



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 4. série

4. ročník (2013/2014)

B3 – Fotochemie

Autor: Marek Martínek (e-mail: marek.martinek@gmail.com)

17 bodů

1. Albert Einstein, jednotka Einstein (**1 b.**).
2. Přehledně zapíšeme hodnoty zadaných veličin a převedeme do jednotek, které jsou vhodnější pro výpočty:

$$A_{585} = 0,301$$

$$t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$$

$$\lambda = 585 \text{ nm} = 5,85 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$P = 100 \text{ W} = 100 \text{ J s}^{-1}$$

$$n_{\text{molekul}} = 100 \text{ mmol} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\Phi = ?$$

Vzorec pro výpočet začneme odvozovat z definice pro kvantový výtěžek Φ a postupně budeme za neznámé veličiny dosazovat pomocí dalších vzorců:

$$\Phi = \frac{n_{\text{pozorovaných dějů}}}{n_{\text{fotonů}}}$$

A v našem případě: $n_{\text{pozorovaných dějů}} = n_{\text{molekul}}$

Počet molů fotonů $n_{\text{fotonů}}$ vypočítáme ze vzorečku:

$$n_{\text{fotonů}} = \frac{N}{N_A}$$

kde N_A je Avogadrova konstanta ($N_A \doteq 6,022 \times 10^{23} \text{ molekul mol}^{-1}$) a N je počet fotonů, který vypočítáme ze vztahu:

$$N = \frac{E_{\text{tot}}}{E}$$

Energii jednoho fotonu E vypočítáme z Planckova vztahu s využitím zadané vlnové délky fotonu a dvou fyzikálních konstant ($h \doteq 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c \doteq 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$):

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

a celkovou absorbovanou energii E_{tot} vypočítáme pomocí zadaného výkonu zdroje záření P , doby ozařování t a transmitance T (ne všechny fotony ze zdroje byly absorbovány):

$$E_{\text{tot}} = P \cdot t \cdot (1 - T)$$

Nakonec transmitanci vypočteme jednoduše z absorbance:

$$T = 10^{-A}$$

Postupným dosazením získáme konečný vzorec:

$$\Phi = \frac{n_{molekul} \cdot N_A \cdot h \cdot c}{\lambda \cdot P \cdot t \cdot (1 - 10^{-A})}$$

A po dosazení výsledek:

$$\Phi \doteq 0,11 = \mathbf{11 \%}$$

Kvantový výtěžek reakce je 11 %. **(2 b.)**

3. Ze zadání známe:

$$\tau = 2 \text{ ns} = 2 \times 10^{-9} \text{ s}$$

$$\varphi_f = 20 \% = 0,2$$

$$\varphi_{isc} = 60 \% = 0,6$$

Rychlostní konstantu úbytku stavu S_1 vypočteme z jednoduchého vztahu:

$$\tau = \frac{1}{k}$$

tedy:

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2 \times 10^{-9} \text{ s}} = \mathbf{5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}}$$

Pro kvantové účinnosti obecně platí vztah:

$$\varphi_{proces} = \frac{k_{proces}}{k}$$

pomocí kterého získáme rychlostní konstanty pro fluorescenci a mezisystémový přechod:

$$k_f = \varphi_f \cdot k = 0,2 \cdot 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1} = \mathbf{10^8 \text{ s}^{-1}}$$

$$k_{isc} = \varphi_{isc} \cdot k = 0,6 \cdot 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1} = \mathbf{3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}}$$

Nakonec získáme k_{ic} ze vzorce pro celkovou rychlostní konstantu k :

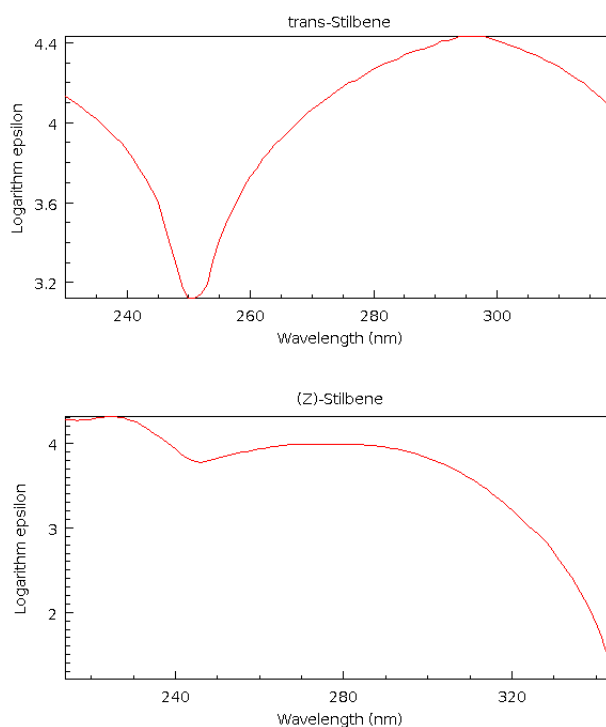
$$k = k_f + k_{ic} + k_{isc}$$

tedy:

$$k_{ic} = k - k_f - k_{isc} = (5 \times 10^8 - 10^8 - 3 \times 10^8) \text{ s}^{-1} = \mathbf{10^8 \text{ s}^{-1}}$$

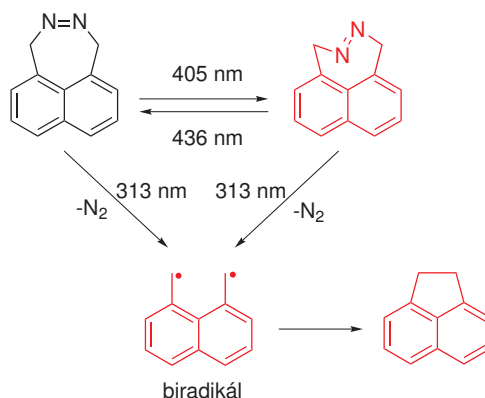
(2 b.)

4. Odpověď je závislá na tom jaká spektra máme k dispozici, hodnoty absorpčních koeficientů se liší v závislosti na použitém rozpouštědle. Spektra nalezneme např. na stránkách webbook.nist.gov/chemistry/.



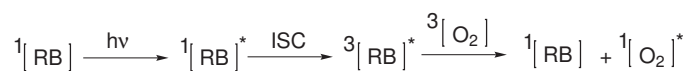
Ze spekter vidíme, že při vlnové délce 313 nm absorbuje více forma *trans* ($\log(\varepsilon) = 4,25$ vs. 3,5; logaritmické měřítko osy y znamená, že při změně $\log(\varepsilon)$ o jednotku se ε změní o řád!), tudíž *trans* se bude více isomerizovat na *cis* a rovnováha bude posunuta napravo. Obdobně při vlnové délce 280 nm absorbuje více forma *trans* ($\log(\varepsilon)$ 4,25 vs. 4) a rovnováha bude více u formy *cis*. Z jiných spekter (omlc.org.edu/spectra/PhotochemCAD/html/110.html, omlc.org.edu/spectra/PhotochemCAD/html/163.html) zjistíme, že při ozařování v hexanu při použití 280 nm už absorbuje *cis* více a tedy vzniká více *trans* izomeru (**2 b.**).

5. Vidění, dochází k izomerizaci vazeb v molekulách retinalu (*cis* → *trans*). (**1 b.**)
6. Řešení (**1,5 b.**):



7. Oblast kolem 700–1000 nm je označována jako tzv. **optické okno**, kdy dochází k větší penetraci světla do hloubky tkání. Fotony s delší vlnovou délkou jsou dobře absorbovány vodou, která je v tkáních přítomna, a dochází k ohřívání ozařovaných míst. Naopak fotony s kratší vlnovou délkou jsou absorbovány zejména hemoglobinem a mohou také způsobovat další nežádoucí fotochemické reakce. (**2 b.**)

8. S použitím bengálské červeně (RB) jako senzibilátoru můžeme napsat rovnici takto:

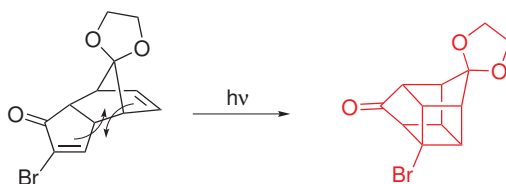


kde horní indexy značí multiplicitu, hvězdička excitovaný stav (**1,5 b.**).

9. Aby látka byla vhodná jako tripletový senzibilátor, musí být v excitované formě zastoupena jako triplet, tudíž pro vznik tripletového stavu je nutný účinný mezisystémový přechod ISC (**1 b.**).

10. Chemiluminiscence (**1 b.**).

11. Řešení (**1. b.**):



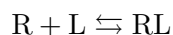
12. Díky vysoké hustotě a pnutí v uhlíkatém řetězci jsou nitrokubany jsou potenciálně využitelné jako výbušniny. Neuplatnily se zejména díky složité a velmi nákladné syntéze (**1 b.**).

C3 – Od kofeinu k návrhu léčiv (chemoinformatika)

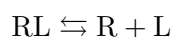
Autor: Petr Kulhánek (e-mail: kulhanek@chemi.muni.cz)

14 bodů

1. Pro reakci

je rovnovážná konstanta K_c definována následovně:

$$K_c = \frac{[RL]}{[R][L]} \quad (1)$$

Disociační konstanta K_d je pro stejnou reakci *de facto* rovnovážnou konstantou reakce opačné:

$$K_d = \frac{[R][L]}{[RL]} \quad (2)$$

Protože se jedná v obou případech o stejnou reakci, na kterou se jednou díváme ve směru od reaktantů k produktům a podruhé v opačném směru, musí být hodnoty rovnovážných koncentrací všech látek v reakční směsi stejné. Po vyjádření koncentrace produktu dostáváme:

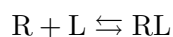
$$RL = K_c [R][L] = \frac{[R][L]}{K_d} \quad (3)$$

Po vydělení rovnice součinem rovnovážných koncentrací $[R][L]$ získáme vztah:

$$\frac{[RL]}{[R][L]} = K_c = \frac{1}{K_d} \quad (4)$$

ze kterého přímo plyne, že disociační konstanta je převrácená hodnota rovnovážné konstanty (**0,5 b.**).

2. V příkladu studujeme rovnováhu v reakční směsi, ve které interaguje receptor R s ligandem L (kofein) za vzniku komplexu RL:

Rovnováhu reakce můžeme kvantifikovat pomocí rovnovážné konstanty K_c :

$$K_c = \frac{1}{K_d} = \frac{[RL]}{[R][L]} \quad (5)$$

Ze zadání známe koncentrace jednotlivých látek v reakční směsi ve výchozím stavu. Pro určení složení reakční směsi po ustanovení rovnováhy je vhodné nejdříve vypočítat veličinu,

kteřá kvantifikuje, v jakém rozsahu reakce proběhla. Rozsah reakce ξ je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

$$\xi = \frac{\Delta n_R}{\nu_R} = \frac{\Delta n_L}{\nu_L} = \frac{\Delta n_{RL}}{\nu_{RL}} \quad (6)$$

kde stechiometrické koeficienty ν_i pro reaktanty jsou záporné a pro produkty kladné. Změny látkového množství n_i se počítají jako rozdíl mezi koncovým a výchozím stavem.

Pro určení změn látkového množství je vhodné shrnout látkové množství na začátku reakce a po ustanovení rovnováhy:

	Výchozí stav	Rovnovážný stav
R	$n_{R,0}$	n_R
L	$n_{L,0}$	n_L
RL	0	n_{RL}

kde index 0 značí výchozí stav. Po vzájemném dosazení do rovnice (6), částečném vyčíslení a drobných úpravách určíme rovnovážné koncentrace pomocí rozsahu reakce:

$$\xi = \frac{n_R - n_{R,0}}{\nu_R} = \frac{n_L - n_{L,0}}{\nu_L} = \frac{n_{RL}}{\nu_{RL}} \quad (7)$$

Objem reakční směsi je konstantní, proto můžeme rovnici (7) vydělit objemem V , čímž látkové množství přepočítáme na molární koncentrace:

$$\frac{\xi}{V} = \xi' = \frac{[R] - c_{R,0}}{-1} = \frac{[L] - c_{L,0}}{-1} = \frac{[RL]}{1} \quad (8)$$

Rovnovážné koncentrace jsou pak určeny následovně:

$$[R] = c_{R,0} - \xi' \quad (9)$$

$$[L] = c_{L,0} - \xi' \quad (10)$$

$$[RL] = \xi' \quad (11)$$

Po dosazení vztahů (9–11) do vztahu (5) dostáváme:

$$K_d = \frac{[R][L]}{[RL]} = \frac{(c_{R,0} - \xi') \cdot (c_{L,0} - \xi')}{\xi'} \quad (12)$$

V rovnici (12) známe disociační konstantu K_d a koncentrace výchozích látek $c_{R,0}$ a $c_{L,0}$. Neznámou tak zůstává pouze rozsah reakce dělený objemem reakční směsi ξ' , který je v našem konkrétním případě dle rovnice (11) přímo roven rovnovážné koncentraci komplexu RL. Neznámou hodnotu ξ' můžeme najít hledáním kořenů kvadratické rovnice:

$$(\xi')^2 - \xi' \cdot (c_{R,0} + c_{L,0} + K_d) + c_{R,0} \cdot c_{L,0} = 0 \quad (13)$$

Po dosazení zadaných hodnot do rovnice (13) nabývají kořeny rovnice hodnot:

$$\xi'_1 = 0,001 \text{ M}$$

$$\xi'_2 = 9,9995 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Z nalezených řešení je fyzikálně přípustný pouze druhý kořen rovnice. První hodnota by po dosazení do rovnice (9) vedla k záporné hodnotě rovnovážné koncentrace receptoru, což není samozřejmě možné.

Výsledné hodnoty rovnovážných koncentrací receptoru R a komplexu RL a jejich vzájemný poměr jsou:

$$[\text{R}] = c_{\text{R},0} - \xi' = 10^{-5} \text{ M} - 9,9995 \times 10^{-6} \text{ M} = 5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{RL}] = \xi' = 9,9995 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\frac{[\text{RL}]}{[\text{R}]} = 19999$$

Zjednodušené řešení:

Protože je výchozí koncentrace ligandu o několik řádů větší, než je koncentrace receptoru, můžeme upravit vztah (15) následovně:

$$[\text{R}] = c_{\text{R},0} - \xi' \quad (14)$$

$$[\text{L}] = c_{\text{L},0} - \xi' \approx c_{\text{L},0} \quad (15)$$

$$[\text{RL}] = \xi' \quad (16)$$

Zcela tedy zanedbáme úbytek ligandu v důsledku jeho vazby do receptoru. Zdánlivě se jedná o hrubou aproximaci, která ale v důsledku nezpůsobí příliš velkou chybu ve výpočtu, jak se za chvíli přesvědčíme. Po dosazení vztahů (14–16) do vztahu (5) dostáváme:

$$K_d = \frac{[\text{R}][\text{L}]}{[\text{RL}]} = \frac{(c_{\text{R},0} - \xi') \cdot c_{\text{L},0}}{\xi'} \quad (17)$$

Po jednoduchých úpravách nám vyplyne vztah pro hodnotu ξ'

$$\xi' = \frac{c_{\text{R},0} \cdot c_{\text{L},0}}{K_d + c_{\text{L},0}} = 9,9995 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Získali jsme tedy prakticky stejný výsledek jako v úplném řešení, nicméně jsme tentokrát nemuseli řešit kvadratickou rovnici (**2 b.**).

3. Využijeme stejný způsob řešení, jako byl použit v předchozí úloze. Po dosazení zadaných hodnot do rovnice (17) pak nalezneme hodnotu:

$$\xi' = 9,99969 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Výsledné hodnoty rovnovážných koncentrací receptoru R a komplexu RL a jejich vzájemný poměr jsou:

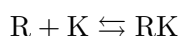
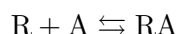
$$[\text{R}] = c_{\text{R},0} - \xi' = 10^{-5} \text{ M} - 9,9995 \times 10^{-6} \text{ M} = 5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{RL}] = 9,99969 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\frac{[RL]}{[R]} = \frac{9,99969 \times 10^{-6} \text{ M}}{3,1 \times 10^{-10} \text{ M}} = 32257,1$$

Větší hodnota poměru pro adenosin (~ 32000) než pro kofein (~ 20000) nám říká, že je vazba adenosinu do receptoru pevnější (**1 b.**).

4. Nejdříve si napíšeme všechny reakce, ke kterým ve zkoumané reakční směsi dochází. Jedná se o reakci receptoru R s adenosinem A za vzniku komplexu RA a reakci receptoru R s kofeinem K za vzniku komplexu RK.



Pro určení změn látkového množství je vhodné shrnout látkové množství na začátku reakce a po ustanovení rovnováhy:

	Výchozí stav	Rovnovážný stav
R	$n_{R,0}$	$n_{R,1} + n_{R,2}$
A	$n_{A,0}$	n_A
RA	0	n_{RA}
K	$n_{K,0}$	n_K
RK	0	n_{RK}

Pro obě reakce zapíšeme rozsah reakce. Jedinou komplikací bude určení změn pro receptor, zde je nutné zvlášť počítat změnu vlivem první a druhé reakce:

$$\xi_1 = \frac{\Delta n_{R,1}}{\nu_R} = \frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_{RA}}{\nu_{RA}} \quad (18)$$

$$\xi_2 = \frac{\Delta n_{R,2}}{\nu_R} = \frac{n_K - n_{K,0}}{\nu_K} = \frac{n_{RK}}{\nu_{RK}} \quad (19)$$

Objem reakční směsi je konstantní, proto můžeme rovnice (18,19) vydělit objemem, čímž látkové množství přepočítáme na molární koncentrace:

$$\frac{\xi_1}{V} = \xi'_1 = \frac{\Delta c_{R,1}}{-1} = \frac{[A] - c_{A,0}}{-1} = \frac{[RA]}{1}$$

$$\frac{\xi_2}{V} = \xi'_2 = \frac{\Delta c_{R,2}}{-1} = \frac{[K] - c_{K,0}}{-1} = \frac{[RK]}{1}$$

Rovnovážné koncentrace jednotlivých reakčních složek vyjádříme jako v předchozích případech, výjimkou je rovnovážná koncentrace receptoru, pro jejíž vyčíslení musíme zahrnout příspěvky z obou reakcí:

$$[R] = c_{R,0} + \Delta c_{R,1} + \Delta c_{R,2} = c_{R,0} - \xi'_1 - \xi'_2 \quad (20)$$

$$[A] = c_{A,0} - \xi'_1 \approx c_{A,0} \quad (21)$$

$$[RA] = \xi'_1 \quad (22)$$

$$[K] = c_{K,0} - \xi'_2 \approx c_{K,0} \quad (23)$$

$$[RK] = \xi'_2 \quad (24)$$

Po dosazení do vztahů pro disociační konstantu dostaneme soustavu dvou rovnic, ve kterých jsou neznámými proměnnými rozsahy obou reakcí dělené objemem reakční směsi. Koncentraci ligandů v obou reakcích uvažujeme konstantní. Zdůvodnění této aproximace včetně hodnocení jejího vlivu na přesnost výpočtu lze nalézt v řešení úlohy 2.

$$K_{dA} = \frac{[R][A]}{[RA]} = \frac{(c_{R,0} - \xi'_1 - \xi'_2) \cdot c_{A,0}}{\xi'_1} \quad (25)$$

$$K_{dK} = \frac{[R][K]}{[RK]} = \frac{(c_{R,0} - \xi'_1 - \xi'_2) \cdot c_{K,0}}{\xi'_2} \quad (26)$$

Po drobných úpravách získáme:

$$(K_{dA} + c_{A,0}) \cdot \xi'_1 + c_{A,0} \cdot \xi'_2 = c_{R,0} \cdot c_{A,0} \quad (27)$$

$$c_{K,0} \cdot \xi'_1 + (K_{dK} + c_{K,0}) \cdot \xi'_2 = c_{R,0} \cdot c_{K,0} \quad (28)$$

Po dosazení vstupních hodnot a vyřešení soustavy rovnic dostaneme následující hodnoty:

$$\xi'_1 = [RA] = 6,1727 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\xi'_2 = [RK] = 3,8271 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\frac{[RK]}{[RA]} = 0,62$$

Hodnota je menší než jedna, což znamená, že se kofein do receptoru váže přibližně jeden a půl krát slaběji než adenosin (platí pro vstupní hodnoty výchozích koncentrací). (**2 b.**)

5. Hodnoty reakční Gibbsovy energie si určíme pro teplotu 298 K, což odpovídá 25 °C. V dnešní době je však standardní teplotou dle IUPAC 273 K (0 °C). Věcně správné řešení budou uznána pro libovolnou teplotu, pokud bude v řešení uvedena, jinak bude při opravě uvažována hodnota 273 K.

Pro výpočet použijeme vztah mezi Gibbsovou reakční energií a disociační konstantou:

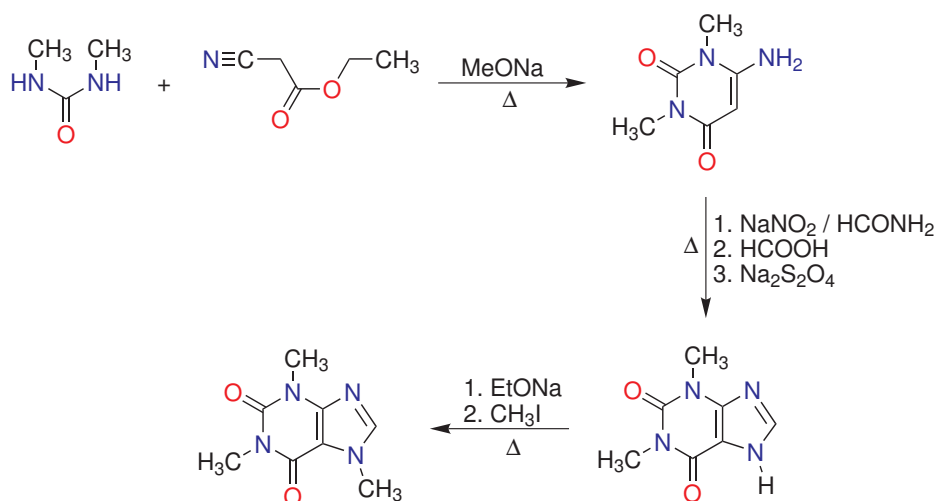
$$\Delta G_r^\circ \approx -RT \ln(K_c) = -RT \ln\left(\frac{1}{K_d}\right) = RT \ln(K_d)$$

Po dosazení termodynamické teploty v K a univerzální plynové konstanty R ve správných jednotkách ($1,9872041 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1}$) získáme hodnoty uvedené v tabulce.

Ligand	K_d/nM	$\Delta G_r/(\text{kcal mol}^{-1})$	
		(273 K)	(298 K)
adenosin	31	-9,38	-10,24
kofein	50	-9,12	-9,96

Hodnoty reakční Gibbsovy energie jsou záporné, což je v souladu s tím, že je rovnováha posunuta směrem k produktům reakce (Poměr rovnovážných koncentrací $[\text{RL}]/[\text{R}]$ je větší než 1, viz předchozí úlohy). (0,5 b.)

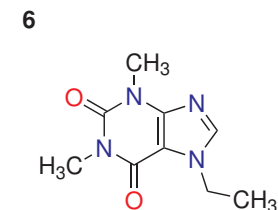
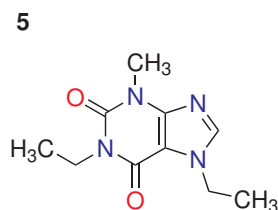
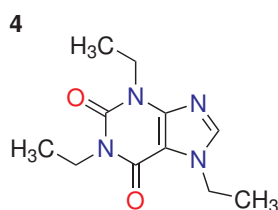
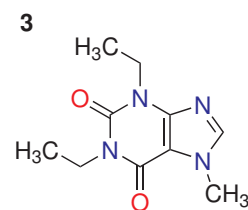
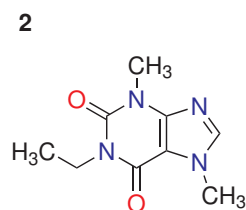
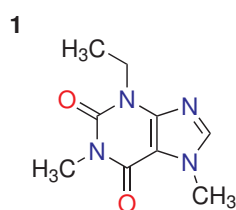
- Nepřesnost musí být menší, než je polovina rozdílu mezi reakční Gibbsovou energií pro adenosin a kofein. Pro 273 K se tedy jedná o $0,13 \text{ kcal mol}^{-1}$ a pro teplotu 298 K pak o $0,14 \text{ kcal mol}^{-1}$. Tato nepřesnost je daleko nižší než je přesnost s jakou poskytuje vazebné afinity (Gibbsovy reakční energie) program Autodock Vina (1 b.).
- Bohužel to možné není. Při ověřování toxicity bychom totiž museli určit vazebnou afinitu zkoumané látky s každou biomolekulou, která se v organismu nachází a určit tak její vliv na všechny metabolické, signální a strukturální procesy. Bohužel nám v tom brání nedostatek informací, který máme, protože prostorová struktura drtivé většiny biomolekul stále čeká na své určení (1 b.).
- Je hodnoceno individuálně. Příkladem jedu způsobujícího přímou buněčnou smrt je např. penicilin, který blokuje syntézu peptidoglykanů, které jsou klíčovou součástí buněčné stěny bakterií. Penicilin je toxický pouze pro bakterie a ne pro člověka, proto se používá jako antibiotikum. Příkladem jedu, který nezpůsobuje buněčnou smrt přímo, je jed kurare. Ten vede k ochrnutí svalstva, což má za následek smrt v důsledku udušení. Protože tento jed neovlivňuje činnost srdce, je možné překonat otravu dostatečně dlouhým umělým dýcháním. Jed se totiž postupně vylučuje a jeho účinek tak v čase slábně (2 b.).
- Jedno z možných řešení (0,5 b.):



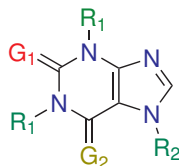
- V každém kroku reakce nám klesne výtěžek na polovinu, pak je tedy celkový výtěžek reakce roven $0,5 \times 0,5 \times 0,5 = 0,125$ tedy 12,5 % (0,5 b.).

11. Pro přípravu derivátů **1**, **2** a **5** je nutné v prvním kroku reakce použít nesymetricky substituovanou močovinu. Po reakci tak vznikne směs dvou regioizomerů, které bude nutné před pokračováním syntézy rozdělit. U derivátů **3**, **4** a **6** vzniká jen jeden regioizomer, který je možné použít rovnou pro další reakci (samozřejmě po přečištění od nečistot). (**1 b.**)

Složitost	Deriváty
stejná	3,4,6
složitější	1,2,5



12. Celkem získáme $6 \times 6 \times 2 \times 2$ derivátů, tedy 144 sloučenin (**1 b.**).



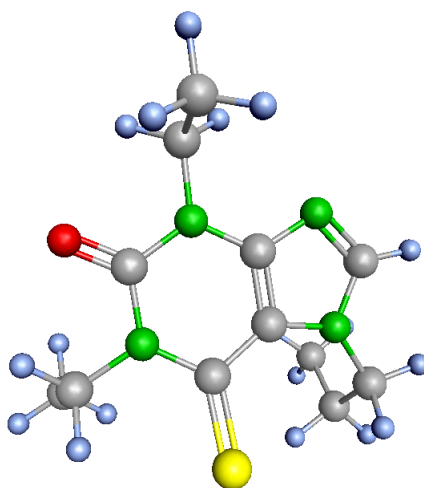
Poloha (nezávislá substituce)	Skupina	SMILE zápis
R ₁ , R ₂	H	(bez zápisu)
	CH ₃	C
	CH ₃ CH ₂	CC
	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CCC
	Ph	c1ccccc1
	PhCH ₂	c1ccccc1C
G ₁ , G ₂	O	=O
	S	=S

13. SMILE zápis pro molekulu kofeinu je Cn1cnc2c1c(=O)n(c(=O)n2C)C přičemž barevně jsou vyznačeny skupiny **R₁**, **R₂**, **G₁** a **G₂**. Derivát vytvoříme tak, že označené místa nahradíme zápisy skupin uvedených v předchozí tabulce. Např.

Poloha	Skupina	SMILE zápis
R ₁	CH ₃ CH ₂	CC
R ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CCC
G ₁	O	=O
G ₂	S	=S

SMILE zápis pro derivát bude vypadat následovně: CCCn1cnc2c1c(=S)n(c(=O)n2CC)CC

3D model vytvoříme programem openbabel (program *babel*, volba *-gen3d*). U vytvořeného modelu je ještě vhodné provést optimalizaci geometrie (program *obminimize*), která odstraní nedokonalosti vytvořeného modulu. Výsledná struktura je pro výše uvedený příklad znázorněna na Obrázku 1.



Obr. 1: 3D model derivátu kofeinu

D3 – Ionizující záření

Autor: Jiří Krivohlávek (e-mail: latcarf@seznam.cz)

8 bodů

1. Jelikož se jedná o detektor, jehož scintilační krystal je celý uvnitř přístroje (alespoň jak je patrné z obrázku), bude efektivně detekovat pouze γ -záření (**2 b.**).
2. Výpočet:

$$H = D \cdot w_r = 0,5 \cdot 20 + 0,1 \cdot 1 + 0,4 \cdot 1 = \mathbf{10,5 \text{ Sv}}$$

Ano, tato dávka je považována za smrtelnou. Pokud by výše uvedenou dávku 1 Gy obdržel člověk pouze od γ - či β -záření, dávka by smrtelná nebyla (**2 b.**).

3. Výpočet:

$$E = \sum_{i=1}^n (H \cdot w_t)_i$$

$$E = 1 \cdot 0,01 + 1 \cdot 0,05 + 1 \cdot 0,05 + 0,5 \cdot 0,2 + 0,1 \cdot 0,12 + 0,1 \cdot 0,12 + 0,1 \cdot 0,12 + 0,1 \cdot 0,12 + 0,1 \cdot 0,05 + 0,1 \cdot 0,05 + 0,1 \cdot 0,05 + 0,1 \cdot 0,01 + 0,1 \cdot 0,05 = \mathbf{0,279 \text{ Sv}}$$

Riziko úmrtí $0,05 \cdot 0,279 = 0,01395$ tedy cca 1,4 % (**2 b.**).

4. Rozsáhlé pojednání viz třeba: www.osel.cz/index.php?clanek=6247 (**2 b.**).

Z4 – Úvod do statistiky, aneb jak nemluvit pravdu, aniž byste lhali (čtvrtá doplňková úloha)

Autoři: Tomáš Fiala (e-mail: tom.fiala90@gmail.com)
Lukáš Mikulů (e-mail: lukas.mikulu@seznam.cz)

10 bodů

1. V autorském pokusu jsme zjistili následující hodnotu:

$$m(\text{NaCl}) = 370 \text{ g}$$

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{370 \text{ g}}{58,44 \text{ g mol}^{-1}} = 6,33128 \text{ mol} \doteq 6,33 \text{ mol}$$

Hmotnost chloridu sodného je známa s přesností na jednotky gramů (3 platné číslice), proto se musí výsledné látkové množství zaokrouhlit na 3 platné číslice. Jelikož cílem tohoto úkolu bylo odhalit, zda-li jste pochopili princip používání platných číslic, mělo uvedení výsledku na správný počet platných míst hodnotu 1,00 bodu. (**1,50 b.**)

2. Jistě jste nesmírně zvědaví, jak dopadla tato anketa. Tož, ANO odpovědělo 61,11111111 % z vás. Jelikož v našem případě kovářova kobyla nechodí bosa, tak samozřejmě zaokrouhlíme na správný počet platných číslic – 61 %.

Možná je pro Vás záhadou, jak je vůbec možné vyhodnotit takovou tipovací úlohu:

Jelikož jsou si všichni řešitelé před opravujícími rovni, žádný z tipů nemohl být vyřazen jako odlehlý. Následně jsme si z Vašich tipů vypočítali výběrovou směrodatnou odchylku – 22 %. Jako úspěšný tip jsme uvažovali takový, který se vešel do intervalu *správná odpověď* \pm *výběrová směrodatná odchylka*, tj. $(61 \pm 22) \%$. Tato metoda hodnocení je sice statistická *sus scrofárna*, ale nějak jsme vyhodnotit Vaše tipy museli. ☹ Každý, kdo si této úlohy alespoň všiml, obdržel 0,25 bodu. Za úspěšný tip byl udělován další čtvrtbod. Průměr tipů činil 32 %, medián 31 %. Je s podivem, že u tak ~~nehutného~~ nesourodého statistického souboru byla nalezena ~~nehutně~~ extrémně vysoká shoda mezi mediánem a aritmetickým průměrem.

Z analýzy Vašich odpovědí a tipů jsme vyvodili několik statisticko-psychologických poznatků.

- (a) Nastavování obskurních časů na budíku snižuje vaše tipovací schopnosti: 43 % těch, kteří si budík nenastavují na podivné časy dokázalo správně tipnout výsledek. Zatímco obskurní vstávací měli úspěšnost jen 27

Z toho plyne ponaučení: Chcete-li sázet Sportku, nastavujte si neobskurní časy na budíku.

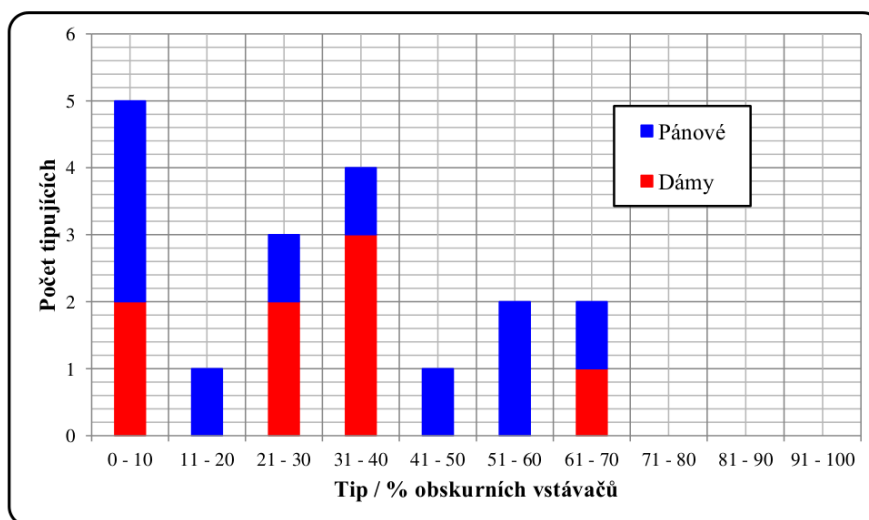
- (b) V zadání této úlohy jsme definovali „obskurní čas“ jako „čas, který má na místě jednotek minut jiné číslo než nulu nebo pětku.“ Vzhledem k tomu, že na takto definovaný obskurní čas si nastavuje budík více, než polovina řešitelů, je nutné definici termínu „obskurní čas“ novelizovat:

§ 2π

Obskurní čas je definován jako čas, který má na místě jednotek minut pouze a jedině nulu nebo pětku.

Takže ti, co si mysleli, že jsou nějaký výjimeční tím, že jsou divní, jsou ve smyslu novelizovaného zákona nedílnou součástí šedivého davu. Z toho plyne ponaučení: Kdo chce být výjimečný, splyne s davem.

Abychom Vás obšťastnili i nějakým hezkým grafem, vygenerovali jsme genderově rozlišený histogram počtu tipujících řešitelů. Alespoň můžete Vaše tipy anonymně srovnat se zbylými řešiteli:



(0,50 b.)

3. V autorském pokusu jsme použili 40cm pravítko a měřili délku jedné ze stěn obývacího pokoje:

$$L_{1-5} = (464; 466; 467; 467; 468) \text{ cm}$$

Výpočty viz soubor *Z4_autorske_rezeni.xlsx* (soubor naleznete ve studijních materiálech).

Směrodatné odchyly:

Aproximativně: $s = 1,7196 \text{ cm} \doteq 1,7 \text{ cm}$

Poctivě: $s = 1,5166 \text{ cm} \doteq 1,5 \text{ cm}$

Relativní směrodatné odchyly:

Aproximativně: $s_r = 0,36822 \doteq 0,37$

Poctivě: $s_r = 0,32517 \doteq 0,33$

Směrodatné odchyly se vždy zaokrouhlují na dvě platné číslice. Ještě jednou a důrazněji opakujeme na DVĚ PLATNÉ ČÍSLICE. Jelikož tato věta byla explicitně napsána ve studijním materiálu, tak jsme poněkud krvelačně za špatné zaokrouhlení odebírali 0,25 bodu za kus. Všimněte si, že i tato hodnota je zaokrouhlena na dvě platné číslice... ☺

Aproximativní metodou pro malé statistické soubory byla zjištěna délka:

$$L = (467,0 \pm 2,0) \text{ cm}$$

Druhou metodou byl zjištěn výsledek:

$$L = (466,4 \pm 1,9) \text{ cm}$$

I u výsledků mělo mnoho z Vás potíže se zaokrouhlováním. Podobně jako u směrodatných odchylek, i pološířka intervalu spolehlivosti se zaokrouhluje vždy na dvě platné číslice. Průměr se pak této hodnotě přizpůsobí zaokrouhlením na STEJNÝ POČET DESETINNÝCH MÍST. Strháváno bylo 0,50 bodu za chybně zaokrouhlený kus.

Cílem této úlohy nebylo získat fotky vašich pokojíků (a prodat je za valuty místním loupeživým gangům), ale seznámit vás s formálně správným zaokrouhlováním analytických výsledků. Bohužel jsme v tomto ohledu krutě selhali a strháváme si za to 0,666 bodu.

Myslíte-li to vážně s chemií nebo jakoukoliv jinou přírodní vědou, vřele Vám doporučujeme, abyste si ještě jednou prošli vzorový příklad v zadání úlohy. Pravidla zaokrouhlování nejsou zavedena jen tak pro legraci. Jejich účel je, aby se naměřené hodnoty uváděly s takovou přesností, s jakou je skutečně známe a abychom nešířili hausnumera. Je to tedy velice důležité a bude se Vám to ve vaší vědecké kariéře nepochybně hodit. **(4,00 b.)**

4. Vyhodnocení dat je přehledně provedeno v souboru *Z4_autorske_rezeni.xlsx*.

Český tým podle této definice debakl žádnému soupeři neuštedřil, ani žádný neobdržel. Pro uštedření debaklu by musel vstřelit alespoň o 10 gólů více, než soupeř a pro obdržení debaklu by musel prohrát alespoň o 8 branek.

Slovenský tým rovněž žádný debakl neuštedřil, ale obdržel debakl 0:8 od českého týmu na MS v roce 2009. To je zároveň hranice pro obdržení debaklu. Pro uštedření by musel naopak zvítězit o 8 branek.

Zajímavé je, že podle naší definice debaklu záleží na tom, z pohledu kterého týmu se člověk dívá. Výsledek zápasu Česko-Slovensko 8:0 je ze slovenského pohledu obdržení debakl. Z hlediska českého týmu je naopak výhra 8:0 se Slovenskem vlastně celkem normální a nic, co by se vymykalo statistice. Tak sorry, bratia. ☺ My za nic nemůžeme, to statistika. ☺

Některí z Vás bohužel přišli o polovinu bodů tím, že zapoměli uvést hranice debaklů. Vzhledem k tomu, že za ně bylo 2,00 bodu z celkových 4,00, byla to pro mnohé z vás velká ztráta. **(4,00 b.)**