



57. ročník #coronaedition

2020/2021

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE

A 16 / E 12 BODŮ

Úloha 1 Síra ve vesmíru

24 bodů

1) **Sesterská planeta:** Venuše

Popisem neznámé stelární soustavy se snažíme navodit analogii s planetami naší sluneční soustavy. Sesterská planeta, která je předmětem této úlohy, odpovídá Venuši téměř úplně, výzkumy indikující přítomnost kapalného amoniaku na druhé z planet, které navštívíme, dává tušit některé odlišnosti.

za označení planety 1 bod

2) **rovnice 1:** $2 \text{SO}_2 + 3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NOHSO}_4 + \text{NO}$ **rovnice 2:** $\text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$ **rovnice 3:** $2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ **rovnice 4:** $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$

za uvedené rovnice celkem 8 bodů

3) **Autoprotolýza:** $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ \text{ (solvokyselina)} + \text{HSO}_4^- \text{ (solvozásada)}$

Autoprotolýza kyseliny sírové probíhá podobně, jako jsme zvyklí například u vody, přenosem jednoho vodíkového protonu. Oba produkty autoprotolýzy jsou však ve vodném prostředí kyselinami, H_3SO_4^+ (sulfatacidim) velmi silnou, HSO_4^- ion středně silnou kyselinou. Ion sulfatacia se má tendenci stabilizovat i v prostředí koncentrované kyseliny sírové, a může tak odštěpit H_3O^+ ion za vzniku oxidu sírového.

Fázové rovnováhy mezi jednotlivými formami S(VI) v koncentrované kyselině sírové jsou složitější, tento zjednodušený model však popisuje alespoň ilustrační vzhled do některých z nich.

za rovnici 2 body

za označení solvokyseliny a solvozásady v první reakci 2 body

celkem 4 body

4) **Vznik SO_3 :** $\text{H}_3\text{SO}_4^+ \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

za rovnici 2 body

5) **Solvokyselina:** SO_2^{2+} **Oxidační číslo:** S(VI)**Redoxní charakter autoionizace:** NE

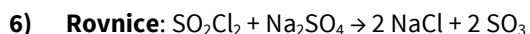
Z popsaného chování víme, že autoionizace kapalného SO_3 probíhá jako výměna atomů kyslíku. Solvozásada, SO_4^{2-} , vzniká tedy tak, že jedna molekula SO_3 předá druhé atom kyslíku i s jeho elektronovými páry („ O^{2-} “). Solvokyselina je tedy částice, která vznikne, pokud z SO_3 tuto částici *odtrhne*. Jde o kation sulfurylu ($2+$), jak ukazuje i autoionizační rovnice



Oxidační čísla můžeme jednoduše stanovit porovnáním elektronegativit. Elektronegativní atomy kyslíku jsou v iontu SO_2^{2+} vázány pouze terminálně, připadá jim tedy oxidační číslo $-II$. S uvážením náboje částice musí mít síra formální oxidační číslo $-2 \times (-II) + II$ (celkový náboj) = VI. Vidíme, že oxidační čísla všech atomů jsou stejné jako v oxidu sírovém (a síranovém aniontu). Autoionizační reakce tedy redoxní není. Poněkud odlišné chování bychom mohli pozorovat, kdybychom například studovali analogické chování některých oxidů a oxoaniontů prvků 15. a 17. skupiny (srovnejte oxidační čísla jejich stabilních oxidů a kyselin).

za označení částice 2 body
za správné oxidační číslo 1 bod
za označení charakteru reakce 1 bod

celkem 4 body



Název solvosoli: chlorid sodný

Při rekombinační reakci vzniká, jak víme, solvosůl a rozpouštědlo. Protože reakce podobně jako autoionizace není redoxní, není těžké vyčíslit stechiometrické koeficienty oxidu sírového a jednotlivých reaktantů. Solvosůl pak vznikne formální rekombinací „zbývajících částic,“ v našem případě Na^+ a Cl^- iontů. Její systematický název je samozřejmě chlorid sodný.

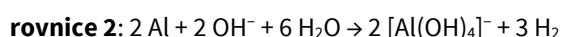
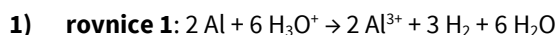
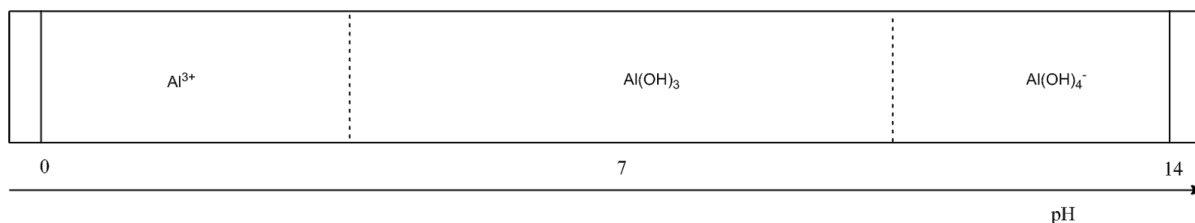
za chemickou rovnicí 2 body
za název solvosoli 1 bod

celkem 3 body

7) **Název procesu: kontaktní**

Kontaktní proces je v současnosti zdaleka nejběžnější postup průmyslové výroby SO_3 a H_2SO_4 . Vstupující oxid siřičitý je oxidován pevným V_2O_5 za vzniku VO_2 , který se přímo v reaktoru reoxiduje proudem kyslíku. Tento postup je znatelně efektivnější než homogenní katalýza oxidy dusíku, které jsme se věnovali v této úloze; ta má však, jak vidíme, zajímavou analogii v přírodě.

za název procesu 2 body

Úloha 2 Budoucnost patří aluminu**33 bodů***za uvedené rovnice celkem 5 bodů***2) Doplnění diagramu:**

Z popsaného chování je zřejmé, že ion Al^{3+} , respektive jeho hydratovaná forma, bude stabilní pouze za relativně nízkých pH. Vysoká pH odpovídající například loužení hliníku nebo oxidu hlinitého koncentrovanými roztoky hydroxidů, naopak ukazují na vznik tetrahydroxidohlinitanového iontu, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Interval pH mezi těmito formami zahrnující pH neutrální vody pak (například i vylučovací metodou) odpovídá hydroxidu hlinitému, který je v neutrální vodě nerozpustný. Polohy jednotlivých zlomů v diagramu odpovídají formálním disociačním konstantám těchto acidobazických forem. Jejich hodnoty je možné získat experimentálně nebo odhadnout například interpretací srážecích rovnováh.

*za každé správné přiřazení 2 body***celkem 6 bodů**

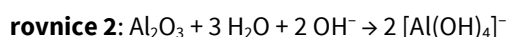
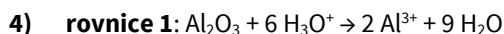
Dosadíme do definice součinu rozpustnosti

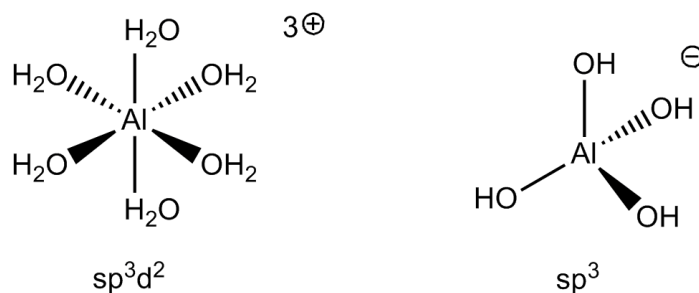
$$K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3.$$

V úplnosti přispívají ke koncentraci $[\text{OH}^-]$ dva děje – rozpouštění hydroxidu hlinitého a autoprotolýza vody. Koncentrace sytého roztoku $\text{Al}(\text{OH})_3$ však bude očekávatelně velmi nízká, a můžeme tak jednoduše položit $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$, jak odpovídá neutrální vodě bez zahrnutí vlivu amfoterního $\text{Al}(\text{OH})_3$. Jednoduchou úpravou pak dostaneme

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3)}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{3,4 \cdot 10^{-34}}{(1 \cdot 10^{-7})^3} = 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Vidíme, že koncentrace hlinitých iontů je opravdu extrémně nízká, dalece pod mezí stanovitelnosti klasickými metodami, jako je například titrace.

za výpočet se správným výsledkem 3 body*za rovnice celkem 4 body***5) Struktury komplexních iontů, hybridizace Al:**

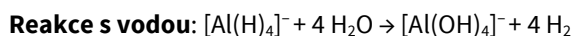


Dalece nejstabilnějším, pro lehké kovy a ligandy prakticky výlučným koordinačním polyedrem pro koordinační číslo 6 je oktaedr. Formální hybridizace, která odpovídá tomuto polyedru iontu hexaaquahlinitého, je sp^3d^2 . Víme, že hydroxidokomplex hlinitého iontu, se kterým jsme se už setkali, je tetraedrický, odpovídá tedy uvedené struktuře a hybridizaci sp^3 atomu hliníku.

za každou strukturu 2 body
za uvedení každé správné hybridizace 2 body

celkem 8 bodů

6) **Sumární vzorec iontu X:** $[AlH_4]^-$



Silné redukční účinky mají typicky hydridokomplexy kovů. Aby byl uvažovaný komplex pravidelným tetraedrem, musí být k centrálnímu atomu koordinovány 4 hydridové ionty, což odpovídá vzorci $[AlH_4]^-$. Uvedená rovnice dokazuje jeho redoxní i acidobazické účinky – dochází k vyredukování vodíku z molekuly H_2O za vzniku bazického prostředí, v němž se jedině může udržet ion $[Al(OH)_4]^-$.

za správný vzorec a rovnici celkem 4 body

7) **Správné možnosti:** a), d), e)

Bor má řadu chemických vlastností analogických hliníku, včetně amfoterního charakteru svého stabilního oxidu, B_2O_3 . Liší se však lewisovskou aciditou svého volného iontu – B^{3+} -ion je natolik malou a nabitou částicí, že jej (podobně jako H^+) nelze za žádných podmínek udržet stabilní v polárním rozpouštědle. Produktem jeho formální hydrolyzy je kyselina trihydrogenboritá, H_3BO_3 (srovnejte se stechiometrií $Al(OH)_3$ vzniklého hydrolyzou $[Al(H_2O)_6]^{3+}$). Vznik oktaedrického komplexu boritého iontu navíc není možný kvůli jeho elektronové konfiguraci B: $[He]1s^2 2p^1$, ve které se nenacházejí žádné d-orbitaly nutné k vytvoření formální hybridizace sp^3d^2 . Vidíme tedy, že chemický důkaz amfoterního charakteru B_2O_3 je složitější – museli bychom nechat vzniknout kovalentní sloučeninu B(III) charakteristickou svou lewisovskou kyselostí.

Možnost diskutující redoxní chování obou prvků je volena záměrně mylně. Stabilizace nižších oxidačních čísel než +III je v plynné fázi schopen naopak hliník, takovéto sloučeniny (například $\cdot AlO$) však pro chemické postupy nemají velký význam (značný naopak ve spektroskopii).

za každou správnou možnost 1 bod.
za zvolení špatné možnosti odečíst 1 bod (nelze získat záporný počet bodů)

celkem maximálně 3 body

Úloha 3 In vino veritas (když nezapomeneme sířit)

21 bodů

1) **Koncentrace volného SO₂:** 0,89 mg dm⁻³**Výpočet:**

Celková koncentrace disiřičitanu ve víně je:

$$c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5} = \frac{m_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5}}{M_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5} \cdot V_{\text{vino}}} = \frac{6,000 \text{ g}}{222,33 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ dm}^3} = 2,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Pro bilanci jednotlivých forem, na které se disiřičitan v roztoku přeměňuje, platí:

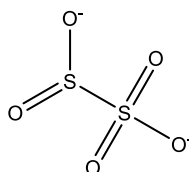
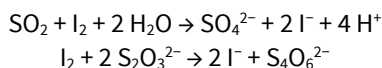
$$\begin{aligned} c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5} &= \frac{1}{2} ([\text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]) = \frac{1}{2} \left([\text{SO}_2] + \frac{K_{a1} \cdot [\text{SO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{SO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \cdot [\text{SO}_2] \cdot \left(1 + \frac{10^{-\text{p}K_{a1}}}{10^{-\text{pH}}} + \frac{10^{-\text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}} \right) \end{aligned}$$

Molární koncentrace volného SO₂ je tak:

$$[\text{SO}_2] = \frac{2 \cdot c_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5}}{1 + \frac{10^{-\text{p}K_{a1}}}{10^{-\text{pH}}} + \frac{10^{-\text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}}} = \frac{2 \cdot 2,70 \cdot 10^{-4}}{1 + \frac{10^{-1,82}}{10^{-3,40}} + \frac{10^{-1,82-6,92}}{10^{-2 \cdot 3,40}}} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hmotnostní koncentrace je pak:

$$c_{m, \text{SO}_2} = c_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{SO}_2} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 64,065 \text{ g mol}^{-1} = 0,886 \cdot 10^{-5} \text{ g dm}^{-3} \approx 0,89 \text{ mg dm}^{-3}$$

*za správnou odpověď 8 bodů*2) **Struktura:***za správnou strukturu 3 body*3) **Rovnice:***za správnou rovnici 2 body*4) **Vyčíslené rovnice:***za správné vyčíslení celkem 2 body*5) **Obsah SO₂:** 456 mg dm⁻³**Výpočet:**

Celková bilance jodu pro stanovení je:

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

V pipetovaném vzorku je tedy obsah SO₂:

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{I}_2} - \frac{1}{2} n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \rightarrow \frac{m_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}} = c_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} - \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \rightarrow m_{\text{SO}_2} = M_{\text{SO}_2} \cdot \left(c_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} - \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \right)$$

$$m_{\text{SO}_2} = 64,065 \text{ g mol}^{-1} \cdot (0,00458 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 - 0,5 \cdot 0,0101 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 10,13 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3)$$

$$m_{\text{SO}_2} = 11,4 \text{ mg}$$

Tento obsah SO₂ ale odpovídá množství ve 25 ml vína, po přepočtu na 1 litr:

$$c_{m,\text{SO}_2} = \frac{11,4 \text{ mg}}{25,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 456 \text{ mg dm}^{-3}$$

za správný výsledek 6 bodů

ORGANICKÁ CHEMIE

A 16 / E 12 BODŮ

Úloha 1

Aromáty podruhé

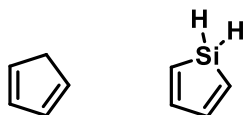
16 bodů

1)



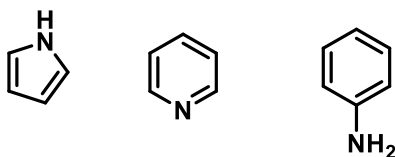
za každou správně uvedenou strukturu 2 body
za každou špatnou strukturu -1 bod
celkem max. 4 body, min. 0 bodů

2)



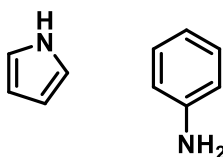
za každou správně uvedenou strukturu 2 body
za každou špatnou strukturu -1 bod
celkem max. 4 body, min. 0 bodů

3)



za každou správně uvedenou strukturu 2 body
za každou špatnou strukturu -2 bod
celkem max. 6 bodů, min. 0 bodů

4)

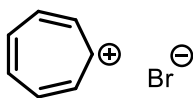


za každou správně uvedenou strukturu 1 bod
za každou špatnou strukturu -1 bod
celkem max. 2 body, min. 0 bodů

Úloha 2 Větší než benzen, menší než naftalen

44 bodů

1)



A

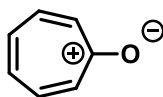
za správnou strukturu včetně protiiontu **4 body**

2)

- Produkt **A** je termodynamicky výhodnější.
- Produkt **A** je aromatický.

za každou správně uvedenou odpověď 2 body
za každou špatnou odpověď -2 body
celkem max. 4 body, min. 0 bodů

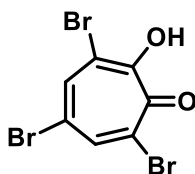
3)



B

4 body

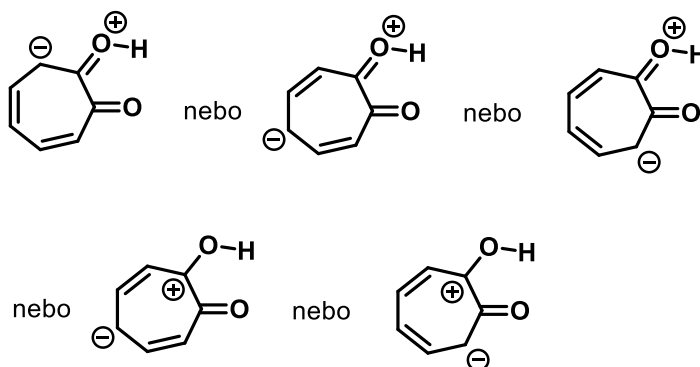
4)



C

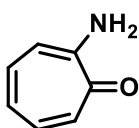
4 body

5)



4 body

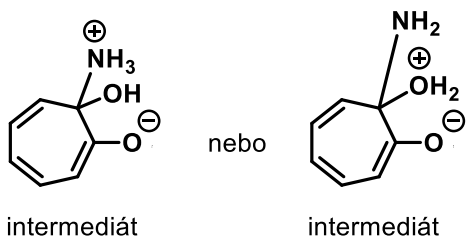
6)



D

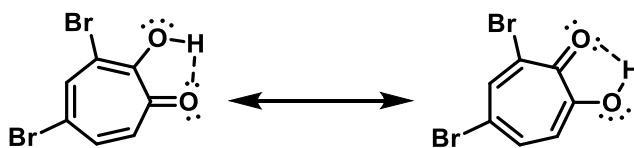
4 body

7)



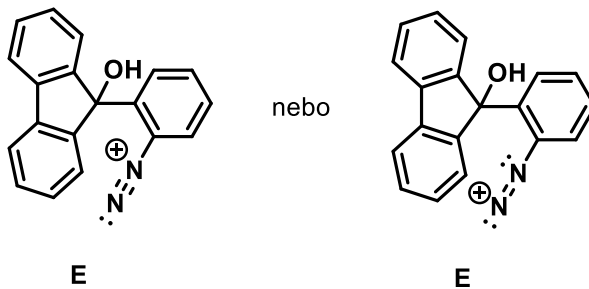
4 body

8) Bromací do druhého stupně můžou vzniknout pouze dva izomery, protože dvě níže uvedené struktury jsou pouze dvě rezonanční struktury jedné látky.



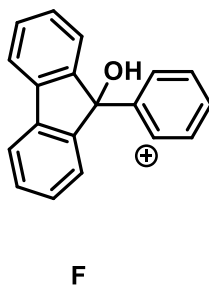
za správnou odpověď 4 body

9)



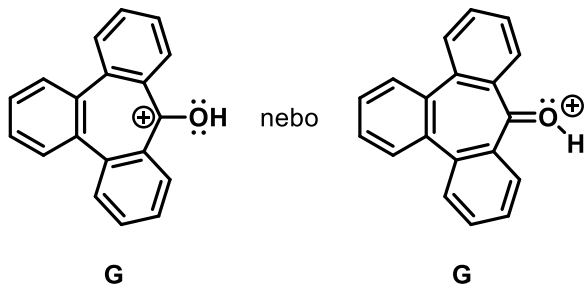
4 body

10)



4 body

11)



4 body

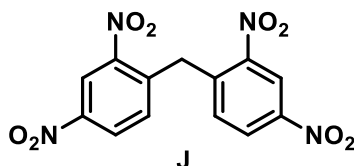
Úloha 3 Nukleofilní aromatická substituce

40 bodů

- 1) Jediným použitelným nitračním činidlem z nabídky je směs kyseliny sírové a kyseliny dusičné, a jediným použitelným oxidačním činidlem pro oxidaci na keton v benzylové poloze je oxid chromový v kyselině octové. Pořadí jednotlivých reakcí určuje regioselektivitu nitrace, a pro nitraci do poloh *ortho* a *para* je nutné nejprve nitrovat difenylmethan a poté oxidovat benzylovou polohu na keton. Reakční podmínky **X** jsou tedy $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a podmínky **Y** jsou CrO_3/AcOH .

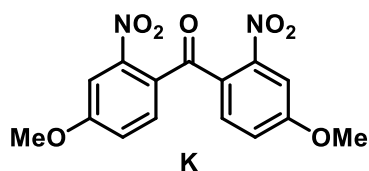
za každé z činidel 2 body
celkem 4 body

2)



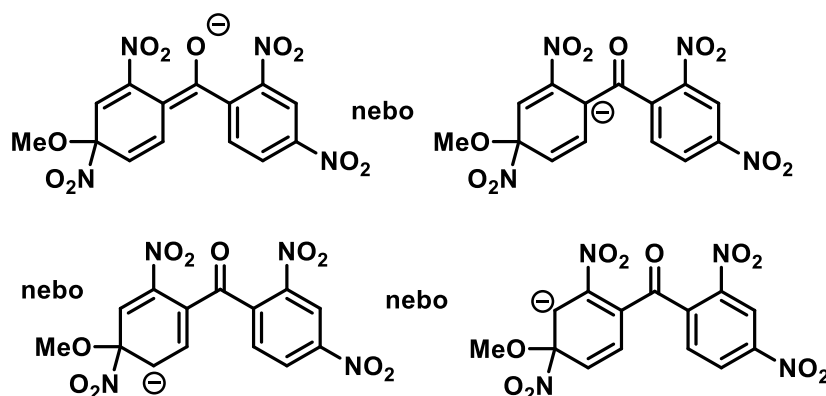
za správnou strukturu 4 body

3)



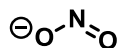
za správnou strukturu 3 body

4)



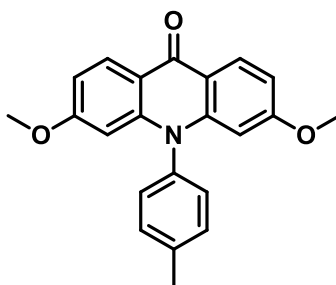
za správnou strukturu intermediátu včetně náboje 5 bodů

- 5) Odstupuje zde dusitanový aniont.



za určení dusitanového aniontu párů 4 body

6)



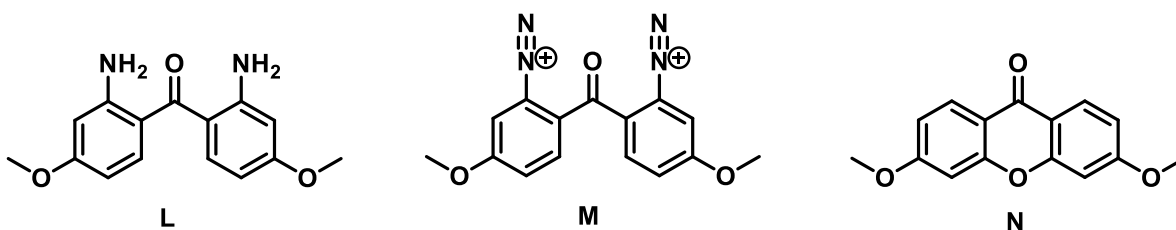
za správnou strukturu produktu 5 bodů

- 7) Rychlost této reakce je úměrná nukleofilitě derivátu anilinu. Nejvíce nukleofilní bude derivát, jehož substituenty nejvíce zvyšují elektronovou hustotu na dusíku NH_2 skupiny. Nejrychleji tedy bude reagovat *N,N*-dimethylfenylendiamin, druhý nejrychlejší bude *p*-toluidin, třetí *m*-nitroanilin, který má elektrony odtahující nitroskupinu, která je ale v poloze *meta*, takže není elektronový odtah příliš efektivní, a nejpomaleji bude reagovat *p*-nitroanilin, jehož nitroskupina v poloze *para* silně odtahuje elektronovou hustotu na atomu dusíku NH_2 skupiny.

za celé správné pořadí 5 bodů, nelze dále dělit

celkem 5 bodů

- 8) Zinek v kyselém prostředí redukuje zbývající nitroskupiny na aminoskupiny (karbonylová skupina zůstává zachována), které se následně diazotují, a varem v okyselené vodě se substituují nejprve jedna diazoniová sůl za OH skupinu, a druhá se následně substituují intramolekulárně touto OH skupinou za vzniku substituovaného xanthonu **L**.



za správnou strukturu produktů **L** a **M** 3 body, za strukturu **N** 4 body

celkem 10 bodů

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

A 16 / E 16 BODŮ

Úloha 1 Jednoduchý model metabolismu toxinů

17 bodů

1) **Odpověď:** 2125 dní**Výpočet:**Toxická dávka je $150 \text{ pmol kg}^{-1} \cdot 85 \text{ kg} = 12750 \text{ pmol}$.Pokud probíhá intoxikace rychlostí $k_{\text{in}} = 10 \text{ pmol d}^{-1}$ a odbourávání rychlostí $k_{\text{out}} = 4 \text{ pmol d}^{-1}$, pak časová závislost množství TT je popsána rovnicí:

$$n_{\text{TT}} = 0 + k_{\text{in}} \cdot t - k_{\text{out}} \cdot t$$

Čas nutný k dosažení kritické dávky toxinu TT je tedy:

$$t = \frac{n_{\text{TT,crit}}}{k_{\text{in}} - k_{\text{out}}} = \frac{12750 \text{ pmol}}{10 \text{ pmol d}^{-1} - 4 \text{ pmol d}^{-1}} = 2125 \text{ d}$$

*za správnou odpověď 6 bodů*2) **Odpověď:** 3188 dní**Výpočet:**

Množství toxinu v těle se mění podle rovnice:

$$n_{\text{TT}} = n_{\text{TT,crit}} - k_{\text{out}} \cdot t$$

Potřebný čas je tak k dosažení $n_{\text{TT}} = 0$:

$$t = \frac{n_{\text{TT,crit}}}{k_{\text{out}}} = \frac{12750 \text{ pmol}}{4 \text{ pmol d}^{-1}} = 3188 \text{ d}$$

*za správnou odpověď 3 body*3) **Odpověď:** 34 let**Výpočet:**Za každý časový úsek $\tau = 28 \text{ d}$ obdrží člověk dávku TT, která je:

$$\begin{aligned} n_{\text{TT}} &= (k_{\text{in}} \cdot t_{14 \text{ d}} - k_{\text{out}} \cdot t_{14 \text{ d}}) - k_{\text{out}} \cdot t_{14 \text{ d}} = \\ &= (10 \text{ pmol d}^{-1} - 4 \text{ pmol d}^{-1}) \cdot 14 \text{ d} - 4 \text{ pmol d}^{-1} \cdot 14 \text{ d} = 28 \text{ pmol} \end{aligned}$$

Dlouhodobě tedy člověk dostává dávku 1 pmol d^{-1} . Tedy k dosažení kritické hodnoty:

$$t = 12750 \text{ d} = 34,9 \text{ y}$$

za správnou odpověď 8 bodů

Úloha 2 A zase ten Markovnikov

20 bodů

1) Správné podmínky: c), e)

V přítomnosti konkurenčního nukleofilu, jehož vazba s atomem uhlíku je pevnější než vazba C-Br, například CN^- , je reakce hnána energetickou stabilizací substitučního produktu. Na terciárních substrátech probíhají podobné substituční reakce typicky rychle a nevratně.

Ve velmi silně bazickém prostředí (v roztocích koncentrovaného KOH, alkoholátů a podobně) se uplatní schopnost bromidového iontu chovat se jako odstupující skupina. Báze atakuje a odtrhne jeden z atomů vodíku sousedících s vazbou C-Br a posuvem elektronů dojde k vytěsnění Br^- z molekuly za vzniku alkenů.

Kyselé prostředí podobnou eliminační reakci vyvolat nemůže, kyseliny nejsou schopny poskytnout elektronový pár k reakci s vodíkovým atomem halogenalkanu. Halogenalkany typicky nepodléhají ani tepelnému rozkladu za odstoupení HBr, protože vazby C-Br ani C-H nemají iontový charakter. S kovovým zinkem (za vzniku alkenů a zinečnaté soli) reagují ochotně 1,2-dihalogenalkany, ne však monosubstituované deriváty (kovové centrum nemá dostatečný potenciál k tomu, aby „vytěsnilo“ z molekuly vodík jako hydridový ion).

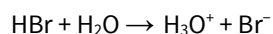
*za každou správně označenou odpověď 1 bod
za každou špatně označenou odpověď odečíst 1 bod
nelze získat záporný počet bodů*

celkem maximálně 2 body

2) Správný reaktivní intermediát: c), d)

Reaktivními intermediáty reakcí nejen organických substrátů bývají typicky species s nestabilní elektronovou konfigurací – elektrondeficitní částice, radikály nebo některé anionty (například karbanionty nebo jiná silně nukleofilní centra). Do této skupiny nejlépe zapadá karbokation $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$, reaktivní planární částice s elektronovým sextetem.

Jako správnou odpověď **lze** uzнат bromidový ion Br^- , popis jehož kinetického chování vede za našich podmínek také ke správným výsledkům. Ve skutečnosti je však jeho kinetická koncentrace ovlivněna také (prakticky úplnou!) disociací HBr, která s alkenem nereaguje



což náš mechanismus neukazuje.

za jednu ze správných odpovědí 2 body

3) Správná odpověď: a)

Postup:

Podmínka ustáleného stavu zní:

$$k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{H}_3\text{CCH}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2] - k_2 \cdot [\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] \cdot [\text{Br}^-] = 0$$

Podmínku stacionárního stavu je nutné formulovat s využitím kinetické rovnice, která popisuje časový průběh koncentrace reaktivního intermediátu, tedy $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$. Vybereme si proto rovnici

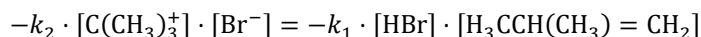
$$\frac{d[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] - k_2 \cdot [\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

a položíme pravou stranu rovnou nule, protože koncentrace reaktivního intermediátu se v ustáleném stavu nemění. Tento postup vede rovnou na uvedený výsledek.

Z rovnice

$$k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] - k_2 \cdot [\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] \cdot [\text{Br}^-] = 0$$

je možné vyjádřit hledanou koncentraci úpravami



$$[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] = \frac{-k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{H}_3\text{CCH}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2]}{-k_2 \cdot [\text{Br}^-]} = \frac{k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{H}_3\text{CCH}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2]}{k_2 \cdot [\text{Br}^-]}$$

za správnou odpověď 6 bodů

4) Odpovědi:

- a) 2
b) 1
c) Situace $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$ je výhodnější.

V případě, že $[\text{HBr}]_0 = [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$ nelze s rychlostní rovnicí provést žádné další úpravy. Rychlost reakce v tomto případě tedy závisí na rychlostní konstantě a přímo úměrně na koncentraci obou reaktantů. Dílčí reakční řád pro každou složku je roven jedné, celkově jde o reakci druhého řádu.

Pokud však platí, že $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$ a koncentrace HBr se v průběhu reakce prakticky nemění, je možné tuto koncentraci zahrnout do rychlostní konstanty a upravit rychlostní rovnici na tvar

$$v = k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] \approx k_1 \cdot [\text{HBr}]_0 \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] = k' \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]$$

Pozorujeme, že reakční rychlost závisí na modifikované rychlostní konstantě a přímo úměrně na koncentraci alkenu. Celkově tedy jde o reakci (pseudo)prvního řádu.

Úlohu lze řešit i úvahou – pokud víme, že koncentrace HBr se reakcí nemění, lze očekávat, že půjde o reakci nultého řádu vzhledem k HBr. Dílčí reakční řád vzhledem k alkenu je podobně jako v úkolu 5 a) roven jedné stejně jako celkový řád reakce:

$$n = r(\text{HBr}) + r(\text{H}_3\text{CCH}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2) = 0 + 1 = 1.$$

Za vyšší koncentrace jednoho z reaktantů se v podobných jednoduchých chemických systémech zvýší reakční rychlost, a přeměna tak proběhne rychleji. Ve speciálním případě, kdy podmínka $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$ dokonce mění reakční řády, nezávisí tento nárůst na koncentraci limitujícího reaktantu (alkenu). Další zvýhodnění nadbytku HBr (a tedy nižšího pH) přináší rovnovážné chování reakce, které přeměnu výrazně posouvá směrem ke konečným produktům. V praxi výhodnější je tedy určitě výhodnější stav, kdy za zachování všech ostatních reakčních podmínek (teplota, rozpouštědlo...) platí $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$.

*za každý celkový řád reakce 1 bod
za určení vhodnějších reakčních podmínek 2 body*

celkem 4 body

5) Správné reakční podmínky:

- a) $[\text{HBr}]_0 = [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$
b) $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$

Přiřazení lze provést porovnáním rozměrů rychlostních konstant, případně dalších charakteristik experimentů popsaných grafy. V prvním případě hovoří jednotka rychlostní konstanty $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ o reakci druhého řádu, což s uvážením řešení předešlých úkolů odpovídá podmínce $[\text{HBr}]_0 = [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$

Rychlostní konstanta druhého experimentu má rozměr min^{-1} , což odpovídá reakci prvního řádu, a tedy podmínce $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_0$. Můžeme si také všimnout, že rychlostní konstanta je v tomto případě číselně větší a koncentrace alkenu v reakční směsi klesá rychleji. Obě tato pozorování souhlasí s podmínkami, kterým jsme se věnovali v otázce **4c**), a mohou vést ke správnému výsledku alternativní úvahou. Je však důležité si uvědomit, že podobné srovnání je jednoznačné pouze v situaci, kdy zachováváme podmínky obou experimentů stejně a „pouze“ měníme koncentraci kyseliny (nebo jiného nelimitujícího reaktantu).

za přiřazení každé podmínky 3 body

celkem 6 bodů

Úloha 3 Model SIR a reprodukční číslo**12 bodů****1) Odpovědi:** c), e)

Křivka popisuje klasickou kinetiku prvního řádu, tedy exponenciální průběh $i = f(t)$. Pouze v případě, že je výraz $(as_0 - b) = 0$, pak je rychlost změny podílu infikovaných v čase nulová. Nemění-li se počet infikovaných, popisuje ho konstantní funkce.

*za každou správnou odpověď 2 body
za každou nesprávnou odpověď odečíst 2 body
nelze získat záporný počet bodů*

celkem 4 body**2) Reprodukční číslo:** 2,69

Pokud epidemie nastává v případě, kdy je $di(t)/dt > 0$, pak musí platit:

$$\frac{di(t)}{dt} > 0 \rightarrow (as_0 - b) \cdot i(t) > 0 \rightarrow (as_0 - b) > 0$$

Reprodukční číslo $R_0 > 1$, které je rovněž podmínkou šíření epidemie je pak:

$$R_0 > 1 \rightarrow \frac{as_0}{b} > 1 \rightarrow R_0 = \frac{as_0}{b} = \frac{0,5830 \text{ d}^{-1} \cdot 1}{0,2172 \text{ d}^{-1}} = 2,69$$

za správnou odpověď 8 bodů

BIOCHEMIE

A 12 BODŮ

Úloha 1 Párovací

5 bodů

- 1) A - guanin, B - adenin, C - thymin, D - cytosin, E - uracil

0,2 bodů/správný název

celkem 1 bod

- 2) Pár 1: A páruje s D a tvoří 3 vodíkové vazby. Na vodíkových vazbách se podílí: A: 1, 10, 11; D: 3, 7, 8

Pár 2: B páruje s C a tvoří 2 vodíkové vazby. Na vodíkových vazbách se podílí: B: 1, 10; C: 3, 8

Jedná se o Watsonovo-Crickovo párování.

0,2 bodu/správné přiřazení báze, 0,1 bodu/počet vazeb, 1 bod/výběr, 0,1 bodu/název párování

celkem 1,7 bodu

- 3) Pár hypoxanthin-adenin: hypoxanthin: 1, 10 adenin (B): 1, 10

Pár hypoxanthin-cytosin: hypoxanthin: 1, 10 cytosin (D): 3, 8

celkem 0,8 bodu

- 4) Proces: translace

RNA: tRNA

Název oblasti: antikodon

0,2 bodu/pojem

celkem 0,6 bodu

- 5) Jedná se o Hoogsteenovo párování. Do vodíkových vazeb se zapojují: 1, 7, 10, 11

0,1 bodu/název párování, 0,8 bodu/výběr

celkem 0,9 bodu

Úloha 2 Ribonukleová kyselina

5 bodů

- 1) I ribózu, II uracil, III thymin, IV jednovláknová, V sekundární/terciární struktury

0,2 bodu/podotázka

celkem 1 bod

- 2) 1D, 2B, 3C, 4E, 5A

0,2 bodu/přiřazení

celkem 1 bod

- 3) 5'-GAUUAUAGGCAAU-3'

Asp-Ile-Gly-Asn (uznat i asp-ile-gly-asn)

1 bod/sekvence mRNA, 1 bod/sekvence peptidu

celkem 2 body

- 4) posttranskripční modifikace

0,2 bodu

- 5) spike (další uznatelné varianty: spike (S); spike S; S; (S))

0,4 bodu

- 6) B, C

0,2 bodu za správnou odpověď, -0,2 bodu za každou špatnou odpověď

celkem 0,4 bodu, minimálně 0 bodů