



56. ročník

2019/2020

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

60 bodů, 180 minut



Hodnota $pK_{a,1}$ pro kyselinu uhličitou je se obvykle uvádí jako 6,37. Tento údaj však předpokládá, že veškerá kyselina je přítomna v roztoku jako H_2CO_3 nebo HCO_3^- . Ve skutečnosti v roztocích převažuje rozpuštěný CO_2 , jak vyplývá z hodnoty $K = 1,7 \times 10^{-3}$ pro rovnováhu $CO_2(aq) + H_2O(l) = H_2CO_3(aq)$.

3) Vypočítejte tedy skutečnou hodnotu $pK_{a,1}$ pro kyselinu uhličitou se zohledněním této skutečnosti.

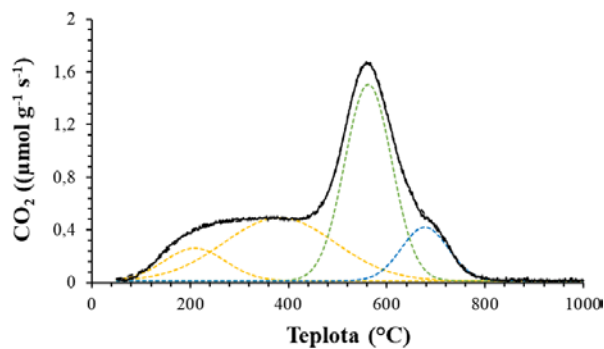
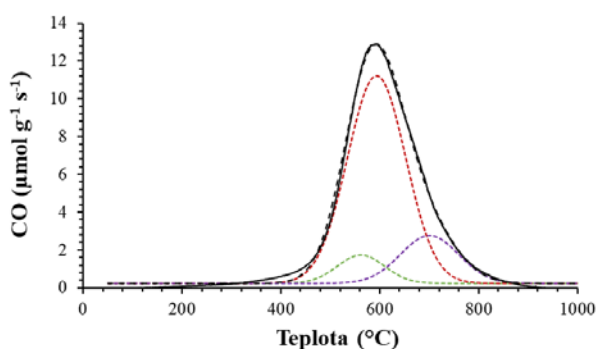
Výpočet:

$pK_{a,1} = \dots\dots\dots$

body:

**Úloha 2 Kyslíkaté skupiny na povrchu uhlíku****4 body**

Vzorek aktivovaného uhlíkatého vzorku byl podroben TPD analýze v inertní atmosféře helia do 1000 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Získané CO a CO₂ signály potřebné k identifikaci a kvantifikaci přítomných kyslíkatých skupin na povrchu vzorku byly dekonvoluovány (viz obrázky) a následně byly určeny plochy jednotlivých dekonvoluovaných píků.



- 1) Přiřadte kyslíkaté funkční skupiny jednotlivým barevným dekonvoluovaným píkům CO a CO₂ signálu.

Přiřazení:

body:



2) Určete množství jednotlivých kyslíkatých funkčních skupin přítomných na povrchu uhlíkatého vzorku (v $\mu\text{mol/g}$). Zjištěné plochy dekonvoluovaných píků shrnuje následující tabulka.

CO	plocha píku ($\mu\text{mol } ^\circ\text{C g}^{-1} \text{s}^{-1}$)	CO ₂	plocha píku ($\mu\text{mol } ^\circ\text{C g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
červený pík	254	žluté píky I.+II.	25,3
zelený pík	27,0	zelený pík	27,0
modrý pík	66,4	modrý pík	7,4

Množství:

body:

**Úloha 3 Specifický povrch****4 body**

Grafen patří mezi materiály s mimořádně vysokým specifickým povrchem.

1) Vypočtete jeho teoretickou hodnotu za předpokladu, že délka vazby C-C je v grafenu 0,1421 nm.

Výpočet:

Specifický povrch:

body:

Adsorpce plynu je popsána Langmuirovou izotermou, jejíž konstanta má při teplotě 25 °C hodnotu $b = 0,75 \text{ kPa}^{-1}$.

2) Vypočtete tlak adsorbovaného plynu, při němž bude pokryto 15 % povrchu.

Výpočet:

Tlak:

body:

**ORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1****5,5 bodu**

Estery karboxylových kyselin lze komplexními hydridy v bezvodých rozpouštědlech etherového typu (THF, diethylether) redukovat na příslušné alkoholy, které následným rozkladem reakční směsi zředěnou kyselinou poskytují primární alkohol.

- 1) Napište úplnou a vyčíslenou rovnici redukce ethyl-3-fenylpropanoátu tetrahydridohlitanem lithným v THF a rovnici následného rozkladu reakční směsi zředěnou kyselinou.**

Rovnice:

body:



- 2) Pomocí zahnutých šipek napište v elektronových vzorcích mechanismus první z výše zmíněných reakcí (tj. redukci esteru na alkoholát) včetně posunu elektronových párů.

Mechanismus:

body:

- 3) Redukci esterů karboxylových kyselin nelze zastavit „na polovině cesty“, tj. ve stadiu aldehydu. Vysvětlete proč.

Vysvětlení:

body:



4) Jaké činidlo byste použili k redukci esteru na aldehyd? Nakreslete jeho strukturu.

Struktura činidla:

body:

Binární alkalické hydridy reagují s estery karboxylových kyselin odlišným způsobem.

5) Na příkladu reakce mezi ethyl-3-fenylpropanoátem a hydridem draselným v THF znázorníte, kde dochází k ataku hydridu, a pomocí zahnutých šipek znázorníte mechanismus vzniku produktu.

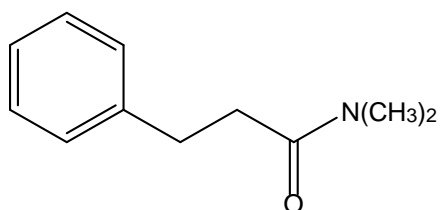
Reakce:

body:



Podobně jako estery reagují s tetrahydridohlinitanem lithným také chloridy a anhydridy kyselin. Amidy reagují odlišně.

- 6) **Napište produkt, který vzniká redukcí *N,N*-dimethyl-3-fenylpropanamidu (na obrázku) tetrahydridohlinitanem lithným v THF. (Není nutné psát celou rovnici ani detailní mechanismus).**

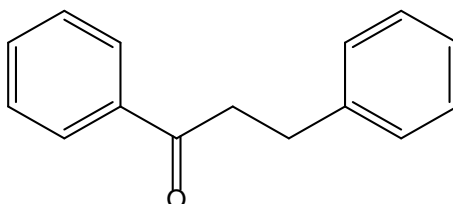


Struktura produktu:

body:

**Úloha 2****7 bodů**

K přípravě následujícího ketonu využijeme reakce procvičené v předchozích kolech – Claisenovu kondenzaci, alkylaci oxoesteru a dekarboxylaci.



- 1) Nejprve určete výchozí látky pro syntézu výše uvedeného ketonu – příslušný oxoester a alkylační činidlo. Dále určete výchozí látky pro smíšenou Claisenovu kondenzaci vedoucí k vámi určenému oxoesteru. Alkylační činidlo a výchozí látky pro Claisenovu kondenzaci pojmenujte.

body:



- 2) Pomocí zahnutých šipek napište kompletní mechanismus Claisenovy kondenzace včetně všech nutných elektronových párů.

Mechanismus:

body:



- 3) Pomocí zahnutých šipek napište kompletní mechanismus alkylace vzniklého oxoesteru včetně všech nutných elektronových párů.

Mechanismus:

body:

- 4) Napište rovnice závěrečné hydrolýzy a dekarboxylace (bez mechanismu).

Rovnice:

body:

**Úloha 3****2,5 bodu**

Keton, jehož syntéze jsme se věnovali v předchozí úloze, by bylo možné připravit i jinou reakcí z benzenu, ve které by druhou výchozí látkou byl opět derivát karboxylové kyseliny.

1) Jaké dva deriváty karboxylové kyseliny lze pro reakci použít? Nakreslete jejich strukturu.

Struktura derivátů:

body:

2) Jaké další činidlo je k provedení reakce potřebné a proč? Uveďte alespoň dva příklady.

Typ činidla a jeho funkce:

Příklady:

body:



- 3) Zapište kompletní reakci pro jeden ze zvolených derivátů (uvedte všechny reaktanty a produkty, ale bez detailního mechanismu).

Reakce:

body:

- 4) O jaký typ mechanismu reakce se jedná? Nakreslete strukturu konkrétní atakující částice.

Typ mechanismu:

Struktura částice:

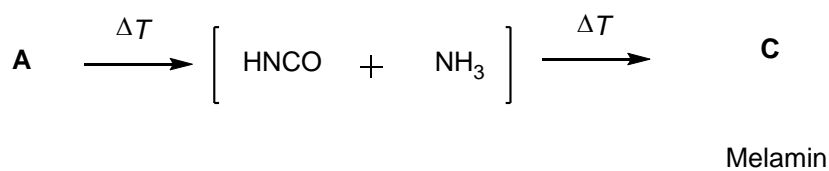
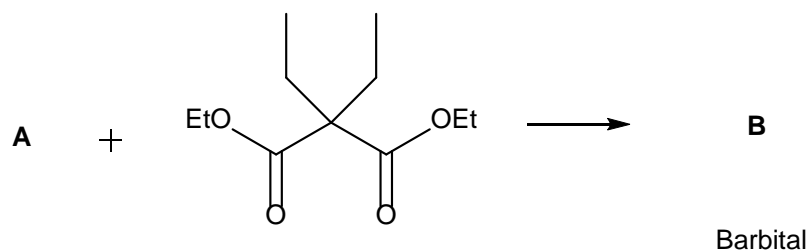
body:



Úloha 4

1 bod

V následujícím schématu je výchozí látkou stejný derivát kyseliny uhličité:



- 1) Nakreslete výchozí látku A (sumární vzorec CH_4ON_2) a oba cyklické produkty B (sumární vzorec $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$) a C (sumární vzorec $\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_6$).

A:	B:
C:	
body:	

- 2) Melamin je formálně derivátem kyseliny kyanurové (sumární vzorec $C_3H_3O_3N_3$). Nakreslete jednu z jejích tautomerních forem.

Tautomerní forma:

body:



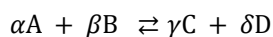
FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ
Vzorečkovník:
Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT = Nk_B T$$

Změna Gibbsovy energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Rovnovážná konstanta


$$K = e^{-\Delta G^\circ/(RT)} = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}, \text{ kde } a_i \approx \frac{c_i}{c^\circ} \text{ (pro roztok) nebo } \frac{p_i}{p^\circ} \text{ (pro plyn)}$$

Energetické hladiny harmonického oscilátoru

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

kde úhlová frekvence je dána $\omega = \sqrt{k/\mu} = 2\pi c\tilde{\omega}$ a redukovaná hmotnost $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Poloha těžiště soustavy hmotných bodů ležících v přímce

$$x_T = \frac{x_1 m_1 + x_2 m_2 + \dots + x_i m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i}$$

Moment setrvačnosti (obecně)

$$I = \sum_i m_i r_i^2,$$

kde r_i je vzdálenost od osy otáčení (u neukotveného tělesa těžiště, tj. $r_i = x_i - x_T$).

Moment setrvačnosti dvouatomové molekuly

$$I = \mu d^2,$$

kde d je délka vazby.

Energetické hladiny tuhého rotoru

$$E_J = BJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$

kde rotační konstanta $B = hc\tilde{B} = \hbar^2/(2I)$.

Energie fotonu

$$E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}, \text{ kde vlnověť } \tilde{\nu} = 1/\lambda.$$

**Konstanty a převody jednotek:****Termodynamická teplota**

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

Planckova konstanta (běžná a redukováná)

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Molární plynová konstanta

$$R = 8,3145 \text{ J K mol}^{-1}$$

Boltzmannova konstanta

$$k_{\text{B}} = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Atomová hmotnostní konstanta

$$u = 1 \text{ a. m. u.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Avogadrova konstanta

$$N_{\text{A}} = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Standardní koncentrace a tlak¹

$$c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}, p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Rychlost světla ve vakuu

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

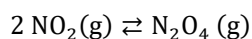
¹ Můžete se potkat i se standardním tlakem 1 atm, ale v letošní olympiádě budeme používat jako standard 1 bar.



Úloha 1 Rovnováha a teplota

6 bodů

Oxid dusičitý je radikál, který spontánně dimerizuje. Tuto reakci můžeme popsat následující rovnicí:



Zkušený chemik může u jednoduchých reakcí odhadnout znaménko změny entropie a entalpie už při pohledu na jejich rovnici.

- 1) **Vysvětlete, zda by se entropie a entalpie měly zvyšovat či snižovat při dimerizaci oxidu dusičitého na základě fyzikálně-chemických argumentů bez výpočtu.**

body:

Nyní si však pojďme jejich hodnoty spočítat z experimentálních dat.

- 2) **Napište vzorec pro rovnovážnou konstantu této reakce jako funkci parciálních tlaků jednotlivých složek.**

body:

Můžeme si představit, že reakci začneme s čistým monomerem a necháme jej dimerizovat. Pro látková množství potom platí následující tabulka:

	$n(\text{NO}_2)$	$n(\text{N}_2\text{O}_4)$	$n_{\text{tot}} = n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4)$
na počátku reakce	n_0	0	n_0
v rovnováze	n	$(n_0 - n)/2$	$(n_0 + n)/2$
v rovnováze	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha/2$	$n_0(1 - \alpha/2)$

kde α je stupeň přeměny definován jako:

$$\alpha = \frac{n_0(\text{NO}_2) - n(\text{NO}_2)}{n_0(\text{NO}_2)},$$



Rovnováha této reakce byla studována v následujícím experimentu. Do evakuované nádoby s objemem 20,0 dm³ bylo vpraveno 10,0 g oxidu dusičitého. Při teplotě 20,0 °C byl naměřen celkový tlak 17,559 kPa a při teplotě 30,0 °C tlak 19,580 kPa.

3) Vyjádřete rovnovážnou konstantu jako funkci α , n_0 , T a V .

Předpokládejte, že se oba plyny řídí stavovou rovnicí ideálního plynu.

	body:
--	--------------

4) Spočítejte za obou teplot celkové látkové množství n_{tot} a stupeň přeměny α .

	body:
--	--------------

[Pokud jste nevyočítali, pokračujte v úloze s hodnotami $\alpha_{20^\circ\text{C}} = 0,6$, $\alpha_{30^\circ\text{C}} = 0,5$.]



5) Vypočtete za obou teplot hodnotu rovnovážné konstanty a změny Gibbsovy energie.

	body:
--	--------------

[Pokud jste nevypočítali, pokračujte v úloze s hodnotami: $\Delta G_{20^\circ\text{C}} = -7000 \text{ J mol}^{-1}$,
 $\Delta G_{30^\circ\text{C}} = -4000 \text{ J mol}^{-1}$.]

6) Vypočtete změnu entropie a entalpie pro dimerizaci oxidu dusičitého.

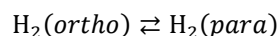
Předpokládejte, že ΔH i ΔS jsou konstantní v tomto rozmezí teplot.

	body:
--	--------------

**Úloha 2 Ortho-para vodík****5,5 bodu**

Kvantová mechanika skýtá mnoho překvapení, která lze intuitivně chápat jen těžko. Jako chemici jsme zvyklí přemýšlet o spinu elektronů a pokud zmíníme jaderný spin, tak nejspíš v kontextu nukleární magnetické rezonance (NMR). Spiny atomových jader se ale mohou projevit i bez magnetického pole. Například u molekuly vodíku má každý z protonů spin $1/2$. Uspořádání jaderných spinů vodíku může být buď symetrické (*ortho*) nebo antisymetrické (*para*). Ač se to může zdát překvapivé, tyto kombinace jaderných spinů jsou tak stabilní, že jejich změna vyžaduje disociaci vodíku na atomy a opětovné vytvoření vazby. To znamená, že teoreticky můžeme mít jednu nádobu s téměř čistým *ortho*-vodíkem a druhou s *para*-vodíkem.

Jedním z důsledků Pauliho principu je, že každý druh vodíku má dostupnou jinou sadu rotačních hladin. *Ortho*-vodík má pouze liché hodnoty J a *para*-vodík pouze sudé (včetně $J = 0$). V této úloze se budeme zabývat tím, v jakém poměru budou oba typy vodíku, pokud budou v rovnováze nad katalyzátorem, který umožňuje jejich vzájemnou přeměnu.



- 1) **Vypočítejte hodnotu rotační konstanty B pro molekulu vodíku. Délka vazby H-H je 74,14 pm a relativní atomovou hmotnost vodíku považujte za celočíselnou.**

	body:
--	--------------

[Pokud jste nevyočítali, pokračujte v úloze s hodnotou $B = 8,00 \cdot 10^{-22}$ J.]

Pro výpočet rovnovážné konstanty použijeme aproximaci, že jak u *ortho*, tak u *para*-vodíku jsou molekuly pouze v základní rotační energetické hladině (to platí za velmi nízkých teplot). Dále předpokládejte, že molekula vodíku se chová jako tuhý rotor.

- 2) **Za předpokladu, že jediný rozdíl v Gibbsově energii obou typů vodíku je dán různými hodnotami rotačních energií, vypočítejte její rozdíl pro tuto reakci.**

	body:
--	--------------

[Pokud jste nevyočítali, pokračujte v úloze s hodnotou $\Delta G = -1000$ J/mol.]



3) Pokud chceme zvýšit množství ortho vodíku, jakým směrem bychom měli změnit teplotu a proč?

body:

Výpočet rovnovážné konstanty této reakce je o trochu komplikovanější, protože musíme uvažovat degeneraci energetických hladin. Jako degenerované označujeme rozdílné stavy molekuly, které však mají stejnou energii. Vztah pro rovnovážnou konstantu je:

$$K = \frac{g_{\text{produkt}}}{g_{\text{reaktant}}} e^{-\Delta G/(RT)},$$

kde g značí stupeň degenerace.

Moment hybnosti a spin jsou si v leččem podobné včetně degenerace energetických hladin. Kvantová čísla J a S určují velikost daného vektoru. S číslem J už jste se setkali a číslo S má hodnotu $S = 1$ pro *ortho*-vodík a $S = 0$ pro *para*-vodík. Pro obě veličiny pak existují čísla m_J a m_S , která popisují směr vektoru a ta mohou nabývat všech celočíselných hodnot od $-J$ do $+J$ a od $-S$ do $+S$ podle toho, ke které veličině se vztahují. Všechny hodnoty čísel m_J a m_S se mohou kombinovat a každá kombinace je jeden stav molekuly.

Kvantová čísla m_J a m_S nemění energii molekuly, takže všechny jejich kombinace jsou degenerované.

4) Jaká je degenerace, $g(J, S)$ (tj. počet možných kombinací m_J a m_S), molekuly s určitou hodnotou čísel J a S ?

body:

[Pokud jste nevyočítali, počítejte dál s hodnotou $g(J, S) = 2SJ + 1$.]

- 5) Vypočítejte hodnotu rovnovážné konstanty se započtením degenerace (stále za předpokladu, že oba typy vodíku jsou pouze ve svém základním rotačním stavu a za stejné teploty 50 K). Jaké je procentní zastoupení *ortho*-vodíku?

	body:
--	--------------



Úloha 3 Chlorovodík vibrující, rotující

4,5 bodů

Při měření vibračních spekter nikdy nezískáme úzké spektrální čáry, ale poměrně široké pásy. Pokud má navíc spektrometr dostatečné rozlišení, uvidíme, že tyto pásy mají pravidelnou jemnou strukturu. Je to proto, že při přechodu na vyšší vibrační energetickou hladinu molekula mění i svůj rotační stav.

Energii tohoto „vibrujícího rotoru“ můžeme popsat rovnicí

$$E_{n,J} = (n + 1/2)\hbar\omega + B_n J(J + 1)$$

V této úloze se budeme zabývat pouze vibračním přechodem ze základního do prvního excitovaného stavu, t.j.

$$n = 0 \rightarrow n = 1$$

Možná jste si už všimli, že ve vzorci pro energii číhá zrada: rotační konstanta B má jinou hodnotu pro základní vibrační stav (B_0) a pro první excitovaný stav (B_1). Je to tím, že pokud je molekula ve vyšším vibračním stavu, její efektivní délka vazby je větší.

1) Která z těchto rotačních konstant (B_0, B_1) bude mít větší hodnotu a proč?

body:

Z detailní kvantově mechanické analýzy vyplývá, že při výše zmíněném vibračním přechodu se zároveň musí změnit hodnota J a to o ± 1 . Označíme-li tedy J_0 původní rotační hladinu a J_1 novou rotační hladinu, platí, že

$$J_1 = J_0 \pm 1$$

Můžeme tedy rozlišit dva druhy přechodů – pro jeden se rotační kvantové číslo zvětší a pro druhý zmenší.

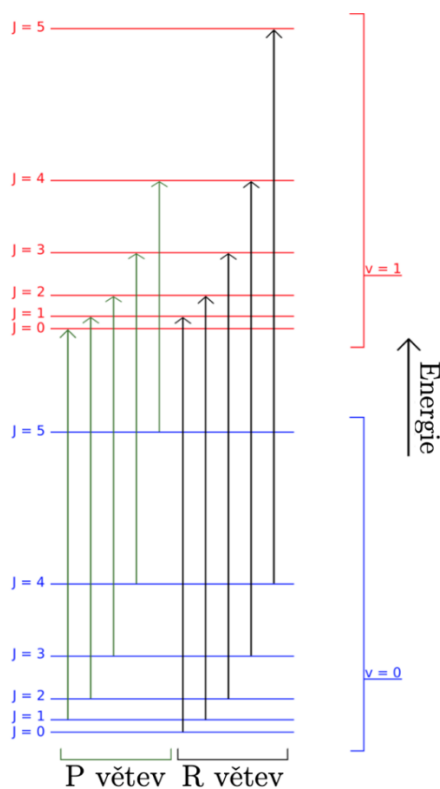
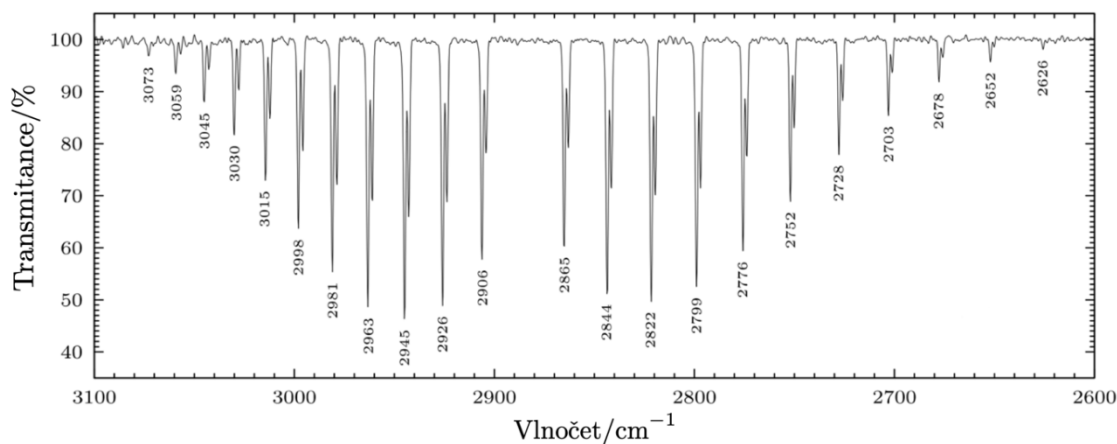
Ve spektroskopii se pro popis přechodů používá značení R_{J_0} a P_{J_0} , kde J_0 značí původní rotační hladinu a pro R větev se rotační kvantové číslo zvětší a pro P zmenší. Energie přechodů je tedy dána vztahy:

$$R_J = E_{1,J+1} - E_{0,J} = \hbar\omega + B_1(J + 1)(J + 2) - B_0J(J + 1)$$

$$P_J = E_{1,J-1} - E_{0,J} = \hbar\omega + B_1(J - 1)(J) - B_0J(J + 1)$$



Na obrázcích níže naleznete detailní strukturu $n = 0 \rightarrow n = 1$ vibračního pásu chlorovodíku (tj. jedná se o přibližný jediný vibrační signál) a diagram výše zmíněných energetických přechodů.



zdroj: Wikipedie, upraveno pro potřeby ChO

2) Označte ve spektru signály za pomoci značení $R_0, P_1, R_1, P_2, R_2, \dots$ podle toho, jakému přechodu odpovídají.

Za signál považujte každý útvar, kterému je ve spektru přiřazena hodnota vlnočtu.

POZOR: Vlnočty na ose x klesá zleva doprava.

POZOR: zatímco R série začíná přechodem R_0 , P série začíná přechodem P_1 !

body:



3) Vyjádřete výrazy $(R_J - P_J)$ a $(R_{J-1} - P_{J+1})$ a s jejich pomocí odhadněte \tilde{B}_0 a \tilde{B}_1 (v cm^{-1})

body:

Jak si můžete všimnout, každá ze spektrálních čar jsou ve skutečnosti dva blízko ležící signály – takzvaný dublet.

4) Vysvětlete mechanismus vzniku zmíněných dubletů.

Nápověda: v chloru jsou přirozeně významně zastoupené dva isotopy ^{35}Cl a ^{37}Cl a to v poměru zhruba 3:1

body:

5) Na základě vašeho vysvětlení z otázky 4) odhadněte rozestupy dubletů.

	body:
--	--------------

BIOCHEMIE

12 BODŮ

Úloha 1 Složení proteinů

2 body

- 1) Vyberte sloučeninu/y či směs/i sloučenin, které/ou nemůžeme nalézt mezi produkty úplné kyselé hydrolýzy směsi obsahující pouze běžné bakteriální proteiny:
- a) aminokyseliny
 - b) fosfáty
 - c) sírany
 - d) sacharidy
 - e) amonné ionty
 - f) mastné kyseliny

Odpověď:

body:



Úloha 2 Primární sekvence proteinu určuje jeho další strukturu

10 bodů

Syntetický peptid tvořený z alaninu (poly-L-alanin) zaujímá ve vodném prostředí strukturu odpovídající α -helixu, ale poly(L-glutamát) nikoliv.

1) Proč? Jaká bude sekundární struktura poly(L-glutamátu) při pH kolem 2?

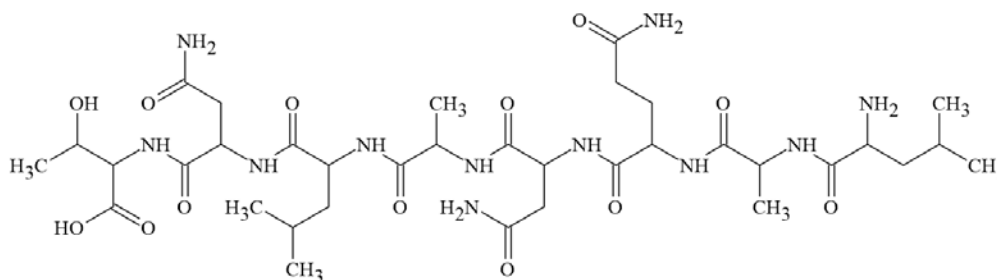
Vysvětlení a struktura:

body:

2) Přepište sekvence níže uvedených peptidů do zápisu, v němž bude značka aminokyseliny nahrazena její vlastností a to tak, že místo hydrofilní aminokyseliny bude symbol plus (+) a místo hydrofobní aminokyseliny symbol mínus (-), místo glycinu a prolinu napište nulu (0). Písmenné zápisy sekvencí peptidu vždy začínají od N-konce.

a) LEFS.....VQAR

b)



c) AIFCLVFW

d) Pro-Arg-Val-Pro-Lys-Gly-Leu-Lys

a):

b):

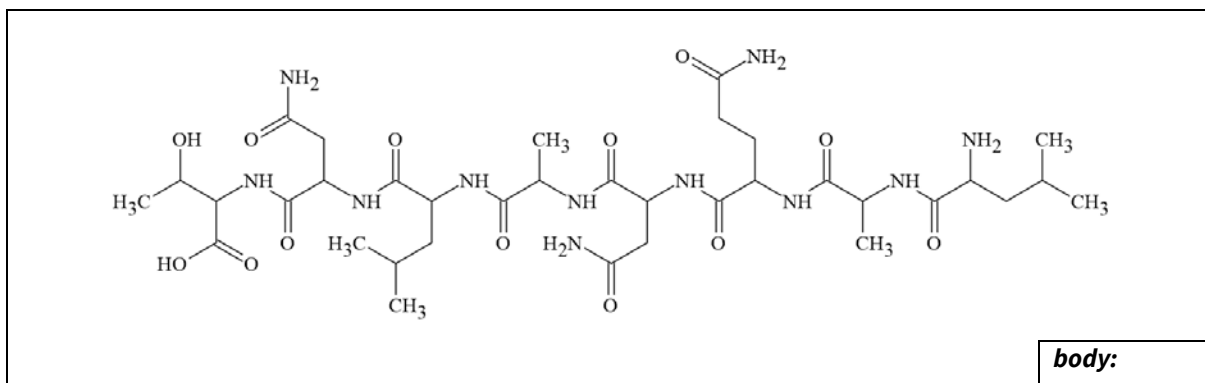
c):

d):

body:



- 3) Ve strukturním vzorci peptidu *b*) (použijte shodný obrázek níže v rámečku) zakroužkujte a pojmenujte jednotlivé zbytky aminokyselin, také označte N- a C-konce.



- 4) Kolik má peptid *b*) stereogenních center?

Počet center:

body:

- 5) Pro peptidy *c*) a *d*) spočítejte jejich celkové náboje při pH 7 a také při pH 1 a pH 13

	pH 7	pH 1	pH 13
peptid <i>c</i>)			
peptid <i>d</i>)			

body:

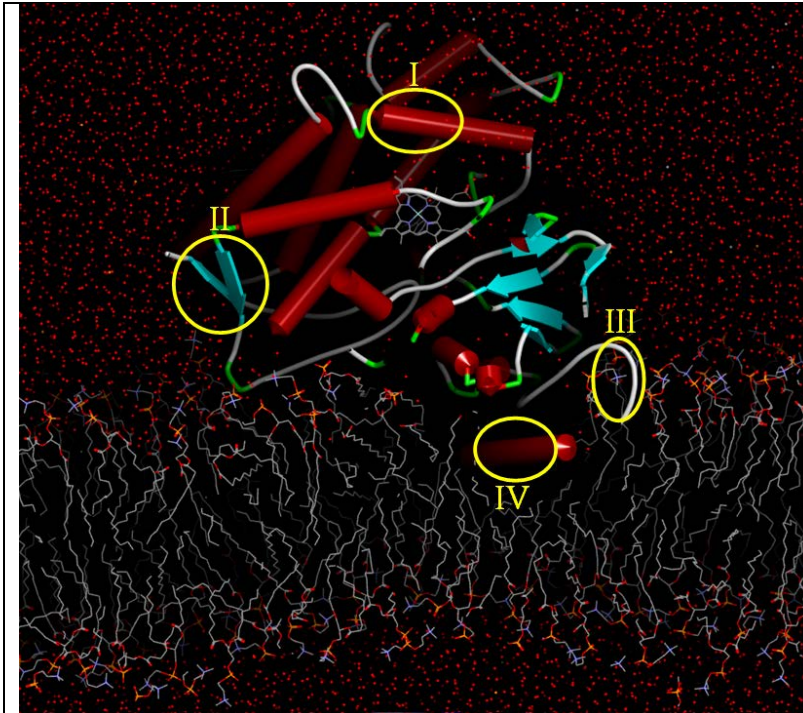
- 6) Předpovězte nejpravděpodobnější sekundární strukturu peptidů *a*), *b*), *c*), *d*).

struktura <i>a</i>):	struktura <i>b</i>):
struktura <i>c</i>):	struktura <i>d</i>):

body:

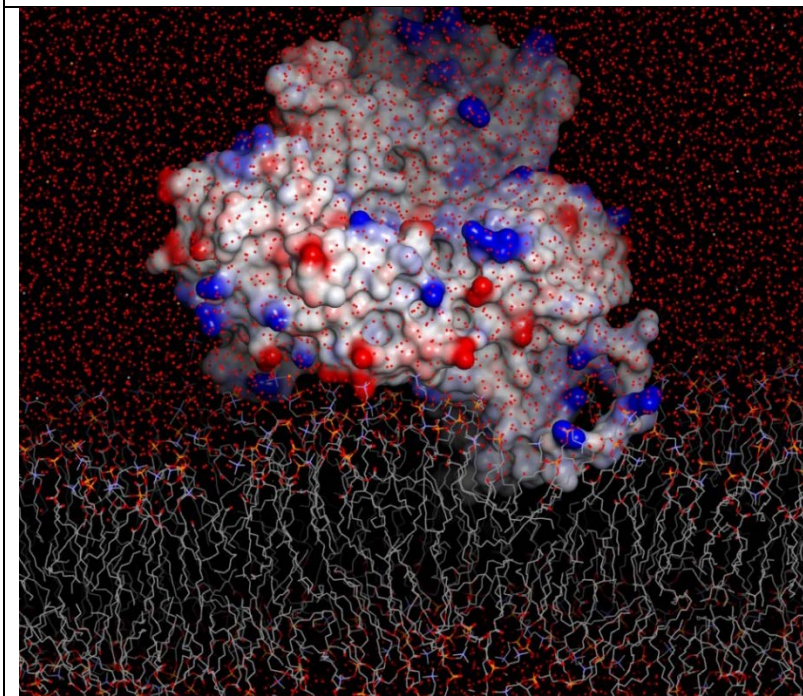


7) Najděte vhodné umístění peptidů *a)*, *b)*, *c)*, *d)* v rámci proteinu uvedeného na obrázku.



Struktura cytochromu P450, ukotveného ve fosfolipidové dvojvrstvě a obklopeného vodným prostředím (vodíkové atomy nejsou pro jednoduchost ukázány). Horní obrázek ukazuje protein v řezu a schématicky zobrazuje motivy jeho sekundární struktury.

Na dolním obrázku je pak tatáž struktura s vyobrazením povrchu proteinu barveného podle jeho elektrostatického potenciálu (pozitivní potenciál barví povrch modře, negativní červeně a neutrální bíle).



a):
b):
c):
d):

body: