Gradient protonů, který vytvořily mitochondriální komplexy I-IV, je následně využit komplexem V, tedy F_0F_1 -ATPázou k syntéze ATP. Protony (na barevném obrázku 1 znázorněny zeleně) procházejí tímto komplexem zpět do matrix, roztáčejí membránovou část, tzv. „c-ring“ tohoto komplexu. V závislosti na pohybu F_0 části se na třech katalytických místech F_1 části se tvoří ATP.



Obrázek 1: F_0F_1 -ATPáza

8. Rotor lidské F_0F_1 -ATPázy se údajně otočí stokrát za sekundu. Kolik ATP

tedy jeden komplex V, který má 11 protonvazebných podjednotek c, vytvoří za sekundu? Kolik protonů projde do matrix?

Gradient protonů nemusí buňka využít jen k syntéze ATP. Příkladem budiž hnědý tuk. Je to tkáň, se kterou se setkáváme např. u syslů a novorozeňat.

9. Které proteiny způsobují hnědé zabarvení hnědé tukové tkáně?
10. K čemu hnědá tuková tkáň slouží a k čemu je to dobré pro sysly a novorozeňata?
11. Jak se jmenuje protein, kterým v hnědém tuku procházejí protony do matrix mitochondrií?

Na závěr nahlédněme alespoň trochu do buněčných regulačních procesů, kterých se mitochondrie účastní. Mitochondrie obsahují cytochrom c. Jedná se o přenašeč elektronů, ale zároveň je to významná signální molekula.

12. Jak buňka zareaguje, dojde-li k porušení vnější mitochondriální membrány a uvolnění cytochromu c z mezipembránového prostoru do cytoplasmy?

Úloha č. 4: Nezadaní

Autori: Alexei Chevko a Viliam Kolivoška



Chemii volných radikálů vykládal jeden nejmenovaný profesor K. na příkladu methylových radikálů: Vezměme si chlapa, co má tři děti a manželku. Děti jsou ty vazby s vodíky a manželka je dejme tomu deuterium, protože je od dětí odlišitelná. Drží spolu už dlouho, už od doby dinosauroví. Ale každý vztah má své problémy a jednou se stane, že chlap zahne manželce třeba s fotonem, manželka si sbalí své saky paky a elektron a odejde pryč. Chlap zůstává singl, avšak protože chodí do práce a doma má tři děti, co chtějí občas zkонтrolovat úkoly, umýt, učesat a tak dále, musí si tedy najít manželku novou, aby stabilizoval situaci v rodině...

Ve skutečném životě však mnohé radikály radši zůstávají samy, než aby se spárovaly s kdekým. A právě o těchto volných jedincích, kteří sami sebe propagují po celé vlnové funkci, je tato úloha.

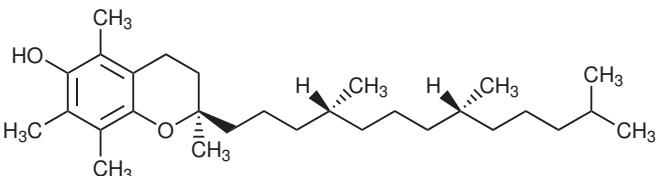
11 bodů

1. Co je to volný radikál? Může mít i více nepárových elektronů? Jak se říká radikálům s kladným nábojem?

Ačkoliv se to z výše uvedeného poněkud kondenzovaného shrnutí teorie volných radikálů nezdá, jsou volné radikály velmi běžné částice a hrají velký význam v biochemii, atmosférické chemii (např. NO_X^{\cdot} radikály), organické chemii a především průmyslové chemii, neboť se velká část běžných organických chemikálií vyrábí právě radikálovými postupy.

2. Pojdme se podívat na obecné vlastnosti radikálů. Z jakého důvodu jsou nestabilní molekuly peroxidů? Srovnejte peroxidu s molekulami hydrazinu, fluoru a sloučeninami s diazoskupinou. Zkuste přijít na trend, jímž se řídí stabilita těchto molekul vůči rozpadu na volné radikály (tj. teplotě a světlu), a zkuste na základě toho navrhnout molekulu, která se může rozkládat a sloužit jako zdroj CF_3^{\cdot} radikálů. (Malá nápověda: Molekula musí být dostatečně stabilní, ale ne zase moc.) Napište rovnici reakci takového rozkladu oné molekuly. (Opět malá nápověda: Při této reakci se uvolňuje plyn.)
3. Zdůvodněte, proč se dá velmi obtížně připravit CH_3I přímou halogenací, zatímco CH_3F vzniká, i když se na směs CH_4 a F_2 ošklivě podíváte.
4. Uveďte dva příbuzné plyny, jejichž základní stavu jsou radikály a které vznikají v motorech aut. O jaké plyny jde? Proč je jejich vznik nežádoucí pro životní prostředí? Jeden z těchto plynů (výrazně stabilnější než druhý plyn) může tvořit dimer. Monomer se od dimera liší zbarvením. Vysvětlete odlišnou barevnost monomeronu a dimeronu.
5. Jeden z těchto dvou plynů (objevený v 90. letech minulého století) má překvapivě velký význam v organismu. O který plyn jde? Syntetizuje jej lidském organismu enzym, který existuje ve třech tkáňových formách. Jak se enzym nazývá? Porovnejte mezi sebou jednotlivé tkáňové formy podle toho, jak rychle dokáží plyn, na který se ptáme, syntetizovat. Jaké funkce plní onen plyn v organismu?
6. Nám dobře známá molekula kyslíku O_2 ve skutečnosti není až tak jednoduchá, jak se zdá. V základním stavu se vyskytuje jako biradikál. Od molekuly kyslíku je odvozen další radikál s biochemickým účinkem. Jaký? Využívá jej imunitní systém organismu, avšak ačkoliv se jedná o velmi agresivní molekulu, není příliš účinná proti bakteriím, prvokům a podobně havěti. Proč?
7. V jakých organelách a v rámci jakého procesu vznikají kyslíkové radikály a co způsobují?

Jsouce poučeni o obecných zákonitostech mechanismů vzniku radikálů, přejdeme k organickým radikálům a jejich angažmá, které je taktéž velmi významné. Mnoho organických radikálů je velmi stabilních, některé se dají dokonce koupit v láhvi. Stabilizuje je hned několik efektů. Uvedeme si je na příkladu (+)- α -tokoferolu.



Hlavním stabilizačním efektem organických radikálů je snižování tzv. spinové hustoty. Nespárovaný elektron totiž není vázán na jednom místě, ale za příhodných okolností se delokalizuje po celé molekule. Laicky se dá říct, že se radikál „rozprostře“ po molekule tak, že je těžší ho „chytit“ na jednom místě.

8. Naznačte posun nespárovaného elektronu ve struktuře tokoferylového radikálu. Kolik od něj celkem existuje resonančních struktur?
9. Uveďte, pod jakým názvem znají tokoferol téměř všichni starší mateřské školy, jakou plní funkci v organismu a proč je tokoferol zapotřebí pro vstřebání vitamínu A.
10. Která další látka, kterou člověk musí získat z potravy, funguje podobně jako tokoferol, avšak na rozdíl od něj je rozpustná ve vodě a má i další biochemické funkce? Ná pověda: Potkan tuto látku ze stravy získávat nepotřebuje.
11. Jak se člověk přirozeně chrání před volnými radikály generovanými UV-zářením? Popište reakce, které při tomto ději probíhají. Uveďte vzorec alespoň jedné nekódované aminokyseliny, jež je součástí biosyntézy proteinu, který je pro tento mechanismus zásadní.

Nejčastěji používanou metodou ke zjištění přítomnosti volných radikálů ve vzorku a stanovení jejich charakteru (například pro výzkum mechanismu nějaké reakce) je elektronová paramagnetická rezonance. Je často principiálně přirovnávána k nukleární magnetické resonanci NMR. Společným jmenovatelem obou technik je využití štěpení energetických hladin (lichých protonů u NMR, nepárových elektronů u EPR), umístěných do vnějšího magnetického pole (Zeemanův jev). Když se vzorek umístí do magnetického pole s velikostí

indukce B , dojde k rozštěpení energetických hladin elektronů se spiny α a β tak, že mezi hladinami vznikne energetický rozdíl:

$$\Delta E = E(\beta) - E(\alpha) = g_e \mu_B B \quad (1)$$

Pro volný elektron platí $g_e = 2,0023$ (tzv. „g-faktor“). Bohrův magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m_e}$ v sobě ukryvá několik fyzikálních konstant.

12. Vypočítejte hodnotu Bohrova magnetonu a vysvětlete, proč mu můžeme přiřadit jednotku J T^{-1} .

Nespárováný elektron může za předpokladu, že má k dispozici dostatečné množství energie, přeskočit mezi hladinami α a β . Prostředkem k dodání této energie je obvykle elektromagnetické záření. Sledováním jeho absorpce vzorkem v přítomnosti vnějšího magnetického pole můžeme zjistit přítomnost nespárovaného elektronu. Výsledkem bývá doslovič komplikované spektrum, jehož přesná interpretace je poměrně obtížná (signály se často překrývají, velikost a tvar signálu záleží na okolí atomu s radikálem atd.), nicméně poskytuje pro každou radikálovou strukturu jedinečný „otisk prstů“.

13. Vypočítejte magnetickou indukci magnetu, který je nutný k tomu, aby vzorek v jeho přítomnosti absorboval elektromagnetické záření o vlnové délce 31,9 mm. Do jaké oblasti spektra patří toto záření?
14. Která energetická hladina je ve vzorku více obsazena? Pozorovali bychom absorpci záření, kdyby byly hladiny α a β obsazeny stejně?
15. Distribuce elektronů mezi hladinami závisí též na teplotě. Při měření EPR spekter je často používáno chlazení. Někdy je to dokonce nutnost, například u mnoha koordinačních sloučenin. Vysvětlete, k čemu je chlazení dobré.

Úloha č. 5: Hořkosladká reakce**8 bodů**

Autor: Jana Zikmundová



V letošním seriálu jsme se zabývali senzorickým působením různých látek na naše smysly. V této úloze se vrátíme k chutím a poznáme reakci, která mění některé hořké roztoky na sladké. Nebo ne?

Citrusy kromě vitamínů obsahují i jiné prospěšné látky. Některé, jako pektin, se používají i jako přidatné látky, ale jiné je třeba nejdříve chemicky upravit. Tak je to i s naringinem a neohesperidinem. Oba chutnají hořce, ale vyrábí se z nich intenzivní sladidla.

1. Ve kterém druhu citrusů byste hledali naringin a neohesperidin? V jaké části plodu jich je nejvíce?
2. Jaký je rozdíl mezi naringinem a naringeninem? Do jakých skupin látek patří?

Reakce měnící naringin a neohesperidin na sladké látky je velmi jednoduchá. V alkalickém prostředí se otevře jeden z kruhů v molekule a vzniká substituovaný chalkon. Ten se pak katalyticky hydrogenuje na dihydrochalkon. Reakci lze provést i v jednom kroku. Filrací a přečištěním na iontoměničích se pak získá čistý roztok příslušného dihydrochalkonu.

3. Nakreslete obecné vzorce chalkonu a dihydrochalkonu.
4. Který z dihydrochalkonů je v ČR povolený jako přidatná látka? Napište jeho číslo v seznamu éček.
5. Představte si, že máte roztoky naringinu (0,02 mol/l) a neohesperidinu (0,001 mol/l). Jaká jsou čísla hořkosti původních roztoků (tj. kolik vody byste museli přidat k 1 ml roztoku, aby byl na prahu rozpoznání)?
6. Jakou chut budou mít tyto roztoky před a po reakci (po reakci byl roztok zahuštěn na původní objem), která proběhla z 85 %? Dokažte výpočtem.

látka	práh rozpoznání (mg/ml)
naringin	20,0
neohesperidin	0,5
dihydrochalkon naringinu	4,5
dihydrochalkon neohesperidinu	0,7

Řešení úloh 3. série 8. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Úloha naruby

5 bodů

Autori: Luděk Míka a Pavel Řezanka

Po náročném výběru z mnoha pěkných „řešení“ vám po redakční úpravě předkládáme úlohu od Tomáše Hodíka.

Úloha č. 1: Modré zlato budoucnosti

Autor: Tomáš Hodík

Rád tě stáčím, rád tě piji a ty se mi takto odvdečíš. Svými pařáty se dotýkáš každičkého Suchého koutku, aby ni jedno oko nezůstalo suché. Ztrácíš se mi přesto z dohledu. Jsi slaná, sladká, blankytná... Ty má drahá nezbednice! Tebou se tuze rád brodím, ty vracíš mi to s úroky a naději mi odnímáš, že ztrácíš se mi z budoucna. Ty vždy nosila jsi mě na bedrech svých. Já strávil s tebou volné chvíle letní. Ty mé modré zlato budoucnosti.



Jak jste patrně už vytušili, v následující úloze se zaměříme na nejvyužívanější látku minulosti, současnosti a patrně i budoucnosti. Netřeba ji dále představovat blíže a společně se můžeme vrhnout za poznáním zlata budoucnosti.

1. Hustota je stejně jako její další vlastnosti závislá na teplotě, a proto se ptám, při jaké teplotě dosáhne nejvyšší možné hustoty a kolik tato hodnota činí? Jaký vliv má změna teploty na hustotu?

Vykoukneme-li z okna ven, smějí se na nás padající částečky modrého zlata, které ve spojení s neutuchající zimou dávají zamrznut místním vodním rezervacím a tím zpřístupňují svou plochu k zimním radovánkám. Ale co rybičky zimníčně se chvějí na dně téhoto nádrží?

2. I přesto, že venku vládne zima, ryby přežívají v relativně teplé vodě. Proč?

Ačkoli je pro život neodmyslitelná a lidmi přijímaná jako vždy vítaný host, za dobu své vlády si vyžádala i mnohý život. Jedna z nejznámějších lodních katastrof se stala v minulém století a ještě dnes láká mnohé filmáře svým neskonálným příběhem.

3. Kdy k této události došlo a kolik lidí tehdy zaplatilo daní nejvyšší – vlastním životem?

Jak už jsem předeslal, uplatnění modrého zlata nezná mezí, a proto nebude žádným překvapením i rozmanité využití v laboratoři. V přírodě se však nevy-skytuje čistá, a proto je ji nutné upravit. Základní úprava spočívá v destilaci. Ta má za úkol ji zbavit nečistot, které mohou ovlivnit její vlastnosti, mimo jiné i pH.

4. Důkladnou destilací, lépe redestilací, získáme velice čisté zlato, které je charakteristické svojí hodnotou pH. Jaká je tato hodnota při standardní teplotě?

Jak už jsem se zmínil výše, každá z vlastností, pH nevyjímaje, je závislá na teplotě a lze ji vyjádřit vztahem (1).

$$\log K_{\text{H}_2\text{O}} = -4471,33/T + 6,0846 - 0,01705T \quad (1)$$

5. Vypočítejte, jakou hodnotu pH bude vykazovat při teplotě a) 0 °C a b) 100 °C.
6. Získáme-li destilát této látky, bude stáním a stykem se vzduchem měnit své pH. Jak a proč se změní původní hodnota pH?

Vědci se dlouhé roky trápili nad záhadou, zda je možné mít modré zlato ve více skupenstvích najednou, až se jim podařilo zjistit hodnoty tlaku a teploty, za kterých se tato látka vyskytuje ve všech třech skupenstvích v rovnováze.

7. Tyto hodnoty určují bod na fázovém diagramu nesoucí název trojný bod. Na vás je tyto hodnoty zjistit.

Neodmyslitelnou podporu vám při řešení (stejně jako mě při vymýšlení) této úlohy dodá káva, která rozpravidly krev a uvolní svou vábivou vůní a chutí. Ale i ta by se při přípravě neobešla bez našeho modrého zlata. Naneštěstí se mi stala nehoda a z kohoutku nedostanu ani krůpěj. Jedinou útěchou mi byla jedna láhev balené vody o objemu 800 ml, která stála ve spíži o teplotě 8 °C. To by vystačilo na jeden nebo dva šálky, ale co návštěva? Naštěstí se mi podařilo objevit v mrazničce schovaný led o teplotě -15 °C. Bylo ho sice pouhých 750 g, ale i tak to stačí. Plynové vařiče už vyšly z módy, a proto jsem vše převedl do rychlovárné konvice o výkonu 2000 W.

8. Za jak dlouho dosáhne voda v rychlovárné konvici 100 °C při předpokládané účinnosti 76 %? Potřebné údaje: ρ (8 °C) = 999,7 kg m⁻³, c (led) = 2090 J kg⁻¹ K⁻¹, c (voda) = 4180 J kg⁻¹ K⁻¹ a l_t (led) = 332 kJ kg⁻¹.
9. Myslíte si, že jednou bude modré zlato vážně vyvažováno kovovým zlatem?

Název 0,25 bodu, ilustrační obrázek – 0,5 bodu, úvodní text 0,5 bodu, otázka 1 – 0,3 bodu, otázka 2 – 0,3 bodu, otázka 3 – 0,3 bodu, otázka 4 – 0,2 bodu, otázka 5 – 0,4 bodu, otázka 6 – 0,3 bodu, otázka 7 – 0,3 bodu, otázka 8 – 0,6 bodu, otázka 9 – 0,3 bodu, za uvedení potřebných číselných hodnot 0,5 bodu a za celkový dojem 0,25 bodu. Celkem 5 bodů.

Úloha č. 2: Vaříme s Ludkem a Pavlem

8 bodů

Autoři: Luděk Míka a Pavel Řezanka

1. Body jsme přidělili za vypracovaný protokol, čistotu a množství vámi dodaného produktu.
2. Trihydrát octanu sodného.
3. Pro zjednodušení výpočtu musíme zavést několik předpokladů. Komerční ocet se dodává jako 8% roztok, přičemž počítáme s tím, že jeho hustota je rovna hustotě vody. Pak tedy ve 100 ml octa je 8 g kyseliny octové (etiketa našeho octa udávala přesně tuto hodnotu). Molární hmotnost kyseliny octové je 60 g mol^{-1} . Máme tedy $8/60 = 0,13 \text{ mol}$ kyseliny octové. Reakce probíhá podle rovnice:



Z rovnice (1) je vidět, že kyselina a soda reagují v poměru 1:1, budeme tedy potřebovat 0,13 mol sody, při molární hmotnosti sody 84 g mol^{-1} a 10 % nadbytku, budeme potřebovat $0,13 \cdot 84 \cdot 1,1 = 12,5 \text{ g}$ sody.

4. Octan sodný krystalizuje jako trihydrát s molární hmotností 136 g mol^{-1} , teoretický výtěžek je tedy $0,13 \cdot 136 = 18 \text{ g}$. Praktický výtěžek získáme vydělením váhy našeho produktu a hmotnosti teoreticky vzniklého množství.
5. Ocet je třeba vařit s aktivním uhlím kvůli přítomnému karamelu, který se používá na obarvování octa.
6. V matečném louhu jsou rozpuštěné různé nečistoty, jako zbytky uhličitanu, cukru, karamelu a jiných látek, které se do octa dávají na dochucení a které se nenalapaly na aktivní uhlí. Tyto nečistoty se při krystalizaci nezabudovávají do struktury krystalu a koncentrují se ve zbylém roztoku. Filtrací pak oddělíme čistou látku ve formě krystalů a nečistoty zůstanou v matečném louhu.

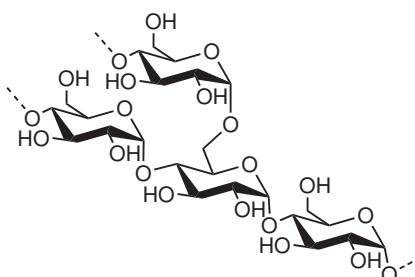
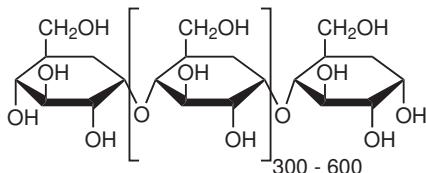
7. Octan vápenatý se dá vyrobit obdobným způsobem jako octan sodný, ale po vycištění octa od barviv a jiných přídatných látek se kyselina octová neutralizuje buď přímo hašeným vápnem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nebo naškrábanou omítkou (CaCO_3), případně vápnem nehašeným (CaO).
8. Asi nejjednodušším způsobem je vzít skleněnou láhev (od vína, sirupu), do níž nalijeme námi destilovaný roztok a která bude fungovat jako varná nádoba a bude umístěna ve vodní lázni, ideálně hrnec s vodou (vařící voda udržuje teplotu 100 °C), do hrdla upevníme a utěsníme hadici, která bude procházet skrz ústí a dno PET lahve, ve které bude studená voda a bude fungovat jako sestupný chladič. V hadičce bude kondenzovat vydestilovaná látka a odkapávat do nějaké sběrné nádoby. Dobré je také do horní části PET lahve s destilovaným roztokem upevnit teploměr, aby ukazoval teplotu par.

Otzáka 1 – 4,5 bodu, otázka 2 – 0,25 bodu, otázka 3 – 0,75 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 0,25 bodu, otázka 6 – 0,5 bodu, otázka 7 – 0,5 bodu a otázka 8 – 0,75 bodu. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 3: Pivísek**14 bodů**

Autoři: Karel Berka a Jiří Kysilka

1. máčení, klíčení, hvozdění, odklíčení, vystírání, rmutování, scezení, chmelovar, odkalení hořkých kalů, chlazení, kvašení, dokvašování, filtrace křemelinou, stáčení, výčep
2. ječmen, slad, rmut, sladina, mladina, ležák
3. Škrob je tvořen dvěma polysacharidy: amylosou (polymer glukosy s vazbami 1-4) a amylopektinem (polymer glukosy s vazbami 1-4, který se po 24–30 jednotkách větví vazbou 1-6).



(b) amylopektin

Obrázek 1: Polysacharidy škrobu

4. Protože by měla buňka problémy s udržením osmotické rovnováhy.
5. Při klíčení se v zrnu tvoří enzymy, mezi jinými také amylasa, která začíná rozkládat uložené polysacharidy, jejichž energie se poté využívá ke klíčení a k růstu nové rostliny. Tyto enzymy přežijí i v usušené mrtvé buňce.

6. Buňky by začaly uvolňované sacharidy spotřebovávat na svůj rozvoj, čímž by se zmenšilo jejich množství a nebylo by z čeho kvasit alkohol.
7. Při zahřátí nejprve dochází k optimální aktivaci přítomných enzymů, které postupně zpracovávají slad a připraví z něj sladový výluh pro kvasinky. Mezi nejdůležitější rmutovací teploty patří 37 °C, při které se ovlivňuje kyselost piva, další důležitou teplotou je 52 °C, při které jsou štěpeny bílkoviny. Štěpení škrobu probíhá při dvou teplotách – nižší cukrotvorné teplotě 63 °C a vyšší cukrotvorné teplotě 72 °C. Při delším ohřevu na 72 °C dojde k následné denaturaci enzymů, které pak už nadále neplní svou úlohu.
8. Jód v přítomnosti škrobu skýtá intenzivní tmavě modré zbarvení. Když sládek vznik tohoto zbarvení nepozoroval, usoudil, že veškerý škrob je již rozštěpen a může tedy přistoupit k dalšímu kroku.
9. Nejdřív si spočítáme, kolik suchého odpadu (proteiny, buněčné stěny, nezreagovaný škrob) se odpustilo v mlátu. A tento suchý odpad odečteme od navážky sladu. Rozdíl bude činit zhruba hmotnost rozpuštěných cukrů v roztoku.

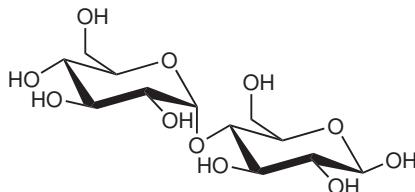
$$m_{\text{sušina}} = w \cdot m_{\text{mláto}} = m_{\text{malt}} \Rightarrow m_{\text{slad}} - w \cdot m_{\text{mláto}} \quad (1)$$

$$m_{\text{malt}} = 500 - 0,7 \cdot 200 = 360 \text{ kg maltózy} \quad (2)$$

Toto množství cukerného extraktu je na závěr rozpuštěno v 30 hl roztoku s hustotou 1 kg/l, takže výsledná koncentrace cukerného extraktu, a tedy i stupňovitost je 12 %:

$$w = \frac{m_{\text{malt}}}{m_{\text{roztok}}} = \frac{m_{\text{malt}}}{V_{\text{roztok}} \cdot \rho} = \frac{360}{3000 \cdot 1} = 12 \% \quad (3)$$

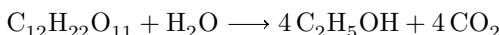
10. Nejčastějším cukrem je maltosa.



11. Anaerobní glykolýzou.

12. V zásadě žádný. Kvasinky jsou stejné. V případě chleba se kvašení provádí za přístupu vzduchu, a proto kvasinky navíc dýcháním přednostně vyrábějí oxid uhličitý a vodu. Případné stopy alkoholu z anaerobního kvašení se odpaří při pečení chleba.

13.



14. Předpokládejme, že máme 100 g 10% vzorku extraktu původní mladiny, což znamená, že vzorek obsahuje 10 g maltózy. Víme, že se přemění pouze 80 % maltózy. Tudíž víme, že se přemění 8 g maltózy a díky rovnici z předchozí otázky víme, že z jedné molekuly maltózy získáme 4 molekuly ethanolu.

$$n_{\text{malt}} = 4 \cdot n_{\text{EtOH}} \Rightarrow \frac{m_{\text{malt}}}{M_{\text{malt}}} = 4 \frac{m_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}} \quad (4)$$

$$m_{\text{EtOH}} = 4 \frac{m_{\text{malt}}}{M_{\text{malt}}} M_{\text{EtOH}} = 4 \frac{8}{342,3} 46,07 = 4,31 \text{ g EtOH} \quad (5)$$

A protože jsme zvolili vhodnou velikost vzorku, tak víme, že výsledné pivo obsahuje 4,31 % alkoholu.

15. Kvasinky by po čase neměly žádnou maltózu na zpracování a začaly by se živit alkoholem a proteiny. Pivo by mělo jakoby ovocnou příchut. Pěna by vydržela kratší dobu, protože by ji nedržely proteiny, které ji pomáhají stabilizovat. (Z podobného důvodu je pěna na rybnících, kde se chovají kapři.)
16. Šarže A – 10 dní, šarže B – 14 dní. Čím déle probíhá kvašení, tím méně je v pivu cukru (tj. tím je méně sladké a o to víc hořké) a tím více je v něm alkoholu (tj. tím je silnější).
17. Pro výrobu černého piva je zapotřebí vytvořit karamel – např. se zapraží slad.
18. Cest je více:

Nejsnazší je upravit pivo tím, že přidáme více chmelového extraktu k ochuzenému extraktu mladiny. Problém je v tomto případě v tom, že to bude výsledně velice hořké pivo.

Druhá možnost je vyrobit normální pivo a oddestilovat alkohol. Problémem v tomto přístupu je, že zahrátím piva poničíme jeho chuť.

Třetí možností je odstranění alkoholu pomocí reverzní osmózy. Problémem je zde to, že reverzní osmózou odstraníme z roztoku i vodu a oxid uhličitý a ty posléze musíme do roztoku vrátit.

Čtvrtou možností je použít speciálně vyšlechtěný kmen kvasinek, které vyrábějí méně alkoholu a více oxidu uhličitého a aromatických láték.

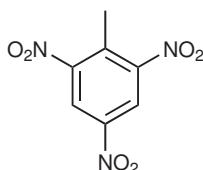
Otzáka 1 – 1,5 bodu, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 0,5 bodu, otázka 7 – 0,5 bodu, otázka 8 – 1 bod, otázka 9 – 1 bod, otázka 10 – 0,5 bodu, otázka 11 – 0,5 bodu, otázka 12 – 1 bod, otázka 13 – 0,5 bodu, otázka 14 – 1 bod, otázka 15 – 1 bod,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

Úloha č. 4: Špinavá bomba

14 bodů

Autoři: Jiří Vrána a Michal Maryška

- Neznámá látka, jejíž sumární vzorec je $C_7H_5N_3O_6$ je 2,4,6-trinitrotoluen.



- Výbuch probíhá podle rovnice:



- (a) Entalpie je stavová funkce, z čehož vyplývá i platnost známých termochemických zákonů – Laplaceho-Lavoisierova a Hessova. První z nich říká, že změna entalpie zpětné reakce (produkty → výchozí látky) je stejná jako záporně vzatá změna entalpie původní reakce (výchozí látky → produkty). Druhý z nich říká, že změna entalpie reakce nezávisí na cestě, jak se z výchozích látkek dostaneme k produktům. Abychom tedy získali pomocí zadaných reakcí standardní změnu entalpie reakce z otázky 2, musíme provést následující kroky:

$$\Delta H^\circ = 0,5(\Delta H^\circ(1) - 14\Delta H^\circ(2) - 7\Delta H^\circ(3)) \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ = 0,5 \cdot (-13272 - 14 \cdot (-393,5) - 7 \cdot (-566)) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3)$$

Standardní reakční entalpie výbuchu TNT je $-1900,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- (b) Energii, která se může uvolnit při výbuchu, určíme jako teplo, které by se mohlo výbuchem naší bomby uvolnit. Standardní reakční entalpie je záporná, tedy teplo se uvolní (ν – stechiometrické číslo).

$$Q = \frac{n}{\nu} \Delta H^\circ = \frac{m_{\text{nálož}}}{\nu M} \Delta H^\circ \quad (4)$$

$$Q = \frac{300 \cdot 10^3 \text{ g}}{(-2) \cdot 227,16 \text{ g mol}^{-1}} \cdot (-1900,6 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (5)$$

$$Q = 1,255 \text{ GJ} \quad (6)$$

Výbuchem se uvolní energie o velikosti 1,255 GJ.

4. (a) Počet kuliček určíme jako podíl hmotnosti bomby a hmotnosti jedné kuličky. Hmotnost kuličky určíme ze znalosti průměru a hustoty slitiny.

$$N = \frac{m_{\text{plášt}}}{m_{\text{kulička}}} = \frac{m_{\text{plášt}}}{\rho V} = \frac{6m_{\text{plášt}}}{\pi \rho d^3} \quad (7)$$

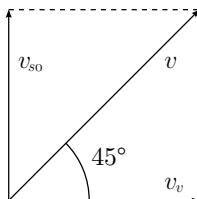
$$N = \frac{6 \cdot 300 \text{ kg}}{\pi \cdot 9120 \text{ kg m}^{-3} \cdot (0,4 \cdot 10^{-2} \text{ m})^3} = 981630 \quad (8)$$

Kinetickou energii, kterou získá každá kulička, určíme vydělením celkové kinetické energie (5,8 % tepla z výbuchu) počtem kuliček.

$$E_1 = \frac{0,058 E}{N} \quad (9)$$

$$E_1 = \frac{0,058 \cdot 1,255 \text{ GJ}}{981630} = 74,2 \text{ J} \quad (10)$$

- (b) Nejdále doletí kuličky vystřelené pod úhlem 45° . Ze známé hmotnosti (určíme přes hustotu a objem) a kinetické energie každé kuličky určíme počáteční rychlosť. Vodorovná složka rychlosti bude v závislosti na čase stejná, svislá složka rychlosti se bude měnit v důsledku zemské gravitace. Vzdálenost určíme pomocí vodorovné složky rychlosti a doby letu. Dobu letu určíme ze svislé složky počáteční rychlosti.



$$m_{\text{kulička}} = m = \frac{1}{6} \pi \rho d^3 \quad (11)$$

$$m = \frac{1}{6} \pi \cdot 9120 \text{ kg m}^{-3} \cdot (0,004 \text{ m})^3 = 0,306 \text{ g} \quad (12)$$

$$E_1 = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_1}{m}} \quad (13)$$

$$v_v = v_{s0} = \cos 45^\circ \cdot v = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{2E_1}{m}} = \sqrt{\frac{E_1}{m}} \quad (14)$$

$$R = v_v t \quad (15)$$

$$v_{s0} = g \frac{t}{2} \Rightarrow t = 2 \frac{v_{s0}}{g} \quad (16)$$

Dosazením za vodorovnou složku rychlosti a za čas pomocí svislé složky rychlosti dostáváme poloměr $R = 2 \frac{v_{s0}}{g} \sqrt{\frac{E_1}{m}}$. Po dosazaní za svislou složku rychlosti:

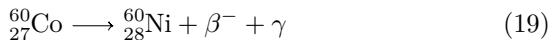
$$R = 2 \frac{E_1}{mg} \quad (17)$$

$$R = 2 \cdot \frac{74,2 \text{ J}}{0,306 \text{ g} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2}} = 49,5 \text{ km} \quad (18)$$

Poloměr zamořené zóny je 49,5 km. Prohlédnutím mapy zjistíme, že byla zamořena nejen Praha, ale i její širší okolí.

5. Bomba obsahuje radioaktivní materiál, proto je pravděpodobné, že pyrotechnický tým použil nějaký z detektorů záření, např. Geigerův-Müllerův přístroj.

6. (a)



- (b) Úbytek jader je exponenciální. Probíhá podle rovnice

$$n = n_0 e^{-\lambda t}. \quad (20)$$

Poločas rozpadu je doba, za kterou se rozloží polovina jader:

$$\frac{1}{2}n_0 = n_0 e^{-\lambda \tau_{1/2}} \quad (21)$$

Úpravou uvedeného vztahu určíme rozpadovou konstantu:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} \quad (22)$$

Dosazením vztahu do vztahu pro exponenciální úbytek získáme

$$n = n_0 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}. \quad (23)$$

Z rozdílu počátečního množství a koncového množství radioaktivního kobaltu určíme, kolik molů se rozložilo. Na počátku bylo v plášti bomby 85 % radioaktivního kobaltu.

$$n_{\text{rozpadlé}} = 0,85 \frac{m_{\text{plášt}}}{{M}_{Co}} \left(1 - 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}} \right) \quad (24)$$

$$n_{\text{rozpadlé}} = 0,85 \frac{300 \text{ kg}}{58,93 \text{ g mol}^{-1}} \left(1 - 2^{\frac{-7,00}{5,24}} \right) = 2,61 \text{ kmol} \quad (25)$$

Za 7 let od exploze se rozloží 2,61 kmol kobaltu 60.

7. Libovolná zajímavá, ale smysluplná odpověď.

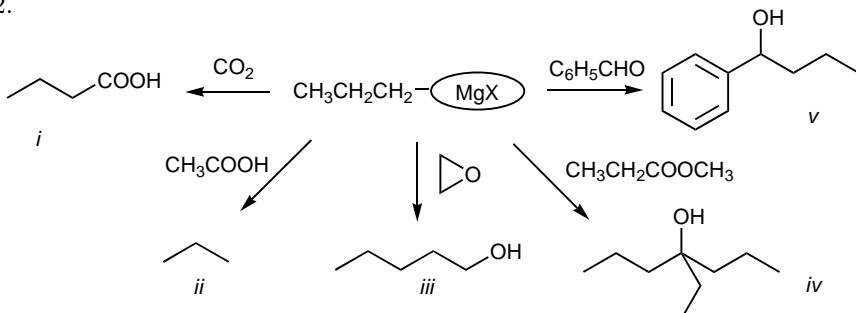
Otzáka 1 – 1 bod, otázka 2 – 1,5 bodu, otázka 3 – 3,5 bodu, otázka 4 – 3,5 bodu, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 3 body a otázka 7 – 0,5 bodu. Celkem 14 bodů.

Úloha č. 5: Úloha pro ty, co jsou v organice kovaní
Autor: Pavla Spáčilová

13 bodů

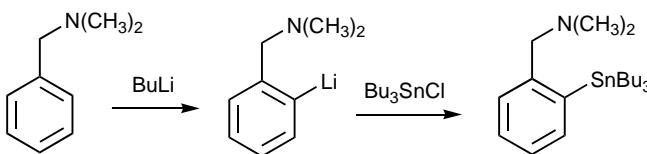
1. Jmenoval se Victor Grignard a Nobelovu cenu získal v roce 1912.

2.



3. Funkční skupiny jako zde dimethylaminoskupina jsou schopny slabě koordinovat lithium a v důsledku této interakce dochází k lithiaci v těsném sousedství této skupiny.

4.

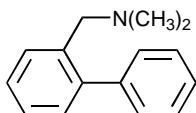


5. Nejčastěji se používá Pd, Pt a Ni, méně často Ru a Rh.

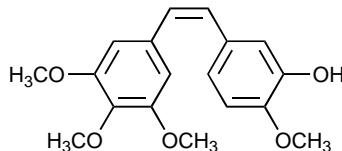
6. Je to Wilkinsonův katalyzátor a má čtvercově planární uspořádání.

7. Výhodou homogenní katalýzy je její vysoká efektivita, neboť všechny reaktanty v roztoku k sobě mohou volně difundovat. Přechodné kovy jsou toxické a jejich odstranění může být poměrně velmi složité. Produkt kontaminovaný stopami těžkých kovů je většinou pro biologické testování a medicínské účely nedá použít.

8.



9. Nejvíce usnadňuje oxidativní adici $P(t\text{-Bu})_3$, dále PMe_3 a PPh_3 .
10. Pokud je elektronová hustota příliš nízká, nebude docházet k oxidativní adici, pokud bude příliš vysoká, nedojde k reduktivní eliminaci. Obojí způsobí to, že katalytický cyklus se zastaví – reakce nebude probíhat.
11. 3-hydroxy-4-methoxybenzenboronová kyselina
12. Vznikne Z-izomer. (Jedná se o combretastatin A-4.)



13. Tubulin tvoří mikrotubuly – součást buněčného cytoskeletu důležitého pro dělení buněk, transport vezikulů a vnitřní uspořádání buněk. Vzhledem k tomu, že buňka se bez mikrotubulů nemůže dělit, jsou inhibitory polymerizace tubulinu používány pro léčbu nádorových onemocnění.

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

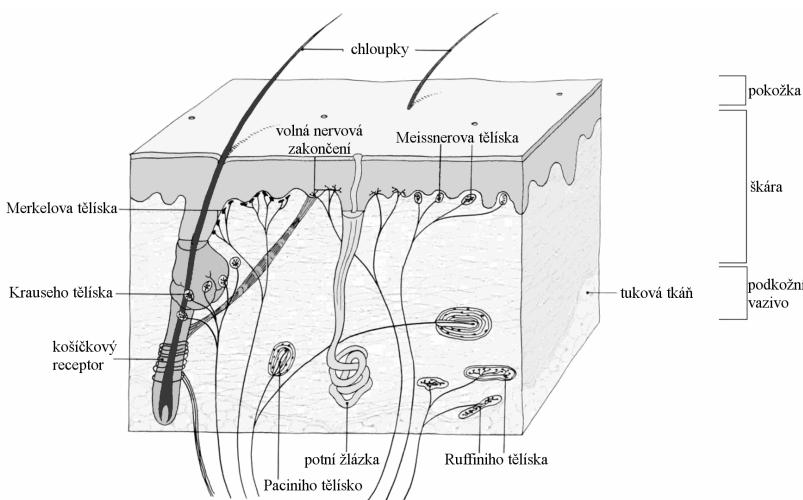
Seriál — Senzorická analýza IV

Autor: Jana Zikmundová

V tomto posledním dílu seriálu se dostáváme ke zbývajícím lidským smyslům – hmatu, zraku a sluchu. Pro senzorické hodnocení potravin jsou důležité o trochu méně než chut a čich, ale rozhodně nejsou bezvýznamné.

Hmat a jiné kožní smysly

U hmatu se dostáváme do poměrně složité situace. Tyto smysly jsou totiž dva a ještě se k nim velmi blíží, co se podnětů týče, další smysly pro teplotu a pro bolest. Jednotlivé vlivy na celkové vnímání sice lze často dobré rozlišit, ale někdy musí pro nějaký vjem spolupracovat. Například pro vnímání mokra se spojují tlak a chlad – když sáhnete v gumové rukavici do vody cítíte, že je mokrá, i když s ní vlastně nepřijdete do styku. Jeden z vlastních hmatových smyslů se nazývá **taktilelní** (nebo somesthetic). Sídlí v pokožce a ve sliznicích a informuje nás o povrchu, tvaru a velikosti předmětů. Skládá se z různých receptorů v kůži (viz obrázek 1).



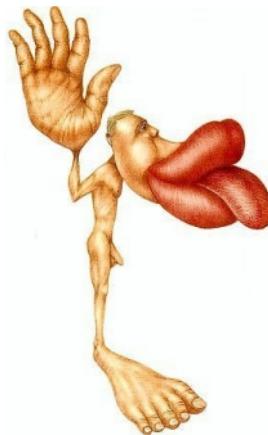
Obrázek 1: Vrstvy kůže s receptory

A opět se dostáváme k problému – co které receptory vnímají? Předpokládá se, že volná nervová zakončení, košíčkové receptory u kořínek vlasů, Meissnerova a Merkelova tělíska reagují na lehký dotek; Paciniho tělíska zase na silnější

tlak. Některá z nich reagují i na vibrace o různých frekvencích. Další mechanoreceptory se ale vyklubaly i z Krauseho a Ruffiniho tělísek, u kterých se poměrně dlouho věřilo, že jsou to receptory vnímání **chladu a tepla**.

S tímto názorem se můžete ještě setkat v mnoha učebnicích. Jenže na změnu teploty reagují i v oblasti lidské kůže bez těchto tělísek. Má se tedy za to, že receptory chladu a tepla (tj. teploty vyšší nebo nižší, než je teplota kůže) jsou volná nervová zakončení. Zajímavé je, že ty přenášející „chladné“ vjemy mají silnější vrstvu myelinu. Teoreticky by přenášely signál rychleji, ale nižší teplota je brzdí. Chlad i teplo vnímáme pouze v určitých intervalech vymezených na jedné straně přibližnou teplotou pokožky a na druhé straně teplotou, kdy receptory přestávají reagovat. Pak už extrémní teploty vnímáme jen jako bolest. Chlad začínáme vnímat asi od $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, maximální citlivost je kolem $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a přestáváme reagovat při $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplo vnímáme asi od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, maximální citlivost je při $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a receptory přestávají fungovat asi při $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Mechanoreceptory jsou po těle rozprostřeny velmi nerovnoměrně. K tomu, abychom něco přesně cítili, musí být receptory ve skupinách. Jeden receptor pak hlásí tlak, další ve skupině pak hlásí oblast bez tlaku. Hustota těchto skupin se určuje pomocí dvou hrotů tlačících na kůži a sleduje se schopnost rozlišit je. Nejpřesnější je rozlišení na rtech a jazyku (1 mm), na konečcích prstů (2 mm) a nejhorší na zádech (kolem 70 mm). Což je také důvod, proč malé děti všechno strkají do pusy. Chtejí si věci „osahat“. Pokud bychom si nakreslili mužíčka, jehož části těla by měly velikost podle koncentrace mechanoreceptorů, získali bychom obrázek 2.



Obrázek 2: Části těla zvětšené podle jejich citlivosti

Další z hmatových smyslů je tzv. **kinesthetický**. Jeho receptory nejsou na povrchu těla, ale ve svalech (svalové vřeténko), šlachách (Golgiho šlachová tělska) a kloubech (kloubové mechanoreceptory). Reagují na napnutí a pohyby svalů a poskytují nám informace například o tvrdosti, elasticitě nebo hmotnosti předmětů.

Receptory **bolesti** se nazývají nociceptory a jsou to opět volná nervová zakončení. Zajímavé je, že nejsou v mozku a jen omezeně ve střezech. Obzvláště to první je velmi důležité při některých operacích, kdy chirurg může s pacientem komunikovat a kontrolovat tak mozkové funkce, zatímco ho operuje (tzv. *awake surgery*).

Nociceptory reagují na mnoho podnětů: mechanické, teplotní, elektrické a chemické. Pálivá chut je ve skutečnosti také bolestivým podnětem (a proto není radno sahat si do očí prsty od chilli). Bolest je důležitá a v mnohých případech i prospěšná. Vždyť nás varuje před nebezpečím. Zvyknout si, tj. otupět vůči nějaké bolesti, je proto velmi obtížné, ne-li nemožné. Ne všechny tkáně ale reagují stejně. Propíchnutí tepny je například mnohem bolestivější než žily. Už zmíněná střeva nereagují na řezání či pálení, ale jsou citlivá na nafouknutí nebo křeče.

Vnímání bolesti nemusí být také přesně lokalizované. Například angina pecoris (nedostatečné zásobení srdečního svalu krví) se může projevovat bolestí levého ramene. Je to tím, že jsme zvyklí spíše na bolest kůže, svalů či kloubů než vnitřních orgánů a náš mozek pak interpretuje signály přicházející z určité oblasti podle toho, co je pro něj pravděpodobnější. Bolící část těla už dokonce ani nemusí existovat. Není tím samozřejmě myšleno srdce, ale po amputaci končetin, hlavně dolních, se mohou objevit tzv. fantomové pocity či bolesti.

Receptory bolesti v kůži jsou blokovány lokálními anestetiky, ale nejsou ovlivňovány většinou analgetik. V obou případech naštěstí. Lokální anestetika blokují přenos nervy, které nejsou moc hluboko v těle. Blokují všechny, takže necítíme ani dotyk. Analgetik je mnoho druhů: mohou ovlivňovat nervový přenos do míchy (opiáty), citlivost nociceptorů k podnětům (nesteroидní analgetika typu acetylsalicylové kyseliny či ibuprofenu) nebo celkové vnímání bolesti (opiáty, celková anestetika).

Ale měli bychom se vrátit k senzorickému hodnocení. Hmat je poměrně důležitý při výběru oblečení. Nevím jak vy, ale já všechno zajímavé ohmatávám a často mě výsledný dojem odradí. A pokud jste nezažili teplé a kousavé vlněné kamaše, můžete si jen gratulovat.

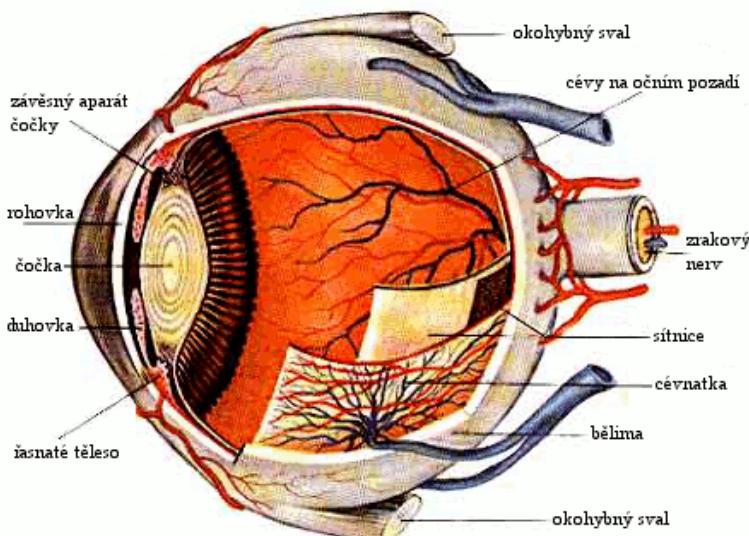
Pro hodnocení potravin jsou hmatové smysly také důležité. Už byla zmíněna pálivá chut spojená s bolestí. Vlastní hmatové smysly jsou nejvíce používány při hodnocení textury. Ta je možná důležitější, než by se na první pohled mohlo zdát. Gumové rohlíky nám moc nechutnají a do odtučněných jogurtů

se přidávají zahušťovadla, aby vůbec jako jogurt vypadaly. Skupin přídavných látek upravujících texturu je velké množství – od zahušťovadel a želírujících látek přes tavicí soli a emulgátory až po leštící látky. Všechny je najdete ve vyhlášce 4/2008 Sb.

Zajímavé jsou stupnice, se kterými se jednotlivé texturní vlastnosti porovnávají. Nejnižší tvrdost, tj. sílu potřebnou k deformaci, má smetanový sýr, nejvyšší dropsy. Žvýkatelnost se posuzuje podle počtu žvýknutí potřebných k tomu, aby bylo možné sousto polknout. Nejnižší počet má žitný chléb, nejvyšší karamely. Další je třeba viskozita (síla potřebná k rozetření nebo stažení ze lžíce na jazyk): nejméně viskozní je voda, nejvíce slazené zahuštěné mléko.

Zrak

Zrak je naším nejdůležitějším smyslem. Získáváme jím kolem 70 % informací o okolním světě. Přes to, že vnímáme jen elektromagnetické záření v rozsahu 380–780 nm. Světlo prochází čočkou, která ho láme a v ideálním případě zaostří na světločivné buňky na sítnici. Pod buňkami je vrstva obsahující melanin, který přebytečné světlo absorbuje a zabraňuje jeho odrážení. Vzniká skutečný zmenšený převrácený obraz. Míru propouštěného světla reguluje duhovka. Hlavní části oka jsou na obrázku 3.



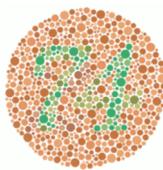
Obrázek 3: Schéma oka

Oko je dobře chráněné lebkou a víčky a neustále čištěno slzami. Ty nejenž oko zvlhčují, ale obsahují i enzym lyzozym, který má antimikrobiální účinky. Takže mohou léčit i jiné než fénixovy slzy. Dvě oči máme ne jako rezervu, ale kvůli prostorovému vidění. Obrazy přinášené do mozku jsou mírně posunuté a skládají se do 3D obrazu.

Světločivné buňky jsou dvou druhů, tyčinky a čípky. Tyčinek je mnohem více než čípků (125 milionů oproti 7 milionům) a jsou rozprostřené především v oblastech sítnice, kam dopadá méně světla. Obsahují rhodopsin, který je nejcitlivější kolem 500 nm. Potřebují padesátkrát až stokrát menší intenzitu osvětlení, ale zase umožňují pouze černobílé vidění. Proto se nám při měsíčním světle zdá všechno v odstínech šedi.

Čípky opět nejsou jednotná skupina – pigmenty (iodopsiny) některých absorbují v červené, jiné v modré a zelené oblasti spektra. Největší koncentrace čípků je přímo proti zorničce. Je to místo s nejvyšší intenzitou světla i nejostřejšího vidění a jmenuje se žlutá skvrna. Opakem je slepá skvrna v místě, kde vychází zrakový nerv. Nejvíce (asi 64 %) je červených čípků, modrých jsou pouze 4 % a zelených zbylých 32 %. S citlivostí na světlo je to ale právě opačně – při stmívání ztrácíme schopnost vnímat červenou barvu nejdříve zatímco modrou vidíme nejdéle (tzv. Purkyňův jev). Pokud jsou aktivovány všechny čípky, stejně vidíme bílou, pokud vůbec, tak černou.

Onemocnění zraku (alopie) nás mohou vzhledem k důležitosti tohoto smyslu poměrně omezovat. Je jich ale tolik, že by vydaly na samostatný díl seriálu. Z hlediska hodnocení barev je podstatná barvoslepota. Někdy je označována jako daltonismus podle Johna Daltona, který jí sám trpěl a poprvé ji popsal. Obvykle není porucha barevného vidění úplná, ale částečná – nejčastěji červené a zelené barvy. Velkou komplikací to tak může být pro získání řidičského průkazu (rozpoznání světel na semaforu atd.). Je to jedna z nemocí podmíněných geneticky. Zodpovědný gen leží na chromozomu X. Toto onemocnění je častější u mužů, protože nemají druhé X, které by chybu mohlo kompenzovat, jako ženy. K diagnóze barvoslepoty se používají Išiharovy polychromatické tabulky s různě barevnými tečkami (viz obrázek 4). Normálně vidící člověk by v nich měl rozpoznat obrázky čísel.



Obrázek 4: Išiharova tabulka (tato je v barevném provedení červeno-zelená)

Při hodnocení barev rozlišujeme odstín, jas a sytost barvy. Odstín, barevný tón, se skládá ze signálů čípků až v našem mozku a nemusí tak přesně odpovídat existující vlnové délce. Například purpurové světlo nemá jednu vlnovou délku, ale je kombinací červené a modré. Definice jasu je jednoduchá a odpovídá intenzitě světla. Sytost barvy je ukazatel, kolik je k barvě nepřimíšeno bílé.

Z hlediska potravin jsou nejpodstatnější přidávaná barviva a bělidla. Jsou to také přídatné látky uvedené ve výše zmíněné vyhlášce. Barviva mají kódy E 100 až E 180 a patří mezi ně látky syntetické (tartrazin, azorubin a jiné) i přírodní (např. kurkumin, lykopen, karamel). Zajímavou pozici má košenila E 120, červené barvivo získávané ze samiček červce nopálového. Pro svůj živočišný původ by se nemělo přidávat do veganských jídel. Jako vždy je u přírodních barviv problém s jejich stálostí a u některých syntetických se zase rojí pochybnosti o jejich bezpečnosti. Na druhou stranu je používání těch nejpodezrejších syntetických barviv velmi omezeno. Třeba E 123 (amarant) je povolený pouze v alkoholických nápojích, jíkrách a mlíčí. Je pravda, že člověk jí i očima. Ale musíme mít opravdu tolík zářivě vybarvených cukrovinek a dobarvovaných džusů? Není to jen otázka zvyku?

Sluch

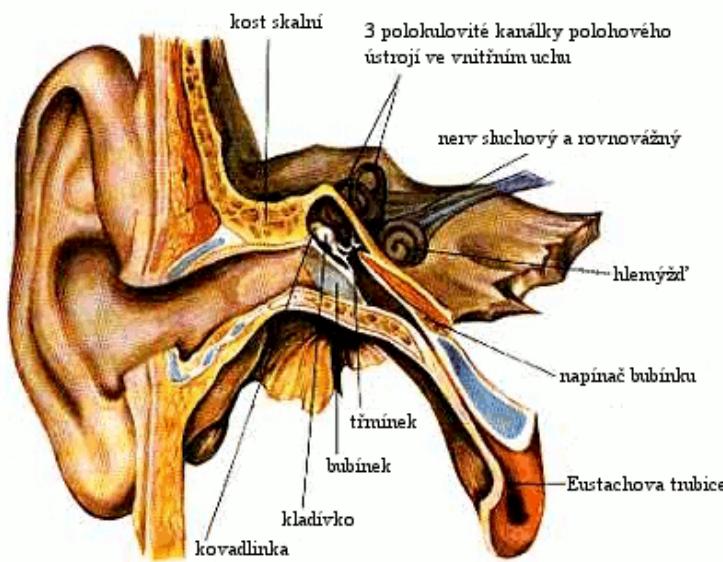
A dostáváme se k poslednímu lidskému smyslu, sluchu. Z hlediska senzorického hodnocení potravin nemí moc důležitý. I když křupky, které nekřupají, by asi moc úspěšné nebyly a čerstvá zelenina má také správně chroupat. Mnohem důležitější je například pro elektroniku. Kdo by chtěl mít déle zapnutý přístroj, který moc hučí nebo nepříjemně píská? Lidé jsou schopni vnímat zvuky o frekvenci 16–20 000 Hz. Stejně jako u očí je díky dvojici uší člověk schopný lépe poznat, odkud zvuk přichází.

Ucho se skládá ze tří částí. Do zevního patří viditelný boltec a méně dobře viditelný zevní zvukovod ukončený ušním bubínkem. Vedou zvuk (obvykle vlnění vzduchu, ale slyšíme i pod vodou) k bubínku, který se rozechvívá. Vibrace předává třem kůstkám ve středním uchu.

Jsou to ony známé třmínek, kovadlinka a kladívko. Kladívko navazuje na bubínek a přenáší vibrace, jak překvapivé, na kovadlinku a ta dále na třmínek, nejmenší a nejlehčí kost v lidském těle. Třmínek svojí plochou stranou nasedá do oválného okénka v labyrintu, který již patří do vnitřního ucha.

Labyrint je tvořený z kostní dutiny vystlané membránami a vyplněný tektutinou. Skládá se ze dvou částí. Z hlemýždě se sluchovými receptory a tří navzájem na sebe kolmých polokruhovitých oblouků pro vnímání polohy a rovnováhy. Kromě oválného okénka je v labyrintu ještě jeden otvor – kruhové okénko. Je kryté pouze pružnou blankou, která poskytuje prostor pro vytlačovanou nebo nasávanou tekutinu při pohybech třmínku. Vzniklý tok tekutiny

rozechvívá vlásky vlastních sluchových receptorů v hlemýždi (přesněji v Cortiho orgánu). Části ucha můžete vidět na obrázku 5.



Obrázek 5: Schéma ucha

Střední ucho je spojeno Eustachovou trubicí s nosohltanem. Je to kvůli vyrovnávání tlaku na ušní bubínek. Proto se doporučuje při výbuchu otvírat pusu a není to špatný nápad ani při silném smrkání. Eustachova trubice je ale také možnou vstupní branou zánětů z krku nebo nosu do středního ucha.

Clověk je schopen rozpoznat až 400000 zvuků. Dělí se na tóny, šelesty a hřmoty. Zvukové vlny tónů jsou pravidelné a můžeme u nich rozlišit výšku (frekvenci), intenzitu (amplitudu) a barvu (další frekvence ve vlně). Šelesty a hřmoty mají nepravidelné zvukové vlny a liší se především intenzitou.

Literatura

1. Pokorný J. et al.: Senzorická analýza potravin, Vydavatelství VŠCHT Praha, 1999.
2. Carola R. et al.: Human anatomy, McGraw-Hill, 1992.
3. <http://universe-review.ca/R10-16-ANS.htm>
4. http://www.danihelka.cz/02.odkazy/06.RUZNE/nase_telo/nase_telo.html

Zajíček chemik



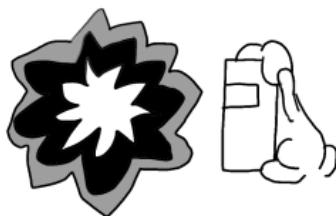
Bez chemie je to co?
Bezva, prfma kúúúúú.



Zaručeně bez škodlivé
chemie.



Na dálnici se vylilo několik
set litrů nebezpečného
kapalného dusíku.



mrky
22.3.2010