



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 10 (2011/2012)

Série 1



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

Vážení vyučující chemie!

Předejte prosím zadání KSICHTu svým studentům, potenciálním řešitelům KSICHTu. Mnohokrát děkujeme.

Dále máme pro Vás, vyučující chemie, nabídku. Pokud máte zájem, můžeme Vám posílat jednotlivé série přímo do školy. Stačí, když nám pošlete adresu, na kterou máme KSICHT posílat. Zadání KSICHTu je i na Internetu, máte-li k němu přístup, můžete využít i tento způsob. Úlohy můžete použít například ke zpestření výuky nebo jako inspiraci.

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 příloženým 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 hrozně, 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 úlohy 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 nevádí, 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 kvantové chemie (molekulové modelování). 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.

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

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

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 neskenovaná 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 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: MDL ISIS/Draw 2.5 (freeware s povinnou registrací; Windows, Mac OS), ChemSketch 10.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows) 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.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! Podzimní výlet s KSICHTem se letos bude konat 11.–13. listopadu. Místo bude upřesněno. Prosíme zájemce, aby se zaregistrovali na stránkách KSICHTu⁴ do 10. listopadu. Zaregistrujte se však co nejdříve, počet míst je omezen! Informace k výletu budeme na webu průběžně aktualizovat.

Termín odeslání 1. série

Série bude ukončena 7. listopadu 2011. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

³ <http://ksicht.natur.cuni.cz>

⁴ <http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

Úvodníček

Drahé řešitelky a řešitelé,

ve svých rukou právě držíte první sérii 10. ročníku KSICHTu. Bláznivý nápad několika kamarádů při jízdě tramvají se během jednoho desetiletí změnil v jeden z největších českých korespondenčních seminářů. Desítky autorů pro vás za tuto dobu napsaly přes 200 úloh. Od jednoduchých hříček a vystřihovánek, přes úlohy ryze praktické, závisející především na vaší zručnosti, až po úkoly velmi obtížné, které při konzultacích dokázaly dostat do úzkých nejednoho z vysokoškolských profesorů.

Největší část odvedené práce však překvapivě leží na vaší straně. Sérii co sérii naši poštovní schránku zaplavují hromady obálek napěchovaných vašimi řešeními. Některá jsou psaná jen tak, na kusu mastného papíru s otrhanými okraji, jiná naopak úhledně vysázená v typografických programech a doplněná barevnými ilustracemi. Text mnoha z nich svojí dikcí připomíná spíše čerstvě sepsanou kapitolu skript. Čas od času se však najde řešení, které nás naopak něčím pobaví natolik, že jej pak máme několik týdnů pověšené na čestném místě na nástěnce. Ve výsledku jsme však rádi za každé z nich, neboť tento seminář děláme právě kvůli nim.

Nejspíše jste však již zvědaví na úlohy první letošní série. Rozhodli jsme se vyzkoušet tvorbu zaměřenou tematicky a jako jasná volba se se svojí pestrostí nabízel svět J. R. R. Tolkiena. Jako první vás proto čeká krátká zastávka ve vlhkých jeskyních plných hádanek a nebezpečných bledých tvorů se zvláštní zálibou v lesklých kulatých předmětech. Po zdárném vyřešení se pak ve druhé úloze sama nabízí chvíle oddechu u trochy dýmu z toho nejlepšího koření, co Jižní čtvrtka nabízí. Nejednomu hobitovi při téhle příležitosti vrtalo hlavou, jak celý ten sled nešťastných událostí doléhajících na Středozemi vlastně začal. Inu, jako vždy to bylo celkem prosté. Dál už bych ale předal slovo úloze třetí. Pokud vám i po jejím zdárném vyřešení nebude kručet v žaludku, tak máte můj velký obdiv. Úloha následující totiž ze všech stran podrobně rozebírá nutriční hodnotu výborných elfských oplatek značky Lembas. Nebo že by to byly spíš sušenky? Každopádně na závěr série vás čeká opravdová bomba. Je černá, sypká a velmi ohnivá.

Přeji proto mnoho zdaru při toulkách Středozemí, a pokud vás třeba bude naše téma inspirovat k oprášení Pána prstenů ve vaší knihovničce, bude nám ctí k tomuto bohu libému úmyslu napomoci.

Honza Havlík

PS: A nezapomeňte, že v listopadu se KSICHT opět chystá na výlet. Přihlásit se ale můžete už teď!

Zadání úloh 1. série 10. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Hádanky ve tmě**

Autor: Pavel Řezanka

„Ššš!“ zašišlal Glum a náhle byl samá zdvořilost. „Šnad abyšme še tady pošadili a trošku ši š tím poklábošili, můj milášku? Šnad to má rádo hádanky, šnad jo, ne?“⁵

(8 bodů)

1. Jaké bylo původní jméno Gluma?
2. Přečtete si následující básně. Každé čtyřverší v sobě ukrývá jeden prvek, určete který. Značky ukrytých prvků napsaných za sebou pak tvoří název básně. Napište názvy básní a uveďte, co mají společného.

1. báseň

*Asterix a Obelix v ní vždy žili,
Římané ji nikdy nedobyli.
Na jejich počest byl prvek pojmenován,
základ slova tak zůstal zachován.*

*Samarium a kobalt je už překonán,
nejsilnější magnet teď ukáží vám.
A tajemství jeho výroby?
f prvek, vnitřně přechodný.*

*Že se odstěhoval?
Ani vědět nedal!
Prý někam k Jihlavě,
tvářil se vodivě.*

*Na separaci uranu dobrý je,
však čistý se neskládá.
Však kdo by si s ním chtěl hrát?
Člověk by se ho měl spíš bát.*

2. báseň

*Ve vzduchu ho není zrovna moc,
a s prvky nedovádí,
chemik si ho proto bere na pomoc,
když reakce provádí.*

*Kdo se tu plíží zákrutou?
Je to snad vlkodlak?
Beru nůž do rukou,
chladný je na omak.*

*Jsi jedinečný, jsi náš,
vzduch bez tebe není.
Dlouhý život nám dáš,
každý si tě cení.*

*Na přelomu století byl objeven,
chemicky aktivní není,
můžeš být ale ozářen,
je totiž radioaktivní.*

3. báseň

*Jeho hořlavost objevena byla náhodou,
Edison s ním zapálil vlak,
nesmějte se tomu, už je to tak,
uchovává se pod vodou.*

*Z pevné formy na plynu přechází,
ve skleněné nádobě je uzavřen,
TLC destičku obarvuje jen,
a chemik spokojeně odchází.*

*Kostík má mnoho tváří,
je červený, černý, bílý,
je to zdroj živé síly
a navíc ve tmě září.*

*Kolumbus tam doplout chtěl,
a přivést odtud Indigo,
sytě modré barvivo.
Však osud jině plány měl.*

3. Jakými druhy rýmů jsou psány jednotlivé verše v daných básních?
4. Jaké další prvky obsahuje nejsilnější magnet zmíněný v čtyřverší 1/2 (1. báseň, 2. čtyřverší)? Kde ve stolním počítači byste tento typ magnetu našli?
5. Ačkoli prvek popsáný v 2/1 není podle popisu reaktivní, tvoří přesto sloučeninu s jedním z ostatních prvků uvedených v čtyřverších. O jakou sloučeninu se jedná a kdy byla připravena?
6. Prvek uvedený v 3/4 je vzácný a průmyslově se získává z rud jiných prvků, jeden z nich je uveden ve čtyřverších – který?
7. „Chemicky neaktivní“ prvek (2/4) tvoří několik málo sloučenin. Jednu ze sloučenin tvoří s prvkem uvedeným v čtyřverších, ale dosud nezmiňným v otázkách 4 až 6. Který prvek to je a jaký je sumární vzorec dané sloučeniny?
8. Nerozpustná dvouprvková sloučenina z prvků uvedených v čtyřverších se používá pro umělé vyvolání deště. O jakou sloučeninu se jedná a na jakém principu je vyvolání deště založeno?
9. Uveďte běžnou existující sloučeninu z prvků uvedených v čtyřverších, ale dosud nezmiňných v otázkách 4 až 8. K čemu se využívá?

⁵ J. R. R. Tolkien: Hobit aneb Cesta tam a zase zpátky, Odeon Praha 1991, přeložil František Vrba, 2. vydání.

Úloha č. 2: Dýmkové koření**(8 bodů)**

Autoři: Michal Řezanka a Markéta Zajícová

Jednoho pěkného dne seděl, ostatně jako vždycky, Jetelvěd Kuřorád na lavičce před svou norou. V klidu pokušoval svoji dýmku napěchovanou až po okraj tím nejlepším tabákem z Jižní čtvrtky. Chtěl vyfukovat kouřová kolečka, ale povozy projíždějící kolem mu neustále kazily jeho práci. „Takhle tu loď jako Gandalf nikdy nevyfouknu!“ postěžoval si a odešel se uklidnit domů ke své sbírce dýmek.



1. Jetelvěd vykouří denně 5 gramů tabáku. Kolik dní musí kvůli této jeho vášni jeden ent fotosyntetizovat, aby zpět z atmosféry absorboval stejné množství oxidu uhličitého, jaké kouřením vyprodukuje Jetelvěd za rok?

Potřebné údaje: hobití rok má 365 dní; pro jednoduchost počítejte, že tabák z Jižní čtvrtky obsahuje 10 % nikotinu (Však za něj taky náš hobit utratil jmění!) a 90 % celulosy; ent za 7 dní fotosyntézy absorbuje 0,5 kg oxidu uhličitého.

2. Kromě své oblíbené porcelánové dýmky má Jetelvěd i řadu dalších dýmek. Mezi nimi má i vodní dýmku uschovanou pro kuřbychtivé elfy. Jedna náplň do vodní dýmky váží 5 g. Polovinu této hmotnosti tvoří látky znesnadňující hoření tabáku (melasa, voda, glukosový sirup...). Druhá polovina je tabák z Jižní čtvrtky. V otázce 1 jsme zanedbali, že jisté množství nikotinu při kouření dýmky neshoří, ale dostane se nezměněné kuřákovi do plic (kdyby tomu tak nebylo, neexistovali by kuřáci). Kolik nikotinu celkem inhalují elfové při vykouření jedné vodní dýmky?

Pro výpočet použijte analogie z běžného života: Jedna elektronická cigareta (náhražka běžné cigarety) vystačí pro silného kuřáka na jeden den a obsahuje 14 mg čistého nikotinu. Pokud tentýž kuřák nemá k dispozici elektronickou cigaretu, za den vykouří krabičku cigaret (20 kusů). Jedna cigareta obsahuje 920 mg tabáku s obsahem nikotinu 3 %.

Účinnost inhalace nikotinu vodní dýmku je oproti účinnosti inhalace nikotinu běžnou cigaretou dvacetipětiprocentní.

3. Za použití výsledků z druhé otázky zdůvodněte, zdali naše zanedbání v první úloze bylo oprávněné.

Představme si teď na chvíli, že Jetelvěd není mírumilovným hobitem, ale hobitem podlým a zlým a chtěl by rafinovaným způsobem otrávit elfy, kteří

k němu přišli na kuřbu. Za tímto účelem si v předchozích dnech z tabáku izoloval nikotin.

4. Spočítejte, jaké množství tabáku z Jižní čtvrtky musí obětovat, aby mu nikotin z něj izolovaný vystačil na otrávení pěti elfů. Jeho plánem je přidat pětinu této dávky každému elfovi do kořalky (trpasličího špiritusu), kterou je uvítá.

Účinnost izolace nikotinu je 80 %, $LD_{100} = 7,2$ g/elf (transdermálně), $LD_{100} = 2,5$ g/elf (perorálně), $LD_{100} = 127$ mg/elf (intraperitoneálně), $LD_{100} = 55$ mg/elf (intravenózně).

5. Jak bude u elfů probíhat akutní otrava nikotinem za předpokladu, že je jejich metabolismus velmi podobný lidskému?
6. Nakreslete, jak si Jetelvěda Kuřoráda představujete vy.

Úloha č. 3: Zlaté elfské ručičky

Autoři: Ondřej Mangl a Jan Bartoň

(10 bodů)

“Neni dňa, kdy bych sa neptal sam seba, estli teho všeckeho bolo zapotřebi, estli mi to za to stalo... Jeden mamlas ch’al moc tak moc, až ju dostal. A enem kvuli temu sa všeci moseli porubať. Prsteny, jejich moc a predevšeckym teho jedneho...”



Tož, robim jako hostinsky U Skákavého poníka v Hůrce. Znam tu každého štangasta aj občasneho putnika, ale teho typu som tu ešte neviděl. Elf v černem plašti, par děr v nim, opalene rukavy a cely smrděl siru. Že sa menuje Stoden či co, ale sotva si svoje meno vybavil. Piva neupil, enem čuměl do blba. Tak som sa ho zoptal, esli ma vubec na zaplacení a on, že mu to cosik nejede. Ja, že co ma proti memu pivu a on, že nic. Enem nemože piť, bo ho žere svědomí, pry už niekoľikset let, chudaček mala...

Kdysik pry makal v jedne slavne dílně a urobil taku šichtu, bokovku. Měl jednomu typanovi, Sauron sa menoval, ukut dvacet prstenů. Mělo to miť „Sílu a vůli k podmanění živých bytostí“. Zadani zvláštní, ale robota jak robota, nakresy dodal, co vic chtít. Matroš tež, ale žadna slava to nebyla – enem směs *chrysos* a *argentos*, nebo jak sa dokupy pravi, *asemos*.

1. Nyní vyprávění přerušíme a vašim prvním úkolem bude rozluštit, jaké látky se skrývají za názvy těchto prapodivných materiálů, které dostal elf na výrobu prstenů, a z jakého jazyka pochází?
2. *Chrysos* má ve starogermánštině podoby *gulth* nebo *gelo*, v starolitevštině *geltas*, ve starofinštině *kulda* a ve staroegyptštině *nub*. Všechny tyto názvy, až na jeden, byly odvozeny ve svých jazycích podle jedné výrazné charakteristiky této látky. Jaké? Který z těchto názvů nebyl odvozen na základě zmíněné charakteristiky a podle čeho jej tedy dostal?

Bo sa nechtěl zas tolik přerobit, vybodl sa na čištění *asemos* od *argentos* a někerym prstenom urobil enem vrstvičku *chrysos* na povrchu. Tož sem si to zapsal, pač by z teho ještě něco mohlo kapnuť:

Pro nakládání s chrysos, jinak řečeno čištění chrysos a učinění ho trpytivým: misy 4 díly, kamence 4 díly, soli 4 díly. Zetři na prach s vodou. A poté, co jsi tím pokryl chrysos, vlož ho do hliněné nádoby umístěné v peci dobře utěsněné hlinou a zahřívej dokud se shora uvedené látky neroztaví, pak vyjmi a pečlivě vylešti.

3. Tento návod pochází z jednoho významného spisu ze 3. stol. n. l. Původní spis byl roku 1828 švédským vicekonzulem rozdělen na dvě části, jednu část věnoval své vlasti, ta dostala název *papyrus Stockholm*. Druhou prodal do

Nizozemí a pojmenována byla opět podle města, kde je vystavena. Jak se tato druhá část spisu nazývá a pod kterým pořadovým číslem je v něm tento návod uveden?

4. Identifikujte, o jakých třech surovinách se v návodu mluví. Jelikož byl *mis* výraz pro větší množství surovin, k jeho konkretizaci by vám měla pomoci následující nápověda. Jedná se o látku, která našla uplatnění v přípravě kamence železitého a berlínské modři. Lze ji připravit oxidací zelené skalice.

Tož sem se opytal teho Stodena, estli ten typan Sauron nepoznal, že to zfušoval. A on: „Poznal, nepoznal, to mi je putna. Co to mělo robit, to robilo, a nic vic od teho nečekal.“ Pokračoval s tím, jaka to je zbytečna drbačka, přečistiť *asemos*, by tam zbyl enem čistý *chrysos*. Kdyby to robil, musel by sa držet jednoho z těch navodu, co su stare jak Metuzalem:

Třebaže se dá získat nějaké chrysos, nemusí být dostatečně čisté. Proto se rozklepává do tenkých plíšků, jak to provádějí obyčejní lidé, a potom se peče se solí v peci den a noc. Vyjmi ho poté z tyglíku, roztav opět, rozklepej a peč znovu se solí. Opakuj postup, dokud nepřestane chrysos ztrácet na váze, pak skončí.

5. Jak se tato metoda čištění nazývá? (Malá nápověda: Metoda v sobě obsahuje název jedné suroviny používané ve stavebnictví.)
6. Původní vzorek *chrysos* a *argentos* prošel třikrát procesem popsaným v předchozím odstavci a na závěr jsme dostali směs obsahující 0,6 % hm. *argentos* a vážící 1,2646 starořeckých mincovních min. Jaké množství *chrysos* a *argentos* v gramech bylo původně ve směsi a kolik procent *argentos* a *chrysos* obsahovala, pokud víte, že prvním procesem směs ztratila 80 % hm. *argentos* a 2 % hm. *chrysos*, druhým 80 % hm. *argentos* a 3 % hm. *chrysos* a třetím 80 % hm. *argentos* a 5 % hm. *chrysos*?

Tuž, další metoda, kterou dostanete *argentos*, *chrysos* nebo aj *asemos* od ineho bordela, sa pravi kupelace.

7. Jak taková kupelace *argentos* probíhala? Uveďte stručný popis tohoto procesu. Bylo možné ji provádět v obyčejném tyglíku nebo musel být nějak upravený?

Ale pokud chcete enem vědět, jak moc vas kery pokoutny prodavač odrbal, tak si tu cetku, která ma byť z *chrysos*, můžete ztavit s nadbytkem *argentos* (aspoň $\frac{3}{4}$ hmoty) a potom ho nechat rozpušťať v lučavce (rozumějte HNO_3 bo ine ešte nezname). Nebo potopte cetku se stejným množstvím *chrysos* do vody na pakovych vahach a ryzost *chrysos* poznate podle toho jak je cetka ve vodě nadnašana. A dyž sa vam budou tyhle metody zdát příliš naročne, tak můžete vašu cetku otírat' o špecialni šutr.

8. Jak určitě tušíte, půjde o jména těchto stručně popsanych metod, které se využívaly ke zjišťování ryzosti *chrysos* poměrně dlouhou dobu. Přece jen vám ale poskytneme menší nápovědu k názvům. Název první metody je odvozen od výchozího počtu dílů látek. Název druhé metody nese jméno jejího objevitele. A název třetí metody vychází přímo z činnosti, která se při ní prováděla. K první metodě připište i chemickou rovnici tohoto procesu.

Tož sem si říkal, že sa ho ešte na něco zoptam, než ho zkasnu. „Jaku elfsku magiu si použil na ten prsten, že sa rozsvetil, keď ho kery zahřival?“ Hned odsekl: „Záleží, jak si kdo vykládá slovo magie. Někdo bere, že je to prostě kouzlo, víc nad tím nedumá. Jiný, že to je zázrak, vidí za tím vyšší moc. A jiný si třeba řekne, že je to jen něco, co se současným stavem poznání nedokáže vysvětlit, ale jinak to rozumnou podstatu má.“ Pak exnul pivo, nasadil si prsten a zrazu byl pryč!

Zmetek jeden stara, nechťal za to pivo zaplatit už od začatka...

9. Je možné, aby se na prstenu po jeho zahřátí objevily symboly, nebo jde z dnešního pohledu opravdu pouze o „magii“? Existuje nějaká látka, která při změně teploty změni barvu ze žluté na oranžovočervenou a dokáže tak zvýraznit nápis vyrytý na prstenu? Pokud takové látky existují, jak se jim říká a která z nich by konkrétně měla takovýto barevný přechod?

10. Poslední otázka nebude jiná než záludná. Z čeho byste vyrobili prsten, aby splňoval dané charakteristiky – měl „zlatou“ barvu, byl tak tvrdý, že se každému trpaslíkovi o něj rozletí sekyra, a měl tak vysokou teplotu tání, aby ani v kovářské výhni nezměknul?

Úloha č. 4: Lembas – energie sbalená na cesty

(8 bodů)

Autorka: Jana Zikmundová



Když ráno začali balit své skrovné svršky, přišli elfové mluvící jejich řečí a přinesli jim darem hojnost potravin a šatstva na cestu. Potravu představovaly především tenoučké oplatky z mouky vypečené do světle hněda a uvnitř do smetanova. ... „Jezte vždycky jen kousek a jen v nouzi. Dostáváte je totiž, aby vám posloužily, až selže všechno ostatní. Oplatky vydrží dlouho chutné, pokud nejsou polámané a zůstanou ve svém obalu z listí, jak jsme je přinesli. Jedna udrží poutníka na nohou po celý dlouhý a namáhavý den.“⁶

1. Vysvětlíte, jaký je rozdíl mezi oplatkou a sušenkou. Do které kategorie byste zařadili: lembas (podle popisu výše), tatrancy, esička a miňonky?
2. Jaký vztah je mezi kalorií a joulem?

Lembas pekli elfové pro sebe a měl by tedy odpovídat jejich energetickým nárokům při obvyklém způsobu cestování nalehko. Průměrná denní energetická spotřeba lehkonožého elfa Legolase je 9000 kJ, tělnatého hobita Sama 10800 kJ a člověka Boromira obtěžkaného vahou své zbroje 13500 kJ. V této hodnotě je ale zahrnuta i doba osmihodinového spánku, kdy je spotřeba čtvrtinová.

3. Kolik energie průměrně spotřebují Legolas, Sam a Boromir za hodinu bdění?

Pokud ale tito členové Společenstva půjdou těžším terénem, jejich spotřeba se logicky zvýší, a to o 22 % za hodinu chůze.

4. Kolik bude činit jejich celková denní spotřeba, když půjdou terénem 11 hodin a budou spát 8 hodin denně? Předpokládejte, že po zbytek dne bude jejich energetická spotřeba průměrná.
5. Jedna placka lembasu by měla uživit cestujícího Legolase. Kolik jich ale musí sníst Sam a Boromir?
6. Není pochyb o tom, že si elfové při výrobě lembasu museli pomoci nějakým tím kouzlem. Jakému množství vepřového sádla (902 kcal/100 g), cukru (399 kcal/100 g) a kolika tatrancům (244 kcal) by totiž v našem světě odpovídal jeden lembas?
7. Je jasné, že jednostranně zaměřená strava není zdravá. Co by asi cestovatelům, kteří by se živil jen sádlem, chybělo nejdříve? Bílkoviny, cukry, vitamíny (rozpuštěné ve vodě nebo v tuku) nebo minerální látky? Svou odpověď zdůvodněte.

⁶ J. R. R. Tolkien: Pán prstenů – I. Společenstvo Prstenu, Mladá fronta Praha 2002, přeložila Stanislava Pošustová, dotisk 2. vydání.

Úloha č. 5: Orthancký oheň**(14 bodů)**

Autor: Luděk Míka

„Přesto mi den přinese naději,“ řekl Aragorn. „Neříká se, že žádný nepřítel nikdy nedobyl Hlásku, když ji muži bránili?“

„Tak říkají pěvci,“ pravil Éomer.

„Braňme ji tedy a doufejme!“ řekl Aragorn.

Zatímco mluvili, zavřeštěly trubky. Potom se ozval rachot a vyšlehl oheň a kouř. Vody Žlebového potoka se syčivě, zpěněně lily ven; nic už jim nebránilo, ve zdi zel po výbuchu otvor. Do něho proudil zástup temných postav.

„Sarumanova černá kouzla!“ zvolal Aragorn. „Zase se vplížili do stoky, zatímco jsme si povídali, a zapálili nám orthancký oheň pod nohama. Elendil! Elendil!“ křikl a skočil dolů do průlomu.⁷

Podívejme se na výbuch hradeb z pohledu světa, ve kterém člověk průběžně nahrazuje většinu magie přírodními vědami. Vzhledem k pravděpodobné neznalosti pokročilejších chemických technologií ve Středozeří se dá očekávat, že výbuch byl způsoben něčím velice podobným střelnému prachu. (Pravděpodobně ani takový mág jako Saruman nebyl příliš zbláhý v organické syntéze, aby si mohl vyrobit něco alespoň vzdáleně podobného dnešním trhavinám.) Zabývejme se tedy nejprve černým střelným prachem (dále v textu zkráceně jako „černý prach“).

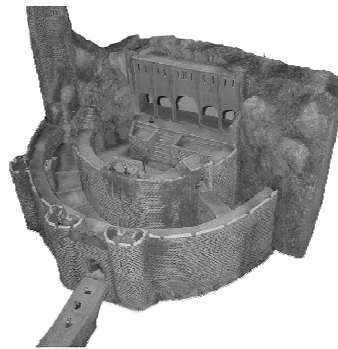
Jeho původ sahá až k bádání starověkých čínských alchymistů. Nutno však podotknout, že jejich hlavním cílem zdaleka nebyla výroba něčeho, co dokáže zabíjet.

1. Co bylo hlavním cílem čínských alchymistů?

Původní černý prach je směs dusičnanu draselného, dřevěného uhlí a síry. Všechny složky se při přípravě musí dokonale rozemlít a promíchat.

2. Jakou barvu má černý prach připravený podle původní receptury?

Neopomeňme také dostupnost jednotlivých surovin v tehdejší době. Jde nám o období před rokem 1400 n. l., tehdy se černý prach vůbec nevyráběl ve velkém.



⁷ Tolkien, J. R. R., Pán prstenů – II. Dvě věže, Mladá fronta Praha 1993, přeložila Stanislava Pošustová.

První surovinou je dřevěné uhlí. Počátky jeho záměrné výroby, která je technologicky velmi jednoduchá, se datují přibližně rokem 5000 př. n. l. Principem je zahřívání dřeva za omezeného přístupu vzduchu. Zuhelňováním při různé teplotě se tak získává dřevěné uhlí o různém obsahu uhlíku, kyslíku a vodíku (obvykle 75-80 % C, zbytek O a H). Uvádí se, že pro výrobu prachu je nejlepší použít dřevěného uhlí ze dřeva olšového, vrbového nebo lískového.

3. Dalo by se místo pracně vyrobeného dřevěného uhlí použít uhlí černé? Neberte v potaz hledisko dostupnosti ve středověku.

Druhou základní surovinou je síra. I tuto látku znalo lidstvo takřka od nepaměti, zmínky o ní jsou například i ve Starém zákoně, v knize Genesis.

4. Jakým způsobem mohli středověcí alchymisté nejsnáze získat síru?

Poslední surovinou pro přípravu černého prachu je dusičnan draselný, draselný ledek. Dusičnany jsou výborně rozpustné, nelze proto příliš počítat s tím, že by se v přírodě vyskytovaly jako minerály. Pouze v některých skalách a jeskyních mohou vyrůstat ve formě štičkovitých krystalů, které lze snadno získat a přečistit. Odtud také pochází latinský název *sal petrae* (sůl ze skály). Dalším častým označením je název *niter*.

5. Proč se dusičnany nazývají ledky?

6. Na dusičnany můžeme hojně narazit ještě i jinde. Odkud pocházejí dusičnany ve chlévě nebo stáji?

Jak se ale zvyšovala spotřeba černého prachu, přestal tento přírodní zdroj ledku stačit. Amerika sice už objevena byla, ale místo chilského ledku se dováželo aztécké zlato. V knize *De Re Metallica* od Georgia Agricoly, datované do roku 1556, je popsán způsob extrakce dusičnanu draselného (a amonného) z hlíny vykopané ve stájích. Nedostatek přírodních zdrojů dusičnanů skončil až zavedením Haber-Boschovy syntézy.

7. Jak se dal jednoduše (a levně) připravit z dusičnanu amonného dusičnan draselný? Diskutujte dostupnost chemikálií a použitelnost postupu v době, kdy žil Agricola.

8. Popište jednoduše, jak funguje Haber-Boschova syntéza, jaké jsou výchozí látky, reakční podmínky a produkty. Proč zrovna tato syntéza ovlivnila výrobu dusičnanů?

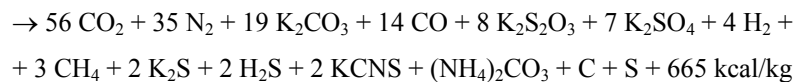
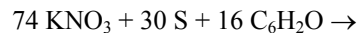
Ve druhé polovině 19. století se zkoušely také střelné prachy, ve kterých byl dusičnan draselný nahrazen dusičnanem amonným. Zjistilo se, že jsou o něco účinnější než běžný černý prach, měly ale oproti němu jednu nevýhodu, která způsobila, že se dnes už nepoužívají.

9. Která vlastnost NH_4NO_3 zapříčinila jeho nepoužitelnost pro výrobu střelného prachu? Jak se změnila vlastnosti střelného prachu?

Dlouhou dobu se bádalo nad mechanismem rozkladu černého prachu. Zabývali se jím i takoví učenci jako René Descartes a Isaac Newton. Ačkoli nízká úroveň analytických metod nedovolila přesně studovat povýbuchové zplodiny, podařilo se přesto sestavit rozličné rovnice s racionálním základem.

Ukázalo se, že rozklad černého prachu má velmi komplexní mechanismus. Existuje několik různých mechanismů, kterými se rozkládají různé velké části černého prachu. Vliv má také způsob hoření, tedy jestli prach jen shoří, nebo dojde k detonaci.

V roce 1921 navrhl Kast na základě svých výzkumů následující rovnici rozkladu:



10. Na základě znalosti předchozí rovnice, spočítejte ideální složení černého prachu v hmotnostních procentech jednotlivých složek.
11. Kolikrát je větší objem plynu uvolněného rozkladem střelného prachu než objem nálože? Uvažujte, že se prach rozkládá podle předcházející rovnice, plyn se chová ideálně a černý prach je volně sypaný, přičemž sypaná váha je $0,900 \text{ g/cm}^3$. (To znamená, že 1 cm^3 nasypaného prachu váží $0,900 \text{ g}$. Sypaná váha se uvádí proto, že pouhým nasypaním prachu se nedá stanovit skutečná hustota, poněvadž mezi zrnky jsou mezery vyplněné vzduchem). Počítejte objem plynu po vychladnutí, tj. při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Objem pevných zplodin zanedbejte.
12. Vzhledem k neznámé velikosti obranné zdi v Helmově žlebu se dá jen stěží odhadnout množství výbušniny potřebné k jejímu zničení. Předpokládejme, že bylo použito 100 kg střelného prachu. Kdyby Saruman použil stejnou energii na ohřev vody na čaj pro skřety, pro jak velkou armádu by nápoj vystačil, když na každého bojovníka by se počítalo s 200 ml čaje teplého $85 \text{ }^\circ\text{C}$? Voda ve Žlebovém potoce má $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Počítejte s nezávislostí tepelné kapacity vody na teplotě a hustotou vody rovnou 1 g/cm^3 .
13. Výbušniny se dělí podle své citlivosti a účinnosti na tři skupiny. Do které z těchto skupin patří černý prach?
14. U černého prachu není přesné označovat výbuch za detonaci, spíše se používá termín „deflagrace“. O co se jedná? Jaký je mezi těmito ději rozdíl?

Černý prach se dnes kromě plnění některých nábojů do střelných zbraní využívá v omezené míře v lomech na odstřelování kamene. Jde pak o tzv. trhací prach, který má mírně pozměněné složení, hoří pomaleji a poskytuje větší množství uvolněných plynů. Ve velké míře se na odstřely používají nálože, které jsou směsí dvou základních látek. Prodávají se pod komerčními názvy např. Amonit, Nitrex. (Zapomeňte na různé složité organické molekuly, jako jsou výbušniny typu Semtex, C4 atp. To jsou velice výkonné trhavin, které mají využití ve vojenství. V lomu je potřeba blok kamene odštípnout, ne rozemlít na prach. Navíc jsou mnohonásobně dražší a v navrtaném kameni mají stejnou účinnost.)

15. Jaká chemikálie se v těchto průmyslových trhavinách používá? Tato skupina trhavin se označuje třípísmennou zkratkou vycházející ze složení. Co vyjadřuje tato zkratka?

Zajímavé je, že ve svých spisech z roku 1249 uvádí anglický učenec Roger Bacon návod na přípravu černého prachu takového složení, které se do dnešní doby příliš nezměnilo. Už v té době bylo tedy známo složení černého prachu o maximální možné účinnosti.

Bohužel téměř všechno, k čemu jste se dopracovali v této úloze, už dnes nemá takový význam jako dříve. Běžný černý prach byl nahrazen prachem bezdýmým na bázi nitrocelulózy a nitroglycerinu. Ale o tom zas někdy příště ...

Seriál – Výpočetní chemie aneb úvod pro naprosté začátečníky

Autoři: Karel Berka, Ondřej Demel, Iva Voleská



Každý dnes může provádět výpočty na počítačích.

Každý také může pracovat se skalpelem.

Bohužel to neznamená, že jsou naše lékařské problémy již vyřešeny.

Karl Irikuwa

Chemie je vědou experimentální, ale to neznamená, že bychom se v ní neobešli bez teoretických znalostí. Právě naopak. Vždyť kolik z nás v životě bude mít šanci pracovat s uranem, ale všichni víme, že je radioaktivní. Chemie je ve skutečnosti teorií plná již od dob svého vzniku, tou prvotní teorií byly zákonitosti míchání prvků ohně, země, vody a vzduchu používané alchymisty. Dnes pak běžně pracujeme s teoriemi atomů, molekul a umíme využívat neměřitelnou energii, která je v nich ukryta. Chemici za staletí shromáždili obrovské fascikly informací o chování jednotlivých látek, jejich přeměně a možném použití a z těchto pyramid informací pak odvozovali jednotlivé zákony, které se dnes učíme na školách.

Ale to nám nestačí. Rozhodně ještě neznáme vše, co bychom chtěli a potřebovali. Množství látek, které dnes známe, je ohromné a vybrat z tohoto obrovského a hlubokého oceánu látek právě tu, která se bude nejlépe hodit pro náš specifický účel, ať už jako léčivo, materiál nebo výbušnina, není snadné. Mnohdy nám pak při takovém hledání pravdy pomáhají modely, které si vytváříme a testujeme. A jedním z nástrojů při tomto hledání je i obor výpočetní chemie, o kterém si budeme v tomto seriálu vyprávět.

Co to je výpočetní chemie?

„Výpočetní chemie“ vzešla z mnohem většího oboru „teoretické chemie“, jež se zabývá matematickým popisem (nejen) chemických dějů. Výpočetní chemie se používá ve chvíli, kdy už je matematický popis dostatečně dobře sestaven ve formě konkrétních rovnic a řešení těchto rovnic se pak může automatizovat na počítačích.⁸

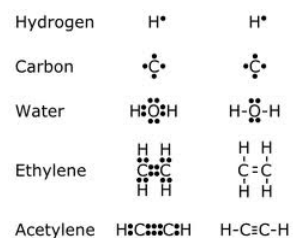
Klíčovým pojmem teoretické chemie je „model“. Zajisté jste si už všimli, že to, co vás naučili v mateřské školce, nestačí k vašemu úplnému vzdělání.⁹ Nakonec časem zjistíte, že mnoho z toho, co jste se dříve naučili, nebylo tak úplně

⁸ Povšimněte si, že v definici jsem nikde nepoužil slůvka přesný, ani exaktní. Důvodem je to, že model je vždy pouze přibližným popisem reality. Nezapomínejme na to!

⁹ Byť Robert Fulghum tvrdí opak, viz http://cs.wikipedia.org/wiki/Robert_Fulghum

správně, nebo dokonce bylo zcela chybné. To se stává pořád. Ne, že by se vám snažili učitelé něco zapřít nebo vás oklamat. Jak poznal už J. A. Komenský, lidská mysl se skutečně učí nejlépe na zjednodušených příkladech, které se postupně stávají složitější a komplikovanější, až najednou poznáte, že celá původní představa byla vlastně úplně špatně. A podobně pracujeme i s modelem.

Model je většinou jednoduchý myšlenkový konstrukt, který má představovat skutečnost tak, aby popsal její hlavní rysy, ale ponechal stranou detaily. S pomocí modelu můžeme popisovat a předpovídat výsledky. Avšak nesmíme zapomínat, že model není ani správný ani kompletní popis skutečnosti, že se snaží skutečnost pouze napodobit. Modely mohou být různé od jednoduchých nematematických, přes takové, které jsou popsány jednoduchými matematickými rovnicemi, až po velice složité až nevypočitatelné rovnice. Modely jsou velice užitečné, neboť nám umožňují pochopit a předpovídat chování problému, kterým se zabýváme. Model nám také dovoluje vytvářet pracovní hypotézy. Testováním jejich pravdivosti pak zjišťujeme, jak dobrý náš model je a jak moc se na něj můžeme spolehnout.



Obrázek 1 - Lewisova teorie struktury chemické vazby

Vodík má 1 nepárový elektron, uhlík 4 a kyslík 6. Vodík se snaží mít v elektronové slupce 2 elektrony. Prvky 2. periody se snaží vytvářet elektronový oktet a mít tedy v elektronové slupce 8 elektronů.

Jedním z užitečných modelů je například Lewisův popis struktury chemické vazby pomocí tečkovaného zápisu (viz Obrázek 1). Není to kompletní popis, protože neobsahuje kinetickou energii částic ani elektrostatické interakce mezi elektrony a jádrem tak, jak to přesně popisuje kvantová mechanika. Kvantová mechanika říká, že jen dva elektrony mohou mít stejné prostorové distribuce (jeden se spinem α a druhý se spinem β) na stejné energetické hladině. A právě párování takovýchto dvojic elektronů vytváří i Lewisův model vazby. Lewisův model je pak schopen predikovat, jak se spolu budou elektrony párovat i to, že vazba bude silnější, pokud bude násobná, a jak má vypadat molekula, aby byla stabilní. Když si kreslíme, jak by mohly molekuly vypadat, nemusíme používat kvantovou mechaniku, vystačíme si s Lewisovým popisem.

Dalším významným termínem v oblasti výpočetní chemie je zjednodušení (aproximace). Poměrně často se stane, že by sice bylo možné problém spočítat přesně s pomocí rigorózních matematických metod, ale trvalo by to léta, ne-li déle. Jestliže nám ale stačí znát řešení problému pouze přibližně, pak můžeme zavádět do výpočtu zjednodušení a získat výsledky mnohem dříve. Příkladem zjednodušení může být třeba vynechání určité části výpočtu, použití průměrné

hodnoty místo přesné, použití jednodušší funkce nebo použití parametrů získaných z experimentu.

Kvantová mechanika je náš nejpřesnější matematický popis chování elektronů, který také zatím nejlépe odpovídá dostupným experimentům. Kvantově mechanické rovnice ale nikdy nebyly vyřešeny zcela přesně pro chemický systém obsahující více než dvě částice (atom H, případně např. He⁺). A protože kvantová chemie je z výpočetní chemie nejpřesnější metodou, jsou veškeré výpočty spočítané pomocí výpočetní chemie vždy pouze přibližné.¹⁰ Některé výsledky jsou velice hrubé, některé jsou zase přesnější než dostupné experimenty. Výsledkem pak je, že výpočetní chemici musí vědět, jaká zjednodušení si mohou dovolit při řešení jednotlivých problémů, jaká jsou jejich omezení a jak přesné jejich výsledky mohou být. Také přibližně platí, že čím přesnější mají výsledky být, tím silnější (super)počítač je zapotřebí.

Jestliže použijeme aproximace, pak se musíme ptát, jak přesné naše výsledky mohou být. Výpočty počítající energetiku reakcí se snaží dosáhnout tzv. **chemické přesnosti**, což označuje chybu menší než 1 kcal/mol.¹¹ S takovou přesností můžeme popsat van der Waalovy interakce, nejslabší uvažované interakce mezi atomy. Většina chemiků nepotřebuje vyšší přesnost, s výjimkou chemiků snažících se porovnat naměřená a vypočítaná spektra látek. Ti používají ještě přesnější tzv. **spektroskopickou přesnost**, což je chyba menší než 1 cm⁻¹.

Jak se výpočetní chemie používá?

Nejčastěji se výpočetní chemie používá ve snaze pochopit, co se děje při experimentu nebo jaká je struktura látky. V té chvíli se snažíme odpovídat například následující otázky: Proč mutace v genu vede k poruše vznikajícího proteinu? Jaké neznámé látky vznikají při reakci? Odpovídá naměřené spektrum skutečně látce, kterou jsme chtěli připravit? Jaký je bod tání látky?

Druhou možností je pak predikce vlastností nových látek a jejich selekce. Není totiž možné změřit vlastnosti všech typů molekul. Přestože výpočetní metody nejsou dokonalé, jsou většinou schopny vyloučit 90 % možných molekul, které jsou nevhodné pro předpokládané použití. To se velice hodí experimentátorům, neboť syntéza jedné nové molekuly může trvat měsíce, může vyprodukovat mnoho toxického odpadu a navíc je drahá.

Třetí možností, také často využívanou, je pak kombinace experimentálního a teoretického přístupu. V tomto případě máme k dispozici výsledky obou metod a můžeme je kriticky porovnat a kombinovat.

¹⁰ S výjimkou jednoelektronových systémů

¹¹ kcal/mol je jednotka často používaná v zahraniční literatuře, 1 kcal/mol je 4,128 kJ/mol

Základní pojmy

Jednotky

Jak jste si již jistě všimli, výpočetní chemie používá mnoho různých jednotek. Jejich základní přehled najdete v Tabulce 1.

Tabulka 1 - Převodní tabulka nejčastějších jednotek ve výpočetní chemii

Veličina	Jednotka	Převod
Délka	Bohr*	1 Bohr = 0,929177249 Å
	Ångström	1 Å = 0,1 nm = 10 ⁻¹⁰ m
Hmotnost	atomová hmotnostní jednotka*	1 amu = 1,6605402·10 ⁻²⁷ kg
Náboj	náboj elektronu*	1 e = 1,602188·10 ⁻¹⁹ C
Energie	Hartree*	1 h = 27,212 eV = 2625,5 kJ/mol
	reciproký centimetr	1 cm ⁻¹ = 1,963·10 ⁻² kJ/mol
	elektronvolt	1 eV = 96,485 kJ/mol
	kilokalorie na mol	1 kcal/mol = 4,184 kJ/mol

* tzv. atomární jednotky. Jsou definovány tak, aby zjednodušovaly matematické rovnice kvantové mechaniky tím, že v nich konstanty vycházejí rovny 1.

Energie

Energie je základní fyzikální veličina. Charakterizuje schopnost systému konat práci. Analýza energií spojených s reakcemi nám ukazuje, kterým směrem reakce bude probíhat. Všechny systémy mají tendenci být ve stavu s nejnižší energií. Například hledání optimálního tvaru molekuly je tedy hledání té struktury, která bude mít nejnižší energii.

Energie se nejčastěji dělí na kinetickou a potenciální. Kinetická energie se často spojuje s jednotlivými pohyby, které molekuly, atomy nebo subatomární částice mohou konat – tedy s translacemi, rotacemi a vibracemi v případě molekul a atomů a s pohyby elektronů a jader v případě částic. Potenciální energie může být vyjádřena čistě pomocí Coulombova zákona, nebo bývá spojena s energiemi natahování a zkracování vazeb, úhlů nebo dihedrálních úhlů.

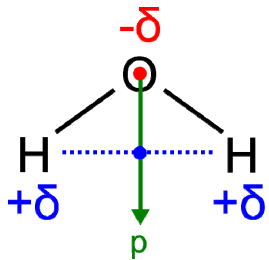
Nejvýznamnější složkou potenciální energie jsou elektrostatické interakce. Základním pilířem elektrostatických interakcí mezi náboji je Coulombův zákon. Ten vyjadřuje, jak se přitahují a odpuzují náboje a v zobecněné podobě (v tzv. multipólovém rozvoji) i dipóly, indukované dipóly, kvadrupóly, případně vyšší multipóly. Coulombův zákon udává, že elektrostatická energie závisí na velikosti nábojů – $q_{1,2}$, jejich vzájemné vzdálenosti – r_{12} a na permitivitě okolí – ϵ :

$$E = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon \cdot r_{12}} \quad (1)$$

Síla, která dotyčné náboje přitahuje nebo odpuzuje, dosáhne poměrně daleko, neboť klesá s druhou mocninou vzdálenosti – $1/r^2$:

$$F_e = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon \cdot r_{12}^2} \quad (2)$$

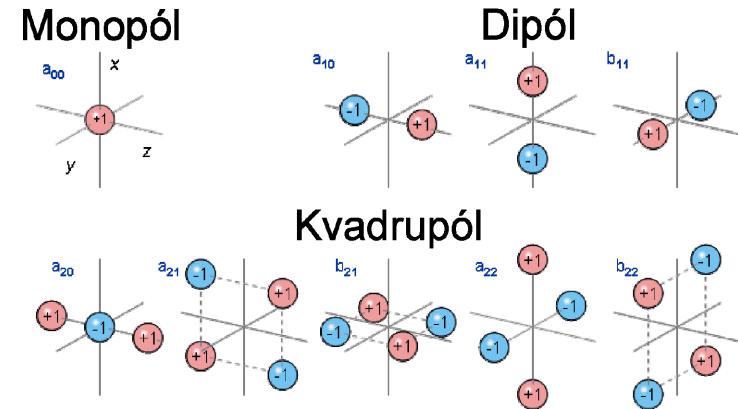
Většina molekul s výjimkou iontů bývá ale neutrální. Rozložení atomových jader a elektronové hustoty v molekulách často netvoří kulově vyvážené distribuce a molekuly tak mívají často na některých místech přebytek elektronů a na jiných místech naopak nedostatek elektronů. Na takovýchto místech pak vzniká částečný náboj – na místech s přebytkem elektronů je částečný záporný náboj (často kolem kyslíku nebo halogenů) a na místech s nedostatkem elektronů bývá naopak částečný kladný náboj (často kolem prvků I. skupiny – alkalické kovy a vodík nebo třeba dusík).



Obrázek 2 – Ukázka dipólu molekuly vody

Vodíky mají částečný kladný náboj (většinou zobrazovaný modře) a kyslík částečný záporný náboj (většinou zobrazovaný červeně). Velikost dipólového momentu rozhoduje o polaritě molekuly nebo její části.

Prostorové uspořádání těchto částečných nábojů pak vytváří jednotlivé multipóly: dipóly (např. voda, viz Obrázek 2), kvadrupóly (např. benzen), případně ještě vyšší multipóly jako je oktupól (např. SF_6). Tato nábojová uskupení také na své okolí působí elektrostaticky, ale většinou jejich interakce rychleji dohasíná a je slabší (viz Obrázek 3 a Tabulka 2).



Obrázek 3 – Ukázka prostorového uspořádání nábojů vytvářejících jednotlivé multipóly

Atomy na sebe svými elektrony působí i jinak. Protože se v nich elektrony hýbou, může se na jednotlivých atomech indukovat atomární dipól pramenící z nesteromického rozložení elektronů kolem jádra. Tento indukovaný dipól je nestálý a ovlivňuje ho okolní atomy a molekuly. Proto je jeho interakce velmi slabá, ale za to všudypřítomná a navíc vždy přitažlivá (viz Tabulka 2).

Tabulka 2 – Energie a dosah elektrostatických interakcí

Co	S čím	Závisí na	Energie (kJ/mol)	Typ*	Příklad**
Náboj	Náboj	$1/r$	~ 400	+(různý)/ -(stejný)	iont... iont
Náboj	Dipól	$1/r^2$	~ 100	+/(-)	iont... voda
Dipól	Dipól	$1/r^4$	~ 30	+/(-)	voda... voda
Kvadrupól	Kvadrupól	$1/r^6$	~ 20	+/(-)	benzen... benzen
Náboj	Indukovaný dipól	$1/r^4, \alpha^{***}$	~ 10	+	iont... benzen, (indukce)
Indukovaný dipól	Indukovaný dipól	$1/r^6, \alpha^{***}$	~ 4	+(vždy)	vše, (disperze)

* (+) Přitažlivá, ev. (-) odpuzivá interakce. Méně častá interakce je v závorce.

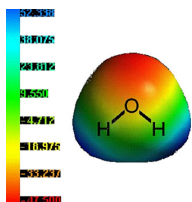
** V závorce je používán název této interakce.

*** Polarizabilita atomu – odpovídá tomu, jak moc jsou elektrony ochotny se přizpůsobit vnějšímu elektrickému poli (např. ostatních atomů).

Velice důležitým vyjádřením síly elektrostatické interakce v prostoru kolem molekuly je i elektrostatický potenciál ϕ . Je to funkce definovaná v každém bodě prostoru kolem molekuly. Jestliže je pak do konkrétního bodu umístěn náboj, tak (za předpokladu, že vložení náboje neovlivní nábojovou hustotu v molekule) je energie požadovaná na vložení náboje do tohoto bodu dána násobkem potenciálu v tomto místě $\phi(r)$ a vloženým nábojem q .

$$E(r) = \phi(r) \cdot q \quad (3)$$

Elektrostatický potenciál tak ukazuje, jak molekula působí elektrostaticky na své okolí (viz Obrázek 4). Toto působení je často ovlivněno například solventem (rozpouštědlem).



Obrázek 4 – Ukázka elektrostatického potenciálu v okolí molekuly vody

Termodynamika

S energetickým zabarvením reakcí souvisí také termodynamika. Ta pracuje s mnoha důležitými pojmy jako jsou vnitřní energie, teplo, práce, entalpie, entropie a volná Gibbsova energie, které si v krátkosti definujeme:

1. **Vnitřní energie (U)** je součtem energie (kinetické a potenciální) všech částic, z nichž se těleso skládá. Kinetická a potenciální energie, kterou má těleso jako celek, se do vnitřní energie nezahrnuje.
2. **Teplo (Q)** je část vnitřní energie, kterou systém vyměňuje (tj. přijme nebo odevzdá) při styku s jiným systémem pomocí neuspořádaného pohybu částic. Teplo je fyzikální veličinou popisující změnu termodynamického stavu systému, nikoli stav samotný.
3. **Práce (W)** je částí vnitřní energie, kterou systém vyměňuje se svým okolím pomocí uspořádaného pohybu částic.
4. **Entalpie (H)** je podobně jako vnitřní energie fyzikální veličina, která vyjadřuje energii uloženou v termodynamickém systému a současně i energii potřebnou k vytvoření prostoru pro systém v jeho okolí.¹² Entalpie je definována vztahem:

¹² Podobně jako koruna v rukou Archiméda vytlačovala kapalinu, tak i těleso svou existencí vytlačuje molekuly okolí z prostoru, který zaujímá.

$$H = U + pV \quad (4)$$

5. **Entropie (S)** je veličina, která jednak určuje energii dostupnou ke konání práce v systému a jednak určuje i neuspořádanost systému. Při konání práce pak dochází ke zvyšování entropie, což se projevuje rozměňováním (disipací) energie ve formě odpadového tepla.
6. **Volná (Gibbsova) energie (G)** udává maximální množství neexpanzní práce, které je systém schopen vykonat při konstantní teplotě a tlaku v uzavřeném systému.¹³ Pro nás je důležité, že Gibbsova volná energie je tahounem chemických reakcí. Když se systém snaží dosáhnout rovnováhy, Gibbsova energie klesá. Gibbsova volná energie tedy rozhoduje o spontaneitě reakcí.

Statistická mechanika

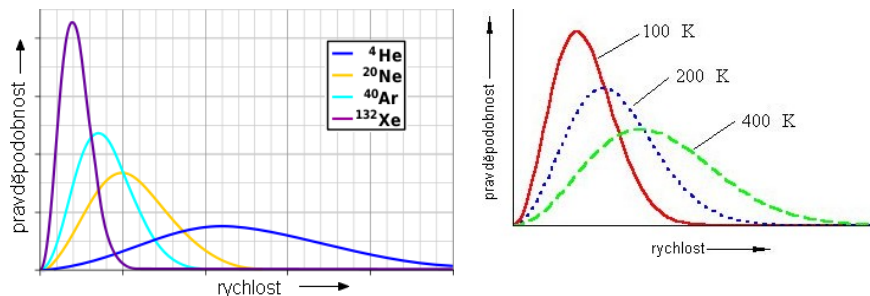
S termodynamikou souvisí také i tzv. statistická mechanika, která říká, že je možné spočítat vlastnosti materiálu ze znalosti jeho složení.

Představme si například kapalinu, řekněme kapku vody, která je tvořena N molekulami. Když budeme předpokládat, že každá molekula je rigidní, tak nám k popisu kapky stačí znát 6 čísel pro každou molekulu – vždy 3 k popisu pozice v prostoru a další 3 k popisu natočení molekuly. Tento $6N$ -dimensionální prostor se pak nazývá fázový prostor. Pokud chceme počítat s dynamikou systému, musíme přidat ještě i 3 další dimenze pro rychlosti každé molekuly.

Každý individuální bod ve fázovém prostoru je vyjádřen pomocí funkce Γ a odpovídá jedné geometrii systému (a případně i její hybnosti). Vzhledem k tomu, že si lze představit mnoho bodů ve fázovém prostoru, které jsou naprosto nesmyslné (např. dva atomy na jednom společném místě), musíme být schopni spočítat i pravděpodobnost, s jakou může být systém v konkrétním bodě. Tato pravděpodobnost pak souvisí s energií tohoto stavu. Čím bude energie stavu nižší, tím vyšší bude jeho pravděpodobnost. (Zmíněné dva atomy na jednom místě by se odpuzovaly, což by zvyšovalo energii, a tedy by takový stav pravděpodobně nenastal.)

Kromě toho nesmíme zapomínat, že je zde rozdíl mezi energií systému a energiemi jednotlivých molekul. Energií celého systému nepřímo odpovídá teplota systému. Na druhou stranu, ne všechny molekuly mají stejnou energii. Jednotlivé molekuly mohou mít energie více či méně, podle toho, jak rychle se pohybují a jak interagují s ostatními molekulami. To, kolik jich bude mít jakou energii, je dáno Maxwell-Boltzmannovým rozdělením (viz Obrázek 5).

¹³ Zde je analogií potenciální energie v klasické mechanice, která udává, kolik kinetické energie ze systému můžeme získat.



Obrázek 5 – Maxwell-Boltzmannovo rozdělení pro molekuly plynu

Vlevo je ukázka, jak závisí distribuce rychlostí molekul na molekulové hmotnosti vzácného plynu, vpravo je pak vidět, jak se mění distribuce rychlostí při různých teplotách pro stejný plyn.

Statistická mechanika umožňuje spojit výpočetní chemii s experimenty, neboť naměřená veličina je vždy průměrem ze všech měřených molekul s jejich jednotlivými energiemi. Pozorovaná veličina je tedy statistický průměr. A ten se dá vypočítat pomocí tzv. partiční funkce Ω , která v sobě obsahuje chování všech stavů. Z partiční funkce se dá vypočítat téměř libovolná termodynamická veličina. Kromě statistického průměru se také často používá časový průměr, pokud sledujeme časový vývoj systému. V pravděpodobnějších stavech systém stráví více času.

Spojení mezi simulací a termodynamikou se dá dotáhnout i dále. Kromě toho, že umíme ze statistického souboru vypočítat termodynamické funkce, umíme je samozřejmě i nastavovat, takže v simulaci můžeme udržovat konstantní počet částic, objem, tlak nebo teplotu apod. a můžeme se tak přibližovat reálným dějům.

Závěrem

V tomto díle seriálu jsme si objasnili, z jakých základů výpočetní chemie vychází a o čem vlastně je. V příštím díle se podíváme na to, jak polohy jednotlivých molekul zaznamenávat a jak jednotlivé atomy v počítači rozpohybovat.

Literatura

Young, David C. Computational Chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, 2001, Eley, New York, p. 381, ISBN: 0-471-3368-9

