



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 10 (2011/2012)

Série 3



Korespondenční seminář
probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už desátým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují zaměstnanci a studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a Univerzity Palackého v Olomouci.

Jak KSICHT probíhá?

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

Proč řešit KSICHT?

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

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

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

Pro letošní akademický rok se nám navíc podařilo zajistit **promíjení přijímacích zkoušek** do chemických (a některých dalších) studijních oborů **na Přírodovědecké fakultě UK**. Bez přijímací zkoušky budou přijati řešitelé, kteří ve školním roce 2010/2011 získali alespoň 50 % z celkového počtu bodů nebo ve školním roce 2011/2012 v 1.-3. sérii získají alespoň 50 % z celkového počtu bodů za tyto série.

Jaké úlohy na vás čekají?

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

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál Úvod do výpočetní chemie. Dozvíte se spoustu zajímavých informací, které vám umožní přemýšlet o světě kolem sebe trochu jinak. Znalosti, které získáte, pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen zaregistrovat¹ na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2 nebo elektronicky přes webový formulář² jako soubory typu PDF.

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

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), uveďte svoje celé jméno, název a číslo úlohy! Řešení pište čitelně, vězte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do samostatného souboru typu PDF a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést svoje celé jméno, název a číslo úlohy! Více informací o elektronickém odesílání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

Do řešení také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty budujeme. Uveďte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná. Řešení

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

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

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

Tipy a triky

Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: Accelrys Draw 4.0 (freeware s povinnou registrací; Windows), ChemSketch 12.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows, Linux) a Chemtool (GPL; Linux).

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu³ naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz. Jestliže má úloha více autorů, pište prvním uvedenému.

Errata

Ve druhé sérii v úloze 4 v otázce 1 jsme po vás chtěli napsat reakci železitých iontů a manganistanových iontů. Tyto ionty spolu samozřejmě nereagují, šlo o řádění tiskařského šotka, jak mnozí poznali. Správně se mělo jednat o reakci železnatých iontů a manganistanových iontů, na což jste téměř všichni přišli.

Tiskařský šotek si také pohrál s číslováním otázek v úloze 2, které samozřejmě měly začínat číslem 1, nikoli 6.

Termín odeslání 3. série

Série bude ukončena 27. února 2012. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka, či čas na serveru KSICHTu).

³ <http://ksicht.natur.cuni.cz>

Úvodníček

Drahé řešitelky, draží řešitelé,

někdy mi připadá, jako by lidé měli tendenci hodnotit vše kolem nás pouze ze špatného, pesimistického, zkrátka z negativního úhlu pohledu. Kde kdo je dnes neomalený nemrava a nestydatý necita. Kdy jste ale naposledy slyšeli někoho o někom prohlásit, že je omalený a stydatý? Lidé tečnají, jasně a nechávají jako by zcela zmizeli. Rozhodl jsem se proto s tímto trendem něco udělat. Chtěl bych vám proto místo obvyklého úvodníku popřát, abyste netrpěli žádným neduhem, tak častým pro toto zimní období a pořídili si raději místo něj raději nějaký pěkný duh. Například ony tolik blahodárné štovice. Přeji vám také, aby všechny lži, které zaslechnete, byly pouze horázná a všichni lidé kolem vás byli pouze rvózní doukové s přistojným chováním andrtálce.

Chtěl bych vás také poprosit, abyste v rámci podpory tohoto pozitivního trendu byli při řešení KSICHTu, ale i ve svém osobním životě co nejméně zlomní a zdolní, protože zkušenost říká, že pokud je člověk dostatečně posedný a motorný, jsou nakonec všechny problémy dozírné.

za autorský kolektiv,

Honza Havlík

Zadání úloh 3. série 10. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Slovní fotbal**

Autorka: Pavla Perlíková

(6 bodů)

*Víte, jak poznáte chemika? No přece podle bílého pláště!
A víte, jak poznáte KSICHTího chemika? No přece podle toho,
že je hravý! Zde je důkaz.*

Honza a Jirka se potkali na autobusové zastávce. Aby jim čekání rychleji uběhlo, rozhodli se, že si zahrají slovní fotbal. A ne ledajaký - chemický! Po chvíli ale zjistili, že skládat za sebe chemické termíny je moc jednoduché. „Víš co, budeme ta slova jenom popisovat. Druhý to slovo bude muset uhodnout a vymyslet další slovo, které bude mít první písmenko stejné, jako bylo poslední písmenko v předchozím slově. Určitě to bude zábavnější,“ navrhl Honza. „Tak jo,“ souhlasil Jirka, „vykopávám!“ A už to jelo.

J: „Seminář s olefinem v logu (A).“

H: „Disacharid z glukózy (B).“

J: „Tricyklický uhlovodík poprvé izolovaný z hodonínské ropy (C).“

H: „Částice vznikající radiativním rozpadem atomu ^{18}F (D).“

J: „Voník (E).“

H: „Stereoisomer, který není opticky aktivní (F).“

J: „101 325 Pa (G).“

H: „Látka vznikající redukcí ketonu pomocí NaBH_4 (H).“

J: „Třída elementárních částic, mezi které patří elektron (I).“

H: „Švédská vesnice, podle které byly pojmenovány čtyři prvky (J).“

- Napište slova A-J.
- Stejně jako jsou KSICHTí chemici hraví, tak jsou autoři úloh šťouraví. Zde je důkaz. Odpovězte na otázky, které se týkají slov A-J.
 - Kdo pro tento seminář vytvořil nejvíce úloh?

- Jak tento disacharid reaguje s Tollensovým činidlem?
- Kdo tento uhlovodík jako první připravil chemickou syntézou?
- V jaké lékařské zobrazovací metodě se používá rozpadu izotopu ^{18}F ?
- Od které sloučeniny je odvozen obrozenecový název tohoto prvku?
- Kdo jako první rozdělil opticky aktivní stereoisomery kyseliny vinné?
- Jaký je standardní tlak podle IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii)?
- Co vznikne redukcí ketonu acetofenonu zinkovým amalgamem v prostředí kyseliny chlorovodíkové?
- Kdo objevil elektron?
- Který další prvek byl pojmenován podle švédského města?

- KSICHTí chemici mají hravost, KSICHTí autoři šťouravost... Ale co má KSICHT? Odpověď hledejte mezi písmeny slov A-J. Každé slovo v sobě ukrývá nanejvýš jedno písmenko tajenky, pravděpodobnost výskytu tajenkového písmena ve slově je 80 %. Písmena mají ve všech slovech stejnou pozici, tajenka se čte shora dolů.

Úloha č. 2: Cool pokusy**(10 bodů)**

Autoři: Luděk Míka, Jan Bartoň



Stejně jako každý rok, i tentokrát jsme pro vás chtěli připravit praktickou úlohu, tedy pokus, který byste si mohli udělat u vás doma. Bohužel se poměrně záhy ukázalo, že tato úloha bude poněkud náročnější na laboratorní vybavení. Rozhodli jsme se ale neslevit nic z původní myšlenky. Pokusy jsme udělali u nás v laboratoři a zaznamenali na kameru. Teď je tedy na

vás videa zhlédnout a vysvětlit, co se při pokusech dělo.

Pokus první

<http://youtu.be/2to24XyCjBs>

1. Jakou teplotu má kapalina v nádobě?
2. Na co se používá v průmyslu/běžném životě kapalný dusík? Uveďte alespoň tři příklady.
3. Proč klouže křída po stole téměř bez tření? Jak se daný jev jmenuje?
4. Proč z gumové hadice stříká dusík?
5. Proč gumová hadice zkřehla?

Pokus druhý

<http://youtu.be/JqGS0REkVCc>

6. Co je kapalina, která kondenzuje na plechovce? Uveďte důvod, proč tomu tak může být.

Pokus třetí

<http://youtu.be/Iks8cAS2eUM>

7. Jaký plyn je v tlakové lahvi? Kde byste se s těmito lahvemi v běžném životě mohli setkat?
8. Jakou teplotu má kapalina ve zkumavce? Je myšlena teplota chvíli po vytažení z kapalného dusíku, kdy se teplota ustálí.
9. Proč se kapalina lepí k magnetu? Svě tvrzení podložte nějakým rozumným (chemickým) vysvětlením.
10. Proč je kapalina světle modrá?

11. Jak se označují výbušniny, ve kterých se jako jedna ze složek používá právě ona namodralá kapalina? Jak fungují?

Pokus čtvrtý

<http://youtu.be/H-uhIAzrWbc>

12. Čím je způsobena bílá mlha?
13. Proč se fenolftalein odbarvil?
14. Co je to superkritický CO₂ a na co se používá?

Pokus pátý

<http://youtu.be/r4oU6wqcjNk>

15. Popište chemickou rovnici, co se ve zkumavce stalo po přihození sodíku. Čím je způsobena modrá barva?
16. K čemu se v chemii tento roztok používá?
17. Čpavek lze jednoduše zkapalnit. Jak se tato vlastnost čpavku v běžném životě využívala (a využívá)?

Pokus šestý

<http://youtu.be/4ytBJvR5rI8>

18. Jaká látka vznikla ochlazením kyslíko-vodíkového plamene? Vysvětlete, kde se tam bere.
19. Kde v domácnosti byste tuto látku našli?
20. Jak byste připravili tuto látku v laboratoři? Jak se vyrábí průmyslově?

P. S.: Všechna videa také můžete najít na KSICHTím kanálu (kanalKSICHTu) na Youtube.

Úloha č. 3: Jeden prsten vládne všem**(8 bodů)**

Autor: Pavel Řezanka



Pomaloučku se zvedl na všechny čtyři a tápal kolem sebe, až se dotkl stěny tunelu, ale napravo ani nalevo nemohl nic najít, vůbec nic, žádnou stopu po skřetech, žádnou stopu po trpasličích. Hlava mu třeštila a vůbec si nebyl jistý ani o směru, kterým běželi, když spadl. Pustil se nazdařbůh a ulezl tak kus cesty, až mu najednou přišlo pod ruku cosi, co mu připadalo jako drobný prstýnek z chladného kovu, ležící na podlaze tunelu.⁴

1. Jak se celým jménem jmenuje postava, která našla zmiňovaný prsten?

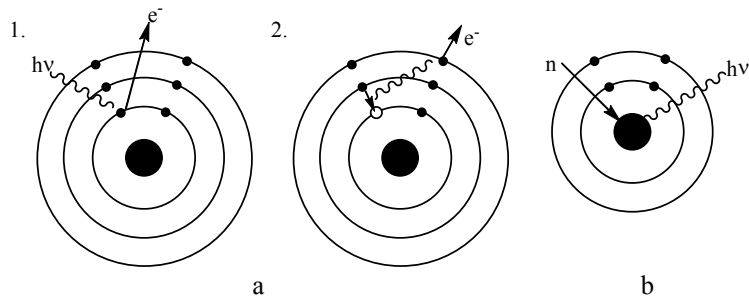
Představte si, že by se vám nyní dostal do rukou tento prsten a vy byste chtěli zjistit jeho složení, aniž byste ho jakkoli poškodili.

2. Jak se obecně nazývají metody, kterými byste mohli prsten zkoumat?

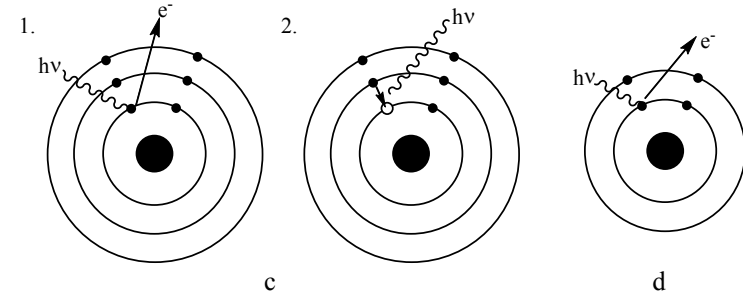
3. Lze těmito metodami zjistit složení v celém objemu prstenu nebo jsou nějak limitované?

Do výše zmíněných metod patří například neutronová aktivační analýza (NAA), rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF – X-ray fluorescence spectroscopy), Augerova elektronová spektroskopie (AES), fotoelektronová spektroskopie (PES – photon electron spectroscopy, dále se dělí na XPS a ESCA).

4. Přiřaďte jednotlivé mechanismy zobrazené na obrázcích 1a až 1d výše uvedeným metodám.



⁴ J. R. R. Tolkien: Hobit aneb Cesta tam a zase zpátky, Odeon Praha 1991, přeložil František Vrba, 2. vydání.



Obrázek 1. Mechanismy excitace; $h\nu$ odpovídá vysokoenergetickým fotonům, většinou rentgenovému nebo gamma záření; e^- je elektron; n je neutron

5. Vysvětlíte zkratky XPS a ESCA a uveďte, jaký je mezi těmito metodami rozdíl.

6. Jedna z výše uvedených 4 metod se od ostatních liší tím, že kromě samotného přístroje je ještě potřeba alespoň menší jaderný reaktor. O které metodě je řeč? K jakému účelu je třeba zmíněný jaderný reaktor?

7. Na kterých místech v ČR se nachází jaderné reaktory?

Zbylé 3 techniky jsou založeny na podobném principu, liší se jen tím, co detekujeme.

8. Dochází v těchto třech technikách současně ke všem znázorněným jevům, a nebo vždy probíhá jen jeden konkrétní jev?

Pro analýzu prstenu je nevhodnější metoda XRF, neboť není potřeba prsten jakkoli upravovat, analýzu lze provést přímo na vzduchu a existují i příruční XRF spektrometry, takže není třeba nosit prsten k přístroji.

9. Jakým vlnovým délkám odpovídá rentgenové záření?

Prsten bychom tedy měli analyzovaný a je tedy na čase prozkoumat, zdali je to skutečně ten prsten.

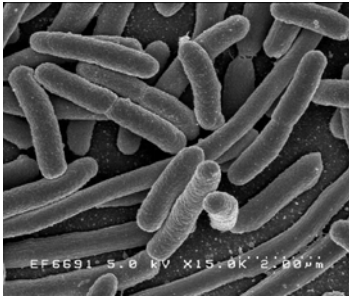
10. O prstenu je známo, že na jeho zničení nestačila kovářská výheň, ale bylo potřeba ho hodit do aktivní sopky, tj. do lávy. Zjistíte hodnoty těchto dvou teplot a diskutujte problematiku zničení prstenu.

11. Pokud bychom měli na výběr železo, stříbro a zlato, z jakého kovu by bylo nejlepší vyrobit prsten, aby vydržel co nejvyšší teplotu?

12. Jak byste se nejspíše přesvědčili, že se jedná skutečně o vládnoucí prsten?

Úloha č. 4: Thioesterasa**(10 bodů)**

Autorka: Jarmila Tvarůžková



Je 8:56 a mě vítá známá vůně laborky. Dnes mám v plánu extrakci mastných kyselin z geneticky upravených buněk Escherichia coli K27. Buňky jsem nejprve naindukovala IPTG v tekutém živném médiu s karbenicilínem. K27 je kmen E. coli obsahující mutaci v genu fadD, která jim znemožňuje β -oxidaci mastných kyselin. Vytáhnu svoje baňky s buňkami ze třepačky a odnesu je do centrifugy. Nastavím 4000 otáček za minutu a 15 minut.

β -oxidace je proces degradace mastných kyselin, které byly po vstupu do buňky nejprve aktivovány koenzymem A. Mutace fadD v buňkách E. coli K27 způsobuje, že buňky vypouštějí mastné kyseliny do živného média, kde se kyseliny akumulují. To se projeví na buňkách i fenotypicky – při produkci velkého množství mastných kyselin se růst buněk zpomalí a můžeme pozorovat i jinou morfologii buněčných kolonií.

1. Co je záhadná molekula IPTG? Na co se v molekulární biologii/biochemii používá? Napište celý název a nakreslete vzorec.

Bakteriální buňky můžeme upravovat vložením kruhové DNA - plasmidu. Buňky kmenu E. coli obsahují plasmid s resistencí proti karbenicilínu a kusem DNA kódujícím enzym thioesterasu specifickou pro nasycené mastné kyseliny s krátkým lineárním řetězcem navázané na „acyl carrier protein“ (ACP).

2. Jakou reakci katalyzuje acyl-ACP thioesterasa? Napište katalyzovanou reakci pro kyselinu máselnou navázanou na ACP.

3. Proč jsem buňkám do média přidala i antibiotikum karbenicilín? Nakreslete vzorec karbenicilínu.

Centrifugací jsem oddělila buňky od média a do čistých zkumavek jsem přesunula 2 mL média z každého vzorku. K médiu jsem navíc přidala směs mastných kyselin C7 a C11 o známé koncentraci zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a směs chloroformu a methanolu v poměru 1:1. Směs jsem promíchala na vortexu a následně znovu krátce centrifugovala, abych rychleji rozdělila fáze.

4. Vysvětlete, proč jsem použila kyselinu chlorovodíkovou. Nápoděda: Jaký bude náboj mastných kyselin v kyselém prostředí? (pK_a mastných kyselin $\approx 4,6$)

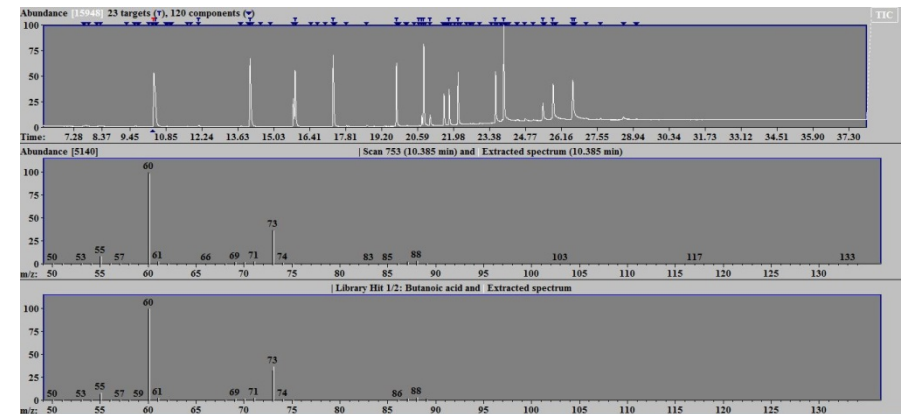
5. Ve které fázi po extrakci najdeme většinu mastných kyselin? Bude to spodní těžší, nebo horní lehčí fáze? Svoji odpověď zdůvodněte.

Po vortexování a centrifugaci jsem přesunula příslušnou fázi s mastnými kyselinami do čistých zkumavek a zakoncentrovala ji odpařením. Koncentrované vzorky jsem pak analyzovala plynovou chromatografií spojenou s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Tato metoda je vhodná na identifikaci a měření množství těkavých látek ve vzorku.

6. Směs mastných kyselin pro analýzu GC-MS se často derivatizuje, například methylací nebo butylací. Navrhněte reakci pro butylaci kyseliny oktanové. Uveďte možný důvod, proč je vhodné mastné kyseliny pro analýzu s GC-MS derivatizovat.

Plynová chromatografie funguje na principu rozdílné afinity složek vzorku k dané koloně. Jednotlivé složky procházejí kolonou různou rychlostí, čímž se rozdělí a my pak získáme časový záznam ve formě tzv. piků, které odpovídají jednotlivým složkám směsi a jejich množství.

Rozdělené složky poté analyzujeme hmotnostní spektrometrií. Porovnáním s knihovnou spekter pak můžeme jednotlivé píky z GC-MS analýzy přiřadit ke konkrétním sloučeninám a z poměru jejich velikostí můžeme vypočítat i relativní množství určité látky.



Obrázek 1. Výstup z programu AMDIS na zpracování dat z GC-MS. V horní části obrázku je chromatogram plynové chromatografie, ve střední části je naměřené hmotnostní spektrum složky vzorku s retenčním časem 10,385 min a ve spodní části je záznam z knihovny spekter, který byl přiřazen k naměřenému spektru.

Pro můj vzorek jsem dostala následující hodnoty:

Název	Retenční čas (min)	Plocha píku
Kyselina butanová	10,385	30110030
Kyselina hexanová	14,419	9886863
Kyselina heptanová	16,121	4176009
Kyselina oktanová	17,579	8115390
Kyselina <i>n</i> -dekanová	20,004	5089030
Kyselina (<i>E</i>)-dec-3-enová	20,981	878471
Kyselina undekanová	21,059	5269780
Kyselina dodekanová	22,039	2701382
Kyselina (<i>Z</i>)-dodec-5-enová	22,384	5581226
Kyselina tetradekanová	23,836	2191936
Kyselina (<i>Z</i>)-tetradec-7-enová	24,161	6365259
Kyselina <i>n</i> -hexadekanová	25,742	641407
Kyselina (<i>Z</i>)-hexadec-9-enová	26,154	1290381

Pro výpočet koncentrace stačí porovnat velikosti plochy píků jednotlivých měřených mastných kyselin s velikostí plochy píku standardu o známé počáteční koncentraci:

$$A(\text{měřeně}) / A(\text{standard}) = n(\text{měřeně}) / n(\text{standard}) \quad (1),$$

kde A je plocha píku a n je látkové množství dané látky ve vzorku.

- Podle výše uvedených dat vypočtete, jakou molární koncentraci kyseliny máselné jsem měla ve vzorku, když jsem použila kyselinu heptanovou jako standard. Do zkumavky s 2 mL média jsem přidala 10 μ L směsi C7 a C11, obě o koncentraci 1 mg/mL.
- Proč jsem do vzorku jako standard přidala kyselinu heptanovou a ne třeba hexadekanovou?
- K čemu mohou buňky potřebovat acyl-acyl carrier protein (ACP) thioesterasu?

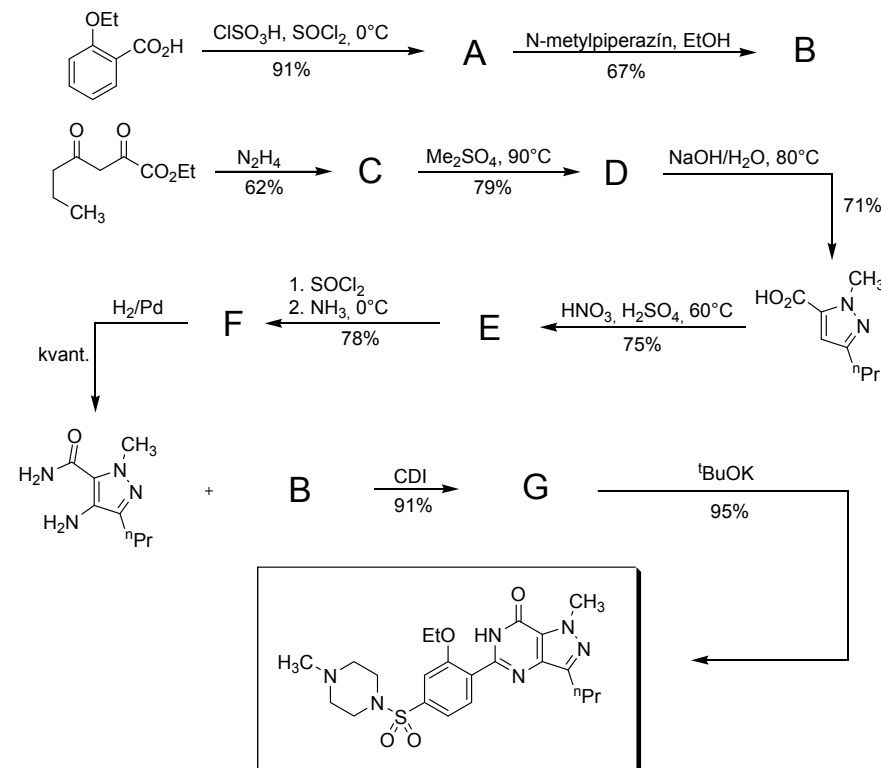
Úloha č. 5: Syntéza léčiva, o kterom počul asi každý

(11 bodů)

Autor: Marek Buchman



Táto úloha sa zaoberá syntézou svetoznámeho liečiva, vyvinutého spoločnosťou Pfizer. Behom prvých 14 dní od jeho uvedenia na americký trh naň bolo vypísaných viac ako 3 milióny lekárske predpisov. Okrem iného sa toto liečivo používa aj na liečbu pacientov trpiacich pľúcnou artériovou hypertenziou. Priemyselnú syntézu tohto liečiva popisuje nižšie uvedená reakčná schéma.



- Doplňte vzorce meziproductov A, B, C, D, E, F a G.
- Vypočítajte celkový výťažok syntézy vzhľadom na východiskový etylester kyseliny 2,4-dioxoheptánovej. Pri výpočte považujte výťažok meziproductu B za 100%.
- Napište mechanizmus vzniku meziproductu C a pomenujte systémovým názvom zlúčeninu N₂H₄.
- Pomenujte reaktant „CDI“ systémovým názvom a nakreslite jeho štruktúru.
- V predposlednom reakčnom kroku z meziproductu B a CDI vzniká najprv „*in situ*“ zlúčenina, ktorá následne reaguje so 4-amino-1-metyl-3-propyl-1*H*-pyrazol-5-karboxamidom za vzniku meziproductu G. Nakreslite jej štruktúru a uveďte, čo je hnacou silou tejto reakcie.
- Vysvetlite pojem „*in situ*“.

Řešení úloh 2. série 10. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: 3D chemical puzzles

(8 bodů)

Autoři: Jan Bartoň, Luděk Míka

- Chemistry is everywhere around us (Chemie je všude kolem nás)
- Výsledné dvojice a jejich český překlad:

Iron Maiden	heavy metal	Iron Maiden (železná děvčata)	heavy metal (těžký kov)
M	molar mass	M	molární množství
10 ⁻²⁸ m ²	barn	10 ⁻²⁸ m ²	barn (stodola)
precision	accuracy	správnost	přesnost
ClO ₄ ⁻	perchlorate	ClO ₄ ⁻	chloristan
tin	soldering iron	čín	pájka
brine	salt solution	solanka	roztok soli
ClO ₃ ⁻	chlorate	ClO ₃ ⁻	chlórečnan
IO ₄ ⁻	periodic	IO ₄ ⁻	iodistý
IA group	alkali family	IA skupina	alkalické kovy
bulb	tungsten	žárovka	wolfram
charcoal	carbon	dřevěné uhlí	uhlík
acid	base	kyselina	báze
Pasteur	tartaric acid	Pasteur	kyselina vinná
amount of substance	mole	množství látky	mol (krtek)
concentration	molarity	koncentrace	koncentrace
distillation	boiling point	destilace	bod varu
calcium carbonate	limestone	uhličitan vápenatý	vápenec
noble gases	0 group	vzácné plyny	nultá skupina
Thomson	plum pudding	Thomson	švestkový nákyp
crucible	annealing	kelímek	žihání
fusion	melting	tání	tání
James	Bond	James (Jakub)	Bond (Vazba)
decay	halflife	rozpad	poločas
solvent	solut	rozpuštědlo	rozpuštěná látka
Iron Man	Stark	Iron Man (železný muž)	Stark
titration	burette	titrace	byreta
dissolving	precipitation	rozpuštění	srážení
Queen	Mercury	Queen (Královna)	Mercury (Rtuť)
inner transition elements	f-block	vnitřně přechoné prvky	f-blok

plum pudding – model atomu vytvořený Thompsonem po objevu elektronu. Předpokládá, že atom je kladně nabitá hmota ve které plují elektrony, podobně jako v anglickém pudingu

barn – jednotka plochy odpovídající 10^{-28} m². Používá se v jaderné fyzice pro vyjádření velikosti aktivního průřezu.

3. Ry - Rydberg je jednotka energie používaná v chemii. Odpovídá 13,6 eV, tedy ionizační energii vodíkového atomu.

M se v chemii používá pro označení molární hmotnosti

Standardní podmínky – podle aktuálního nařízení IUPAC 10⁵ Pa, 0 °C

4. Ikosaedr má pětičetnou rotační osu, což odporuje krystalografickému omezení. Aby šel prostor bezezbytku vyplnit, musí mít základní buňky pouze dvojčetnou, tříčetnou, čtyřčetnou nebo šestičetnou rotaci. Výjimkou mohou ale být tzv. kvazikrystaly.
5. Po vynechání odlehlých hodnot, trvalo řešení průměrně 2 hodiny a 53 sekund. Zda bylo oblíbenější použití lepidla nebo izolepy, se nám zjistit nepodařilo.

Otázka 1 – 1,5 bodu, 2 – 3 + 1 bod, 3 – 1,5 bodu, 4 – 1 bod. Celkem 8 bodů.

V případě řešení v češtině byl odečten jeden bod.

Poznámka: Měli jsme pro vás připravené i anglické řešení, nakonec jsme se ale rozhodli zveřejnit to české. Bylo tak učiněno z toho důvodu, aby ti z vás, kteří nejsou v anglickém jazyce tolik zdatní, zjistili, co jsme od vás chtěli slyšet (napsat). Všem anglofilům se tímto omlouváme.

Úloha č. 2: Graetzlův solární článek

(11 bodů)

Autoři: Karel Berka, Kateřina Holá

- Transparentní elektroda je anoda (odčerpává elektrony z excitovaného barviva).
- Redukce. $I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$
- Jód je nepolární, a proto se ve vodě nerozpouští. S jodidem nicméně reaguje za vzniku trijodidu, který nese náboj a tedy ve vodě rozpustný je.
- a. Vzhledem k tomu, že má článek rozměry 1×1 cm a polovinu tloušťky tvoří TiO₂, je plocha S právě 1 cm².

b. V druhém případě musíme určit povrch válcovitých nanopórů. Víme, že budou tvořit polovinu objemu:

$$V_{pory} = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ cm}^3 = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3.$$

Celková výška nanopórů h je pak:

$$V_{pory} = \pi \cdot r^2 \cdot h \Rightarrow h = \frac{V_{pory}}{\pi \cdot r^2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-7}}{\pi \cdot (10 \cdot 10^{-9})^2} = 7,96 \cdot 10^8 \text{ m}.$$

A plocha nanopórů je pak povrch boků válce:

$$S = 2\pi \cdot r \cdot h = 2\pi \cdot 10 \cdot 10^{-9} \cdot 7,96 \cdot 10^8 = \underline{\underline{50 \text{ m}^2}}$$

Poznámka: Plocha kontaktu mezi TiO₂ a barvivem se tedy mnohonásobně zvětší a odvod excitovaných elektronů z barviva je tedy snadnější.

5. Ve vzorci neznáme ani koncentraci látky, ani molární absorpční koeficient. Ale jsou to veličiny, které se nebudou měnit. Můžeme je tedy sloučit do konstanty:

$$-\log \frac{I}{I_0} = K \cdot L \Rightarrow K = \frac{-\log \frac{I}{I_0}}{L}$$

Velikost konstanty bude stejná pro oba různě tlusté články, takže můžeme rovnice spojit:

$$K = \frac{-\log \frac{I^{50}}{I_0}}{L^{50}} = \frac{-\log \frac{I^{99,9}}{I_0}}{L^{99,9}} \Rightarrow L^{99,9} = L^{50} \frac{\log \frac{I^{99,9}}{I_0}}{\log \frac{I^{50}}{I_0}}$$

Množství prošlého světla je vždy doplňkem ku světlu pohlcenému článkem, takže intenzita prošlého světla při pohlcení 50 % je 50 % I_0 a při pohlcení 99,9 % je 0,1 % I_0 . Pak již lze tloušťku článku pohlcujícího 99,9 % světla snadno vypočítat jako:

$$L^{99,9} = L^{50} \frac{\log \frac{I^{99,9}}{I_0}}{\log \frac{I^{50}}{I_0}} = 1 \cdot \frac{\log 0,001}{\log 0,5} = \underline{\underline{9,96 \text{ mm} \approx 1 \text{ cm}}}$$

Poznámka: Jestliže tedy chceme zachytit dostatečnou část dopadajících fotonů, musí mít článek dostatečnou makroskopickou tloušťku, což jde proti požadavku na co největší plochu kontaktu barviva a TiO₂.

6. Energie fotonu musí být alespoň taková, aby excitovala elektron o energii odpovídající šířce mezi hladinami.

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

$$E = \Delta E \cdot e$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E \cdot e} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\Delta E \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}$$

„Černé barvivo“ ($\Delta E = 1,6 \text{ V}$) je schopno zachytit fotony s maximální vlnovou délkou 772 nm.

„N3 barvivo“ ($\Delta E = 1,8 \text{ V}$) je schopno zachytit foton s maximální vlnovou délkou 686 nm.

7. „Černé barvivo“ zachytí fotony celého viditelného spektra. „N3 barvivo“ není schopno zachytit fotony s vlnovou délkou delší než 686 nm (červená barva).
8. Budeme se pohybovat na úrovni jednoho elektronu, který je článkem vyprodukovan. Článek poskytuje napětí $U = 0,7 \text{ V}$, čemuž pro jeden elektron odpovídá energie E :

$$E = e \cdot U = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,7 = \underline{\underline{1,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}}}$$

Naproti tomu foton zeleného světla o vlnové délce 550 nm nese o něco větší energii E_λ :

$$E_\lambda = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{550 \cdot 10^{-9}} = \underline{\underline{3,61 \cdot 10^{-19} \text{ J}}}$$

Teoretická účinnost η_{teor} je dána podílem těchto hodnot:

$$\eta_{\text{teor}} = \frac{E}{E_\lambda} = \frac{1,12}{3,61} = \underline{\underline{0,31}}$$

Skutečná účinnost η_{skut} je pak dále snížena tím, že ne každý foton je přeměněn na elektron elektrického proudu:

$$\eta_{\text{skut}} = \eta_{\text{teor}} \cdot 0,8 = \underline{\underline{0,25}}$$

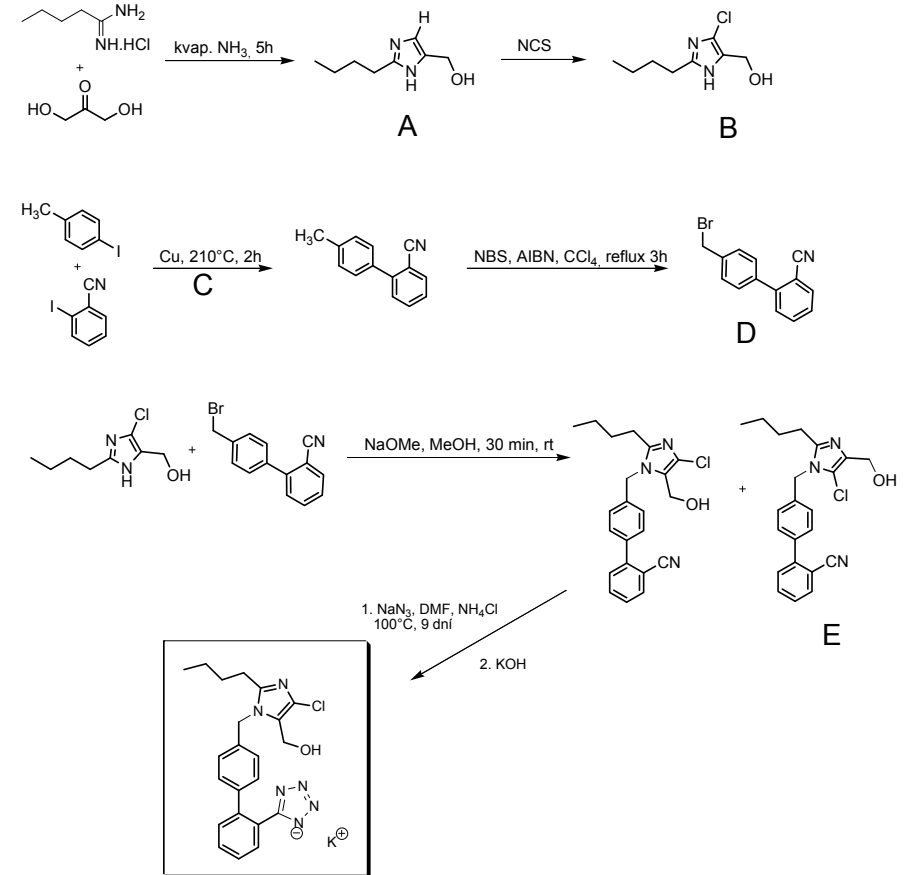
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 2 body, 4 – 1,5 bodu, 5 – 1,5 bodu, 6 – 2 body, 7 – 0,5 bodu, 8 – 2 body. Celkem 11 bodů

Úloha č. 3: Syntéza liečiva

(10 bodů)

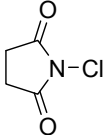
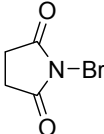
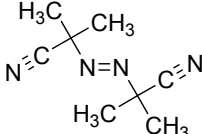
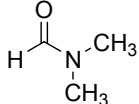
Autor: Marek Buchman

1. Meziprodukty sú uvedené v nasledujúcej schéme.



2. Reakčné podmienky pre túto reakciu sú: Cu prášok, vysoká teplota.
3. Reakciu tohoto typu objavil Fritz Ullmann. Význam slova coupling hovorí o tvorbe väzby uhlík–uhlík, ktorá vzniká za prítomnosti prechodného kovu ako katalyzátora (prípadne i organokovového reagentu).
4. Vzorec izoméru E je uvedený v schéme vyššie.

5. Konvergentná syntéza je taká syntéza, v ktorej jednotlivé kroky nenasledujú lineárne za sebou ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$), ale tak ako tu, paralelne ($A \rightarrow B, C \rightarrow D$ a potom $B + D \rightarrow P$). Výhodou konvergentnej syntézy je vyšší celkový výťažok žiadaného produktu.
6. Kolónová chromatografia je fyzikálno-chemická separačná metóda, ktorej podstatou je rozdeľovanie zložiek zmesi medzi stacionárnou a mobilnou fázou. Samotná separácia je dôsledkom rozdielnej afinity jednotlivých zložiek zmesi, ktorú delíme, k týmto dvom fázam, ktoré sa od seba odlišujú niektorou základnou fyzikálno-chemickou vlastnosťou, napr. polaritou. Dôvod použitia kolónovej chromatografie je oddelenie nežiaduceho izoméru E.
7. Vzorce a názvy všetkých látok v syntéze, ktoré su označené skratkami, sú uvedené v schéme nižšie.

NCS	N-chlórsukcínimid	
NBS	N-brómsukcínimid	
AIBN	Azobisisobutyronitril 2,2'-azobis(2-metylpropionitril)	
DMF	N,N-dimetylformamid	

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

Úloha č. 4: Narsil**(14 bodů)**

Autor: Pavel Řezanka

- $$2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$$

$$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}^-$$

$$5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$$
- $m(\text{vz}) = 1,065 \text{ g}$, $c(\text{KMnO}_4) = 0,0955 \text{ mol/l}$, $M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g/mol}$, $V(\text{KMnO}_4) = 39,0 \text{ ml}$
 $w(\text{Fe}) = 5 c(\text{KMnO}_4) M(\text{Fe}) V(\text{KMnO}_4) / m(\text{vz}) = \mathbf{97,65\%}$
 Metoda stanovení železa se jmenuje redoxní titrace, resp. manganometrie.
- Vznikající ionty Fe^{3+} jsou vázány do komplexu s fosforečnanem, který je v přidaném Reinhardtově–Zimmermannově roztoku.
- HgCl_2 se do roztoku přidává, aby odstranil nadbytečné ionty Sn^{2+} , které by vadily při titraci (zvyšovaly by spotřebu).
- Závažnou chybou bylo analyzovat celý vzorek najednou. Správně by měla vzorek před titrací rozdělit na víc dílů a ty postupně titrovat a spočítat průměrnou spotřebu. Takto jí hrozilo hlavně znehodnocení celého vzorku při špatné titraci a také nemohla odhalit případnou chybu při titraci.
- Záření o 526 nm odpovídá zelené barvě. Roztok je fialový.
- Stanovuje se ion MnO_4^- .
- $m(\text{vz}) = 0,5102 \text{ g}$, $\epsilon_{526} = 2331 \text{ l/mol/cm}$, $A = 0,165$, $M(\text{Mn}) = 54,938 \text{ g/mol}$, $V = 250 \text{ ml}$
 $w(\text{Mn}) = A M(\text{Mn}) V / (b \epsilon m(\text{vz})) = \mathbf{0,19 \%}$
 Metoda stanovení manganu se jmenuje spektrofotometrie.
- HF přidaná k odparku reaguje s SiO_2 na SiF_4 , který se vypaří, a tím se zbavíme křemíku a zbudou jen nečistoty.
- $m(\text{vz}) = 2,741 \text{ g}$, $m_1 = 26,506 \text{ g}$, $m_2 = 26,493 \text{ g}$, $M(\text{SiO}_2) = 60,0843 \text{ g/mol}$, $M(\text{Si}) = 28,0855 \text{ g/mol}$
 $w(\text{Si}) = (m_1 - m_2) M(\text{Si}) / (M(\text{SiO}_2) m(\text{vz})) = \mathbf{0,22 \%}$
 Metoda stanovení křemíku se jmenuje gravimetrie.
- Pro tvorbu komplexů s chromem v oxidačním čísle VI se používá 1,5-difenylkarbazid.

$$12. m(\text{vz}) = 1,528 \text{ g}, m(\text{st}) = 100 \text{ mg}, w(\text{Cr, st}) = M(\text{Cr}_2)/M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,4 \%, \\ A_1 = 0,215, A_2 = 0,536$$

$$w(\text{Cr}) = A_1 m(\text{st}) w(\text{Cr, st}) / (A_2 m(\text{vz})) = \mathbf{0,93 \%$$

Princip metody je vysvětlen například na Wikipedii po zadání hesla „Atomová absorpční spektrometrie“.

$$13. w(\text{C}) = 100 - 97,65 - 0,19 - 0,22 - 0,93 = \mathbf{1,01 \%$$

14. Jedná se o destruktivní metody, do kterých spadají například elektrochemické metody (např. polarografie) a spektrometrické metody (např. ICP-MS). Pro tyto analýzy je třeba vždy vzorek rozpustit a analyzuje se jeho roztok.

Otázka 1 – 1 bod, 2 – 3 body, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 0,25 bodu, 7 – 0,25 bodu, 8 – 2 body, 9 – 0,25 bodu, 10 – 2 body, 11 – 0,25 bodu, 12 – 2 body, 13 – 0,5 bodu, 14 – 1 bod. Celkem 14 bodů.

Úloha č. 5: Zachraňte králíčka

(13 bodů)

Autoři: Karel Berka, Iva Voleská

1. Rotametr se používá k měření průtoku tekutiny (plyn, kapalina).
2. Králíček v boxu připomíná Schrödingerovu kočku v krabici.
3. Voda začne omývat králíčkovy tlapy v 10:10 a celou klec zakryje v 11:15
4. Nejdříve musíme vypočítat výkon čerpadla.

$$N_V = \eta \cdot N_p = 0,65 \cdot (0,2145 \cdot 735,5) = 10,26 \text{ W}$$

Pracovní výška čerpadla se následně vypočítá dle rovnice (1):

$$H_w = \frac{N_V}{\rho \cdot F \cdot g} = \frac{47,8}{999,6 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 9,81} = 24,38 \text{ m}$$

5. Proudění může být laminární, nebo turbulentní.
6. Pro výpočet Reynoldsova kritéria stačí uvažovat rychlejší tok kapaliny:

$$\text{Re} = \frac{d u \rho}{\mu} = \frac{0,1 \cdot 2,55 \cdot 10^{-2} \cdot 999,6}{1,308 \cdot 10^{-3}} = 1946$$

Hodnota součtu místního odporu je součtem všech odporů $\xi = 86100$.

7. Ztrátová výška se vypočítá z rovnice

$$h_z = \lambda \frac{l}{d} \frac{u^2}{2g} + \sum_{i=1}^n \xi_i \frac{u^2}{2g} = \frac{64}{\text{Re}} \frac{l}{d} \frac{u^2}{2g} + \xi_{\text{celk}} \frac{u^2}{2g} = \\ = \frac{64}{1946} \cdot \frac{300}{0,1} \cdot \frac{(2,55 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 9,81} + 86100 \cdot \frac{(2,55 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 9,81} = \\ = 0,0033 + 2,85 = 2,85 \text{ m}$$

8. Nejprve si zjednodušíme Bernoulliho rovnici tím, že tlaky jsou v obou případech zhruba stejné. Následně si rovnici upravíme tak, abychom si vyjádřili rozdíl mezi měrnými body

$$h = h_2 - h_1 = H_w - h_z - \frac{u_2^2}{2g} \alpha_2 + \frac{u_1^2}{2g} \alpha_1 = \\ = 24,38 - 2,85 - \frac{(1,28 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 9,81} \cdot 2 + \frac{(2,55 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 9,81} \cdot 2 = 21,5 \text{ m}$$

Voda do barelu padá shora z výšky barelu, tedy z 1,5 m.

Správná budova má tedy výšku 20 m. Jde o budovu E.

9. Koncentraci amoniaku určíme z titračního stanovení. Vezmeme 2. a 3. spotřebu (první je zřetelně odlišná a asi chybná) a z jejich aritmetického průměru 8,7 ml kyseliny sírové o $c = 1,955 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ na 10 ml vzorku určíme molární koncentraci amoniaku.

$$c_{\text{NH}_3} = 2 \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{NH}_3}} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot \frac{8,7}{10} \cdot 0,001995 = 3,402 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

10. Účinnost absorpce lze spočítat následovně:

Nejprve určíme, jaké množství amoniaku se dostane do absorpční kolony za nějakou časovou jednotku (zvolme vhodně např. 1 h), a potom vypočítáme koncentraci amoniaku ve vodě, tj. jaké množství se absorbovalo. Také můžeme vypočítat množství amoniaku ve vystupující plynné směsi, ale pro tento výpočet nemáme data.

Množství amoniaku vstupující do kolony za 1 hodinu z upravené rovnice ideálního plynu:

$$n_{\text{NH}_3,1} = \frac{pF}{RT} \cdot tx_{\text{NH}_3} = \frac{100\,000 \cdot 5000}{8,314 \cdot 293,15} \cdot 1 \cdot 0,07 = 14\,360 \text{ mol}$$

Druhým vstupem do kolony je čistá voda $F = 50 \text{ l/min} = 3 \text{ m}^3 \text{ hod}^{-1}$, což odpovídá 2995 kg vody (přepočteno přes hustotu $\rho = 998,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Roztok vystupující z kolony obsahuje absorbovaný amoniak, 75 % pohlcené původní vlhkosti a veškerou vodu, co vstoupila do kolony jako absorpční kapalina.

Pomocí známé hustoty roztoku a molární hmotnosti amoniaku přepočteme molární koncentraci na hmotnostní zlomek. Abychom získali informaci o látkovém množství absorbovaného amoniaku, musíme znát celkovou hmotnost vody, tedy součet vstupující kapalné a pohlcené vlhkosti při absorpci. Potom již z hmotnostního zlomku vypočteme hmotnost amoniaku a následně látkové množství amoniaku absorbovaného za 1 hodinu. Podíl tohoto látkového množství amoniaku a látkového množství amoniaku vstupujícího do kolony nám dá účinnost absorpce.

$$w_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_r} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{NH}_3}}{\rho_r \cdot V_r} = c_{\text{NH}_3} \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{\rho_r} =$$

$$= 3,402 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{17,03}{973,2 \cdot 10^{-3}} = 0,05953$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O},l} + m_{\text{H}_2\text{O},g \rightarrow l} = m_{\text{H}_2\text{O},l} + 0,75 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{pF}{RT} \cdot tx_{\text{H}_2\text{O},g} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 2995 + 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{100\,000 \cdot 5000}{8,314 \cdot 293,15} \cdot 1 \cdot 0,2 \cdot 18,02 = 3550 \text{ kg}$$

$$w_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} w_{\text{NH}_3}}{1 - w_{\text{NH}_3}} = \frac{3550 \cdot 0,05953}{1 - 0,05953} = 224,7 \text{ kg}$$

$$n_{\text{NH}_3,2} = \frac{224,7 \cdot 10^3}{17,03} = 13\,190 \text{ mol}$$

$$\eta = \frac{n_{\text{NH}_3,2}}{n_{\text{NH}_3,1}} = \frac{13\,190}{14\,360} = 0,9185$$

Králíček je živý, protože účinnost absorpce amoniaku do vody je 91,58 %.

11. Dokončení příběhu v podání Julie Hylmarové

Petr začínal si zoufat,
už neměl víc v co doufat,
zda Běďa králíka zabil-nebo ne
to Petrovi utajeno zůstane,
neb nikdy nebyl student pilný
a odpor k učení byl tak silný,
že vždy jen s dávkou štěstí
nedostal od zkoušejícího pěstí.

Opusťme však rozverná slova,
opakuje si Petr zas a znova,
situace vypadá sakra vážně,
nyní je třeba jednat rázně,
zapojit hlavu a chladnou logiku,
jinak Běďa ponese v kbelíku
Petrovu noční můru,
králíka tlapkama vzhůru.

Profesor o tom na přednášce mluvil,
já se tehdy s kamarádem bavil,
mluvil o tom dvakrát,
podruhé hrál jsem pod lavicí Warcraft,
jak řešit únosy učít se nás snažil,
za studií on sám to zažil,
vždyť topení zvířat soustavou hadic
je součástí vysokoškolských tradic.

A tak Petr s výčitkami svědomí
a hnán tíživým vědomím,
že snad zavinil smrt němé tváře,
a pozbyl zbytky svatozáře,
rozhodl, že se špatnou karmou,
snaha dále žít by byla marnou,
svrhl se z tovární věže,
ale nezabil se - kdeže!

Žlutí andělé vezou ho do Motola,
vrchní sestra primáře volá,
nešťastný pád z osmi pater,
žádá si transplantaci jater.
Vcelku operace zdařila se,
Petr má však smůlu jako prase,
kdo chce znát zbytek opusu,
necht' čte dál, kousek po kusu.

Dárkyně totiž byla členkou PETA,
kamarády přezdívala "Všech zvířat teta",
orgán v cizí dutině břišní,
teprve poznal, jak lidé jsou hříšní,
jak náš nezodpovědný chemik,
jenž životem plout si navyk,
a nyní teprv poznat má,
jak pokání vypadá.

A Petr záhadnou silou hnán,
stal se brzy dobře znám,
jako přítel každého hlodavce,
řečnil i v Otázkách Václava Moravce,
s ministrem vedl spor,
zda proti potkanům je třeba vzdor,
zda vůbec věc z králičí kůže
morální osoba pořídít si může.

Petr nedozvěděl se nikdy již,
zda osud nad králíčkem napsal kříž,
byl si vědom své možné viny
a odlehčoval ji velkými činy,
ke studiu každého ponoukal,
aby tak jak on tehdy překvapeně nekoukal,
dnes už však neplní svou po dobru touhu,
byl zabit fanatikem a rozpuštěn v louhu.

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 1 bod, 4 – 0,5 bodu, 5 – 1,5 bodu, 6 – 1,5 bodu, 7 – 1,5 bodu, 8 – 2,5 bodu, 9 – 1 bod, 10 – 2,5 bodu. 11 – až 1 bod, (nezapočítává se do maxima). Celkem 13 bodů.

Výpočetní chemie III – Mraky elektronů aneb kvantová chemie

Autoři: Karel Berka, Ondřej Demel, Iva Voleská



“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble”

Paul Dirac, 1920

„Dnes již známe základní fyzikální zákony nutné pro matematické vyjádření velké části fyziky a celé chemie. Problémem je jen fakt, že exaktní použití těchto zákonů vede k rovnicím natolik komplikovaným, že je není možné řešit.“

V minulém dílu jsme se zabývali molekulovým modelováním, které o atomech uvažuje zkráceně řečeno jako o kuličkách na pružinkách. V tomto dílu seriálu se budeme věnovat kvantové chemii, kde se náš popis značně zkomplikuje.

Schrödingerova rovnice je základ kvantové chemie

Jak již bylo zmíněno v prvním dílu, kvantová mechanika používá k popisu molekul Schrödingerovy rovnice, jejichž řešením pak můžeme získat vlastnosti libovolné molekuly. Jak Schrödingerova rovnice vypadá? Na levé straně vystupuje operátor energie⁵, tzv. **hamiltonián** \hat{H} ⁶, který působí na **vlnovou funkci** Ψ . Na pravé straně máme opět vlnovou funkci vynásobenou hledanou energií E :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Co v této rovnici známe a co naopak získáme až řešením? Na počátku známe pouze hamiltonián (popisující vztah mezi stavem molekuly a její celkovou energií). Neznámou je pak vlnová funkce (popisující stav molekuly) a její energie. Hamiltonián se skládá z příspěvku kinetické a potenciální energie. Kinetickou energii molekuly rozdělujeme na příspěvky elektronů a příspěvky atomových jader. Potenciální energie molekuly lze rozdělit na příspěvky vzájemné repulze elektronů, vzájemné repulze jader a atrakci elektronů s jádry.

⁵ Operátor je zobecněná funkce, kterou můžeme aplikovat na funkce, zatímco klasickou funkci aplikujeme pouze na jednotlivé hodnoty

⁶ Někteří chemici, zvláště organici a jiná experimentální verbež, hamiltoniánu říkají důvěrně „domeček“ nebo „žebřík“, vlnové funkci pak „vidle“ a energii „hřeben“.

Jediné, co v principu potřebujeme pro sestavení Schrödingerovy rovnice, je proto znalost protonových čísel a hmotností atomů v molekule, jejich vzájemná vzdálenost a k tomu několik univerzálních konstant jako je náboj elektronu a Planckova konstanta. Pak už stačí jen rovnici vyřešit a z vlnové funkce můžeme získat libovolnou vlastnost naší molekuly (např. rovnovážnou geometrii, síly vazeb, vibrační frekvence a tedy můžeme spočítat i spektrum dotyčné molekuly, apod.).

To zní skvěle, v praxi je ale situace mnohem komplikovanější.

První komplikací je, že Schrödingerova rovnice je nerelativistická (tj. předpokládáme, že elektrony se nepohybují rychlostmi blízkými rychlostem světla), což vede k velkým chybám zejména pro těžké atomy jako jsou zlato, platina a uran. K rychlostem blízkým světla vnitřní elektrony těchto atomů nutí jejich těžká jádra. Jako důsledek pak sledujeme změny chování těchto atomů. Například, kdyby se zlato chovalo nerelativisticky, bylo by bílé a ne žluté. Proto se u výpočtu zahrnujícími těžké atomy musí používat tzv. relativistické korekce.

Dalším významným problémem je fakt, že samotná kvantová mechanika popisuje izolovanou molekulu při teplotě 0 K. Když je náš systém ve skutečnosti plyn složený jen ze studovaných molekul, je to ještě celkem v pořádku, protože jsou jednotlivé molekuly nadále daleko od sebe a tedy dostatečně izolované. Kdybychom ale studovali roztok, je zcela nezbytné alespoň nějakým způsobem doplnit rozpouštědlo. Molekuly do sebe budou často narážet a ovlivňovat se. Proto například plynná spektra mají vyšší rozlišení než spektra roztoků, kde se sledované pásy rozmývají tím, jak spolu molekuly interagují.

Ale zdaleka největším problémem, který kvantová chemie má, je vlastní řešení Schrödingerovy rovnice. Koneckonců, začínali jsme tento díl povzdechem Paula Diraca, jednoho ze zakladatelů kvantové teorie.

Řešení Schrödingerovy rovnice I – jak?

Z teoretického hlediska je samozřejmě nejelegantnější řešení přesné a analytické. Bohužel diferenciální rovnice, mezi něž Schrödingerova rovnice patří, mají velmi nepříjemnou vlastnost, a sice že skupiny rovnic, které jsou užitečné a skupiny rovnic, které je možné řešit analyticky, mají skoro prázdný průnik. A to platí i pro teoretickou chemii. Analyticky nelze řešit skoro žádný systém s více než dvěma částicemi, což znamená celou chemii s výjimkou atomu vodíku, případně jemu podobných kationtů jako He^+ .

Další možností, kterou máme, je Schrödingerovu rovnici řešit přesně, ale numericky. Díky tomu se můžeme dostat i k větším systémům. Samozřejmě, postup ztrácí eleganci, ale stále jsme schopni nalézt řešení s libovolnou přesností.

Nevýhodou ale je, že náročnost takového postupu roste velmi rychle (exponenciálně) s počtem částic.

Představit si to můžeme následovně: budeme popisovat systém na mříži, kde každému rozměru přiřadíme pevný počet bodů. Každá částice - elektron či jádro - má tři souřadnice (x, y, z). Pro N částic máme tedy dohromady $3N$ souřadnic. Například molekula kyslíku, což je velmi malá molekula, má 2 jádra a celkem 16 elektronů. Pokud pak pro každou souřadnici použijeme 10 bodů, což určitě není mnoho, potřebujeme $10^{(\text{souřadnice} \cdot \text{počet částic})} = 10^{(3N)} = 10^{(3 \cdot 18)} = 10^{54}$ bodů mřížky, což je zcela mimo možnosti počítačů jak současných, tak i v dohledné době dostupných.

Chceme-li tedy řešit Schrödingerovu rovnici pro trochu větší a zajímavější molekuly, nevystačíme si už s přesným řešením a musíme začít pracovat přibližně. Čím víc a čím obratněji budeme zanedbávat nedůležité příspěvky, tím větší systémy budeme moci zkoumat za cenu snižující se přesnosti takového výpočtu. Samozřejmě, snažíme se používat takové aproximace, které vedou k co nejmenší ztrátě přesnosti a současně k co největším systémům (tedy pod známým rozpočtovým heslem „co nejvíce muziky za co nejméně peněz“).

Aproximace aneb je třeba vědět, co zjednodušíme

Jedním z nejpoužívanějších přiblížení je takzvaná **Born-Oppenheimerova aproximace (BOA)**. BOA nám umožňuje oddělit pohyb elektronů od pohybu jader. Elektrony jsou o tři a více řádů lehčí než jádra, a proto se pohybují řádově rychleji. Můžeme tedy očekávat, že elektrony zareagují na změnu polohy jader skoro okamžitě, zatímco jádra nějaké pohyby elektronů budou obtěžovat minimálně. V praxi tedy v rámci BOA řešíme pohyb elektronů pro jádra stojící v jedné konkrétní poloze a to opakujeme pro různé polohy jader. Výsledkem pak hyperplocha potenciální energie (HPE) - tedy závislost (elektronické) energie na poloze jader. Následně můžeme studovat pohyb jader po HPE. Tato aproximace funguje výborně co se přesností týká a používá se v drtivé většině metod kvantové chemie. Potíž je ale v tom, že zdaleka nestačí k požadovanému snížení výpočetní náročnosti.

Dalším důležitým konceptem je **model nezávislých částic**. Důvodem, proč totiž nemůžeme najít analytické řešení, je přítomnost odpudivých sil mezi elektrony. Interakce mezi elektrony je ze své podstaty párová a její příspěvek k energii odpovídá součtu příspěvků všech možných dvojic elektronů v systému. Proto je nelze rozdělit na příspěvky, z nichž každý odpovídá jednomu elektronu. Kdyby to možné bylo, dal by se problém pohybu N elektronů rozdělit na N nezávislých jednoelektronových problémů (odtud název model nezávislých částic). A Schrödingerovu rovnici pro jeden elektron můžeme vyřešit, ať už (v některých případech) analyticky nebo numericky.

To zní velmi jednoduše a zaručeně to vede k obrovskému zjednodušení. Kde je tedy zakopán pes? Problém je v tom, že elektron-elektronová repulze je příliš významná na to, abychom ji mohli zanedbat. Kdybychom to udělali, získáme model, který nemá se skutečností mnoho společného. Jak z toho ven? Klíč k úspěchu je namísto zanedbání interakce elektronů její nahrazení interakcí jednoho elektronu s průměrným (středním) polem ostatních elektronů. Tím docílíme toho, že naše síla je (alespoň formálně) jednoelektronová a můžeme tedy přejít k řešení pohybu pro jedinou částici. Současně jsme ale zahrnuli velkou část odpuzování elektronů do modelu, a proto výsledky daleko lépe odpovídají skutečnosti.

Řešení Schrödingerovy rovnice II - jedna částice

Stále nám zbývá úkol vyřešit Schrödingerovu rovnici pro jednu částici. Je třeba přiznat, že pro drtivou většinu systémů ji stále nelze řešit analyticky, a je proto třeba hledat jiné cesty. Velmi oblíbeným postupem je použít tzv. rozvoj hledané vlnové funkce do předem dané množiny funkcí, tzv. *báze*. Proč je tento postup užitečný? Řešení diferenciálních rovnic je poměrně obtížné. Daleko jednodušší je pro počítače řešit obyčejné algebraické rovnice. Jestliže hledáme vlnovou funkci Ψ_i ve tvaru lineární kombinace skupiny předem daných známých funkcí χ_n , redukuje se nám úkol jen na nalezení rozvojových koeficientů c_{ni} u jednotlivých bázevých funkcí.

$$\Psi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \dots + c_{ni}\chi_n \quad (2)$$

Jak velkou chybu takové přiblížení způsobí? To záleží na okolnostech. Matematika umí dokázat, že báze může být úplná, tj. taková, že v ní jsme schopni vyjádřit libovolnou funkci (podobně jako každý 3D vektor lze vyjádřit pomocí báze x, y, z). Bohužel, úplná báze je nekonečně velká. Proto je třeba opět zanedbávat a vybrat bázi konečnou. Výhodou, kterou máme, je, že můžeme použít fyziku jako základ pro volbu této báze - a sice jednoelektronové funkce pro vodíku podobné atomy – tzv. vodíkové funkce.

Tím pádem pak hledáme jednoelektronové funkce pro molekulu - tj. molekulové orbitály⁷ - jakožto lineární kombinaci orbitalů atomových (LCAO).

Tento přístup je základem známé **teorie molekulových orbitalů (MO)**.

Nicméně vodíkové funkce jako základní stavební prvek MO-LCAO rozvoje jsou zbytečně složité pro výpočet – problémem například je, že jsou komplexní. Je snahou ušetřit na poli bází tak, aby se s nimi jednoduše počítalo. Nejdříve lze

⁷ Orbital je prostor, který je možné obsadit párem elektronů s opačnými spiny o určité energii. Orbitály mohou být buď obsazené, zpola obsazené, nebo neobsazené (virtuální). Virtuální orbitály představují prostor, do kterého by se mohl elektron excitovat, a pokud je molekula v základním stavu, mají vyšší energii než obsazené orbitály.

zjednodušit úhlovou část vodíkových funkcí a získat tak tzv. Stokesovy funkce. Další možné zjednodušení představují tzv. Gaussovské funkce, které sice neposkytují fyzikálně správný popis v okolí jádra, ale daleko snadněji se s nimi počítá. V praxi se často vyplatí lineární kombinace Gaussovských funkcí provedená tak, aby dohromady tvořily přibližně fyzikálně správnější Stokesovskou funkci.

Při hledání vlnové funkce můžeme dále využít několik triků. V tomto seriálu se zmíníme o dvou: o variačním principu a poruchové metodě.

Variační princip

Variační princip vychází z toho, že střední hodnota energie pro jakoukoliv přibližnou vlnovou funkci je větší nebo rovna energii základního stavu. Základním stavem rozumíme nejnižší energetický stav molekuly a je to stav, ve kterém se molekula nachází.

Proč tomu tak je? Střední hodnota je vážený průměr vlastních hodnot hamiltoniánu, tj. energií jednotlivých stavů molekuly, přičemž nejnižší z nich je právě energie základního stavu (E_0). A když počítáme vážený průměr z čísel větších či rovných E_0 , tak i průměr je větší nebo roven E_0 základního stavu.

K čemu nám variační princip je? Zvolme následující strategii: zkusíme uhodnout vlnovou funkci a spočítáme pro ni střední hodnotu energie. Podle variačního principu je tato energie vyšší nebo rovna hledané energii E_0 . Pak zkusíme hádat znovu a znovu a pokaždé spočítáme střední hodnotu energie. Čím nižší bude, tím blíže jsme cíli. Hledání vlnové funkce jsme tedy zjednodušili na minimalizaci energie, a to až už metodou pokusů - jak je naznačeno výše - nebo k odvození nových rovnic pro vlnovou funkci.

Poruchová metoda

Poruchová metoda umožňuje hledat přibližnou vlnovou funkci a energii pro hledaný, tzv. **porušený systém**, pakliže je známo řešení pro zjednodušený systém, tzv. **neporušený**. Rozdíl mezi porušeným a neporušeným systémem, resp. přesněji jejich hamiltoniány, nazveme poruchou. O té předpokládáme, že je malá. Porušenou vlnovou funkci a energii pak získáváme ve formě korekci.

Pro představu uvažujme soustavu Slunce - Země - Měsíc (porušený systém) a studujme pohyb Země na úrovni klasické fyziky. Jedná se o pohyb tří těles, který přesně analyticky řešit nelze. Co ale řešit umíme, je spočítat pohyb Země okolo Slunce (neporušený problém). Při tom ale zanedbáváme silové působení Měsíce na Zemi (porucha). Je to dobrý přístup, resp. je námi zvolená porucha dostatečně malá? Měsíc je o mnoho a mnoho řádů lehčí než Slunce a i jeho silové působení na Zemi je daleko slabší. Tím pádem můžeme vzít pohyb Země okolo Slunce jako

základ a působení Měsíce redukovat na několik drobných korekcí - např. příliv a odliv.

Jak můžeme poruchovou metodu použít pro atomy a molekuly? Prvním nápadem by mohlo být vzít repulzi elektronů - tj. problematický člen hamiltoniánu - jako poruchu. Ale postupovat takto není praktické. Poruchová metoda funguje dobře, když je porucha malá. V našem případě je ale velikost poruchy srovnatelná s velikostí sil v neporušeném systému. Co tedy můžeme dělat? Jak bylo popsáno výše, můžeme použít koncept středního pole jako neporušený systém, vzít rozdíl mezi skutečnými interakcemi elektronů a středním polem jako poruchu a použít poruchovou metodu k vylepšení popisu orbitálního modelu.

Typy kvantových výpočetních metod

Jak jste si určitě všimli, zatím byla řeč pouze o základních konceptech. V následující části textu se zaměříme na popis běžně používaných kvantově chemických metod.

1) Hartree-Fockova (HF) metoda.

Hartree-Fockova metoda je nejrozšířenější kvantově chemickou metodou. Využívá se buď sama o sobě, nebo (výrazně častěji) jako první krok pro další metody. Hartree-Fockova metoda využívá většiny aproximací zmíněných v předchozí části: Born-Oppenheimerovu aproximaci, aproximaci středního pole a v praktických implementacích i použití konečné báze. Jedná se o variační metodu, tj. energie získaná z HF je vždy vyšší než přesná. Variační princip je tu rovněž použit k hledání vlnové funkce. V důsledku použití aproximace středního pole má vlnová funkce tvar jednoho (antisymetrizovaného⁸) součinu obsazených molekulových orbitalů. Variační princip pak zajistí, že nejlepší kombinace atomových orbitalů zkombinovaných do molekulových orbitalů (dle MO-LCAO) má nejnižší energii. Správnou vlnovou funkci pak hledáme tak, že se snažíme minimalizovat energii.

HF metoda se dá použít například na hledání optimálních geometrií, případně jako startovní metoda před použitím náročnějších metod. Na druhou stranu HF metoda je bohužel naprosto nepoužitelná pro popis mezimolekulových interakcí.

2) Metoda konfigurační interakce (CI)

CI metoda je koncepčně nejjednodušší z metod jdoucích nad rámec HF. Jedná se opět o variační metodu. Narozdíl od HF ale nepředpokládáme, že vlnová

⁸Antisymetrizace vychází z Pauliho vylučovacího principu, tj. z podmínky, že na jednom místě nemůže být víc než 1 elektron.

funkce má tvar jednoho antisymetrizovaného součinu obsazených molekulových orbitalů, ale je lineární kombinací všech možných takových součinů. Máme tedy příspěvky i od molekulových orbitalů, které jsou na jednoelektronové úrovni virtuální (tj. neobsazené). To, co v rozvoji neznáme, jsou opět rozvojové koeficienty, které můžeme najít opět pomocí variačního principu minimalizací energie. Výhodou je, že takto získáme principiálně přesnou energii (v rámci dané báze, BOA, nerelativistického přiblížení, atd.). Nevýhodou je výpočetní náročnost, která roste exponenciálně s velikostí molekuly a pro systémy větší než řekněme 20 elektronů ve 20 orbitalech je příliš vysoká.

My ale nemusíme vzít do rozvoje všechny možné příspěvky, ale omezit se jen na ty nejdůležitější. Dá se ukázat, že mezi antisymetrizovanými součiny molekulových orbitalů hrají největší roli ty, které obsahují pouze málo virtuálních orbitalů, tj. málo excitovaných. Omezením rozvoje pouze např. na součiny mono- a biexcitovaných orbitalů získáme metodu (tzv. CISD), kterou můžeme použít i pro výrazně větší systémy.

3) Moller Plessetova poruchová metoda (MP)

Princip MP metody byl již popsán v předchozí části. Jako neporušený systém vezmeme vlnovou funkci vypočítanou HF metodou. Poruchou je pak rozdíl mezi přesnou elektron-elektronovou repulzí a jejím přiblížením v rámci středního pole. V praxi se omezíme na několik nejnižších korekčních příspěvků, přičemž kritériem je mocnina, ve které porucha vystupuje. Ta je dle předpokladů malá, a tak by její vyšší mocniny měly postupně vymizet. Metoda není variační, ale na rozdíl od neúplné CISD metody dává správnou závislost energie na velikosti systému.

4) Metoda vázaných klastrů (CC)

Metoda vázaných klastrů obsahuje prvky použité v CI i MP. Vlnová funkce je zde uvažována v exponenciální formě. Aby bylo možné spočítat rozumně velké molekuly, je nutné se podobně jako v CI omezit jen na nejnižší příspěvky. Ovšem díky exponenciálnímu tvaru se nám ve vlnové funkci objeví i příspěvky od vyšších excitací, což vede k vyšší přesnosti oproti CISD. Stejně jako u poruchové metody se nicméně nejedná o variační metodu, a tak na všech úrovních dává správnou závislost energie na velikosti systému.

Na tomto místě je vhodné zmínit, že tuto metodu do kvantové chemie zavedli Jiří Čížek a Josef Paldus⁹.

Všechny předchozí metody patří do skupiny tzv. metod *ab initio vlnových funkcí*, neboť k jejich použití nevyužíváme žádných empirických parametrů

⁹ J. Čížek J. Chem. Phys. **45**, 4256 (1966); J. Paldus, J. Čížek, I. Shavitt Phys. Rev. A **5**: 50-67 (1972).

(proto *ab initio*) a využívají k výpočtu vlnovou funkci (WFT). Značného zjednodušení a zrychlení výpočtu lze dosáhnout tím, že místo vlnové funkce pracujeme s elektronovou hustotou, která je druhou mocninou elektronické vlnové funkce.

5) Metody na základě výpočtu elektronové hustoty (DFT)

Metody DFT jsou populární ve fyzice pevného stavu již od 70. let 20. století. Nicméně v kvantové chemii se začaly uplatňovat až o mnoho let později a dodnes jsou méně přesné a zejména méně spolehlivé, než metody založené na vlnové funkci.

DFT metody jsou založeny na dvou teorémech od pánů Hohenberga a Kohna. První H–K teorém předpokládá, že vlastnosti základního stavu mnoha elektronového systému jsou jednoznačně určeny elektronovou hustotou, která je funkcí prostorových souřadnic x , y a z . Tím se značně zjednodušuje problém, kdy už nepracujeme s 3N prostorovými souřadnicemi pro jednotlivé elektrony, ale pouze se třemi souřadnicemi.

Druhý H–K teorém definuje funkcionál energie $E[\rho]$ a dokazuje, že jeho minimum odpovídá základnímu stavu molekuly, pokud se omezíme na fyzikálně přípustné elektronové hustoty. Tento teorém tedy zavádí do metod DFT variační princip.

Nicméně otázkou i dnes zůstává, jak má vypadat správný funkcionál energie. Nejčastěji se používají funkcionály v rámci tzv. Kohn–Shamovy metody¹⁰, která podobně jako HF metoda pro WFT předpokládá, že se neinteragující elektrony pohybují v efektivním poli tvořeném ze všech jader a ostatních elektronů. Současný vývoj na poli DFT metod hledá takové funkcionály, které by byly schopny v rámci funkcionálu, nebo přidáváním empirických parametrů popsat i vzájemné efekty jednotlivých elektronů.

6) Semiempirické metody

S empirickými parametry se setkáme i v případě tzv. semiempirických metod. Ty jsou založeny na HF metodě. Pro snížení výpočetní náročnosti se zde řada členů zanedbává či zjednodušuje pomocí empirických parametrů, takže výsledný výpočet je velmi rychlý. Aby výpočty zcela neztratily na přesnosti, jsou empirické parametry nafitované na experimentální hodnoty, takže posléze dobře reprodukuje experimentální data pro podobné molekuly jako pro ty, pro které byly parametrizovány.

Nejstarší semiempirickou metodou je tzv. Hückelova metoda navržená Erichem Hückelem již v roce 1931. Lze ji bohužel použít pouze pro výpočty konjugovaných π elektronů a její prvním použitím byla predikce barevnosti navrhovaných pigmentů. Posléze byla Hückelova metoda rozšířena v roce 1963 Roaldem Hoffmannem i pro vazebné σ elektrony v jednoduchých vazbách.

Mnoho semiempirických metod parametrizoval spoludržitel Nobelovy ceny za chemii z roku 1998 John A. Pople¹¹ - INDO, NDDO i když se tyto metody dnes již zřídka používají. Semiempirické metody se nicméně dají použít i k predikci excitovaných stavů a tím také k predikci spekter – pak se jedná o metody ZINDO a SINDO. Daleko častěji se ale používají metody, které byly parametrizovány proti experimentálně zjištěným slučovacími teplotám, dipólovým momentům, ionizačním potenciálům a krystalovým geometriím – jedná se o metody MINDO, MNDO, AM1, PM3 a PM6.

Nicméně semiempirické metody fungují pouze tehdy, pokud jsou používány na výpočty pro molekuly podobné těm, na které byla dotyčná semiempirická metoda parametrizována. Jinak nelze bez porovnání s experimentem určit, zda pro nové molekuly bude vůbec fungovat, a to je největší slabinou těchto metod.

Závěrem

V tomto dílu seriálu jsme se zaměřili na metody kvantové chemie. Tyto metody se dnes používají všude tam, kde se snažíme pochopit reakce, protože při reakcích dochází k výměně elektronů mezi jednotlivými atomy, a proto musíme tyto elektronové děje být schopni popsat. V příštím dílu se zaměříme příklady použití teoretické chemie a ukážeme si, jak a kdy se o použití jednotlivých metod uvažuje.

Literatura

http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software - rozcestník mezi programy pro výpočty v kvantové chemii s uvedenými licencemi a metodami

Video optimalizací struktury známého panáčka pomocí metod kvantové chemie naleznete na www.youtube.com/kanalKSICHTu.

¹⁰ Walter Kohn za ni byl v roce 1998 oceněn Nobelovou cenou za chemii.

¹¹ Jde také o tvůrce nejznámějšího programového balíku na výpočet kvantově chemických úloh – Gaussianu (dnes ve verzi Gaussian09 – www.gaussian.com)

Zajíček chemik

