



59. ročník

2022/2023

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****Úloha 1 Sloučeniny síry, kyslíku a chloru****9 bodů****1)**Látka **A**: SO₂, oxid siřičitýLátka **B**: SO₃, oxid sírovýLátka **C**: H₂SO₄, kyselina sírováLátka **D**: H₂S₂O₇, kyselina disírováOznačení směsí **B**: H₂O > 1: oleum*za každý vzorec 0,40 bodu**za každý název 0,40 bodu**za oleum 0,50 bodu***celkem 3,70 bodu****2)**Látka **E**: chlorid siřný, S₂Cl₂Látka **F**: bis(2-chlorethyl)sulfid, ClCH₂CH₂SCH₂CH₂ClLátka **G**: chlorid siřnatý, SCl₂Látka **H**: chlorid thionylu, SOCl₂Látka **I**: chlorid sulfurylu, SO₂Cl₂Triviální název látky **F**: yperit nebo hořčičný plyn*za každý vzorec 0,40 bodu**za každý název 0,40 bodu**za yperit 0,50 bodu***celkem 4,50 bodu****3)**Odpověď: SOCl₂ + RCOOH → RCOCl + SO₂ + HCl*za vyčíslenou rovnici 0,80 bodu***celkem 0,80 bodu**

Úloha 2 Latimerovy diagramy síry**3 body**

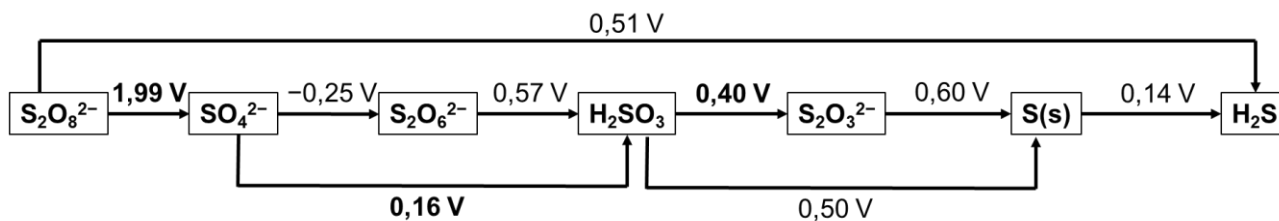
1) Chybějící potenciály:

$$E^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{SO}_3) [\text{V}] = (1 \cdot (-0,25) + 1 \cdot 0,57) / 2 = 0,16$$

$$E^0(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}^+/\text{S}, \text{s}) [\text{V}] = (4 \cdot 0,50 - 2 \cdot 0,60) / 2 = 0,40$$

$$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) [\text{V}] = (9 \cdot 0,51 - 2 \cdot 0,16 - 4 \cdot 0,50 - 2 \cdot 0,14) / 1 = 1,99$$

Doplňný Latimerův diagram:



za každý správný výpočet 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

Úloha 3 Podmíněné redoxní rovnováhy**4 body****1)**

Pro původní redoxní pár platí při 25 °C Nernstova rovnice (1)

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{a(\text{Fe}^{2+})} \quad (1)$$

$$K = \frac{a(\text{FeY}^{2-})}{a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{Y}^{4-})} \quad (2)$$

a po dosazení definice konstanty stability K komplexu s EDTA (2) vychází přímo tvar (3)

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log K - \frac{0,059}{2} \log \frac{a(\text{Y}^{4-})}{a(\text{FeY}^{2-})} \quad (3)$$

popisující rovnováhu (4).



Po dosazení vychází

$$E^0 [\text{V}] = -0,44 - (0,059/2) \cdot 14,3 = -0,86$$

(poslední člen v rovnici (3) je za standardních podmínek roven nule).

V případě redoxně neaktivních σ -donorových ligandů bez π -akceptorových vlastností bývá redukce koordinovaného kationtu kovu obecně obtížnější než v případě volného kationtu (ten je také koordinován vodou jako ligandem, ale ta je už zahrnuta v definici standardního stavu). Důvodem je, že ligand donuje část elektronové hustoty kovovému centru, které se tím stává méně kladně nabitě. Proto je přenos elektronu (elektronů) na takovou částici spojen s vynaložením větší práce, což se projeví posunem redukčního potenciálu k zápornějším hodnotám.

*za odvození výpočtu potenciálu 2,50 bodu
za správnou hodnotu potenciálu 0,50 bodu
za zobecněné vysvětlení 1,00 bodu*

celkem 4,00 bodu

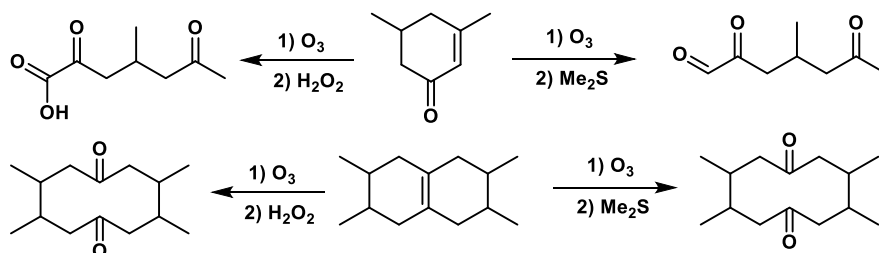
ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Hrátky s ozonem

4,5 bodu

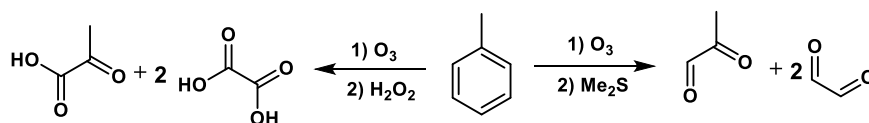
2) Vznikají následující produkty



za každý správný produkt 0,25 bodu

celkem 1,00 bodu

3) Zde v obou případech vznikají 2 látky (nehledě na to, z jaké rezonanční struktury vycházíme).



Oba produkty vznikají v poměru 1:2 (lze uznat i 2:4, 3:6, apod).

za každý správný produkt 0,25 bodu

za správný poměr produktů v každé reakci 0,25 bodu

celkem 1,50 bodu

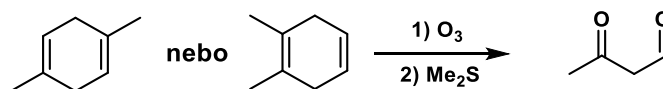
za oxidativních podmínek: **pyrohroznová** (též lze uznat **pyruvát**) a **kyselina šťavelová** (též lze uznat **oxalát**)za reduktivních podmínek: **methylglyoxal** a **glyoxal**

za alespoň jeden správný název látky za oxidativních podmínek 0,25 bodu

za alespoň jeden správný název látky za reduktivních podmínek 0,25 bodu

celkem 0,50 bodu

4) Zde jsou možné struktury „mateřské látky“



za každý správný návrh „mateřské látky“ 0,75 bodu

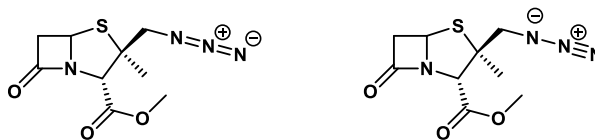
za každý chybný návrh -0,25 bodu (minimálně 0,0 bodu, bodový zisk z otázky nesmí být záporný)

celkem 1,50 bodu

Úloha 2 Syntéza tazobaktamu

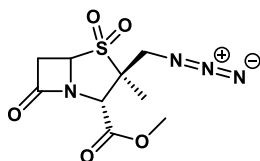
4,5 bodu

1)

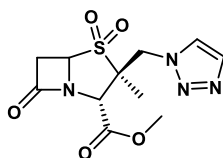


(alternativní rezonanční struktury)

Látka 1:

za jakoukoli správnou rezonanční strukturu **1,00 bodu**

Látka 2:

za jakoukoli správnou rezonanční strukturu **1,00 bodu**

Látka 3:

za správnou strukturu **1,00 bodu****reaktant A:** zde je reaktant **acetylen (ethyn)****katalyzátor B:** vhodný katalyzátor je Cu^+ (popř. také komplexy ruthenia či stříbra)

za acetylen 0,25 bodu

za katalyzátor 0,25 bodu

celkem 3,50 bodu

2) Rozdíly reaktivit beta-laktamového kruhu (čtyřčlenný kruh) a kapronolaktamového kruhu (sedmičlenný kruh) je možno přisoudit „pnutí“ v kruzích (nejvhodnější řešení). (Pnutí v beta-laktamovém kruhu také vynucuje pyramidální geometrii na atomu dusíku, který je v klasických amidech planární s sp^2 hybridizací díky rezonanci. Karbonylová skupina je tedy u beta-laktamů reaktivitou blíže ketonům než amidům.)

Čtyřčlenný kruh (u beta-laktamů) je energeticky velmi znevýhodněný a hydrolytický produkt není (protože je acyklický). Tím pádem je rovnováha ve vodných roztocích značně posunutá ve prospěch hydrolytického produktu.

Naproti tomu sedmičlenný kruh (u kapronolaktamového kruhu) nemá žádné významné pnutí; takže cyklický reaktant není významně znevýhodněný oproti acyklickým produktům hydrolýzy. Rychlost hydrolýzy sedmičlenného kruhu je tedy přibližně podobná jako u acyklických amidů, které obecně hydrolyzují velmi pomalu.

Rozdíl v reaktivitách nelze přisoudit sterickému bránění – sterické rozdíly jsou spíše minimální (ale určitý vliv je možný).

za správné vysvětlení (pnutí) 1,00 bodu

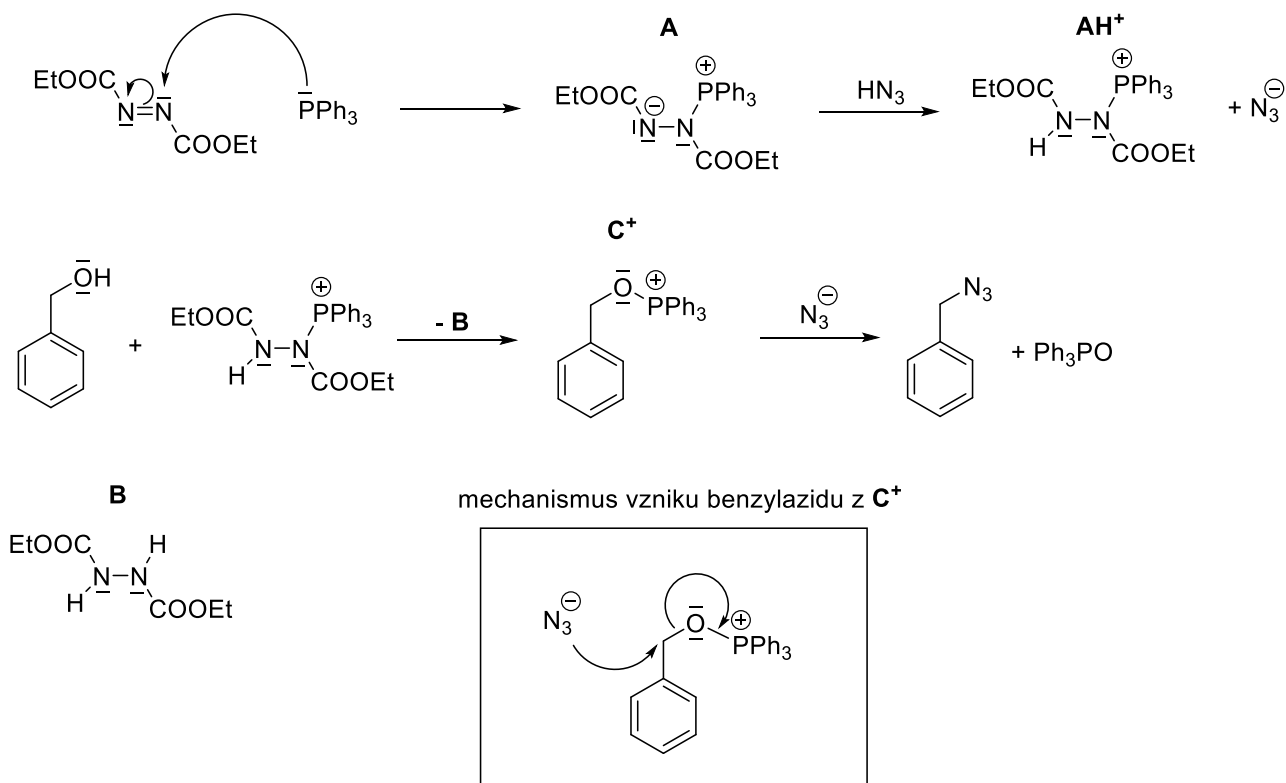
za alternativní vysvětlení (sterické bránění) 0,25 bodu

za významně jiná vysvětlení, která neuvažují ani jeden z faktorů 0 bodů

celkem maximálně 1,00 bodu

Úloha 3 Dvojitá porce fosfinu

6,5 bodu

1) Látka **B** je derivátem hydrazinu (N_2H_4) a kyseliny uhličité.

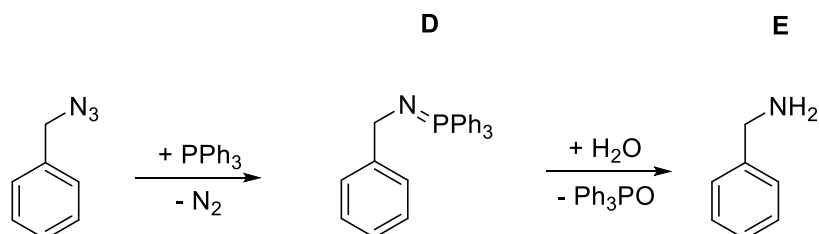
za každý správný produkt 1,00 bodu

za správný mechanismus 0,80 bodu

za správné pojmenování hydrazinu a kyseliny uhličité 0,35 + 0,35 bodu

celkem 5,5 bodu

2)

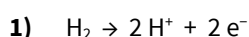
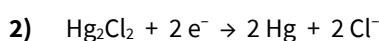
za správný produkt **D** 1,00 boduza správný produkt **E** 0,50 bodu**celkem 1,5 bodu**

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Vodíková elektroda

6 bodů

za správnou rovnici **0,25 bodu**za správnou rovnici **0,25 bodu**

3) b) vyšší

za správnou možnost **0,75 bodu**

4) V takovém případě by se právě jednalo o standardní vodíkovou elektrodu, vůči které jsou potenciály dalších systémů uváděny. Napětí, které bychom naměřili, by proto odpovídalo redukčnímu potenciálu kalomelové elektrody **0,244 V**.

za správný číselný výsledek **0,75 bodu**

5) Napětí článku je dáno vztahem

$$E = E_{\text{SCE}} - \left(E_{\text{SHE}}^{\circ} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2}/p^{\text{st}}}{[\text{H}^+]^2} \right) = 0,244 \text{ V} - 0 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0,244 \text{ V} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln [\text{H}^+]$$

kde E_{SHE}° je redukční potenciál standardní vodíkové elektrody, který je defintoricky roven nule, a E_{SCE} je redukční potenciál nasycené kalomelové elektrody.

Dosažením zadaného napětí a následnými úpravami dostaneme

$$0,2665 \text{ V} = 0,244 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln [\text{H}^+]$$

$$\ln [\text{H}^+] = -0,87578$$

$$\text{pH} = -\log e^{-0,87578} = 0,38$$

za vyjádření napětí jako rozdílu potenciálů elektrod 0,50 bodu

za správný vztah pro potenciál vodíkové elektrody z Nernstovy rovnice 0,50 bodu

za vyjádření $[\text{H}^+]$ nebo $\ln [\text{H}^+]$ 0,25 bodu

za vyjádření pH 0,25 bodu

za správný výsledek 0,50 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 2,00 body6) Z hodnoty pH určíme koncentraci H^+ iontů.

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0,38} = 0,4169$$

Z nábojové bilance (při zanedbání $[\text{OH}^-]$ vůči $[\text{A}^-]$) a z látkové bilance (A^- značí trifluoracetát, c_0 celkovou koncentraci kyseliny)

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

$$c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

dosadíme do vztahu pro disociační konstantu a vyčíslíme.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_0 - [\text{H}^+]} = \frac{(10^{-0.38})^2}{1 - 10^{-0.38}} = \mathbf{0,298}$$

Odtud dopočítáme

$$\mathbf{pK_a = -\log K_a = -\log 0,298 = 0,53}$$

Výpočet s alternativní hodnotou $\text{pH} = 1,55$ je analogický a vede k hodnotě $\text{pK}_a = \mathbf{3,09}$.

za vyjádření $[\text{H}^+]$ 0,25 bodu

za dosažení z nábojové bilance do vztahu pro disociační konstantu 0,50 bodu

za dosažení z látkové bilance do vztahu pro disociační konstantu 0,50 bodu

za správný výsledek 0,75 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 2,00 bodu

Úloha 2 Syntéza ATP v živých organismech

4 body

- 1) $\Delta G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[H^+]_{\text{vnitřní}}}{[H^+]_{\text{vnější}}}\right) = R \cdot T \cdot \ln(10) \cdot \log\left(\frac{[H^+]_{\text{vnitřní}}}{[H^+]_{\text{vnější}}}\right) = R \cdot T \cdot \ln(10) \cdot (\log([H^+]_{\text{vnitřní}}) - \log([H^+]_{\text{vnější}})) = R \cdot T \cdot \ln(10) \cdot (-\log([H^+]_{\text{vnější}}) - (-\log([H^+]_{\text{vnitřní}}))) = R \cdot T \cdot \ln(10) \cdot (\text{pH}_{\text{vnější}} - \text{pH}_{\text{vnitřní}}) = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310,15 \text{ K} \cdot \ln(10) \cdot (-0,75) = -4\,453 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4,453 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Uvolní se energie ve výši **4,453 kJ · mol⁻¹**.

*za vyjádření Gibbsovy energie pomocí koncentrací [H⁺] na opačných stranách membrány 0,75 bodu
za vyjádření podílu [H⁺] na opač. stranách mem. pomocí rozdílu pH 0,50 bodu
za správný výsledek (uznávat kladnou i zápornou hodnotu v odpovědním políčku) 0,75 bodu
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů*

celkem 2,00 bodu

- 2) Energetický zisk daný membránovým potenciálem spočítáme jako

$$\Delta G = -F \cdot \Delta\varphi = -96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,17 \text{ V} = -96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,17 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1} = -16\,402 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -16,402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Celkový energetický zisk při průchodu protonů přes membránu je tedy 20,855 kJ · mol⁻¹. Energie potřebná k syntéze jednoho molu ATP je pak podle zadání 42 kJ · mol⁻¹. Pro syntézu jednoho ekvivalentu (molu, molekuly, ...) ATP pak určíme potřebný počet prošlých ekvivalentů protonů.

$$N = \frac{42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{20,855 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,01$$

Pro syntézu jedné molekuly ATP musí přes membránu projít **2 protony** (nebo **3 protony** po zaokrouhlení nahoru, obojí uznávat).

Při použití hodnoty 10 kJ · mol⁻¹ z minulého úkolu je výsledek **1,6 protonu** (nebo **2 protony** po zaokrouhlení na celé číslo, obojí uznávat) na 1 molekulu ATP.

*za správnou hodnotu energetického zisku z membránového potenciálu 0,75 bodu
za úvahu, že energ. zisky z mem. pot. a rozdílu pH je potřeba sečíst 0,25 bodu
za vyjádření potřebného počtu protonů 0,25 bodu
za správný výsledek (uznávat i zaokrouhlení nahoru) 0,75 bodu
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů*

celkem 2,00 bodu

Úloha 3 Coulometr na třaskavý plyn

6 bodů

1) vodík a kyslík

za každý z plynů 0,25 bodu

celkem 0,50 bodu

2) chlor

za správnou odpověď 0,25 bodu

celkem 0,25 bodu

$$3) n_{\text{tr.plyn}} = \frac{(p_{\text{atm}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{nasyc.}}) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(98,86 \text{ kPa} - 2,97 \text{ kPa}) \cdot 0,047 \text{ dm}^3}{8,314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 297,15 \text{ K}} = \mathbf{0,00182 \text{ mol}}$$

za využití stavové rovnice ideálního plynu 0,50 bodu

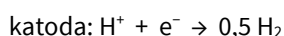
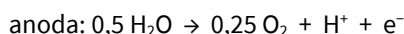
za odečtení tlaku nasycené vodní páry 0,25 bodu

za správný výsledek 0,50 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 1,25 bodu

4) Reakce probíhající na elektrodách je možné zapsat například následujícím způsobem:



Z nich je patrné, že průchodem 1 mol elektronů vznikne 0,75 mol plynů. Z vypočítaného látkového množství plynů tedy určíme látkové množství prošlých elektronů. K určení prošlého náboje využijeme poznatku, že náboj jednoho molu elektronů je dán Faradayovou konstantou.

$$Q = \frac{0,00182 \text{ mol} \cdot 1 \text{ mol}}{0,75 \text{ mol}} \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{234 \text{ C}}$$

Při použití hodnoty 0,003 mol je výsledek **386 C**.

za zápis poloreakce na anodě 0,25 bodu

za zápis poloreakce na katodě 0,25 bodu

za poměr látkového množství vyloučeného plynu a látkového množství prošlých elektronů 0,75 bodu

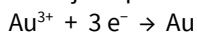
za vyjádření náboje 0,25 bodu

za správný výsledek 0,75 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 2,25 bodu

5) Zlato je deponováno následující poloreakcí:



Hmotnost zlata proto spočítáme jako

$$m_{\text{Au}} = \frac{Q}{z \cdot F} \cdot M_{\text{Au}} = \frac{234 \text{ C}}{3 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{0,16 \text{ g}}$$

Při použití hodnoty 400 C je výsledek **0,27 g**.Při použití hodnoty 386 C je výsledek **0,26 g**.

za zápis poloreakce 0,25 bodu

za využití Faradayova zákona 0,50 bodu

za výsledek 0,50 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 1,25 bodu

6) Pro zvýšení vodivosti.

za správnou odpověď 0,25 bodu

celkem 0,25 bodu

7) d) methan se vzduchem

za správnou odpověď 0,25 bodu

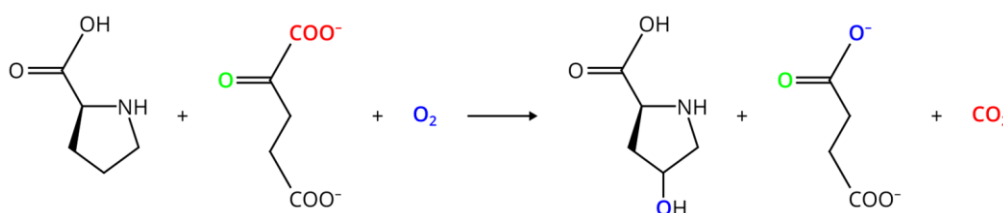
celkem 0,25 bodu

BIOCHEMIE**12 BODŮ****Úloha 1 Hydroxyprolin****6 bodů**

- 1) Postranní řetězce Hyp mohou mezi jednotlivými polypeptidovými vlákny tvořit vodíkové můstky, na rozdíl od postranních řetězců Pro. Lze uznat i jiné formulace, které správně hodnotí roli vodíkových můstků. Pouhá zmínka o hydroxyskupině nestačí pro hodnocení odpovědi jako správné.

1,00 bodu

- 2) Rovnice:



nebo: Pro + α -ketoglutarát + O₂ → Hyp + sukcinát + CO₂

Lze uznat i plně protonované formy dikarboxylových kyselin.

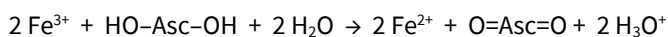
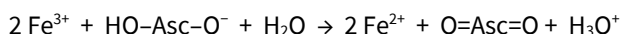
1,00 bodu

- 3) Stabilizující efekt má konjugace dvojných vazeb a karbonylové skupiny. Lze uznat i jiné formulace, které správně hodnotí vliv konjugace dvojných vazeb.

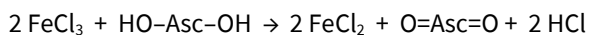
1,00 bodu

- 4) Rovnici je možné napsat různými způsoby. Důležitý je správný poměr 2 Fe : 1 askorbát!

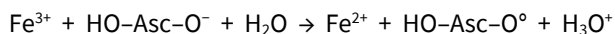
Tyto příklady zápisu mají být hodnoceny jako správné (O=Asc=O je dehydroaskorbát):



nebo může rovnice obsahovat hypotetický anion, např. Cl⁻:



Pokud soutěžící uvede jako produkt askorbylový radikál, což odpovídá prvnímu kroku redukce, je správný stechiometrický poměr 1:1, a správná rovnice tedy:



Doplňující informace: Ve skutečnosti reakce probíhá ve dvou krocích: nejdříve askorbát ztratí 1 elektron, čímž vznikne askorbyl radikál HO-Asc-O[•]. Ten disproportionuje na askorbát a dehydroaskorbát. Celkově tedy v každém případě jedna molekula askorbátu redukuje 2 železité ionty.

2,00 bodu

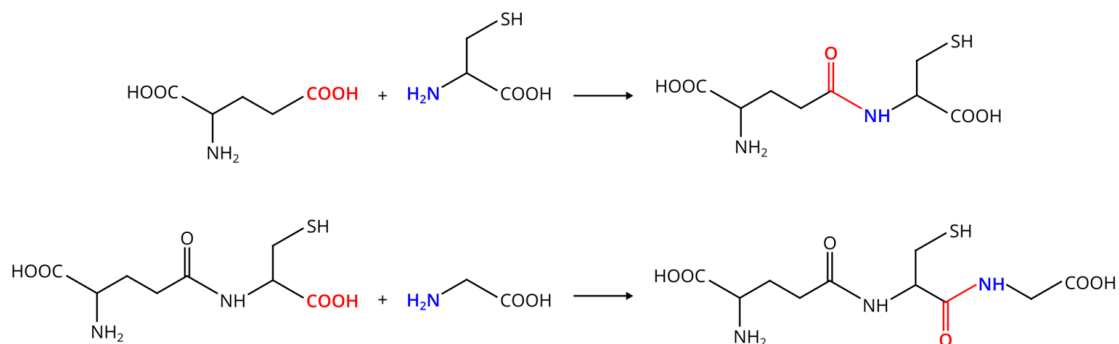
- 5) 12 izomerů. Nutné uvažovat D- a L-prolin, hydroxylace na jednom ze uhlíků 3, 4, nebo 5 a pro každou hydroxylskupinu dva stereoizomery.

1,00 bodu

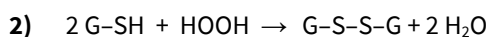
Za odpověď „6 izomerů“: 0,50 bodu

Úloha 2 **Glutathion****6 bodů**

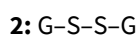
1) Reakce:



za každou reakci 0,50 bodu

celkem **1,00 bodu****1,00 bodu**

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln\left(\frac{[\text{GSSG}]}{[\text{GSH}]^2}\right) = -46,3 \cdot 10^3 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln\left(\frac{(10 \cdot 10^{-3}/3000)}{(10 \cdot 10^{-3})^2}\right) = -54,7 \text{ kJ/mol}$$

1,00 bodu4) V cytosolu. Důvodem je zápornější ΔG , postačí ale uvést to, že nadbytek redukované formy nad oxidovanou je v cytosolu výraznější než v plazmě.**1,00 bodu**

za každou molekulu 1,00 bodu

celkem **2,00 bodu**