Korespondenční **S**eminář **I**nspirovaný **Ch**emickou **T**ematikou

Ročník 19 (2020/2021)

Série 1

Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem nás a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečenstvím s chemií spojeným jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 19. rokem proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud… neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Krátký výlet do mikrosvěta*, který pro Vás připravili Vojtěch Laitl a Alan Liška. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

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

Mimo to získávají úspěšní řešitelé i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PřF UK a Univerzitě Palackého v Olomouci[1], a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PřF UK nebo VŠCHT.

[1] KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

Jak řešit KSICHT? **http://ksicht.natur.cuni.cz/**

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno**, **název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.[2] Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

Podzimní výlet s KSICHTem

Vzhledem k současné situaci a platnosti epidemiologických opatření se podzimní výlet konat nebude.

[2] Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

Termín pro odeslání řešení 1. série: 9. 11. 2020

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

KSICHTí desatero řešení úloh

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

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět Güghlu ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.[3]
4. Nezkopíruješ $W^{i}k^{i}p_{e}d_{ii}$ českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.[4]
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Rukopis vlastnoruční nenaskenuješ, ale do obálky vložíš a poštou odešleš.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého.[5]
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

[3] Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídit a kriticky vyhodnocovat dostupné informace. Proto můžete k řešení používat jakékoli tištěné i elektronické zdroje, se kterými je ale třeba správně zacházet – více v další poznámce.

[4] Odevzdání textu získaného pomocí Ctrl+C, Ctrl+V není řešením úlohy. Tím má být vaše vlastní formulace odpovědí na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace.

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

Úvodníček

Drazí řešitelé!

Po letní odmlce vás opět vítáme u nového ročníku KSICHTu. Neméně srdečně vítáme i ty z vás, kteří drží naši brožurku v ruce poprvé. Hned na úvod pro vás mám špatnou a dobrou zprávu. Špatná zpráva je, že se v této brožurce tentokrát nepotkáte s ani jednou úlohou našich autorů. Dobrá, ba přímo skvělá zpráva však je, že se potkáte hned s pěti úlohami našich autorek. Je tomu opravdu tak. Tato série je historicky zřejmě první, ve které pro vás úlohy sepisoval výlučně ženský kolektiv. Nečekejte však od nich místo kvalitní literatury nějaký mdlý románek. Již první úloha totiž začíná pěkně zostra: vášnivým rozborem fyzikálně-chemických vlastností nafukovacích panen. Hned po ní sice následuje pohádka. Ta se však záhy promění v pořádný horror, ve kterém stříká jed proudem (z mixéru – radši se neptejte). Jsme si dobře vědomi, že doba je náročná a i řešitelé si potřebují někdy vydechnout. Ve třetí úloze na vás proto čeká starý dobrý slaďák. Pokud si však spíše než na přeslazenou romantiku potrpíte na pořádný krvák, vaše touhy zaručeně beze zbytku ukojí úloha čtvrtá. Na úplný závěr jsme pro vás pak připravili doslova trhák, pod kterým se země zachvěje a zanechá všechny zúčastněné v hlubokém pohnutí.

Doufáme, že se nám i tentokrát podařilo alespoň některou úlohou trefit do vašeho vkusu a budeme se těšit na opětovné shledání v příští sérii,

Za kolektiv autorek (a autorů)

Honza Havlík

Zadání úloh 1. série 19. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Nafukovací **(7 bodů)**

Autorka: Aneta Pospíšilová

Inflatable You

…With you in my arms I feel we could just fly away

With the right kind of gas I might even try it some day

In this ocean of life I'm never afraid we might drown

We could just float forever whatever the weather

Whenever my inflatable love's around…

(Tim Minchin)

Vztah s nafukovací ženou je určitě v mnohém jednodušší než ten s živou, jak trefně poznamenává Minchinova píseň. Píseň také ukazuje, že pánové si i své nafukovací lásky značně idealizují a občas od nich čekají nemožné. Nebo ne? Zaměřme se na první verš a pojďme se podívat, zda by se na nafukovací panně skutečně dalo létat. Řekněme, že by to Tim chtěl zkusit za hezkého letního australského dne, kdy je tlak 1 bar a teplota 40 °C. Předpokládejte, že všechny plyny jsou ideální.

1. Zda těleso v určitém prostředí stoupá či klesá, závisí na výslednici tíhy a tlakové síly, které na těleso působí. Po kom je pojmenován zákon, který nám umožňuje spočítat velikost vztlakové síly? Vyjádřete zákon rovnicí.

2. Tim má pravdu v tom, že je třeba zvolit „*the right kind of gas*" na naplnění panny, aby mohla vzlétnout. Je jasné, že čím nižší bude hustota plynu, tím snáz poletí. Který plyn bude z hlediska hustoty nejlepší? Jaká bude hustota tohoto plynu za daných podmínek?

3. Budeme potřebovat znát také hustotu prostředí, ve kterém se pokus odehrává. Jaká je hustota vzduchu za daných podmínek? Předpokládejte, že vzduch obsahuje jen kyslík a dusík v objemovém poměru 21:79.

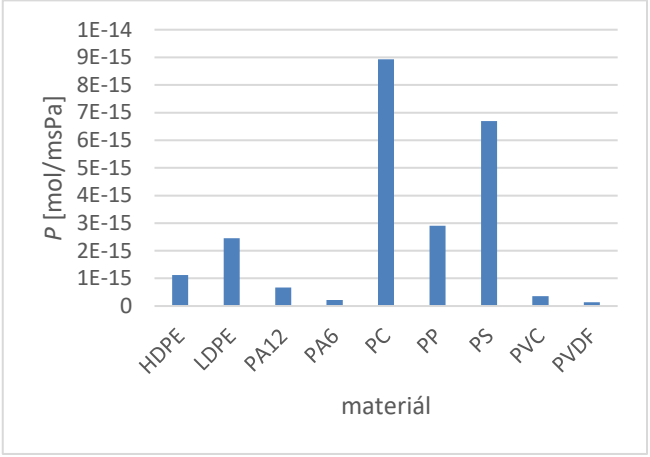
Teď něco o té krásce a Timovi. Je to drobná žena, a tak je její výška 160 cm, objem 52 l a povrch 1,71 m^2. Je tvořená plynem uvnitř (tím, na který se ptám v otázce 2) a PVC folií na povrchu. Přetlak plynu je zanedbatelný. Folie má hustotu 1,3 g cm^{-3} a tloušťku 20 mikrometrů. Tim je poměrně štíhlý chlapík, odhadem váží 68 kg a má objem 63 l.

4. Spočítejte hmotnost panny.

5. Může panna s Timem vzlétnout? Zdůvodněte. Pokud vám vyšlo, že ne, spočítejte také, jak vysoká by musela panna být, aby Tima unesla. Počítejte s tím, že bude mít stejný tvar těla jako malá panna. Tedy že poměr výšky k ostatním rozměrům (délka paží, délka nohou, šířka ramen…) je stále stejný. Tloušťka folie je stále stejná. Pravděpodobně dostanete docela složitou rovnici, kterou nebudete chtít řešit ručně. Můžete si pomoct použitím libovolného matematického softwaru. Zdarma a bez instalace vám to vyřeší např. wolframalpha.com (pozor, používejte desetinné tečky).

   Poznámka: Pokud si s výpočtem výšky realisticky tvarovaného těla nevíte rady, aproximujte pannu koulí a vypočítejte průměr této koule. Za takové řešení vám přiznám poloviční počet bodů.

Pokud by Tim chtěl létat častěji, nejspíš by si všiml zajímavého problému – totiž že panna postupně těžkne. Děje se to kvůli výměně plynů mezi pannou a okolím. Polymerní folie jsou docela propustné pro plyny, pro ten uvnitř panny obzvlášť. Prohlédněte si následující graf:



Obrázek 1: Permeabilita běžných polymerů pro plyn uvnitř panny

6. Pomohlo by udělat pannu z jiného polymeru, aby propouštěla méně plynu? Který z výše uvedených materiálů by byl nejlepší a který nejhorší?

7. Jak by to asi celé vypadalo? Nakreslete, jak Tim letí na nafukovací panně.

Úloha č. 2: Otravná **(9 bodů)**

Autorka: Tereza Dobrovolná

Bez jedovatých látek se neobejde žádná pořádná beletrie. Umíte si představit detektivku bez cyankáli? Nebo drama bez arseniku? Jistě Vám neuniklo, že se jedy objevují i v literatuře pro nejmenší, v pohádkách... Co třeba ta O Sněhurce a sedmi trpaslících?

Toxikologie je mezioborová věda studující účinek chemických sloučenin a jejich směsí na živé organismy.

„Každá látka může být jed, záleží na dávce."

1. Kdo je považován za otce toxikologie a autorem tohoto výroku?

Zda je daná látka jedem (xenobiotikem, toxinem, toxikantem) a škodí organismu, nezávisí pouze na dávce, ale také na druhu a stavu organismu, na který látka působí, na době expozice a způsobu, jakým se do organismu jed dostal.

2. Napište 5 způsobů, jak může xenobiotikum proniknout do lidského organismu.

Poté, co látka vstoupí do organismu, se absorpcí dostává z místa podání do distribuce. Dále je metabolizována, tím se zrychlí vylučování látky pryč z organismu. Někdy ale organismus látku vyloučit nestihne…

Otrava je výsledek interakce jedu a organismu, která organismu škodí v krátkodobém nebo dlouhodobém horizontu, organismus nebo jeho potomstvo pozměňuje nebo usmrcuje.

3. Vysvětlete, co znamená, že je látka a) mutagenní, b) karcinogenní a c) teratogenní.

Vraťme se zpátky k pohádkám… Přemýšleli jste někdy, proč jsou šmoulové modří? Proč je bílá paní bílá? A proč děd Vševěd nemá vlasy?

4. Představte si, že jste kliničtí toxikologové a postupně za Vámi chodí pohádkové bytosti se svými problémy. Z krátkých charakteristik toxických účinků diagnostikujte, čím jsou postavy otráveny (xenobiotika jsou 3 prvky a 2 sloučeniny z našeho světa).
   a) Šmoula Koumák má modrou (šedou, fialovou) kůži a tvrdí, že nikdy neměl plíseň na nohou.
   b) Děd Vševěd svádí úbytek vlasů na svou matku, ale zjišťujete, že nemá ochlupení ani na jiných částech těla. Trpí střevními problémy (zvracení, průjmy), má bolesti na hrudníku, zrychlený tep a během rozhovoru je zmatený a snadno podléhá hysterii. Vidíte, že má na nehtech příčné proužky.
   c) Šípková Růženka spí a spí a spí. Na prstě sice má ránu po bodnutí trnem, ale po konzultaci s Herculem Poirotem zjišťujete, že její zdravotní stav žádný

ostrý předmět neovlivnil, to by přece nespalo celé království … Poirotovy šedé buňky mozkové tvrdí, že jde o napuštění růžových květů halogenderivátem.

d) Bílá paní je bledá, na dásních má šedý lem, špatně ovládá končetiny, je vyhublá, trpí zácpou a nemá chuť k jídlu. Sice Vám tvrdí, že nedávno oslavila své 600. narozeniny, ale vypadá na dvojnásobek. Na dlouhých bílých šatech má skvrnu od sladkého červeného vína.

e) Sněhurku k Vám donesou nešťastní trpaslíci. Z úst je jí cítit zápach hořkých mandlí.

5. Krátce popište otravu další pohádkové postavy, kterou se Vám podařilo vyšetřit (alespoň 3 příznaky otravy). Čím byla otrávena?

A rychle zpátky ke Sněhurce… Sněhurka dostala od královny krásné jablko a rozhodla se, že se o ně rozdělí s trpaslíky. Jablko rozkrájela na 8 stejných kousků a 1 kousek snědla. Po chvíli se jí udělalo špatně, rozbolela ji hlava … a pak už nad ní nešťastně stojí trpaslíci.

Sněhurka má obrovské štěstí, lesem zrovna projíždí její zachránce, princ, který je zběhlý analytický chemik.

Podle hořkomandlového zápachu ze Sněhurčiných úst prince hned napadlo, co se přihodilo.

Ze zbylých 7 kousků jablka připravil 0,5 l jablečného džusu, dokázal přítomnost nebezpečných iontů a za předpokladu, že jejich koncentrace je ve všech kouscích jablka stejná, nepřímou argentometrickou titrací stanovil jejich množství.

Z připraveného džusu do titrační baňky odpipetoval 25,00 ml, přidal 25,00 ml 0,05M odměrného roztoku $AgNO_3$. Vzniklou sraženinu odfiltroval a nezreagované stříbrné ionty ve filtrátu retitroval 0,05M odměrným roztokem NH_4SCN. Spotřeba odměrného roztoku NH_4SCN byla 12,10 ml.

M(xenobiotikum) = 65,12 g mol^{-1}

6. Kolik mg xenobiotika Sněhurka snědla?

Smrtelná dávka xenobiotika pro princeznu je 3 mg na kg tělesné hmotnosti. Sněhurka váží 50 kg.

7. Kolik mg xenobiotika usmrtí Sněhurku? Kolik mg by Sněhurka ještě musela sníst, aby se otrávila a královna se stala v zemi zdejší nejhezčí a nejkrásnější?

Z výpočtů princ ví, že Sněhurku může zachránit. Ale jak? Ve škole zrovna při hodině toxikologie nedával pozor, a tak neví, jakou látku má použít jako antidotum.

8. Kterou látku byste mu doporučili?

Úloha č. 3: Kávu si osladím o trochu víc **(10 bodů)**

Autorka: Lada Švecová

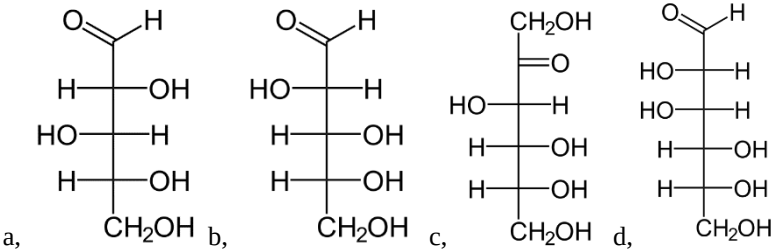
Cukr dnes nemá příliš dobrou pověst. Bývá označován jako příčina epidemie obezity. Pokud se to s ním ale nepřehání, je především důležitým zdrojem energie a také oblíbeným balzámem na nervy. Pod pojmem „cukr" si většinou představujeme sacharózu, ve skutečnosti je jich ale mnohem víc.

Pojďme se s těmito molekulami seznámit blíže. Nejprve si ale vyjasněme pojmy. Mnohdy se jako synonymum slova „cukr" používá slovo „sacharid". To ovšem není tak docela pravdivé dogma. Pojem „sacharid" obecně označuje látky ze skupiny polyhydroxyaldehydů (aldózy) a polyhydroxyketonů (ketózy). Co je to tedy ten cukr?

1. Jaké látky ve skutečnosti slovo cukr v chemii označuje? Napište příklad sacharidu, který mezi cukry nepatří.

Mezi sacharidy se řadí velké množství látek. Sacharidy můžeme dělit podle různých kritérií do dalších skupin. Podle počtu "cukerných jednotek" rozlišujeme mono-, di-, tri-... až polysacharidy. Podle druhu hlavní funkční skupiny přítomné v jejich molekulách pak můžeme tyto dělit na aldózy a ketózy, jak uvádíme výše.

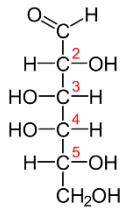
2. Určete, které z následujících monosacharidů se řadí mezi aldózy a které mezi ketózy. Charakteristickou skupinu zakroužkujte.



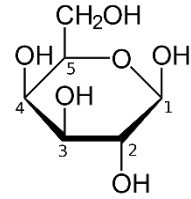
Sacharidy jsou sloučeniny s několika zajímavými vlastnostmi. Díky přítomnosti chirálních atomů uhlíku je většina z nich opticky aktivní a tvoří takzvané enantiomery, které se od sebe liší konfigurací OH skupiny na chirálním uhlíku nejvzdálenějším od hlavní funkční skupiny. Konvenčně je rozlišujeme pomocí písmen D a L.

3. Rozhodněte, zda jsou v úkolu 1 zobrazeny (dle konvence, která nám umožní vystačit si s 2D zobrazením) D nebo L izomery, a nakreslete k nim opačný enantiomer.

Dalším typickým znakem monosacharidů je schopnost tvořit cykly. Dochází k tomu tak, že karbonylová skupina reaguje s některou z hydroxyskupin za vzniku cyklického poloacetalu. Podle orientace vzniklé poloacetalové hydroxylové skupiny pak rozlišujeme 2 anomery: α a β formu. Takto vypadá například lineární forma D-galaktózy ve Fischerově projekci a cyklická forma β–D–galaktopyranózy v Haworthově projekci:



D–galaktóza



β–D–galaktopyranóza

4. Napište vzorce cyklických β–D forem monosacharidů z úkolu 1 pomocí Haworthovy projekce. Pro vznik poloacetalové vazby použijte vždy hydroxyskupinu na posledním chirálním uhlíku.

A nyní se zaměříme na to, jak sacharidy kvantitativně stanovit v neznámém vzorku. V analytické chemii máme na výběr hned z několika metod, mezi něž patří jak ty klasické, tak instrumentální. My se změříme na metody klasické, které vychází většinou z redukujících vlastností sacharidů. Často se využívá reakce s měďnatými ionty, které se redukují na oxid měďný. Děj popisuje následující zjednodušené schéma:

Cu^{2+} + redukující sacharid → Cu_2O

Problém nastává, pokud stanovujeme sacharid, který redukující schopnosti nemá. To může nastat v případě, že se při vzniku molekuly složitějšího sacharidu spotřebuje poloacetalová hydroxylová skupina (v oxidačně-redukčních dějích nejreaktivnější část molekuly) na spojení dvou monomerů, a není už tedy využitelná pro další redoxní reakce. Tuto komplikaci můžeme řešit různě; pokud například stanovujeme sacharózu, stačí zahřát vzorek na teplotu 67–70 °C po dobu 10 minut.

5. Co se při tomto postupu stane? Jaký děj probíhá?

Pojďme se teď podívat na konkrétní příklad stanovení metodou podle Schoorla. Budeme stanovovat procentuální zastoupení laktózy v mléčném výrobku. Laktóza je disacharid, se kterým se setkáváme prostřednictvím mateřského mléka velmi brzy. Přesto ji někteří lidé ve svém jídelníčku doslova „netolerují“. I Zajíček Chemik má jednu kamarádku, která intolerancí laktózy trpí, a proto ho zajímá, jestli jí může nabídnout mléčnou pochoutku k svačině. Na rozdíl od lidí, kteří trpí alergií na bílkovinu kravského mléka, totiž lidé s intolerancí malé množství většinou

zvládnou (hodnota je zcela individuální). Zajíčkova kamarádka Julča má vyzkoušeno, že snese najednou maximálně 0,4 g laktózy.

Ze vzorku mléčného výrobku bylo odebráno 50 g (1 porce). Toto množství bylo rozpuštěno ve 200ml odměrné baňce, která byla po vyčiření doplněna po rysku. Vzorek byl dále přefiltrován přes suchý filtr a 5 ml filtrátu bylo odpipetováno do titrační baňky, která obsahovala 10 ml Fehlingova roztoku I (vodný roztok síranu měďnatého), 10 ml Fehlingova roztoku II (vodný roztok vinanu draselno-sodného a hydroxidu sodného) a 20 ml destilované vody. Směs byla přivedena k varu a vařena přesně 2 minuty. Následně byly přidány 3 g KI a 10 ml zředěné kyseliny sírové a uvolněný jód byl ztitrován $Na_2S_2O_3$ do slabě žlutého zabarvení. Poté bylo přidáno 5 ml roztoku škrobu a titrovalo se do odbarvení. Postup byl zopakován dvakrát se spotřebami 19,7 ml a 19,9 ml. Při slepém pokusu s 30 ml destilované vody činila spotřeba 35,4 ml.

6. Napište vyčíslené rovnice reakce síranu měďnatého s jodidem draselným a reakce vznikajícího produktu s odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$.

Abychom nemuseli zdlouhavě počítat pomocí rovnic probíhajících reakcí, naši předchůdci nám usnadnili práci a připravili tabulku, která je přiložena k zadání. Udává, jakému množství určitého sacharidu odpovídá daná spotřeba titru, a s její pomocí pro vás bude výpočet jistě hračka.

Nápověda: Spotřeba na slepé stanovení odpovídá celkovému množství mědi.

7. Vypočítejte, kolik laktózy (v hmot. %) obsahuje vzorek (nezapomeňte započítat faktor zředění). Uvažujte, že žádný jiný sacharid není ve vzorku obsažen. Kolik laktózy je v jedné porci? Zvládne ji Julča bez trávicích obtíží?

Nyní už znáte základní vlastnosti sacharidů, a dokonce dokážete pomocí základní titrační metody stanovit jejich množství ve vzorku! Pokud vás jejich svět aspoň trochu zaujal, můžete se už teď těšit na další sérii, kde se s Vojtou Laitlem zaměříte na to, co se s nimi děje po tom, co si na nich pochutnáte. A to slibuje velmi „chutnou“ úlohu, co říkáte?

Tabulka 1: Stanovení sacharidů podle Schoorla

Spotřeba $Na_2S_2O_3$ c = 0,1 mol l^{-1}	Glukóza (mg)	Invert (mg)	Sacharóza (mg)	Laktóza (mg)	Manóza (mg)
1	3,2	3,2	3,1	4,6	3,1
2	6,3	6,4	6,2	9,2	6,3
3	9,4	9,7	9,3	13,9	9,5
4	12,6	13,0	12,4	18,6	12,8
5	15,9	16,4	15,6	23,3	16,1
6	19,2	19,8	18,8	28,1	19,4
7	22,4	23,2	22,0	33,0	22,8
8	25,6	26,5	25,2	38,0	26,2
9	28,9	29,9	28,4	43,0	29,6
10	32,3	33,4	31,7	48,0	33,0
11	35,7	36,8	35,0	53,0	36,5
12	39,0	40,3	38,3	58,0	40,0
13	42,4	43,8	41,6	63,0	43,5
14	45,8	47,3	44,9	68,0	47,0
15	49,3	50,8	48,2	73,0	50,6
16	52,8	54,3	51,6	78,0	54,2
17	56,3	58,0	55,1	83,0	57,9
18	59,8	61,8	58,7	88,0	62,6
19	63,3	65,5	62,3	93,0	65,3
20	66,9	69,4	65,9	98,0	69,2
21	70,7	73,3	69,6	103,0	73,1
22	74,5	77,2	73,3	108,0	77,0
23	78,5	81,2	77,1	113,0	81,0
24	82,6	85,2	80,9	118,0	85,0
25	86,6	89,2	84,7	123,0	89,0

Úloha č. 4: Hemoglobin **(11 bodů)**

Autorka: Lucie Peterková

Tak mlád, tak krutě mlád a zralý ponejprve,
směji se do krve a pláči kapky krve,
a Bohem opuštěn a Boha opustiv,
píši vám, Karino, a nevím, zda jsem živ...
(Jiří Orten: Sedmá elegie)

Krev je významná tělní tekutina, která má v našem těle celou řadu funkcí. My se v této úloze zaměříme především na funkce, strukturu a vlastnosti hemoglobinu (Hb), metaloproteinu, který je důležitou součástí našich červených krvinek.

1. Krátce vysvětlete, jakou má hemoglobin v našem organismu funkci.

Hemoglobin je tetramerní protein sférického tvaru, přičemž každá podjednotka se skládá z proteinové části, globinu, a z prostetické skupiny, hemu. Prostetická skupina je pro funkci hemoglobinu esenciální, neboť právě na ni se váže kyslík. Podívejme se krátce na její strukturu.

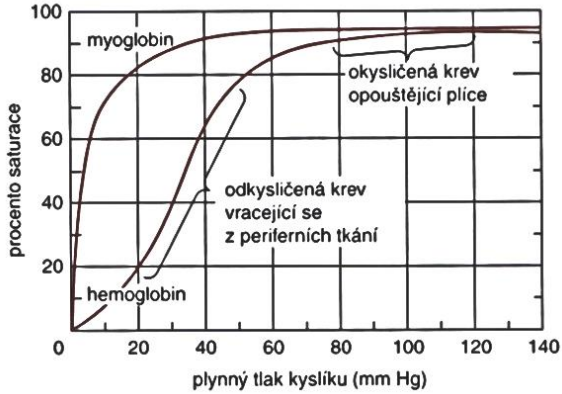
2. Nakreslete strukturu prostetické skupiny hemoglobinu a vyznačte v obrázku takzvaný porfyrinový cyklus.
3. Ion jakého kovu je centrálním atomem zakreslené prostetické skupiny? V obrázku ze 2. otázky vyznačte koordinačně-kovalentní vazby tohoto kovu ke zbytku prostetické skupiny.
4. Vyjmenujte 5 dalších látek obsahujících porfyrin. Jaké kovy jsou v nich obsaženy?

Centrální atom je uložený téměř ve stejné rovině jako planární část zbytku prostetické skupiny. Páté a šesté koordinační místo oktaedrické koordinace centrálního atomu směřuje kolmo nad a pod rovinu hemového kruhu. Celkový tvar koordinačního okolí se však zásadně mění v závislosti na přítomnosti kyslíku, který hraje roli jednoho z ligandů.

5. Jak vypadá koordinační okolí centrálního kovu v situaci, kdy na daný hem a) je, b) není vázaný kyslík?

Jak už bylo dříve zmíněno, hemoglobin se skládá ze 4 podjednotek. Tato vlastnost je velice důležitá, protože umožňuje vázání kyslíku v plicích a jeho uvolnění v tkáních. Podívejme se na saturační křivky hemoglobinu a myoglobinu, což je monomerní protein podobný hemoglobinu vyskytující se ve svalové tkáni.

6. Z grafu (viz další strana) odečtěte, jaké bude přibližné procento saturace hemoglobinu v plicích (při parciálním tlaku kyslíku 100 mm Hg) a v periferních tkáních (40 mm Hg). Jaké by bylo při těchto hodnotách procento saturace myoglobinu?



Na ose *x* je parciální tlak kyslíku. V periferních tkáních je parciální tlak nižší, protože je kyslík spotřebováván metabolismem, naopak v plicích je kyslíku hodně, proto je tam vyšší i jeho parciální tlak. Na ose *y* je vyobrazeno procento saturace hemoglobinu, které nám říká, jak velké procento hemoglobinu váže kyslík.

7. Co způsobuje sigmoidní tvar saturační křivky hemoglobinu?
8. K čemu slouží myoglobin? Na základě rozdílnosti saturačních křivek vysvětlete, proč se k tomuto účelu hodí víc než hemoglobin. Mohl by myoglobin sloužit jako transportní protein pro kyslík místo hemoglobinu?

Podívejme se nyní na různé stavy hemoglobinu, které se od běžné molekuly liší chemickými vlastnostmi, a jejich chování v organismu.

9. Methemoglobin (MetHb), oxidovaná forma hemoglobinu, ztrácí schopnost reverzibilně vázat kyslík. Přesto je v malém množství přítomen v krvi i za fyziologických podmínek. Čím je to způsobeno?
10. Při otravě kyanidy je jako jedno z možných antidot podávána látka, která mění hemoglobin na MetHb. Vysvětlete, proč by někdo takovou věc dělal.
11. Pojďme si nyní krátce započítat. Jeden gram hemoglobinu je schopen navázat přibližně 1,34 ml kyslíku. Běžné hodnoty koncentrace hemoglobinu v krvi se pohybují okolo 150 g/l.
    a) Vypočítejte teoretickou transportní kapacitu hemoglobinu pro kyslík.
    b) Kolik centrálního kovu prostetické skupiny je v tomto případě uloženo v 1 l krve? Molární hmotnost hemoglobinu uvažujte rovnu $6{,}8 \cdot 10^4$ g mol^{-1}.
12. Na závěr se vraťme k onomu nešťastnému milovníkovi z úvodní básně. Jak se jmenuje stav, kdy člověk skutečně roní krvavé slzy? Jaké onemocnění to může způsobovat?

Úloha č. 5: Výbušný ledek **(10 bodů)**

Autorka: Zuzana Osifová

Desítky lidí se tlačily u oken, aby lépe viděly. V přístavu hořelo. Velkou budovu skladiště zachvátil požár doprovázený občasnými malými výbuchy a barevnými záblesky. Vypadalo to jako malý ohňostroj. Někteří se zvědavě vydali blíž, jiní prozíravě prchali. Pár lodí narychlo odplouvalo. Oheň se šířil. A náhle se svět zastavil. Tisíce hlasů vykřikly naráz, některé naposledy. Budova skladiště explodovala. Obrovská tlaková vlna si razila cestu městem a nechávala za sebou pouze spoušť, prach a smrt. Okna, u kterých se lidé tísnili, se roztříštila na miliony malých projektilů. Všude se ozýval křik, z dáli bylo slyšet kvílení sirén. Na místě skladiště zel obrovský kráter, který se rychle plnil mořskou vodou. A místo přístavu, místo domů tří set tisíc lidí, byly jen sutiny a prach. Přístav libanonského Bejrútu zmizel…

Část A: Anorganická sůl

Pokud si myslíte, že jste právě dočetli kus postapokalyptického románu, musím vás zklamat. Toto se skutečně stalo, a to přesně 4. srpna 2020 krátce po šesté hodině večer. Nešlo však o žádný teroristický útok. Celou zkázu způsobila nenápadná anorganická sůl – dusičnan amonný.

Dusičnan amonný, chemikům známý jako $(NH_4)NO_3$, veřejnosti jako ledek amonný, se používá jako práškové nebo kapalné hnojivo. Z tohoto důvodu se ho celosvětově vyrobí přes 20 milionů tun za rok.

1. Uveďte tři hlavní biogenní prvky, které se vyskytují v hnojivech.
2. Jak se nazývá proces, při kterém je dusičnanový ion přeměněn na organický dusík, například rostlinami nebo mikroorganismy? Proč to neumí i lidé?

Díky svým oxidujícím vlastnostem je dusičnan amonný používán i při výrobě zábavní pyrotechniky a výbušnin. Z tohoto důvodu je v Evropské unii jeho prodej a pohyb značně omezen a nakládání s ním se řídí nařízením Evropského parlamentu a Rady EU. Nařízení určují, kdo a za jakých podmínek může nebezpečné látky prodávat, nakupovat a přechovávat. V EU je aktuálně možné přechovávat látky, v nichž je obsah dusíku pocházející z dusičnanu amonného maximálně 16 %. Tato opatření eliminují riziko podobných katastrof, jaká se stala v Bejrútu, kde bylo kvůli prodlení úřadů uloženo přes dvě tuny dusičnanu amonného ve zcela nevyhovujících podmínkách, navíc v obydlené oblasti.

3. Vypočítejte, kolik hmotnostních % dusičnanu amonného je obsaženo ve směsi, pokud z celkové hmotnosti 16 hm. % tvoří dusík z $(NH_4)NO_3$.

4. V jakém molárním poměru musíte smíchat dusičnan amonný a močovinu při výrobě 150 kg dvousložkového hnojiva, které obsahuje dusičnan amonný v nejvyšší povolené míře (hm. %) na území EU? (Nápověda: využijte informace z předcházející úlohy)

Část B: Bejrútský přístav

Asi se také ptáte, jak se takové množství výbušné chemikálie mohlo ocitnout v libanonském hlavním městě. Všechno to začalo už v roce 2013, kdy loď *MV Rhosus* přepravovala ledek amonný z Gruzie do Mosambiku. Loď byla nucena zakotvit v bejrútském přístavu, kde ji ale libanonské úřady označily za neschopnou plavby a nedovolily ji přístav opustit. Majitel lodi, podnikatel Grechushkin, vyhlásil bankrot a osud lodi i posádky již nebyl v jeho režii. Lidem se nakonec podařilo po 11 měsících uvěznění na palubě Bejrút opustit, ale dusičnan v něm zůstal.

Libanonská vláda, pod jejíž jurisdikci přístav spadá, uložila náklad do přístavního skladiště a celých 6 let ignorovala urgování celní správy, která upozorňovala na uskladnění nebezpečné chemikálie ve zcela nevyhovujících podmínkách – spolu s pyrotechnikou. K čemu tato laxnost vedla, už všichni víme.

5. V jakém teplotním rozsahu je doporučeno skladovat dusičnan amonný zakoupený u společnosti Merck?

6. V kombinaci s jakými látkami nesmí být dusičnan amonný uskladněn?

Část C: Chemie exploze

Dusičnan amonný se při zahřátí na teplotu 177–247 °C bezvýbuchově rozkládá na vodní páru a plyn o $M_r = 44{,}02$.

7. Navrhněte stechiometrickou rovnici tohoto rozkladu a vznikající plyn pojmenujte systematickým názvoslovím.

8. Jaký objem by zaujímal tento plyn, kdyby se všechen ledek v Bejrútu (2750 t), bezvýbuchově rozložil za atmosférického tlaku a teploty 200 °C? Předpokládejte ideální chování plynu. M_r (dusičnan amonný) = 80,04; $R = 8{,}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

Jiná situace ovšem nastává, pokud dojde k detonaci. V takovém případě se dusičnan amonný rozkládá velice výbušně.

9. Vysvětlete, co je to detonace. Co ji může způsobit?

10. Po výbuchu dusičnanu amonného má vznikající kouř sytě oranžovou barvu. O jaký produkt jde?

11. Síla výbuchů se udává v ekvivalentech TNT. Jakou energii má výbuch o síle jednoho ekvivalentu TNT v základních jednotkách SI?

12. Při výbuchu několikatunové nálože TNT vzniká velké množství vedlejších produktů, jako jsou saze a uhlovodíky. Bude výsledná energie výbuchu vyšší nebo nižší, než by odpovídala teoretickému vyjádření v tunách TNT? Proč?

Dusičnany se jako okysličovadla hojně využívají v zábavní pyrotechnice. Každá pyrotechnika je složena ze dvou základních složek – hořlaviny (cukr, plast, uhlí, síra) a okysličovadla (dusičnany, chlorečnany). Přídavné látky jako hliník nebo ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin dodávají ohňostrojům speciální barvy a efekty.

13. Z dusičnanu draselného a sacharózy lze vyrobit jednoduchou dýmovnici jejich ztavením. Po zapálení pasty dochází k jejímu rozložení na bílý hustý dým.
    a) Napište rovnici tepelného rozkladu KNO_3.
    b) Určete tři hlavní složky tvořící hustý dým.

14. V úloze jste si mohli povšimnout, že tepelným rozkladem dusičnanů vznikají jiné produkty než hořením. Vysvětlete, jaký je rozdíl mezi tepelným rozkladem a hořením.

15. Dusičnan draselný se společně se sírou a dřevěným uhlím používá k výrobě černého střelného prachu. Účinnost směsi závisí především na její homogenitě a z tohoto důvodu je potřeba důkladně složky nadrtit tloučkem. Přestože následně dochází k jejich promíchání, nikdy se dusičnan nedrtí společně se sírou – mohlo by dojít k explozi! Proč?

Výbuch v německé továrně v Oppau roku 1921 ukázal, že síla detonace je závislá i na procentech vzdušné vlhkosti.

16. Jak se změní fyzikální vlastnosti dusičnanu amonného při poklesu vzdušné vlhkosti? Jak označujeme látky, které jsou schopny vázat vodu ze svého okolí?

Seriál: Krátký výlet do mikrosvěta

1. díl: První zastavení

Autoři: Vojtěch Laitl, Alan Liška

Úvodní slovo

Milí řešitelé,

těší nás, že se právě začítáte do prvního dílu letošního seriálu! Naším cílem bude Vám umožnit krátký vhled do mikrosvěta, jevů, které v něm probíhají, a i když se mohou zpočátku zdát velmi abstraktní, mají značný vliv na náš každodenní život. Krásným důkazem toho je právě moderní chemie se všemi svými tajemstvími!

Než však do mikrosvěta alespoň v myšlenkových experimentech vstoupíme, dovolte nám krátce představit myšlenky a poznatky, na jejichž základě je dnes založeno jeho zkoumání. Následně budete moci využít své chemické intuice k tomu, abyste porozuměli jejich použití, a na konci letošního ročníku si pak s jejich pomocí sami vyzkoušíte interpretaci skutečných experimentů znovuobjevené oblasti chemie, která pátrá po vzniku organického života!

V textu seriálu se vyhneme přísně matematickému popisu předmětných problémů; princip jejich řešení není složitý a nechceme tento dojem budit. Jste však srdečně zváni navštívit repozitář[6], kde budou v průběhu roku zveřejňovány komentované doplňkové materiály včetně matematických rovnic. Na konci ročníku bude tamtéž doplněn celý text samotného seriálu, tedy jeho kapitol bez úvodních poznámek a příkladů. Vaší pozornosti velmi vřele doporučujeme doplňkové příklady k zamyšlení, které budeme pro každý díl zveřejňovat tamtéž. Řešení bude k dispozici na konci ročníku.

Velmi také uvítáme jakékoliv Vaše dotazy či připomínky! Neváhejte se nám ozvat[7] s čímkoliv, co Vás zajímá!

Na naší cestě se jako první zastavíme u otázek, proč vědcům, zejména chemikům, nestačí pro popis atomů a molekul klasická fyzika a jak se s tímto problémem vypořádat. Bez dalších úvodů tedy do toho!

Příjemné čtení přejí Alan a Vojta

[6] https://www.dropbox.com/sh/lxjabn5i6e0u51a/AAB1WEkQgTDQddNGJ8Xjzg-da?dl=0

[7] Dotazy a připomínky směřujte prosím na vojtech.laitl@jh-inst.cas.cz nebo alan.liska@jh-inst.cas.cz - podle Tvého uvážení, nečekám davy zvědavců ☺.

1 Mikrosvět a jak jej popisovat

Na středních školách bývá velká pozornost věnována takzvané klasické mechanice a jevům, jež lze s jejím využitím popsat ve fyzice a v chemii. Zjednodušeně řečeno pozorujeme, jak a proč se pohybují makroskopická tělesa, a své poznatky přenášíme do světa atomů, molekul a vazeb mezi nimi. Tento přístup je velmi dobrým základem, pojďme jej tedy připomenout v jednoduchém myšlenkovém experimentu. Jeho principu je užitečné porozumět; přestože není nijak složitý, budeme ho používat v různých obměnách několikrát i pro zdánlivě velmi komplexní jevy!

Představme si krabici, do které jsme vložili gumový míček. Uvnitř krabice se míček může volně pohybovat, ale opustit ji není možné. Dokud tedy krabici neotevřeme, nevíme, kde přesně se nachází, okamžitě poté to ale zjistíme. V daném čase má určitou polohu $\vec{x}$ a obecně se pohybuje určitým směrem rychlostí $\vec{v}$. Ta se v čase obecně mění, což můžeme měřit zrychlením $\vec{a}$.

Zatím jsme samozřejmě nepopsali nic objevného; daleko zajímavější je situace, kdy bychom na míček začali působit nějakou vnější silou $\vec{F}$. Ta podle svého charakteru může měnit rychlost míčku i jeho hmotnost, typicky při deformacích, a do naší soustavy je tak vnášená energie. Systém – míček –, který se na začátku našeho myšlenkového experimentu choval naprosto náhodně a nepředpověditelně, se tak podle našeho uvážení může začít točit, odrážet od stěn jako závaží na neviditelné pružince, nebo dokonce rozpadnout na několik částí. Ty se mohou srážet, a v případě vhodného materiálu také „lepit“ dohromady do jiných tvarů.

Věda se velmi dlouho domnívala, že na základě podobných pozorování lze popsat všechny přírodní zákonitosti. Stejný průběh všem takovýmto mechanickým experimentům přisoudil už na přelomu 16. a 17. století slavný italský fyzik a astronom Galileo Galilei, zdálo by se však, jako bychom jej nepotřebovali! Ke každému pozorování popsanému výše bychom totiž mohli při troše představivosti přiřadit nějaký chemický či fyzikální jev – náhodný pohyb je známý pro všechny částice v libovolném skupenství, pravidelné – například kruhové trajektorie – jsou typické pro pohyb nábojů v elektrickém nebo magnetickém poli, odrazem lehkých „míčků“ lze pomocí klasické fyziky přiblížit chování chemické vazby.

To je dokonce základem jednoho z konceptů, kterým se budeme věnovat v následujících dílech. Pro ilustraci si zatím představme například molekulu jodovodíku – atom H je oproti I tak malý a rychlý, že klasická mechanika by jeho pohyb v molekule HI skutečně popsala jako pohyb lehké částice odrážející se od nehybné pevné zdi.

Takto bychom mohli pokračovat dál a dál. Pokud bychom však chtěli podobně popisovat procesy na úrovni jednotlivých molekul, atom, případně menších částic,

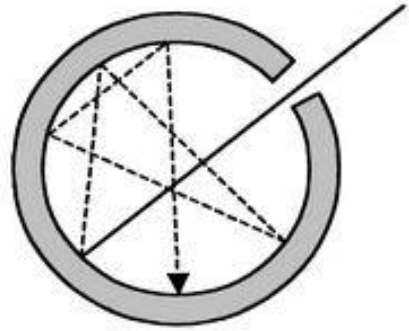
naše předpoklady najednou začnou ve většině případů zcela selhávat. Jak je to možné?

Podobnou otázku si kladli i badatelé v oblasti chemie a fyziky na začátku 20. století, kdy byly položeny základy vědecké disciplíny dnes známé jako *kvantová mechanika*. Motivací pro její rozvoj byly tři slavné problémy, na které klasická fyzika neznala odpověď, přestože se týkaly velmi významných přírodních procesů. Pojďme si je postupně představit!

1.1 Paradox černého tělesa

Denně se setkáváme s výměnou tepla mezi tělesy; její fyzikální podstatu člověk využívá v nespočtu technologických procesů, jejím důsledkům v chemii se věnuje klasická termodynamika a termochemie. Jedním z nejzákladnějších modelů pro přenos tepla je takzvané *dokonale černé těleso*.

Dobrým příkladem přírodního systému, který se černému tělesu blíží, je Slunce. Naše mateřská hvězda je těleso obklopené prakticky vakuem a prakticky veškeré záření, které na ni dopadne z vesmíru, pohltí. Dokonale černé těleso je idealizací takovýchto těles a představujeme si, že *absorbuje veškeré dopadající záření*. Experimentálně bychom si ho mohli připravit tak, že bychom do dobře absorbujícího materiálu pouštěli velmi malou štěrbinou paprsky světla nebo jiného záření.



Obrázek 1: Abstrakce černého tělesa

Jeho energie je nesena částicemi zvanými fotony, které by se tak dlouho srážely se stěnami, až by se jimi nechaly všechny pohltit.

Záření je však forma energie, a ta se v přírodě nemůže jen tak ztratit. Představme si například radikálovou reakci mezi molekulami vodíku a chloru

$$\mathrm{H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl},$$

která je spouštěna modrým světlem, a sama pak značné množství energie uvolňuje – chlor a vodík v uzavřené nádobě mohou po ozáření explodovat.

Zatím však nebudeme explicitně uvažovat chemické reakce a spokojíme se s tím, že dopadající energii necháme černé těleso zahřát na určitou teplotu. Jak známo, zahřátá tělesa vydávají energii, například formou tepla, tedy IR záření, viditelného světla a tak podobně. Nejinak tomu bude v případě těles černých.

Klasická fyzika vypracovala pro záření černého tělesa model. Představíme-li si záření jako vlnu, můžeme jej popsat pomocí vlnové délky, s níž se pohybuje prostorem. Vlnění nese energii, v našem případě elektromagnetickou, která je vlnové délce nepřímo úměrná (v případě „delší" vlny projde prostorem za daný čas menší počet částic nesoucích energii). Pokud bychom pak podle klasické fyziky zahřáli černé těleso na určitou teplotu, zářilo by sice ve všech existujících vlnových délkách, ale intenzita vyzařování by s rostoucí vlnovou délkou klesala.

Fyzikální veličina intenzita má celou řadu interpretací, pro naše potřeby je ale vhodné si ji představit jako pravděpodobnost, že těleso na dané vlnové délce vyzáří energii. Z veličin používaných v chemii by se tak blížila například molární koncentraci, která obsahuje informaci o tom, s jakou pravděpodobností se kolik částic vyskytuje v daném objemu. Toto chápání usnadní zavedení našich znalostí pro jejich použití v obecné chemii a velmi se hodí ve fotochemii, kde světlo chápeme jako jeden z reaktantů. Pro další popis je také důležité, že v klasické fyzice je intenzita jednoznačně převeditelná na energii.

Uvedený fyzikální model by se tedy jevil jako velmi případný – pokud například rozžhavíme kousek železa na teplotu několika tisíc stupňů Celsia, lze spíš očekávat, že se rozsvítí, než že začne vysílat radiové vlny. Již zmíněné Slunce, v naší představě podobné rozžhavené černé těleso, nám tak může dodávat životodárné světlo a teplo.

Co kdybychom se ale podívali na druhý konec elektromagnetického záření, než na kterém leží zmíněné radiové vlny? Radiové vlny jsou typicky dlouhovlnné záření, typickým představitelem opačného extrému je záření gama a RTG, známé svou pronikavostí a nežádoucím vlivem na živé organismy.

Výše jsme však uvedli, že intenzita záření černého tělesa klesá s jeho vlnovou délkou, na krátkovlnném konci by tedy naopak měla strmě narůstat! Pokud by tedy byly naše předpoklady pravdivé, vyzařovalo by Slunce obrovské množství energie v nebezpečném RTG a gama záření a veškerý život na Zemi by v několika minutách zničilo.

Tento závěr může znít děsivě, spíše však absurdně, protože se tak zjevně neděje. Pokud bychom však uvažovali, že částice v uzavřeném tělese, například Slunci, se pohybují se všemi možnými rychlostmi a energiemi, podobně jako míček

v uzavřené krabici, nebylo by jiné řešení možné. Průběh intenzity v závislosti na energii v tom případě totiž musí být jednoznačný a nesmí se měnit[8] – hovoříme o takzvaném *záření kontinua*.

Řešení tohoto problému přinesl německý fyzik Max Planck. Přišel s na svou dobu revoluční myšlenkou; předpokládal, že pohyb částic – atomů a molekul tvořících černé těleso – není spojitý, ale umožňuje jejich výskyt pouze na přesně daných hladinách. Přechodem mezi nimi pak dochází s určitou pravděpodobností k vyzařování světelné energie. Jedním z důsledků tohoto popisu bylo tedy i to, že světelnou energii lze dělit na konečně malá množství zvaná kvanta, později nazvaná fotony, jimž byla předpovězena konkrétní nedělitelná energie.

Podobné zdůvodnění může na první pohled vypadat neuvěřitelně – proč by se pohyb částic měl „najednou“ řídit pevně danými hladinami, když dnes a denně pozorujeme, že je dokonale spojitý? Pomozme si chemickým příkladem!

Intuitivně si lze představit molekuly jako soustavy atomů spojených konkrétními chemickými vazbami. Současně s tím ale ochotně přijímáme, že vazby mají svůj inherentní charakter, délku, sílu, a tedy konkrétní energii. Atomy jsou však i v molekulách neustále v pohybu, a kdyby tento pohyb byl naprosto libovolný podobně jako u izolovaných makroskopických objektů, vznik takto jasně definované vazby by nebyl možný. Představme si jako opačný příklad dva míčky z dokonale pružného materiálu – pokud se srazí, jednoduše se odrazí zpátky. Chemická kinetika však naproti tomu říká, že pokud se takzvaně účinně srazí například dvě chemické částice, vzniká mezi nimi konkrétní chemická vazba. V další části textu se pokusíme tyto nové otázky objasnit s pomocí obecného příkladu a poté přímým nahlédnutím do struktury atomu.

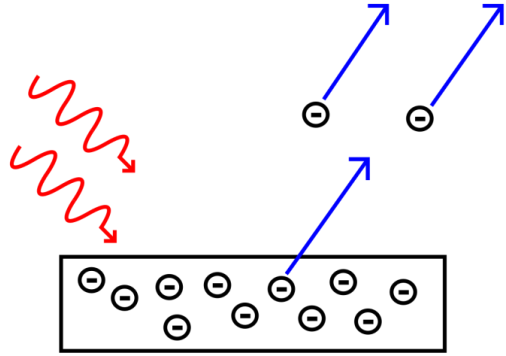
1.2 Fotoelektrický jev

Předchozí příklad byl především věnován tepelné energii, ale narazili jsme i na dvě jiné formy energie, neméně významné v moderní chemii, energii světelnou (elektromagnetickou), respektive elektrickou. Jejich diskusi se věnuje problematika *fotoelektrického jevu*.

Fyzikálními pozorováními bylo zjištěno, že některé materiály, dnes hojně využívané jako polovodiče, uvolňují po ozáření ze své struktury elektrony, které je možné zachytávat na vodivé desce, jíž předávají elektrickou energii. Problematika polovodičů je dnes velkým tématem, pro ukázku využití přesně tohoto principu si stačí připomenout například „oblíbené“ fotovoltaické (nesprávně sluneční)

[8] Z tohoto důvodu by připadal v úvahu i trend přesně opačný, než jaký popisujeme. Ten však z důvodů přesahujících rámec našeho seriálu nepředpovídá ani klasická fyzika.

elektrárny. Zároveň s objevem tohoto jevu však byly pozorovány i jeho podstatné, a klasickou fyzikou opět nevysvětlitelné, limity.



Obrázek 2: Schéma fotoelektrického jevu[9]

Fotoelektrický jev byl totiž pozorován jen při interakci materiálů se zářením *konkrétních vlnových délek*, které se navíc lišily v závislosti na chemické struktuře použitého materiálu. To bylo velmi zvláštní, protože bylo obecně předpokládáno, že chemické nebo chemicko-fyzikální procesy závislé na vnější energii se řídí pouze jejím množstvím, nikoliv dalšími vlastnostmi.

Pojďme si opět ukázat chemický příklad této interpretace. Uvažujme spalování methanu na konečné oxidační produkty

$$\mathrm{CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(vap).}$$

Tato reakce je učebnicovým příkladem termochemického procesu. Přestože při svém průběhu velké množství tepla uvolňuje, methan je za běžných teplot relativně stabilní sloučenina, a jeho oxidaci je tedy nutné iniciovat teplem. Je zřejmé, že čím víc tepla dodáme, bez ohledu na vlastnosti tepelného zdroje (tedy nejen externím ohřevem, ale i reakčním teplem už iniciované přeměny), tím více methanu se nám podaří přeměnit na oxid uhličitý a vodu. Fotoelektrický jev však probíhá úplně jinak!

Pokud bychom na polovodič chtěli působit například mikrovlnami nebo i fotony IR záření vnímaného jako teplo, nedocílili bychom vyražení elektronů z jeho materiálu, ani kdyby intenzita, a tedy energie našeho zdroje byla nekonečně velká. Dojde k němu až tehdy, pokud zvolíme záření o vlnové délce na pomezí UV a viditelného záření. Jak je to možné?

[9] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f5/Photoelectric_effect.svg/1200px-Photoelectric_effect.svg.png

Problém nevysvětlil nikdo jiný než slavný německý fyzik Albert Einstein. Nezávisle na poznatcích Maxe Plancka o černém tělese dospěl k závěru, že jediným fyzikálně opodstatnitelným zdůvodněním průběhu fotoelektrického jevu je *kvantování elektromagnetického pole*.

Proud elektromagnetického záření (tedy například viditelného, UV, IR, mikrovlnného a tak dále), který dohromady nese energii E, rozdělil Einstein na velké množství mikroskopických částic *fotonů*, z nichž každý nese elementární energii $\mathrm{h}\nu$. ν je frekvence elektromagnetického záření, která je při konstantní rychlosti světla nepřímo úměrná jeho vlnové délce. Konkrétně platí, že $\nu = \frac{\mathrm{c}}{\lambda}$, kde c je rychlost světla. Pro energii elektromagnetického záření pak můžeme psát vztah

$$E = \mathrm{h}\nu = \frac{\mathrm{hc}}{\lambda}$$

(srovnejme s jednoduchou diskusí energie a vlnové délky výše). Podstatné bylo, že konstanta úměrnosti h byla rozměrem i hodnotou identická s tou, jakou odvodil Max Planck pro kvantový popis černého tělesa! Rodící se kvantová mechanika tak získala opodstatnění hned dvěma stěžejními experimenty popisujícími interakci energie a hmoty.

Fotoelektrický jev jsme zde uvedli proto, abychom se drželi mimo jiné i historického vývoje, jehož prostřednictvím získal popis mikrosvěta na významu. Jeho pozorování však lze zobecnit a abstrahovat i do elementárnějších chemických problémů. Klasická fyzika by pomocí kinetických a termodynamických výpočtů pro například zmíněnou reakci $\mathrm{H_2}$ a $\mathrm{Cl_2}$ uměla předpovědět, že je iniciována poměrně značnou energií, neuměla by však vysvětlit, proč musí být nesena právě modrým světlem, a nikoliv třeba tepelným zářením.

My však už víme, že tato závislost má přímou vazbu na energii vazeb, v tomto případě na energii vazby $\mathrm{Cl-Cl}$, jejíž štěpení je řídícím krokem reakce. Při interakci s pevným materiálem polovodiče, například Si, musí při fotoelektrickém jevu dojít k jeho ionizaci:

$$\mathrm{Si} + \mathrm{h}\nu \rightarrow \mathrm{Si^+} + e^-.$$

Dopadající foton tak musí mít, podobně jako v příkladu slučování vodíku s chlorem, přesně stejnou energii, jako je takzvaná ionizační energie křemíku, jinak není interakce účinná. V dalších dílech seriálu ionizační energii zavedeme a ukážeme, proč je přímou vlastností daného materiálu či chemické sloučeniny.

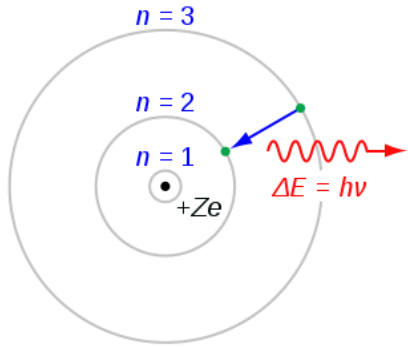
Víme už tedy, jaké jsou důsledky takzvaného *kvantování pohybu*, tedy skutečnosti, že částice v mikrosvětě se v řadě případů nemohou pohybovat libovolně a zcela spojitě jako makroskopické objekty, ale obsazují konkrétní energetické hladiny, jimž by odpovídaly konkrétní pohybové funkce. Pro aplikace

v chemii nám chybí ještě jeden fundamentální koncept, jímž je *pravděpodobnostní popis*. Představujeme Vám kvantový model atomu!

1.3 Pravděpodobnostní popis částic

Modely atomů, tedy jedněch z elementárních částic hmoty předpovězených už antickými filosofy Leúkippem a Démokritem, byly klíčovou otázkou fyziky a chemie od doby, kdy tyto vědní obory začaly zkoumat částice a složení hmoty. Nejodvozenějším konceptem před příchodem kvantové mechaniky se stal *Bohrův model atomu*.

Podle Bohrova modelu se atom, například atom vodíku, skládá z jádra obíhaného elektronem po kruhových drahách zvaných *orbity*. Orbity jsou umístěny ve fixních vzdálenostech od jádra a přijetím či vyzářením přesně dané energie elektromagnetického záření se mezi nimi může elektron přeskakovat.



Obrázek 3: Schéma Bohrova modelu atomu[10]

Opět jde na první pohled o velmi přesnou představu! Pokud bychom se dokonce vrátili k představě makroskopické částice – míčku v krabici –, mohli bychom pomocí sil především elektromagnetických polí zrekonstruovat změny rychlosti (případně hmotnosti) v této soustavě, dohromady vyjadřované fyzikální veličinou $\vec{p}$ zvanou hybnost. Současně bychom vždy znali jeho polohu $\vec{x}$. Zde však nastává paradox.

Pokud bychom si elektron představovali jako konečnou jasně definovanou částici pohybující se po kruhové trajektorii, musela by na něj působit dostředivá síla, která by při každém oběhu snižovala jeho energii. Elektron by tak byl s vyzařováním energie nucen propadat se na stále nižší orbity, až by byl pohlcen

[10] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/93/Bohr_atom_model.svg/310px-Bohr_atom_model.svg.png

jádrem a zanikl by. Hmota skládající se z atomů tak, jak ji známe, by tedy nemohla existovat po časy delší než například mikrosekundy. Opak je však pravdou.

Běžné chování hmoty složené ze stabilních přírodních isotopů je ve sporu s tím, abychom elektrony nebo i jiné složky mikrosvěta uvažovali jako jednoznačně dané částice s přesně definovanou polohou a hybností (rychlostí). Namísto absolutních hodnot tedy budeme uvažovat *pravděpodobnost*, že částice s nějakou hybností se nachází v dané poloze. Jedním z důsledků pravděpodobnostního popisu jsou takzvané *relace neurčitosti*, z nichž nejznámější je Heisenbergův princip. Ten nám říká, že pokud stanovujeme současně polohu a hybnost, vždy tak můžeme učinit jen s danou pravděpodobností, čili neurčitostí (chybou). Kdybychom tak v limitním případě přesně určili polohu nějakého kvantového objektu, neměli bychom naprosto žádnou informaci o jeho hybnosti (rychlosti) a naopak.

Nemusí být na první pohled intuitivní, jak toto pozorování zachrání elektrony v atomovém obalu před jejich kolizí s jádrem, pojďme se však nad problémem zamyslet podrobněji. Pokud by se elektron nacházel v jádře, znali bychom zároveň jeho polohu $\vec{x}_{\text{jádro}}$ i rychlost $\vec{p} = \vec{0}$. To však podle Heisenbergova principu není možné. Ať už se elektron tedy s nějakou, byť malou, pravděpodobností může nacházet kdekoliv, *nikdy* nebude *přesně* lokalizován v jádře. Je možné stanovit pravděpodobnost, s jakou bychom jej v prostoru jádra mohli nalézt, nelze však s určitostí říci, že by se do něj někdy zhroutil a zanikl, jak by nám navrhovala klasická mechanika.

Pozornější čtenář by mohl tento závěr rozporovat jevem takzvaného elektronového záchytu, kdy jádra atomů těžkých prvků reagují s vnitřními elektrony svého obalu ve smyslu jaderné přeměny. Zde však je třeba si uvědomit, že u těžkých atomů je nutné kvůli vysokým rychlostem elektronů uvažovat už spojení kvantové mechaniky s důsledky teorie relativity. My se omezíme na pravděpodobnostní popis odvozený z fyziky malých rychlostí. Jak byl však odvozen a kým?

Podívejme se ještě jednou na důsledky zavedení kvantového modelu atomu. Neuvažujeme popis diskrétních částic pomocí přesné polohy a hybnosti, ale namísto toho pracujeme s nějakým prostorem, kde se částice o námi daných parametrech vyskytují s nějakou pravděpodobností. V klasické fyzice existuje obor zabývající se pravděpodobností pohybu množiny částic, a je jím popis vlnění, *vlnová mechanika*. Rakouského fyzikálního teoretika Erwina Schrödingera inspirovalo právě vlnění k formulaci slavné *Schrödingerovy rovnice*.

V klasické fyzice existuje funkce zvaná vlnová, která na základě prostorových souřadnic definuje pravděpodobnost výskytu částic v daném čase. Jejím řešením mohou být harmonické funkce známé ze středoškolského popisu kmitů a vln. Erwin

Schrödinger vlnové rovnice využil a definoval *vlnovou funkci* ψ. Tato funkce je obecně závislá na čase, procesy v mikrosvětě ale probíhají tak rychle, že v chemii v naprosté většině běžných případů stačí uvažovat, že se už ustavil stav daný takzvanou *bezčasovou Schrödingerovou rovnicí*

$$\widehat{\mathcal{H}}\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}).$$

E je celková energie systému $\psi(\vec{x})$ je nám známá vlnová funkce, která dané poloze $\vec{x}$ přiřazuje číslo převeditelné na pravděpodobnost, že na něm danou částici nalezneme. $\widehat{\mathcal{H}}$ je takzvaný *hamiltonián,* zobecnění energie pojmenované po skotském matematiku Williamu Hamiltonovi. Dodnes se využívá v klasické fyzice, kam bylo původně zavedeno pro popis pohybů planet. V klasické mechanice je to však druh zobrazení, které přiřazuje poloze tělesa jeho celkovou energii, tedy číslo. V mechanice kvantové pracujeme s vlnovou funkcí, hamiltonián tedy bere za vstup ji a přiřazuje ji jinou funkci na pravé straně rovnice. V matematice takovémuto přiřazení, správněji řečeno zobrazení, říkáme *operátor*.

Pokud se Vám výše uvedená diskuse nezdá přínosná, s klidným svědomím ji přeskočte; v dalším textu bude matematických formulací výrazně méně, Schrödingerovu rovnici jsme uvedli spíše jako výjimku pro její dalekosáhlý význam. Důležité však je to, co lze zjistit jen správným pohledem na ni – její řešení poskytne neznámou funkci $\psi(\vec{x})$ a celkovou energii soustavy E. Touto jednoduchou diskusí se otevřela cesta k teoretickému studiu chemických systémů, které do té doby nemělo a dosud prakticky nemá obdoby. Pravděpodobnost výskytu elektronů v nějakém prostoru je podstatou chemických vazeb a energie jejich přeskupování podstatou chemických reakcí.

Kvantová mechanika tak poskytuje velmi užitečné modely chemických systémů, z nichž se naučíme interpretovat a sestavovat některé z nich. Půjde o příklady, které jsou dobře definované a mají obraz i v klasické fyzice, jejich zavedení tak není složité. Zároveň se ale hojně využívají v mnoha oblastech chemie, od fyzikální po (bio)organickou.

Samozřejmě by ale bylo chybou tvrdit, že kvantová chemie na teoretický popis této vědy stačí. Nezřídka se stává, že poskytuje informace, které jsou fyzikálně správné, jejich interpretace ale nemusí být jednoznačná. Pak je řada na propojení jejích poznatků s experimenty a správným vyhodnocením získaných dat a pozorování, což bude na konci ročníku i Vaším úkolem! Pojďme se tedy na tento úkol vybavit a rovnou začněme aplikačním příkladem, pro jehož pochopení využijete další koncept známý z výuky chemie (byť možná v o něco obecnějším kontextu) – *kvantová čísla*.

2 Atom vodíku a kvantová čísla

Hned na jeho úvod musíme bohužel zmínit jedno z poměrně zásadních omezení, jaké námi dosud zavedená teorie pro popis mikrosvěta obsahuje. Kvantová mechanika umožňuje přesně řešit problémy *nejvýše dvou těles*. Tento limit není důsledkem našeho „odlišného“ pohledu na částice a energii; jde o inherentní vlastnost samotné naší výstavby fyziky a chemie jako vědních oborů.

Srovnejte toto tvrzení se vztahy, které znáte z fyzikálních řešení například gravitačního, elektrického nebo magnetického pole, případně pohybů hmotných bodů nebo tuhých těles. Všude narazíte na rozbor jednoho či dvou těles nebo nějaké zobecňující (zjednodušující) pravidlo. V průběhu přibližně sta let, kdy kvantová mechanika existuje, byly samozřejmě vyvinuty zjednodušující přístupy nebo počítačová řešení s dostatečně malými chybami, která umožňují dosáhnout takzvaného chemicky přesného řešení konkrétních problémů. Myšlenky některých užitečných zjednodušujících postupů budeme probírat dále, dnes se však pro názornost budeme věnovat systému dvou těles, který je přesně řešitelný – *atomu vodíku*.

Dvěma tělesy máme na mysli jeden elektron v atomovém obalu vodíku a celé jeho jádro složené z protonu a až dvou neutronů. Řešení obecných systémů by mělo podobně začínat rozborem systému a určením jeho chemicky významných částí. Elektrony v případných víceelektronových systémech jsou pro chemické interakce významné do jisté míry všechny, jednotlivé složky jádra však nikoliv.

Hamiltonián vystupující ve Schrödingerově rovnici má dvě složky umožňující výpočet potenciální a kinetické energie. V potenciální energii figuruje vztah pro elektrostatické přitahování elektronu a atomového jádra, pro energii kinetickou je zásadní hybnost elektronu definovaná na prostoru. Tyto složky obsahují operace parciálních derivací, a odvození přesného řešení je tedy složité – pro alespoň kvalitativní zavedení si dovolujeme čtenáře odkázat na náš repozitář[11]. Obecně však můžeme uvést, že zobrazení hamiltoniánem bývá rozepisováno do dvou složek jako

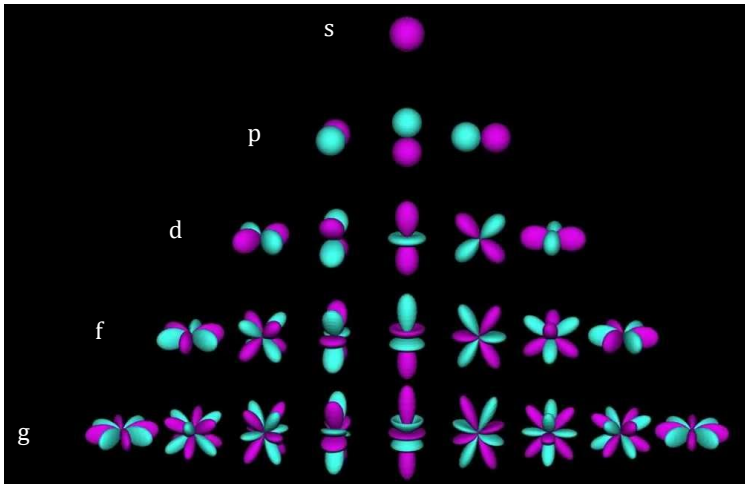
$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V},$$

kde $\hat{T}$ je operátorem (zobrazením) kinetické a $\hat{V}$ potenciální energie.

Řešení Schrödingerovy rovnice bez další specifikace závisí na obecně volených konstantách, které se v případě chemie atomů označují uzančně jako n, ℓ, m_ℓ a m_s. Aniž bychom věděli o Schrödingerově rovnici, popsali bychom tato čísla jako takzvaná kvantová čísla atomových orbitalů. Z tohoto pozorování tak plyne definice orbitalu jako *vlnové funkce elektronu*. Důsledkem pravděpodobnostního

[11] https://www.dropbox.com/sh/0atmyjhwo7rguhi/AAC1O3QqaCBezl0IHHCPdJxOa?dl=0

popisu je pak intuitivnější vnímání orbitalu jako prostoru, kde se elektron nachází s velkou pravděpodobností. To by však samo o sobě nestačilo k popsání tvaru orbitalů, který je v chemii velmi důležitý pro popis vazeb v molekulách. Můžeme však pro ně s výhodou využít právě kvantových čísel.



Obrázek 4: Tvary atomových orbitalů končící orbitaly g[12]

Hlavní kvantové číslo n má analogii v Bohrově modelu atomu. Popisuje totiž možné vzdálenosti elektronu od jádra a jako takové diskrétně nabývá kladných celočíselných hodnot. V jednoelektronových systémech takzvaně vodíkového typu ($\mathrm{H}, \mathrm{He}^{+}, \mathrm{Li}^{++}$...) určuje jako jediné *energii* elektronu v daném orbitalu.

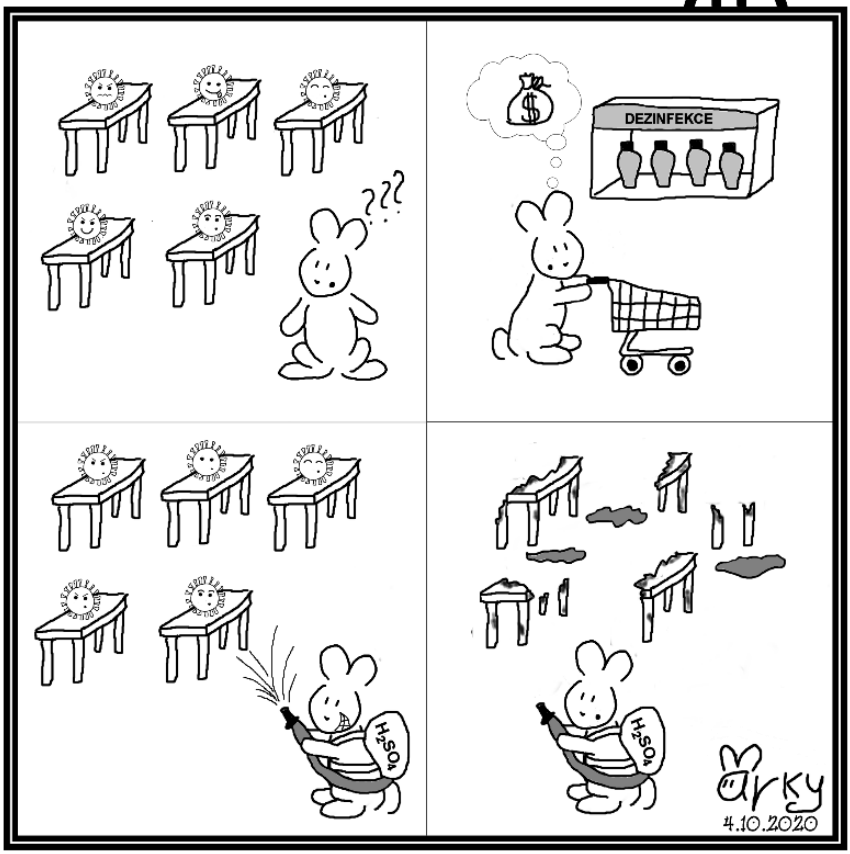
Vedlejší kvantové číslo ℓ popisuje tvar orbitalu jako takového, jeho důsledkem je pozorování notoricky známých tvarů orbitalů $\mathrm{s}, \mathrm{p}, \mathrm{d}$ … Nabývá podle definice celočíselných hodnot mezi 0 a $n-1$, bývá však také označováno právě písmeny, kde $0 \equiv \mathrm{s}, 1 \equiv \mathrm{p}$ a tak dále. Ve víceelektronových systémech, jejichž řešení je rozšířením uvedeného, spoluurčuje energii elektronu, která podle známého *výstavbového principu* roste v řadě $1\mathrm{s}\ 2\mathrm{s}\ 2\mathrm{p}\ 3\mathrm{s}\ 3\mathrm{p}\ 4\mathrm{s}\ 3\mathrm{d}\ 4\mathrm{p}\ 5\mathrm{s}\ 4\mathrm{d}\ 5\mathrm{p}\ 6\mathrm{s}\ 4\mathrm{f}\ 5\mathrm{d}\ 6\mathrm{p}\ 7\mathrm{s}\ 5\mathrm{f}\ 6\mathrm{d}\ 7\mathrm{p}$ ... Už víme, že nejde o nic jiného než o zápis kvantových čísel společných pro dané orbitaly.

Magnetické kvantové číslo m_ℓ určuje orientaci orbitalů v silových polích, která pohybem nabitých částic vznikají, tedy zejména v poli *magnetickém*. Nabývá celočíselných hodnot mezi $-\ell$ a $+\ell$ včetně nuly. Pokud jej vneseme do řešení Schrödingerovy rovnice s například $\ell = 1$, dostaneme pro m_ℓ po řadě $-1,\ 0,\ 1$

[12] https://i.ytimg.com/vi/OkDYbIhisZE/maxresdefault.jpg

orientaci p orbitalů, na kterou jsme zvyklí, tedy ve směru jednotlivých souřadnicových os.

Magnetické spinové kvantové číslo má pravděpodobně nejméně intuitivní interpretaci. Není vlastností orbitalů, ale přímo jednotlivých elektronů a odráží jejich *spin*, tedy vnitřní pohybové vlastnosti. Spin elektronu je uváděn relativně vzhledem k domluveným fyzikálním konstantám a jeho hodnota je $\frac{1}{2}$. Magnetické spinové kvantové číslo zohledňuje podobně jako m_ℓ jeho orientaci vzhledem k silovým polím v soustavě, a nabývá tak hodnot $\pm\frac{1}{2}$. Ve schematickém znázorňování zaplňování elektronových konfigurací jej bývá zvykem zakreslovat orientovanou šipkou. V takto zakreslené konfiguraci pro víceelektronové systémy nikdy nenalezneme v jednom orbitalu dva elektrony se souhlasně orientovaným spinem, což je důsledkem takzvaného *Pauliova principu výlučnosti*. Podle něj neexistují dva elektrony se stejnou sadou kvantových čísel n, ℓ, m_ℓ a m_s. Řešení Schrödinerovy rovnice je tedy pro ně *jednoznačné*.

Pravděpodobnostním popisem a jeho ukázkou na atomu vodíku s Vaším svolením ukončíme úvod do principů kvantové mechaniky, jejichž zavedení pro zajímavější chemické aplikace se budeme věnovat v příštích dílech. Už nyní ale ukažme na velký význam pozorování, která jsme zatím učinili – jsme schopni s rozumnou přesností (v případě atomů vodíkového typu absolutní) popsat pohyb elektronů v atomech pomocí vlnové funkce a přiřadit mu energii v takzvaných orbitalech. Energie i tvar orbitalů budou pak klíčové pro popis vzniku molekul a předpovídání jejich struktury a reaktivity.

Zajíček chemik