



54. ročník

2017/2018

TEORETICKÁ ČÁST NÁRODNÍHO KOLA

kategorie A

ZADÁNÍ (60 BODŮ)

časová náročnost: 180 minut

ANORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****PRACOVNÍ LIST**

Body celkem

Úloha 1 Mikropavouček**3 body**

Neznámý plyn **A** reaguje s roztaveným sodíkem za vzniku bílé krystalické látky **B**, která je na vlhkém vzduchu samozápalná. Vzorek látky **B** o hmotnosti 0,100 g byl opatrně hydrolyzován vodou za vývoje plynu **C**. Zbylý bazický roztok byl titrován odměrným roztokem HCl o koncentraci $c(\text{HCl}) = 0,197 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ se spotřebou 20,3 ml.

1) Identifikujte látky A, B a C.Látka **A**:Látka **B**:Látka **C**:**body:**

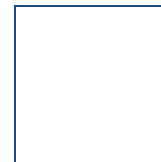
--

2) Napište rovnici hydrolýzy látky B.

Rovnice:	body:
----------	--------------

3) Jaký plynný produkt by vznikl, pokud bychom k hydrolýze použili tzv. těžkou vodu (D_2O)?

Odpověď:	body:
----------------	--------------

**Úloha 2 Teplotní rozklady****6,5 bodu**

Čtyři bílé práškové vzorky **A**, **B**, **C** a **D** byly podrobeny termálnímu rozkladu. Opatrným zahříváním látky **A** při 550 °C vzniká bílý pevný produkt **E** a uvolní se bezbarvý plyn **F**. Výtěžek látky **E** činí 84,2 % výchozí hmotnosti látky **A**. Oproti tomu při žíhání látky **B** vzniká za vývoje barevné směsi plynů **F** a **G** světle okrová pevná látka **H**. Při jejím rozpuštění ve zředěné kyselině octové vzniká bezbarvý roztok, ze kterého se přidavkem roztoku NaCl nebo Na₂SO₄ vyloučí bílá sraženina. Látky **C** a **D** se při zahřívání rozloží bez zanechání pevného zbytku. Po ochlazení plynných produktů jejich rozkladu kondenzuje voda. Látka **C** obsahuje stejný anion jako látky **A** a **B**. Látka **D** obsahuje stejný anion jako látka **E**.

1) Identifikujte látky A–H.Látka **A**:Látka **B**:Látka **C**:Látka **D**:Látka **E**:Látka **F**:Látka **G**:Látka **H**:**body:**

--

2) Napište vyčíslené rovnice rozkladných reakcí látek A-D.

Rozklad **A**:

Rozklad **B**:

Rozklad **C**:

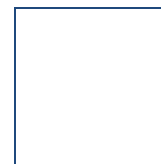
Rozklad **D**:

body:

3) Jakou barvu má plyn G? Jak se mění jeho barva při ochlazení? Proč?

Barva a zdůvodnění:

body:

**Úloha 3 Molekulové diagramy: vodní plyn vrací úder****6,5 bodu**

V krajském kole jste se setkali s tzv. vodním plynem, jehož jednou ze složek je oxid uhelnatý.

1) Nakreslete lewisovský elektronový vzorec molekuly tohoto plynu.

Vzorec:

body:

2) Zakreslete schéma MO oxidu uhelnatého s obsazením elektrony. Jednotlivé MO označte symboly popisující symetrii překryvu. Protivazebný charakter orbitalu označte hvězdičkou. Shoduje se řád vazby s lewisovským vzorcem?

Diagram MO:

Řád vazby:

Shoda s lewisovským vzorcem: ANO NE

body:



- 3) Zakreslete řez molekulou CO. Označte, o jádro jakého atomu jde, a znázorněte atomové orbitaly, které jsou převážně zodpovědné za vazbu se σ symetrií v této molekule.

Nákres:

body:

- 4) Která interakce mezi dvěma orbitaly bude silnější? A proč? (Spojnicí atomů je zvolena osa z.)

- a) $2p_z$ -orbital atomu uhlíku a $2s$ -orbitalu atomu kyslíku
b) $2p_z$ -orbital atomu kyslíku a $2s$ -orbitalu atomu uhlíku

Silnější interakce:

Odůvodnění:

body:

Podle Lewisova vzorce mají v molekule oxidu uhelnatého oba zúčastněné atomy volný elektronový pár a oba se tak mohou potenciálně vázat na atomy kovu prostřednictvím koordinačně-kovalentní vazby. Přesto se molekula CO koordinuje výhradně jedním z těchto atomů.

- 5) Kterým atomem se koordinuje molekula CO a proč? Vysvětlete na základě teorie MO.

Atom:

Vysvětlení:

body:

ORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****PRACOVNÍ LIST**

Body celkem

Úloha 1 Benzene, vidím tě dvojmo!**5,5 bodu**

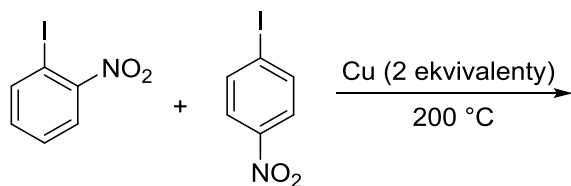
Bifenyly jsou sloučeniny, které obsahují dvě jádra benzenu navázaná přímo na sebe.

1) Nakreslete molekulu bifenyly (fenylbenzenu).

Struktura bifenyly:

body:

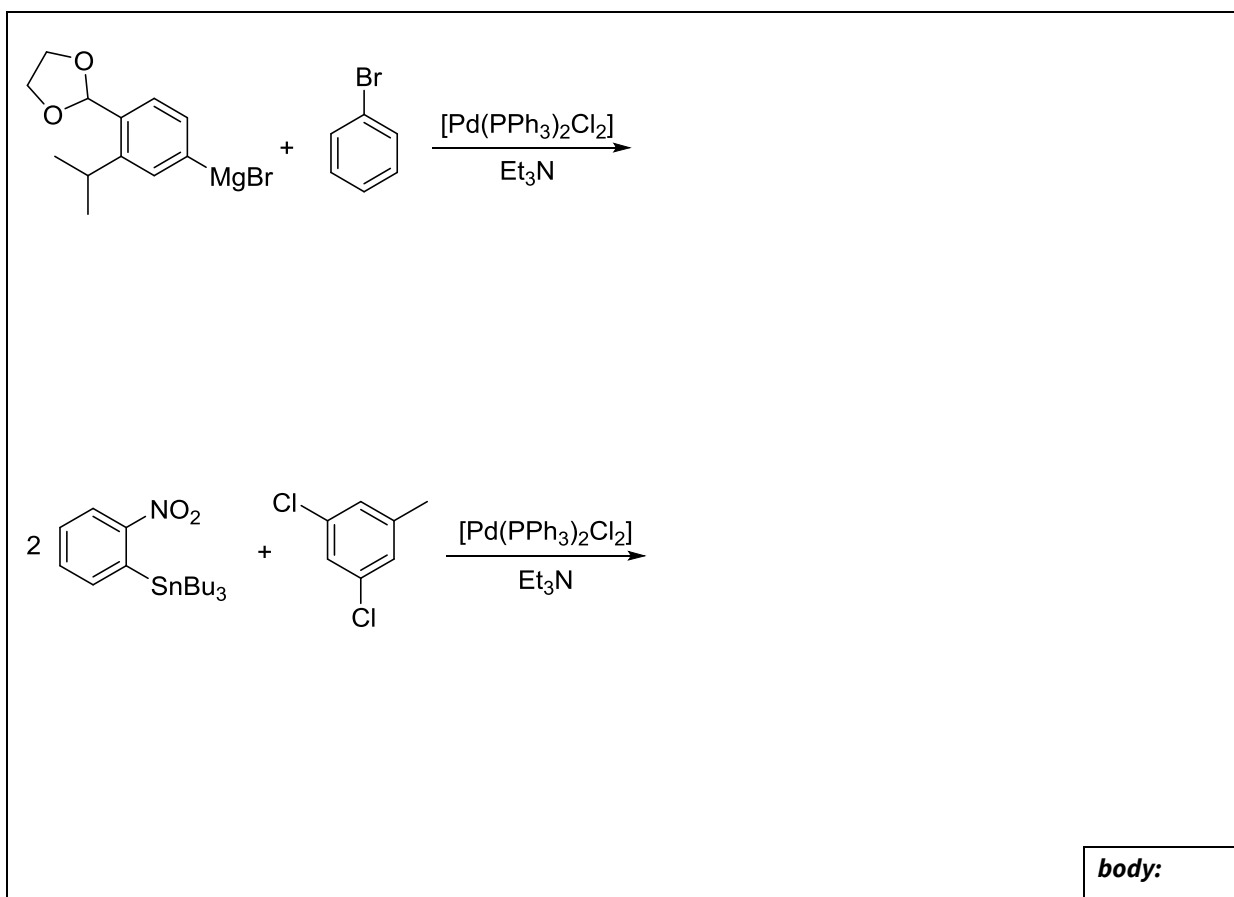
Syntéza substituovaných bifenyly není snadná. Jedním ze způsobů, jak syntetizovat bifenyl, je Ullmannova reakce. Její nevýhodou je však vysoká reakční teplota (200 °C), při které se mohou určité funkční skupiny rozkládat.

2) Doplňte VŠECHNY možné produkty této reakce:**body:**



V poslední době nabývají na významu nové způsoby spojování dvou benzenových jader, které odstraňují většinu problémů Ullmannovy reakce. Za výzkum tzv. cross-couplingových reakcí katalyzovaných přechodnými kovy byla v roce 2010 udělena Nobelova cena (R. Heck, E. Negishi, A. Suzuki). Jako katalyzátor u těchto reakcí slouží např. komplex dichlorido-bis(trifenylfosfin)palladnatý.

3) Doplňte produkty následujících reakcí:



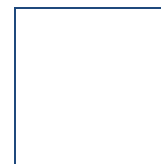
Další možností, jak získat substituované bifenyly, je elektrofilní aromatická substituce bifenyly, který je dostupný z petrochemických surovin.

4) Nakreslete strukturální vzorec bifenyly a určete, do kterých poloh bude řízena elektrofilní aromatická substituce (vyznačte odpovídající atomy uhlíku). Bude bifenyl reagovat ochotněji než benzen?

Vzorec s vyznačenými polohami:

Odpověď:

body:



- 5) Bifenyly mohou podstoupit substituci vícekrát. Nakreslete 2-chlorbifenyl a vyznačte, do které polohy (kterých poloh) bude probíhat elektrofilní chlorace.

Vzorec s vyznačenými polohami:

body:

**Úloha 2 Kreativní****5 bodů**

Hlavním úkolem syntetického organického chemika je navrhovat syntézy složitějších látek z těch jednodušších. Občas ale u toho narazí na překážky, které se jen těžko překonávají. Kupříkladu zavádění OH skupiny přímo na aromatické jádro (za vzniku fenolů) je krajně obtížné.

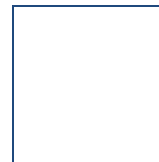
1) Navrhněte alespoň dva způsoby, jak nejvýše ve dvou krocích z aromátů neobsahujících kyslík připravit fenol. Můžete použít jakékoli anorganické i organické chemikálie.

Metoda I:

Metoda II:

body:

Syntéza vícesubstituovaných aromátů musí být pečlivě naplánována. Každá funkční skupina diriguje substituci do jiné polohy a některé skupiny mohou jádro deaktivovat pro určitý typ reakcí. Funkční skupiny proto musíme na jádro zavádět ve správném pořadí, aby vznikl požadovaný izomer.



- 2) Navrhněte syntézu 4-brombenzoové kyseliny. Jako výchozí látky máte k dispozici čisté aromáty získané rektifikací směsi benzenu, toluenu a xylenů, která vzniká při katalytickém reformování (BTX směs). Můžete použít jakékoli anorganické činidlo, reakce může probíhat v libovolném rozpouštědle.

Syntéza:

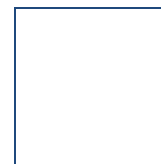
body:



- 3) Navrhněte syntézu 2,6-bis(terc-butyl)-4-methylfenolu. K dispozici máte pouze čisté aromáty získané rektifikací BTX směsi. Při reakcích můžete použít jakékoli anorganické činidlo, reakce mohou probíhat v jakémkoliv rozpouštědle. Kromě toho máte k dispozici terc-butylchlorid.

Syntéza:

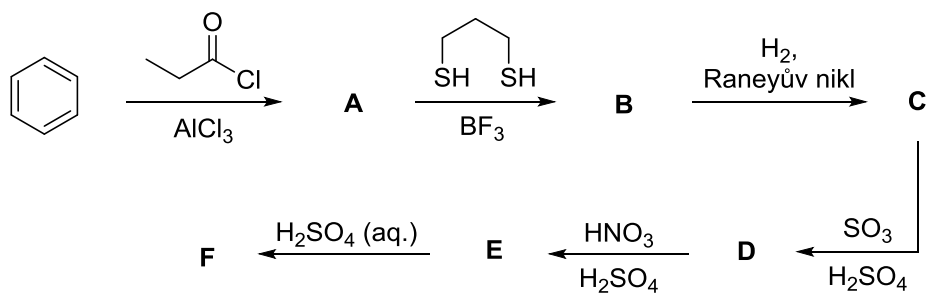
body:



Úloha 3 Od A až po ...?

5,5 bodu

Doplňte následující reakční schéma a uveďte vzorce látek A-F:



A:

B:

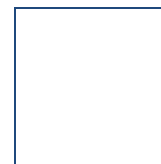
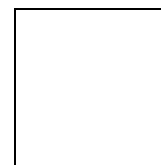
C:

D:

E:

F:

body:

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****PRACOVNÍ LIST****Body celkem****Seznam vztahů pro fyzikálněchemickou část úloh:**

Základní bilanční rovnice:

vstup + zdroj = výstup + akumulace

Stavová rovnice ideálního plynu:

$$pV = nRT$$

Definice standardní reakční Gibbsovy energie reakce:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

Závislost reakční Gibbsovy energie na složení:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

Definice rovnovážné konstanty:

pro reakci zapsanou jako $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$:

$$K = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

obecně:

$$K = \left(\prod_j a_j^{\nu_j} \right)$$

Van 't Hoffova rovnice v integrálním tvaru:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Reynoldsovo kritérium:

$$Re = \frac{vd\rho}{\eta}$$

Rozsah reakce:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Stupeň přeměny:

$$\zeta = \frac{n_{\text{klíč}}^0 - n_{\text{klíč}}}{n_{\text{klíč}}^0}$$

Konstanty:

univerzální plynová konstanta:

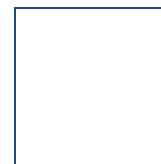
$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

atmosférický tlak:

$$p^{\text{st}} = 101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$$

přepočet Celsiovy teploty:

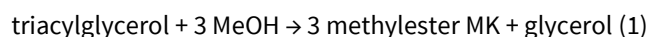
$$\frac{T}{\text{K}} = \frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273,15$$



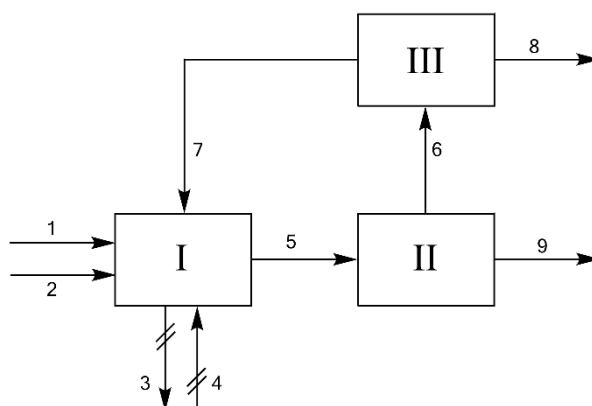
Úloha 1 Výroba bionafty

6 bodů

Podstatou výroby bionafty z rostlinného (například řepkového) oleje je transesterifikace triacylglycerolů s methanolem za vzniku methylesterů mastných kyselin a glycerolu jako vedlejšího produktu:



Procesní schéma níže znázorňuje proces transesterifikace, následné purifikační kroky a recyklaci nezreagovaného methanolu.



Pro jednoduchost opravování prosím použijte následující značení složek:

A – triacylglyceroly, **B** – methanol, **C** – methylestery mastných kyselin, **D** – glycerol.

Celý proces považujte za kontinuální. Do uzlu **I** vstupuje 5 650 mol za hodinu triacylglycerolu (řepkového oleje) a neznámé množství methanolu. V uzlu **I** probíhá reakce (1) tak, že v přebytku methanolu zreaguje veškerý tuk. V uzlu **II** je směs přicházející z uzlu **I** dělena na dvě frakce: těžší, obsahující glycerol a methanol, a lehčí frakci obsahující methylestery mastných kyselin (bionaftu) a methanol. V uzlu **III** se dále z této lehčí frakce oddestilovává čistý methanol, který je vrácen do uzlu **I**, produktem je přečištěná bionafta se zbytky methanolu. V proudu směřujícím z uzlu **II** do uzlu **III** byl stanoven molární poměr bionafty a methanolu 1:1. Z uzlu **II** odtéká za hodinu 6 000 molů těžší frakce. Účinnost uzlu **III** definovaná jako poměr látkových množství methanolu v recyklu a vstupu methanolu do tohoto uzlu je 0,9.

1) Přiřadte k uzlům **I** až **III** názvy aparátů, která představují:

rektifikační kolona	reaktor	extraktor	body:

2) Vypočítejte objem produkce methylesterů mastných kyselin v molech za hodinu.

Výpočet:	body:
Odpověď:	

--

4) Určete čistotu (jako molární zlomek) bionafty opouštějící uzel III.

Postup:

Čistota bionafty:

body:



- 5) Vypočtete množství methanolu vstupujícího do uzlu I proudem 2 (tj. ne z recyklu). Pokud jste nevypočítali bod 3, pracujte s čistotou bionafty 80 %.

Výpočet:

Odpověď:

body:

Zadaná vstupní hodnota 5 650 molů řepkového oleje za hodinu je špatně představitelná a ani objednávky surovin neprobíhají v látkových množstvích.

- 6) Odhadněte, jaká hmotnost suroviny se v tomto procesu zpracuje za hodinu:

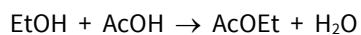
Výpočet:

Hmotnostní tok:

body:

**Úloha 2 Ethylacetát****7 bodů**

Ethylacetát se vyrábí v míchaném vsádkovém reaktoru reakcí ethanolu a kyseliny octové:



Na počátku reakce obsahuje vsádka směs ethanolu a kyseliny octové v molárním poměru 5:2. Jelikož reakce ve velkém měřítku probíhá poměrně pomalu, nechá se probíhat pouze do dosažení konverze vůči kyselině octové 0,5.

$$M(\text{ethanol}) = 46,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{kyselina octová}) = 60,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{ethylacetát}) = 88,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

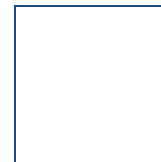
$$M(\text{voda}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1) Vypočítejte reakční kvocient reakce pro moment, kdy je vsádka vypuštěna z reaktoru.

Výpočet:

Reakční kvocient:

body:



Hustota ethanolu při 25 °C je $783 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, hustota kyseliny octové při 25 °C je $1\,042 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Za podmínky aditivity objemů (objem celé vsádky se rovná součtu objemů komponent) platí pro koncentraci některého z reaktantů na počátku reakce následující vztah:

$$c_{A,0} = \frac{1}{\frac{M_A}{\rho_A} + X_B \frac{M_B}{\rho_B}}$$

kde M_A , M_B jsou molární hmotnosti čistých reaktantů, ρ_A , ρ_B jsou hustoty čistých reaktantů a X_B je relativní molární zlomek reaktantu B v reaktantu A (poměr látkových množství reaktantu B a reaktantu A) na začátku reakce.

2) Odvoďte uvedený vzorec.

Odvození:

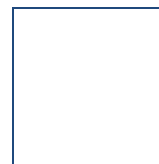
body:

3) Vypočítejte počáteční koncentraci ethanolu v reaktoru.

Výpočet:

Koncentrace:

body:



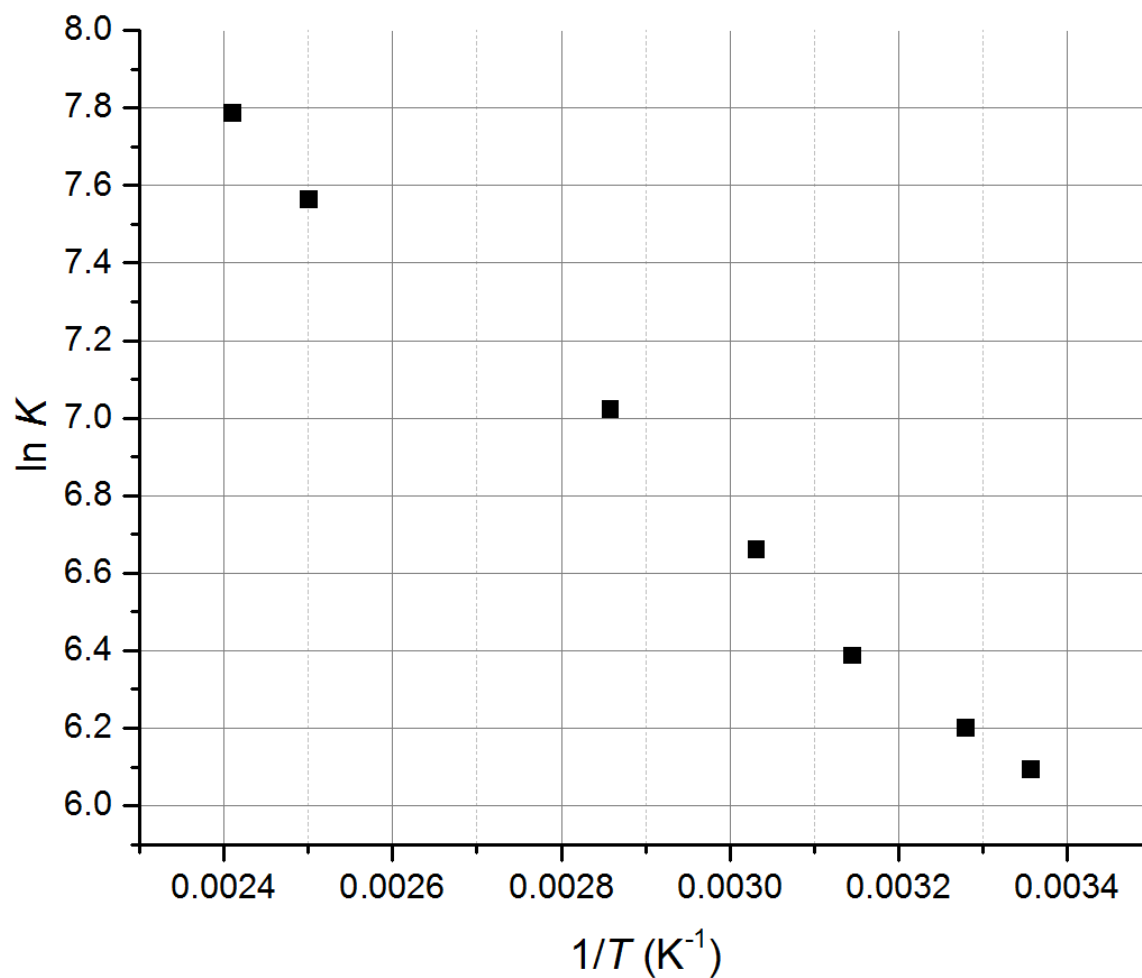
- 4) Vypočítejte celkový objem kapaliny v reaktoru na začátku reakce, víte-li, že v jedné vsádce se tímto procesem vyrobí 50 kg ethylacetátu.

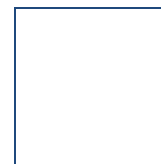
Výpočet:

Objem:

body:

Při studiu rovnováhy této reakce byla studována závislost rovnovážné konstanty na teplotě. Naměřená data byla vynesena do grafu závislosti logaritmu rovnovážné konstanty na převrácené hodnotě teploty.





5) Vypočítejte reakční entalpii za předpokladu platnosti van 't Hoffovy rovnice v integrálním tvaru.

Výpočet:

Enthalpie:

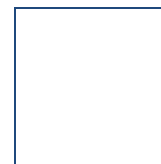
body:

6) Vypočítejte reakční entropii.

Výpočet:

Entropie:

body:

**Úloha 3 Míchání****3 body**

Účelem míchání je homogenizace vzniklé směsi, tedy dosažení stavu, kdy má míchaná směs ve všech částech svého objemu stejné vlastnosti i složení. Dokonalé homogenizace je bohužel možné dosáhnout jen za velmi dlouhý čas nebo ve velmi malém objemu míchané směsi. V praxi si proto vystačíme například s 95% homogenizací.

Pro dobu homogenizace ve standardní míchací nádobě byl nalezen empirický vztah

$$\tau_{M(0,95)} = \frac{5,3}{Po^{1/3}n} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^2$$

kde $\tau_{M(0,95)}$ je čas míchání potřebný pro 95% homogenizaci, D vnitřní průměr míchané nádoby, d průměr míchadla, n frekvence otáček míchadla a Po je bezrozměrné příkonové kritérium, které závisí na příkonu míchadla (P_M), otáčkách míchadla, průměru míchadla a hustotě míchané směsi:

$$Po = \frac{P_M}{n^3 d^5 \rho}$$

Pro denaturaci lihu bylo 900 litrů surového ethanolu smícháno s 95 litry methanolu a pěti litry pyridinu ve válcové nádobě o vnějším průměru 1,5 metru a tloušťce pláště 5 cm. Celá směs byla míchána rychloběžným čtyřlopatkovým míchadlem se sklonem lopatek 45° o průměru 0,6 metru. Míchadlo se otáčí s frekvencí 150 min^{-1} .

- 1) Popsaným způsobem je líh denaturován ve Velké Británii. Napište alespoň jednu přísadu, která se do ethanolu přidává pro denaturaci v České republice.**

Odpověď:

body:

- 2) Vypočítejte výšku, do které bude nádoba naplněna.**

Výpočet:

Výška:

body:



3) Určete dobu, za kterou dosáhneme 95% homogenizace. Příkonové kritérium uvažujte rovno 1,7.

Výpočet:

Čas:

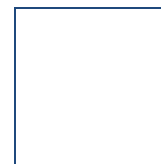
body:

V seznamu vztahů k nastudování se objevilo Reynoldsovo kritérium, měli byste tedy znát význam jednotlivých veličin, na nichž závisí. Vedle něj existuje také Reynoldsovo kritérium pro míchání. Vyskytují se v něm až na viskozitu veličiny, které se objevily v této úloze. Obvodová rychlost konců lopatek se zavádí za charakteristickou rychlost a průměr míchadla za charakteristickou délku. Jelikož se jedná o bezrozměrné kritérium podobnosti, nemá smysl v jeho předpisu uvažovat číselné konstanty.

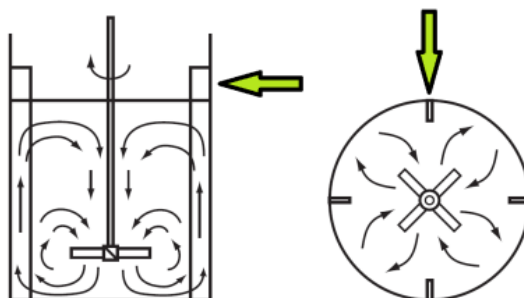
4) Napište vzorec pro Reynoldsovo kritérium pro míchání.

Vzorec:

body:



Ve standardní nádobě na míchání se vyskytují tzv. narážky (na obrázku vyznačeny šipkami).



5) Vyberte všechna správná tvrzení:

Tvrzení	Pravdivost
Narážky slouží k dosažení lepšího laminárního toku kapaliny.	ANO – NE
Narážky zabraňují vytváření středového víru.	ANO – NE
Narážky snižují riziko zničení biologických součástí směsi stříhovými silami.	ANO – NE
Narážky slouží k ochraně pláště nádoby v případě havárie	ANO – NE
	body:

Pro přenositelnost výsledků míchacích experimentů z laboratoře do průmyslového měřítka se zavádí tzv. geometrické simplex podobnosti, což jsou bezrozměrná kritéria charakterizující systém, v němž míchání probíhá.

6) Uveďte, které z následujících veličin mohou být geometrickým simplexem podobnosti.

Veličina	Geometrický simplex podobnosti
tloušťka míchadla	ANO – NE
sinus úhlu natočení lopatek vůči vertikále	ANO – NE
poměr výšky kapaliny a průměru míchadla	ANO – NE
počet lopatek míchadla	ANO – NE
poměr obsahu podstavy míchací nádoby a průměru míchadla	ANO – NE
poměr vnitřního průměru a vnitřního poloměru nádoby	ANO – NE
	body:

BIOCHEMIE**12 BODŮ****PRACOVNÍ LIST**

Body celkem

Úloha 1 DNA v číslech**3,5 bodu**

Lidská DNA je opravdu obdivuhodná. Věděli jste, že

- v lidské DNA se nachází pouze 22 tisíc genů kódujících proteiny (což je pouhé 1,1 % genomu)? To je skoro stejně jako například u myši nebo psa.
- člověk od šimpanze se liší 5 % genetické informace a člověk od člověka se liší 0,1 % genetické informace?
- všichni pocházíme z jedné jediné buňky, která se musí rozdělit tolikrát, aby dala vzniknout celému jedinci (což jsou miliardy buněk)?
- jednovaječná dvojčata jsou přirozené klony, ale jejich DNA není úplně identická (mohou se lišit mitochondriální DNA a také mutacemi v průběhu života apod.)

V této části si trochu započítáte i Vy.

1) Která z uvedených možností bude mít nejvyšší teplotu tání, za předpokladu, že všechny DNA jsou stejně dlouhé? Proč? Rozepiš celkové zastoupení deoxynukleotidů v těchto DNA:

- A. 10% deoxyadenosin-5' -fosfát
- B. 20% deoxycytidin-5' -fosfát
- C. 30% deoxyguanosin-5' -fosfát
- D. 40% deoxythymidin-5' -fosfát

A:

B:

C:

D:

Nejvyšší teplota tání:.....

Odůvodnění:

body:



- 2) Kolikrát by bylo možné obtočit Zemi dvoušroubovicí DNA z průměrného lidského těla? Na jeden chromosom připadá průměrně 139 milionů párů deoxyribonukleotidů. Výška jedné otočky dvoušroubovice tvořené deseti nukleotidy je 3,4 nm. Počet buněk v lidském těle činí 10^{13} . Obvod Země je 40 tisíc km. Pro řešení zanedbejte mtDNA a také to, že některé buňky jsou haploidní a některé bezjaderné.

Výpočet:

Odpověď: krát

body:

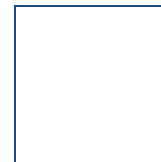
- 3) Lineární DNA v chromozomech se při každé buněčné replikaci zkracuje („the end replication problem“). Popište, čím je to způsobeno. Jaké struktury brání ztrátě genetické informace při každém dělení? Jaký enzym tyto struktury obnovuje?

Popis:

Struktury:

Enzym:

body:

**Úloha 2 DNA jako důkazní materiál****8,5 bodu**

Naše DNA, kterou dědíme po obou rodičích, je jedinečná, a proto může sloužit ke zjištění otcovství (porovnává se DNA matky, dítěte a domnělého otce) i k usvědčení pachatele trestného činu (srovnává se DNA z místa činu a DNA podezřelého).

První metoda použitá v roce 1987 v Anglii se nazývala „genetický otisk palce“ (DNA fingerprinting) a pomohla usvědčit vraha dvou dívek (pachatelem byl v onom případě nikoliv zahradník, ale pekař) a osvobodit nevinného podezřelého. Celý proces porovnání dvou vzorků DNA tehdy trval několik týdnů, zatímco dnes jsou nejmodernější přístroje schopny automaticky vyprodukovat unikátní DNA-profil během desítek minut. Odborníci poté musí posoudit všechny souvislosti a rozhodnout o výsledku, jako to budete muset v jedné z úloh udělat Vy.

- 1) Prvním krokem analýzy DNA je její izolace. Existuje mnoho způsobů, jak izolovat DNA z buněk. Člověk dokonce může provést izolaci DNA například z kiwi doma v kuchyni pouze za použití šamponu obsahujícího EDTA (chelatační činidlo), kuchyňské soli a vychlazeného ethanolu (pokud nemáte doma absolutní ethanol, vystačíte si s kvalitní slivovicí). Popište, jakou mají jednotlivé složky (detergent, EDTA, sůl, ethanol) funkci při izolaci DNA z buněk.**

Šampon (detergent):

EDTA (chelatační činidlo):

NaCl (sůl):

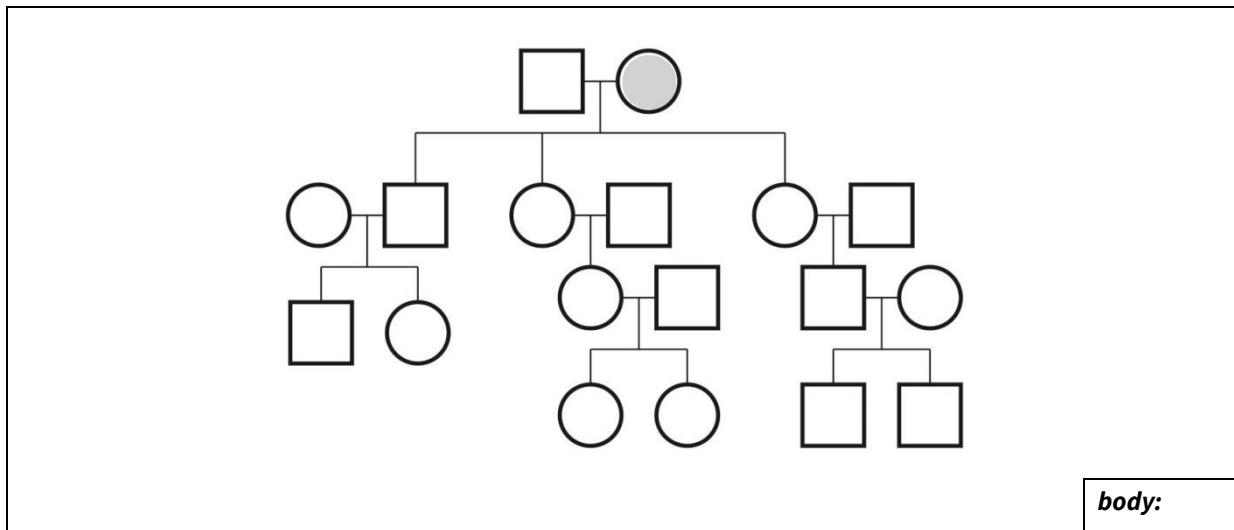
Ethanol:

body:



Mitochondriální DNA (mtDNA) může být v některých případech využita ve forenzní identifikaci. mtDNA také slouží ke studiu migrace a vývoje lidské populace a to díky tomu, že (stejně jako Y chromosom) není předávána na potomstvo mendelovským způsobem.

- 2) Vyšrafujte v diagramu všechny osoby, které budou mít mtDNA shodnou s osobou vyznačenou šedě (kolečko = žena, čtverec = muž).



body:

DNA, která se získá např. ze vzorku krve, je nutno nejdříve amplifikovat pomocí PCR.

- 3) Napište sekvenci obou primerů, které jsou potřeba k amplifikaci celého úseku vzorové DNA uvedené níže. Primery mají 10 bází a jejich sekvenci zapíšete ve směru od 5' ke 3'-konci.

5'-CTC AGG ACC GTA CTA GCT CTA GAG CTT CGA TCG TCT ATC TAT CTG CCT CGA TGC

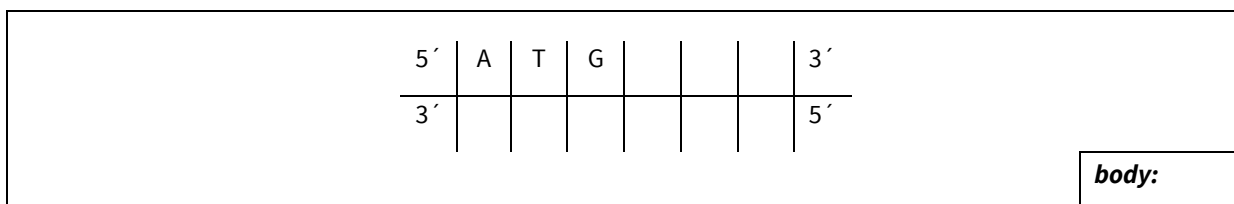
Sekvence 1:

Sekvence 2:

body:

První metodou využívanou ve forenzní identifikaci osob k získání „genetického otisku palce“ byla metoda RFLP (z angl. *restriction fragment length polymorphism*), která využívá enzymy nazývané restrikční endonukleasy. Tyto enzymy vyhledávají a štěpí palindromní sekvence.

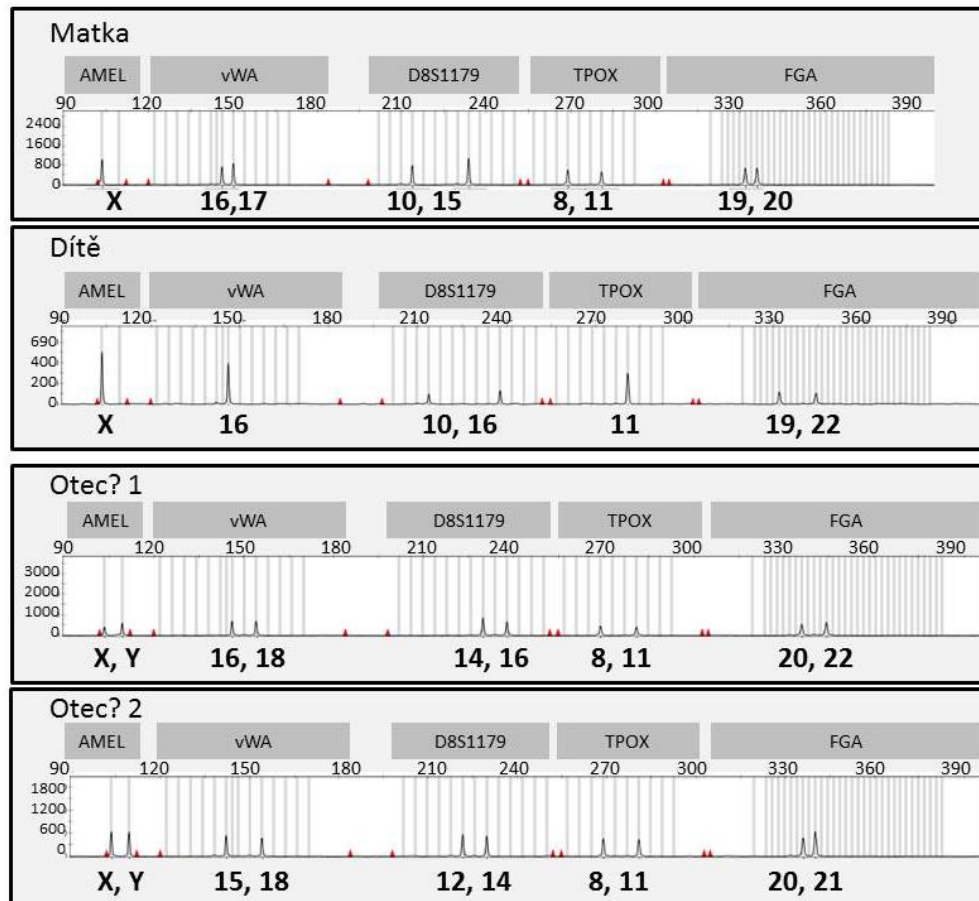
- 4) Doplňte nukleotidy na prázdná místa tak, aby vznikla palindromní sekvence.



body:



- 5) Prohlédněte si genetické profily matky a dítěte a rozhodněte, který ze dvou mužů může být otcem dítěte. Jak se tato metoda genetické analýzy jmenuje? Popište genetický profil (co je na ose x, co je v šedivých rámečcích, co označují velká čísla a písmena pod osou x). Jakého pohlaví je dítě a jak jste to poznali?



Název metody:

Popis genetického profilu:

Pohlaví dítěte:

body:



První metoda, která byla schopna ve větším měřítku určit sekvenci (pořadí jednotlivých nukleotidů) DNA byla tzv. Sangerova neboli dideoxy metoda. K jejímu provedení je zapotřebí:

- fragment DNA určený k sekvenování
- malý úsek DNA (tzv. primer nebo startér), jehož sekvence je komplementární k 3' konci sekvenovaného fragmentu DNA
- 2'-deoxyribonukleotidy
- 2',3'-dideoxyribonukleosidtrifosfáty (pozn. 2'-deoxyribonukleotidy jsou ve velkém přebytku k dideoxy-formám)
- DNA polymerasu

6) Popište, jak metoda funguje.

Popis metody:

body:



54. ročník

2017/2018

NÁRODNÍ KOLO

kategorie A

ZADÁNÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI (40 BODŮ)

časová náročnost: 150 minut

Úloha 1 Izolace kyseliny acetylsalicylové z farmaceutického přípravku (metoda dle Winklera)

40 bodů

Princip úlohy:

Kyselinu acetylsalicylovou lze z farmaceutického přípravku izolovat díky jejím acidobazickým vlastnostem a volbou vhodného rozpouštědla oddělit od ostatních součástí lékové formy. V experimentální části bude hodnocen výtěžek kyseliny acetylsalicylové i kvalita preparátu.

Pomůcky:

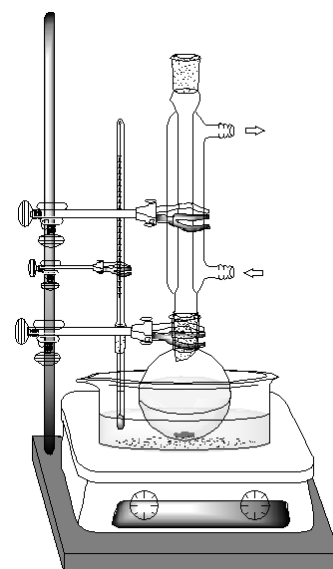
- magnetická míchačka, míchadlo, stojan, křížové svorky, držáky, filtrační kruh
- třecí miska + tlouček,
- destilační baňka (100 ml),
- Liebigův chladič,
- odměrný válec (50–100 ml),
- dělicí nálevka (250 ml), zátka,
- 2x Erlenmeyerova baňka (100 ml),
- nálevka, kádinka (250 ml),
- Büchnerova nálevka, odsávací baňka,
- Petriho miska, miska pro vodní lázeň,
- kopistka, lžička, skleněná tyčinka, plastová pipetka, filtrační papír, pH papírky.

Chemikálie:

- farmaceutický přípravek s obsahem 500 mg kyseliny acetylsalicylové – 4 tablety,
- chloroform,
- 5% vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného,
- kyselina chlorovodíková (36%),
- aktivní uhlí.

Pracovní postup:

- 1) 4 tablety léčivého přípravku s obsahem 500 mg kyseliny acetylsalicylové rozdrtíme v třecí misce, přeneseme do destilační baňky se zábrusem a vložíme míchadlo. Baňku připevníme na stojan s magnetickou míchačkou a miskou pro vodní lázeň (viz Obr.).
- 2) Přilijeme 30 ml chloroformu, baňku opatříme zpětným chladičem (viz Obr.), na chladič připevníme hadice pro připojení chlazení vodou (viz šipky na Obr.), do misky na magnetické míchačce přilijeme dostatečné množství vody a na stojan připevníme teploměr (viz Obr., špička teploměru by se neměla dotýkat dna misky). Směs přivedeme na vodní lázni za míchání k varu (teplota varu chloroformu je cca 61 °C).
- 3) Po 15 min varu vyjmeme baňku z vodní lázně, přidáme malé množství aktivního uhlí (na špičku kopistky) a horkou suspenzi přefiltrujeme přes předem připravený skládaný filtr do Erlenmeyerovy baňky, zbytek v destilační baňce promyjeme několika ml chloroformu a také přefiltrujeme. Filtrát poté přes nálevku přeneseme do dělicí nálevky, upevněné na stojanu (pomocí filtračního kruhu), u které jsme si předem ověřili těsnost jejího kohoutu.



- 4) Chloroformový roztok extrahujeme 20 ml 5% roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Při extrakci pomocí dělicí nálevky dbáme na to, aby stopka nálevky nemířila na osoby pohybující se v laboratoři a je také mít v patrnosti možné přetlakování extrahované směsi v nálevce. Po oddělení obou vrstev přeneseme organickou fází (o kterou se jedná, zjistíme pomocí pH papírku) zpět do dělicí nálevky a extrahujeme dalšími 20 ml 5% roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Po oddělení vrstev opět přeneseme organickou fází do dělicí nálevky a provedeme třetí extrakci 20 ml roztoku hydrogenuhličitanu sodného.
- 5) Spojené vodné extrakty umístěné v kádince ochladíme v misce obsahující směs ledu a studené vody a následně za stálého chlazení a míchání opatrně okyselíme (pomocí plastové pipetky) koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 1–2 a produkt necháme krystalizovat po dobu 10 minut.
- 6) Vyloučené krystaly kyseliny acetylsalicylové odsajeme na Büchnerově nálevce, promyjeme ledovou destilovanou vodou (20 ml) a necháme vysušit proudem vzduchu. Poté přeneseme krystaly na Petriho misku a odevzdáme pověřené osobě.

Úkoly (odpovědi zapište do pracovního listu):

- 1) **Napište rovnice všech probíhajících reakcí a vyčíste je.**
- 2) **Vypočítejte potřebný objem 5% vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného ($\rho = 1,0354 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pro neutralizaci použitého množství kyseliny acetylsalicylové.**
- 3) **Nakreslete strukturální vzorce pěti následujících sloučenin a seřadte je dle jejich rostoucí hodnoty pK_a :**
kyselina octová, voda, fenol, cyklohexanol, kyselina chlorovodíková.
- 4) **Níže jsou uvedeny rovnice acidobazických reakcí. Šipkou naznačte, v jakém směru bude reakce dominantně probíhat.**



PRAKTICKÁ ČÁST**40 BODŮ****PRACOVNÍ LIST**

Body celkem

Úloha 1 Izolace kyseliny acetylsalicylové z farmaceutického přípravku (metoda dle Winklera)**40 bodů****1) Napište rovnice všech probíhajících reakcí a vyčístele je.**

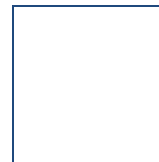
Rovnice:

body:**2) Vypočítejte potřebný objem 5% vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného ($\rho = 1,0354 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pro neutralizaci použitého množství kyseliny acetylsalicylové.**

Výpočet:

V(5% roztoku) = ml

body:

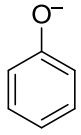
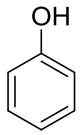


3) Nakreslete strukturální vzorce pěti následujících sloučenin a seřadte je dle jejich rostoucí hodnoty pK_a :

- kyselina octová, voda, fenol, cyklohexanol, kyselina chlorovodíková.

body:

4) Níže jsou uvedeny rovnice acidobazických reakcí. Šipkou naznačte, v jakém směru bude reakce dominantně probíhat.

a)	$C_2H_5OH + OH^-$		$C_2H_5O^- + H_2O$
b)	$C_6H_5COOH + NH_3$		$C_6H_5COO^- + NH_4^+$
c)	$CH_3OH + \overset{-}{N} \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$		$CH_3O^- + \begin{matrix} CH_3 \\ \\ HN \\ \\ CH_3 \end{matrix}$
d)	$\begin{matrix} \diagup \\ \\ \diagdown \end{matrix} C \equiv C^- + H_2O$		$\begin{matrix} \diagup \\ \\ \diagdown \end{matrix} C \equiv CH + OH^-$
e)	 + H_2O		 + OH^-

body:



54. ročník

2017/2018

TEORETICKÁ ČÁST NÁRODNÍHO KOLA

kategorie A

ŘEŠENÍ (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****Úloha 1 Mikropavouček****3 body**

- 1) Ze zadání je zřejmé, že po hydrolyze látky **B** zůstane v roztoku NaOH. Jeho látkové množství je tedy $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,197 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 20,3 \text{ ml} = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Při dané navážce vzorku vychází molární hmotnost (za předpokladu, že obsahuje jeden atom sodíku v jedné vzorcové jednotce) $M(\mathbf{B}) = 0,100 \text{ g} / 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 25,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Na vazebný partner sodíku ve sloučenině **B** zbývá $25,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při předpokládaném náboji vazebného partnera 1^- by se mohlo jednat o deuterium, D. Za předpokladu vyššího obsahu sodíku ve vzorcové jednotce by na anion vycházelo $4,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ při náboji 2^- nebo $6,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ při náboji 3^- , což nevede k žádnému řešení. Látkou **B** je tedy deuterid sodný, NaD, a plynem **A** je zjevně dideuterium (těžký vodík), D_2 . Hydrolyzou ve vodě pak z látky **B** vzniká sloučenina HD, která je látkou **C**.

látká A: dideuterium (těžký vodík), D_2

látká B: deuterid sodný, NaD

látká C: hydrogen deuterid, HD

Za výpočet 0,5 bodu.

Za každou správně určenou látku po 0,5 bodu.

Celkem 2 body.

- 2) **Rovnice:** $\text{NaD} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HD}$

0,5 bodu

- 3) **Odpověď:** D_2 , tedy látká **A**

0,5 bodu

Úloha 2 Teplotní rozklady**6,5 bodu**

- 1) Z popisu je zřejmé, že látká **A** je dusičnanem alkalického kovu nebo alkalické zeminy a při jejím zahřívání se uvolňuje kyslík za vzniku dusitanu. Látká **B** je dusičnanem přechodného kovu a zahříváním uvolňuje směs kyslíku a oxidu dusičitého a zanechává oxid kovu. Kationt obsažený v látce **A** lze určit z hmotnosti uvolněného kyslíku: pro rozkladnou rovnici



vychází $n(\frac{1}{2}\text{O}_2) = (100 - 84,2) \text{ g} / 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,988 \text{ mol}$, a tedy $M(\text{MNO}_2) = 84,2 \text{ g} / 0,988 \text{ mol} = 85,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a po odečtení $M(\text{NO}_2)$ dostaneme $M(\text{M}) = 39,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, což odpovídá draslíku.

Analogicky zjistíme, o kterou alkalickou zeminu se může potenciálně jednat: rozklad podle rovnice



vede k výpočtu $n(\text{O}_2) = (100 - 84,2) \text{ g} / 32,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,494 \text{ mol}$, $M(\text{MNO}_2) = 84,2 \text{ g} / 0,494 \text{ mol} = 170,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a dále poskytne $M(\text{M}) = 78,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, což neodpovídá s rozumnou přesností žádnému kovu. Látká **A** je tedy dusičnan draselný, KNO_3 .

Z popisu chování kationtu v látce **B** vyplývá, že se jedná o olovo. Látká **B** je tudíž dusičnan olovnatý, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Látky **C** a **D** jsou zjevně dusičnan a dusitan amonný.

látká A: dusičnan draselný, KNO_3

látka B: dusičnan olovnatý, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

látka C: dusičnan amonný, NH_4NO_3

látka D: dusitan amonný, NH_4NO_2

látka E: dusitan draselný, KNO_2

látka F: kyslík, O_2

látka G: oxid dusičitý, NO_2

látka H: oxid olovnatý, PbO

*Za každou správně určenou látku po 0,5 bodu.
Celkem 4 body.*

2) **rovnice 1:** $2 \text{KNO}_3 \rightarrow 2 \text{KNO}_2 + \text{O}_2$

rovnice 2: $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$

rovnice 3: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$

rovnice 4: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

*Za každou rovnici 0,5 bodu.
Celkem 2 body.*

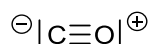
3) **Barva a zdůvodnění:** Ve zjednodušeném přiblížení NO_2 je v plynném skupenství červenohnědý díky absorpci světla nepárovým elektronem. Ochlazením intenzita zabarvení klesá díky rekombinaci radikálu na dimer N_2O_4 , čímž se snižuje množství světloabsorbujících nepárových elektronů. V kapalném skupenství je oxid dusičitý žlutohnědý, v pevném zcela bezbarvý. Složitější, avšak stále velice zjednodušený, myšlenkový pochod nás dovede k nápadu, že rekombinace dvou monomerů v dimer by měla způsobit pokles celkové (elektronové) energie molekuly (nebo v opačném případě by tato reakce jen těžko probíhala za nižších teplot ochotněji, než za teplot vyšších). Předpokládejme nyní, že budeme absorpci světla uvažovat pouze jako absorpci elektronu v HOMO a tím způsobený přechod do LUMO. V případě monomeru musí tedy být absorbován foton s relativně vysokou energií (téměř na hranici UV), aby doplňkovou barvou byla viděná žlutá/oranžová. (Experimentální data uvádí hodnoty kolem 400 nm.) Pokles elektronové energie pak bude mít za příčinu pokles energie HOMO u dimeru. Tím se efektivně zvětší "mezera" mezi HOMO a LUMO. Tento přechod tedy bude vyžadovat foton s vyšší energií, který už nyní s jistotou bude náležet UV části elektromagnetického záření a pro který už není možno ani uvažovat „doplňkovou barvu“.

*0,25 bodu za zbarvení.
0,25 bodu za zdůvodnění.
Celkem 0,5 bodu.*

Úloha 3 Molekulové diagramy: vodní plyn vrací úder

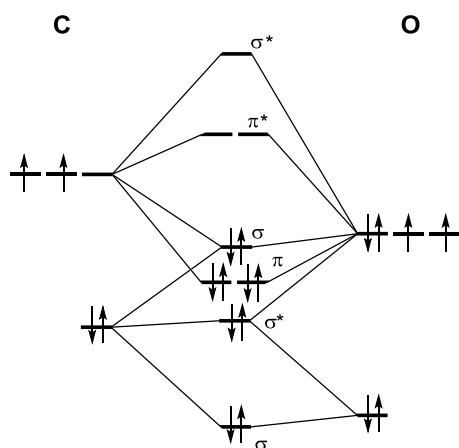
6,5 bodu

1) **Vzorec:**



Za správnou strukturu včetně nábojů 0,25 bodu.

2) Diagram MO:



Řád vazby: 3

Shoda s lewisovským vzorcem: Ano, řád vazby je shodný s řádem vazby vyplývajícím z Lewisova vzorce.

Za kvalitativní sestavení diagramu 1 bod (prohozené pořadí σ a π orbitalů není penalizováno).

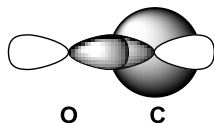
Za správné zapsání symetrie včetně toho, zda jde o vazebný či protivazebný orbital 6x0,25 bodu.

Za zaplnění elektrony 0,5 bodu.

Za určení řádu vazby 0,25 bodu.

Celkem 3,25 bodu.

3) Nákres:



Za znázornění interakce $2p_z-2p_z$ 0,5 bodu.

Za připsání interakce $2s$ -orbitalu atomu uhlíku 0,5 bodu (pokud bude znázorněna i interakce $2s$ -orbitalu atomu kyslíku, ponechat 0,5 bodu).

Celkem 1 bod.

4) **Silnější interakce:** Silnější interakce vznikne bodě **b)**

Odůvodnění: Tyto orbitály jsou energeticky blíže. Interakce $2s$ -orbitalu atomu kyslíku při tvorbě molekulového orbitalu zodpovědného za vazbu se sigma symetrií bude téměř zanedbatelná.

Za správné zvolení odpovědi 0,25 bodu.

Za odůvodnění 0,75 bodu.

Celkem 1 bod.

5) **Atom:** C

Vysvětlení: Pro vazbu (koordinaci) k atomu kovu je využit nejvyšší obsazený orbital (HOMO) molekuly CO. Ten je – viz obrázek v bodě 2) – tvořen částečnou účastí celkem třech atomových orbitalů, z toho dvou z atomu uhlíku ($2p_z$, $2s$) a jedním z atomu kyslíku ($2p_z$). Díky většímu zapojení orbitalů atomu uhlíku má vzniklý molekulový orbital větší „lalok“ právě na uhlíku, a proto je na uhlíku i větší elektronová hustota a tento atom je pro koordinaci k atomu kovu vhodnější. Mimochodem – díky tomu má oxid uhelnatý i relativně velký dipólový moment, který má však svůj záporný pól poněkud nečekaně situovaný na elektropozitivnějším uhlíku a tedy formální náboje jsou rozmístěny v souladu s Lewisovým vzorcem z otázky 1.

Za zdůvodnění 1 bod.

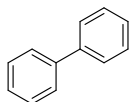
ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Benzene, vidím tě dvojmo!

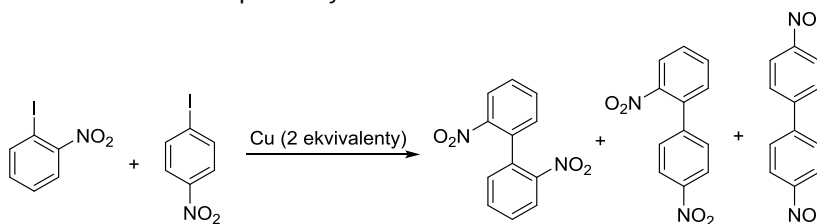
5,5 bodu

1) Struktura bifenyly:



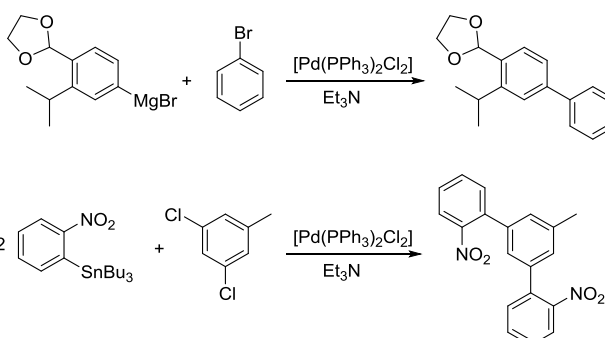
0,5 bodu

2) Při zadané reakci mohou vznikat tři produkty:



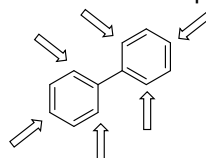
0,5 bodu za každý produkt.
Celkem 1,5 bodu.

3) Při reakci vznikají substituované bifenyly:



1 bodu za každou látku.
Celkem 2 body.

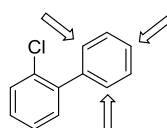
4) Elektrofilní aromatická substituce bude probíhat do těchto poloh:



Jelikož je aromatické jádro přítomností fenylové skupiny aktivované, bude biphenyl reagovat ochotněji než benzen.

0,5 bodu za každou odpověď.
Celkem 1 bod.

5) Elektrofilní chlorace bude probíhat do těchto poloh:

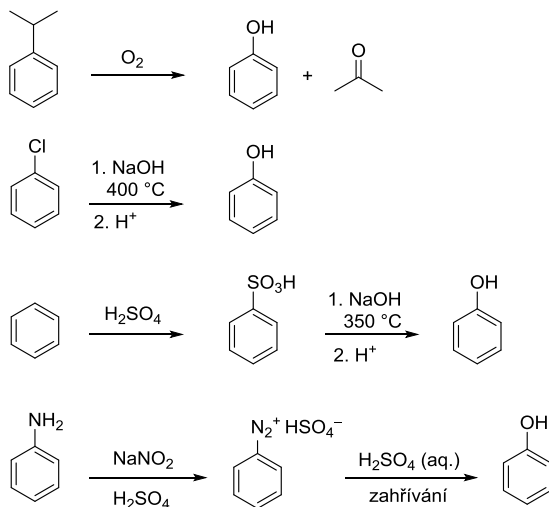


0,5 bodu

Úloha 2 Kreativní

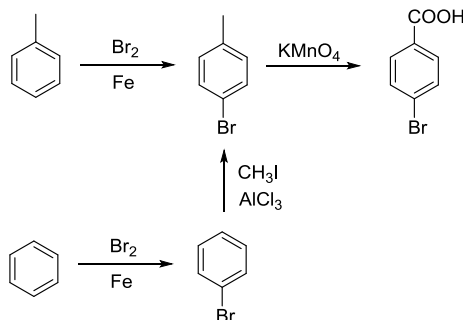
5 bodů

1) **Výroba:** Některé možné reakční cesty viz schéma:



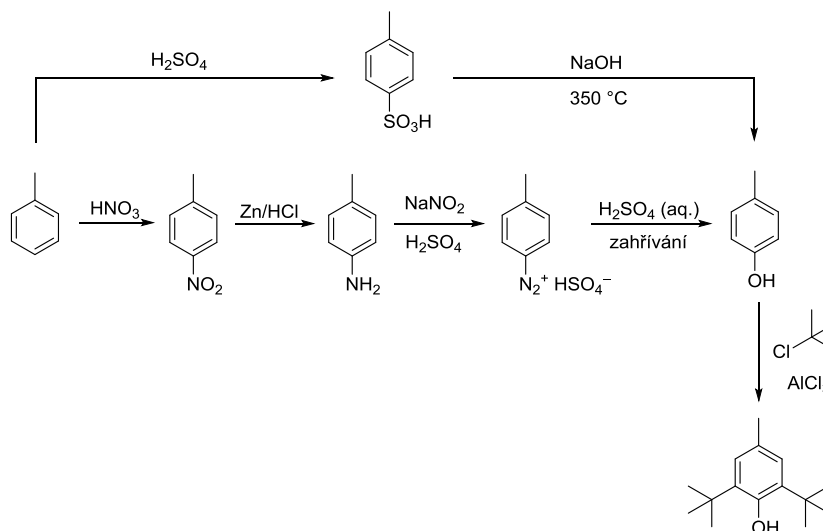
Za každou správnou přípravu 0,5 bodu.
Celkem 1 bod.

2) **Syntéza:** Příprava 4-brombenzoové kyseliny:



1,5 bodu

3) **Syntéza:** Příprava 4-methyl-2,6-bis(terc-butyl)fenolu:

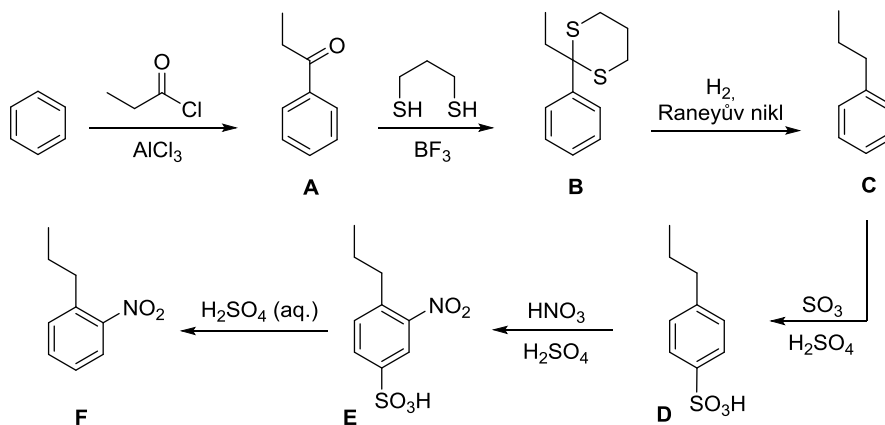


Za syntézu 4-methylfenolu 2 body.
Celkem 2,5 bodu.

Úloha 3 Od A až po ...?

5,5 bodu

Doplněné reakční schéma:



Za látku **A** 0,5 bodu.
 Za každou z látek **B-F** 1 bod.
 Celkem 5,5 bodu.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Výroba bionafty

6 bodů

1) **Uzel I** – reaktor pro transesterifikaci,**Uzel II** – extraktor pro dělení reakční směsi na dvě frakce**Uzel III** – rektifikační kolona pro rektifikaci (vícestupňovou destilaci) methanolu

0,1 bodu za každý správně přiřazený uzel.

Celkem 0,3 bodu.

2) **Výpočet:** Hodinovou produkci methylesterů mastných kyselin určíme na základě údaje o množství vstupujících triacylglycerolů a s uvážením stechiometrie reakce, při které z každé molekuly triacylglycerolu vzniknou tři molekuly methylesterů mastných kyselin:

$$\dot{n}_C = 3 \cdot \dot{n}_A = 16\,950 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

Odpověď: 16 950 mol·h⁻¹

1 bod

3) Na základě dostupných údajů sestavíme matici zadání pro bilanci látkových toků v mol/h:

složka \ proud	proud								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	5 650	0	5 650	0	0	0	0	0	0
B	0	$\dot{n}_{B,2}$	16 950	0	$\dot{n}_{B,5}$	$\dot{n}_{B,6}$	$\dot{n}_{B,7}$	$\dot{n}_{B,8}$	$\dot{n}_{B,9}$
C	0	0	0	16 950	16 950	16 950	0	16 950	0
D	0	0	0	5 650	5 650	0	0	0	5 650

Veškeré triacylglyceroly zreagují v uzlu I, vzniklé methylestery mastných kyselin se v žádném z uzlů nedělí a projdou tedy až do produktu (proudy 5, 6 a 8). Veškerý vzniklý glycerol odchází s těžší frakcí, jedinou složkou s netriviální bilancí je tedy methanol.

Zapišeme jeho bilanci pro jednotlivé uzly:

$$\dot{n}_{B,2} + \dot{n}_{B,7} = 16\,950 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} + \dot{n}_{B,5}$$

$$\dot{n}_{B,5} = \dot{n}_{B,6} + \dot{n}_{B,9}$$

$$\dot{n}_{B,6} = \dot{n}_{B,7} + \dot{n}_{B,8}$$

Zároveň platí, že v proudu směřujícím z uzlu II do uzlu III byl stanoven molární poměr bionafty a methanolu 1:1.

$$\dot{n}_{B,6} = \dot{n}_{C,6} = 16\,950 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

Z uzlu II odtéká za hodinu 6 000 molů těžší frakce.

$$\dot{n}_9 = \dot{n}_{B,9} + \dot{n}_{D,9} = 6\,000 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

Účinnost uzlu III definovaná jako poměr látkových množství methanolu v recyklu a vstupu methanolu do tohoto uzlu je 0,9.

$$\eta_{III} = \dot{n}_{B,7} / \dot{n}_{B,6} = 0,9$$

Bilance methanolu tedy představuje soustavu šesti lineárních rovnic pro šest neznámých, jejímž řešením je:

proud složka	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B	0	18 895	16 950	0	17 300	16 950	15 255	1 695	350

Čistota bionafty je dána molárním zlomkem methylesterů mastných kyselin v proudě produktu:

$$\dot{x}_{C,8} = \dot{n}_{C,8} / \dot{n}_8 = \dot{n}_{C,8} / (\dot{n}_{B,8} + \dot{n}_{C,8}) = 16\,950 / (1\,695 + 16\,950) = 10 / 11 = 90,9\%$$

3 body za postup bilance.

0,5 bodu za výsledek.

Celkem 3,5 bodu.

4) **Odpoř:** Do reaktoru vstupuje 18 895 mol·h⁻¹ methanolu.

0,5 bodu

5) **Výpočet:** Hlavní složkou řepkového oleje je trioleylglycerol, lipid odvozený od kyseliny olejové (9-oktadekenové). Při sumárním vzorci C₅₇H₁₀₄O₆ je jeho molární hmotnost 884 g·mol⁻¹. Hmotnostní tok suroviny vstupující do procesu v množství 5 650 molů za hodinu tedy můžeme odhadnout jako: 5 650 mol·h⁻¹ · 884 g·mol⁻¹ ≈ 5 000 kg·h⁻¹.

Hmotnostní tok: 5 000 kg·h⁻¹

Uznává se výsledek v rozmezí 4 500 až 5 500 kg·h⁻¹ (molární hmotnost mezi 800 a 1 000 g·mol⁻¹), celkem 0,7 bodu.

Úloha 2 Ethylacetát

7 bodů

1) **Výpočet:** Klíčovou složkou je zde kyselina octová:

$$n_{0,AcOH} = n_{0,Klíč}$$

Dále ze zadání známe poměr vstupujících reaktantů:

$$\frac{n_{0,EtOH}}{n_{0,AcOH}} = \frac{n_{0,EtOH}}{n_{0,Klíč}} = \frac{5}{2}$$

Pro okamžik, kdy je zpracování vsádky ukončeno, platí:

$$n_{EtOH} = n_{0,EtOH} - \zeta \cdot n_{0,Klíč}; \quad n_{AcOH} = n_{0,Klíč} - \zeta \cdot n_{0,Klíč}; \quad n_{AcOEt} = n_{H_2O} = \zeta \cdot n_{0,Klíč}$$

S využitím aditivity objemů vypočítáme reakční kvocient:

$$Q = \frac{n_{AcOEt} \cdot n_{H_2O}}{n_{EtOH} \cdot n_{AcOH}} = \frac{(\zeta \cdot n_{0,Klíč})^2}{\left(\frac{5}{2}n_{0,Klíč} - \zeta \cdot n_{0,Klíč}\right) \cdot (n_{0,Klíč} - \zeta \cdot n_{0,Klíč})} = \frac{\zeta^2}{\left(\frac{5}{2} - \zeta\right) \cdot (1 - \zeta)}$$

$$Q = \frac{0,5^2}{\left(\frac{5}{2} - 0,5\right) \cdot (1 - 0,5)} = \frac{1}{4}$$

Reakční kvocient: 1/4

1 bod

- 2) **Odvození:** Vztah odvodíme například pro vstupní koncentraci ethanolu:

$$c_{A,0} = c_{0,\text{EtOH}} = \frac{n_{0,\text{EtOH}}}{V} = \frac{n_{0,\text{EtOH}}}{V_{0,\text{EtOH}} + V_{0,\text{AcOH}}} = \frac{n_{0,\text{EtOH}}}{\frac{m_{0,\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}}} + \frac{m_{0,\text{AcOH}}}{\rho_{\text{AcOH}}}}$$

$$= \frac{n_{0,\text{EtOH}}}{\frac{n_{0,\text{EtOH}} \cdot M_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}}} + \frac{n_{0,\text{AcOH}} \cdot M_{\text{AcOH}}}{\rho_{\text{AcOH}}}} = \frac{1}{\frac{M_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{EtOH}}} + \frac{n_{0,\text{AcOH}}}{n_{0,\text{EtOH}}} \cdot \frac{M_{\text{AcOH}}}{\rho_{\text{AcOH}}}}$$

Za odvození vzorce 1 bod.

- 3) **Výpočet:** Vstupní koncentraci ethanolu vypočteme dosazením do zadaného vzorce:

$$c_{A,0} = \frac{1}{\frac{M_A}{\rho_A} + X_B \frac{M_B}{\rho_B}} =$$

$$= \frac{1}{\frac{0,0461 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{783 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} + \frac{2}{5} \frac{0,0601 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1042 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}} = 12,203 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cong 12,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Koncentrace: 12,2 mol·l⁻¹

1 bod

- 4) **Výpočet:** Vydeme z informace, že látkové množství zreagovaného ethanolu je stejné jako látkové množství vzniklého ethylacetátu a také víme, že původní látkové množství ethanolu je pětinašobkem látkového množství zreagovaného ethanolu:

$$V = \frac{n_{0,\text{EtOH}}}{c_{0,\text{EtOH}}} = 5 \cdot \frac{n_{\text{reag,EtOH}}}{c_{0,\text{EtOH}}} = 5 \cdot \frac{n_{\text{AcOOEt}}}{c_{0,\text{EtOH}}} = \frac{5 \cdot m_{\text{AcOOEt}}}{c_{0,\text{EtOH}} \cdot M_{\text{AcOOEt}}} =$$

$$= \frac{5 \cdot 50 \text{ kg}}{12,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,088 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 220 \text{ l}$$

Objem: 220 l

1 bod

- 5) **Výpočet:** Lineární regresí zadaného grafu dostaneme rovnici:

$$\ln K = -1800 \cdot \frac{1}{T} + 12$$

Z van 't Hoffovy rovnice platí:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konst.}$$

Konstantu označme C.

Z podobnosti vidíme, že:

$$\frac{\Delta_r H}{R} = 1800 \text{ K}$$

$$\Delta_r H \cong 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Enthalpie: 15 kJ·mol⁻¹

1,5 bodu

- 6) **Výpočet:** Do přímkového tvaru van't Hoffovy rovnice dosadíme za lnK:

$$-\frac{\Delta_r G}{RT} = -\frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

Dále dosadíme za $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$:

$$\frac{-(\Delta_r H - T\Delta_r S)}{RT} = -\frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad /R \cdot T$$

$$-\Delta_r H + T\Delta_r S = -\Delta_r H + CRT$$

$$T\Delta_r S = CRT$$

$$\Delta_r S = CR = 12 \cdot R = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entropie: $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

1,5 bodu

Úloha 3 Míchání

3 body

- 1) **Odpověď:** Dle vyhlášky ministerstva zemědělství 141/1997 Sb. se může pro různé účely používat celkem 17 denaturačních činidel: benzín technický, toluen, ajatin, aceton, hexan, methanol, ethylacetát, denatonium benzoát (Bitrex), isopropanol, diethylfталát, *terc*-butanol, menthol, thymol, butan-2-on, motorové palivo vyhovující ČSN EN 228, ethyl*terc*-butylether a methyl*terc*-butylether.

Za uvedení kterékoli z uvedených látek 0,5 bodu (nelze dále dělit).

- 2) **Výpočet:** Vnitřní průměr nádoby vypočítáme jako vnější průměr nádoby, od kterého odečteme dvojnásobek tloušťky pláště:

$$D = D_{\text{ex}} - 2 \cdot x = 1,5 \text{ m} - 2 \cdot 0,05 \text{ m} = 1,4 \text{ m}$$

Výšku kapaliny vypočítáme ze vzorce pro objem válce:

$$V = \frac{\pi V D^2}{4}$$

$$v = \frac{4V}{\pi D^2} = \frac{4 \cdot 1 \text{ m}^3}{\pi \cdot (1,4 \text{ m})^2} = 0,65 \text{ m}$$

Výška: 0,65 m

Za uvažování správného vnitřního průměru 0,25 bodu.

Za číselný výsledek 0,25 bodu.

Celkem 0,5 bodu.

- 3) **Výpočet:** Čas homogenizace vypočteme ze vzorce:

$$\tau_{M(0,95)} = \frac{5,3}{Po^{1/3} n} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^2 = \frac{5,3}{(1,7)^{1/3} \cdot 150 \text{ min}^{-1}} \cdot \left(\frac{1,4 \text{ m}}{0,6 \text{ m}}\right)^2 = 0,16 \text{ min} = 9,7 \text{ s}$$

Čas: 9,7 s

Celkem 0,5 bodu za správný výsledek (nelze dále dělit).

4) Vzorec:

$$Re_M = \frac{nd^2\rho}{\eta}$$

0,5 bodu

5)

Tvrzení	Pravdivost
Narážky slouží k dosažení lepšího laminárního toku kapaliny.	ANO - NE
Narážky zabraňují vytváření středového víru.	ANO - NE
Narážky snižují riziko zničení biologických součástí směsi stříhovými silami.	ANO - NE
Narážky slouží k ochraně pláště nádoby v případě havárie	ANO - NE

0,5 bodu

6)

Veličina	Pravdivost
tloušťka míchadla	ANO - NE
sinus úhlu natočení lopatek vůči vertikále	ANO - NE
poměr výšky kapaliny a průměru míchadla	ANO - NE
počet lopatek míchadla	ANO - NE
poměr obsahu podstavy míchací nádoby a průměru míchadla	ANO - NE
poměr vnitřního průměru a vnitřního poloměru nádoby	ANO - NE

0,5 bodu

BIOCHEMIE**12 BODŮ****Úloha 1 DNA v číslech****3,5 bodu**

1) Vždy platí, že A=T; C=G; celkově: (A+T)=100 – (C+G):

- A. 10% A, 10% T; 40% C; 40% G
 B. 20% C; 20% G; 30% A; 30% T
 C. 30% G; 30% C; 20% A; 20% T
 D. 40% T; 40% A; 10% C; 10% G

Nejvyšší teplota tání: A

Odůvodnění: obsahuje největší podíl C–G párů, které jsou díky tvorbě tří vodíkových vazeb stabilnější než A–T páry (A–T tvoří pouze dvě vodíkové vazby)

Za rozepsané celkové zastoupení deoxynukleotidů 0,5 bodu.

Za uvedení možnosti s nejvyšší teplotou tání 0,25 bodu.

Za odůvodnění 0,25 bodu, celkem 1 bod.

2) **Výpočet:** bp = počet párů bází v jedné buňce
 $s = \text{vzdálenost 2 bází} = 3,4/10 = 0,34 \text{ nm} = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
 $n = \text{počet buněk v těle} = 10^{13}$
 $O = \text{obvod Země} = 4 \cdot 10^7 \text{ m}$
 $n_{\text{chromozomů}} = \text{počet chromozomů} = 46$

$$bp = n_{\text{chromozom}} \cdot bp_{\text{chromozom}}$$

$$bp = 46 \cdot 139 \cdot 10^6$$

$$bp = 6,394 \cdot 10^9$$

$$x = \frac{bp \cdot s \cdot n}{O}$$

$$x = \frac{(6,394 \cdot 10^9) \cdot (3,4 \cdot 10^{-10}) \cdot 10^{13}}{4 \cdot 10^7}$$

$$x = 543\,490 \text{ krát}$$

Odpověď: 543 490 krát*1,5 bodu*

3) **Popis:** Při každé replikaci (která předchází buněčnému dělení) zůstává ve zpoždujícím se vlákne po odstranění posledního RNA-primeru jednořetězcový 3´-přesah, který nemůže být jednoduše doplněn, neboť replikace probíhá pouze ve směru od 5´-konce.

Struktury: Ztrátě genetické informace brání telomery.

Enzym: Obnovuje je telomeráza.

Za správné vysvětlení problému 0,5 bodu.

Za určení struktur a enzymu 0,5 bodu.

Celkem 1 bod.

Úloha 2 DNA jako důkazní materiál

8,5 bodu

1) **Šampon (detergent):** Šampon je detergent, který rozruší cytoplasmatickou a jadernou membránu.

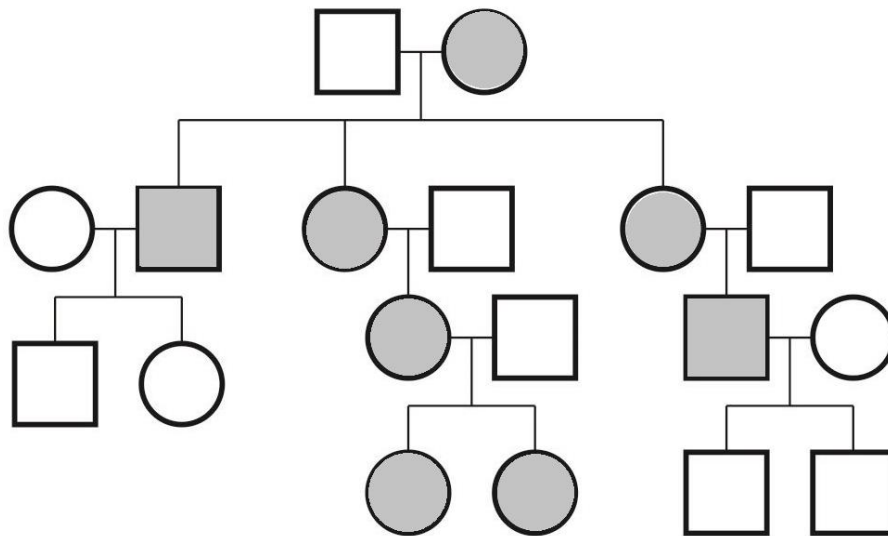
EDTA: Je chelatační činidlo, které vyváže dvojmocné ionty včetně Mg^{2+} , které jsou nutné pro aktivitu nukleas, což vede k tomu, že DNA během izolace nedegraduje.

NaCl: Je chaotropní činidlo, které rozruší elektrostatické interakce mezi DNA a kladně nabitými histony.

Ethanol: Způsobí vysrážení DNA (vysrážení DNA v ethanolu je dáno tím, že má nižší dielektrickou konstantu než voda a tím usnadňuje interakci sodných iontů z NaCl a zbytků kyseliny fosforečné v DNA. To způsobí pokles náboje, snížení hydrofilicity a vyloučení DNA z roztoku).

*Za vysvětlení funkce šamponu 0,2 bodu.
Za vysvětlení funkce EDTA 0,5 bodu.
Za vysvětlení funkce NaCl a ethanolu 0,4 bodu.
Celkem 1,5 bodu.*

2)



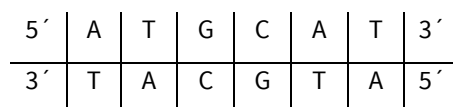
1 bod.

3) **Sekvence 1:** 5'-CTCAGGACCG

Sekvence 2: 5'-GCATCGAGGC

*Za každý primer 0,5 bodu.
Celkem 1 bod.*

4)



1 bod

5) **Název metody:** Metoda se jmenuje STR (short tandem repeats) analýza.

Popis genetického profilu: Otcem může být muž číslo 1 – dítě vždy získává jednu alelu od otce a jednu od matky. V prvním lokusu získalo dítě alelu 16 od matky i od otce, v druhém případě má alelu 10 od matky a alelu 16 tedy musíme hledat u otce atd.

Na ose x je délka fragmentů DNA, šedě jsou označeny jednotlivé lokusy, čísla/písmena pod osou x značí konkrétní alely daného jedince

Pohlaví dítěte: Dítě je ženského pohlaví – má pík pocházející pouze z chromozomů X

Za určení otcovství 1 bod.

Za pojmenování metody 0,25 bodu.

Za popis genetického profilu 0,5 bodu.

Za určení pohlaví dítěte včetně odůvodnění 0,25 bodu.

Celkem 2 body.

- 6) Popis metody:** V popsané směsi DNA-polymeráza postupně doplňuje druhý řetězec komplementárně k templátu (ssDNA) až do chvíle, kdy se místo dNTP inkorporuje ddNTP (DNA polymerasa mezi nimi nerozlišuje). Kvůli absenci OH-skupiny na 3' uhlíku nemůže dojít k zapojení dalšího dNTP a řetězec je tímto krokem předčasně ukončen. Výsledkem jsou různě dlouhé fragmenty, které se dají rozdělit podle délky (elektroforeticky). Reakce se provádí vždy s jedním ddNTP, výsledkem jsou pozice příslušného nukleotidu v sekvenované DNA. Sekvenování lze také provádět rovnou se všemi čtyřmi ddNTP, pokud je každý z nich označen jinou fluorescenční značkou.

Za popis metody celkem 2 body.



54. ročník

2017/2018

NÁRODNÍ KOLO

kategorie A

ŘEŠENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI (40 BODŮ)

Úloha 1 Izolace kyseliny acetylsalicylové z farmaceutického přípravku (metoda dle Winklera)

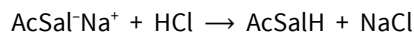
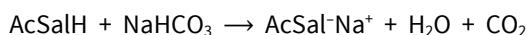
40 bodů

Izolace produktu: pouze dle praktických výtěžků po dosušení (bude brána v potaz hmotnost produktu s přesností na 2 desetinná místa, teoretický výtěžek = 2,00 g)

2,00–1,61 g	20 bodů
1,60–1,41 g	17 bodů
1,40–1,21 g	14 bodů
1,20–1,01 g	12 bodů
1,00–0,81 g	10 bodů
0,80–0,61 g	8 bodů
0,60–0,41 g	6 bodů
0,40–0,21 g	4 bodů
0,20–0,01 g	2 body
0,00 g	0 bodů

Za preparát bez vizuálních nečistot +3 body.

1) Rovnice probíhajících reakcí:



Za každou reakci 1 bod.

Celkem 2 body.

2) Výpočet objemu roztoku hydrogenuhličitanu sodného:

V předloženém vzorku jsou 2,00 g AcSalH.

Výpočet molárních hmotností: $M(\text{AcSalH}) = 180,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{NaHCO}_3) = 84,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Výpočet látkového množství: $n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{AcSalH}) = 2,00 \text{ g} / 180,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 11,10 \text{ mmol}$

Výpočet hmotnosti: $m(\text{NaHCO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3) = 11,10 \text{ mmol} \cdot 84,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,93 \text{ g}$

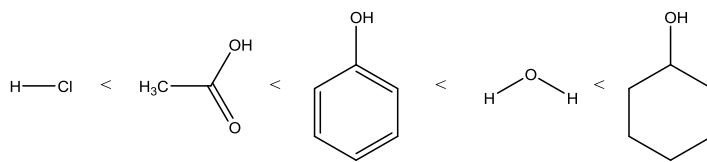
Výpočet hmotnosti roztoku: $m(5\% \text{ rozt.}) = 0,93 \text{ g} / 0,05 = 18,6 \text{ g}$

Výpočet objemu roztoku: $V(5\% \text{ rozt.}) = m(5\% \text{ rozt.}) / \rho(5\% \text{ rozt.}) = 18,6 \text{ g} / 1,0354 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 17,96 \text{ ml}$

Za každý parciální výpočet 1 bod.

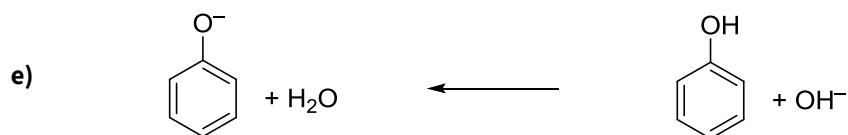
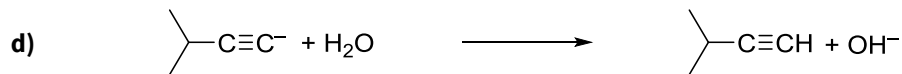
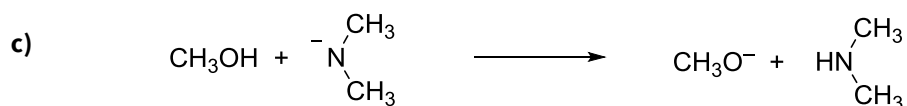
Celkem 5 bodů.

3)



Za správné seřazení 5 bodů, každá další varianta odpovědí 0 bodů.

4) Níže jsou uvedeny rovnice acidobazických reakcí. Šipkou naznačte, v jakém směru bude reakce dominantně probíhat.



Za správně určený směr každé reakce 1 bod.

Celkem 5 bodů.