



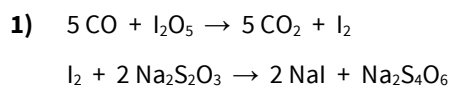
56. ročník

2019/2020

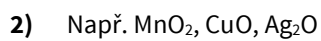
KRAJSKÉ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Řešení

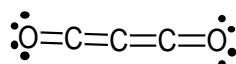
ANORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****Úloha 1 Sloučeniny uhlíku s kyslíkem****7,5 bodu**

za každou rovnici 1,00 bodu

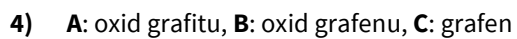
celkem 2,00 bodu

za správnou odpověď 1,00 bodu

3)



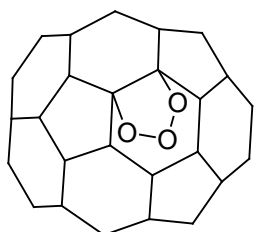
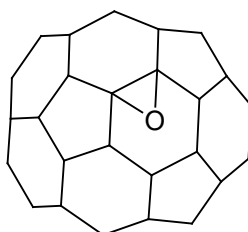
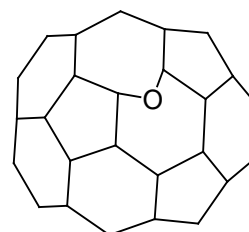
za správnou odpověď 1,00 bodu



za každou správnou odpověď 0,50 bodu

celkem 1,50 bodu

5)

**C₆₀O₃****X****Y**

Pozn.: Struktury X a Y lze zaměnit. Ozon/kyslík lze navázat i na vazbu oddělující šestičlenný a pětičlenný kruh.

za C₆₀O₃ a X (epoxid) po 0,50 bodu
 za Y 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

Úloha 2 Kyslíkaté skupiny na povrchu uhlíku**4,5 bodu**

- 1) Látkové množství atomů kyslíku uvolněného ve formě obou oxidů je

$$n(\text{O}) = 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) = 2 \cdot 128,4 + 377,5 = 634,3 \text{ } \mu\text{mol}$$

což představuje hmotnost

$$m(\text{O}) = n(\text{O}) \cdot M(\text{O}) = 634,3 \cdot 16,00 = 10149 \text{ } \mu\text{g} \cong 10,15 \text{ mg}$$

Toto množství bylo zjištěno analýzou 100 mg vzorku, množství povrchového kyslíku je tedy $101,5 \text{ mg g}^{-1}$.

za správný výsledek 3,00 bodu

- 2) 15 hm. % kyslíku zjištěných elementární analýzou představuje obsah 150 mg g^{-1} . Elementární analýzou tedy bylo zjištěno o $48,6 \text{ mg g}^{-1}$ kyslíku více. Tento rozdíl představuje kyslík vázaný jinak než ve formě rozkládajících se povrchových skupin, např. ve formě heterocyklů „uvnitř“ hmoty vzorku.

za správné určení rozdílu 0,50 bodu

za vysvětlení 1,00 bodu

celkem 1,50 bodu

Úloha 3 Specifický povrch**4 body**

- 1) 5,00 g vzorku obsahuje 15 hm. %, tedy 0,75 g vody, zbytek (4,25 g) je uhlík. Na jeden gram suchého vzorku připadá tedy

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,75}{4,25} = 0,1765 \text{ g}$$

Počet molekul vody připadající na 1 g suchého vzorku je

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = \frac{0,1765}{18,0} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 5,90 \cdot 10^{21} \text{ molekul}$$

Celková plocha pokrytá monomolekulární vrstvou vody (v 1 g suchého vzorku) pak vychází

$$S = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,106 = 5,90 \cdot 10^{21} \cdot 0,106 = 6,25 \cdot 10^{20} \text{ nm}^2 = 625 \text{ m}^2$$

*za správný výsledek **3,00 body***

- 2) Pokud je specifický povrch suchého vzorku $156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pak na něm voda musí být vázána ve $625/156 = 4,0$ vrstvách.

*za správnou odpověď **1,00 body***

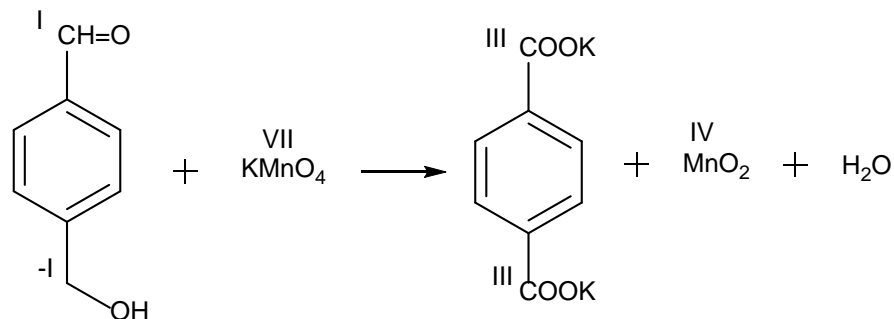
ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

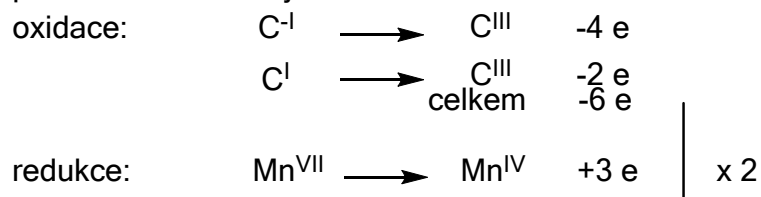
Úloha 1

2 body

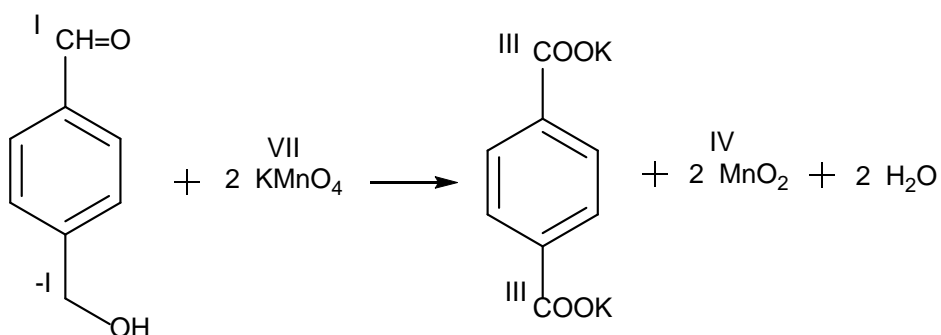
1)



parciální redoxní děje:



Vyčíslená rovnice:



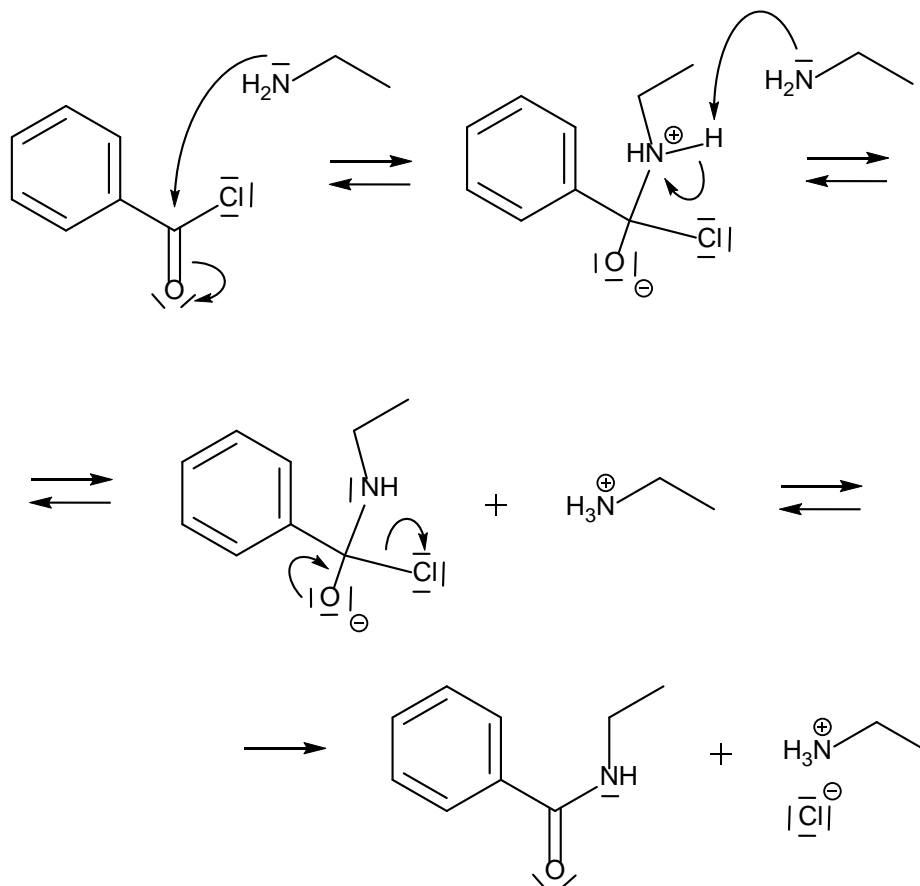
za zápis rovnice 0,50 bodu
za určení oxidačních čísel 0,50 bodu
za vyčíslení rovnice 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

Úloha 2

4 body

1)



za kompletní mechanismus s oběma tetraedrickými intermedii 2,00 bodu
Bude-li jeden z nich chybět, snížit hodnocení na 1,00 bodu.

za všechny zahnuté šipky 0,50 bodu
za všechny elektronové páry 0,50 bodu

celkem 3,00 bodu

- 2) Jeden z aminů je reaktantem, druhý deprotonizuje tetraedrický intermedii, a tak posouvá rovnováhu doprava (váže vznikající chlorovodík).

za správnou odpověď 0,50 bodu

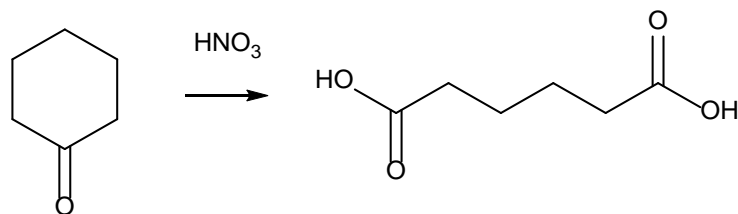
- 3) V případě reakce s jedním molem ethylaminu musíme do reakční směsi přidat terciární amin (např. triethylamin nebo pyridin) nebo jinou bázi, která může vázat chlorovodík, ale nemůže se reakce zúčastnit jako reaktant.

za správnou odpověď 0,50 bodu

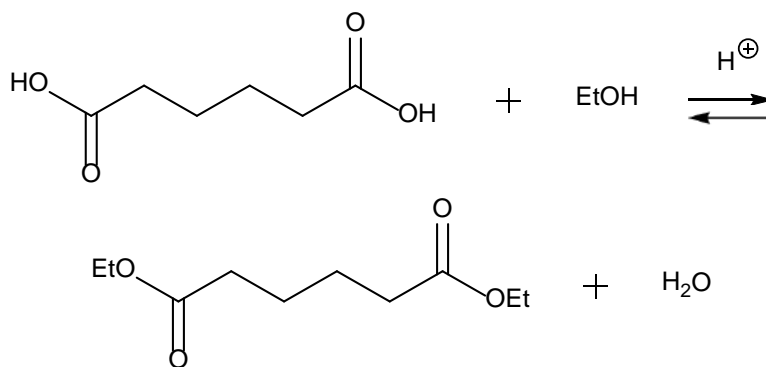
Úloha 3

7,5 bodu

- 1) Příprava diethyl-adipátu spočívá ve dvou krocích. Prvním je oxidace cyklohexanonu varem s kyselinou dusičnou, případně pomocí jiného oxidačního činidla (např. KMnO_4 v kyselém prostředí).



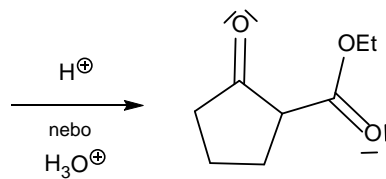
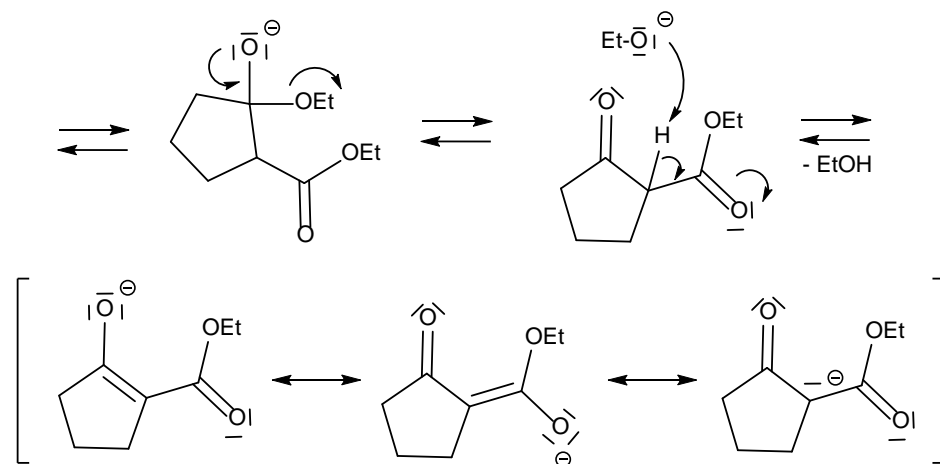
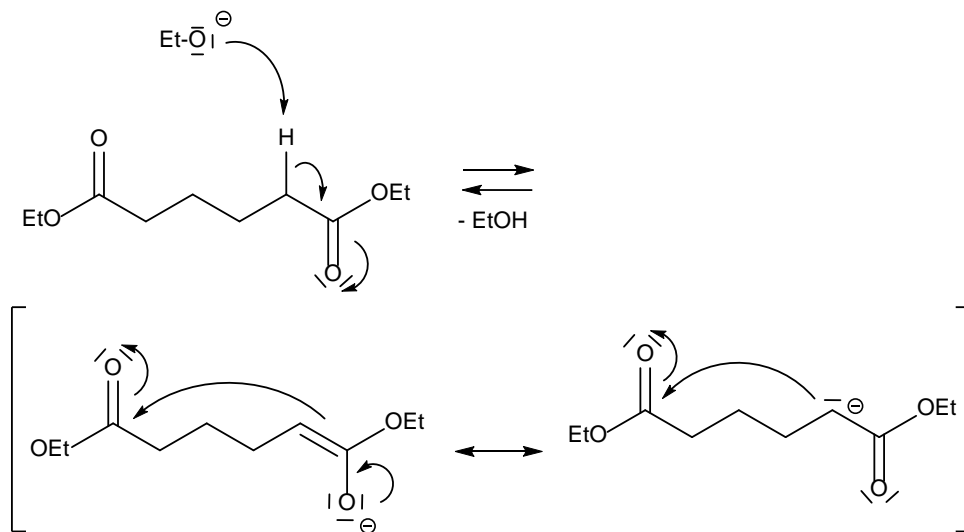
Druhým krokem je esterifikace kyseliny adipové. Katalýza pomocí H^+ je pro reakci nezbytná:



za každou reakci 0,50 bodu
za správná činidla u každé rovnice 0,25 bodu

celkem 1,50 bodu

2)

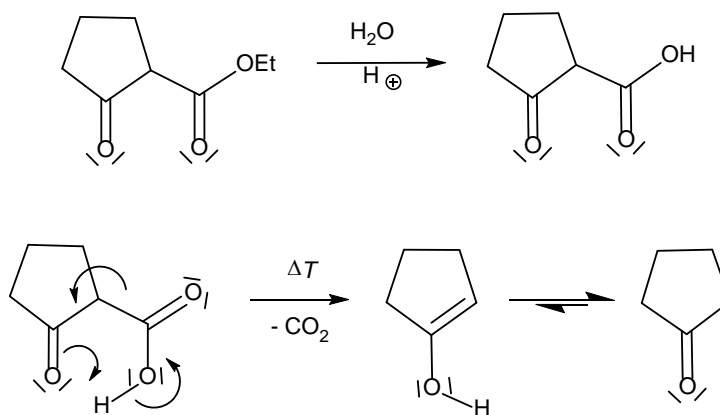


za kompletní mechanismus 1,50 bodu
za všechny zahnuté šipky 0,50 bodu
za všechny elektronové páry 0,50 bodu

Pro plný počet bodů je nutné uvést deprotonaci vzniklého produktu a vznik stabilizovaného aniontu. Teprve po okyselení reakční směsi dojde k neutralizaci přítomné báze a k protonaci aniontu na cílový produkt.

celkem 2,50 bodu

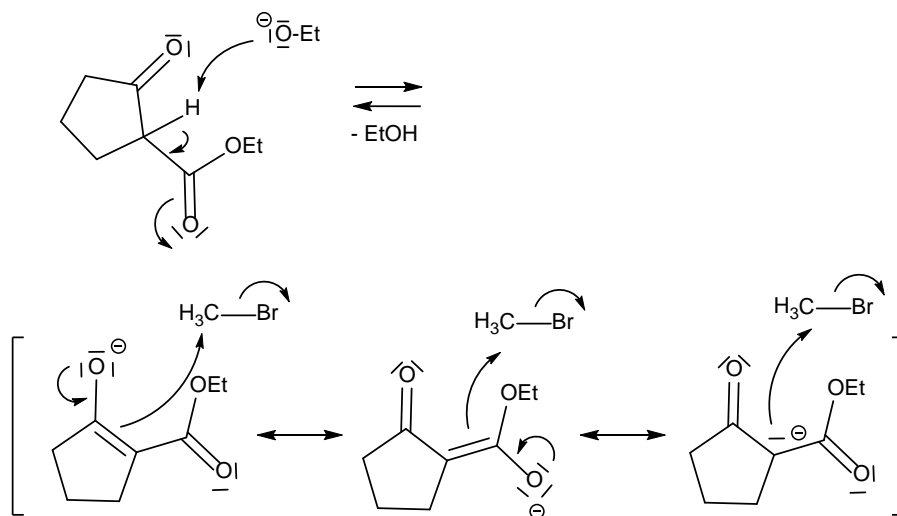
3)



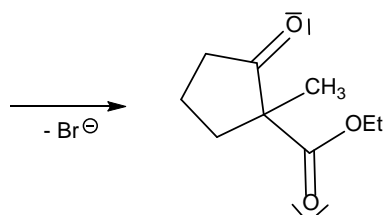
za rovnici hydrolýzy 0,50 bodu
za správný cyklický mechanismus 0,50 bodu
za zahnuté šipky 0,25 bodu
za elektronové páry 0,25 bodu

celkem 1,50 bodu

4)



kterákoli z uvedených rezonančních struktur enolátu je správná



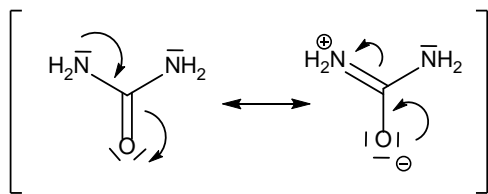
za správný průběh 1,00 bodu
za správně umístěné šipky 0,50 bodu
za elektronové páry 0,50 bodu

celkem 2,00 bodu

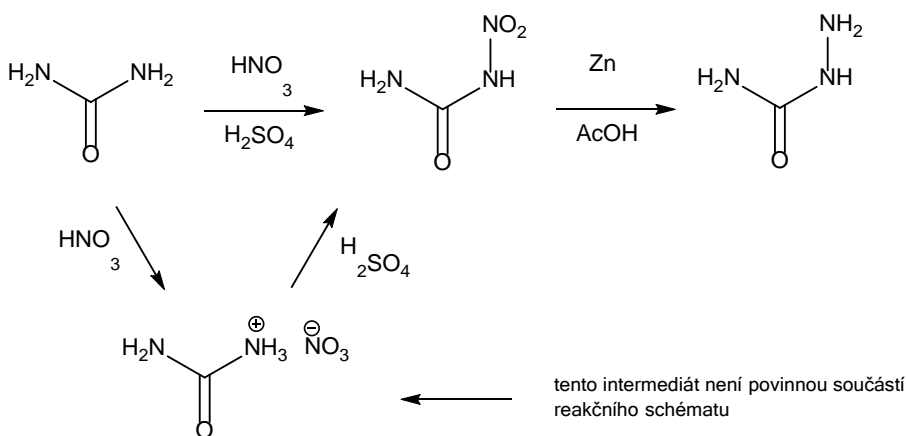
Úloha 4

2,5 bodu

1)

za rezonanční strukturu včetně šipek a elektronových párů **0,50 bodu**

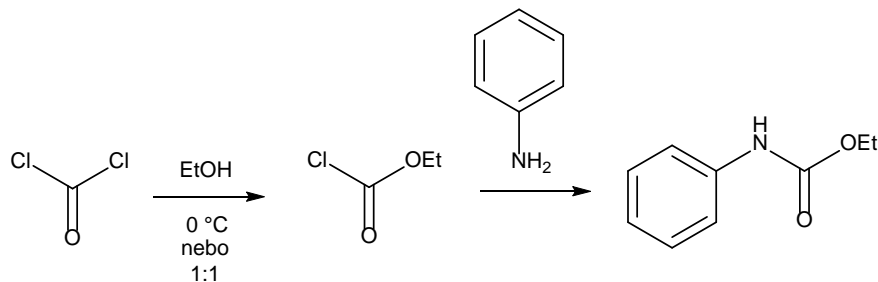
2)



za každý stupeň syntézy 0,50 bodu

celkem 1,00 bodu

3) Nejprve je nutné vyměnit jeden z atomů chloru za ethoxyskupinu (je nutné specifikovat, že reakce bude provedena za poměru reaktantů 1:1 nebo za nízké teploty, aby nedocházelo k dvojnásobné reakci). Druhým krokem je reakce s anilinem. Kroky nelze obrátit, protože výměna 1 atomu chloru za amin nejde spolehlivě uskutečnit.



za každý stupeň syntézy 0,50 bodu

celkem 1,00 bodu

Nebude-li v první reakci zdůrazněna reakce 1:1, ať už molárním poměrem nebo nízkou teplotou, snížit hodnocení tohoto kroku z 0,50 na 0,20 bodu.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Izotopová frakcionace

9 bodů

Veličiny vztahující se k deuterovaným molekulám jsou značené čárkou v horním indexu.

V případě použití záchytných bodů se body v následných úlohách nestrhávají, pokud je postup správný a výsledek numericky odpovídá vstupním veličinám. Pokud je numerický výsledek v jedné z úloh špatně, bodují se následné úlohy stejně jako při použití záchytného bodu (t.j. za chybu se trestá pouze jednou).

- 1) Vyjdeme ze vzorců vzorečkovníku pro harmonický oscilátor a energii elektromagnetického záření.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \hbar\omega = hc/\lambda$$

$$\omega = 2\pi c \frac{1}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{Cl}}} = 2990,95 \text{ cm}^{-1} = 2,99095 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$$

$$\omega_{\text{Cl}} = 2\pi c \cdot 2,990946 \cdot 10^5 \text{ rad s}^{-1} = 5,6339 \cdot 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$$

$$\omega_{\text{F}} = 2\pi c \cdot 4,13832 \cdot 10^5 \text{ rad s}^{-1} = 7,7952 \cdot 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$$

za správný postup 1,00 bodu
za každou správnou frekvenci 0,50 bodu

Pokud frekvence nebudou úhlové, ale numericky správné a se správnými jednotkami, tak 0,30 bodu za každou frekvenci.

celkem 2,00 bodu

- 2) Za předpokladu, že se tuhost pružiny nezměnila vypočítáme vibrační frekvenci D-Cl následovně:

$$\mu_{\text{Cl}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} u = 1,6144 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k_{\text{Cl}} = \mu_{\text{Cl}}\omega_{\text{Cl}}^2 = 1,6144 \cdot 10^{-27} \cdot (5,6339 \cdot 10^{14})^2 \text{ N m}^{-1} = 512,428 \text{ N m}^{-1}$$

$$\mu'_{\text{Cl}} = \frac{m_{\text{D}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{D}} + m_{\text{Cl}}} = \frac{2 \cdot 35}{2 + 35} u = 3,1416 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\omega'_{\text{Cl}} = \sqrt{\frac{k}{\mu'}} = \sqrt{\frac{512,428}{3,1416 \cdot 10^{-27}}} \text{ rad s}^{-1} = 4,0387 \cdot 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$$

Případně lze počítat i rovnou:

$$\omega'_{\text{F}} = \omega_{\text{F}}\sqrt{\mu_{\text{F}}/\mu'_{\text{F}}} = 7,7952 \cdot 10^{14} \sqrt{\frac{19/20}{38/21}} \text{ rad s}^{-1} = 5,6482 \cdot 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$$

V případě použití nápovědy v otázce č. 1 jsou správné výsledky:

$$\omega'_{\text{Cl}} = 5,7349 \cdot 10^{13} \text{ rad s}^{-1}, \omega'_{\text{F}} = 1,4491 \cdot 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$$

za správný postup 1,00 bodu
za každou správnou frekvenci 0,50 bodu

Pokud v předchozí úloze byly použity neúhlové frekvence, tak nedochází k další penalizaci za jejich použití v této úloze.

Pokud byly použity hmotnosti deuteria a vodíku místo redukovaných hmotností, ale jinak byl postup správný, uděluje se 0,50 bodu za postup a plný počet bodů za frekvence.

celkem 2,00 bodu

- 3) Vyjdeme ze vzorce pro energetické hladiny harmonického oscilátoru

$$\begin{aligned} \Delta G &= E_0(\text{DCl}) + E_0(\text{HF}) - E_0(\text{HCl}) - E_0(\text{DF}) \\ &= \frac{1}{2} \hbar (\omega'_{\text{Cl}} + \omega_{\text{F}} - \omega_{\text{Cl}} - \omega'_{\text{F}}) \\ &= \frac{1}{2} \hbar (4,0387 \cdot 10^{14} + 7,7952 \cdot 10^{14} - 5,6339 \cdot 10^{14} - 5,6482 \cdot 10^{14}) \text{ J} \\ &= 2,9098 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 1,7523 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

V případě použití nápovědy z otázky 1:

$$\Delta G = 1,0299 \text{ kJ mol}^{-1}$$

V případě použití nápovědy z otázky 2, ale nikoliv otázky 1:

$$\Delta G = 4,0049 \text{ kJ mol}^{-1}$$

V případě použití nápovědy z otázek 1 i 2:

$$\Delta G = 0,9526 \text{ kJ mol}^{-1}$$

za správný postup 1,00 bodu
za správnou hodnotu Gibbsovy energie 0,50 bodu

celkem 1,50 bodu

- 4) Z Gibbsovy energie můžeme vypočítat hodnotu rovnovážné konstanty.

$$\begin{aligned} K &= e^{\frac{\Delta G}{RT}} \\ &= \exp\left(\frac{-1,7523 \cdot 10^3}{8,31446 \cdot 293}\right) = 0,4871 \end{aligned}$$

Se znalostí konstanty pak můžeme vypočítat poměr deuteria v DF a DCl.

$$K = \frac{[\text{DCl}][\text{HF}]}{[\text{HCl}][\text{DF}]} \approx \frac{[\text{DCl}]}{[\text{DF}]}$$

Tuto aproximaci můžeme provést, protože deuteria je v celkovém množství tak málo, že poměr HCl a HF zůstane prakticky 1:1, ať proběhne reakce do jakékoliv míry.

$$\begin{aligned} \frac{[\text{DCl}]}{[\text{DF}]} &= 0,4871 \\ x_{\text{DCl}} &= \frac{0,4871}{1 + 0,4871} = 0,3275 = 32,8 \% \\ x_{\text{DF}} &= \frac{1}{1 + 0,4871} = 0,6725 = 67,2 \% \end{aligned}$$

K těmto číslům se dá dojít i bez výše uvedené aproximace řešením bilančních rovnic, např.

$$1 = [\text{HCl}] + [\text{DCl}] = [\text{HF}] + [\text{DF}], \quad c_{\text{D}} = 2 \cdot (2 \cdot 10^{-4}) = [\text{DF}] + [\text{DCl}],$$

z nichž dojdeme ke kvadratické rovnici, např.

$$[\text{DF}]^2(K - 1) + [\text{DF}](K(1 - c_{\text{D}}) + 1 + c_{\text{D}}) - c_{\text{D}} = 0,$$

jejímž řešením dojdeme ke stejným výsledkům jako výše.

V případě použití nápovědy z otázky 1:

$$K = 0,6552, x_{\text{DCl}} = 39,6 \%, x_{\text{DF}} = 60,4 \%$$

V případě použití nápovědy z otázky 2, ale nikoliv otázky 1:

$$K = 0,1932, x_{\text{DCl}} = 16,2 \%, x_{\text{DF}} = 83,8 \%$$

V případě použití nápovědy z otázek 1 i 2:

$$K = 0,6764, x_{\text{DCl}} = 40,3 \%, x_{\text{DF}} = 59,7 \%$$

V případě použití nápovědy z otázky 3:

$$K = 0,2919, x_{\text{DCl}} = 22,6 \%, x_{\text{DF}} = 77,4 \%$$

za správný postup výpočtu rovnovážné konstanty 0,50 bodu

za správnou rovnovážnou konstantu 0,50 bodu

za správný postup vedoucí k procentnímu zastoupení deuteria v DCl a DF 1,00 bodu

(t.j. vyjádření z bilančních rovnic nebo vysvětlená výše uvedená aproximace)

za každé správné procentní zastoupení 0,25 bodu

celkem 2,50 bodu

5) Správné možnosti jsou a), d).

za správnou odpověď 0,50 bodu

za špatnou odečíst 0,50 bodu

Nejmenší zisk z této části je 0 bodů (t.j. body se neodečítají).

celkem 1,00 bodu

Úloha 2 Spektroskopie

7 bodů

1)

$$a) \Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega$$

$$b) \Delta E_J = E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

za každý z výrazů ΔE_n , ΔE_J 0,50 bodu**celkem 1,00 bodu**

2) Harmonický oscilátor: všechny přechody mezi sousedními hladinami mají stejnou energii – ve spektru bude pouze jeden signál. Odpovídající spektra jsou 1 nebo 5.

Tuhý rotor: energie přechodu mezi sousedními hladinami je přímo úměrná J – ve spektru uvidíme celou řadu signálů s rozestupem $2B$. (Typický vlnčet pro rotace jsou jednotky reciprokových centimetrů.) Odpovídající spektra jsou 2 nebo 4.

Ion vodíkového typu (přechody ze základní hladiny) – spektrum získáme buď vylučovací metodou nebo rozpoznáme typickou $1 - \frac{1}{n^2}$ závislost spektrálních čar. (Vysoké vlnčty taktěž prozrazují, že se jedná o energie elektronových přechodů.) Spektrum 3.

Zbývá rozlišit dvě rotační spektra a dvě vibrační spektra. Molekula N_2O má větší moment setrvačnosti než NO , t.j. bude mít menší rotační konstantu ($B \sim \frac{1}{I}$). Menší rotační konstantu má spektrum 4.

Molekula $BrCl$ má mnohem vyšší redukovanou hmotnost než molekula CO a zároveň můžeme očekávat, že jednoduchá vazba v $BrCl$ je výrazně slabší než násobná vazba v CO (a tedy tuhost vazby je menší). Oba tyto efekty vedou k tomu, že vibrační frekvence $BrCl$ je menší než CO . Tomu odpovídá spektrum 5 pro $BrCl$ a spektrum 1 pro CO .

Přiřazení je shrnuto v následující tabulce:

Systém	Spektrum
a	1
b	5
c	4
d	2
e	3

za každé správně přiřazené spektrum 0,60 bodu

celkem 3,00 bodu

3) Zadána je rotační konstanta v cm^{-1} $\tilde{B} = 8,4649 \text{ cm}^{-1}$

(tedy $B = hc \cdot 846,49 \text{ m}^{-1} = 1,6815 \cdot 10^{-22} \text{ J}$, $I = \frac{\hbar^2}{2B} = 3,3069 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$)

Všechny halogeny jsou poměrně výrazně těžší než vodík. Redukovaná hmotnost bude tedy dána převážně hmotností vodíku, t.j. bude srovnatelná pro všechny halogeny ~ 1 a. m. u.

Můžeme tedy rychle odhadnout délku vazby

$$d = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2B\mu}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \tilde{B} \mu c}} = \sqrt{\frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 846,49 \text{ m}^{-1} \cdot 1 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}} \approx 140 \text{ pm}$$

Za pomoci kovalentních poloměrů zjistíme, že nejbližší vypočteným 140 pm je HBr, který by na základě kovalentních poloměrů měl mít délku vazby zhruba 144 pm. Jedná se tedy o HBr.

Delší, ale ekvivalentní a správné postupy jsou: vypočítat přesnou délku vazby, která by odpovídala zadané rotační konstantě pro každý z halogenovodíků, a porovnat tyto hodnoty s přibližnými délkami na základě kovalentních poloměrů; vypočítat přibližné momenty setrvačnosti nebo rotační konstanty pro všechny halogenovodíky a porovnat je s naměřenými hodnotami (viz tabulka na další straně) atp.

Zbývá vypočítat přesnou délku vazby – k tomu je potřeba přesná redukovaná hmotnost. Za použití atomových hmotností z tabulky:

$$\mu_{\text{HBr}} = \frac{1,0078 \cdot 80,9163}{1,0078 + 80,9163} \text{ a. m. u.} = 0,9954 \text{ a. m. u.}$$

Upravený výpočet tedy je:

$$d_{\text{HCl}} = \sqrt{\frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \cdot 846,49 \text{ m}^{-1} \cdot 0,9954 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}} = 141,4 \text{ pm}$$

Halogenovodík	$\mu/\text{a.m.u.}$	Vypočtená délka vazby/pm	Přibližná délka vazby/pm	Přibližný $I/\text{kg m}^2$	Přibližná B/J	Přibližná \tilde{B}/cm^{-1}
HF	0,9570	144,3	101	$1,6 \cdot 10^{-47}$	$3,5 \cdot 10^{-22}$	17,6
HCl	0,9796	142,6	129	$2,7 \cdot 10^{-47}$	$2,1 \cdot 10^{-22}$	10,6
HBr	0,9954	141,4	144	$3,4 \cdot 10^{-47}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$	8,1
HI	0,9999	141,1	163	$4,4 \cdot 10^{-47}$	$1,3 \cdot 10^{-22}$	6,5

V případě špatného určení nebo náhodného výběru halogenovodíku lze stále udělit body za přesný výpočet délky (číselné hodnoty uvedené v tabulce).

za postup při určování halogenovodíku 1,00 bodu

za určení halogenovodíku (podložené patřičným výpočtem, nikoli uhadnutí) 1,00 bodu

za postup výpočtu přesné vazebné délky 0,50 bodu

za číselnou hodnotu vazebné délky s požadovanou přesností 0,50 bodu

celkem 3,00 bodu

BIOCHEMIE**12 BODŮ****Úloha 1 Náboj proteinu a vliv pH****4 body**

1)

- a) +7
- b) -6

*za každé správné číslo 1,00 bodu***celkem 2,00 bodu**

2)

- a) Se změnou pH se může měnit i protonační stav (náboj) některých aminokyselin a následná změna elektrostatických interakcí může mít velký vliv na strukturu proteinu a tím i na jeho funkci.

0,50 bodu

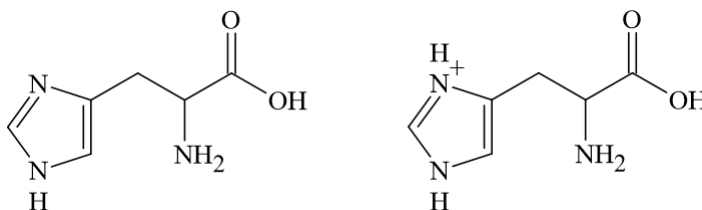
- b) Nejcitlivější na změny pH je postranní řetězec histidinu.

0,50 bodu

- c) Při větší změně pH o 2–4 se mění i náboj Lys, Arg, Asp, Glu, Tyr, Cys či Sec, ty lze protonovat či deprotonovat v závislosti na hodnotě pH a tím též ovlivňovat nekovalentní interakce v okolí těchto aminokyselin.

0,50 bodu

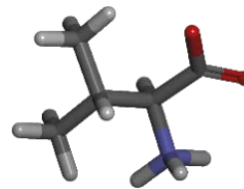
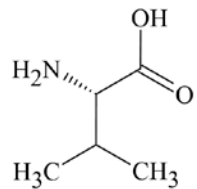
d)

*0,50 bodu***celkem 2,00 bodu**

Úloha 2 Aminokyseliny a sekundární struktura proteinu

8 bodů

1)



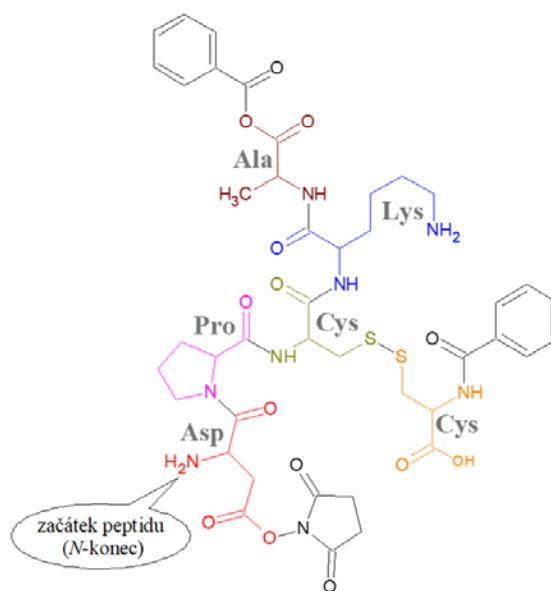
za uvedení správné struktury 1,00 bodu
za uvedení chybné struktury -1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

2) valin, Val, V

1,00 bodu

3)



za identifikaci každé aminokyseliny 0,30 bodu
za zakroužkování každé struktury 0,30 bodu
za označení N-konce 0,40 bodu

celkem 4,00 bodu

4) dolní část

1,00 bodu