



57. ročník #coronaedition

2020/2021

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE

A 16 / E 12 BODŮ

Úloha 1 Oceán amoniaku odhaluje svá tajemství

33 bodů

1) **Forma:** $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

za správnou odpověď 2 body

2) **Rovnice:** $2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}(\text{l}) + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{l}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{s}) + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3(\text{l})$

Stříbrné ionty vytvářejí už s vodným, a určitě tedy i s kapalným amoniakem diamminkomplex, který figuruje v rovnici výše. Tato reakce je schopna převést chlorid stříbrný do kapalně fáze. Dusičnany iontových solí Ag^+ i Ba^{2+} jsou typicky dobře rozpustné v polárním prostředí, a vylučovací metodou tedy můžeme dospět k závěru, že srážecí reakce produkuje v amoniaku nerozpustný chlorid barnatý. Sestavená rovnice je plně v souladu s informacemi, které jsme o amoniakálním moři měli k dispozici.

za správnou rovnici 2 body

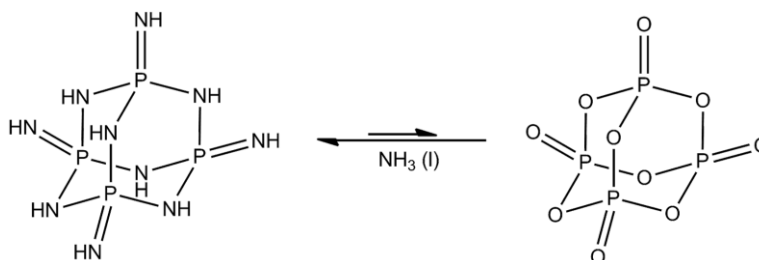
2) **Hydrolyza:** $\text{P}_4(\text{NH})_{10} + 10 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4 + 10 \text{NH}_4^+$

Intuitivní interpretace by napovídala na výměnu NH-skupin ve struktuře imidu za atomy kyslíku vedoucí ke vzniku oxidu fosforečného, jemuž se věnujeme dále. Oxid fosforečný však sám o sobě reaguje s vodou, v kyselém prostředí zcela jistě za vzniku kyseliny fosforečné. Amoniak, který vzniká jako vedlejší produkt, je v kyselém prostředí neutralizován na amoniové ionty, čímž se poloha hydrolytické rovnováhy dále posouvá směrem k produktům.

za chemickou rovnici 3 body

3) **Název sloučeniny:** oxid fosforečný

za správnou odpověď 1 bod

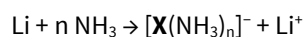
4) **Poloha rovnováhy:**

Podstatou solvolýzy je převod substrátu na formu, která je lépe stabilizována interakcí s rozpouštědlem; to je navíc během reakce ve velkém nadbytku. Imidosloučenina bude v kapalném NH_3 určitě lépe stabilizována, například vodíkovými vazbami s amoniakem, než oxid fosforečný. Podobnou úvahu lze formulovat o rovnovážném chování reakce – amoniak jako jeden z reaktantů je ve velkém nadbytku, a reakce tedy favorizuje vznik imidu.

za označení polohy rovnováhy 2 body

5) **Název částice:** elektron

Z nábojové bilance reakce



je zřejmý záporný náboj částice **X**, která přitom nesmí obsahovat atomy Li, N ani H, které jsou už vyčísleny. Jedinou vyhovující možností je elektron. Při rozpouštění alkalických kovů ve vodě vzniká takzvaný solvatovaný elektron jen na velmi krátkou dobu, než zreaguje s vodou nebo H_3O^+ -ionty. V amoniaku však díky nízké teplotě

a výrazně slabším redoxním účinkům rozpouštědla mohou naznačené solvokomplexy elektronu žít i velmi dlouho, než se v roztoku objeví případné oxidační činidlo.

za název částice 3 body

6) pH: 3,2

Vyjděme z definice disociační konstanty kyseliny octové ve vodě

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Z látkové bilance můžeme dosadit za rovnovážnou koncentraci kyseliny octové:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

odkud

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Soustavu rovnic doplníme bilancí náboje v roztoku

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-],$$

v níž můžeme v kyselém prostředí zanedbat koncentraci hydroxidových iontů. Položíme-li tedy, že

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

můžeme postupnými úpravami a dosazením získat vyjádření disociační konstanty ve tvaru

$$10^{-4,75} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,025 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Finální úprava vede na kvadratickou rovnici pro neznámou koncentraci $[\text{H}_3\text{O}^+]$, jejímž fyzikálně opodstatněným (kladným) řešením je

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \doteq 6,31 \cdot 10^{-4}$$

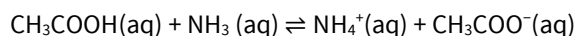
vedoucí na pH

$$\text{pH} = -\log(6,31 \cdot 10^{-4}) \doteq 3,2.$$

za správnou hodnotu pH 6 bodů

7) označení protolytu: e) pufr

Reakcí *vodné* kyseliny octové a *vodného* amoniaku vzniká následující směs iontů



Vzhledem k tomu, že kyselina octová i amoniak se ve vodě chovají jako slabé protolyty, získáme tak ve výsledku směs slabé kyseliny a její soli ($\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$), respektive slabé báze a její soli ($\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$). Takovéto směsi se říká pufr, jinak také tlumivý roztok díky jeho schopnosti stabilizovat pH systému. Pokud pufr reaguje s malým množstvím silné kyseliny nebo báze, pH roztoku se prakticky nezmění, protože pouze dojde ke změně poměru koncentrací slabých protolytů a jejich solí.

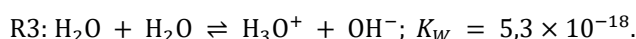
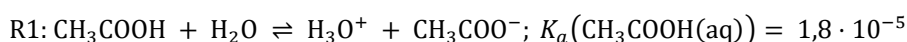
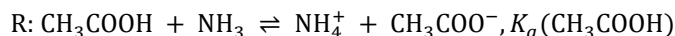
za správné označení systému 2 body

8) **Disociační konstanta:** $pK_a = -7,7$

pH roztoku: 1,6

Správný závěr: pK_a kyseliny octové v amoniakálním roztoku odpovídá její **úplné** disociaci, je tedy **výrazně nižší než** pH vodného roztoku CH_3COOH o stejné koncentraci. Kyselina octová se v amoniaku chová jako **silná** kyselina.

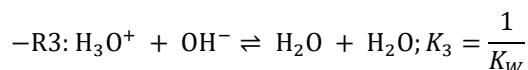
Zapišme reakce a rovnovážné konstanty, které máme podle zadání k dispozici:



Reakci R, jejíž rovnovážná konstanta $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ nás zajímá, můžeme formálně realizovat jako kombinaci $\text{R} = \text{R1} + \text{R2} + \text{R3}$ (ověřte formálním „součtem“ levých a pravých stran). Hledanou disociační konstantu tedy vyjádříme a dopočítáme jako

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH(aq)}) \cdot K_b(\text{NH}_3(\text{aq}))}{K_w} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,6 \cdot 10^{-5}}{5,3 \cdot 10^{-18}} \doteq 54339622,6$$

Všimněme si, že iontový součin vody vystupuje ve jmenovateli zlomku, protože v uvedené kombinaci reakcí je reakce $-\text{R3}$ uvažována jako



Pro získání pK_a kyseliny octové v amoniaku stačí numerický výsledek zlogaritmovat:

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\log(54339622,6) \doteq -7,7.$$

Vysoká hodnota disociační konstanty, respektive záporná hodnota pK_a implikují, že kyselina octová se v amoniaku chová jako silná. Lze tedy očekávat její úplnou disociaci a pH roztoku dopočíst jako

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\text{pH} = -\log(c(\text{CH}_3\text{COOH})) = -\log(0,025) \doteq 1,6.$$

Svá pozorování a výsledky dílčích výpočtů můžeme shrnout do závěru, který je uveden na počátku řešení. Přestože je náš model velmi přibližný, kvalitativně popisuje situaci dobře. Kyselina octová se skutečně v kapalném amoniaku chová jako silný protolyt, a to proto, že kapalný amoniak je podstatně bazičtější rozpouštědlo než voda.

*za výpočet disociační konstanty a správný výsledek 6 bodů
za numericky správnou hodnotu pH 4 body
za každé správné tvrzení 1 bod*

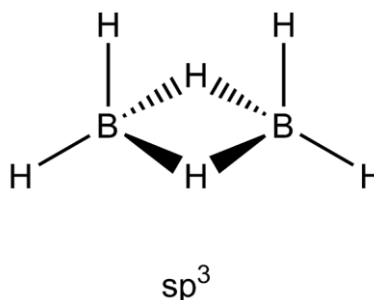
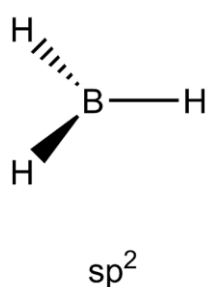
celkem 13 bodů

Naši krátkou exkurzi do chemie nevodných prostředí ukončíme v navazujícím kole soutěže, kde bude Vaším úkolem pomoci posádce Vážky získat náhradní zdroje raketového paliva, aby se mohla vypořádat s nehodou a chladnou modrou planetu opustit. Napovězme, že by mohlo jít o využití jiných forem anorganického dusíku.

Úloha 2 Pozoruhodný polokov

34 bodů

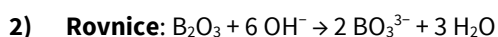
1) Vzorce a hybridizace:



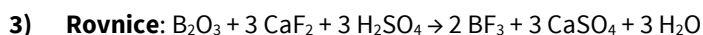
Základní hydrid boru, boran, je trigonálně planární molekula, což odpovídá sp^2 -hybridizaci atomu B. Tato vlastnost posiluje lewisovskou aciditu boranu, která je dána už jeho elektronovou konfigurací. BH_3 reaguje dokonce už sám se sebou za vzniku diboranu, B_2H_6 , v jehož struktuře se nachází netypický motiv dvouelektronové třířředové vazby lokalizované přes oba atomy boru a po jednom atomu vodíku. Dimerizací dochází ke zvýšení hybridizace, což lze nahlédnout tím, že tvar koordinačního polyedru každého z atomů boru v B_2H_6 je odvozen od tetraedru. Obě tyto skutečnosti napovídají na formální hybridizaci sp^3 .

*za strukturu boranu 2 body, za hybridizaci 2 body
za strukturu diboranu 2 body, za formální hybridizaci 2 body*

celkem 8 bodů



za chemickou rovnicí 2 body

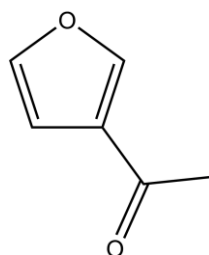


za chemickou rovnicí 3 body

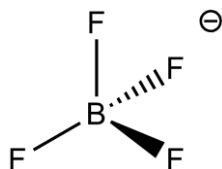
4) **Správné zdůvodnění:** b) Sloučenina G je slabší Lewisova kyselina, volný orbital centrálního atomu boru je částečně stabilizován překryvem s orbitaly atomů fluoru.

Boran i trifluorboran (fluorid boritý) jsou trigonálně planární molekuly s vakantním elektronovým párem lokalizovaným na atomu boru. V molekule BF_3 však dochází k překryvu tohoto orbitalu s volnými elektronovými páry fluoru, což elektronovou vakanci částečně stabilizuje. Trifluorboran je tedy slabší Lewisova kyselina než boran. Pro úplnost dodejme, že s ohledem na značný rozdíl elektronegativit v této binární sloučenině je možná i jeho autoionizace za vzniku BF_2^+ a BF_4^- , v plynné fázi však není příliš pravděpodobná a sílu Lewisovy kyseliny markantně nezvyšuje (v BF_2^+ je překryv vakantního orbitalu s elektronovými páry fluoru stále patrný, v BF_4^- elektronová vakance zaniká).

za správné porovnání a zdůvodnění 2 body

5) **Struktura P:**

Struktura tetraedrického aniontu:



Reakce připomíná Friedelovu-Craftsovu acylaci aromatických uhlovodíků, například benzenu. Obdobná derivatizace reaktivního furanu je katalyzována právě fluoridem boritým – slabší Lewisovou kyselinou -, proto, aby nedocházelo k nežádoucím bočním reakcím iniciovanými otevřením furanového kruhu (které by pravděpodobně vyvolaly friedelovské-craftsové katalyzátory AlCl_3 nebo FeCl_3).

Klíčovým krokem přeměny je přenos fluoridového iontu z acylfluoridu na BF_3 , čímž vzniká zmíněný tetraedrický ion BF_4^- a reaktivní elektrofilní částice (acyliový ion). Jeho reakce s furanem poskytuje preferenčně 3-substituovaný heterocyklus, který vzniká díky stabilizaci iontových meziproductů resonancí s elektronovými páry kyslíku.

za správnou strukturu produktu **P 2 body**
za správnou strukturu meziproductu **2 body**
celkem 4 body

6) Doplněná tabulka:

	$\text{HCHB}_{11}\text{Cl}_{11}$	<p>sloučenina je typickým zástupcem třídy boranových superkyselin. Díky vysoké symetrii objemného aniontu v ní vodíkový proton nemá výhodné vazebné místo, a je v ní tak vázán velmi slabě, což vede k extrémním acidobazickým vlastnostem.</p>
	$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	<p>iontová sloučenina obsahuje anion s ikosaedrickou symetrií, který bývá uváděn jako jeden ze základních boranových clusterů</p>
	BN (kubický)	<p>krystalická sloučenina je strukturním analogem diamantu, obsahuje tetraedricky koordinované atomy boru</p>

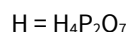
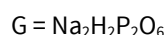
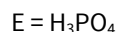
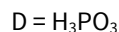
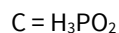
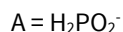
	<p>BN (hexagonální)</p>	<p>kovalentní krystal je strukturálním i funkčním analogem grafenu, atomu boru v něm obsažené mají hybridizaci sp^2</p>
	<p>$NaBH_4$</p>	<p>iontová sloučenina obsahující tetraedrický komplex boru je oblíbeným redukčním činidlem v syntetické organické chemii</p>

za správné přiřazení celkem 15 bodů

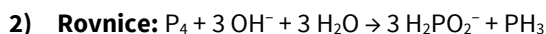
Úloha 3 Kyselé variace na fosfor

34 bodů

1) Vzorce látek:



za každý správný vzorec udělit 1 bod

celkem 9 bodů

za správnou rovnici 3 body

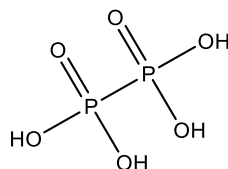
3) Sytnost D: 2

Sytnost E: 3

za každou správnou sytnost 1 bod

celkem 2 body

4) a) Strukturální vzorec F:



b) Oxidační čísla P: +IV

za správný strukturální vzorec 3 body

za správné oxidační číslo P 1 bod

celkem 4 body

5) Síla kyselin v rostoucím pořadí: E < H < I

Vzhledem k tomu, že se v isopolykyselinách fosforu uplatňuje jako hlavní vliv na kyselost přítomnost elektronegativního atomu kyslíku, tak v kyselinách s vyšší „hustotou výskytu“ atomů kyslíku se zvyšuje i kyselost příslušné kyseliny.

za správné seřazení 2 body

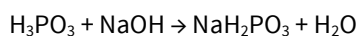
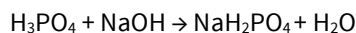
6) Identifikace: J = P_4O_6 , K = P_4O_{10}

za správnou identifikaci každého oxidu 2 body

celkem maximálně 4 body7) Hmotnostní zlomky: $w(\text{P}_4\text{O}_6) = 92,8 \%$; $w(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 7,2 \%$

Výpočet:

Oba oxidy poskytují po rozpuštění ve vodě stechiometrické množství kyselin H_3PO_3 a H_3PO_4 . Při titraci na methyloranž (indikátor s kyselou oblastí přechodu) se obě kyseliny titrují hydroxidem sodným do 1. stupně, tedy:



Pro hmotnostní bilanci oxidů ve směsi o hmotnosti m platí:

$$m = m_{\text{P}_4\text{O}_6} + m_{\text{P}_4\text{O}_{10}}$$

Pro látkovou bilanci během titrace platí:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_3\text{PO}_3} \rightarrow c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 4n_{\text{P}_4\text{O}_{10}} + 4n_{\text{P}_4\text{O}_6} = 4 \left(\frac{m_{\text{P}_4\text{O}_{10}}}{M_{\text{P}_4\text{O}_{10}}} + \frac{m_{\text{P}_4\text{O}_6}}{M_{\text{P}_4\text{O}_6}} \right)$$

Spojením předchozích bilanci obdržíme:

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 4 \left(\frac{m_{\text{P}_4\text{O}_{10}}}{M_{\text{P}_4\text{O}_{10}}} + \frac{m - m_{\text{P}_4\text{O}_{10}}}{M_{\text{P}_4\text{O}_6}} \right) \rightarrow m_{\text{P}_4\text{O}_{10}} = \frac{\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{4} - \frac{m}{M_{\text{P}_4\text{O}_6}}}{\frac{1}{M_{\text{P}_4\text{O}_{10}}} - \frac{1}{M_{\text{P}_4\text{O}_6}}}$$

$$m_{\text{P}_4\text{O}_{10}} = \frac{\frac{1,002 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 38,4 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{4} - \frac{2,15 \text{ g}}{219,89 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{1}{283,89 \text{ g mol}^{-1}} - \frac{1}{219,89 \text{ g mol}^{-1}}} = 0,1545 \text{ g}$$

A potom také:

$$m_{\text{P}_4\text{O}_6} = m - m_{\text{P}_4\text{O}_{10}} = 2,15 \text{ g} - 0,1545 \text{ g} = 1,9955 \text{ g}$$

Tedy:

$$w_{\text{P}_4\text{O}_6} = \frac{1,9955}{2,15} = 92,8 \% \qquad w_{\text{P}_4\text{O}_{10}} = \frac{0,1545}{2,15} = 7,2 \%$$

za oba správné výsledky 10 bodů

ORGANICKÁ CHEMIE

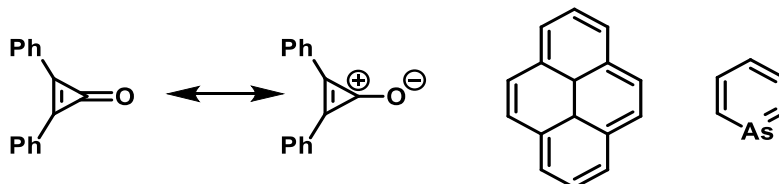
A 16 / E 12 BODŮ

Úloha 1

Makrocykly a divnocykly

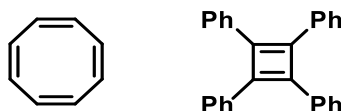
25 bodů

1)



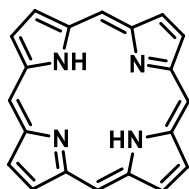
za každou správně uvedenou strukturu 3 body
za každou špatnou strukturu -3 body
celkem max. 9 bodů, min. 0 bodů

- 2) Kovové lithium redukuje (lithium poskytne organickému systému svůj valenční elektron) následující deriváty za vzniku anionických aromatických systémů. Z cyklooktatetraenu vzniká dianion s 10 π -elektrony ($2\text{Li}^+ \text{C}_8\text{H}_8^{2-}$) a z tetrafenylcyklobutadienu vzniká dianion s 6 π -elektrony ($2\text{Li}^+ \text{Ph}_4\text{C}_4^{2-}$).

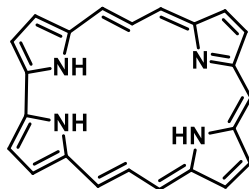


za každou správně uvedenou strukturu 1 bod
za každou špatnou strukturu -1 bod
celkem max. 2 body, min. 0 bodů

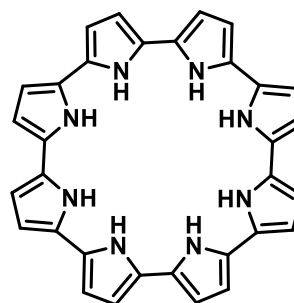
3)



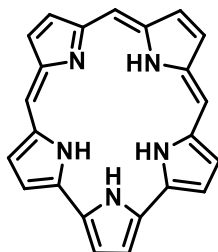
18 π -elektronů
aromatický



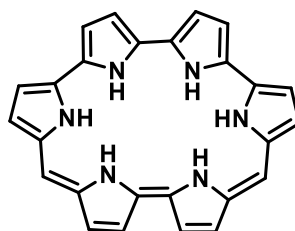
22 π -elektronů
aromatický



32 π -elektronů
není aromatický



22 π -elektronů
aromatický



26 π -elektronů
aromatický

za každý správně určený počet π -elektronů 2 body
celkem 10 bodů

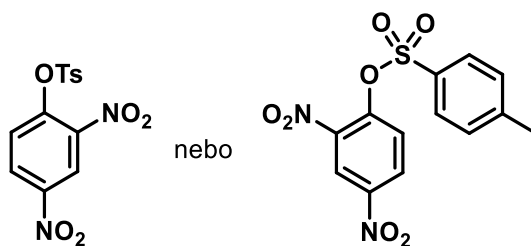
- 4) Aromatické makrocykly jsou označeny na předchozím obrázku.

za každou správnou odpověď 1 bod
za špatnou odpověď -1 bod
celkem max. 4 body, min. 0 bodů

Úloha 2 Heptamethincyaninová barviva

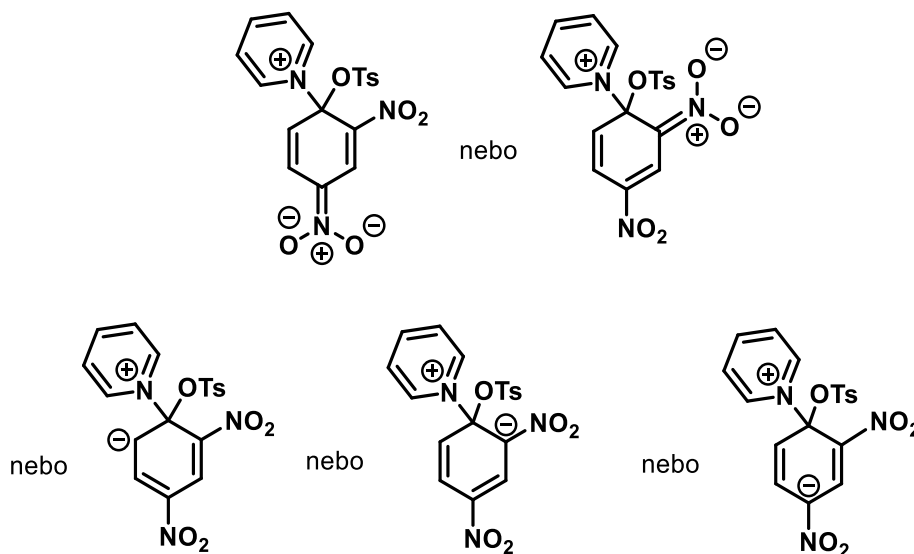
39 bodů

1)



5 bodů

2)



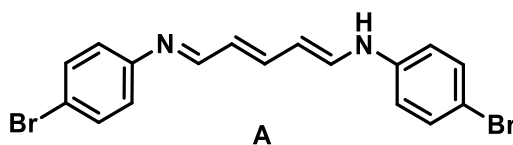
Za plný počet bodů lze také uznat strukturu s rozkreslenou skupinou Ts.

5 bodů

3) Jestliže nemůže mít pyridiniová sůl **1** substituované α -polohy, zbývají ještě polohy β a γ . Substituce pyridiniové soli v těchto polohách se projeví na uhlících 3, 4 a 5 produktu **3**.

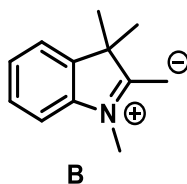
4 body

4)

Za sůl látky **A** s TsOH (na aminu nebo na iminu) 3 body

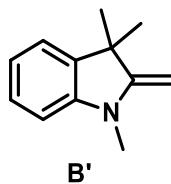
4 body

5)



4 body

6)



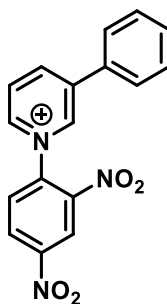
4 body

7) Ochota látek reagovat klesá v pořadí **1d**, **1a**, **1b**, **1c**.

Látka **1d** reaguje nejochotněji, protože odčerpává elektrony z pyridinového jádra, a usnadňuje tudíž atak nukleofilu **B**. Látka **1a** sice také odčerpává elektrony, nicméně podle rezonanční struktury nestabilizuje karbokation v α -poloze pyridinu tak jako látka **1d**. Látky **1b** a **1c** obsahují elektron-donorní skupiny, které reakci zpomalují. Látka **1c** reaguje nejméně ochotně, protože methoxy skupina poskytuje pyridinovému jádru elektrony nejochotněji.

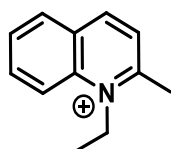
Za správnou odpověď až na prohození **1d** a **1a** 3 body
5 bodů

8)



4 body

9)



4 body

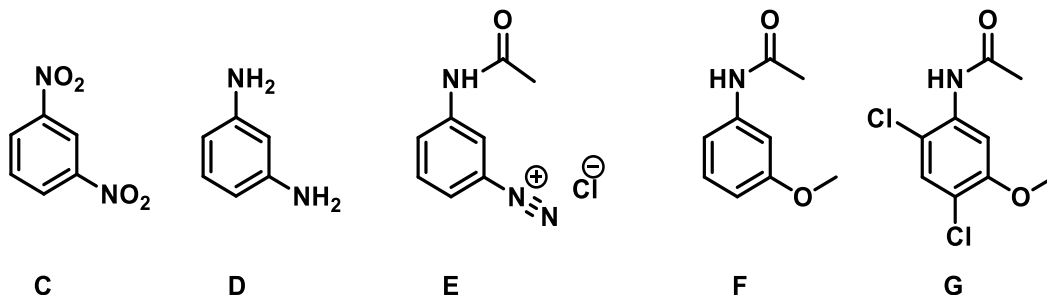
Úloha 3 Syntéza v akci: Kancerostatika

36 bodů

- 1) i) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 100 °C
 ii) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
 iii) Ac_2O
 iv) NaNO_2/HCl , 0 °C
 v) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, var
 vi) $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{KOH}$
 vii) $\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$

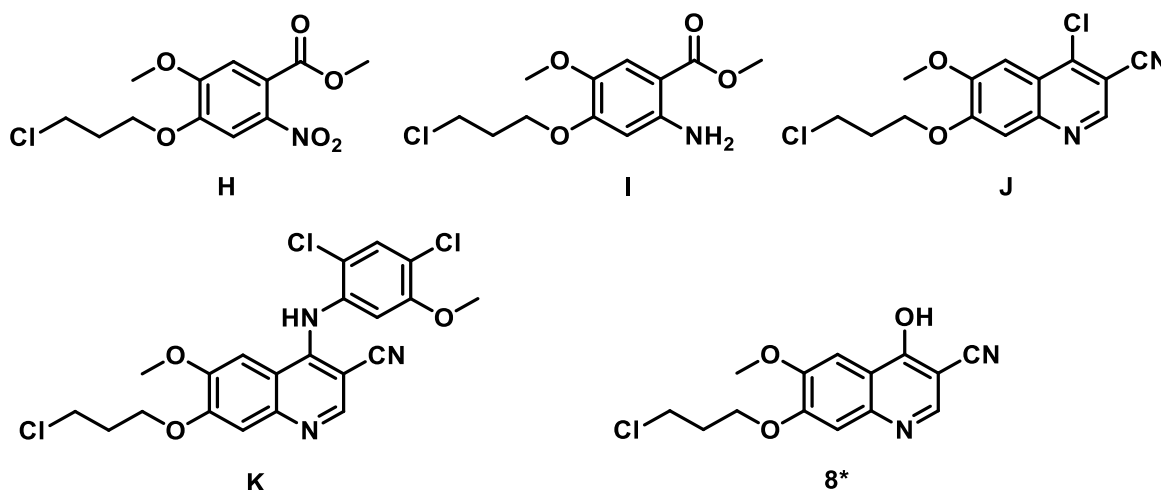
Za každé správně určené podmínky 1 bod
celkem 7 bodů

2)



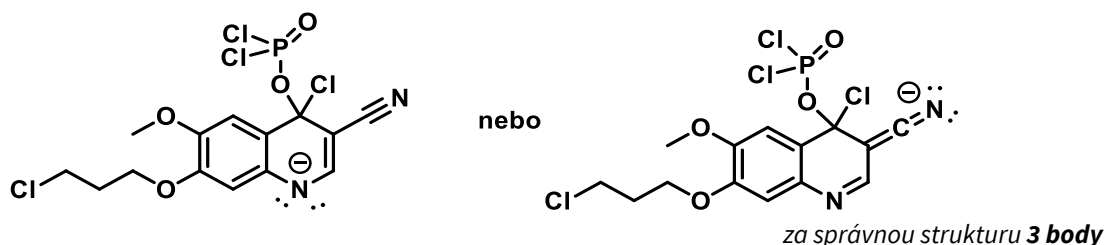
Za každou správnou strukturu 2 body. Za strukturu kationtu E bez uvedení chloridového aniontu 2 body
celkem 10 bodů

3)



za strukturu H 3 body, za strukturu I 3 body, za strukturu J 3 body, za strukturu K 3 body, za strukturu 8* 4 body
celkem 16 bodů

4)



FYZIKÁLNÍ CHEMIE

A 16 / E 16 BODŮ

Úloha 1 Přípitek na krajské kolo

13 bodů

1) Řád: 1

za určení řádu kinetiky 1 bod

2) Rychlostní konstanta: $0,462 \text{ h}^{-1}$

Výpočet:

Pro aktuální obnos hotovosti C platí:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \rightarrow C(t) = C(0) \cdot e^{-kt}$$

Rychlostní konstanta je pak:

$$k = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C(t)}{C(0)} = -\frac{1}{3 \text{ h}} \cdot \ln \frac{250 \text{ CZK}}{1000 \text{ CZK}} = 0,462 \text{ h}^{-1}$$

za určení rychlostní konstanty 4 body

3) Zvýšení platu: 58,7 %

Výpočet:

Označme dolním indexem „+“ situaci po přidání platu. Platí tedy:

$$C(t) = C(0) \cdot e^{-kt} \quad \text{a} \quad C(t) = C_+(0) \cdot e^{-kt_+} \rightarrow C(0) \cdot e^{-kt} = C_+(0) \cdot e^{-kt_+} \rightarrow C_+(0) = \frac{C(0) \cdot e^{-kt}}{e^{-kt_+}}$$

Obnos, se kterým se tedy chodí do baru po přidání platu je:

$$C_+(0) = \frac{1000 \text{ CZK} \cdot e^{-0,462 \text{ hod}^{-1} \cdot 3 \text{ h}}}{e^{-0,462 \text{ hod}^{-1} \cdot 4 \text{ h}}} = 1587 \text{ CZK}$$

To odpovídá zvýšení o 587 CZK, tedy o 58,7 %.

za určení procentuálního zvýšení platu 8 bodů

Úloha 2 Prodlužujeme uhlíkaté řetězce**22 bodů****1) Správný výběr zdůvodnění: c)****Rychlostní rovnice:**

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-]$$

Rychlost určujícím krokem je vždy nejpomalejší reakční krok; v tomto případě jde o vznik karbaniontu reakcí diethyl-malonátu s bazickým alkoholátovým iontem. Záporný náboj na této reaktivní částici je sice částečně stabilizován resonancí, jak uvidíme dále, přesto je však meziproduct typickým reaktivním intermediátem a navazujícího reakčního kroku se účastní prakticky okamžitě po svém vzniku.

Reakční kroky znázorněné v mechanismu jsou elementární; rychlost určující krok je bimolekulární („druhořádová“) reakce. Jeho rychlost tedy závisí na rychlostní konstantě k_1 a přímo úměrně na koncentraci obou reagujících partnerů (diethyl-malonátu a ethanolátového iontu). S uvážením těchto skutečností je možné rychlost v_0 psát jako reakční rychlost elementárního kroku

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-].$$

*za správně označenou možnost 1 bod
za formulaci rychlostní rovnice 2 body*

celkem 3 body**2) Odpovědi:****a) rychlost druhého elementárního kroku**

$$v = k_2 \cdot [\text{DEM}^-] \cdot [\text{EtBr}]$$

b) podmínka stacionárního stavu:

$$[\text{DEM}^-] = \frac{k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-]}{k_2 \cdot [\text{EtBr}]}$$

c) reakční rychlost:

$$v = k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{EtBr}]$$

Druhý krok reakčního mechanismu je opět z definice elementární přeměna, podobně jako u rychlost určujícího kroku jde o biomolekulární („druhořádovou“) reakci. Jako taková závisí na rychlostní konstantě k_2 a přímo úměrně na koncentraci karbaniontu a ethylbromidu. Pozorování zapíšeme rovnicí

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{DEM}^-] \cdot [\text{EtBr}],$$

již lze zároveň považovat za rychlostní rovnici celé reakce. Abychom ji upravili na použitelnější tvar, zapíšeme kinetickou rovnici pro reaktivní intermediát. Tento přibývá prvním reakčním krokem s rychlostní konstantou k_1 a ubývá druhým krokem s rychlostní konstantou k_2 . Jejich rychlosti jsme již formulovali v řešení otázky 1), respektive odstavci výše. Jejich kombinace s přihlédnutím ke kinetickému chování reaktivního intermediátu vede ke kinetické rovnici

$$\frac{d[\text{DEM}^-]}{dt} = v_1 - v_2,$$

po dosazení

$$\frac{d[\text{DEM}^-]}{dt} = k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-] - k_2 \cdot [\text{DEM}^-] \cdot [\text{EtBr}].$$

Abychom formulovali podmínku stacionárního stavu, položíme pravou stranu rovnice rovnu nule (koncentrace reaktivního intermediátu se nemění) a z výsledného tvaru vyjádříme koncentraci DEM^- :

$$k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-] - k_2 \cdot [\text{DEM}^-] \cdot [\text{EtBr}] = 0$$

$$k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-] = k_2 \cdot [\text{DEM}^-] \cdot [\text{EtBr}] \rightarrow [\text{DEM}^-] = \frac{k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-]}{k_2 \cdot [\text{EtBr}]}.$$

Pokud do rovnice pro rychlost druhého kroku

$$v = k_2 \cdot [\text{DEM}^-] \cdot [\text{EtBr}]$$

dosadíme za (neznámou) koncentraci DEM^- , dostaneme po úpravě tvar celkové rychlostní rovnice

$$v = k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-]}{k_2 \cdot [\text{EtBr}]} \cdot [\text{EtBr}] = k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-].$$

Můžeme si všimnout, že celková rychlostní rovnice odpovídá té, již jsme odvodili pro rychlost určující krok. Toto pozorování bývá časté u podobných jednoduchých kinetických systémů, ne však u takových, kdy je koncentrace některých částic ovlivněná rovnovážným chováním soustavy nebo v nichž dochází k bočním reakcím.

za správně vybrané vztahy celkem 10 bodů

3) Poločas reakce: 67 s

za určení poločasu reakce 3 body

4) Rychlostní konstanta: $33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Interpretací rychlostní rovnice

$$v = k_1 \cdot [\text{DEM}] \cdot [\text{OEt}^-]$$

lze nahlédnout, že jde o reakci druhého řádu. Pro případ, kdy $[\text{DEM}]_0 = [\text{EtO}^-]_0$ lze speciálně i pro odlišné reakční partnery využít integrované rychlostní rovnice pro reakci typu $2 \text{ R} \rightarrow \text{P}$ a její poločas.

V tabulce s výhodou pozorujeme, že poločas reakce, tedy stav, kdy

$$[\text{DEM}](t) = \frac{0,00045}{2} = 0,000225 \text{ mol dm}^{-3},$$

odpovídá času $t_{1/2} = 67 \text{ s}$. Úpravou vzorce pro poločas reakce druhého řádu rozvinutého pro náš případ

$$t_{1/2} = \frac{1}{[\text{DEM}]_0 \cdot k_1}$$

lze vyjádřit a vypočítat rychlostní konstantu:

$$k_1 = \frac{1}{[\text{DEM}]_0 \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{0,00045 \cdot 67} = 33,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \doteq 33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Alternativně lze využít takzvané integrální metody, tedy řešení integrované rychlostní rovnice

$$\frac{1}{[\text{DEM}](t)} = \frac{1}{[\text{DEM}](t_0)} + k_1 \cdot (t - t_0)$$

pro neznámou rychlostní konstantu k_1 . Toto řešení je bližší interpretaci kinetických dat v praxi, kdy rychlostní konstantu hledáme pomocí proměřených hodnot koncentrací numericky s využitím vhodného počítačového programu. Při ručním řešení je nutné vzít aritmetický průměr alespoň dvou hodnot pro dvě různé dvojice koncentrací a reakčních časů. Hodnoty měřených koncentrací při tom musejí být „rozumně“ velké, aby byla co možná minimalizována náhodná chyba stanovení.

Řešení integrované rychlostní rovnice pro neznámou k_1 vede na tvar

$$k_1 = \frac{1}{t - t_0} \cdot \left(\frac{1}{[\text{DEM}](t)} - \frac{1}{[\text{DEM}](t_0)} \right)$$

Pokud bychom si například vybrali $t_0 = 0$ a $t = 45 \text{ s}$, dostaneme

$$k_{11} = \frac{1}{45} \cdot \left(\frac{1}{0,00027} - \frac{1}{0,00045} \right) = 32,921 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Při srovnání s časy například $t_0 = 0$ a $t = 90 \text{ s}$

$$k_{12} = \frac{1}{90} \cdot \left(\frac{1}{0,000193} - \frac{1}{0,000450} \right) = 32,879 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

dostaneme aritmetický průměr

$$k_1 = \frac{k_{11} + k_{12}}{2} = \frac{32,921 + 32,879}{2} = 32,900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \doteq 33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

poskytující prakticky stejný výsledek. Podobně bychom mohli využít například regresi na pokročilejších kalkulačkách, opět s vyloučením příliš nízkých hodnot koncentrace.

za stanovení rychlostní konstanty 6 bodů

Úloha 3 Vrchol epidemie a kolektivní imunita

12 bodů

- 1) Podíl suspektních jedinců na vrcholu epidemie: 37 % (0,37)

Výpočet:

Pro vrchol epidemie platí, tedy pro počet infikovaných jedinců, že se jejich počet v maximu nemění, tedy:

$$\frac{di}{dt} = (a \cdot s(t_{\max}) - b) \cdot i(t_{\max}) = 0 \rightarrow s(t_{\max}) = \frac{b}{a} = \frac{0,2172 \text{ d}^{-1}}{0,5830 \text{ d}^{-1}} = 0,3726$$

za správný výsledek udělit 6 bodů

- 2) Minimální podíl očkovaných: 71 % (0,71)

Výpočet:

Požadujeme, aby výsledné $R = 1$ nebo $R < 1$, tedy:

$$R = R_0 \cdot (1 - v_{\min}) = 1 \rightarrow v_{\min} = 1 - \frac{1}{R_0} = 1 - \frac{1}{3,50} = 0,71$$

za správný výsledek udělit 6 bodů

BIOCHEMIE**A 12 BODŮ****Úloha 1 PCR****12 bodů**

1) replikace

0,5 bodu

2)

	Složka	Zásobní koncentrace	Koncentrace v PCR směsi	Pipetovaný objem [ul]
1	ddH ₂ O	-	-	12
2	PCR pufr	10x	1x	2,5
3	MgCl ₂	12,5 mM	1,5 mM	3
4	dNTPs (deoxyribonukleotidtrifosfáty)	1,75 mM	210 uM	3
5	forward primer	10 pmol/ul	0,5 uM	1,25
6	reverse primer	10 pmol/ul	0,5 uM	1,25
7	templátová DNA	25 ng/ul	1 ng/ul	1
8	DNA polymeráza	3 U/ul	3 U/reakce	1

0,5 bodu/složka

celkem 4 body

3) 8 - DNA polymeráza

0,35 bodu

4) denaturace - 1, nasedání primerů - 3, elongace - 2

0,25 bodu/správné přiřazení

celkem 0,75 bodu

5)

Cyklus	počátek	1	2	3	5	10	15	20
Počet	100	200	400	800	3200	100000	3300000	100000000

0,2 bodu/počet molekul po cyklu

celkem 1,4 bodu

6) 5800

1 bod

7) hmotnost segmentu: $3,2 \cdot 10^{-19}$ g/molekula, cyklus: 32

1,5 bodu/výpočet hmotnosti, 2,5 bodu/určení cyklu

celkem 4 body

Úloha 2 Jurisdikce molekulární biologie

8 bodů

1)

- a) nepravda (horizontální uspořádání)
- b) pravda
- c) nepravda (stejnoseměrné napětí)
- d) pravda
- e) pravda
- f) nepravda (obvykle přidavkem EDTA)

za každou odpověď 0,5 bodu

celkem 3 body

2)

1 – d, 2 – f, 3 – b, 4 – a, 5 – e, 6 – g, 7 – c

1,5 bodu

3)

5'-ACGATCTAGTGACAGC-3'

max. 2 body

za opačné pořadí (CGACAGTGATCTAGCA) udělit 0,5 bodu

4)

Prokop

1,5 bodu