



58. ročník

2021/2022

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

20 bodů



ANORGANICKÁ CHEMIE

5 BODŮ**Autor****Ing. Jiří Šturala, Ph.D.***Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha***Odborná recenze****Ing. Vít Jakeš, Ph.D.***Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha***RNDr. Petr Holzhauser, Ph.D.***Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha***Pedagogická recenze****RNDr. Luděk Míka, Ph.D.***Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec**Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK*

Milí studenti,

V letošním ročníku chemické olympiády se v okruhu anorganické chemie zaměříme na chování komplexů především přechodných kovů. Příprava komplexů a jejich následné transformace představují důležitou součást anorganické chemie s přesahem do dalších oborů chemie, kde slouží jako cenné prekurzory nebo katalyzátory.

Aby toto téma nebylo tak široké, zaměříme se především na rozklady komplexů při zahřívání, protože tyto procesy se vyskytují často při přípravách kovů, a naopak na jejich rozpouštění a jak vlastně příslušný komplex vypadá z chemického hlediska.

Přejeme vám hodně zábavy při řešení úloh, autoři.

Studijní okruhy:

- Rozpustnost sraženin
- Diagramy predominantních stavů
- Srážecí reakce
- Ferrocen
- Termické rozklady komplexů

Doporučená literatura:

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: Anorganická chemie, VŠCHT Praha 2014, kap. 6, 7, 19, 21.
- 2) Ferrocen:
 - a) česky (stručné): <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ferrocen> (otevřeno 3.3.2020).
 - b) anglicky (podrobnější): <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene> (otevřeno 3.3.2020).
- 3) Doplňující materiály, jejich znalost není nutná pro řešení úloh (termogravimetrická analýza)
 - a) česky: <https://www.sci.muni.cz/chemsekcetgir/termanal.pdf> (otevřeno 18.3.2020).
 - b) anglicky: https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis (otevřeno 18.3.2020)



Úloha 1 Aqua komplexy kationtů

3 body

Termogravimetrická analýza patří mezi často využívanou metodu při studiu komplexů. Např. modrá skalice při zahřívání ztrácí svou krystalovou vodu ve třech krocích (t_1 – t_3), přičemž první dva kroky (t_1 a t_2) se často jeví jako jeden širší teplotní interval. Pokud zahřívání pokračuje (t_4), dochází k rozkladu bezvodé soli za vzniku pevné černé látky **A** a plynů **B** a **C**. Plyn **B** má redukční vlastnosti a charakteristický zápach, **C** je bezbarvý plyn. Pokud zahřívání pokračuje dále, při teplotě t_5 uniká opět plyn **C** a vzniká pevná červená látka **D**.

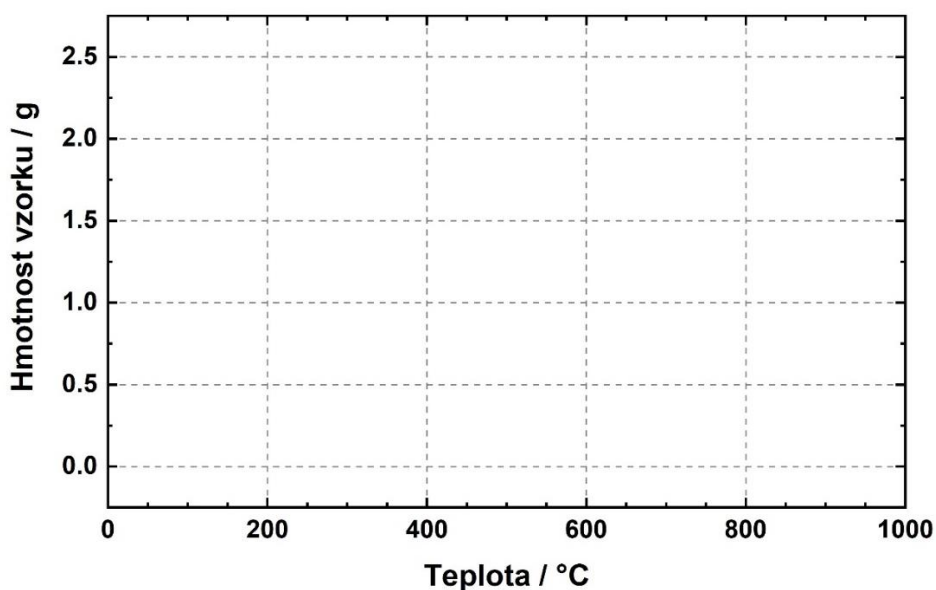
- 1) Identifikujte látky **A–D**.
- 2) Dohleďte teploty (t_1 – t_5), kdy dochází k jednotlivým rozkladům. Pro t_1 – t_2 uveďte interval. Tolerance na stanovení teploty jednotlivých kroků je ± 30 °C.

2,5 g modré skalice bylo zahříváno v inertní atmosféře helia rychlostí 5 °C min^{-1} z počáteční teploty 30 °C až na 1000 °C.

- 3) Vypočítejte hmotnost vzorku (v gramech na tři desetinná místa) po jednotlivých krocích.

Látka	Hmotnost vzorku / g:
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,500
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
CuSO_4	
A	
D	

- 4) Nakreslete graf závislosti hmotnosti vzorku na teplotě. Ztrátu prvních čtyř molekul krystalové vody uvažujte jako jeden krok. Po jaké době zahřívání získáte monohdrátu síranu měďnatého?





Úloha 2 Diagramy predominantních stavů

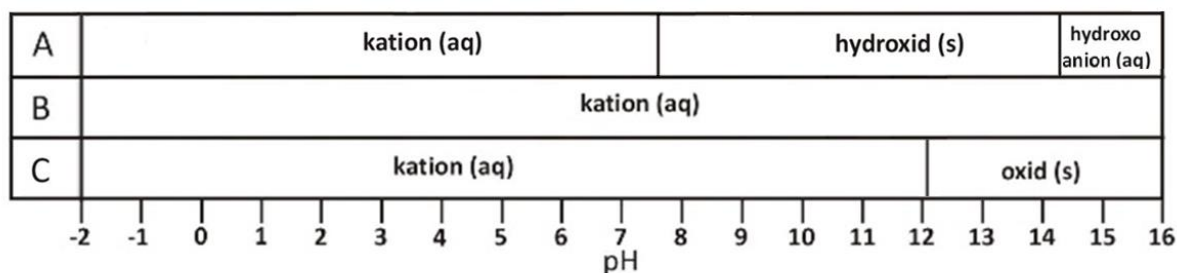
1 bod

Ionty kovů se ve vodných roztocích vyskytují v různých acidobazických formách v závislosti na prostředí. Může se jednat např. o volně solvatovaný ion, oxokation, oxid / hydroxid až případně hydroxoanion.

Pro grafické znázornění acidobazických forem iontů se často využívá tzv. diagramů predominantních stavů. Pro popis prostředí se používá pH stupnice, pro ionty rovnovážná konstanta (K_a), resp. její záporný dekadický logaritmus (pK_a). Na základě těchto údajů lze odhadnout, v jaké formě se bude iont v daném prostředí přednostně vyskytovat. V obecné rovině by se pro tuto úvahu musely použít aktivity všech jednotlivých složek v systému, což by vedlo k poměrně složité situaci. Proto v následující úloze jsou uvažovány pouze systémy, kde spolu sousedí vždy částice v roztoku (aq) a částice v pevném skupenství (s), což má mimo jiné za následek velmi ostré hranice pro přechod mezi jednotlivými entitami.

- 1) Každému řádku přiřadte příslušný ion a určete částice, které se při daném pH vyskytují. Částice nepište s aqua ligandy (např. $[K(H_2O)_8]^+$), ale jen jako nekoordinované kationty (K^+).

Hodnoty pK_a jednotlivých iontů: Ag^+ .. 12,0 | Na^+ .. 14,8 | Cu^{II} .. 7,5



- 2) Napište rovnici rozpouštění oxidu stříbrného ve vodě. Jaké pH naměříte univerzálním indikátorem (kyselé, neutrální, bazické)?

Úloha 3 Rozpustnost solí

1 bod

Jak bylo ukázáno v předchozích úlohách, ionty jsou často ve vodných roztocích hydratovány. Ne všechny soli se ale rozpouští snadno. Typickým příkladem látky s nízkou rozpustností je chlorid stříbrný, jenž má rovnovážnou konstantu (součin rozpustnosti) $K_{sp} = 1,77 \times 10^{-10}$ při 25 °C.

- 1) Vypočtěte rozpustnost chloridu stříbrného (v gramech) ve 100 g vody.

$$\rho_{H_2O} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, M_{AgCl} = 143,32 \text{ g mol}^{-1}.$$

**ORGANICKÁ CHEMIE****5 BODŮ****Autoři****Bc. Jiří Ledvinka***Ústav organické chemie, VŠCHT Praha***Ing. Petra Méňová, Ph.D.***Ústav organické chemie a Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha***Odborná recenze****Ing. Ivana Gergelitsová***Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha; Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta UK***Pedagogická recenze****RNDr. Luděk Míka, Ph.D.***Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec**Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK*

Milí studenti,

v letošním ročníku chemické olympiády se v rámci organické chemie podíváme do fascinujícího světa molekulárních strojů. Syntetičtí chemici se inspirovali v přírodě, kde jsou takové stroje velmi časté a zodpovídají za celou řadu biochemických procesů: molekulární motor myosin za pomoci hydrolýzy ATP vytváří sílu a aktivní pohyb v buňce, ATP synthasa, jak sám název napovídá, syntetizuje ATP jakožto zdroj energie pro naprostou většinu buněčných pochodů, ribozom podle vzorové molekuly RNA syntetizuje proteiny... První umělý molekulární stroj byl syntetizován již v roce 1991 a od té doby spatřily světlo světa nejrůznější molekulární motory, vrtule, přepínače, pinzety, váhy, a dokonce i nanoautíčka. V roce 2016 byla za návrh a syntézu molekulárních strojů udělena Nobelova cena trojici Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart a Bernard L. Feringa.

I když se molekulární stroje na první pohled zdají mít příliš komplikované struktury, jejich syntéza nemusí být nezbytně složitá. Základními stavebními bloky jsou obvykle aromáty v nejrůznějších podobách, a proto se zaměříme právě na ně. Pro úspěšné vyřešení úloh byste se měli seznámit s okruhy uvedenými níže. K tomu vám poslouží doporučená literatura.

Na závěr vám dáme malou radu: nelekejte se složitých struktur molekulárních strojů. Molekulu si vždy důkladně prohlédněte a využijte znalosti její struktury při řešení reakčních sekvencí. Když znáte strukturu produktu, reakce se hned řeší snáze.

Přejeme vám hodně zábavy při řešení úloh,
autoři.

**Studijní okruhy:**

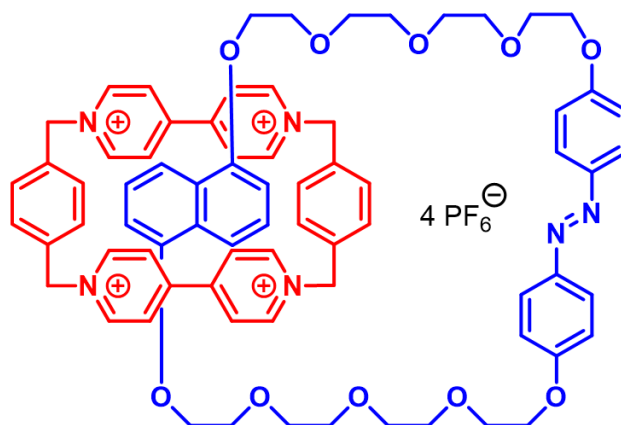
- Aromaticita karbocyklických a heterocyklických látek
- Elektrofilní aromatická substituce: mechanismus, podmínky, činidla, regiosektivita
- Nukleofilní aromatická substituce: adičně-eliminační mechanismus
- Reakce v bočních řetězcích aromátů: oxidace uhlovodíkových zbytků, redukce nitroskupiny, radikálová bromace v benzylové poloze, substituce v benzylové poloze
- Fenol: syntéza, alkylace na kyslíku
- Oxidace aromatického jádra, chinony, 5,6-dichlor-2,3-dikyan-p-benzochinon (DDQ)
- Diazotace a azocoupling (kopulace)
- Naftalen
- Anthracen, oxidace
- Cyklopentadienylový anion, ferrocen a jeho syntéza
- Pyridin, reaktivita a regiosektivita reakcí, alkylace na dusíku, kyselost atomů vodíku v alkylových skupinách v polohách 2- a 4- a její využití při alkylacích, pyridin-N-oxid (příprava, reaktivita, redukce)
- Chinolin: Skraupova syntéza, reaktivita
- Williamsonova syntéza etherů
- Převodění alkoholů na halogenderiváty
- Redukce esterů hydridovými činidly
- Základy supramolekulární chemie: molekulární stroje, rotaxan, katenan, cyklofan
- Zápis mechanismů organických reakcí pomocí zahnutých šipek (brožura k 55. ChO, viz Doporučená literatura, bod 6.)
- Rezonance a zápis rezonančních struktur

Doporučená literatura:

- 1) a) J. McMurry: Organická chemie, český překlad 6. vydání, VUT Brno, VŠCHT Praha 2007; kapitola 15: Benzen a aromaticita, kapitola 16: Chemie benzenu, 17.5 (Redukce esterů karboxylových kyselin), 17.7 (Přeměna alkoholů na halogenalkany), 17.11 (Reakce fenolů), 18.3 (Williamsonova syntéza etherů), 24.8 (Reakce arylaminů), 28.4–28.7 (Pyridin, chinolin)
b) J. McMurry: Organická chemie, český překlad 8. vydání, VUT Brno, VŠCHT Praha 2015, kapitola 15: Benzen a aromaticita, kapitola 16: Chemie benzenu, 17.4.2 (Redukce esterů), 17.6.1 (Přeměna alkoholů na halogenalkany), 17.10 (Reakce fenolů), 18.2.1 (Williamsonova syntéza etherů), 24.8 (Reakce arylaminů), 24.9.2, 24.9.3 (Pyridin a chinolin)
- 2) Nobelova cena 2016 za chemii: Molekuly strojem. Autem. Výtahem. E. Bobůrková: Vesmír, online článek z 5.10.2016. <https://vesmir.cz/cz/on-line-clanky/2016/10/nobelova-cena-2016-za-chemii-molekuly-strojem-autem-vytahem.html> (otevřeno 3.3.2020).
- 3) Skraupova syntéza:
česky (stručné, ve schématu není chyba, i když to Wikipedie tvrdí): https://cs.wikipedia.org/wiki/Skraupova_synt%C3%A9za (otevřeno 3.3.2020).
anglicky (podrobnější): https://en.wikipedia.org/wiki/Skraup_reaction (otevřeno 3.3.2020).
- 4) Ferrocen:
česky (stručné): <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ferrocen> (otevřeno 3.3.2020).
anglicky (podrobnější): <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrocene> (otevřeno 3.3.2020).
- 5) Příslušné kapitoly ve středoškolských učebnicích chemie. Např. J. Honza, A. Mareček: Chemie pro čtyřletá gymnázia, 2. díl, 3. vydání, Nakladatelství Olomouc, kapitola 6 (Areny).



- 6) J. Literák: Psaní mechanismů organických reakcí (studijní materiál k organickým úlohám 55. ročníku ChO kat. A), dostupné na https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/ba/14/ba1469b7-afb3-4b7e-998c-a4be33e793ce/55_a_organika_studijni_material.pdf.
- 7) Důvěryhodné internetové zdroje, především ze zdrojů vysokých škol, k wikipedii je třeba přistupovat obezřetně.
- 8) Doplnující materiály (pouze pro zájemce, jejich znalost není pro řešení úloh nutná):
- a) Přírodní molekulární stroje: https://www.youtube.com/watch?time_continue=22&v=X_tYrnv_o6A (zobrazeno 3.3.2020)
 - b) Molekulární stroje – přednáška z cyklu Pátečníci Prokopa Hapaly <https://www.youtube.com/watch?v=NwG98dsr-wg> (zobrazeno 3.3.2020)
 - c) Hyde Park Civilizace s J.-P. Sauvagem <https://ct24.ceskatelevize.cz/veda/2623640-nanostroje-jsou-budoucnosti-mediciny-jejich-spolutvurce-je-predstavil-v-ct> (zobrazeno 3.3.2020)
 - d) Molekulární stroje. Katarína Baxová, Lukáš Velas, Jaromír Plášek: Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, 2017, 62 (3), str. 171–184. <https://dml.cz/handle/10338.dmlcz/146923> (zobrazeno 3.3.2020)
 - e) Souhrnné review o molekulárních strojích v angličtině: Artificial molecular motors, Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 2592–2621. doi: 10.1039/c7cs00245a. Pokud máte o článek zájem, rádi Vám jej pro osobní potřebu poskytneme. Napište si o něj na petra.menova@vscht.cz.


Úloha 1 Katenan
3 body


Jednotlivé díly [2]katenanu zobrazeného vlevo jsou v této konformaci stabilizovány interakcemi mezi elektronově chudým a elektronově bohatým aromatickým systémem, čehož je využito i při syntéze tohoto katenanu.

1) **Z následujících aromatických systémů vyberte ten/ty, mezi kterými působí výše zmíněná interakce. Uveďte, který z nich je elektronově chudý a který elektronově bohatý. Svou odpověď zdůvodněte.**

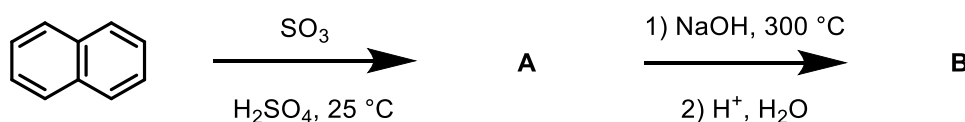
Elektronově bohatý systém:

- 4,4'-dioxyazobenzenová jednotka
- 1,5-dioxynaftalenová jednotka
- 1,4-dialkylbenzenová jednotka
- N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridiniová jednotka

Elektronově chudý systém:

- 4,4'-dioxyazobenzenová jednotka
- 1,5-dioxynaftalenová jednotka
- 1,4-dialkylbenzenová jednotka
- N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridiniová jednotka

Při syntéze jednoho dílu vyjdeme z naftalenu a budeme postupovat podle následujícího schématu:



První reakce probíhá za uvedených podmínek do druhého stupně. To by teoreticky umožňovalo vznik hned několika produktů. Produkt **A** vzniká v největší míře.



- 2) Nakreslete produkt **A** a zdůvodněte polohu skupin (poloha na jádře, stejné/jiné jádro, vzájemná poloha).
- 3) Nakreslete produkt **B**. Jaká anorganická látka (kromě vody) vzniká tavením látky **A** s hydroxidem sodným?

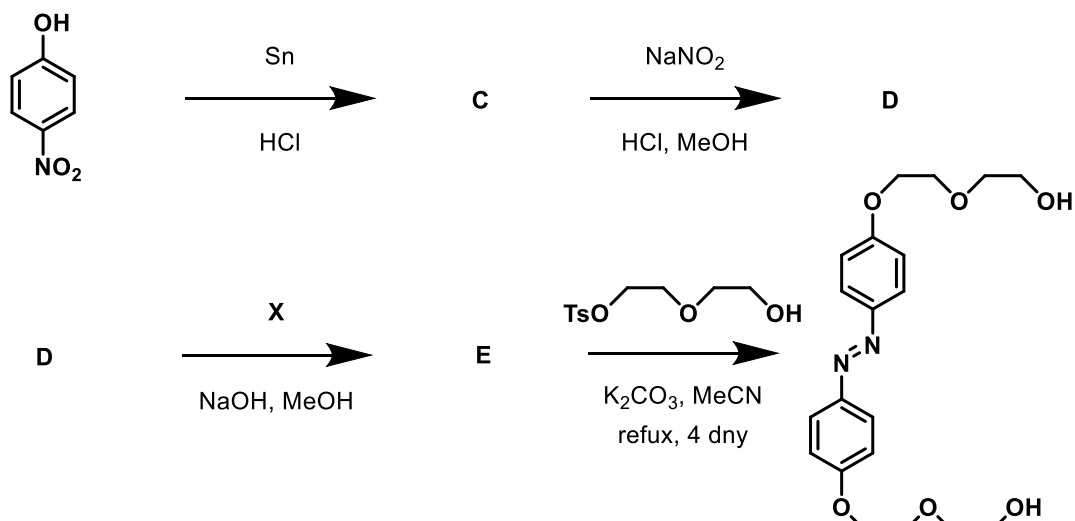
Namísto látky **B** autoři v syntéze několikrát použili hydrochinon (benzen-1,4-diol). Ten na vzduchu postupně podléhá oxidaci.

- 4) Nakreslete produkt oxidace hydrochinonu.

Samotná látka **B** ovšem díky strukturní podobnosti s hydrochinonem též podléhá vzdušné oxidaci.

- 5) Nakreslete produkt oxidace látky **B**.

Vydeme-li z velmi dobře dostupného 4-nitrofenolu, můžeme další část syntetizovat následovně:



Me = methyl, Ts = *p*-toluensulfonyl, MeOH (rozpuštědlo), MeCN (rozpuštědlo)

- 6) Nakreslete struktury látek **C**, **D**, **E** a **X**.

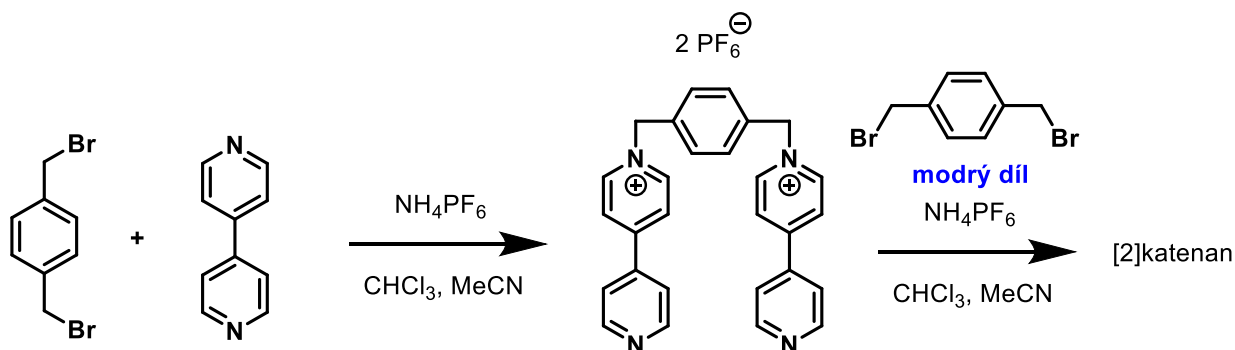
Cena kovového cínu se v poslední době zvýšila.

- 7) Jaké(y) z následujících kovů můžeme v prvním kroku použít namísto cínu v kombinaci s kyselinou chlorovodíkovou? Na cenu v tuto chvíli nehleďte.

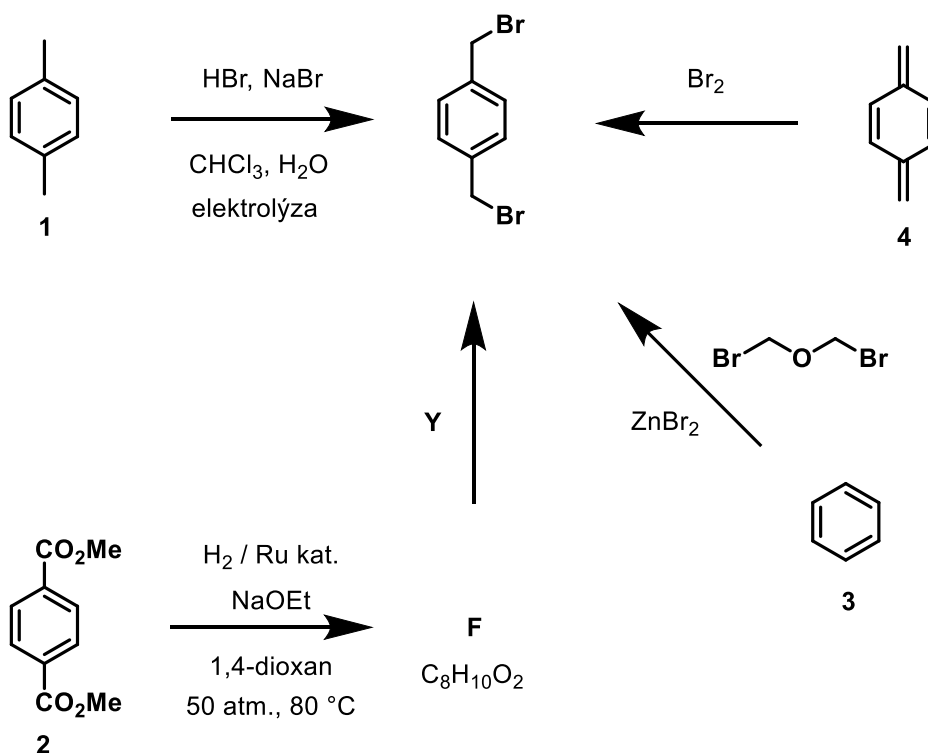
Hg Al Zn Si Pd Pt



Pro syntézu druhého dílu [2]katenanu potřebujeme *p*-xylylenyl dibromid (1,4-bis(brommethyl)benzen), který použijeme ve dvou následných krocích:



1,4-Bis(brommethyl)benzen může být připraven řadou způsobů z různých výchozích látek. Podívejme se na několik možných cest.



Me = methyl, Et = ethyl, CHCl₃ (rozpuštědlo), 1,4-dioxan (rozpuštědlo)



Poměrně moderní a čistá metoda je elektrosyntéza z *p*-xylynu (**1**). Představte si ale, že vám kvůli nízkému rozpočtu laboratoře odpojili elektřinu, a vy tak musíte použít nějakou „old-school“ alternativu.

8) Jaké podmínky lze použít namísto elektrosyntézy? Zdroj UV záření pochopitelně také nemůžete použít a slunce už zapadlo.

Peníze ušetřené za elektřinu můžete použít na nákup rutheniového katalyzátoru. Pak lze při syntéze vyjít i z dimethyl-tereftalátu (**2**), který se velkotonážně získává při recyklaci jednoho polymeru transesterifikací.

9) Z jakého polymeru se dimethyl-tereftalát (2) získává?

10) Nakreslete strukturu meziprojektu F. Jaké činidlo Y lze použít pro převedení látky F na *p*-xylylenyldibromid?

Pokud se rozhodneme použít jinou cestu než předchozí dvě, ušetříme ještě nějaké finance, i když na úkor zdraví.

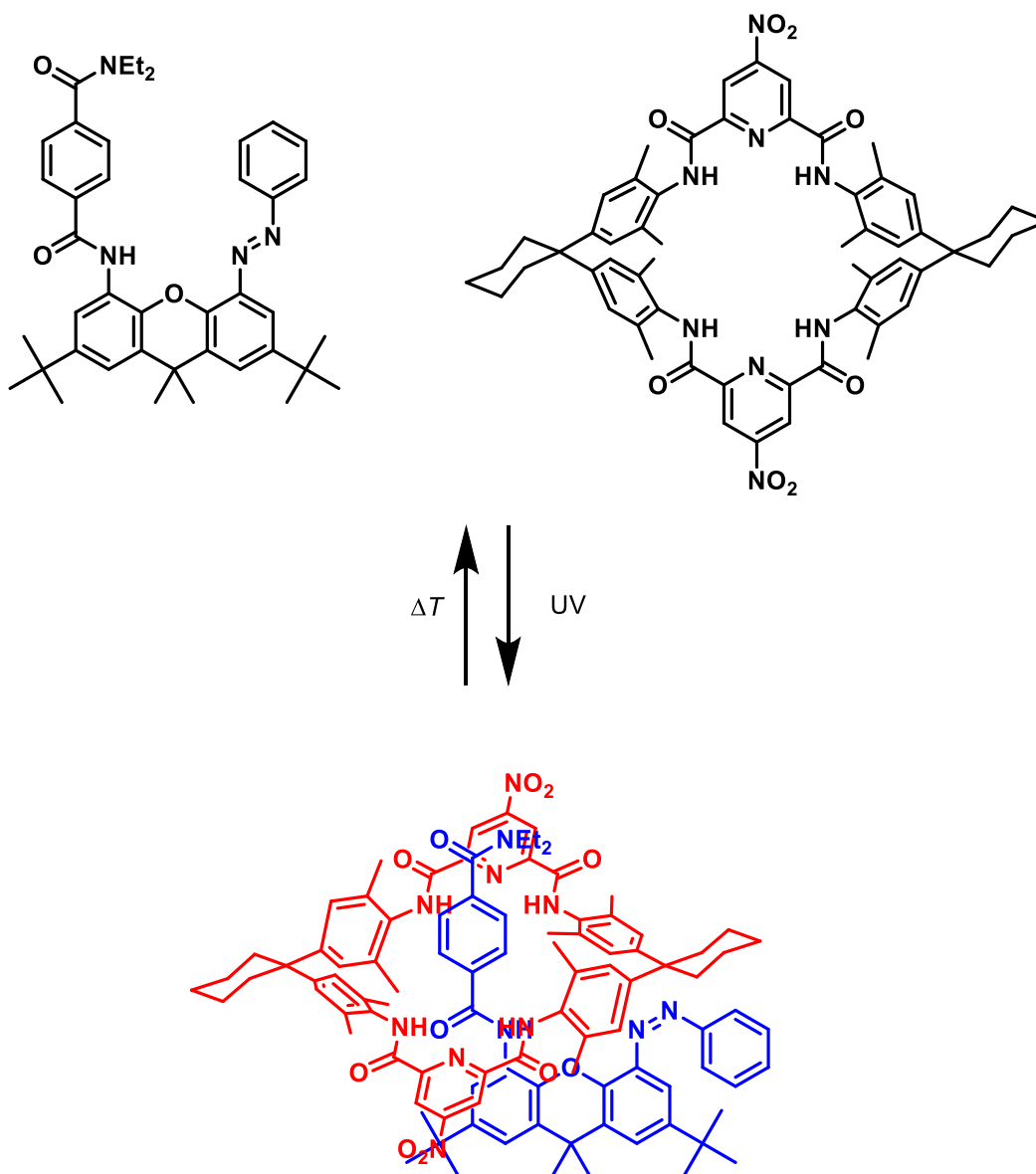
V prvním kroku této reakce dochází ke vzniku aduktu bis(brommethyl)etheru a bromidu zinečnatého, ve kterém je etherický kyslík vázaný k atomu zinku. Tento adukt poté reaguje s benzenem ve smyslu aromatické elektrofilní adice za současného odštěpení části aduktu. Rearomatizace benzenového jádra probíhá protonací odštěpené části aduktu na kyslíku. Tato sekvence probíhá poté obdobně se zbytkem aduktu do polohy *para* na benzenovém jádře.

11) Zapište popsany mechanismus brommethylace benzenu (3) bis(brommethyl)etherem za vzniku 1,4-bis(brommethyl)benzenu.

12) Zapište mechanismus vzniku 1,4-bis(brommethyl)benzenu z 1,4-dimethylidencyklohexadienu (4).

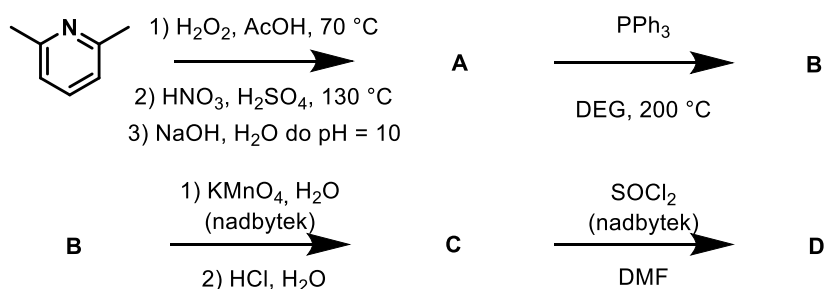
**Úloha 2 Molekulární skládačka****2 body**

Následující molekulární stroj využívá přepínání konfigurace azovazby z (*E*) na (*Z*) působením UV záření a zpět ze (*Z*) na (*E*) termicky. Když je azovazba v konfiguraci (*Z*), může se na tento díl navázat díl druhý. Zahřátím se druhý díl opět uvolní a na (*E*) izomer už se navázat nemůže.





Při syntéze výše znázorněného molekulárního stroje můžeme začít například touto reakční sekvencí:

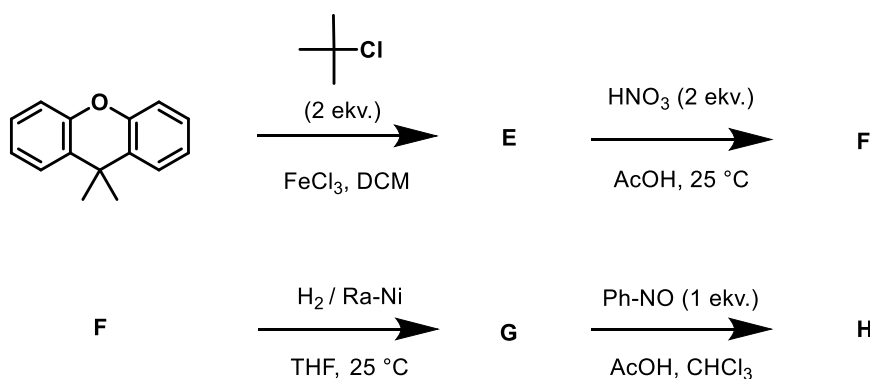


Ac = acetyl, Ph = fenyl, DEG = diethylenglykol (rozpuštědlo), DMF = *N,N*-dimethylformamid (rozpuštědlo)

1) Nakreslete struktury látek A-D.

2) Jaká látka vzniká při přeměně látky A na B z trifenylofosfinu?

Při syntéze druhého dílu můžeme postupovat například následovně:

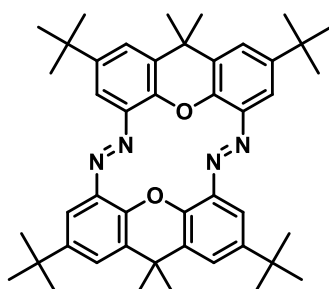


Ac = acetyl, Ph = fenyl, DCM = dichlormethan (rozpuštědlo), THF = tetrahydrofuran (rozpuštědlo),
Ra-Ni = Raneyův nikl

3) Nakreslete struktury látek E-H.

4) Zapište mechanismus vzniku látky E.

Strukturně podobná výše uvedenému molekulárnímu stroji je následující molekula připomínající knihu nebo pant.



5) Jakou konfiguraci (*E* nebo *Z*) musí mít obě azo vazby, aby tato molekula připomínala zavřenou knihu?

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****5 BODŮ****Autoři****Ing. Martin Balouch***Ústav chemického inženýrství, VŠCHT Praha***Mgr. Adam Jaroš***Ústav organické chemie a biochemie AV ČR***Odborná recenze****Mgr. Ing. Eva Pluhařová, Ph.D.***Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR***Adam Tywoniak, M.Sc.***Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Universität Heidelberg***Pedagogická recenze****RNDr. Luděk Míka, Ph.D.***Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec**Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK*

Milí řešitelé,

na dalších stránkách tohoto dokumentu naleznete zadání domácího kola fyzikálně-chemické části letošního, již 57. ročníku chemické olympiády. Jeho tématem jsme zvolili plyny, a to včetně natuknutí rovnováh kapalina – pára a kapalina – plyn, a molekulárně-pravděpodobnostního pohledu na věc pomocí kinetické teorie plynů. Co se týká samotných úloh, tak vzhledem k tomu, že ani jeden z autorů není fyzikálním chemikem, jedná se často o fyzikálně-chemický rozbor konkrétního jevu nebo zařízení. Zatímco Martin se do úloh snažil co nejvíce prosadit průmysl a výrobu, Adam se snaží o rozbor každodenních jevů, které ve svém životě můžete potkat. Nejvíce chemie je zase schováno v kinetickém přístupu k plynům. Doufáme, že dohromady to tvoří atraktivní kombinaci úloh, která vás bude bavit. V každém postupovém kole budete mít k dispozici vzorečkovník i seznam konstant a k práci s grafy se vám může hodit pravítko. Pochopení uvedených vztahů už necháme na Vás.

S přáním hodně zdaru u řešeních úloh,

Martin a Adam

Doporučená literatura:

- 1) P. W. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha, 2013, zejména části 1.1, 5.3, 20.1 a všechny ostatní, které potřebujete pro porozumění daným částem
- 2) W. J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL Praha, 1979, části věnující se tématu plynů a rovnováh
- 3) Příkladník fyzikální chemie VŠCHT Praha, příklady věnující se tématu plynů a rovnováh
- 4) Zadání starších ročníků ChO s podobnými tématy (např. 53. ročník)



Pro potřeby řešení národního kola:

- 5) Kapitola z chemicko-inženýrských skript na bilancování procesů (dostupná na stránkách ChO: https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/27/91/27919067-21cf-4461-aeb2-9425e0685cc5/chi_i_skripta2007_obsah_kap_1_a_2.pdf).

Stačí, když se budete věnovat bilancování procesů bez chemické reakce.



Vzorečkovník

Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT = Nk_B T$$

Raoultův zákon

$$p y_i = p_i^0 x_i$$

Antoineova rovnice

$$\ln(p_i^0) = A + \frac{B}{C + t}$$

Henryho zákon

$$p_i = H_i x_i$$

Pákové pravidlo

$$(z_i - y_i)n^{(g)} = (x_i - z_i)n^{(l)}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Průměrná rychlost

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Střední kvadratická „rychlost“

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

Plocha lichoběžníku

$$S = \frac{(a + c)v}{2}$$

Mezerovitost vrstvy

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{void}}}{V} = 1 - \frac{V_p}{V}$$



Konstanty a převody jednotek

Termodynamická teplota

$$T [\text{K}] = T [^{\circ}\text{C}] + 273,15$$

Molární plynová konstanta

$$R = 8,31 \text{ J (K}\cdot\text{mol)}^{-1}$$

Boltzmannova konstanta

$$k_{\text{B}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Atomová hmotnostní konstanta

$$u = 1 \text{ a. m. u.} \cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Avogadrova konstanta

$$N_{\text{A}} \cong 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Atmosferický tlak

$$p = 101325 \text{ Pa}$$

Rychlost světla ve vakuu

$$c \cong 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Hustota vody

$$\rho_{\text{voda}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$$

Hustota ethanolu

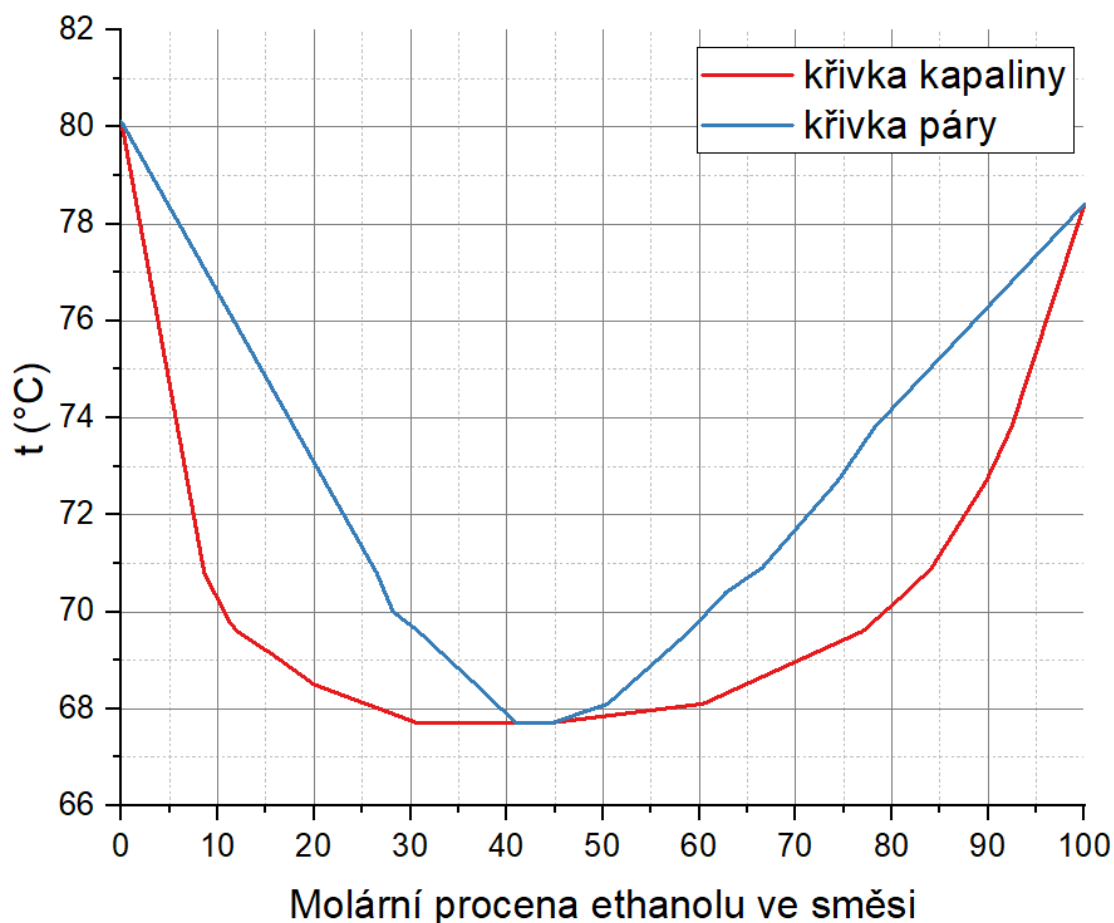
$$\rho_{\text{EtOH}} = 789 \text{ kg m}^{-3}$$

Přepočet elektronvltu na joul

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

**Úloha 1** Když ethanol potká benzen**2 body**

Jedním z krásných příkladů neideální směsi je směs ethanolu a benzenu. Autoři uznávají, že tato směs pro praktické využití není nejlepším příkladem, avšak jako úvod do rovnováh kapalina-pára poslouží.



Obrázek 1: Graf rovnováhy kapalina-pára pro směs benzen-ethanol za konstantního tlaku

Ačkoliv je výše uvedený graf užitečný zejména pro vlastnosti směsi, je možno z něj získat i teploty varu čistých látek.

1) Určete z grafu teplotu varu ethanolu za normálního tlaku.

Nyní už přejděme k chování směsi. V následujícím případě se budeme zabývat směsí obsahující 80 molárních procent ethanolu a 20 molárních procent benzenu.

2) V jakém skupenství/jakých skupenstvích se bude tato směs vyskytovat při 69 °C za normálního tlaku?



Tuto směs začneme za normálního tlaku velice pomalu ohřívat.

- 3) Při jaké teplotě začne směs vřít?**
- 4) Jaké bude molární složení první kapičky, kterou zkondenzujeme ochlazením páry získané při teplotě varu na 50 °C?**

Pokud bychom naši směs zahřáli až na 72 °C, vznikne dvoufázový systém.

- 5) Jaké bude složení kapalné a plynné fáze?**
- 6) Pokud jsme na začátku měli 2 moly naší směsi, jaké látkové množství směsi zůstane při 72 °C v kapalné fázi?**

Dosud jsme s naší směsí uvažovali pouze v molárních procentech. Pokud by po vás chtěl někdo takovou (kapalnou) směs namíchat, potřebujete znát spíše objemy než látková množství.

- 7) Jaký objem benzenu a ethanolu musíte smíchat, pokud chcete připravit 1 litr naší směsi. Neuvažujte objemovou kontrakci směsi. Potřebná data si dohledejte.**

V zadaném grafu se vyskytuje jeden významný bod, kde se protínají křivky kapaliny a páry a nenáleží ani jedné čisté složce.

- 8) Jak se tento bod jmenuje?**

Tento bod způsobuje několik praktických omezení pro případnou destilaci naší směsi. Nyní si představte, že byste chtěli z původní směsi (a máte jí neomezeně) získat čistý benzen a čistý ethanol.

- 9) Jaký nejčistší benzen/ethanol můžete opakovanou destilací získat?**
- a) Chcete čistý benzen
- b) Chcete čistý ethanol

Tuto úlohu jsme započali traktátem o neužitečnosti počítané směsi ethanol – benzen. Nyní dáme prostor vaší kreativitě.

- 10) Nalezněte či vymyslete možné praktické využití směsi ethanol – benzen.**

**Úloha 2 Silniční kontrola****1,5 bodu**

Pro stanovení koncentrace alkoholu v krvi se v České republice používají analyzátory alkoholu v dechu s elektrochemickým čidlem. Byť stanovení koncentrace v krvi z dechu vypadá na první pohled podezřele, má své fyzikálně-chemické opodstatnění, ke kterému se dostaneme později. Pro správné stanovení je nutné, aby kontrolovaný (například řidič zastavený policejní hlídkou) vydechl alespoň 1,2 l vzduchu při minimálním průtoku 6 l/min a minimální době výdechu 4 sekundy.

- 1) Vypočítejte, jaké látkové množství dusíku musí řidič nafoukat do přístroje za předpokladu, že byl zastaven v podzimmím dni, kdy byl tlak 1018 hPa.** Předpokládejte molární složení vzduchu v poměru 78 % dusíku, 21 % kyslíku a 1 % argonu a to, že řidič vydechuje čistý vzduch o teplotě 37 °C.

Koncentrace ethanolu v dechu našeho řidiče byla 0,50 mg/l.

- 2) Kolik molárních procent ethanolu bylo v dechu řidiče za předpokladu výše uvedených podmínek a složení vzduchu (zanedbáváme tedy přeměnu kyslíku na oxid uhličitý)?**

O vině a trestu však nerozhoduje množství alkoholu v dechu, nýbrž v krvi. V České republice je tolerance alkoholu v krvi nulová. Pro přepočtení koncentrace ethanolu v dechu na koncentraci ethanolu v krvi zavedme předpoklad, že vzduch vydechovaný z plic je v rovnováze s ethanolem v krvi.

- 3) Vypočtete molární zlomek ethanolu v krvi řidiče za předpokladu platnosti:**

- a) **Raoultova zákona** (tlak nasycených par ethanolu naleznete na <https://uchi.vscht.cz/studium/tabulky>)
- b) **Henryho zákona** (Henryho konstanta rozpouštění ethanolu ve vodě při 37 °C je rovná 0,64 atm)

V obou případech aproximujte krev vodou a uvažujte, že v plicích je 37 °C. Vycházejte ze stejné koncentrace ethanolu v dechu řidiče jako v předchozí úloze.

Vraťme se nyní k našemu řidiči. Pro oficiální účely se v České republice používá tento přepočet: koncentrace alkoholu v krvi v jednotkách g/kg (gram ethanolu v kilogramu krve – promile) odpovídá 2,1násobku koncentrace alkoholu v dechu v jednotkách mg/l (miligram ethanolu v litru vzduchu).

- 4) Jaké množství ethanolu v krvi (v promilích) přístroj řidiči naměřil? (Vypočtete dle obou metod z bodu 3 a porovnejte výsledek s přepočtem, který je využíván v České republice)**

Jak vidíte, i přes několik poměrně drsných aproximací nám jednoduché fyzikální vztahy umožňují relativně dobře odhadnout reálné hodnoty.

- 5) Jaký postih řidiči hrozí dle platné legislativy?**



Úloha 3 Kinetická teorie plynů se představuje

1,5 bodu

V předchozích dvou úlohách jsme se na plyny dívali tak trochu zpovzdálí přes sklo destilační aparatury či skrze dechový analyzátor. Nyní se pojďme seznámit s podstatou plynů trochu intimněji. Pokud máme plyn za nepřilíši vysoké teploty a tlaku, můžeme si ho představit jako vzájemně neinteragující molekuly pohybující se v prostoru určitou rychlostí. Pro tuto představu odvodil v polovině 19. století James Clark Maxwell následující vztah:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (1)$$

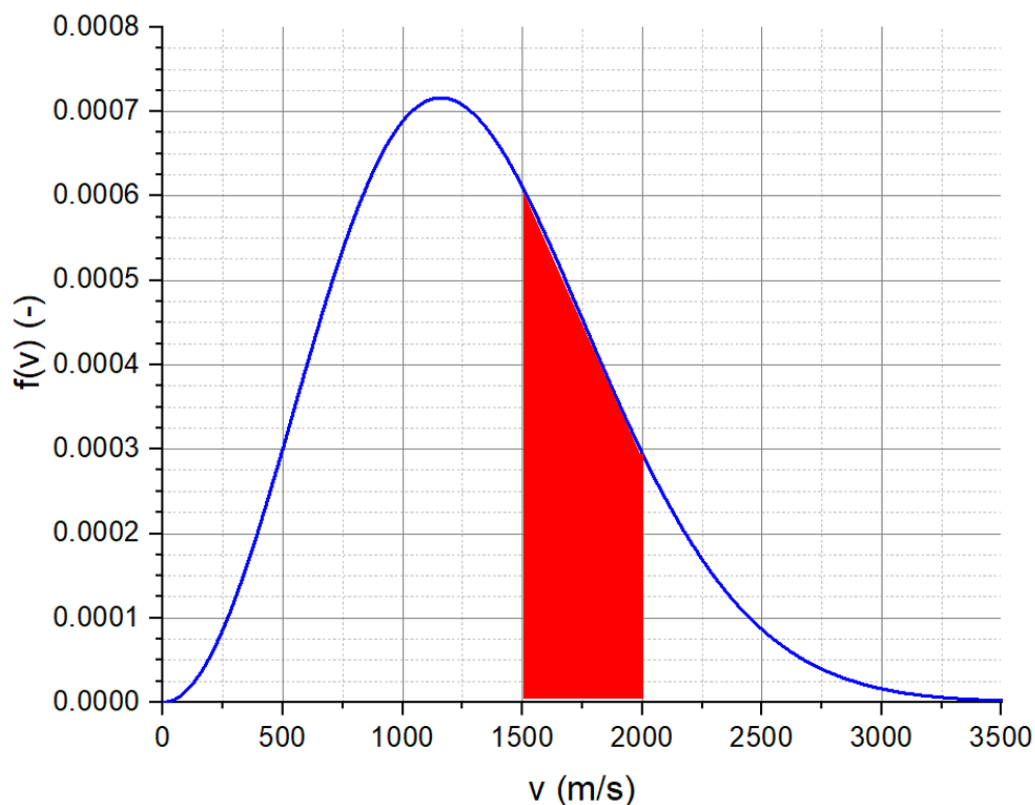
kde $f(v)$ je hustota pravděpodobnosti výskytu částice s rychlostí v , m je hmotnost částice, T je teplota plynu a k je Boltzmanova konstanta.

Mějme nyní částici o hmotnosti $6,64 \cdot 10^{-27}$ kg při teplotě 50°C .

- 1) **Jaký prvek je naše částice?**
- 2) **Určete hustotu pravděpodobnosti výskytu této částice při rychlosti 1000 m/s.**

Co nám ale taková hustota pravděpodobnosti říká? Pro názornost si pomůžeme Obr. 1, který ukazuje rovnici (1) vynesenu jako závislost $f(v)$ na v . Pokud by nás například zajímalo, jaká je pravděpodobnost, že částice bude mít rychlost mezi $1500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, tak tuto pravděpodobnost nám sdělí obsah červeného útvaru pod křivkou hustoty pravděpodobnosti, vyznačeného na Obr. 1.

- 3) **Vypočítejte pravděpodobnost, že naše částice bude mít rychlost mezi $1500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$**



Obrázek 2: Maxwelllovo-Boltzmanovo rozdělení rychlostí při teplotě 50°C pro neznámou částici



Z předpisu rovnice (1) je možné odvodit výrazy pro nejpravděpodobnější, průměrnou a střední kvadratickou rychlost částice, které máte uvedeny ve vzorečkovníku. Z grafu (Obr. 2) se dá snadno určit pouze jedna z nich, a to ta velikostí nejmenší z uvedených rychlostí.

4) Vysvětlete, o kterou rychlost jde a vypočtěte ji.

Zatímco částice s nejpravděpodobnější rychlostí i s průměrnou rychlostí si není těžké představit, částice se třetí z používaných rychlostí (střední kvadratická rychlost) se představuje o něco obtížněji. Nejlepší představou pro nás může být částice s průměrnou energií. Co to ale znamená? V případě, že máme naše částice v nádobě, můžeme vypočítat sílu, kterou tyto částice působí na stěnu nádoby o ploše S (rovnice 2),

$$F_x = \frac{SNm}{V} v_x^2 \quad (2)$$

kde F_x je velikost síly působící ve směru osy x , S je průmět plochy na osu x , N je počet částic v nádobě, V je objem nádoby a v_x^2 je střední kvadratická rychlost částice ve směru osy x .

Kvadratická rychlost molekuly je pak součtem kvadratických rychlostí ve směru 3 na sebe kolmých os.

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3)$$

Jelikož se plyn jako celek nikam nepohybuje, platí rovnost těchto rychlostí.

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 \quad (4)$$

5) Na základě uvedených rovnic 2–4 vypočtěte sílu, kterou působí 1 000 000 našich částic uzavřených v nádobě tvaru krychle o hraně 1 cm na jednu z jejích stěn.

6) Vypočtěte tlak plynu v nádobě.

**BIOCHEMIE****5 BODŮ**

Autoři	Mgr. Petr Stadlbauer, Ph.D. <i>Biofyzikální ústav Akademie věd České republiky</i>
Odborná recenze	RNDr. Jiří Schimer, Ph.D. <i>Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd České republiky</i> <i>Diana Biotechnologies, s.r.o.</i> Ing. Petra Ménová, Ph.D. <i>Ústav organické chemie a Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha</i>
Pedagogická recenze	RNDr. Luděk Míka, Ph.D. <i>Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec</i> <i>Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK</i>

Pestrý svět nukleových kyselin

Milí soutěžící,

letošním tématem úloh z biochemie budou nukleové kyseliny. Nukleové kyseliny jsou esenciální složkou všech živých buněk i virů. Jak jistě tušíte, jsou zodpovědné za uchování genetické informace a její přenos na potomstvo. Dlouhá sekvence pár opakujících se písmen je *de facto* odpovědná za programování vašich buněk, a tak i chování organismu. Ale jak si ukážeme v úlohách letošního ročníku, nukleové kyseliny jsou mnohem více než jen fádňí datové úložiště v podobě uhlazené dvoušroubovice. Jsou to dynamické molekuly, které mohou zaujmout rozličné tvary a plnit různorodé úkoly. Možná dokonce stály za vznikem života na Zemi.

Zaměříme se speciálně na strukturu různých forem nukleových kyselin a na nejdůležitější procesy, kterých se nukleové kyseliny účastní. Ke studiu základů struktury nukleových kyselin vřele doporučuji níže uvedená elektronická skripta. Česká Wikipedie je solidním zdrojem informací a ze stránky o nukleových kyselinách nebo přes vyhledávač se lze proklikat na detailnější články o tématech ze studijních okruhů. Nemluvě o anglické Wikipedii, kde toho najdete ještě mnohem více (pokud neumíte anglicky, i prohlížení obrázků vám jistě pomůže). Jakkoli se to nemusí zdát, je Wikipedie vzhledem ke své elektronické povaze aktuálnější než klasické tištěné učebnice biochemie, z nichž mnohé informacemi a interpretacemi uvázly v minulém století. Základy o stavbě a funkci nukleových kyselin jistě ale najdete v jakékoli z nich, kterou budete mít po ruce. Jako návod ke konkrétním tématům ke studiu poslouží níže uvedený seznam studijních okruhů. Vzhledem k několika předchozím ročníkům Chemické Olympiády vám prozradím malé tajemství – i přes aktuálnost kvůli koronaviru v úlohách nebude vůbec nic o PCR. A druhé malé tajemství – dobře se naučte struktury nukleových bází.



Studijní okruhy:

- Základ nukleových kyselin: nukleové báze, nukleosid, sacharidová složka, nukleotid, číslování atomů.
- Struktura nukleových kyselin: primární struktura, sekundární a terciární struktura, vodíkové vazby, kanonické a nekanonické párování, interakce A-minor, stacking (patrové interakce), dvoušroubovice, smyčka (loop), Hollidayův spoj, G-kvadruplex, i-motiv, hydrolýza fosfodiesterové vazby
- Funkce nukleových kyselin: translace, mRNA, tRNA, rRNA, ribozom, okrajově replikace, nukleozomy, telomery, transkripce, splicing.

Doporučená literatura:

- 1) L. Žídek a kolektiv: Strukturní biochemie, str. 37–48. Elektronická skripta dostupná na adrese: <http://www.ncbr.muni.cz/~lzidek/C9530/skripta.pdf>
- 2) D. Voet, J. G. Voet: Biochemistry, 4. vyd., Wiley 2010, str. 82–101, 1145–1151, 1154–1158, 1212, 1227, 1302, 1346–1349, 1366–1368, 1389–1390.
- 3) Z. Vodrážka: Biochemie, 2. vyd., Academia 1996, kniha první str. 32–34, 38–43, 95–109, kniha třetí str. 11–12, 16–33, 36–37.
- 4) Články na anglické Wikipedii, pro které není přesný český ekvivalent (přistoupeno 17. 5. 2020):
https://en.wikipedia.org/wiki/Nucleic_acid_tertiary_structure
https://en.wikipedia.org/wiki/I-motif_DNA
https://en.wikipedia.org/wiki/RNA_hydrolysis

**Úloha 1 Stavební kameny****3 body**

Nukleové kyseliny se podobně jako jiné (bio)makromolekuly skládají z menších stavebních jednotek, které se ve struktuře opakují. Důkladné seznámení se s těmito základními stavebními kameny je klíčové pro pochopení principu výstavby větších strukturních celků i funkce nukleových kyselin.

1) Nakreslete strukturní vzorec pěti základních nukleových bází (dále jen „bází“), které najdeme v DNA nebo RNA (uvažujte vždy ketoformu). U každé báze rovněž proveďte následující:

- pojmenujte ji jejím běžně užívaným triviálním názvem a jednopísmenným označením
- vyznačte imino skupinu, kterou se daná báze připojuje na sacharidovou složku v běžných nukleových kyselinách
- vyznačte donory vodíkových vazeb (C-H skupiny neuvažujte)
- vyznačte akceptory vodíkových vazeb

2) Vyberte si jednu nukleobázi z předchozího úkolu a nakreslete strukturní vzorec základní stavební jednotky nukleových kyselin – nukleotidu – a vyznačte v něm následující části:

- Báze
- Nukleosid
- Sacharid
- Fosfát
- Watson-Crickova hrana
- Hoogsteenova hrana
- sacharidová hrana

Jak se liší sacharidová složka DNA a RNA?

Primární struktura nukleové kyseliny je daná pořadím nukleotidů v řetězci, tzv. sekvencí. Ta se standardně uvádí od 5' konce k 3' konci, pokud není uvedeno jinak. Pokud to jednoznačně neplyne z textu, pro rozlišení DNA a RNA se můžete setkat s tím, že RNA sekvence se mohou uvádět malými písmeny nebo sekvence je uvedena písmenem „r“, kdežto DNA písmenem „d“. Stejně tak platí, že pokud není uvedeno jinak, na 5' konci nebývá fosfátová skupina. Můžete setkat i se zápisem, kde jsou explicitně uvedeny fosfáty písmenem „p“. Například zápisy r(GpGpU), r(GGU), 5'-ggu-3' a ggu jsou ekvivalentní.

3) Nakreslete strukturní vzorec trinukleotidu r(GGU). Vyznačte 5' konec a 3' konec. Uvedte fosfátové skupiny ve správně disociovaném tvaru ve fyziologickém prostředí.

Na první pohled by se mohlo zdát, že hlavní rozdíl mezi DNA a RNA spočívá v jedné rozdílné bázi, nicméně je to přítomnost hydroxylové skupiny ribosy v RNA, která má zásadní chemický význam.

4) Nakreslete mechanismus alkalické hydrolýzy dinukleotidu r(GU) působením bazického katalyzátoru. Proč je z tohoto pohledu molekula DNA lepší pro uchování dědičné informace než RNA?**5) Vysvětlete, jak přítomnost 2'-hydroxylové skupiny v ribonukleotidu v RNA mění počet možných donorů a akceptorů vodíkových vazeb nukleotidu oproti deoxyribonukleotidu v DNA.**



Úloha 2 Nukleové kyseliny v akci

2 body

Bylo by trochu nemotivační, kdybychom se dívali jen na to, z čeho se nukleové kyseliny skládají, aniž bychom věděli, k čemu jsou vlastně dobré. U následujících tvrzení ohledně struktury a funkcí nukleových kyselin uveďte, jestli jsou pravdivá nebo nepravdivá. Jak budete vyhledávat informace o daných jevech a narazíte při tom na obrázky, povšimněte si, že struktura různých typů nukleových kyselin je spjata s jejich funkcí.

Tvrzení	Pravdivost
DNA v jádře zralých lidských červených krvinek je jednovláknová, aby se krvinky mohly protahovat tenkými kapilárami.	ANO – NE
Během replikace DNA dochází k přepisu informace z DNA do RNA a do bílkovin.	ANO – NE
Trojrozměrná struktura tRNA tvarem vypadá jako písmeno „L“ a její sekundární struktura se obvykle kreslí v podobě čtyřlístku.	ANO – NE
DNA v jádrech buněk se navíjí kolem histonů a vytvářet tak nukleozomy.	ANO – NE
Spliceozom slouží k odstraňování intronů z pre-mRNA.	ANO – NE
Katalycky aktivní molekuly RNA se označují jako ribozymy a DNA jako DNAzymy.	ANO – NE
Při transkripci je kolem místa syntézy RNA dvoušroubovice DNA rozpletená.	ANO – NE
Telomerasa je enzym, který obsahuje fragment RNA a prodlužuje telomerní DNA.	ANO – NE
V průběhu translace tRNA nese kodon, který se páruje s antikodonem mRNA; tRNA zároveň nese aktivovanou aminokyselinu.	ANO – NE
Koronavirus SARS-CoV-2 je -RNA virus, který obsahuje třířetězcovou +DNA díky křížení s virem HIV.	ANO – NE