



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 19 (2020/2021)

Série 2

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



Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 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 Olomouci¹, a ti nejúspěšnější z Vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PřF UK nebo VŠCHT.

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

Termín pro odeslání řešení 2. série:

4. 1. 2021

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

Jak řešit KSICHT?

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

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

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

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

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

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

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

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

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'k'p_ed_{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 odpovědi na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace.

⁵ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Drazí řešitelé KSICHTu,

jsme rádi, že se s Vámi po náročném podzimu opět setkáváme na stránkách našeho korespondenčního semináře. Zatímco podzimní listí již dávno odvál čas a fukary pracovníků městských služeb, vkradl se z kalendáře do našich domácností advent. Čas pro rozjímání nad relativitou času a pomíjivostí našich životních plánů. V dnešní době uskutečňovaný především při čekání na zatoulanou zásilku či opožděného kurýra, ale i to se cení. Rozhodli jsme se proto s ostatními autory nenechávat nic na poslední chvíli a nadělili jsme Vám naše úlohy už nyní. Na co, že se tedy můžete pod naším imaginárním jehličnanem těšit?

Papír prvního balíčku má opálené okraje, mnoho cizokrajných známek, je trochu ošoupaný a je vidět, že má za sebou zřejmě dlouhou cestu. Voní ale dálkami a z charakteristického tvaru a ohebnosti jde vytušit, že potěší především příznivce dobře izolovaných chlupatých chodidel. Balíček druhý pak dává na první pohled tušit zábavu. Pestrobarevný papír, úhledně symetrický tvar a lehká váha tak typická pro tento typ dárků. Zimní večery jsou dlouhé a s tímto dárkem bude o zábavu postaráno. Třetí balíček je velmi rozpolcený. Vypadá skvěle, ale taky máte trochu pochybnosti, jestli to není jen obalem. Hrozně se na něj těšíte, ale zároveň se i trochu stydíte před ostatními, co na to řeknou, až ho rozbalíte a ukážete. Zkrátka, za tenhle balíček by se nestyděl ani bůh Janus.

Množství nadílky pod stromkem se už sice tenčí, ale letmý pohled říká, že minimálně dva pro Vás si ještě říkají o rozbalení. Bližší z nich už na dálku sladce voní a trošku lepší v prstech. Jde ale ihned vidět, že investice do širších kalhot Vás zřejmě po svátcích nemine. A konečně balíček poslední. Už od pohledu je vidět, že to bude vrchol večera. Formální obal není snadné uchopit a jeho obsah už od pohledu vypadá jako těžký a trochu strohý, ale jakmile se Vám podaří proniknout do jeho nitra, odhalí Vám mnohá tajemství přírody (zvláště pokud uvažujete o kariéře vlekaře).

Snad Vás naše předčasné vánoční nadělení potěšilo a udělalo Vám stejnou radost, jako dělají nám Vámi zasílaná řešení. Přejeme Vám se všemi autory KSICHTu šťastné a poklidné prožití vánočních svátků a budeme se těšit na společné setkání v novém roce 2021!

Honza Havlík

Zadání úloh 2. série 19. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Cesta za výpočty tam, a zase zpátky

(8 bodů)

Autorka: Karolína Fárníková

Výpočty nebývají u většiny studentů úplně oblíbenou oblastí chemie. Jsou ale její nezbytnou součástí, a proto bychom se jim měli pokusit porozumět v co největším rozsahu. Jde ovšem o nelehkou a strastiplnou cestu, která se v mnohých ohledech podobá cestě dobrodruhů. Jedním z nich je hobit Bilbo Pytlík, který musel překonat svůj vlastní strach z neznáma, aby vyšel ven a pomohl trpaslíkům získat zpět jejich domov (Hobit aneb Cesta tam a zase zpátky, J. R. R. Tolkien).



„Byl Eru, Jediný, který se v Ardě nazývá Ilúvatar.“

1. Každý příběh (a tedy i ten náš) někde začíná. Z jaké knihy pochází výše uvedený citát?

Ted' ale už k pravému začátku. Bilbo by se pravděpodobně nikdy nedostal do této šlamastyky, nebýt jedné osudné večere. V jejím průběhu postupně přicházeli hosté: 12 trpaslíků, jejich král Thorin Pavéza a čaroděj Gandalf. S přicházejícími hosty se zvyšoval i tlak na Bilba. A my si spočítáme kolikrát.

2. Počítejme s tím, že všichni účastníci Bilbovy večere jsou složeni z částic ideálního plynu o molární hmotnosti M , kde jeden trpaslík váží 1 trp. Jeden hobit váží zhruba 750 mtrp a čaroděj váží 1,4 trp.

- a) Na začátek spočítejte, jaké je hmotnostní zastoupení Bilba v Thorinově družině (která pro účel tohoto výpočtu bude zahrnovat i Gandalfa) před večerí a po večerí, pokud se váha každého trpaslíka po jídle zvýšila o 0,075 trp, Gandalf po večerí vážil 1,414 trp a chudák Bilbo z těch všech strastí zhubl o 0,0375 trp.
- b) Kolikrát se zvýšil tlak plynu v místnosti po příchodu všech trpaslíků a čaroděje na večerí, než se stihli najíst, pokud se teplota v místnosti zvýšila o 1,7 %? Vzduch v místnosti zanedbejte.

Asi všichni víme, jak tento příběh pokračuje. Bilbo se nakonec rozhodl Thorinově družině pomoci a všechno jim celkem klapě, dokud nepotkají zlobry. Zlobři jsou zákeřná stvoření, která však při prvním doteku slunečních paprsků zkamení. V přírodě se ale na kamenu podobné útvary přeměňuje víc věcí, například krápníky.

3. Nebýt úsvitu, musel by Gandalf „zkamenět“ zlobry sám. Pro zkamenění jednoho zlobra by potřeboval vysrážet z vody takové množství uhličitanu vápenatého, jaké hmotnosti zlobra odpovídá. Jelikož ale jde o mága, který se nemusí řídit zákonem zachování hmotnosti, stačí mu pouze jedna miliontina z teoreticky nezbytné hmotnosti uhličitanu vápenatého. Jaký objem vody by Gandalf potřeboval k zneškodnění všech tří zlobrů, pokud jeden zlobr váží veletucet britských imperiálních kamenů a ve vodě je rozpuštěno $2,7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ hydrogenuhličitanu vápenatého?

Další slavnou epizodou z Bilbových příhod je jeho setkání s Glumem, kdy začali hrát hru o přežití, a to pomocí hádanek. V každé takové hře jde o jistě míry i o hru s mocí a o to, kdo má větší kontrolu nad situací. To samozřejmě i posune rovnováhu situace, kterou si pokusíme nasimulovat pomocí chemických rovnováh.

4. Situace je následující: Glum se snaží ve své myslí Bilba přeměnit na snědeného Bilba. V jeskyni je relativně zima, pouhých 5°C , a v rovnovážném stavu vidí Glum Bilba z $1/3$ snědeného. Oproti tomu, pokud by vyšli ven z jeskyně na úpatí Mlžných hor, kde je 25°C , je Bilbo sněden v rovnovážném stavu pouze z $1/15$. Určete na základě výpočtu hodnoty entalpie, zda jde o endo-, či exotermický děj. *Poznámka: Počítejte s tím, že entalpie i entropie je nezávislá na teplotě.*

Po úspěšném útěku z Glumových spárů se Bilbo a jeho přátelé pokusili uniknout ze spárů skřetů. Tento únik už ale tak úspěšný nebyl. Pod rouškou noci je skřeti napadli a naši dobrodruzi byli nuceni vylézt na stromy, aby se zachránili. Nikomu se tam ovšem nechtělo jen sedět a čekat, jestli náhodou nepřijde záchrana, a proto Gandalf využil magie k tomu, aby zapálil šišky, které pak vrhali na vrčky a skřety. Ovšem Gandalf je mág zabývající se mimo jiné i ohňostroji, a tak šišky nezářily nezajímavým oranžovým plamenem, nýbrž plamenem zeleným, modrým nebo fialovým.

5. Barevné plameny se mohou tvořit mnoha způsoby, ale my si na tomto případě ukážeme model absolutně černého tělesa. Vyberte si dvě z výše uvedených barev, určete pro ně takovou teplotu, kdy absolutně černé těleso září na dané vlnové délce v maximální intenzitě, a porovnejte, ve kterém případě má těleso větší teplotu. Jaký zákon pro výpočet teploty použijete?

Před vrčky a skřety je zachránili Orli a dlouho poté se našim přátelům ani nic moc zlého nepříhodilo. To všechno změnil vstup do Temného hvozdů, který pro ně přichystal nemálo náročných překážek. Jednou z nejtěžších bylo nošení spícího Bombura. Podobně náročnou byl i boj s pavouky, kteří ochromili trpaslíky svým jedem, aby si je mohli dát později k druhému snídani nebo svačině. A ačkoliv bychom se mohli zabývat tím, jaký jed byl použit a kolik ho potřebovali, mnohem zajímavější je si na tomto příkladě ukázat rychlostní rovnice.

6. V přírodě se procesy obvykle řídí reakcemi neceločíselných řádů. V praxi se ale tyto procesy často aproximují jako reakce 0., 1. a 2. řádu nebo jejich kombinace. Vaším úkolem je spočítat, za jak dlouho se rozloží 75 % jedu, pokud je rychlostní konstanta rozkladu $k = 0,00328 \text{ min}^{-1}$. Zároveň napište, jakou rychlostní rovnici použijete a proč.

Po troufalém útěku v sudech z kobek Thranduilova paláce se konečně začali blížit ke svému cíli – Ereboru – městu pod horou, které kdysi patřilo trpaslíkům. Nyní bylo však obýváno Šmakem, který tam spal poklidným spánkem, nerušen – pouze on a jeho poklad.

7. To vše změnil příchod Thorinovy družiny, který ho excitoval natolik, že se rozhodl spálit Jezerní město. V zásadě je to podobné situaci, kdy dodáme elektronu velké množství energie, což ho donutí se přesunout na vyšší energetické hladiny, kde následně může přebytečnou energii vyzářit. Tuto skutečnost nám do jisté míry popisuje model částice v potenciálové jámě.

Šmaka aproximujeme na volný elektron a jeho sluj na krychli o hraně 3 Å (0,3 nm). Bilbo s trpaslíky představují fotony o vlnové délce 378 nm. Kolik členů Thorinovy družiny by dohromady v součtu mělo stejnou energii jako foton potřebný pro excitaci Šmaka na pátý excitovaný stav, což by bylo dostatečné pro spálení Jezerního města? Vycházejte z níže uvedené rovnice pro částici v krychlové potenciálové jámě, kde E značí energii daného stavu, L je délka hrany, m_e hmotnost elektronu, h Planckova konstanta a n_i je kvantové číslo popisující povolené energetické stavy částice.

$$E = \frac{h^2}{8L^2m_e} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Šmak byl nakonec poražen a Bitva Pěti armád vyhrána; jediné, co Bilbovi zbývalo, bylo vrátit se domů. Tam ho ovšem čekalo nemilé překvapení. Vzhledem k jeho nečekanému a dlouhotrvajícímu zmizení se obyvatelé Kraje rozhodli, že prodají a rozdají veškeré jeho vlastnictví. Naštěstí se Bilbovi podařilo včas zasáhnout a o nic důležitého nepřišel – tedy kromě sady stříbrných čajových lžiček, které si patrně přivlastnila Lobélie Pytlíková ze Sáčkova.

8. Kolik peněz dluží Lobélie Bilbovi, pokud by 11 lžiček v dnešní době stálo 22 000 Kč a jedna sada obsahuje 6 čajových lžiček?

Úloha č. 2: Krycí jména po chemicku

(10 bodů)

Autorka: Tereza Gistrová



„Prosíme pana Methionylthreonylthreonylglutaminylalanylprolylthreonylfenylalanyl... Ne, to v žádném případě, pan Titin si laskavě vybere rozumnější alias a poté podá hlášení!“

Znáte hru Krycí jména? Jde o velmi zábavnou společenskou hru založenou na asociacích. Myšlenka spojit prostředí tajných služeb se slovními hříčkami si rychle našla oblibu u spousty lidí. Výhodou určitě je, že netrvá přes tři hodiny jako jiné komunikační hry, a tak se stihne několik kol, než se osazenstvo stolu unaví. Pravda, v posledních týdnech asi není nejlepší doba se scházet ve velkých skupinách a hrát s přáteli deskovky... Proč ale tedy nezkusit jednu dálkově? Klasickou verzi (případně novodobé obrázkové) si už přes videohovory zahrál jistě kdekdo – tady jsme se ale rozhodli dát Vám možnost zkusit si otestovat své znalosti z různých částí chemie, a zpestřit tak jinak dlouhé zimní večery. Kdo by přece nechtěl mít jako své krycí jméno nejdelší možné slovo jako pan Titin?

Pro naše účely budou stačit tato pravidla:

- Hrací pole je poskládané z 25 karet s pojmy, jež mají spojitost s různými oblastmi chemie. Každý pojem představuje krycí jméno nějakého agenta (případně náhodného kolemjdoucího nebo nájemného vraha). Stejně jako v původní stolní hře hrají proti sobě dva týmy – modří a červení. Rozložení karet podle klíče (tj. zda dané krycí jméno patří agentovi červeného týmu, agentovi modrého týmu nebo někomu jinému) znají pouze vedoucí týmů – hlavní špióni. Cílem je v co nejméně tazích předat tyto informace zbytku týmu – špiónům v poli, kteří se snaží kontaktovat své agenty. Kontaktováním se rozumí, že hráči podle nápovědy vydedukují, která krycí jména patří agentům jejich týmu, a tyto pojmy označí.
- Celkem je ve hře 9 + 8 karet s agenty (začínající tým má vždy o jednoho agenta navíc), 7 náhodných kolemjdoucích a 1 nájemný vrah. Pozor – kontaktováním nájemného vraha hra automaticky končí a vyhrává protější tým (v naší podobě tedy končí Vaše možnost získávat body).
- Hlavní špióni předávají svým týmům pokyny v podobě 1 slova a čísla. Číslo značí, kolik agentů se spojitostí k danému slovu má tým hledat. Jako nápověda nemůže být použito slovo se stejným kořenem jako dosud neuhodnutý pojem na hracím poli. Stejně tak nemůžete v naší verzi použít jako nápovědu pojmenování látky podle chemického vzorce ležícího na stole a naopak (tj. HCl nesmí být nápovědou pro chlorovodík ani obráceně).
- Na základě nápovědy od hlavního špióna je úkolem zbytku týmu uhodnout, co mělo vedení tak asi na mysli. Během stolní hry se na karty ležící na stole ukazuje prstem, Vám stačí napsat odpověď na otázku. Nezapomeňte, že záleží na pořadí

– pokud se trefíte do náhodného kolemjdoucího, tah končí a body nezískáte (navíc si tím můžete zadělat sami na problémy do budoucích tahů). Stejně tak platí pravidlo o nájemném vrahovi – vyplatí se tedy nad pořadím přemýšlet.

Např.: „kyselina, 2” odpovídá agentům H_2SO_4 a AlCl_3 (podle Lewisovy definice kyselin).

e) Po ukončení tahu je na řadě druhý tým, který postupuje stejným způsobem (podle bodů c) a d)).

Pokud máte v pravidlech stále zmatek, neostýchejte se vyhledat si kompletní pravidla na internetu, případně najít videa, kde se hra hraje.⁶

První hra

V následující tabulce vidíte pole pro první hru. Tato hra již proběhla: hlavní špióni předali svým týmům pokyny, které vidíte v Tabulce 2, hráči správně dedukovali a identifikovali své agenty. Na Vás je nyní zjistit, co všechno se během hry událo.

Tabulka 1: Herní plán první hry

NH_2NH_2	β -karoten	Čičibabin	trypsin	SDS
H_2O	akonitasa	lykopen	LiAlH_4	O_3
tryptofan	N_2	NaHCO_3	N_2O	thioaceton
adenylát-cyklasa	CrO_3	micela	NH_3	Bartoli
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	methyloparaben	Zn(Hg)	kinasa	CO_2

⁶ <https://www.youtube.com/watch?v=TirxF083ikA>,
<https://www.youtube.com/watch?v=Gu2bDbSJN9c>

Tabulka 2: Nápořědy pro první hru

Modrý tým	Červený tým
<i>mýdlo, 2</i>	<i>autoprotolýza, 2</i>
<i>indol, 2</i>	<i>mrkev, 2</i>
<i>redukce, 3</i>	<i>hasičák, 2</i>
<i>rajské, 2</i>	<i>ATP, 2</i>

Otázky k první hře

1. Který tým (podle pravidel hry) začínal hádat? Který tým vyhrál, za předpokladu, že všechny pojmy byly uhodnuty správně podle pokynů?
2. Podle pokynů přiřaďte jednotlivé pojmy. Hádáte slova pro oba týmy. Odpovědi píšete podle pokynů v tabulce. Ke každému pojmu připište do závorky krátké, ale výstižné odůvodnění.

Např.: „*kyselina*, 2” – H_2SO_4 (silná dvojsytná kyselina), AlCl_3 (Lewisovská kyselina akceptující volný elektronový pár)
3. Jak byste opačnému týmu zajistili výhru (v souladu s pravidly)? Uveďte konkrétní příklad.
4. Dokázali byste uhodnout, které heslo patří nájemnému vrahovi? (Nápověda: *Freiburg*)
5. Připomíná Vám hrací pole po vybarvení něco? (Nápověda: Zkuste si poté prohlédnout nejstarší verzi periodické tabulky prvků – není krásné, jak se chemie mění? Pokud stále tápete, třeba Vám pomůže číslo 53.)

Druhá hra

Ve druhé hře si role prohodíme. V následující tabulce vidíte schéma hracího pole. Jste hlavním špiónem modrého týmu. Pohledem na rozložení agentů (a na prsty na ruku hlavního agenta druhého týmu) si uvědomíte, že Váš červený protivník bude schopný vyhrát během tří tahů.

Otázky ke druhé hře

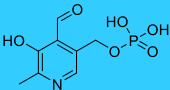
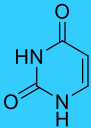
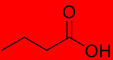
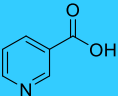
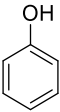
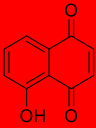
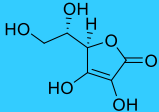
6. Jaké nápovědy dáváte svému týmu, abyste všechny agenty kontaktovali jako první a vyhráli? Nápovědy píšete formou: „*nápověda, číslo*“; seznam hesel (s odůvodněním). Pokud máte podezření, že Vaše nápověda by mohla sedět i na jiné pojmy, důkladně zdůvodněte, proč sedí nejlépe právě na ty konkrétní, Vámi vybrané, pojmy.

Např.: „kyselina, 2“; H_2SO_4 , AlCl_3 (podle Lewisovy definice kyselin)

Poznámka: Držte se pravidel pro nápovědu podle oficiálních pravidel. Pokud si na to troufáte, můžete sáhnout i po nápovědě typu „nula“ a „nekonečno“. Pokud máte problém struktury rozeznat, využijte následující stránky:
<http://www.chemspider.com/StructureSearch.aspx...ten>.

7. Jaké pokyny dokáží vyhrát hru červenému týmu během tří tahů? Napište je stejným způsobem, jako nápovědy pro modrý tým. Opět důsledně odůvodněte své nápovědy, abyste předešli nejasnostem.
8. A nyní jedna pro fajnšmekry (mimo bodování, avšak úspěšní s prázdnou neodejdou). Limit tří tahů ve skutečnosti pochází od autorů. Dokážete trumfnout Vaše organizátory? Pokud ano, zašlete své výtvary na tereza.gistrova@ksicht.natur.cuni.cz.

Tabulka 3: Herní plán druhé hry

	N_2	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$	indigo	
	FADH_2		ethylacetát	KCN
H_2O_2	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$		Ar	DIPEA
kadaverin	$\text{HC}\equiv\text{CH}$		O_2	$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]$
	Et_3N			$\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$

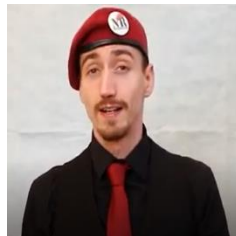
Úloha č. 3: Dáblův advokát

(10 bodů)

Autor: Vlastimil Horálek

*Zdravím, lidi, já jsem Martin Rota a jsem d'áblův
advokát. Dneska bych se s Vámi rád bavil o tom...*

Martin Rota



...o čem Martin Rota ve svých videích nikdy nemluvil. Roli d'áblová advokáta nyní převezmu já a Vám, důmyslným chemikům-detektivům, budu klást jednu překážku za druhou. Své klienty budu hájit do posledního dechu a záleží jen na Vás, zda mi dokážete oponovat a přesvědčit ctihodný soud svými argumenty. Staneme se svědky tří fiktivních soudních procesů, během nichž půjde nejen o spravedlnost, nýbrž i o čest vědy.

A teď tiše! Dveře do soudní síně se otevírají.

PROCES PRVNÍ: Žena jménem M., původem selka z Moravy, dle výpovědi svědků otráвила svého muže arsenikem nasýpaným do kávy.

d'áblův advokát: „Má klientka popírá jakoukoliv vinu. Se svým manželem před jeho nešťastnou smrtí navštívila Kutnohorskou, jehož podzemní vody jsou přece známé vysokým obsahem sloučenin arsenu. Když se jen letmo podívám do poznámek, vidím to hned tady – jejich obsah překračuje 100 mg na litr vody. Zesnulý pan manžel mé klientky zbožňoval kávu, a proto nelze vyloučit, že se otrávil kávou uvařenou z vody, kterou si má klientka přivezla z výletu z Kutné Hory.“

1. Jakým dramatem je zřejmě inspirován soudní proces? Kdo jsou jeho autoři?
2. Napište vzorec a systematický název arseniku, uveďte alespoň tři jeho další triviální názvy.

Předpokládejte, že manžel vážil 90 kg a že smrtelná dávka arsenu (LD_{50}) odpovídá 20 mg/kg při akutní otravě. Pro zjednodušení považujte hodnotu LD_{50} sloučenin arsenu vyskytujících se ve vodě totožnou s hodnotou LD_{50} pro arsen.

3. Může mít d'áblův advokát pravdu, když tvrdí, že se zesnulý manžel paní M. otrávil při pití kávy sloučeninami arsenu, které pocházely z kutnohorských vod? Vypočítejte, jaké množství kávy by musel manžel paní M. vypít, aby se otrávil sloučeninami arsenu pocházejícími z kutnohorských vod

Představte si, že zesnulý manžel paní M. se bude snažit vypít vámi vypočítané množství kávy z předchozího příkladu. Uvažujte, že jeden „turek“ uvařený z kutnohorské vody, který manžel paní M. pije, má objem 300 ml a obsahuje 250 mg kofeinu. Předpokládejte, že hustota vody je 1 g/cm³.

Smrtelná dávka arsenu při akutní otravě (LD_{50}) odpovídá 20 mg/kg.

Smrtelná dávka kofeinu (LD_{50}) odpovídá 200 mg/kg.

Smrtelná dávka vody (LD_{50}) odpovídá 90 g/kg.

4. Pokud tak učiní, jaká z látek jej usmrtí nejdříve?
5. V čem spočívá toxicita arsenu či jeho sloučenin? Jaké jsou příznaky akutní a chronické otravy?

Představte si, že byste o zlých úmyslech paní M. věděli a chtěli jejího manžela v osudný den zachránit.

6. Jaká chemická látka by vám posloužila jako protijed? Na jakém principu funguje?

PROCES DRUHÝ: Muž, sluha na panství na Svaté Heleně, je obviněn, že otrávil arsenikem zajatého vojevůdce.

d'áblův advokát: „Můj klient je muž dobrých mravů a nikdy by si nedovolil být jen vlásek člověku zkřivit! Vaše obvinění se opírají o tvrzení, která nestojí na pravdivém základu. Smrt byla jistojistě způsobena nátěrovými hmotami v místnosti, které arsen obsahují ve velkém množství.“

7. Jak se jmenuje oběť případu?
8. Které pigmenty obsahují arsen? Uveďte alespoň dva příklady. Napište jejich vzorec, triviální i systematický název a zjistěte, zda mohou být skutečně toxické, jak uvádí d'áblův advokát.

d'áblův advokát: „Vždyť to říkám celou dobu! Zde se podívejte, předkládám vlasy oběti. Chemická analýza zjistila vysoký obsah arsenu, což znamená...“
Dochází k výměně rolí a nyní vy pomůžete doplnit argument d'áblova advokáta. Uvažujte, že proces probíhá krátce po vojevůdcově smrti a že jeho vlasy byly dostatečně dlouhé (být mnohé obrazy pracující s tematikou vojevůdcovy smrti jej zobrazují spíše s kratšími vlasy).

9. Proč d'áblův advokát argumentuje vysokým obsahem arsenu ve vlasech? Na co se vážou svým iontem sloučeniny arsenu, díky čemuž je ve vysoké míře nacházíme právě v nehtech a ve vlasech?

d'áblův advokát: „Vidíte? Plno a plno arsenu. Soudní znalec v oboru mikrobiologie a mykologie nám zpracoval posudek, který tvrdí, že zvýšená přítomnost specifických bakterií a plísní v tapetách se zmíněnými nátěrovými hmotami obsahujícími pigmenty na bázi sloučenin arsenu vedla k uvolňování jedovatého trimethylarsanu do vzduchu, který pak nebohý vojevůdce vdechoval, čímž si zkracoval život.“

Trimethylarsan skutečně vzniká jako metabolický produkt zpracování látek obsahujících arsen některými bakteriemi či mikroskopickými houbami (např. *Scopulariopsis brevicaulis*). Jeho toxicita je sporná, nicméně bezpečně můžeme tvrdit, že pokud se vyskytuje v řádech jednotek ppbV (parts per bilion, tj. v řádech miliardtin), nelze jej považovat za rizikový ani při dlouhodobé expozici.

Uvažujte, že mikroorganismy ve vojevůdcově ložnici, kde trávil nejvíce času, vyprodukovaly za den 1,09 mg trimethylarsanu, přičemž pouze 10 % hmotnosti se odpařilo do vzduchu. Průměrná teplota vzduchu na Svaté Heleně v době krátce před úmrtím vojevůdce dosahovala průměrně 28 °C, atmosférický tlak považujte za 101,325 kPa, molární hmotnost trimethylarsanu činí 120 g/mol, šířka ložnice odpovídá 2,5 m, její délka 4,5 m a výška stropu od podlahy činí 2 m. Hmotnost vojevůdce se odhaduje na 79 kg, LD₅₀ trimethylarsanu při akutní otravě vdechnutím je 6 000 mg/kg.

Předpokládejte, že pravidelným větráním nedochází ke kumulaci trimethylarsanu ve vzduchu a že jeho hladina ve vzduchu trvale odpovídá vámi vypočítané hodnotě, počítejte s ideálním chováním plynů.

10. a) Vypočítejte poměr objemů trimethylarsanu a vzduchu v místnosti (trimethylarsan/vzduch v m³/m³) v jednotkách ppbV a zhodnoťte, zda byl vojevůdcův pobyt v místnosti rizikový (jako zcela bezpečné vnímejte hodnoty do 10 ppbV).

Zkuste si nyní představit situaci, kdy těsně před vojevůdcovým příjezdem na Svatou Helenu byl jeho pokoj čerstvě natřen a kdy během internace trávící 6 let byla jeho ložnice větrána minimálně (v takové míře, aby mohlo docházet ke kumulaci trimethylarsanu a aby měl vojevůdce co dýchat).

b) Mohla se v ložnici naakumulovat smrtelná dávka trimethylarsanu?

d'áblův advokát: „Inu, uznávám tento argument, nicméně o otravě rukou sluhy nemůže být ani řeč, je to čestný muž! Chcete snad jiné důkazy, že byl můj klient křivě obviněn? Přesvědčte se, jeho osobní lékař odebíral každý den jeho moč, když se vojevůdcovo zdraví začalo zhoršovat.“

Sloučeniny arsenu se v lidském těle metabolizují na různé organické deriváty, mezi které patří například trimethylarsanoxid (dále TMAO), C₃H₉AsO, který je detekovatelný v moči a jehož zvýšená přítomnost (převyšující hodnotu 50 µg/dm³) může indikovat akutní otravu sloučeninami arsenu.

Máte k dispozici 300 ml posledního vzorku moči, z něhož jste odebrali 0,5 ml, tento objem jste ředili v poměru 1:4 destilovanou vodou a vhodnou instrumentální metodou jste stanovili molární koncentraci TMAO na $3,2 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³.

11. Vypočítejte množství TMAO v moči vojevůdce (v jednotkách $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) a předpovězte, jak proces skončí. Molární hmotnost TMAO odpovídá 136 g/mol.

PROCES TŘETÍ: Pekař z pekárny ve městě Bradford údajně nese vinu za přimíchání arseniku do pečiva, důsledkem čehož byla smrt jednadvaceti osob.

d'áblův advokát: „Je jasné, že můj klient tento čin jednoduše nemohl spáchat! Jakpak by on, poctivý pekař bez jediné vady na své pověsti, mohl komukoliv záměrně uškodit? Vinu nese někdo jiný! Jak můžete tvrdit, že se oněch jednadvacet nešťastníků otráвило právě v této pekárně?“

12. Máte k dispozici rohlík upečený v den neštěstí. Napište názvy alespoň dvou chemických zkoušek, jimiž prokážete přítomnost sloučenin arsenu ve vzorku. Podívejte se na druhý díl pořadu *Dobrodružství kriminalistiky* (dostupný zde: <https://www.ceskatelevize.cz/porady/898901-dobrodruzstvi-kriminalistiky/289310910380002-jed/>).

13. Napište název metody užitý v pořadu *Dobrodružství kriminalistiky* pro důkaz látek obsahujících arsen, vysvětlete její princip a popište ji chemickými rovnicemi.

d'áblův advokát: „Vážení, pozor, pozor! Nejsm včerejší a moc dobře vím, že vámi navrhovaná metoda je pro náš případ velmi nevhodná, neboť ještě jeden prvek poskytuje totožný výsledek reakce, tedy falešně pozitivní výsledek. Nepřijímám tento argument.“

14. O jakém prvku je řeč?

Rohlík jste podrobili důmyslnému chemickému zkoumání s použitím výše uvedené metody a dokázali jste jedinou reakcí navíc přesvědčit soud, že rohlík obsahoval arsenik.

15. O jakou reakci s jakými sloučeninami šlo? Zapište danou chemickou reakci rovnicí. Jak se liší výsledek reakce pro jednotlivé prvky?

d'áblův advokát: „Nu, arsenik se mohl vyskytnout v pekárně, je to oblíbený jed na hlodavce. A pokud jej mému klientovi někdo chybně dodal, domnívá se, že jde o jinou surovinu, je to chyba jeho, nikoliv mého klienta. Dovolují si poznamenat, že můj klient není chemikem, nýbrž pekařem, jeho zrak není tak bystrý a studiem chemických substancí trénovaný, aby rozeznal letmým pohledem natolik si podobné látky! Vždyť se podívejte, arsenik v prášku vypadá jako... jako hladká mouka! Domnívám se, že každý by se spletl raz dva.“

16. Vymyslete alespoň 3 způsoby, jimiž byste jednoduše (a v podmínkách běžné pekárny) dokázali od sebe odlišit arsenik a mouku.

d'áblův advokát: „Vážení, pracovali jste někdy v pekárně? Proces pořád jede a jede, nemůžete se zastavit a zkoumat každé zrnko soli nebo každou hrstku mouky. Za kvalitu surovin zodpovídá jejich dodavatel, ten je tedy vinen! Přisáhám, že můj klient je čestný muž, který by se nedopustil žádných zlořilostí!“

Naštěstí jste bystří detektivové, a než nadešel den soudního procesu, sami jste se vydali do pekárny zajistit důkazy. V náprsní kapse pekaře jste našli zmuchlaný papír s tajemným vzkazem, který se pokoušíte rozluštit.

Jeho první část obsahuje třináct nápověd, za každou z ní se skrývá jedno písmeno související (chemicky či jakkoliv jinak) s napsaným heslem.

Příklad: 0 = zubní pasta, elektronegativní, apatit (fluor = F).

1 = ^2H

2 = čeští nositelé Nobelovy ceny

3 = foton a oko, mrkev

4 = stejné počáteční písmeno: vzácný plyn, toxický prvek, radioaktivní prvek, mincovní kov

5 = peklo, methionin, cystein

6 = Fabaceae a jejich kořeny

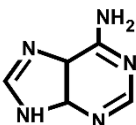
7 = vitamín rozpustný v tuku, říkanka „*Dřevorubec v lese kácel, sekl se a vykrvácel. Marně svíral pěstičky, neměl krevní destičky.*“

8 = štítná žláza, tyroxin

9 = C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2

10 = 8,314

11 = m/n

12 =  jeho partner v DNA

13 = stejné písmeno ve značce prvků, na něž odkazují tyto nápovědy: Ironman, Německo, fialový výboj

Pod nápovědami vidíte na papírku napsanou poslední instrukci, a sice:

A ... Z

A Z (A+1) (Z-1) ...

17. Napište znění třináctipísmenné šifry a u každé možnosti zdůvodněte svůj výběr. Jak pravděpodobně dopadne soudní proces?

Úloha č. 4: Kulinářská

(11 bodů)

Autor: Vojtěch Laitl

Zahájení vysokoškolského studia s sebou nese řadu změn, na které lidé rádi vzpomínají ještě dlouho poté. Patří k nim začátky samostatného bydlení, vlastní organizace času a samozřejmě spousta aktivit s (nejen) novými přáteli. Nedílnou součástí tohoto průlomového životního období jsou ale také povinnosti, jejichž plnění bývá občas úsměvné, například jednoduchý úkol si v prostředí vysokoškolské koleje uvařit dobrou večeři.



Řešením, které vyžaduje zdaleka nejmenší invenci a do jisté míry tuto povinnost splňuje, je mít hlad. Nemusíme mít nutně mnoho znalostí z přírodních věd, abychom viděli, že nejde o řešení ideální, přesto se nad ním krátce zastavme.

1. Pokud by lidský organismus dlouhodobě přijímal malé množství potravy, mohl by teoreticky pracovat ve stavu takzvaného bazálního metabolismu. Stručně takovýto stav popište a uveďte, jaký je v jeho průběhu minimální energetický příjem průměrného člověka.

Jak už ale plyne z názvu naší úlohy, hladu trpět nebudeme, naopak. Podíváme se na biochemii oblíbené na cukry bohaté pochutiny, kterou lze navíc snadno připravit – palačinek. Začneme jako chemici rovnou u jejího složení.

2. Jaké cukry, respektive sacharidy, se typicky nacházejí v palačinkách, pokud připravujeme těsto z mouky, mléka a vajíček, použijeme čokoládovou polevu a jako náplň si vybereme ovocnou marmeládu?

Poznámka: Nejste-li si jisti užitím pojmů cukr a sacharid, případě Vás více zajímá obecná chemie těchto sloučenin, doporučujeme ke (znovu)otevření úlohu Kávu si osladím o trochu víc, kterou pro Vás v 1. sérii připravila Lada Švecová. Dále v této úloze se na konkrétních příkladech více věnujeme biochemii cukrů.

Sacharidy jsou základní potravinou lidského organismu, přesto jejich metabolismus není tak docela triviální. Lze však upozorovat, že se v jeho průběhu relativně komplexní molekuly cukrů mění na jednoduché molekuly, oxid uhličitý a vodu. Aby byl tento proces pro organismus výhodný, musí při něm vznikat energie, kterou je možné ukládat. Pojďme se tuto skutečnost demonstrovat na procesu úplné oxidace glukosy.

3. Zapište souhrnnou chemickou rovnici úplné oxidace jednoduchého cukru, glukosy, vzdušným kyslíkem. Stanovte, kolik energie ve formě tepla je takto teoreticky možné za standardních podmínek získat z 1 kg hroznového cukru. Pro řešení výpočtem můžete využít data uvedená na konci úlohy (předpokládejte, že vzniká voda v kapalném skupenství). $M(\text{glukosa}) = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$.

Budeme-li studovat chování cukrů v lidském organismu, zjistíme, že na první pohled může tento relativně jednoduchý proces připomínat. Dílčí přeměny, které musí sacharidy v lidském těle podstoupit, jsou ale složitější. Oxidační procesy probíhají v postupných krocích a energie při nich získaná je využita k biosyntéze energeticky bohatých, takzvaných makroergních molekul, s nejběžnější z nichž se krátce seznámíme. Zaměříme tedy již svou pozornost na konkrétní metabolické procesy.

Uvažujme polysacharid, který jste identifikovali v palačinkovém těstě. Ten je v lidském organismu nejprve rozštěpen na menší fragmenty, ideálně až molekuly glukosy. Jednotlivé molekuly pak podstupují proces takzvané glykolýzy, na nějž navazuje zpracování organického produktu v cyklu trikarboxylových kyselin a nakonec dýchací řetězec.

4. Uveďte souhrnnou chemickou rovnici štěpení daného polysacharidu, na ni navazující takzvané glykolýzy a procesu, který probíhá v cyklu trikarboxylových kyselin (Krebsově cyklu). Uveďte také rovnici, kterou popíšete přeměnu hlavního produktu glykolýzy na substrát vstupující do Krebsova cyklu. Co je chemickou podstatou dýchacího řetězce? Přestože všechny procesy probíhají ve vzájemné návaznosti a součinnosti, jsou v organismu lokalizovány na různých místech. Určete je.

Při psaní chemických rovnic jste pravděpodobně narazili na molekuly, které se v biochemii běžně označují zkratkami. Právě ony hrají v metabolismu (nejen) sacharidů velmi významnou roli.

5. Nalezněte názvy a strukturní vzorce molekul, které jste v souhrnných rovnicích označili zkratkami (typu c-AMP, GTP a tak podobně). Diskutujte, jakou roli hrají v metabolických drahách.

Nápověda: Pokud si nejste jisti, zamyslete se, například i na základě strukturních vzorců, nad energetickými a/nebo oxidačními stavy uvedených molekul a jejich změnami při uvedených reakcích. Acetylkoenzym A, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCoA}$, a jeho nederivatizovaný analog HSCoA při řešení neuvažujte.

Metabolické dráhy, které jsme diskutovali, samozřejmě nejsou jedinou možností, jak se sacharidy v potravě naložit. Lidský organismus je evolučně vybaven i k tomu, aby pracoval s jejich nadbytkem, ale také nedostatkem.

6. Uveďte, jaký zásobní sacharid lidský organismus vytváří při nadbytku potravy a jaké (3 hlavní) látky naopak produkuje při nedostatku sacharidů jako jejich nedokonalou náhradu pro například mozkové buňky. Co je podstatou a hlavním úskalím takzvané ketonové diety?

Potom, co jsme se zlehka podívali na cestu sacharidů organismem teoreticky, jistě netrpělivě čekáte na nějakou praktickou ukázkou.

7. Připravte podle prvního receptu níže palačinkové pohoštění, nabídněte jej doma nebo mezi kamarády a výsledky svého snažení nám pošlete na fotografii⁷ s aktuální KSICHTí brožurkou. Zcela dobrovolně, řešitelé mladší 18 let společně s dospělým, si můžete vyzkoušet i druhý recept, oblíbený ve Francii⁸.

Klasické palačinky: Se špetkou soli rozšlehejte 3 vejce. Postupně přidávejte hladkou mouku, dokud směs nezhoustne na konzistenci těsta, a rozřeďte mlékem. Přídavek hladké mouky a mléka ještě jednou zopakujte (spotřeba mléka je v tuto chvíli asi 0,75 L) a zahustěte do finální konzistence. Těsto v tenkých vrstvách osmažte na pánvi a hotové palačinky podávejte s marmeládovou náplní.

Crêpes suzette: Těsto a smažené palačinky připravte podle návodu výše. Jako náplň podávejte pomerančový karamel, který připravíte z 80 g másla, 100 g krupicového cukru, 2 lžiček jemně strouhané pomerančové kůry, 2 lžíc koňaku a 3 lžíc pomerančového (Grand Marnier) nebo jiného likéru. Krupicový cukr nejprve opatrně karamelizujte a následně opatrně přidávejte zbývající ingredience tak, aby se především pomerančová kůra nezačala připalovat. Po důkladném promíchání nechte náplň odstát.

Alkohol byl a je nejen v kulinářství a kuchařství předmětem mnoha diskusí a sporů, protože jde o látku s člověkem sice dlouho sžitou, ale jednoznačně zdraví škodlivou. Jeho nespecifickou oxidací mohou totiž vznikat takzvané reaktivní kyslíkaté částice (ROS, *reactive oxygen species*), typicky peroxidové radikály, které jsou cytotoxické. Většinu ethanolu našťěstí zpracuje selektivní oxidativní metabolismus, který jej do jisté míry využívá jako živinu. I v jeho průběhu však vznikají jedovaté látky.

8. Doplňte do schématu produkty postupného odbourávání ethanolu v lidském organismu. Která sloučenina v doplněném schématu je pro člověka nejtoxickejší?



Zajímavé je, že alkohol, pro standardní lidský metabolismus netypická látka, je v přírodě produktem jedné z možných alternativ k běžnému metabolismu vyšších

⁷ Obrázky s názvem jmeno_prijmeni_palacinky.“formát“ o velikosti nejvýše 1 MB zasílejte na adresu vojtech.laitl@ksicht.natur.cuni.cz.

⁸ Uvádíme pro zajímavost, nebude předmětem bodového ohodnocení. Korespondenční seminář nenese odpovědnost za jiné nakládání se surovinami, než jak je uvedeno v návodu.

organismů. Na mysli máme anaerobní metabolismus cukrů, který člověk využívá při kvasných procesech, a tedy výrobě piva nebo vína. Pojdme poté, co jsme se na metabolismus cukrů krátce teoreticky podívali a prakticky doplnili jejich deficit, věnovat závěrečné zamyšlení této biochemické odbočce.

Anaerobní kvasinky rodu *Saccharomyces* jsou v potravinářském průmyslu známe díky kvašení jednoduchých cukrů na ethanol. Tato přeměna probíhá bez přístupu vzduchu a vedle ethanolu vzniká i stabilní plynný produkt. Protože jsme se na začátku úlohy věnovali oxidaci glukosy, pokusíme pro ni využít termodynamická data i v tomto případě a srovnat energetiku těchto dvou reakcí. Správný výsledek by nám i přes velké zjednodušení mohl napovědět o výhodnosti aerobního a anaerobního metabolismu cukrů.

9. Napište souhrnnou chemickou rovnici alkoholového kvašení glukosy a stanovte, kolik volné energie při něm může být teoreticky získáno z 1 kg glukosy (uvažujte standardní podmínky). Označili byste na základě porovnání tohoto výsledku s výpočtem v otázce 3 za výhodnější aerobní, nebo anaerobní metabolismus cukrů?

Touto úvahou se loučíme s kulinářskou úlohou, nikoliv však jak doufáme s chemií ani s chemií v kuchyni. Přejeme Vám mnoho dalších úspěchů v obou těchto bohubilých činnostech, a pokud se v následujícím roce chystáte začít s vysokoškolským životem, užijte si ho, jak náleží, a nehladovte!

Data

Pro řešení příkladů 3 a 9 můžete využít tabulku standardních slučovacích entalpií, tedy energií, které se za standardních podmínek uvolní (záporné) či spotřebují (kladné) ve formě tepla při myšlené či skutečné syntéze dané molekuly z prvků v takzvaném referenčním, tedy termodynamicky nejstabilnějším stavu. Zamyslete se, jak je zkombinovat pro popis konkrétní chemické reakce, případně hledejte pojem *Hessův zákon*.

Tabulka 1. Vybrané standardní slučovací entalpie tabelované při laboratorní teplotě a tlaku 1 bar. Sloučeniny jsou uvažovány v nejstabilnějším termodynamickém stavu za daných podmínek.

Sloučenina	Standardní slučovací entalpie (kJ mol ⁻¹)
glukosa	+31,4
O ₂	0
CO ₂	-393,5
H ₂ O	-285,8
ethanol	-276,0

Úloha č. 5: Termodynamická**(11 bodů)**

Autor: Richard Veselý

Cílem této úlohy je podívat se zblízka na stavové veličiny vyskytující se v termodynamice. Co to je a proč se bavit zrovna o tomto? Na první otázku si odpovíme za chvíli, ale podívejme se nejdříve, proč je to tak důležité téma, že si zaslouží KSICHTi úlohu. Představme si, že chceme odhadnout teplotu, na kterou je ochlazená voda vystřelovaná ze sněžného děla, nebo teplotu, kterou má plamen chrlený bahenním drakem.



Tyto děje jsou relativně komplexní a těžko bychom o nich mohli něco říci či spočítat. Na druhou stranu existuje spousta nezajímavých, ale jednoduchých jevů, o kterých toho umíme říci mnoho (například expanze plynu proti konstantnímu tlaku). Důležitá otázka je, jak můžeme rozložit zajímavé a složité děje do dějů jednoduchých. A právě tady vstupují do hry stavové veličiny. V první části úlohy se podíváme na to, co to jsou stavové veličiny, pak se detailněji podíváme na ty z nich, které jsou obzvláště užitečné pro chemiky, a nakonec navážeme použitím nabytých poznatků na zajímavější jevy.

K této úloze jsem vytvořil doprovodný text, který můžete nalézt na <https://bit.ly/33oDad8>. Ten by měl sloužit jako „opakování“ pro ty z Vás, kteří již na termodynamiku narazili, nebo jako odrazový můstek pro ty z Vás, kteří se s ní ještě nesetkali. Nejsou tam vysvětlovány jednotlivé koncepty do hloubky, ale soustředíme se na to, proč se termodynamikou zabývat.

Začneme tím, co to jsou stavové veličiny. Stavové veličiny jsou veličiny, které se liší od veličin dějových tím, že jejich změna závisí pouze na počátečním a koncovém stavu, nikoliv na zvolené cestě. Pochopení této definice si můžete vyzkoušet v první otázce.

1. Následující veličiny rozříd'te na veličiny dějové a stavové.

Tlak, teplota, nadmořská výška, dráha, objem, práce, teplo, entropie, entalpie, vnitřní energie.

V této úloze se zaměříme převážně na entalpii a vnitřní energii. Pojďme se podívat na tyto veličiny zblízka. Vnitřní energie, U , je stavová veličina, jejíž definice je předmětem prvního termodynamického zákona; ten zní:

$$\Delta U = w + q,$$

kde ΔU je rozdíl vnitřní energie systému mezi koncovým stavem a počátečním stavem. Při ději, kterým byl systém převeden z počátečního do koncového stavu, systém vykonal práci w a s okolím vyměnil teplo q . Co tato rovnice říká? Říká, že je experimentálně pozorováno, že převedeme-li systém ze stavu A do stavu B,

součet tepla a práce bude vždy stejný, nezávisle na cestě (vizte otázku 3)! Práce w značí jakoukoliv formu práce (objemovou, elektrickou, atd.), ale v této úloze se budeme zabývat pouze prací objemovou.

Druhou veličinou, o které se budeme bavit, je entalpie, H . Ta je definována takto:

$$H = U + pV,$$

kde H je entalpie, U je vnitřní energie, p je tlak a V je objem. Kde se tato definice vzala? Moudří fyzici ji zavedli tak, aby

V následující otázkách se na tyto veličiny podíváte blíže.

2. a) Uveďte alespoň jeden experiment, který může posloužit jako ilustrace prvního termodynamického zákona a vysvětlete, proč a jak „dokazuje“ – ilustruje platnost tohoto zákona?
- b) Lze vůbec první termodynamický zákon dokázat? Pokud ne, k čemu je užitečný? Vzhledem k povaze této otázky budu hodnotit Vaše úvahy spíše než „finální odpověď“.
- c) Jaký význam má entalpie, resp. proč je v některých případech užitečnou stavovou veličinou? Dokončete větu „Moudří fyzici ji zavedli tak, aby“. Jako nápořádě Vám může posloužit otázka 3b.

Následující výpočty by Vám měly pomoci pochopit možná „abstraktnější“ diskuzi entalpie a vnitřní energie. Pokud jste se s podobnými výpočty nikdy nesetkali a připadaly by Vám složité, nelekejte se! Jsou vcelku jednoduché. Studijní text by mohl poskytnout trochu opory.

V následující otázce 3 budeme uvažovat čtyři různé stavy (S_i , S_{ii} , S_{iii} , S_{iv}), jednoho molu ideálního plynu a šest různých dějů (1–6), kterými lze tento plyn mezi těmito stavy převést. Uvědomte si, že každý stav lze charakterizovat stavovými veličinami.⁹ V případě ideálního plynu to jsou teplota, T , tlak, p a objem, V (látkové množství je celou dobu konstantní).

Stavy systému (v tomto případě jednoho molu ideálního plynu):

- i. První stav, S_i : $V_i = 22,71 \text{ dm}^3$, $p_i = 1,000 \text{ bar}$, $T_i = 273,1 \text{ K}$
- ii. Druhý stav, S_{ii} : $V_{ii} = 42,71 \text{ dm}^3$, $p_{ii} = 1,000 \text{ bar}$, $T_{ii} = 514,7 \text{ K}$
- iii. Třetí stav, S_{iii} : $V_{iii} = 22,71 \text{ dm}^3$, $p_{iii} = 2,467 \text{ bar}$, $T_{iii} = 674,7 \text{ K}$
- iv. Čtvrtý stav, S_{iv} : $V_{iv} = 42,71 \text{ dm}^3$, $p_{iv} = 0,5000 \text{ bar}$, $T_{iv} = 273,1 \text{ K}$

⁹ Podívejte se do studijního textu, na oddíl „veličiny“.

Děje

- 1) D_1 : Plyn je izochorickým ohřevem převeden z prvního stavu do třetího stavu ($S_I \rightarrow S_{III}$). Přitom vykoná práci w_1 a vymění teplo q_1 s okolím. Změna vnitřní energie a entalpie při tomto ději je ΔU_1 , resp. ΔH_1 .
- 2) D_2 : Plyn je převeden ze třetího stavu do druhého stavu ($S_{III} \rightarrow S_{II}$) adiabatickou expanzí proti konstantnímu tlaku p_1 . Přitom vykoná práci w_2 a vymění teplo q_2 s okolím. Změna vnitřní energie a entalpie při tomto ději je ΔU_2 resp. ΔH_2 .
- 3) D_3 : Plyn je z prvního stavu převeden do čtvrtého stavu ($S_I \rightarrow S_{IV}$) adiabatickou expanzí do vakua. To znamená, že neexpanduje proti žádnému tlaku, a tedy vykoná nulovou práci. Adiabatický děj $\rightarrow$ nevymění žádné teplo s okolím („vymění teplo rovné nule“), $w_3 = 0$, $q_3 = 0$. Změna vnitřní energie a entalpie při tomto ději je ΔU_3 , resp. ΔH_3 .
- 4) D_4 : Plyn je z prvního stavu převeden do čtvrtého stavu ($S_I \rightarrow S_{IV}$) izotermickou reverzibilní expanzí. Přitom vykoná práci w_4 a vymění teplo q_4 s okolím. Změna vnitřní energie a entalpie při tomto ději je ΔU_4 , resp. ΔH_4 .
- 5) D_5 : Plyn je ze čtvrtého stavu převeden do druhého stavu ($S_{IV} \rightarrow S_{II}$) izochorickým ohřevem. Přitom vykoná práci w_5 a vymění teplo q_5 s okolím. Změna vnitřní energie a entalpie při tomto ději je ΔU_5 , resp. ΔH_5 .
- 6) D_6 : Plyn je z prvního stavu převeden do druhého stavu ($S_I \rightarrow S_{II}$) izobarickou expanzí. Přitom vykoná práci w_6 a vymění teplo q_6 s okolím. Změna vnitřní energie a entalpie při tomto ději je ΔU_6 , resp. ΔH_6 .

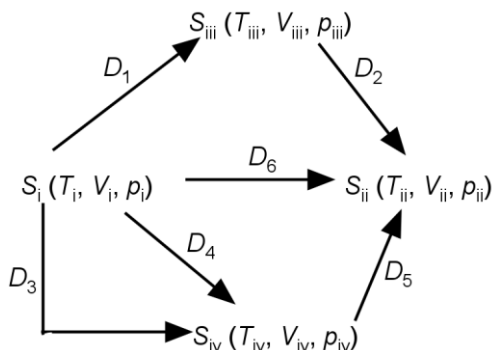


Diagram ilustrující převod systému (jednoho molu ideálního plynu) mezi stavy S_I – S_{IV} pomocí dějů D_1 – D_6

3. a) Pro všechny děje 1–6 vypočítejte vykonanou práci w , přijaté teplo q , změnu vnitřní energie ΔU , změnu součinu tlaku a objemu $\Delta(pV)$ a změnu entalpie

ΔH^{10} . Držte se následující znaménkové konvence: Teplo a práce odevzdané ze systému do okolí jsou záporné a naopak. Výsledky přehledně zanepte do následující tabulky. Molární izochorická tepelná kapacita uvažovaného plynu $c_{V,m} = 12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Děj	práce, w (J)	teplo, q (J)	$\Delta(pV)$ (J)	ΔU (J)	ΔH (J)
D_1					
D_2					
D_3					
D_4					
D_5					
D_6					

b) Vyznačte řádky, ve kterých:

- je vykonaná práce rovna změně vnitřní energie,
- je přijaté teplo rovno změně vnitřní energie,
- je přijaté teplo rovno změně entalpie.

c) Komentujte Vaše výsledky z bodu b. Proč zrovna v těchto řádcích platí Vámi uvedené pozorování?

d) Děj D_6 změní systém se stavu S_i do stavu S_{ii} . Mezi ději 1 až 6 identifikujte tři dvojice dějů, které, pokud po sobě budou následovat, též převedou systém mezi těmito dvěma stavy (například dvojice D_1 a D_2).

e) Pro každou z těchto dvojic sečtěte práci, teplo, změnu součinu tlaku a objemu, změnu vnitřní energie a změnu entalpie provázející jednotlivé děje a porovnejte Vaše výsledky s dějem 6. Doplňte následující tabulku:

Děj	práce, w (J)	teplo, q (J)	$\Delta(pV)$ (J)	ΔU (J)	ΔH (J)
D_1 a D_2					
2. dvojice					
3. dvojice					
D_6					

f) U kterých veličin Vám pro každou řádku vyšla stejná hodnota? Proč to tak je?

Předchozí otázky sloužily jako představení nástrojů, které mají velmi v chemii široké využití. Doufám, že osvětlily, že změna stavových veličin nezávisí na cestě,

¹⁰ Abych Vám moc nenapovídal, používám občas následující relativně matoucí formulaci: „Systém vykoná práci (nebo vymění teplo),” i když reálně žádnou nevykoná (nevymění teplo). V tom případě napište, že práce (resp. teplo) jsou rovny nule.

ale pouze na počátečním a koncovém stavu. K čemu je taková vlastnost užitečná? Na to se podíváme v následující otázce.

4. Vaším úkolem bude vypočítat adiabatickou teplotu, T_{ad} , plamene, spaluje-li se methan se stechiometrickým množstvím vzduchu (směs kyslíku a dusíku v poměru 1:4) a jsou-li plyny k sobě přiváděny při teplotě 473 K. Předpokládejte, že všechny děje probíhají při tlaku 1 bar. Následující hodnoty jsou též uvedeny pro tlak 1 bar.

Poznámka: tento typ výpočtu se mimo jiné hodí pro odhad teploty plamene, který chrlí bahenní draci (KSICHT, 18. ročník, 4. série Ankh-Morporská úloha).¹¹

- Napište rovnici reakce spalování methanu za vzniku vody a oxidu uhličitého při 298 K. Uveďte u každého reaktantu či produktu, v jakém skupenství je za této teploty.
- Vypočtěte molární zlomky kyslíku, dusíku a methanu ve stechiometrické směsi methanu a vzduchu (tedy takové směsi, ve které bude právě dostatek kyslíku pro spálení methanu). Vypočtěte molární zlomky vody, oxidu uhličitého a dusíku ve směsi produktů.
- Nakreslete diagram popisující, na které děje tento složitý proces lze rozložit tak, abychom mohli použít výše uvedená data pro náš výpočet.
- Spočítejte změnu entalpie pro dílčí procesy (je na Vás, na jaké dílčí procesy tento složitější děj rozložíte) a vypočtěte adiabatickou teplotu plamene.
- Napište, které aproximace tento výpočet používá, zda jsou přijatelné a jak byste mohli svůj výpočet zpřesnit.

Potřebné údaje:

- Izobarická tepelná kapacita dusíku, $C_{pN_2} = 29,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Izobarická tepelná kapacita kyslíku, $C_{pO_2} = 29,38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Izobarická tepelná kapacita methanu, $C_{pCH_4} = 35,69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Izobarická tepelná kapacita vodní páry, $C_{pH_2O,g} = 27,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Izobarická tepelná kapacita oxidu uhličitého, $C_{pCO_2} = 37,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Izobarická tepelná kapacita kapalné vody, $C_{pH_2O,l} = 75,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Spalná entalpie metanu (při 298 K), $\Delta H_{sp(CH_4)} = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Výparná entalpie vody¹², $\Delta H_{vap(H_2O)} = 40,65 \text{ kJ mol}^{-1}$

¹¹ Pokud byste nevěděli jak na to, představte si, že teplo uvolněné hořením plynů přivedených do hořáku je využito pouze k ohřátí produktů a nespotřebovaných reaktantů, ale neuniká do okolí – proto adiabatický plamen.

¹² Při teplotě varu vody a tlaku 1 bar.

Jak jste viděli v otázce 3, pokud změříme teplo doprovázející oba dva děje (např. D_1 a D_2), které převedou systém z jednoho stavu do druhého (např. $S_i \rightarrow S_{ii}$) nemáme žádnou garanci, že pokud provedeme jiný děj (např. D_6), který převede systém mezi stejnými stavy (zase $S_i \rightarrow S_{ii}$), systém při něm vymění stejné teplo. V otázce 4 jsme ale přesně toto potřebovali uvažovat. Museli jsme se spoléhat na to, že součet změn *něčeho* při dílčích dějích, které převedou systém z jednoho stavu do druhého, je roven celkové změně tohoto *něčeho* při jednom ději, který převede systém mezi stejnými stavy. A proto zavádíme stavové veličiny, které tuto podmínku splňují a umožňují nám řešit podobné problémy jako odhad adiabatické teploty plamene.

Nakonec se ještě podíváme na druhý příklad z úvodu – ochlazení vody ve sněžném děle.

5. Plyn ve sněžném děle je stlačený na vysoký tlak, a když expanduje, expanduje velmi rychle. Proto můžeme expanzi aproximovat jako adiabatickou. Práce, která je při ní vykonána, je konána „na úkor“ vnitřní energie, a plyn se tudíž ochladí.
 - a) Proč může být expanze považována za adiabatickou, probíhá-li velmi rychle?
 - b) Vypočítejte, o kolik stupňů klesne teplota vzduchu po expanzi, a popište Váš výpočet.
 - c) Napište, které aproximace používáte a jak byste mohli svůj výpočet zpřesnit.

Potřebné údaje:

- Počáteční tlak vzduchu v děle, $p_0 = 8,00$ bar
- Počáteční teplota vzduchu v děle, $T_0 = 273,2$ K
- Látkové množství plynu, $n = 1$ mol, a tudíž počáteční objem, $V_i = 2,839 \cdot 10^{-3}$ m³
- Tlak, proti kterému plyn expanduje, $p = 1,00$ bar
- Izochorická tepelná kapacita vzduchu $C_v = 20,76$ J K⁻¹ mol⁻¹
- Izobarická tepelná kapacita vzduchu $C_p = 29,07$ J K⁻¹ mol⁻¹

To by bylo vše pro tuto úlohu. V příští úloze se podíváme na další dvě stavové veličiny, entropii a Gibbsovu energii. Díky nim budeme moci řešit problémy týkající se rovnovážných reakcí nebo elektrochemie.

Řešení úloh 1. série 19. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Nafukovací****(7 bodů)**

Autorka: Aneta Pospíšilová

1. Archimédův zákon.

$$F_{Vz} = \rho_{\text{prostředí}} \cdot V_{\text{těleso}} \cdot g$$

2. Vodík. Jeho hustotu spočítáme pomocí stavové rovnice ideálního plynu a definičního vztahu pro hustotu. Úpravou a dosazením všeho ve správných jednotkách získáme výsledek.

$$pV = nRT$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

$$\rho = \frac{100\,000 \text{ Pa} \cdot 0,002 \text{ kg/mol}}{8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot (273,15 + 40) \text{ K}} = 0,0768 \text{ kg/m}^3$$

3. Hustotu vzduchu vypočítáme z molárních hmotností dusíku (28 g/mol) a kyslíku (32 g/mol). Použijeme stejný postup jako v řešení úlohy 1, jen za
- M
- dosadíme vážený průměr molárních hmotností:

$$M = 0,21M_{\text{O}_2} + 0,79M_{\text{N}_2} = 0,029 \text{ kg/mol}$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{100\,000 \text{ Pa} \cdot 0,029 \text{ kg/mol}}{8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot (273,15 + 40) \text{ K}} = 1,114 \text{ kg/m}^3$$

Hmotnost folie spočítáme z povrchu pannina těla, tloušťky folie a hustoty PVC:

$$m_{\text{folie}} = S \cdot x \cdot \rho_{\text{PVC}} = 1,71 \text{ m}^2 \cdot 20 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 1300 \text{ kg/m}^3 = 0,044 \text{ kg}$$

4. Hmotnost plynu v ní získáme z objemu a hustoty:

$$m_{\text{H}_2} = \rho_{\text{H}_2} \cdot V = 0,077 \text{ kg/m}^3 \cdot 52 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 0,004 \text{ kg}$$

Celkem:

$$m_{\text{panna}} = m_{\text{H}_2} + m_{\text{folie}} = 0,048 \text{ kg}$$

5. Abychom zjistili, zda budou létat, potřebujeme znát výslednici všech sil. Pannu a Tima žene nahoru vztlak jejich těl:

$$F_{Vz} = \rho_{\text{vzduch}} \cdot (V_{\text{Tim}} + V_{\text{panna}}) \cdot g$$

$$F_{Vz} = 1,114 \text{ kg/m}^3 \cdot (52 + 63) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 9,81 \text{ N/kg} = 1,26 \text{ N}$$

Dolů je naopak žene tíha panny a Timova těla:

$$F_g = (m_{\text{Tim}} + m_{\text{panna}}) \cdot g$$

$$F_g = (68 \text{ kg} + 0,048 \text{ kg}) \cdot 9,81 \text{ N/kg}$$

$$F_g = 667,55 \text{ N}$$

Celková vztlková síla je daleko menší než tíha a panna s Timem tedy nevzlétne. Uznávám i úplná slovní vysvětlení nebo výpočty, kde se spočítá jen tíha Tima, aby se řeklo, že to nejde.

Ke zjištění výšky panny, která by se s Timem vznesla, si uvědomme, že povrch těles obecně roste s druhou mocninou charakteristického rozměru a objem se třetí mocninou. Pro jednoduchost je nejlepší zvolit za charakteristický rozměr výšku. Objem a povrch panny tak můžeme zapsat jako:

$$V_{\text{panna}} = k_V \cdot h^3$$

$$S_{\text{panna}} = k_S \cdot h^2$$

Konstanty k_S a k_V zjistíme s využitím teorie podobnosti ze zadaných rozměrů Timovy malé panny:

$$k_V = V_{\text{panna}}/h^3 = 52 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/(1,6 \text{ m})^3 = 0,0127$$

$$k_S = S_{\text{panna}}/h^2 = 1,71 \text{ m}^2/(1,6 \text{ m})^2 = 0,668$$

Dál víme, že aby se Tim s pannou aspoň vznášeli, musí vztlkové síly vyrovnat tíhu. Neboli:

$$F_{\text{vz}} = F_{\text{g}}$$

$$\rho_{\text{vzduch}} \cdot (V_{\text{Tim}} + V_{\text{panna}}) \cdot g = (m_{\text{Tim}} + m_{\text{folie}} + m_{\text{H}_2}) \cdot g$$

po úpravě:

$$h^3 \cdot k_V (\rho_{\text{vzduch}} - \rho_{\text{H}_2}) - h^2 \cdot \rho_{\text{PVC}} \cdot x \cdot k_S + \rho_{\text{vzduch}} V_{\text{Tim}} - m_{\text{Tim}} = 0$$

dosazením:

$$0,01317244h^3 - 0,017368h^2 - 67,929818 = 0$$

na řešení kubické rovnice používám wolframalpha.com. (Obecně jsou však polynommické rovnice analyticky řešitelné až do 4. stupně. Pro kubické rovnice lze využít Cardanovy vzorce.) Jediné řešení z oboru reálných čísel pro tuto rovnici je:

$$h = 17,73 \text{ m}$$

Panna by musela být vysoká alespoň 17,73 metrů.

Pokud budeme pannu aproximovat koulí, můžeme objem folie spočítat z rozdílu objemu celé koule o poloměru r a objemu koule vodíku uvnitř (poloměr $r - x$, kde x je tloušťka folie). Pro hmotnost pak dostáváme:

$$m_{\text{folie}} = \rho_{\text{PVC}} \cdot \frac{4}{3} \pi (3r^2x - 3rx^2 + x^3)$$

Tento vztah můžeme použít rovnou, anebo pro zjednodušení využijeme toho, že x^2 a x^3 jsou oproti r velmi malá, a tak lze poslední dva členy v závorce zanedbat. Tím dostáváme:

$$m_{\text{folie}} = \rho_{\text{PVC}} \cdot 4\pi r^2 x$$

Ke stejnému vztahu se lze dostat také úvahou, že zakřivení je nevýznamné a objem folie se spočítá z povrchu koule a tloušťky folie.

Pro objem a hmotnost vodíku máme vztahy:

$$V_{H_2} = \frac{4}{3}\pi(r - x)^3 \cong \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$m_{H_2} = \rho_{H_2} \cdot V_{H_2}$$

Dosazením do:

$$\rho_{\text{vzduch}} \cdot (V_{\text{Tim}} + V_{\text{panna}}) \cdot g = (m_{\text{Tim}} + m_{\text{folie}} + m_{H_2}) \cdot g$$

získáváme:

$$4,3416r^3 - 0,3266r^2 - 67,9298 = 0$$

Řeším pomocí wolframalpha.com a získávám:

$$r = 2,53 \text{ m}$$

$$d = 2r = 5,06 \text{ m}$$

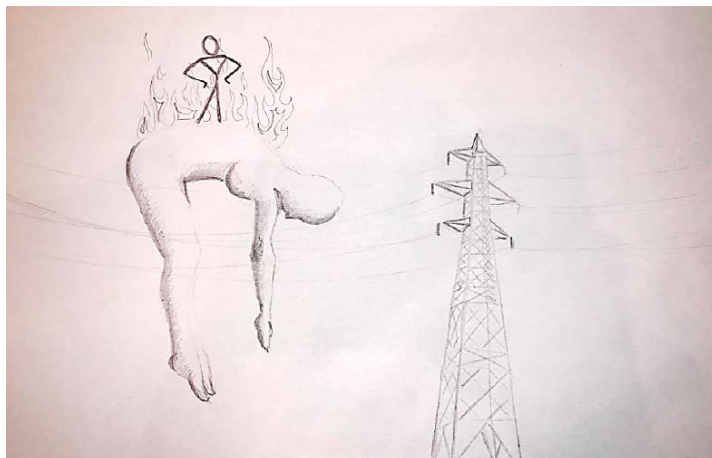
Koule by musela mít průměr 5,06 m, aby unesla Tima.

Za řešení, ve kterých se objevovala nevhodná zanedbávání některých proměnných (např. hmotnosti panny) byl přiznán částečný počet bodů. Ten se odvíjel od hrubosti zanedbání (přítěžující okolnost) a míry uvědomění si, že by to mohl být problém (pollehčující okolnost).

6. PVC je poměrně dobrý materiál, ale ještě lépe by fungoval PVDF, který je ze všech jmenovaných nejméně propustný. Naopak PC je pro vodík nejvíce propustný.
7. V umělecké sekci byla tvrdá konkurence a kvalita výtvorů byla na skutečně špičkové úrovni. Po dlouhém, náročném a neobjektivním vyhodnocování byli vybráni tři vítězové: Zdeněk Hartman, Martin Štípala a Lenka Machová. Gratulujeme!



Zdeněk Hartman



Martin Štípala



Lenka Machová

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

Úloha č. 2: Otravná

(9 bodů)

Autorka: Tereza Dobrovolná

1. Paracelsus, vlastním jménem Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim.
2. Dýchacími cestami, zaživacím traktem, přes kůži, do žíly, do tepny, do svalu, konečníkem, do sklivce oka, do ucha, podkožním podáním.
3. a) Mutagenní = schopná vyvolat změnu v genetické informaci (změna v sekvenci nukleotidů, počtu nukleotidů v DNA, struktury chromozomů, počtu chromozomů).
b) Karcinogenní = způsobující nadměrné dělení (bujení) buněk tkání, tvorbu nádorů.
c) Teratogenní = poškozující plod, vyvolávající vrozené vady nebo abnormality během vývoje.
4. a) stříbro: argyrie, Ag působí proti plísni, b) thallium/arsen: alopecie, střevní problémy, bolesti hrudníku, zrychlený tep, neurotoxická, Meesovy proužky, c) chloroform/halogenderivát: narkotický účinek, d) olovo: bledost, bílá barva obličej, šedý lem na dásních, pohybové obtíže, vyhublost, střevní problémy, sešlost, sladké červené víno – doslazování vína octanem olovnatým, e) kyanid draselný/cyankáli (stačí kyanid): hořké mandle.
5. Všem moc děkujeme za skvělé nápady, přiletěla nám spousta krásných charakteristik otrav pohádkových bytostí :). Těžko bychom vybrali tu nejlepší... ale alespoň jedna kulturní vložka by v řešení neměla chybět :). Klinický toxikolog Daniel Obozov z básnil diagnózu otravy poloniem!

Locika

Bylo nebylo, k západu vzhlížíme,
Postavu **útlou**, ve zlatých šatech vidíme.
Však až se přiblíží, viděti jest,
Že snad **lysá** kostra zlatý vlas snaží se nést.
Slunce padá, noc nastává,
Kuřák stále odklepává.
Osud ženy již je jistý,
Vrah musí být sebejistý.

Pokusili se vinu na tabák svaliti,
Však mne se jim nepodařilo ošáliti.
Alfa nám tu roli hraje,
Vlasy počínaje.
Musel to být někdo blízký,
Schoval v čaji, v lécích, nebo v řízky?
I rychle odešla postava neznámá,
Střevní potíže zaznamenává.

6. Ag^+ vysráží CN^- ionty: $\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{AgCN}$. Nadbytek Ag^+ je titrován SCN^- : $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$

$$n(\text{AgNO}_3) = V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3) = 0,025 \text{ dm}^3 \cdot 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = V(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,0121 \text{ dm}^3 \cdot 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{přebytek AgNO}_3)$$

$$n(\text{zreagovaný AgNO}_3) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{přebytek AgNO}_3) = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 6,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 6,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{KCN})$$

$$m(\text{KCN}) = n(\text{KCN}) \cdot M(\text{KCN}) = 6,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 65,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,042 \text{ g}$$

ve 25 ml, v 0,5 l je $0,042 \text{ g} \cdot 20 = 0,840 \text{ g} = 840 \text{ mg}$

840 mg je v 7 kouscích jablka, v 1 kousku je $840 \text{ mg} / 7 = 120 \text{ mg}$

Sněhurka snědla 120 mg kyanidu draselného.

7. Trojčlenka: $1 \text{ kg} \dots 3 \text{ mg} \rightarrow 50 \text{ kg} \dots 150 \text{ mg}$

$$150 \text{ mg} - 120 \text{ mg} = 30 \text{ mg}$$

Sněhurku usmrtí 150 mg kyanidu draselného. Aby se Sněhurka otráвила, musela by sníst ještě 30 mg kyanidu draselného.

8. PzPL (polibek z pravé lásky) a pokud by to nezabralo, tak např. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaNO_2 , amylnitrit, výplach žaludku 2‰ KMnO_4 , 3% H_2O_2 .

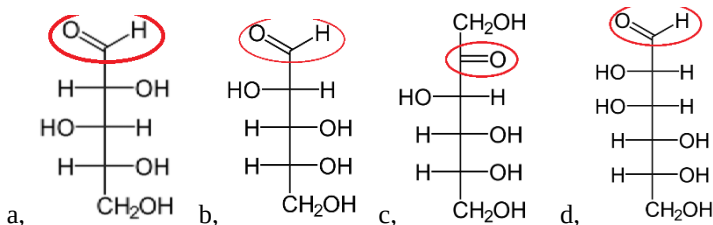
Otázka 1 – 0,3 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,9 bodu, 4 – 2,5 bodu, 5 – 1 bod, 6 – 3 body, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,3 bodu. Celkem 9 bodů.

Úloha č. 3: Kávu si osladím o trochu víc

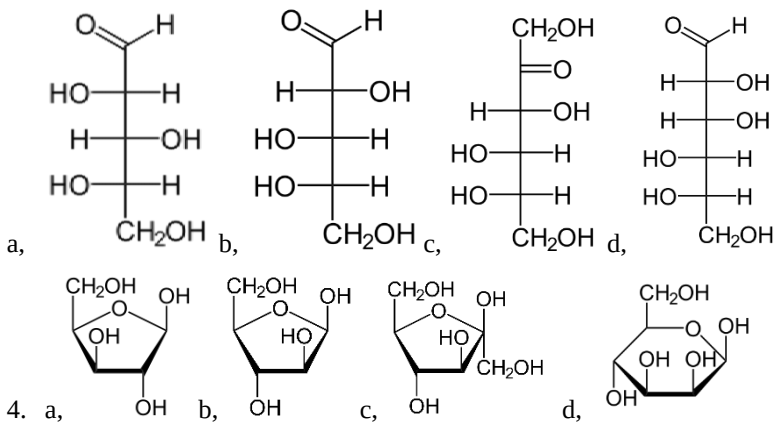
(10 bodů)

Autorka: Lada Švecová

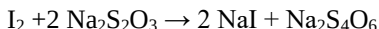
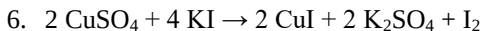
1. Cukry jsou sacharidy se sladkou chutí. Sacharid, který není cukrem, je například škrob, celulóza apod..
2. a – aldóza, b – aldóza, c – ketóza, d – aldóza



3. V úloze 1 jsou všechny monosacharidy v D-konfiguraci. L-formy vypadají následovně:



5. Probíhá hydrolyza – rozklad složeného sacharidu na monosacharidy.



7. Od objemu, který odpovídá celkovému množství mědi (který zjistíme slepým pokusem) odečteme spotřebu zjištěnou při titraci vzorku:

$$V = V_{\text{SL}} - V_{\text{ST}} = 35,4 - 19,8 = 15,6 \text{ ml}$$

Odpovídající hodnoty najdeme v tabulce a pomocí interpolace zjistíme, kolik laktózy odpovídá spotřebě 15,6 ml:

15 ml	73 mg	1 ml	5 mg
16 ml	78 mg	0,6 ml	3 mg

$$15,6 \text{ ml} \dots\dots\dots 73 + 3 \text{ mg} = 76 \text{ mg}$$

Zjistíme faktor zředění a vynásobíme jím výsledek:

$$F_z = \frac{200 \cdot 100}{5 \cdot 50} = 80$$

$$76 \cdot 80 = 6080 \text{ mg/l} = \mathbf{6,08 \%}$$

Tzn. **3,04g/50 g**. Julča si výrobek rozhodně dát nemůže.

Případně můžeme místo faktoru zředění použít trojčlenku (jde o přímou úměru):

$$76 \text{ mg} \dots\dots\dots 5 \text{ ml (pipetáž)}$$

$$x \text{ mg} \dots\dots\dots 200 \text{ ml}$$

$$x = 3040 \text{ mg} = 3,04 \text{ g} / 50 \text{ g}$$

$$3,04 \text{ g} \dots\dots\dots y \%$$

$$50 \text{ g} \dots\dots\dots 100\%$$

$$y = 6,08\%$$

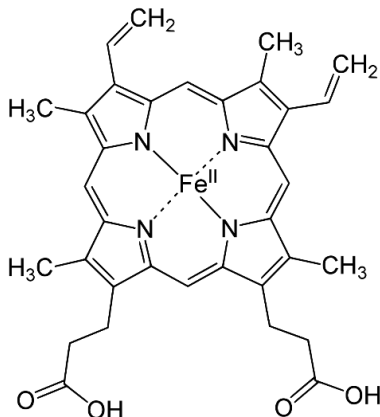
Otázka 1 – 1 bod, 2 – 1 bod, 3 – 1,5 bodu, 4 – 2 body, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 3 body. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 4: Hemoglobin

(10 bodů)

Autorka: Lucie Peterková

1. Hemoglobin je tetramerním proteinem erytrocytů. Podílí se na transportu kyslíku do periferních tkání a vrací oxid uhličitý a ionty H^+ zpět do plic.
2. Prostetickou skupinou je, jak již víme, hem. Jedná se o komplexní sloučeninu tvořenou tetrapyrrolovým kruhem, jak ukazuje obrázek:



3. Uprostřed tetrapyrrolového kruhu je vázán jeden ion Fe^{2+} , viz otázka 2.
4. Chlorofyl, bakteriochlorofyl (Mg), kobalamin (Co), cytochrom c, cytochrom P450, katalasa, tryptofanpyrrolasa, myoglobin (Fe), kofaktor F430 (Ni), zinkový protoporfyrin (Zn) atd.
5. a) Při oxygenaci se atom železa přemístí do roviny kruhu. Proximální histidin i zbytky aminokyselin k němu připojené se také přemístí směrem k rovině kruhu, což vede k přerušení iontových vazeb mezi karboxylovými konci všech čtyř podjednotek.
b) Atom železa je vysunut cca 0,04 nm mimo rovinu hemového kruhu.
6. Přibližné procento saturace hemoglobinu v plicích je 93 %, v periferních tkáních 65 %. Přibližné procento saturace myoglobinu v plicích je 95 % a v periferních tkáních 92 %.
7. Křivka má takový tvar, protože zobrazuje závislost rozsahu vazby nízkomolekulárního ligandu na oligomerní vazebnou bílkovinu s kooperujícími podjednotkami (podobným vztahem se řídí Hillova rovnice, která jako taková udává vztah mezi počáteční rychlostí enzymové reakce u alosterických enzymů a koncentrací substrátu).

8. Myoglobin kyslík skladuje (předchází jeho nedostatku). Množství kyslíku vázané na hemoglobin závisí na koncentraci kyslíku v bezprostředním okolí hemového železa. Z grafu lze vyčíst, že myoglobin nedokáže uvolnit podstatnou část vázaného kyslíku ani při tlaku 20 mm Hg. Z tohoto důvodu nemůže sloužit jako účinný nosič pro transport kyslíku z plic do periferních tkání. Při dlouhodobé svalové námaze (pokles parciálního tlaku kyslíku až na 5 mm Hg) je však schopen ochotně uvolňovat vázaný kyslík pro oxidační syntézu ATP svalovými mitochondriemi.
9. Methemoglobin (metHb) může vznikat v důsledku nárustu koncentrace dusitanů, které v těle vznikají redukcí dusičnanů získávaných v potravě.
10. Za pomoci oxidačních činidel (4-dimetylaminofenol, nitráty) se vyvolá methemoglobinémie. Tato metoda je poměrně riziková, ale provádí se proto, že ion CN^- má afinitu především k Fe^{3+} přítomnému v metHb. Na běžný hemoglobin se tedy neváže, na methemoglobin však velmi dobře, což přispívá k jeho vyvázání z krevního řečiště.
11. a) Teoretickou transportní kapacitu hemoglobinu pro kyslík lze vypočítat takto: $1,34 \text{ ml O}_2/\text{g Hb} \cdot 150 \text{ g Hb/l} = 201 \text{ ml O}_2/\text{l krve}$.
- b) Možností výpočtu je několik. K výsledku 0,49 g Fe/l je možné dojít například úvahou:
- $M_{\text{Hb}} = 6,8 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol}$. Pokud je v 1 l přítomno 150 g Hb, pak $6,8 \cdot 10^4 \text{ g Hb}$ bude v cca 453,33 l. Víme-li, že molekula hemoglobinu obsahuje 4 atomy železa, lze pak už jednoduše dopočítat jeho množství.
12. Stav, kdy pacient vylučuje slzy obsahující krev, se nazývá *haemolacria*. Jde o možný příznak několika onemocnění, mimo jiné například infekce slzných kanálků, hemorragické horečky nebo nádoru v blízkosti slzného aparátu.
- Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 1 bod, 6 – 1 bod, 7 – 1 bod, 8 – 1 bod, 9 – 0,5 bodu, 10 – 1 bod, 11 – 1 bod, 12 – 1 bod.*
- Celkem 10 bodů.*

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

Autorka: Zuzana Osifová

1. N, P, K
2. Jde o proces asimilace. Lidský organismus jí není schopen, protože mu chybí klíčový enzym nitroreduktáza.
3. 16 hm. % N odpovídá 45,7 hm. % dusičnanu amonného, jak lze vyjádřit úpravami vztahu pro w_N

$$w_N = \frac{m_N}{m_{\text{směs}}} = 0,16$$

Celkovou hmotnost směsi si můžeme libovolně zvolit (například 100 g) nebo počítat pouze s matematickým symbolem. Pokud bude pro jednoduchost celková hmotnost 100 g, platí, že

$$m_N = 0,16 \cdot 100 = 16 \text{ g}$$

$$n_N = \frac{m_N}{M_N} = \frac{16}{14,01} = 1,14 \text{ mol}$$

Jelikož dusičnan amonný obsahuje 2 atomy dusíku, jeho látkové množství je poloviční, a tedy 0,571 mol.

$$m_{\text{dusičnan}} = n_{\text{dusičnan}} \cdot M_{\text{dusičnan}} = 0,571 \cdot 80,04 = 45,7 \text{ g}$$

To odpovídá 45,7 hm. %.

4. Hmotnostní zlomek dusičnanu amonného ve směsi je dán vztahem:

$$w_{\text{dusičnan}} = \frac{m_{\text{dusičnan}}}{m_{\text{směs}}}$$

Úpravou pro hmotnost dusičnanu získáme, že

$$m_{\text{dusičnan}} = w_{\text{dusičnan}} \cdot m_{\text{směs}} = 0,457 \cdot 150 = 68,55 \text{ kg}$$

Látkové množství n dusičnanu obsaženého ve směsi získáme ze vztahu

$$n_{\text{dusičnan}} = \frac{m_{\text{dusičnan}}}{M_{\text{dusičnan}}} = 856,233 \text{ mol}$$

Stejně postupujeme pro výpočet látkového množství močoviny.

Výsledný poměr činí

$$\frac{n_{\text{dusičnan}}}{n_{\text{močovina}}} = \frac{1}{1,584}$$

5. +5 až +30 °C
6. Obecně je zakázáno skladovat dusičnan amonný s látkami podporujícími hoření, hořlavými a výbušnými.
7. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$, Azoxid

8. Nejprve je potřeba určit látkové množství dusičnanu amonného

$$n_{\text{dusičnan}} = \frac{m_{\text{dusičnan}}}{M_{\text{dusičnan}}} = 34\,349\,238 \text{ mol}$$

Látkové množství vznikajícího plynu je totožné s látkovým množstvím rozloženého dusičnanu (viz otázka 7). Následně stačí dosadit do stavové rovnice ideálního plynu:

$$pV = nRT$$

$$101\,325 \text{ V} = 34\,349\,238 \cdot 8,314 \cdot 473,15$$

odkud $V = 1\,333\,550 \text{ m}^3$, což odpovídá objemu asi 7 vzducholodí LZ-129 Hindenburg.

9. Detonace je proces, při kterém se materiálem šíří nadzvuková rázová vlna
10. Oxid dusičitý.
11. $4,184 \cdot 10^9 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
12. Při výbuchu TNT dochází ke vzniku sazí a jiných uhlovodíků, které mohou při explozi vzplanout. Z tohoto důvodu se při výbuchu uvolní více energie. Rozdíl je patrný hlavně u náloží milionů tun.
13. a) $2 \text{ KNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ KNO}_2$
b) Oxid uhličitý, voda, oxid dusičitý.
14. Tepelný rozklad (termolýza) je chemický děj, při kterém dochází k porušení chemických vazeb vlivem tepla. Většinou jde o endotermní proces (proces, kterému je potřeba dodat teplo). Naproti tomu hoření je exotermní redoxní reakce, při které hořlavina reaguje s oxidantem (nejčastěji se vzdušným kyslíkem). Hoření je potřeba iniciovat (jiskra, horký povrch...) a látka musí dosáhnout teploty hoření.
15. Síra by mohla zažehnout dusičnan nebo oxidovat organické kontaminace běžně obsažené v chemikáliích.
16. Ztverdne, jedná se o hygroskopickou látku.

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

Seriál: Krátký výlet do mikrosvěta

2. díl: Druhé zastavení

Autoři: Vojtěch Látl, Alan Liška

3 Kvantová mechanika v chemii

Následující tři témata jsou věnována modelům, které do chemie vnesla kvantová mechanika a které umožnily alespoň kvalitativně velmi dobrý obraz atomů a molekul, jejich pohybů a vzájemných interakcí. Při jejich čtení a interpretaci je třeba mít na paměti, že přestože jsou za určitých podmínek řešitelné přesně, jejich převod do praxe je omezen limity, které byly diskutovány v minulém díle. Důležité také je nejen to, jak vypadá stav ustanovený v chemickém reaktoru, ale také to, jakým způsobem a jakou rychlostí vzniká.

Způsobem vzniku daného stavu chemické sloučeniny či materiálu je v řadě případů míněn reakční mechanismus. V něm se celá chemická reakce nebo proces rozkládají na řadu elementárních kroků, které jsou charakterizované energetickými rozdíly a rychlostí přeměny mezi sebou navzájem. Energetickou bilancí se v makroskopickém měřítku zabývá termodynamika, která zjednodušeně řečeno pracuje s rovnováhou mezi energií vloženou do systému či z něj vycházející a energiemi jeho jednotlivých složek. Ustanovení této rovnováhy, jeho rychlost a častý vznik nerovnovážných stavů pak zkoumá chemická kinetika.

Obě tyto disciplíny jsou dobře prostudované a stále se rozvíjejí, pokud pracujeme s neznámým systémem, může však kvantová mechanika oběma výrazně přispět. Energií jednotlivých složek v pracovním systému totiž popisuje nebo alespoň odhaduje už jen na základě vlastností řešení Schrödingerovy rovnice a určitá kvalitativní pozorování lze přenést i na chemickou kinetiku. Rychlost přechodu mezi jednotlivými stavy soustavy, typicky v chemii mezi reaktanty a produkty, totiž také závisí na energii a dynamice některých částicových procesů. Úkolem vědce je pak tyto procesy popsat a dát do souvislosti s výsledky experimentu nebo nezávislé teorie, například pomocí níže uvedených kvantověchemických modelů.

3.1 Částice v potenciálové jámě

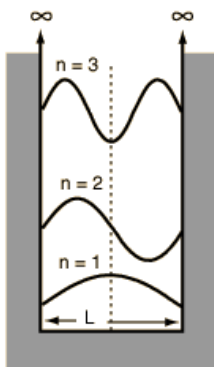
Velmi jednoduchým a značně intuitivním, přitom však hojně využívaným modelem je abstrakce problému na takzvanou *částici v potenciálové jámě*. Tento model má jednoznačný obraz i v klasické mechanice, kde hovoříme o částici v krabici. Její představu jsme zavedli pomocí jednoduchého myšlenkového experimentu v předchozím díle, nyní se tedy můžeme podívat na to, jak bychom náš postup reprodukovali pro mikrosvět.

Základem našeho myšlenkového experimentu byla krabice, kde se mohlo makroskopické těleso – například míček – volně pohybovat, aniž by ji ovšem

současně mohlo opustit. V praxi je tato podmínka splnitelná velmi jednoduše tím, že bychom krabici zavřeli; v mikrosvětě už však tak jednoznačně ztotožnitelná není. Musíme tedy učinit první zjednodušující předpoklad – uvažujme potenciálovou jámu („mikroskopickou krabici“) o takových vlastnostech, že *potenciální energie uvnitř ní je nulová a všude jinde nekonečně velká*.

Částice v kvantovém světě obecně mohou díky svému částečně vlnovému charakteru (viz diskuse odvození Schrödingerovy rovnice jako rovnice vlnové) procházet oblastmi s nulovou pravděpodobností výskytu sebe sama, jak ukážeme níže, nemohou však existovat v oblastech s nekonečnou energií. Naším předmětným tak nezbyde nic jiného než v potenciálové jámě setrvat.

V prostoru s nulovou potenciální energií by se makroskopické objekty mohly pohybovat zcela náhodně. Z kvantové mechaniky už však víme, že podobné chování nelze automaticky přenést i na studium mikrosvětla. Kvantování energie se objevuje i v tomto případě a má za následek pohyb částic charakterizovaný pouze daným způsobem pomocí konkrétních vlnových funkcí. Vzhledem k tomu, že jejich pohyb neovlivňuje žádná vnější síla vnášející potenciální energii, jsou ale tyto pohyby harmonické, čemuž odpovídají jejich vlnové funkce. I z dostupného přesného řešení Schrödingerovy rovnice lze ukázat, že vlnové funkce jsou popsány funkcemi goniometrickými, $\sin$ a $\cos$. V souladu s jejich zavedením jde o funkce obecné prostorové souřadnice $\vec{x}$ a jejich řešení vyplňuje harmonicky celý prostor potenciálové jámy.



Obrázek 5: Vlnové funkce částice v 1-D potenciálové jámě o rozměru L ¹³

¹³ <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcR1jomhx6T7Yg6bt8m2dSG8i8uBvzpgY7DxZS3p1BOCY3GOD4R6&usqp=CAU>

Částice jsou v potenciálové jámě tedy rozloženy zcela spojitě, ale nikoliv rovnoměrně. Rozdíl v jejich distribuci v prostoru je ukázán na obrázku a je pozorovatelně výraznější s rostoucím kvantovým číslem n , které vypovídá o energii soustavy. Tento systém je tedy zjevně velmi dobře definovaný; kde však nalézt jeho uplatnění v chemii?

Fundamentální aplikací modelu potenciálové jámy jsou vazby v pevných látkách obecně zvané jako vazby typu *planární povrchové vlny*, jejichž nejtypičtějším příkladem je vazba *kovová*. Kovy typicky tvoří vazbu, která je nesměrově orientována v celém povrchu; přes celou tuto vazbu jsou sdíleny elektrony. Koncept sdílení elektronů kovy zavedl už v roce 1900, samozřejmě na základě klasické, nikoliv kvantové fyziky, německý fyzik Paul Drude. Tento náš model jej dává do souvislosti s chováním jednotlivých atomů.

Pokud jsme v minulém díle uvedli, že atomové orbitály popisují prostor, kde se pravděpodobně vyskytují elektrony, zdálo by se logické, že jejich součet dá význam podobnému prostoru v rámci celé kovové vazby. Pokud pro velký počet atomů v kovové vazbě (v reálných systémech typicky řádově převyšující miliony atomů, srovnajme s molárními hmotnostmi kovů a velikostí Avogadrovy konstanty) sečteme jejich valenční orbitály ve shodné orientaci, takzvané ve fázi, skutečně dostaneme vlnovou funkci odpovídající částicím v potenciálové jámě pro nejnižší energii.

Ve více rozměrech, než jak je uvedeno na ilustračním obrázku, má tato funkce pásovou strukturu, protože popisuje pravděpodobnost výskytu valenčních elektronů v základním stavu, nazývá se *valenčním pásem*. Z důvodů, které uvedeme v příští části seriálu a vysvětlíme je pro menší systémy, musíme však současně provést „odečet“ daných orbitalů (kombinaci v protifázi). Tak vzniká takzvaný *vodivostní pás* charakterizovatelný jako vlnová funkce potenciálové jámy o vyšší energii. Přechod elektronů mezi nimi je příčinou jejich částečně volného pohybu charakteristického pro vodiče.

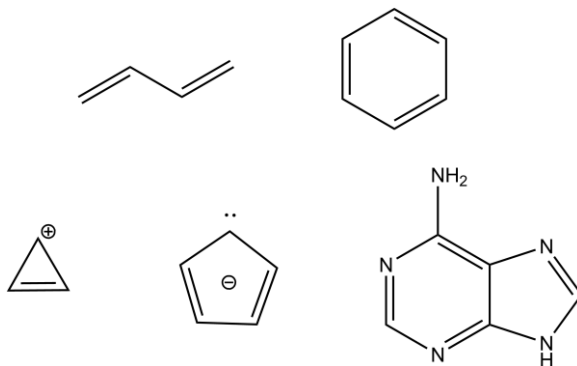
V kontextu navazujících kapitol je zajímavý doprovodný efekt tohoto přechodu. Elektrony při něm musejí překonávat energetický rozdíl, někdy znázorňovaný diskrétní hladinou zvanou Fermiova hladina, k čemuž potřebují energii fotonů viditelného světla. Při přechodu zpět z vodivostního pásu do valenčního pak fotony naopak vyzařují. Protože jsou pásové struktury spojitě, dochází k vyzařování ve všech vlnových délkách viditelného světla, které se projevuje jako typický kovový lesk. Tento jev nenese žádnou informaci o barvě; příčiny typické barevnosti některých kovů jsou složitější.

Kovová vazba je velmi typickým příkladem aplikace modelu potenciálové jámy, při určité abstrakci lze však princip této fyzikální úvahy přenést i na případ velmi významný v organické chemii, jímž jsou *π -elektrony konjugovaných*

systémů. Potenciálovou jamou je v tomto případě konkrétní molekula. Modelovat lze takto prakticky jakýkoliv konjugovaný systém, kde je vlivem rezonance posílená delokalizace π -elektronů (na obrázku níže například buta-1,3-dien).

Významná je však aplikace například v systémech aromatických, jako je benzen či jiné hückelovské aromáty, ale i některé charakteristické heterocykly. Model pak za předpokladu plné delokalizace umožňuje jednoznačné ztotožnění energie systému, které může být vzhledem k jeho velikosti složitější na popis konvenčnějšími metodami. Energie takovýchto sloučenin je však velmi důležité znát nejen pro plánování řady odvozených chemických syntéz, ale i pro diskusi stability nukleových kyselin nebo jejich umělých analog.

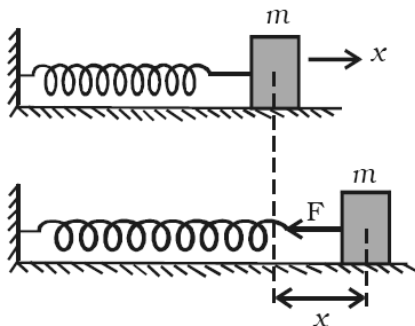
Je však zřejmé, že předložený model nestačí na popis všech vlastností takovýchto systémů, přinejmenším ne na popis takzvané s-kostry daných molekul; atomy, které ji tvoří, se totiž neustále pohybují. V následující podkapitole tedy uvedeme některé z těchto pohybů do kvantověmechanické souvislosti, čímž se připravíme na diskusi obecného popisu molekul, jejich struktury a reaktivity.



Obrázek 6: Příklady některých konjugovaných systémů. Posledním uvedeným je nukleobáze adenin.

3.2 Harmonický oscilátor

Systémem, který schematicky, přesto pro základní stav molekul s dostatečnou přesností popisuje v kvantové mechanice jeho pohyby, je *harmonický oscilátor*. V klasické mechanice můžeme snadno realizovat takzvaný *lineární harmonický oscilátor*, jehož abstrakci použijeme i v našem přiblížení v mechanice kvantové. Jeho realizace je ukázána na obrázku.

Obrázek 7: Lineární harmonický oscilátor¹⁴

Představme si jej jako závaží o hmotnosti m zavěšené na pevně uchycené pružince, která má při dostatečné pevnosti zanedbatelnou hmotnost. Pokud lineární oscilátor natahujeme, působíme silou, a udělujeme tedy závaží zrychlení. To jej vychýlí ve směru jedné souřadnicové osy o nějaký rozdíl polohy Δx a pružinka by měla tendenci prasknout. Při malých výchylkách se tak však nestane. Pružinka totiž působí proti směru pohybu takzvanou *návratnou silou*, která je odrazem jejích mechanických vlastností, zejména tuhosti. Závaží se tak při dosažení určité maximální výchylky v jednom směru začne pohybovat směrem opačným a za ideálních podmínek se tato situace opakuje teoreticky až do nekonečna času. Pohybovou funkcí, která popisuje harmonické oscilace, tedy závislost výchylky závaží na čase, je jak známo z hodin fyziky opět funkce goniometrická, kombinace funkcí $\cos$ a $\sin$. Obecně pak platí, že polohu harmonického oscilátoru v závislosti na čase popíšeme jako

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t),$$

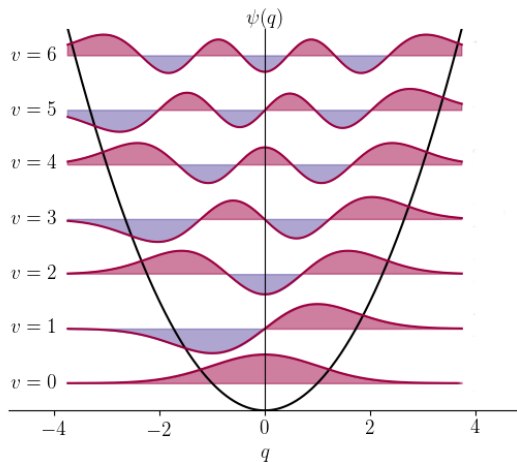
kde A a B jsou konstanty, které buď volíme, nebo typičtěji určujeme experimentálně. Veličina ω se nazývá *úhlová frekvence* a souvisí frekvencí harmonického kmitání v vztahem $\omega = 2\pi\nu$.

Ptáte se, jaké soustavy jsou obrazem harmonického oscilátoru v mikrosvětě? Pro chemika není třeba chodit daleko; tento model se hojně využívá pro popis *pohybů a síly chemické vazby*. Molekuly i jejich jednotlivé složky konají nepřetržitě celou řadu pohybů, z nichž některým se budeme dále věnovat, velmi významné jsou však *vibrace atomů*. Jejich alespoň limitní případ si můžeme představit jako pohyb atomu, tedy „závaží“ na myšlené „pružince“, tedy podél chemické vazby. Úchytem pružiny je skelet zbytku molekuly.

¹⁴ <https://files.askiitians.com/cdn1/images/2015410-103658317-7956-untitled.png>

Vibrační pohyby samozřejmě neprobíhají izolovaně, konají je obecně všechny atomy současně. Podobně jako v případě kmitů standardního harmonického oscilátoru ale není složité tyto pohyby *skládat*, a dokonce popsat pro celou molekulu pomocí takzvané její efektivní hmotnosti. Zájemcům o podrobnější odvození doporučujeme například náš repozitář¹⁵. Lineární harmonický oscilátor má navíc jednoduchou pohybovou rovnici, která umožňuje jednoduše stanovit jak jeho celkovou mechanickou energii, tak její změny. Řešení Schrödingerovy rovnice je technicky o něco složitější, ale přesto dostupné analyticky přesně. Na obrázku níže tak můžeme schematicky znázornit vlnové funkce harmonického oscilátoru pro jeho stavy o různé energii, jimž lze jednoznačně přiřadit takzvané *vibrační energie vazeb*.

Osa q na grafu níže se zavádí jako *zobecněná souřadnice* (analogie polohy popsané na ose x pro více rozměrů) a její rozdíl pro danou hladinu má význam maximální výchylky harmonického oscilátoru. Z důvodů vyplývajících z řešení pohybu harmonického oscilátoru, ať už v klasickém nebo kvantovém přístupu, ji lze ohraničit obloukem paraboly. v je *vibrační kvantové číslo*, které podobně jako například kvantové číslo n pro částici v potenciálové jámě úzce souvisí s energií systému. Jde tedy o konstantu vyskytující se v přesném řešení Schrödingerovy rovnice, jaké jsme popsali například pro atom vodíku.

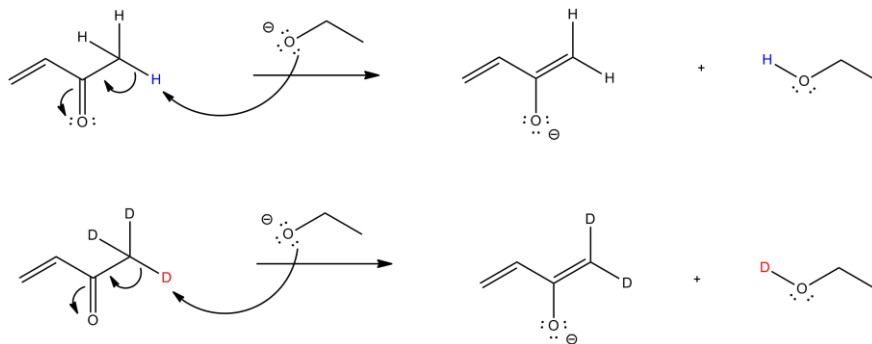


Obrázek 8: Vlnové funkce harmonického oscilátoru¹⁶

¹⁵ <https://www.dropbox.com/sh/0atmyjhw07rguhi/AAC1O3QqACBezl0IHHCpdJxOa?dl=0>

¹⁶ <https://scipython.com/static/media/uploads/blog/sho/sho-psi1-6.png>

Jednoznačné přiřazení vibrační energie vazeb má velký význam. Takoveto energie typicky leží v infračervené oblasti, je tedy možné je pohodlně měřit, a získat tak nejenom údaje o druhu a množství chemických sloučenin přítomných v dané soustavě, ale i předpovědět jejich reaktivitu. Zde má přímou vazbu i na měření reakčních rychlostí, které ukážeme na obrázku na příkladu *kinetického isotopového efektu*.



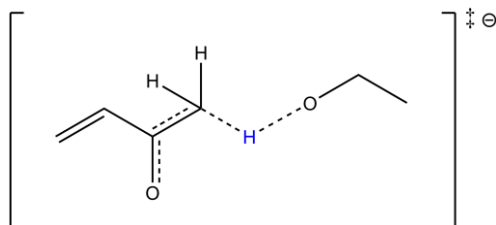
Obrázek 9: Příklad reakčního mechanismu pro kinetický isotopový efekt

V obou případech reaguje nenasycený keton s organickou bází – solí alkoholu – a vzniká takzvaný enolát a příslušný alkohol. Enoláty mají velký význam v řadě reakcí, z nichž si dovoluji zmínit reakce kondenzační. Pro nás je důležité, že pracujeme s prakticky stejným ketonem, v druhém případě je však na aktivním místě deuterovaný (všechny tři atomy H na methylové skupině jsou jak vidno vyměněny za atomy jeho isotopu D).

Je zřejmé, že reakce prakticky spočívá ve výměně protonu přecházejícího na alkoholát buď jako H^+ v prvním, nebo D^+ ve druhém případě. Než začne reakce probíhat, kmitá příslušná částice podél vazby C – H nebo C – D, jejichž síla a energie jsou pro danou molekulu jednoznačně předpovězené pomocí modelu harmonického oscilátoru. Poté, co se k výchozí molekule ketonu přiblíží alkoholát, dojde ke vzniku takzvaného *tranzitního (přechodového) stavu*, čili myšlené nebo skutečné „molekuly“, jejíž struktura je přesně přechodem mezi strukturami reaktantů a produktů. Strukturu tranzitního stavu ukážeme pro první příklad na obrázku níže.

Je vidět, že vyměňovaný atom vodíku (nebo ve druhém případě deuteria) nyní kmitá mezi atomy C a O. Síla vazby C – H a C – D je stejná, protože isotopy mají neodlišitelné chemické vlastnosti, deuterium je však výrazně těžší než vodík. Abychom jej donutili změnit takto výrazně jeho pohyby v chemických vazbách, musíme dodat větší energii. Za stejných podmínek tak bude reakce deuterovaného

derivátu výrazně pomalejší, což má značný význam v měření reakčních rychlostí i při plánování složitějších syntéz.



Obrázek 10: Tranzitní stav diskutované reakce

Pro nás však při studiu kvantové chemie není jen důležité, že tyto zásadní vlastnosti jsou jednoznačně dány a přiřazeny každé jednotlivé chemické sloučenině či materiálu, ale také proč tomu tak je. Než tedy budeme moci přistoupit k porovnání našich závěrů s výsledky experimentů prováděných vhodnými metodami, uvedeme tyto na příkladu obecného řešení víceelektronových systémů a následně je dáme do souvislosti s chemicky velmi významnými poznatky o *pohybech a energii molekul*.

3.3 Víceelektronové systémy

Pro diskusi víceelektronových systémů využijeme přesné řešení modelu pro *atom vodíku*, který jsme ukázali v předchozím dílu. Postup řešení pro atomové systémy je podobný, pro popis molekul na úrovni orbitalů využijeme později teorii *molekulových orbitalů*. Již jsme na ni narazili v případě modelu kovové vazby, kdy jsme jako kombinaci valenčních orbitalů atomů kovu odvodili valenční a vodivostní pásy. Tento méně typický příklad však byl zjednodušen jednak diskusí s nezávislým modelem částice v potenciálové jámě, jednak tím, že pro z pohledu mikrosvěta nekonečně rozlehlou makroskopickou plochu kovu nebylo nutné explicitně zahrnout do řešení strukturu atomových orbitalů. Je tedy zřejmé, že obecná konstrukce molekulových orbitalů závisí na struktuře molekuly i takzvané *orbitalové báze* jednotlivých atomů. Oběma těmto významným pojmům se budeme věnovat dále; molekulové orbitály budou podrobněji popsány v následujícím dílu.

Sestavení atomových orbitalů a jejich obsazování pro získ takzvané *elektronové konfigurace atomu* je podobné jako pro atom vodíku. Pro jakékoliv těžší víceelektronové atomy však již jde o problém alespoň tří těles (srovnejme například s řešením pro jádro a dva elektrony atomu He), který jak jsme uvedli, není řešitelný zcela přesně. Vhodného přiblížení však lze dosáhnout rozšířením analytického řešení jednoelektronových systémů.

Pro diskusi pravděpodobnostního popisu, jenž vedl k ukázce řešení vodíkového atomu, jsme využili skutečnost, že elektron jako záporně nabitá částice je ke kladně nabitému jádru přitahován elektrostatickou silou. Tato síla vytváří *elektrické silové pole*, které do soustavy vnáší energii. Vzhledem k tomu, že elektron či elektrony jsou v neustálém pohybu, vzniká v souvislosti s pohybem jimi nesených záporných nábojů v elektrickém poli i *pole magnetické*.

Potenciální energii atomu vodíku jsme do přesného řešení Schrödingerovy rovnice mohli vnést jako řešení rovnic popisujících soustavu dvou nábojů tak, jak je známe například z Coulombova zákona. Elektrony se však jako soustava záporných nábojů mezi sebou navzájem také elektrostaticky odpuzují. Pole záporného náboje vzniklé elektrony blízko u jádra navíc vzdálenější elektrony stíní, a oslabuje tak jejich přitahování ke kladnému jádru.

Řešení funkcí popisujících pohyb nebo pravděpodobnost výskytu částic v této soustavě je složité, můžeme je však myšlenkově redukovat na problém, kdy elektrony blízko sebe navzájem působí elektrostatickými odpudivými silami a vzdálenější se pak projevují jako pole záporného náboje, které odstiňuje vliv jádra. Metody řešení takovéto úlohy jsou různé, jeho obecným důsledkem je však *rozštěpení energetických hladin*.

V atomu vodíku závisí energie elektronu v daném orbitalu pouze na jeho hlavním kvantovém čísle n , ve víceelektronových systémech se příslušné hladiny štěpí a jejich energie závisí i na ostatních kvantových číslech. Lze vysledovat obecné stejné nebo velmi podobné trendy těchto závislostí, skutečné hodnoty energie však závisejí na vlastnostech konkrétního atomu, jeho velikosti, počtu elektronů a možných elektronových konfiguracích. Tyto závislosti se pak odrážejí i v soustavách atomů tvořících kovalentní, koordinační, kovové či iontové vazby. S energií těchto složitějších systémů velmi úzce souvisí jejich stabilita a reaktivita; lze tak vysledovat notoricky známou poučku o chování chemických systémů, kde *struktura určuje vlastnosti*.

Jedním z nejzákladnějších důsledků štěpení energií je postulát již uvedeného *výstavbového principu*, který intuitivně aplikujeme při sestavování elektronové konfigurace. Závislost energie daného uspořádání elektronů pak zobecňují takzvaná *Hundova pravidla*, kdy v úplnosti uvedeme první a nejvýznamnější z nich: „*Daná konfigurace má nejnižší energii při dosažení maximální multiplicity.*“

Přestože se to nemusí na první pohled jevit, toto pravidlo aplikujeme při sestavování konfigurace základního stavu – tedy stavu s nejnižší možnou energií – opět zcela intuitivně. Multiplicita je totiž pouhým vyjádřením počtu nespárovaných elektronů, které je pohodlné pro případné navazující operace se Schrödingerovou

rovnici. První Hundovo pravidlo tedy říká, že stabilní je taková konfigurace základního stavu, kde je nejvyšší možný počet nepárových elektronů.

Pokud Vám aplikace tohoto pravidla není zcela zřejmá, nic se neděje. Zkuste si pouze podle své intuice nakreslit rámečkové schéma zaplnění orbitalů elektrony v atomech například dusíku a kyslíku a své výsledky porovnejte s tvrzeními v předcházejících dvou odstavcích.

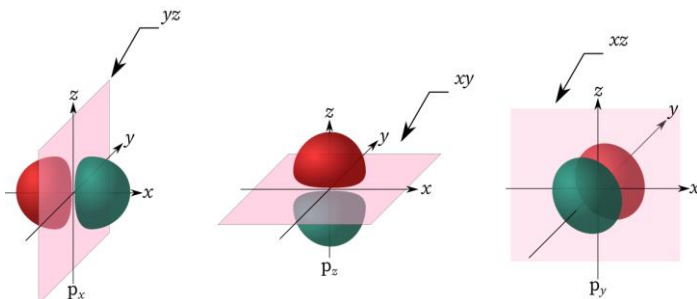
Výstavbový princip a první Hundovo pravidlo jinými slovy popisují závislost energií v atomových orbitalech na kvantových číslech ℓ a m_ℓ . Trendy závislosti energie na ostatních kvantových číslech a jejich kombinacích popisují zbývající dvě Hundova pravidla, případně navazující odvození, projevují se však spíše u atomů těžších prvků a nejsou pro nás tak podstatné.

Pokud bychom se v případech složitějších systémů zabývali jiným než základním stavem, tedy stavy s vyšší energií, není nic jednoduššího než předmětné energie změřit a přiřadit k nim možná elektronová uspořádání. Už totiž víme, že pro vybuzení elektronu na vyšší energetickou hladinu je potřeba elektromagnetické záření; energie atomových orbitalů odpovídají typicky fotonům v oblasti UV a viditelného světla. Podstatou těchto měření je metoda *spektroskopie*, které se budeme věnovat podrobněji dále.

Pro konstrukci molekul a jejich orbitalů však nejsou podstatné jen energie atomových orbitalů, ale také jejich *struktura* a *symetrie*. Tvary atomových orbitalů jsou typicky určovány stejně jako při řešení atomu vodíkového typu, a odpovídají tedy dříve ukázaným. Pro studium symetrie orbitalů je však ještě nutné navíc pojem *nodální (uzlová) rovina*.

Nodální rovinou je oblast, kde je vlnová funkce předmětného elektronu přesně nulová, a elektron se na v ní tedy nemůže nacházet. V případě atomu vodíku, jehož základní konfigurace má podobu H: $1s^1$, nemají uzlové roviny tak zásadní význam. Orbital $1s$ je dokonale kulový, uzlovou rovinu tedy nemá. Pro popis víceelektronových systémů a kombinace atomových orbitalů však mají nodální roviny značný význam.

Pro atomové orbitály není složité nechat uzlové roviny vykreslit na počítači, navíc uvedeme; jak je možné je jednoduše určit pomocí jejich domluveného značení. Nodální roviny se značí dolním indexem v symbolu atomového orbitalu, například $2p_x$. Dolní index při tom chápeme jako matematický výraz a pro určení rovnice nodální roviny jej položíme roven nule. V našem příkladu tedy pozorujeme, že má platit $x = 0$. Tato rovnice je splněna v rovině yz , která je nodální rovinou orbitalu $2p_x$. Počet nodálních rovin dané sady orbitalů, například $1s$ nebo $2p$ je roven jejich vedlejšímu kvantovému číslu ℓ . V našem případě bychom tedy mohli podobně najít uzlové roviny pro orbitály $2p_y$ a $2p_z$, jak můžeme ověřit na obrázku.

Obrázek 11: Znázornění orbitalů p a jejich uzlových rovin¹⁷

4 Molekuly a světlo

V předchozích kapitolách jsme se věnovali základním kvantověchemickým modelům a ukázali jsme jejich obecné aplikace pro popis různých systémů. Svá obecná pozorování a diskusi víceelektronových atomů teď můžeme využít pro podrobnější studium molekul. Ukázali jsme, že řada vlastností mikroskopických systémů včetně jejich energie, stability a chemické reaktivity, je určená pro danou molekulu, chemickou sloučeninu či materiál jejich strukturou.

S využitím dříve uvedených modelů tedy nejdříve popíšeme obecné pohyby molekuly relevantní pro kvantovou mechaniku a poté je dáme do souvislosti s energií v systému a jejím měřením, zejména díky jejich interakci se zářením. V příštím díle seriálu se pak detailněji zaměříme na strukturu molekul, sestavení molekulových orbitalů a jejich využití pro předpovězení reaktivity zkoumaných částic a interpretaci experimentálních pozorování.

4.1 Vazba a její pohyby

Podstatou interakce mezi atomy v molekulách je *chemická vazba*. Pro její popis existuje celá řada teorií, z nichž pro zajímavost můžeme zmínit *teorii valenční vazby*, *teorii hybridizace* nebo *teorii VSEPR*. Nás bude zajímat především *teorie molekulových orbitalů* a její důsledky. I bez podrobnějšího odvození, jež bude obsahem příštích kapitol, si můžeme představit, že molekulový orbital vzniká interakcí orbitalů atomových, a vymezuje tak prostor, přes který jsou sdíleny vazebné elektrony. Důležité je, že tento prostor je vymezen tak, že elektrony jsou v něm *delokalizovány*, a v souladu s pravděpodobnostním popisem se tak mohou nacházet všude v něm mimo nodální roviny. Než přistoupíme k sestavování molekulových orbitalů, dáme do souvislosti vlastnosti vazby, které musejí být v molekulách splněny.

¹⁷ <https://chemistrygod.com/assets/media/image/atomic-orbital-p-nodal-planes.png>

Molekuly jako mikroskopické částice konají neustálý neuspořádaný pohyb. Jeho interpretace by byla složitá i na úrovni kvantové mechaniky, proto je vhodné jej rozdělit na pohyby *translační*, *rotační* a *vibrační*. Translačním pohybem rozumíme volný posun celé molekuly v prostoru, který je z pohledu kvantové chemie podstatný pro větší systémy, jeho význam ale není zásadní. Staví na něm takzvaná *molekulová mechanika*, jejímuž popisu je vyhrazena závěrečná kapitola našeho seriálu. Velmi důležité jsou však obecně rotační a vibrační pohyby nebo jejich kombinace, jejichž povaha vychází z obecných pohybů jednotlivých vazeb. V souladu s naším popisem mikrosvěta jde totiž o pohyby kvantované, o nichž lze učinit obecné předpoklady. Vazba sestavená pomocí libovolného modelu pak tyto předpoklady musí splňovat.

Vazba se podle svého pohybu někdy označuje jako takzvaný *anharmonický vibrotor*, tedy soustava atomů ve vymezeném prostoru, které zároveň rotují a vibrují, čímž vzniká složený neharmonický pohyb. Vibrace vazeb jsme však už schopni popsat modelem *harmonického oscilátoru*. Víme také, že vazba může vibrovat za různých energií, které jsme schopni měřit v oblasti infračervených (IR) fotonů, a stanovit tak *pevnost a sílu vazby*.

Rotační pohyby jsou obecně složitější, vyžadují však ještě nižší energii, než jakou nesou fotony IR; typicky je srovnatelná s energií mikrovlnného záření. Na energetické hladině, která odpovídá konkrétní molekulové vibraci, tak může probíhat celá řada rotačních pohybů. Důležité však je, že rotační pohyby jsou velmi citlivé na *geometrii molekuly*, naše přístupy k sestavení vazby ji tedy musí respektovat a kombinovat atomy a atomové orbitály pouze tak, aby výsledek odpovídal geometrickým očekáváním. Měření energie rotačních pohybů nám pak při této správné interpretaci poskytuje informaci o *délce vazeb*.

Dosud jsme na několika místech uváděli motivaci k měření přesných energií elektronů v orbitalech a vibračních či rotačních pohybů molekuly. Je totiž třeba mít na paměti, že kvantová mechanika neurčuje chod přírody, pouze nám poskytuje nástroje, jak ji vhodně popsat. Přestože jde o velmi robustní teorii, její výsledky nemusejí být zcela jednoznačné – na jeden problém by bylo možné obecně formulovat více řešení. Naším úkolem je pak buď vybrat to nejspřávnější z nich, nebo učinit předpoklady, které nás rovnou dovedou ke správnému řešení.

Jak jsme uvedli, pro pozorované vibrační a rotační pohyby vazby definované geometrií molekuly například nemůžeme vazby sestavit libovolně, přestože matematické kombinace orbitalů participujících atomů by to v principu umožňovaly. Nejlepším nástrojem, s jehož pomocí lze učinit doplňující předpoklady, je vhodný experiment. Experimentální metodou, která má ke kvantové chemii pravděpodobně nejbližší a zaznamenala značný rozvoj téměř paralelně s rostoucím významem jejího teoretického výzkumu, je *spektroskopie*.

4.2 Úvod do spektroskopie

Spektroskopie je fyzikální obor zabývající se *interakcí záření a hmoty*. Zářením zde obecně myslíme jakékoliv záření elektromagnetického charakteru, v chemii se často uplatňují experimenty s UV a viditelným světlem, infračerveným zářením a případně mikrovlnami nebo RTG a gamma zářením. Tyto metody obecně slouží k popisu atomů a molekul a obsahují celou řadu užitečných informací.

Spektroskopie v UV a viditelné oblasti se rozsahem energií použitého záření překrývá s energiemi potřebnými k *přeskokům elektronů mezi hladinami valenčních orbitalů*. Dostáváme tak informace o orbitalových energiích, které spolu s kvantověchemickou interpretací mohou sloužit pro popis *energie vazeb a stability, případně reaktivity zkoumaných částic*. Je například zřejmé, že částice – atom či molekula – která z nějakých důvodů nebude moci získat stabilní elektronovou konfiguraci, bude vykazovat zvýšenou reaktivitu. Příklady takovýchto částic jsou typicky radikály a některé kladné i záporné ionty, ale i molekuly či jejich části s nevýhodným prostorovým uspořádáním a tak podobně.

Spektroskopie v oblasti RTG je pak jistým způsobem doplňková k těmto metodám – typicky se používá pro studium *vnitřních elektronů*, jimž je pro excitaci do vyšších hladin nutno dodat větší množství energie. Poskytuje tak detailnější vhled na povahu chemických vazeb a strukturu energetických hladin v molekulách i atomech.

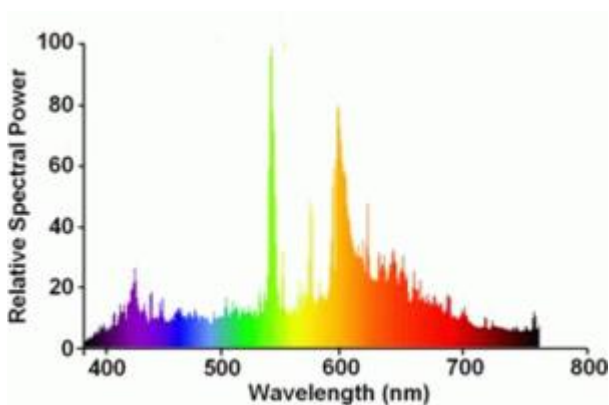
Záření o nižší energii, infračervené a mikrovlnné, jak jsme uvedli výše, excituje rotační a vibrační pohyby molekul, a mimo jiné tak poskytuje informace o *délce a síle vazeb*. Síla vazby totiž není jednoznačně převeditelná na její energii. Silou máme na mysli analogii tuhosti pružiny v lineárním harmonickém oscilátoru (viz výše), energií zde rozumíme energii vazebných orbitalů a elektronů.

Výčet použitelných typů záření samozřejmě není úplný; spektroskopie v oblasti RTG a gamma záření je navíc například užitečnou metodou, s jejíž pomocí lze získat strukturní data o pevných látkách a tak podobně. Obecné jsou však principy použití spektroskopických metod v *absorpčním* či *emisním* uspořádání.

Při experimentech v *absorpčním uspořádání* ozáříme naše zkoumané látky zářením v potřebném rozsahu vlnových délek a sledujeme jeho intenzitu v závislosti na energii poté, co prošlo vzorkem. Fotony o některých konkrétních energiích budou pohlceny atomy či molekulami ve vzorku; tím dojde k vybuzení jejich elektronů nebo dodání energie pro pohyb. Oproti intenzitě zdroje pak v oblasti těchto konkrétních energií pozorujeme úbytek intenzity (počtu fotonů). Získáváme tak *kvalitativní* i *kvantitativní* informaci o našem systému – podle toho, jakou energii měly absorbované fotony, jsme schopni přesně určit, jaké molekuly

je pohltily, a tedy složení vzorku. Počet absorbovaných fotonů nese informaci o počtu (koncentraci) konkrétních molekul.

Emisní uspořádání vyžaduje, aby atomům či molekulám tvořícím náš systém byla dodána energie z vnějšího zdroje, například zahřátím či elektrickým výbojem. Na energii bohaté stavy daných částic nejsou za daných podmínek stabilní, a budou se tedy energie zbavovat vyzařováním fotonů. Ty můžeme detekovat citlivou optikou a podobně jako v uspořádání absorpčním stanovit jejich energii a počet nesoucí informace, které nás zajímají. Příklad emisního spektra atomů si můžeme ukázat na obrázku.



Obrázek 12: Příklad emisního spektra¹⁸

Emisní spektrum se skládá z velkého množství čar lokalizovaných na určitých vlnových délkách, které odpovídají energii přechodu elektronů mezi atomovými orbitály atomů či atomárních iontů přítomných v soustavě. Na obrázku jsou znázorněny i barvy viditelného světla, jímž detekované vlnové délky odpovídají. Relativní intenzita („spectral power“) je převeditelná na jejich počet.

Emisní spektra molekul či spektra absorpční mohou být složitější na interpretaci, některým z nich se tedy budeme věnovat v příštích kapitolách, kde je dáme do souvislosti se studiem reálných chemických systémů. I pro jejich popis však vyjdeme ze základních kvantověchemických modelů a základních spektroskopických pravidel, jaké byly popsány v kapitolách výše; studium větších systémů si navíc zjednodušíme na základě znalostí o struktuře molekul.

¹⁸ <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/28/MHL.png/300px-MHL.png>

Zajíček chemik

