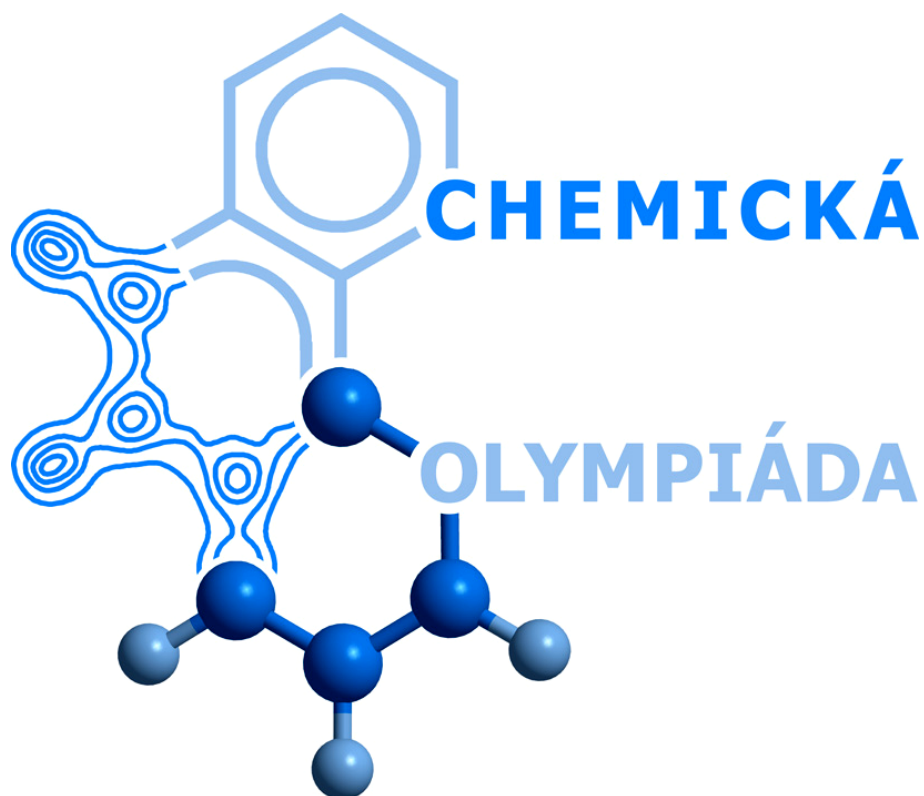




51. ročník
2014/2015

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ZADÁNÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

Vydání tohoto textu bylo podpořeno rozvojovým programem MŠMT ČR
„Podpora soutěží a přehlídek v zájmovém vzdělávání pro školní rok 2014/2015“.

© Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014

ISBN 978-80-7080-785-9

Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky
ve spolupráci s Českou společností chemickou
a Českou společností průmyslové chemie
vyhlašují 50. ročník předmětové soutěže

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

2014/2015

kategorie A

pro žáky 3. a 4. ročníků středních škol a odpovídající ročníky víceletých gymnázií

kategorie E

pro žáky 3. a 4. ročníků středních odborných škol s chemickým zaměřením¹

Chemická olympiáda je předmětová soutěž z chemie, která si klade za cíl podporovat a rozvíjet talentované žáky. Formou zájmové činnosti napomáhá vyvolávat hlubší zájem o chemii a vést žáky k samostatné práci.

Soutěž je jednotná pro celé území České republiky a pořádá se každoročně. Člení se na kategorie a soutěžní kola. Vyvrcholením soutěže pro kategorii A je účast vítězů Národního kola ChO na Mezinárodní chemické olympiádě a pro kategorii E na evropské soutěži Grand Prix Chimique, která se koná jednou za 2 roky.

Účastníci Národního kola budou přijati bez přijímacích zkoušek na Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy v Praze. Úspěšní řešitelé Národního kola Chemické olympiády budou přijati bez přijímacích zkoušek na tyto vysoké školy: VŠCHT Praha, Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity v Brně (chemické obory), Fakulta chemická VUT v Brně a Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice. Účastníci Krajských kol budou přijati bez přijímacích zkoušek na chemické a geologické bakalářské obory na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

VŠCHT Praha nabízí účastníkům Národního kola ChO Aktivační stipendium. Toto stipendium pro studenty prvního ročníku v celkové výši 30 000 Kč je podmíněno splněním studijních povinností. Stipendium pro nejúspěšnější řešitele nabízí také Nadační fond Emila Votočka při Fakultě chemické technologie VŠCHT Praha. Úspěšní řešitelé Národního kola ChO přijatí ke studiu na této fakultě mohou požádat o stipendium pro první ročník studia. Nadační fond E. Votočka poskytne třem nejúspěšnějším účastníkům kategorie A resp. jednomu kategorie E během 1. ročníku studia stipendium ve výši 10 000 Kč.²

Účastníci Národního kola Chemické olympiády kategorie A nebo E, kteří se запиší do prvního ročníku chemických oborů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, obdrží při splnění studijních povinností umožňujících postup do druhého ročníku mimořádné stipendium ve výši 30 000 Kč.³

Celostátní soutěž řídí Ústřední komise Chemické olympiády v souladu s organizačním řádem. Na území krajů a okresů řídí Chemickou olympiádu krajské a okresní komise ChO. Organizátory krajského kola pro žáky středních škol jsou krajské komise ChO ve spolupráci se školami, krajský-

¹ Kategorie E je určena pro žáky odborných škol, kteří mají alespoň 2 hodiny chemie a 2 hodiny laboratorních cvičení týdně po celou dobu studia (tj. 4 roky).

² Stipendium bude vypláceno ve dvou splátkách, po řádném ukončení 1. semestru 4 000 Kč, po ukončení 2. semestru 6 000 Kč. Výplata je vázána na splnění všech studijních povinností. Celkem může nadační fond na stipendia rozdělit až 40 000 Kč v jednom roce.

³ Podrobnější informace o tomto stipendiu jsou uvedeny na webových stránkách fakulty <http://www.natur.cuni.cz/fakulta/studium/agenda-bc-mgr/predpisy-a-poplatky/stipendia>. Výplata stipendia je vázána na splnění studijních povinností umožňujících postup do druhého ročníku.

mi úřady a pobočkami České chemické společnosti a České společnosti průmyslové chemie. Na školách řídí školní kola ředitel a pověřený učitel.

V souladu se zásadami pro organizování soutěží je pro vedení školy závazné, v případě zájmu studentů o Chemickou olympiádu, uskutečnit její školní kolo, případně zabezpečit účast studentů v této soutěži na jiné škole.

První kolo soutěže (školní) probíhá na školách ve všech kategoriích zpravidla ve třech částech. Jsou to:

- a) studijní část,
- b) praktická laboratorní část,
- c) kontrolní test školního kola.

V tomto souboru jsou obsaženy soutěžní úlohy teoretické a praktické části prvního kola soutěže kategorií A a E. Autorská řešení těchto úloh společně s kontrolním testem a jeho řešením budou obsahem samostatného souboru. Úlohy ostatních kategorií budou vydány v samostatných souborech.

Vzor záhlaví vypracovaného úkolu

Karel VÝBORNÝ
Gymnázium, Korunní ul., Praha 2
3. ročník

Kat.: A, 2014/2015
Úkol č.: 1
Hodnocení:

Školní kolo Chemické olympiády řídí a organizuje učitel chemie (dále jen pověřený učitel), kterého touto funkcí pověří ředitel školy.

Úkolem pověřeného učitele je propagovat Chemickou olympiádu mezi žáky a získávat je k soutěžení, předávat žákům texty soutěžních úkolů a dodržovat pokyny řídících komisí soutěže. Spolu s pověřeným učitelem se na přípravě soutěžících podílejí učitelé chemie v rámci činnosti předmětové komise. Umožňují soutěžícím práci v laboratořích, pomáhají jim odbornou radou, upozorňují je na vhodnou literaturu, popřípadě jim zajišťují další konzultace, a to i s učiteli škol vyšších stupňů nebo s odborníky z praxe a výzkumných ústavů.

Ředitel školy vytváří příznivé podmínky pro propagaci, úspěšný rozvoj i průběh Chemické olympiády. Podporuje soutěžící při rozvoji jejich talentu a zabezpečuje, aby se práce učitelů hodnotila jako náročný pedagogický proces.

Učitelé chemie spolu s pověřeným učitelem opraví vypracované úkoly soutěžících, zpravidla podle autorského řešení a kritérií hodnocení úkolů předem stanovených ÚK ChO, případně krajskou komisí Chemické olympiády, úkoly zhodnotí a seznámí soutěžící s jejich správným řešením.

Pověřený učitel spolu s ředitelem školy nebo jeho zástupcem:

- a) stanoví pořadí soutěžících,
- b) navrhne na základě zhodnocení výsledků nejlepší soutěžící k účasti ve druhém kole,
- c) provede se soutěžícími rozbor chyb.

Ředitel školy zašle příslušné komisi Chemické olympiády jmenný seznam soutěžících navržených k postupu do dalšího kola, jejich opravená řešení úkolů, pořadí všech soutěžících (s uvedením procenta úspěšnosti) spolu s vyhodnocením prvního kola soutěže.

Ústřední komise Chemické olympiády děkuje všem učitelům, ředitelům škol a dobrovolným pracovníkům, kteří se na průběhu Chemické olympiády podílejí. Soutěžícím pak přeje mnoho úspěchů při řešení soutěžních úloh.

VÝŇATEK Z ORGANIZAČNÍHO ŘÁDU CHEMICKÉ OLYMPIÁDY

Čl. 5

Úkoly soutěžících

- (1) Úkolem soutěžících je samostatně vyřešit dané teoretické a laboratorní úlohy.
- (2) Utajení textů úloh je nezbytnou podmínkou regulérnosti soutěže. Se zněním úloh se soutěžící seznamují bezprostředně před vlastním řešením. Řešení úloh (dále jen „protokoly“) je hodnoceno anonymně.
- (3) Pokud má soutěžící výhrady k regulérnosti průběhu soutěže, má právo se odvolat v případě školního kola k učiteli chemie pověřenému zabezpečením soutěže, v případě vyšších soutěžních kol k příslušné komisi Chemické olympiády, popřípadě ke komisi o stupeň vyšší.

Čl. 6

Organizace a propagace soutěže na škole, školní kolo Chemické olympiády

- (1) Zodpovědným za uskutečnění soutěže na škole je ředitel, který pověřuje učitele chemie zabezpečením soutěže.
- (2) Úkolem učitele chemie pověřeného zabezpečením soutěže je propagovat Chemickou olympiádu mezi žáky, evidovat přihlášky žáků do soutěže, připravit, řídit a vyhodnotit školní kolo, předávat žákům texty soutěžních úloh a dodržovat pokyny příslušných komisí Chemické olympiády, umožňovat soutěžícím práci v laboratořích, pomáhat soutěžícím odbornými radami, doporučovat vhodnou literaturu a případně jim zabezpečit další konzultace, a to i s učiteli škol vyšších stupňů nebo s odborníky z výzkumných ústavů a praxe.
- (3) Spolu s učitelem chemie pověřeného zabezpečením soutěže se na přípravě, řízení a vyhodnocení školního kola mohou podílet další učitelé chemie v rámci činnosti předmětové komise chemie (dále jen „předmětová komise“).
- (4) Školního kola se účastní žáci, kteří se do stanoveného termínu přihlásí u učitele chemie, který celkový počet přihlášených žáků oznámí pověřenému učiteli, pokud jím není sám.
- (5) Školní kolo probíhá ve všech kategoriích v termínech stanovených Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a ústřední komise Chemické olympiády zpravidla ve třech částech (studijní část, laboratorní část a kontrolní test).
- (6) Pověřený učitel spolu s předmětovou komisí chemie, je-li ustavena:
 - a) zajistí organizaci a regulérnost průběhu soutěžního kola podle zadání Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a ústřední komise Chemické olympiády,
 - b) vyhodnotí protokoly podle autorských řešení,
 - c) seznámí soutěžící s autorským řešením úloh a provede rozbor chyb,
 - d) stanoví pořadí soutěžících podle počtu získaných bodů,
 - e) vyhlásí výsledky soutěže.
- (7) Po skončení školního kola zašle ředitel školy nebo pověřený učitel:
 - a) organizátorovi vyššího kola příslušné kategorie Chemické olympiády výsledkovou listinu všech účastníků s počty dosažených bodů, úplnou adresou školy a stručné hodnocení školního kola,
 - b) tajemníkovi příslušné komise Chemické olympiády vyššího stupně stručné hodnocení školního kola včetně počtu soutěžících.
- (8) Protokoly soutěžících se na škole uschovávají po dobu jednoho roku. Komise Chemické olympiády všech stupňů jsou oprávněny vyžádat si je k nahlédnutí.

HARMONOGRAM 51. ROČNÍKU CHO KATEGORIE A A E

Studijní část školního kola:	srpen – říjen 2014
Kontrolní test školního kola:	20. 11. 2014
Škola odešle výsledky školního kola okresní komisi ChO nejpozději do:	27. 11. 2014

Krajská komise je oprávněna na základě dosažených výsledků ve školním kole vybrat omezený počet soutěžících do krajského kola ChO.

Soustředění před krajskými koly: jednodenní, 7. 11. 2014 v Brně, 13. 11. 2014 v Praze

Krajská kola: 5. 12. 2014

Předsedové krajských komisí odešlou výsledkovou listinu krajských kol Ústřední komisi Chemické olympiády, VŠCHT Praha, v kopii na NIDM MŠMT ČR Praha dvojím způsobem:

1. Co nejdříve po uskutečnění krajského kola zapíše výsledky příslušného kraje do *Databáze Chemické olympiády*, která je přístupná na webových stránkách www.chemicka-olympiada.cz (přes tlačítko **Databáze**). Přístup je chráněn uživatelským jménem a heslem, které obdržíte od UK ChO. Ihned po odeslání bude výsledková listina automaticky zveřejněna na webových stránkách ChO.
2. Soubory, které jste vkládali do internetové databáze, zašlete také e-mailem na adresu tajemnice zuzana.kotkova@vscht.cz.

Ústřední komise ChO vybere na základě dosažených výsledků v krajských kolech soutěžící do Národního kola ChO.

Národní kolo: 26. – 29. 1. 2015, Zlín

Ústřední komise ChO vybere na základě dosažených výsledků v Národním kole soutěžící do výběrových soustředění (teoretického a praktického). Na Mezinárodní chemickou olympiádu postupují čtyři soutěžící s nejlepšími výsledky v Národním kole a ve výběrových soustředěních.

Mezinárodní olympiáda pro kategorii A: červenec 2015, Baku, Ázerbájdžán

Letní odborné soustředění: 27. 6. – 11. 7. 2015, Běstvína

Organizátoři vyberou na základě dosažených výsledků v krajských kolech soutěžící, kteří se mohou zúčastnit letního odborného soustředění Chemické olympiády v Běstvině.

KONTAKTY NA KRAJSKÉ KOMISE CHO PRO ŠKOLNÍ ROK 2014/2015

kraj	předseda tajemník	instituce	kontakt
Praha	RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.	Ústav anal. chemie AVČR Oddělení stopové prvkové analý- zy Videňská 1083 142 20 Praha 4	tel.: 241 062 487 jkratzer@biomed.cas.cz
	Michal Hrdina	Stanice přírodovědců DDM hl.m. Prahy Drtinova 1a 150 00 Praha 5	tel.: 222 333 863 hrdina@ddmp Praha.cz
Středočeský	RNDr. Marie Vasilešská, CSc.	katedra chemie PedF UK M. D. Rettigové 4 116 39 Praha 1	tel.: 221 900 256 marie.vasileska@seznam.cz
	Ing. Hana Kotoučová	katedra chemie PedF UK M. D. Rettigové 4 116 39 Praha 1	tel.: 221 900 256 hana.kotoucova@pedf.cuni.cz
Jihočeský	RNDr. Karel Lichtenberg, CSc.	Gymnázium Jírovcova 8 371 61 České Budějovice	tel.: 387 319 358 licht@gymji.cz
	Ing. Miroslava Čermáková	DDM U Zimního stadionu 1 370 01 České Budějovice	tel.: 386 447 319 cermakova@ddmcb.cz
Plzeňský	Mgr. Jana Brichtová	Masarykovo Gymnázium Petáková 2 301 00 Plzeň	tel.: 377 270 874 pertlova@mgplzen.cz
	RNDr. Jiří Cais	Krajské centrum vzdělávání a jazyková škola 5. května 42 301 00 Plzeň	tel.: 377 350 421 cais@kcvsj.cz
Karlovarský	Ing. Miloš Krejčí	Gymnázium Ostrov Studentská 1205 363 01 Ostrov	tel.: 353 612 753; 353 433 761 milos.krejci@centrum.cz
	Ing. Pavel Kubeček	Krajský úřad Karlovar. kraje Závodní 353/88 360 21 Karlovy Vary	tel.: 354 222 184; 736 650 096 pavel.kubecek@kr-karlovarsky.cz
Ústecký	Mgr. Tomáš Sedlák	Gymnázium Teplice Čs. dobrovolců 530/11 415 01 Teplice	tel.: 417 813 053 sedlak@gymtce.cz
	zatím nezvolen		
Liberecký	PhDr. Bořivoj Jodas, Ph.D.	katedra chemie FP TU Hálkova 6 461 17 Liberec	tel.: 485 104 412 borivoj.jodas@volny.cz
	Ing. Anna Sýbová	DDM Větrník Riegrova 16 461 01 Liberec	tel.: 485 102 433 anna.sybova@ddmliberec.cz
Královéhradecký	Mgr. Veronika Machková, Ph.D.	Přírodovědecká fakulta UHK, Rokitanského 62 500 03 Hradec Králové	tel.: 603 539 197 Veronika.Machkova@uhk.cz
	Mgr. Dana Beráková	Školské zařízení pro DVPP KHK Štefánikova 566 500 11 Hradec Králové	tel.: 725 059 837 berakova@cvkhk.cz
Pardubický	Ing. Zdeněk Bureš	Univerzita Pardubice, FChT Kated- ra obecné a anorganické chemie Studentská 573 532 10 Pardubice	tel.: 466 037 253 Bures.Zdenek@seznam.cz
	Soňa Petridesová	DDM Delta Gorkého 2658 530 02 Pardubice	tel.: 777 744 954 petridesova@ddmdelta.cz

Vysočina	RNDr. Jitka Šedivá	Gymnázium Jihlava Jana Masaryka 1 586 01 Jihlava	tel.: 567 303 613 jitkasediva@gymnaziumjihlava.cz
	RNDr. Josef Zlámalík	Gymnázium Jihlava Jana Masaryka 1 586 01 Jihlava	tel.: 567 303 613 josefzlamalik@gymnaziumjihlava.cz
Jihomoravský	RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.	Gymnázium Brno Křenová 36 602 00 Brno	tel.: 604 937 265 valinka@centrum.cz
	Mgr. Zdeňka Antonovičová	Středisko volného času Lužánky Lidická 50 658 12 Brno – Lesná	tel.: 549 524 124, 723 368 276 zdenka@luzanky.cz
Zlínský	Ing. Lenka Svobodová	ZŠ Zlín Komenského 78 763 02 Zlín - Malenovice	tel.: 776 010 493 l.svob@seznam.cz
	RNDr. Stanislava Ulčíková (kat. D)	ZŠ Slovenská 3076 760 01 Zlín	tel.: 577 210 284 ulcikova@zsslovenska.eu
	Petra Marková	odd. mládeže, sportu a rozvoje lid. zdrojů, KÚ Zlínského kraje Třída T. Bati 21 761 90 Zlín	tel.: 577 043 744 petra.markova@kr-zlinsky.cz
Olomoucký	RNDr. Lukáš Müller, Ph.D.	PřF UP Olomouc, katedra analytické chemie tř. 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc	tel.: 585 634 419 mlluk@post.cz
	RNDr. Karel Berka, Ph.D.	Univ. Palackého v Olomouci Přírodovědecká fakulta Katedra fyzikální chemie tř. 17. listopadu 1192/12 771 46 Olomouc	tel.: 585 634 769 karel.berka@upol.cz
Moravskoslezský	Mgr. Alena Adamková	Gymnázium Studentská 11 736 01 Havířov	tel.: 731 380 617 alena-adamkova@volny.cz
	Mgr. Marie Kociánová	Středisko přírodovědců Čkalova 1881 708 00 Ostrava – Poruba	tel.: 599 527 321 marie.kocianova@svc-korunka.cz

Další informace získáte na této adrese.

RNDr. Zuzana Kotková
VŠCHT Praha
Technická 5, 116 00 Praha 6 – Dejvice
tel: 725 139 751
e-mail: zuzana.kotkova@vscht.cz

Podrobnější informace o Chemické olympiádě a úlohách minulých ročníků získáte na stránkách
<http://www.chemicka-olympiada.cz>

Ústřední komise ChO je členem Asociace českých chemických společností. Informace o Asociaci
a o spoluvyhlašovatelích ChO České chemické společnosti naleznete na internetových stránkách
<http://www.csch.cz>

Významným chemickým odborným časopisem vydávaným v češtině jsou Chemické listy.
Seznámit se s některými články můžete v Bulletinu, který vychází čtyřikrát ročně a naleznete ho i
na internetových stránkách na adrese **<http://www.uochb.cas.cz/bulletin.html>**.

DŮLEŽITÉ UPOZORNĚNÍ

Počínaje školním rokem 2012/2013 je pro účastníky ChO povinná **elektronická registrace**. Tato registrace usnadní práci krajským komisím, usnadní komunikaci s účastníky soutěže při výběru do vyšších kol a umožní získat statistická data o průběhu soutěže.

Žádáme všechny studenty se zájmem o účast v soutěži, aby provedli elektronickou registraci následovně:

1. Na **www.chemicka-olympiada.cz** v menu „**Přihlášení**“ klikněte na „**Vytvořit účet**“. Uveďte:
 - celé svoje jméno ve formátu „Jméno_Příjmení“ (Jméno mezera Příjmení)
 - zvolené uživatelské jméno, heslo (2×), e-mail (2×)
 - dále adresu bydliště, kraj, identifikaci školy a ročník studia a soutěžní kategorii ChO
2. Po stisku tlačítka „**Registrovat**“ obdržíte e-mail potvrzující vaši registraci s rekapitulací vašeho uživatelského jména a hesla a odkazem pro aktivaci účtu.
3. Podle pokynů v e-mailu proveďte aktivaci vašeho účtu. V budoucnosti můžete svůj profil upravovat a aktualizovat údaje.

Učitele žádáme, aby studenty vyzvali k registraci. Krajské komise budou studenty na základě dosažených výsledků v nižším kole vybírat z databáze registrovaných studentů. Pokud by student nebyl zaregistrovaný, krajská komise ho „neuvidí“ a nemůže ho do krajského kola pozvat.

Zasílání výsledků nižších kol krajských komisím v tištěné podobě nebo e-mailem se nemění.

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Autoři

RNDr. Petr Holzhauser, Ph.D.

Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha

Recenzenti

doc. RNDr. Jan Kotek, Ph.D. (odborná recenze)

Katedra anorganické chemie, PřF UK v Praze

RNDr. Vladimír Vít (pedagogická recenze)

Gymnázium Ostrov

Doporučená literatura:

1. G. I. Brown: Úvod do anorganické chemie, SNTL/Alfa, Praha 1982, čl. 8.1 až 8.5 (str. 92–96), čl. 9.6 (str. 112–114), kap. 21 (pasáže týkající se síry, str. 211–229), kap. 22 (str. 230–238)
2. J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský: Obecná a anorganická chemie, SNTL/Alfa, Praha 1989, strukturní elektronové vzorce (str. 132–135), čl. 6.5 (str. 137–141), čl. 13.7 (str. 273–275), kap. 17 (pasáže týkající se síry, str. 320–344)
3. Internetové vyhledávače, klíčová slova – pojmy uvedené v úvodu
4. Středoškolské učebnice, kapitoly a pasáže týkající se síry a pojmů uvedených v úvodu

Rozšiřující literatura:

5. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie prvků, Informatorium 1993, kap. 15 (str. 794–914)
6. O. Exner: Struktura a fyzikální vlastnosti organických sloučenin, SNTL/Alfa, Praha 1982, čl. 1.7 (str. 65–76)

Vážení soutěžící,

anorganická část letošního ročníku Chemické olympiády kategorií A a E sice bude zaměřena na jediný prvek – síru, ale nemusíte se obávat, nežádám po vás hluboké znalosti systematické chemie, ale zejména přemýšlení, uplatnění obecných principů a logickou úvahu. Přijde řeč na některé skupiny sloučenin síry – sulfidy, oxidy a zejména kyslíkaté kyseliny. U sulfidů se budeme zabývat jejich strukturou, měli byste se seznámit s pojmy *krystalová mříž*, *struktura*, *strukturní typ*, *vzorcová jednotka*, *teoretická hustota*, a s jednotlivými typy *bodových poruch*.

Z obecných pojmů bude kladen důraz na *strukturní elektronové vzorce* (*oktet*, *formální náboj*, *rezonanční struktura*, *její energie*, *řád a energie vazby*), neobejdete se bez *vyčíslování chemických rovnic* (včetně redoxních).

Anorganická chemie se však přece jen neobejde bez určitých systematických znalostí, měli byste znát *základní sloučeniny síry v běžných oxidačních číslech a jejich chemické vlastnosti*.

Držím palce při postupu do vyšších kol a doufám, že si řešení úloh užijete alespoň tak, jak si autor užil jejich vymýšlení!



Úloha 1 Kyselina sírová

5,5 bodu

Výroba kyseliny sírové se dá rozdělit do dvou základních kroků – (i) výroba SO_2 a (ii) katalytická oxidace SO_2 na SO_3 a jeho zpracování na H_2SO_4 . Jednou z možností výroby SO_2 je redukční zpracování síranů.

Pražením anhydritu (síran vápenatý, na obrázku) s koksem za nepřístupu vzduchu vzniká sulfid vápenatý (1). Ten poskytuje rovnovážnou reakci s dalším anhydritem oxid siřičitý a oxid vápenatý (2). Podle způsobu oxidace SO_2 rozlišujeme dnes již historický *komorový* a současný *kontaktní* způsob výroby kyseliny sírové.



1. Napište vyčíslené rovnice reakcí (1) a (2).
2. Nakreslete strukturní elektronový vzorec síranového aniontu.
3. Jaká sloučenina je katalyzátorem oxidace SO_2 na SO_3 při komorovém, resp. kontaktním způsobu výroby?
4. Přechodně vznikající sulfid vápenatý má krystalovou mřížku odpovídající strukturnímu typu NaCl. Načrtněte strukturu elementární buňky CaS. Kolik obsahuje vzorcových jednotek?
5. Vypočítejte teoretickou hustotu CaS v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pokud je délka hrany elementární buňky (mřížkový parametr) $a = 570 \text{ pm}$.
 $A(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $A(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
6. Ve skutečnosti obsahují krystaly různé poruchy. Můžeme rozlišit tři případy:
 - i) v krystalové struktuře něco chybí,
 - ii) v krystalové struktuře je něco navíc, nebo
 - iii) v krystalové struktuře je něco jiného.
 Jak se tyto bodové poruchy nazývají?

Úloha 2 Kyseliny $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_x$

7,5 bodu

Existuje celá řada kyselin síry obecného vzorce $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_x$. Jejich přehled uvádí následující tabulka:

Název kyseliny	Vzorec kyseliny	Průměrné oxidační číslo síry	Sodná sůl
thiosírová			
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$		
		+IV	
dithionová			
		+VI	
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$		

1. Do tabulky doplňte chybějící názvy, vzorce a průměrná oxidační čísla síry. Do posledního sloupce k sodným solím uvedených kyselin přiřaďte vždy jedno z následujících tvrzení:

antioxidant ve vývojce, mineralizace vzorků v analytické chemii, iniciační činidlo polymerace alkenů, ustalovač, odbarvovač DUHA, velmi stabilní vůči oxidaci i redukci

2. Nakreslete strukturní elektronové vzorce všech kyselin⁴. Ve vzorcích dvou kyselin jsou atomy síry v jiném než průměrném oxidačním čísle. Které to jsou a proč?



3. Vyčíslenými *iontovými* chemickými rovnicemi popište následující děje:
- Thiosíran rozpouští bromid stříbrný.
 - Dithioničitan se vyrábí redukcí oxidu siřičitého zinkovým prachem.
 - Disiřičitany vznikají zahříváním koncentrovaných roztoků hydrogensiřičitanů
 - Nerozpustný dithionan barnatý se připravuje oxidací roztoku oxidu siřičitého burelem v přítomnosti barnaté soli.
 - Kyselina disírová vzniká zaváděním oxidu sírového do bezvodé kyseliny sírové.
 - Oxidací stříbrných iontů peroxodisíranem vznikají stříbrnaté ionty.

⁴ Většina uvedených kyselin není stabilní. Stabilní jsou soli těchto kyselin.

Úloha 3 Thiosloučeniny

3 body

Thiokyanatan sodný je analytické činidlo. Lze jej připravit reakcí sirouhlíku s amidem sodným.

1. K čemu se v analytické chemii používá?
2. Napište rovnici jeho přípravy.
3. Strukturu thiokyanatanového iontu lze popsat pomocí několika rezonančních struktur. Nakreslete všechny lewisovské⁵ rezonanční struktury. Která z nich je nejméně významná (= má největší energii) a proč? Jaký mají přibližný řád vazby mezi jednotlivými atomy? Na kterých atomech je v aniontu lokalizován záporný náboj?
4. Okyselením roztoku dojde k protonizaci thiokyanatanových iontů. Podle toho, na kterém atomu dojde k protonizaci, může vzniknout molekula kyseliny thiokyanaté, nebo isothiokyanaté. Nakreslete jejich strukturní elektronové vzorce.
5. Kyseliny z předchozí otázky představují zvláštní druh izomerů. Jak se tato izomerie nazývá? Jaký je vztah takových dvou izomerů?
6. Co vyjadřuje předpona thio- v názvech sloučenin?
7. Starší název pro thiokyanatan je rhodanid, nápadně podobný názvům Rhodos, rhodium, rhodamin... Jaký je jeho původ?

⁵ Lewisovské = takové, kde mají všechny atomy kromě vodíku oktet.

Autor

Bc. David Hurný

Katedra organické chemie, PřF UK v Praze

Ing. Ivana Jurásková

Katedra organické chemie, PřF UK v Praze

Ing. Petra Ménová

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR

Ústav organické chemie, VŠCHT Praha

Recenzenti

doc. RNDr. Jan Veselý, Ph.D. (odborná recenze)

Katedra organické chemie, PřF UK v Praze

RNDr. Vladimír Vít (pedagogická recenze)

Gymnázium Ostrov

V letošním ročníku se v úlohách věnovaných organické chemii zaměříme na heterocyklické sloučeniny. Pro zvládnutí úloh se seznamte s následujícími tématy:

- stanovení formálního oxidačního čísla v organické sloučenině
- aromaticita a Hückelovo pravidlo
- heterocyklické sloučeniny – heterocykloalkany, heterocykloalkeny, heteroannuleny
- triviální a semitriviální názvy heterocyklů
- příprava heterocyklických sloučenin, zejména syntéza furanu, pyrrolu, pyridinu a indolu
- reaktivita heterocyklických sloučenin – elektrofilní a nukleofilní aromatická substituce, katalytická hydrogenace, Diels-Alderova reakce, Mannichova reakce, lithiace, Čičibabinova reakce
- příprava, vlastnosti a reaktivita pyridin-*N*-oxidu
- využití heterocyklických sloučenin v organické syntéze – DCC a karbonyldiimidazol v syntéze funkčních derivátů karboxylových kyselin; DABCO v Baylis-Hillmanově reakci; 1,3-dithian a umpolung organických sloučenin
- zápis mechanismů chemických reakcí

Při přípravě čerpejte z doporučené literatury. Cenným zdrojem informací je také internet, zde se však opírejte pouze o osvědčené zdroje (materiály univerzit, wikipedie...).

Doporučená literatura:

1. J. Honza, A. Mareček: Chemie pro čtyřletá gymnázia 3. díl, Nakladatelství Olomouc, 1998, str. 101–111 (heterocyklické sloučeniny).
2. J. McMurry: Organická chemie, český překlad 6. vydání, VUT Brno, VŠCHT Praha, 2007, str. 136–149 (reakční mechanismy), 222–224 a 558 (katalytická hydrogenace), 475–480 (Diels-Alderova reakce), 502–515 (aromaticita), 528–577 (elektrofilní a nukleofilní aromatická substituce), 890 (Mannichova reakce), 1006 (DCC), 1061–1068 (heterocyklické sloučeniny).
3. J. Vacík a kol.: Přehled středoškolské chemie, 1. vydání; SPG - pedagogické nakladatelství: Praha, 1999, str. 262–263 (heterocyklické sloučeniny), 263–273 (reakční mechanismy).
4. F. Liška: Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin, 1. vydání; VŠCHT Praha, 2008, str. 23–33 (oxidační číslo), 127–150 (názvosloví heterocyklů).

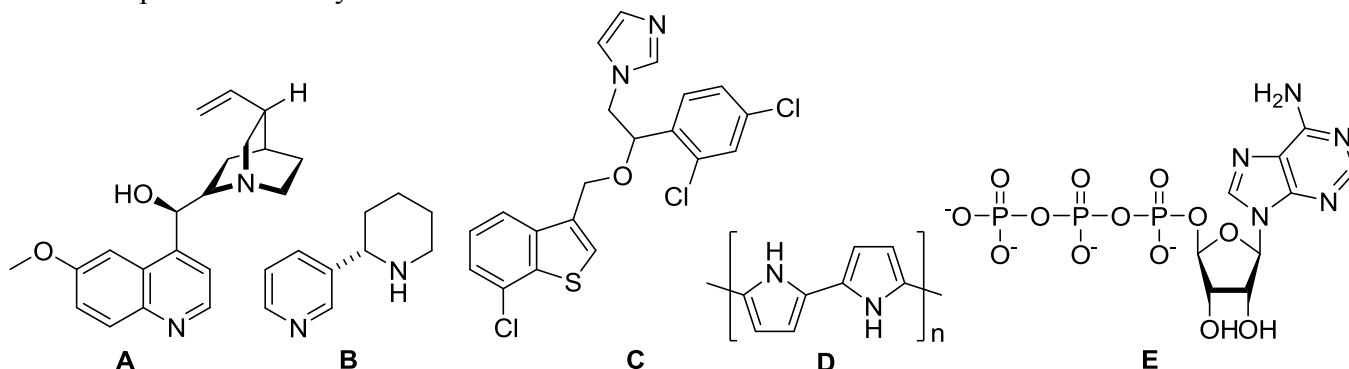
Rozšiřující literatura:

1. V. Kozmík: Heterocyklické sloučeniny, dostupné z:
http://uoch.vscht.cz/cz/download/Heterocyklicke_slouceniny.pdf
2. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers: Organic Chemistry first edition, Oxford University Press, 2009, str. 171–179 a 1148 (aromaticita), 547–579 (elektrofilní aromatická substituce), 589–597 (nukleofilní aromatická substituce), 712–715 a 758–759 a 1171 a 1158 (Mannichova reakce), 905–924 (Diels-Alderova reakce), 1185–1216 (heterocyklické sloučeniny).

Úloha 1 Heterocyklické sloučeniny kolem nás**5 bodů**

Heterocyklické sloučeniny tvoří různorodou skupinu látek se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Svě zástupce mají mezi přírodními látkami, patří sem např. sacharidy, aminokyseliny, nukleové báze, alkaloidy. Přírodní i syntetické heterocyklické sloučeniny nacházejí uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích.

- Na následujícím obrázku je uvedeno pět sloučenin: Anabasin (analog nikotinu), Sertaconazol, ATP, chinin a polypyrrol. S využitím literatury se pokuste k výše zmíněným sloučeninám přiřadit správné struktury **A–E**.

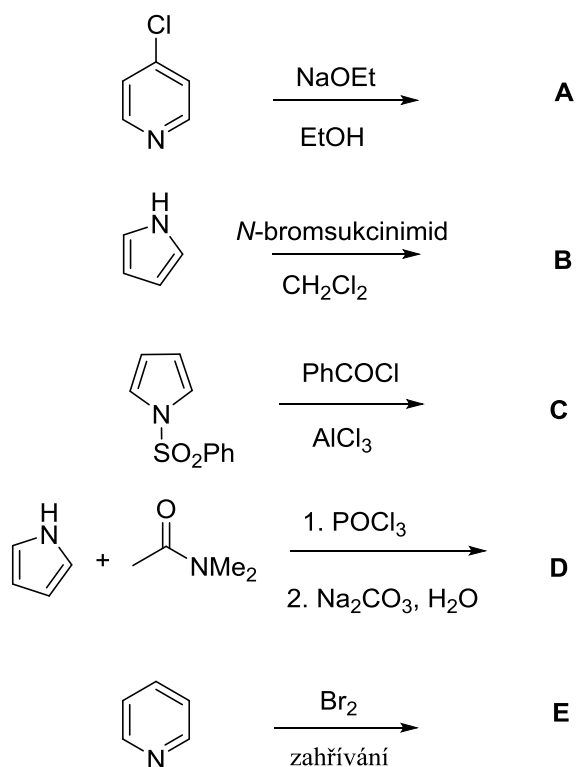


- V literatuře vyhledejte, k čemu jsou sloučeniny **A–E** využívány.
- Sloučeniny **A–E** jsou deriváty heterocyklů, identifikujte jednotlivé heterocykly, od kterých jsou odvozeny (polycyklické heterocykly preferujte před monocyklickými), a pojmenujte je za využití triviálních názvů.
- Rozhodněte, které z vámi nalezených jednotlivých heterocyklů jsou aromatické.

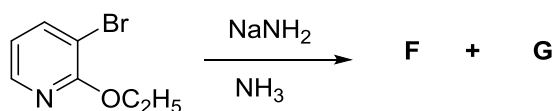
Úloha 2 Reaktivita vybraných heterocyklů**5 bodů**

Pyrrol a pyridin jsou dusíkaté heterocykly. Pro posouzení jejich reaktivity je výhodné posoudit, zda dané sloučeniny vykazují aromatický charakter či nikoliv. Průběh reakce je také ovlivněn přítomností substituentů na základním heterocyklu, proto je potřeba věnovat pozornost také jim.

1. Doplňte produkty **A-E** níže uvedených reakcí.



2. Vysvětlete, proč nukleofilní substituce 4-chlorpyridinu probíhá mnohem snadněji než substituce 3-chlorpyridinu.
3. Napište produkty **F** a **G** reakce mezi 3-brom-2-ethoxypyridinem a amidem sodným. Vznik dvou produktů vysvětlete zakreslením mechanismu reakce.

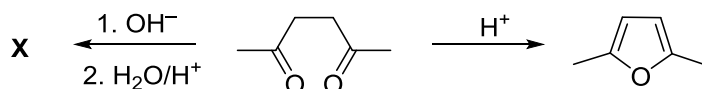


Úloha 3 Furan a tetrahydrofuran (THF)

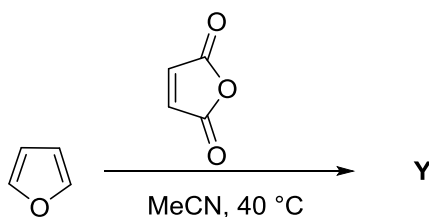
6 bodů

THF lze považovat za nasycený derivát furanu. Jedná o velice významné rozpouštědlo.

1. THF můžeme získat redukcí furanu. Jaké redukční činidlo byste k této transformaci použili? Jaká jsou formální oxidační čísla atomů uhlíku v molekule furanu a THF?
2. THF je v některých případech (například při přípravě Grinardových činidel) nutno předem zbavit vody, kterou obsahuje. Jedním z postupů, jak získat suchý THF, je destilace v přítomnosti Na a benzofenonu. Výhodou tohoto postupu je, že suchost rozpouštědla lze indikovat vizuálně – v bezvodém prostředí vzniká anionradikál způsobující modrofialové zabarvení. Napište rovnici vzniku tohoto anionradikálu. Jak bezpečně odstraníte zbytky Na?
3. THF by se měl uchovávat v tmavých láhvích a bez přítomnosti vzduchu (pod inertní atmosférou). Popište chemickou rovnici, jakému riziku se vystavujeme, pokud k THF umožníme přístup kyslíku. Nápodědou vám může být skutečnost, že při této reakci dochází k redukci molekulového kyslíku.
4. Deriváty furanu lze také připravit tzv. cyklodehydratací 1,4-diketonu v kyselém prostředí.
 - a) Po kom je pojmenovaná tato obecná metoda pro přípravu pětičlenných heterocyklických sloučenin?
 - b) Jaký produkt bude vznikat za bazických podmínek?



5. Furan, podobně jako některé další heterocykly, ochotně reaguje jako dien při Diels-Alderových reakcích. Jaký produkt očekáváte v uvedeném případě (neuvažujte stereochemii produktu)?



Autoři

Mgr. Radek Matuška

*Střední průmyslová škola chemická, Brno
Laboratoř výpočetní chemie, NCBR, CEITEC-MU
PřF MU v Brně*

RNDr. Karel Berka, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie, RCPTM, PřF UP v Olomouci

Mgr. Petra Kührová, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie, RCPTM, PřF UP v Olomouci

Recenzenti

prof. RNDr. Petr Slaviček, Ph.D. (odborná recenze)

Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

RNDr. Vladimír Vít (pedagogická recenze)

Gymnázium Ostrov

Drahé chemické nadšenkyně, drazí chemičtí nadšenci,

v letošním ročníku chemické olympiády se ve fyzikálně-chemické části budeme zabývat zejména *bioenergetikou* a jevy s ní spojenými. Měli byste se proto poměrně dobře seznámit s následujícími kapitolami z fyzikální chemie a struktury biomolekul:

- úvod do termochemie (teplo, tepelná kapacita, enthalpie, termochemické zákony)
- práce, energie a výkon
- základní pojmy z termodynamiky (enthalpie, entropie, Gibbsova energie a jejich změny)
- chemická rovnováha (rovnovážná konstanta, Guldbergův–Waagův zákon, vztah mezi rovnovážnou konstantou a změnou Gibbsovy energie, ovlivnění chemické rovnováhy teplotou a tlakem, pH)
- standardní⁶ termodynamické a standardní biochemické (dále jen fyziologické) podmínky a bioenergetika za těchto podmínek
- sekundární struktura některých biomolekul (proteiny a nukleové kyseliny), vazebné a nevazebné interakce, které tyto molekuly stabilizují
- základní chemické výpočty (látkové množství, směsi, stechiometrické výpočty, výpočty s ideálními plyny)

Nápomocna Vám budiž doporučená literatura a jakékoliv další informační zdroje s vyhledáním výše uvedených klíčových slov.

⁶ Za standardní podmínky budeme v celé fyzikálně-chemické části brát zavedených 25 °C, tlak 1 atm a standardní koncentrace látek 1 mol·dm⁻³.

Doporučená literatura:

1. W. J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL Praha 1979, 65–83, 87–94, 111–115, 292–310.
2. P. W. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha, 2013.
3. M. Kodíček, V. Karpenko: Biofyzikální chemie, 3. vydání, Academia Praha, 2013, 15–56.
4. D. Voet, J. G. Voet: Biochemie, Victoria Publishing Praha, 1995, 44–59, 154–167, 435–465.
5. Internetové zdroje s vyhledáním uvedených klíčových slov.

Úloha 1 Pocení

5 bodů

Člověk se zapotí nejen u řešení úloh z fyzikální chemie, ale třeba při náročném pohybovém tréninku, běhu nebo také v sauně. Každá z těchto aktivit je spojená s ohříváním těla, přičemž tělo se samozřejmě s tímto ohřevem musí vypořádat tak, aby jeho teplota zůstala víceméně stále kolem 37 °C. Pro další výpočty uvažujme hustotu vody 1,0 g·cm⁻³, tepelnou kapacitu těla 3,47 kJ·kg⁻¹·K⁻¹ a tepelnou kapacitu vody 75 J·mol⁻¹·K⁻¹, standardní molární výparnou enthalpii vody 44 kJ·mol⁻¹ a průměrně hmotného člověka, který váží 75 kg, jehož bazální metabolismus produkuje standardně 840 kJ·h⁻¹.

Předpokládejme nyní, že si jdeme na hodinu zaběhat, vezmeme to zlehka, tedy průměrnou rychlostí 9 km/h, abychom nevyplivli plíce. Při běhu touto rychlostí uvolní svaly, které zapojujeme, navíc 2800 kJ·h⁻¹.

1. Vypočítejte, o kolik °C by se tělo při takovém běhu ohřálo, kdyby nebylo chlazeno pocením. Předpokládejte, že z celkové uvolněné energie se na teplo přemění 80 %.
2. Z předchozího příkladu je evidentní, že teplo musí být někudy odváděno. Za normálních podmínek je teplo odváděno z 60 % zářením, nicméně při fyzické aktivitě zajišťuje záření jen asi 30 % odvodu tepla a zbytek je na perspiraci neboli pocení. Na základě těchto dat určete, kolik vody člověk musí vypotit, aby se při běhu nepřehřál, tedy aby jeho teplota zůstala na 37 °C.
3. *A propos*, jaký druh záření se stará o tepelnou výměnu těla?

Rozdílná situace samozřejmě nastává v podmínkách, kdy není zajištěn přestup tepla do okolí, tedy např. v sauně. Tam se tělo ohřívá jak vlastním metabolismem, tak teplem z okolí. Hlavní termoregulační funkci tak přebírá samo pocení. Je známo, že během jednoho saunování člověk vypotí až 1 litr vody (který se samozřejmě musí doplňovat pitím).

4. Jaké množství tepla se odvede výparem vypocené vody během jednoho saunování?
5. O kolik by se lidské tělo ohřálo, kdyby nebylo v sauně chlazeno pocením?

Vyzařování tepla tělem se řídí Stefan–Boltzmannovým zákonem, který říká, že intenzita vyzařování (plošný zářivý výkon) je přímo úměrná čtvrté mocnině teploty tělesa:

$$J_Q = \sigma \cdot T^4$$

Ve výše uvedeném vztahu je J_Q intenzita vyzařování a $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$.

6. Je-li plocha těla zhruba 1,5 m², jaký je radiační výkon těla, pokud jeho fyziologická teplota činí 37 °C a teplota okolí je 20 °C?

Úloha 2 Termodynamická analýza stability DNA

5 body

Jednoduchá termodynamika nám dovoluje přibližně rozklíčovat i tak složité děje, jakými je např. tvorba dvošroubovicové struktury dsDNA⁷ a samozřejmě její denaturace. Na základě termodynamických měření byl vytvořen model⁸ termodynamických funkcí pro reakci dvou komplementárních vláken ssDNA na dsDNA založený na příspěvcích párů dinukleotidů a koncových (terminálních) párů nukleotidů. Tyto energie odpovídají stabilizaci dsDNA v rámci dinukleotidů uvnitř řetězce. Postup termodynamické analýzy tvorby dsDNA pak spočívá v tom, že sečteme termodynamické příspěvky všech možných párů dinukleotidů v nově se formující dvoušroubovici a k této sumě přičteme ještě iniciační Gibbsovu energii tvorby páru samostatných nukleotidů na obou koncích dsDNA:

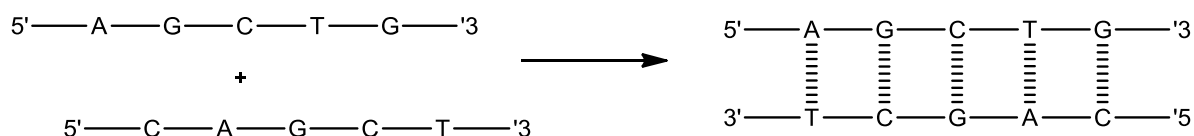
$$\Delta_{\text{DNA}} G^{\circ} = \Delta_{\text{ter}} G^{\circ} + \sum_i (\Delta_{\text{seq}} G^{\circ})_i$$

Takže například interakce trinukleotidů AGC a TCG se skládá z příspěvků pro oba terminální páry (A::T a C::G) a stabilizačních energií všech dvou kombinací dinukleotidů (AG::TC a GC::CG).

Analýza termodynamických měření při 298 K poskytla následující hodnoty příspěvků:

Dinukleotid	5'—A—G 3'—T—C	5'—G—C 3'—C—G	5'—T—G 3'—A—C	terminální AT pár	terminální GC pár
$\Delta_{\text{seq}} G^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-5,40	-9,36	-6,12	4,31	4,05
$\Delta_{\text{seq}} H^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-32,6	-41,0	-35,0	9,6	0,4
$\Delta_{\text{seq}} S^{\circ} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-87,9	-102,1	-95,0	17,2	-11,7

- Podle tabulkových hodnot pro tvorbu terminálního A::T páru určete, zda jej stabilizuje enthalpická, nebo entropická část Gibbsovy energie.
- Vypočítejte standardní změnu Gibbsovy energie, enthalpie a entropie při 298 K pro tvorbu následujícího vlákna dsDNA:



- Odhadněte teplotu denaturace tohoto vlákna DNA tak, že vypočtete, při jaké teplotě bude preferován opačný děj, tj. rozpad vlákna (za předpokladu, že koncentrace reaktantů a produktů jsou standardní).

⁷ dsDNA - dvouvláknová DNA, ssDNA – jednovláknová DNA

⁸ vesměs tak, že se studovaly termodynamické změny pro stabilitu různé vzorové dsDNA, ve kterých se postupně na jednom místě postupně měnily dotyčné dinukleotidové páry.

Úloha 3 Regulace glykolysy

6 bodů

Druhým krokem glykolysy je po převodu glukosy (Glc) na glukosa-6-fosfát (Glc6P) její isomerace za účasti enzymu fosfoglukosaisomerasa na fruktosu-6-fosfát (Fru6P). Tato reakce je endoergní s hodnotou $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ} = 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ za standardních podmínek. Za fyziologických podmínek (37 °C) je $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ'} = -2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1. Spočítejte relativní poměr x_{Fru6P} , tj. určete jaké procento cukr-6-fosfátů je přítomno v rovnovážné směsi Glc6P a Fru6P jako Fru6P (a) za standardních termodynamických podmínek, (b) za fyziologických podmínek?
2. Vypočítejte hodnotu $\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$, za předpokladu, že je nezávislá na teplotě v daném zkoumaném intervalu teplot.
3. Sestrojte závislosti $\Delta_{\text{iso}}G' = f(x_{\text{Fru6P}})$ pro fyziologické podmínky a určete, pro jaký molární zlomek x_{Fru6P} je spontánní tvorba produktů a pro které tvorba reaktantů.

Autor**RNDr. Ondřej Vaněk, Ph.D.***Katedra biochemie, PřF UK Praha***RNDr. Marek Ingr, Ph.D.***Ústav fyziky a materiálového inženýrství, FT UTB Zlín**Katedra biochemie, PřF UK Praha***Recenzenti****RNDr. Václav Martínek, Ph.D.** (odborná recenze)*Katedra biochemie a Katedra didaktiky a učitelství chemie,**PřF UK Praha***RNDr. Vladimír Vít** (pedagogická recenze)*Gymnázium Ostrov***Nukleové kyseliny – nosiče paměti života**

Neuvěřitelná rozmanitost života ve všech jeho formách a projevech je založena na jednoznačně určených interakcích tisíců neměnných biologických makromolekul, proteinů a nukleových kyselin. Aby tyto molekuly mohly být syntetizovány v téměř nezměněné podobě v mnoha generacích organismů, musí existovat mechanismus, sloužící k uchovávání informace o jejich struktuře, k jejímu předávání mezi generacemi buněk i celých organismů a k vlastní syntéze těchto molekul z běžných látek buňce dostupných. Tento mechanismus je založen na informaci o primární struktuře proteinů uložené v posloupnosti bází deoxyribonukleové kyseliny - DNA. K jeho fungování je však ještě nutná schopnost DNA obnovovat sama sebe, mechanismus sloužící k převedení informace z DNA do fyzicky existujících proteinů a schopnost proteinových molekul zaujmout jednoznačně danou nativní konformaci, nikoli pouze náhodné klubko. V průběhu tohoto ročníku chemické olympiády si v její biochemické části budeme všimát právě některých aspektů procesu vedoucího od molekuly DNA přes molekuly ribonukleové kyseliny (RNA) k molekulám proteinů, tedy procesů transkripce a translace genu. Zaměříme se také na některé experimentální metody molekulární biologie, které se používají k analýze a manipulaci s nukleovými kyselinami, především pak DNA.

V domácí přípravě se zaměřte na strukturu a funkci DNA, její chemické složení, párování nukleových bází, uložení genů v molekulách DNA u prokaryotních a eukaryotních organismů, genetický kód (nemusíte se ho učit zpaměti, stačí chápat princip), mechanismus transkripce a translace, zejména iniciaci obou procesů. Nastudujte si také princip spektrofotometrického měření koncentrace DNA, jakož i základy klonování genů do plazmidů s pomocí enzymů restričních endonukleas. Dále se seznámte s metodou polymerasové řetězové reakce (PCR), jejím principem a základními aplikacemi a kvantifikací množství jejího produktu. Nastudujte si také princip stanovení koncentrace DNA metodou kvantitativní PCR (qPCR, někdy také označované „real-time PCR“), pojem prahového cyklu a jeho význam ve vyhodnocování výsledků experimentu. Ve všech případech se zaměřte hlavně na pochopení základních principů, k řešení úloh budete potřebovat více správný logický úsudek než znalost nejmenších podrobností.

Přejeme Vám hodně úspěchů při řešení biochemických úloh letošní chemické olympiády!

Doporučená literatura:

1. D. Voet, J. G. Voetová: Biochemie, Victoria Publishing, Praha, 1995
2. Z. Vodrážka: Biochemie, Academia, Praha, 2007
3. D. Sofrová a kol.: Biochemie - základní kurz, Karolinum, 2009
4. J. Koolman, K. H. Roehm: Barevný atlas biochemie, Grada, 2012
5. R. K. Murray: Harperova ilustrovaná biochemie, Galén, 2012
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page, hesla operon, polymerase chain reaction, real-time polymerase chain reaction
7. http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana, hesla polymerázová řetězová reakce
8. <http://pathmicro.med.sc.edu/pcr/realtime-home.htm>

Úloha 1

6 bodů

Následující sekvence nukleotidů (kodogenní vlákno) představuje gen kódující krátký peptid:
ATGGCCATGAGGGCGGACTGTCATGAATGATAATCTGA

1. Kolik aminokyselin bude mít výsledný peptid a jaká bude jeho aminokyselinová sekvence? Zapište pomocí jednopísmenných zkratk aminokyselin.
2. Jak se změní výsledná aminokyselinová sekvence peptidu, pokud dojde k delecii podtržené báze DNA či naopak k jejímu zdvojení – inzerci?
3. Je možné, aby výsledný peptid tvořil dimer spojený kovalentní vazbou? Vysvětlete!
4. Bude se výsledný peptid chovat jako kyselina či jako zásada? Proč? Jakou veličinou acidobazické chování bílkovin jako celku popisujeme?

Úloha 2

6 bodů

Vysvětlete následující pojmy v kontextu molekulární biologie nukleových kyselin:

1. exon, intron
2. promotor
3. induktor, represor
4. operon
5. primer
6. Skupina vět: „Mí! Jakže ježka jeřáby rybáře, jakže ježka jí? Jakže ježka jeřáby rybáře, jakže ježka jím?“ je příkladem určitého jazykového jevu. Jak se tento jev nazývá a jaký je jeho význam v molekulární biologii a genetice?

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)

Autoři

Ing. Michal Kovář
UTB Zlín

Recenzenti

Ing. Zdeněk Bureš (odborná recenze)
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
Lékařská fakulta Univerzity Karlovy v Hradci Králové

RNDr. Vladimír Vít (pedagogická recenze)
Gymnázium Ostrov

Doporučená literatura:

1. Šrámek V., Kosina L.: Analytická chemie, FIN, Olomouc 1996
2. Holzbecher J., Churáček J.: Analytická chemie, SNTL, Praha 1987

Praktické části všech kol 51. ročníku Chemické olympiády kategorie A i E se týkají odměrné analýzy, konkrétně **jodometrie**.

Proto se při studiu nejen doporučené literatury, ale třeba i jiných učebnic analytické chemie, zaměřte v kapitolách o jodometrii na pochopení principů stanovení, na standardizaci odměrných roztoků, na vizuální určení bodu ekvivalence atd.

Dále si osvojte problematiku sestavování rovnic oxidačně-redukčních reakcí a pro vyhodnocení titrací si zopakujte výpočty z rovnic chemických reakcí.

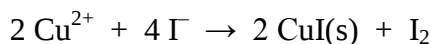
K úspěšnému zvládnutí praktické části je třeba nejen teoretická příprava, ale mimo jiné i manuální zručnost při práci s odměrným nádobím a výborná spolupráce Vašich týčinek a obzvláště čípků při určování bodu ekvivalence.

Úloha 1 Stanovení Cu^{2+} jodometricky

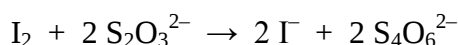
40 bodů

Titrace Cu^{2+} lze využít např. u stanovení obsahu mědi ve slitinách nebo ke stanovení redukujících cukrů.

Jodometrické stanovení měďnatých kationtů je založeno na jejich reakci s nadbytkem jodidu v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí, kdy vzniká téměř nerozpustný jodid měďný a jod.



Vzniklý jod se titruje roztokem thiosíranu, jako indikátor se používá škrobový maz.



Pomůcky:

- kovový stojan s držákem na byretu
- 25 ml byreta
- nálevka 2x (menší na byretu, větší na kys. sírovou)
- titrační baňka 250 ml 3×
- pipeta nedělená 20 ml
- balonek na pipetu
- odměrný válec 5 ml
- stříčka s destilovanou vodou
- kádinka 150–250 ml
- laboratorní předvážky

Chemikálie:

- $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odměrný roztok
- $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$
- KI
- škrobový maz

Pracovní postup:

Do titrační baňky odpipetujte 20 ml roztoku vzorku, odměrným válcem přidejte 2 ml $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ a 2 g pevného KI, kroužením promíchejte tak dlouho, až se KI rozpustí. Poté nechte 5 minut v klidu a vyloučený jod titrujte odměrným roztokem thiosíranu do světležlutohnědého zbarvení suspenze (vzhled bílé kávy).

Přidejte přibližně 2–3 ml škrobového mazu a dokončete titraci, tj. když se přidáním **právě jedné kapky** odměrného roztoku thiosíranu modrá suspenze v titrační baňce odbarví. Zaznamenejte spotřebu odměrného roztoku.

Titraci proveďte 3×

Do pracovního listu zaznamenejte spotřeby odměrného roztoku a vypočítejte průměrnou spotřebu. Z průměrné spotřeby vypočítejte látkovou koncentraci Cu^{2+} ve vzorku a hmotnost mědi ve formě měďnatých kationtů ve 20 ml vzorku.

Doplňující otázky:

1. Jak se využívá jodometrického stanovení Cu^{2+} při stanovení redukujících cukrů? (stručně popište princip)
2. Je sacharóza redukující nebo neredukující a proč?
3. Titrace jodu thiosíranem se provádí v kyselém prostředí. V zásaditém vodném roztoku se jod redukuje thiosíranem na jodid a dále vzniká síran a voda. Napište iontovou rovnici zmíněné chemické reakce thiosíranu s jodem v zásaditém prostředí a vyčíslete.
4. Nakreslete elektronový strukturní vzorec tetrathionanu. Znázorněte všechny valenční elektrony.
5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ není standard a roztok thiosíranu není stálý, proto se před titrací musí standardizovat, například pomocí KBrO_3 tak, že přesná hmotnost KBrO_3 reaguje v roztoku s přebytkem jodidu draselného ve zředěné kyselině sírové a vzniká jod.
 - a) Napište rovnici chemické reakce.Jod se pak titruje roztokem thiosíranu sodného (tuto rovnici nepište, je uvedena v zadání).
 - b) Proč se KI musí použít v přebytku?
6. Roztok thiosíranu se po okyselení rozkládá. Popište iontovou rovnici chemické reakce.
7. Pevný jodid draselný bývá znečištěn jistou stálou látkou, která vzniká oxidací jodidu draselného. Projeví se to tak, že po okyselení roztoku takového jodidu draselného (například kyselinou sírovou) roztok slabě zežloutne a po přidání škrobového mazu jako indikátoru nabude roztok slabě světlemodré barvy.
 - a) O kterou látku, jíž může být znečištěn KI, se jedná?
 - b) Popište iontovou rovnici chemické reakce vznik světležlutého zbarvení po okyselení roztoku znečištěného KI.

pozn. místo trijodidu můžete v oxidačně-redukčních rovnicích psát jod, rovnice budou pak jednodušší

Praktická část školního kola 51. ročníku ChO kategorie A a E

PRACOVNÍ LIST

soutěžní číslo:

body celkem:

Úloha 1 Stanovení Cu^{2+} jodometricky

40 bodů

	1. titrace	2. titrace	3. titrace	průměrná spotřeba
spotřeba roztoku thiosíranu sodného $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [ml]				

body:

Výpočet látkové koncentrace Cu^{2+} ve vzorku:

body:

Výpočet hmotnosti Cu^{2+} ve 20 ml vzorku:

body:

Doplňující otázky:

1. Jak se využívá jodometrického stanovení Cu^{2+} při stanovení redukujících cukrů? (stručně popište princip).

body:

2. Je sacharóza redukující nebo neredukující a proč?

body:

3. Titrace jodu thiosíranem se provádí v kyselém prostředí. V zásaditém vodném roztoku se jod redukuje thiosíranem na jodid a dále vzniká síran a voda. Napište iontovou rovnici zmíněné chemické reakce thiosíranu s jodem v zásaditém prostředí a vyčíslete.

body:

4. Nakreslete elektronový strukturní vzorec tetrathionanu. Znázorněte všechny valenční elektrony.

body:

5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ není standard a roztok thiosíranu není stálý, proto se před titrací musí standardizovat, například pomocí KBrO_3 tak, že přesná hmotnost KBrO_3 reaguje v roztoku s přebytkem jodidu draselného ve zředěné kyselině sírové a vzniklá jod. Napište rovnici chemické reakce. Jod se pak titruje roztokem thiosíranu sodného (tuto rovnici nepište, je uvedena v zadání). Proč se KI musí použít v přebytku?

a) Rovnice reakce s KBrO_3 :

body:

b) Důvod, proč musí být KI v přebytku:

body:

6. Roztok thiosíranu se po okyselení rozkládá. Popište jeho rozklad iontovou rovnicí.

body:

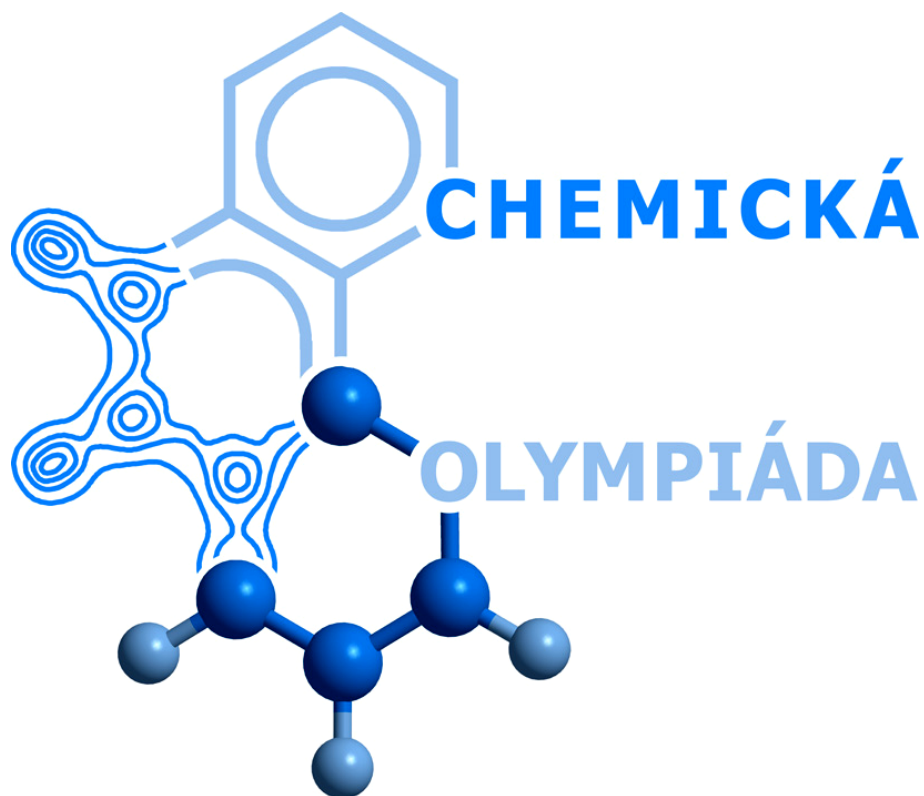
7. Pevný jodid draselný bývá znečištěn jistou stálou látkou, která vzniká oxidací jodidu draselného. Projeví se to tak, že po okyselení roztoku takového jodidu draselného (například kyselinou sírovou) roztok slabě zežloutne a po přidání škrobového mazu jako indikátoru nabude roztok slabě světlemodré barvy.

- a) O kterou látku, jíž může být znečištěn KI, se jedná?

body:

- b) Popište iontovou rovnicí chemické reakce vznik světležlutého zbarvení po okyselení roztoku znečištěného KI.

body:



51. ročník
2014/2015

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ŘEŠENÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

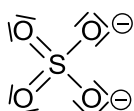
16 BODŮ

Úloha 1 Kyselina sírová

5,5 bodů

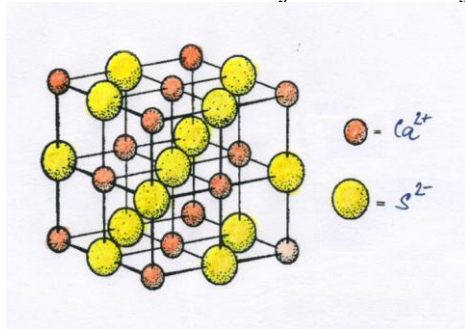
1. Vyčíslené rovnice: (1) $\text{CaSO}_4 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{CaS} + 2 \text{CO}_2$ 0,5 bodu
 příp. $\text{CaSO}_4 + 4 \text{C} \longrightarrow \text{CaS} + 4 \text{CO}$
 (2) $\text{CaS} + 3 \text{CaSO}_4 \longrightarrow 4 \text{CaO} + 4 \text{SO}_2$ 0,5 bodu

2. Vzorec SO_4^{2-} :



0,25 bodu

3. Komorový způsob: NO_2 (lze uзнat nitrozní plyny, NO_x); kontaktní způsob: V_2O_5 . 2×0,25 bodu
4. Elementární buňka CaS obsahuje 4 vzorcové jednotky ($Z = 4$). 0,25 bodu



struktura 0,25 bodu

5. Hustota je vyjádřena podílem hmotnosti a objemu:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Tyto veličiny vyjádříme pro jednu elementární buňku: hmotnost atomů přítomných ve 4 vzorcových jednotkách podělená objemem elementární buňky:

$$m = \frac{4 \cdot M(\text{CaS})}{N_A} \quad V = a^3$$

Dosadíme v jednotkách SI:

$$\rho = \frac{4 \cdot 72,2 \cdot 10^{-3}}{(570 \cdot 10^{-12})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 2590 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 2,59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

za jakýkoliv správný postup výpočtu 2,5 bodu

- 6.
- i) vakance
 - ii) obsazená intersticiální poloha
 - iii) substituce

3×0,25 bodu

Úloha 2 Kyseliny $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_x$

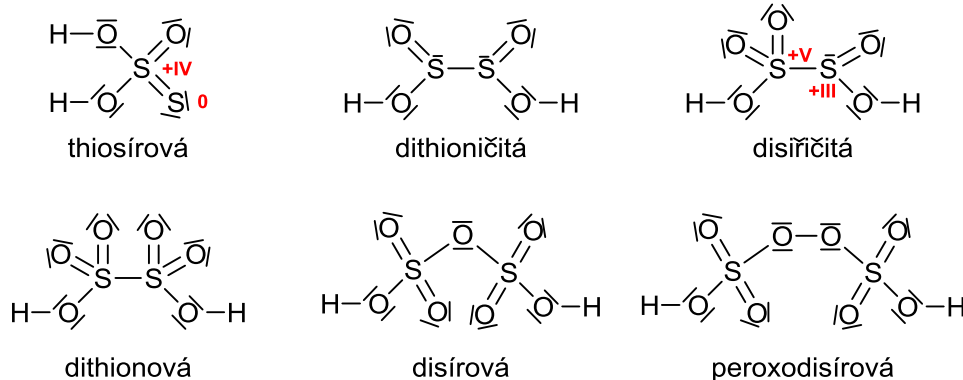
7,5 bodu

1. Doplněná tabulka:

Název kyseliny	Vzorec kyseliny	Průměrné oxidační číslo síry	Sodná sůl
thiosírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+II	ustalovač
dithioničitá	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	+III	odbarvovač DUHA
disířičitá	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	+IV	antioxidant ve vývojce
dithionová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	+V	velmi stabilní vůči oxidaci i redukci
disírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	+VI	mineralizace vzorků v analytické chemii
peroxodisírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	+VI	iniciační činidlo polymerace alkenů

každé doplněné políčko 0,15 bodu; celkem 2,7 bodu

2. Strukturní elektronové vzorce:



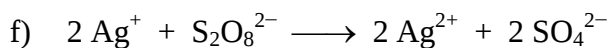
Pozn.: U kyseliny thiosírové uznávat i vzorec thiolového tautomeru s oxidačními čísly +V a -I. za každý vzorec se všemi elektronovými páry 0,25 bodu; celkem 1,5 bodu

Oxidační čísla atomů v molekule se od průměrné hodnoty liší v případě kyseliny thiosírové a disířičité, tedy v molekulách, kde atomy síry nejsou ekvivalentní (oxidační čísla ve vzorcích uvedena červeně).

2×0,15 bodu

3. Iontové rovnice:

- $\text{AgBr} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$
- $\text{SO}_2 + \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$
- $2 \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{SO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{Mn}^{2+}$
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$



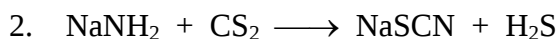
každá vyčíslená rovnice za 0,5 bodu; celkem 3 body

Úloha 3 Thiosloučeninny

3 body

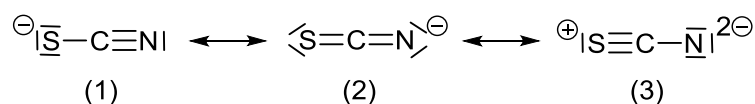
1. Používá se k důkazu a stanovení železitých iontů, se kterými tvoří charakteristicky intenzivně červené zbarvení.

0,15 bodu



0,5 bodu

3. Lewisovské struktury SCN^- :



každá struktura včetně všech elektronových párů a formálních nábojů 0,25 bodu;
celkem 0,75 bodu

Obsah energie a tedy významnost struktury souvisí zejména na velikosti, počtu a méně těž na umístění formálních nábojů. Struktury s většími než jednotkovými formálními náboji mají zpravidla tak vysokou energii, že jsou tak málo významné (přispívají málo k popisu molekuly), že je můžeme zanedbat. Pro struktury s nejvýše jednotkovými formálními náboji platí – čím menší počet formálních nábojů v molekule, tím menší energie a tím více daná struktura přispívá k popisu molekuly. Pro molekuly se stejným počtem stejných formálních nábojů platí, že menší energii mají ty struktury, kde je rozmístění formálních nábojů v souladu s elektronegativitami jednotlivých atomů.

Aplikujeme-li tato pravidla na rezonanční struktury SCN^- , je zřejmé, že struktura (3) má zdaleka největší obsah energie, je tedy málo významná a můžeme ji zanedbat (přítomnost formálního náboje 2-). Struktury (1) a (2) mají energii podobnou (stejný počet stejně velikých formálních nábojů) a budou tedy k popisu částice přispívat podobnou měrou. Přeci jenom poněkud menší energii má struktura (2), kde je záporný formální náboj lokalizován na elektronegativnějším atomu dusíku ($\chi = 3,0$) než struktura (1), kde je na atomu síry ($\chi = 2,6$). Ze struktur (1) a (2) vyplývá, že záporný náboj bude lokalizován na atomech dusíku a síry.

Řád vazby (stejně jako vazebná délka a energie vazby) je váženým průměrem řádů vazby v jednotlivých významně přispívajících rezonančních strukturách. Řád vazby S–C bude tedy poněkud větší než 1,5 a řád vazby C–N bude poněkud menší než 2,5.

nejméně významná struktura 0,1 bodu, přibližné řády vazby $2 \times 0,1$ bodu,
lokalizace náboje $2 \times 0,1$ bodu; celkem 0,5 bodu

4. Strukturní elektronové vzorce kyselin:



každá struktura včetně všech elektronových párů 0,25 bodu;
celkem 0,5 bodu

5. Tautomerie. Tautomery jsou strukturní izomery, které se liší polohou atomu vodíku a násobné vazby.

pojem + jeho definice 2×0,15 bodu; celkem 0,3 bodu

6. Předpona thio- vyjadřuje záměnu atomu kyslíku O^{-II} za atom síry S^{-II} , viz např. thiosíran.

0,15 bodu

7. Z řeckého „rhodon“ = růže, ve smyslu červené barvy komplexů thiokyanatanu s ionty Fe^{3+} .

0,15 bodu

ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Heterocyklické sloučeniny kolem nás

5 bodů

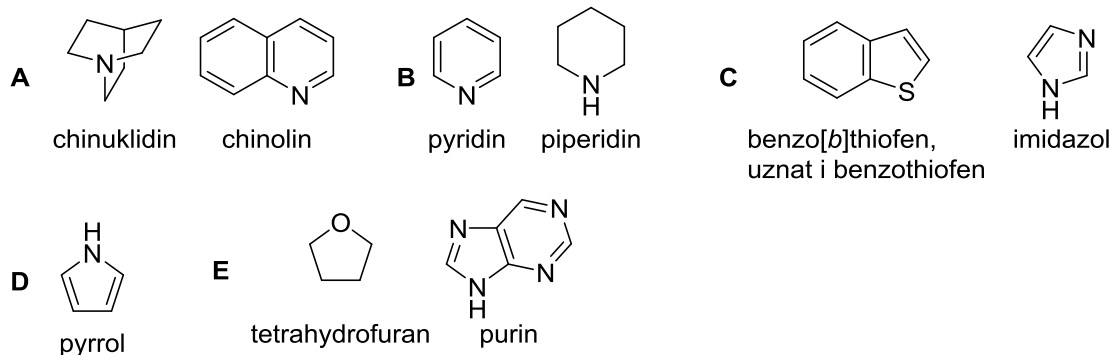
1. Anabasin – **B**, Sertaconazol – **C**, ATP – **E**, chinin – **A**, polypyrrol – **D**

celkem 0,4 bodu

2. Anabasin – insekticid, Sertaconazol – léčivo (antimykotikum), ATP – zdroj energie buňky nebo stavební kámen RNA, chinin – lék proti malárii nebo přísada do nápojů, polypyrrol – vodivý polymer pro elektroniku a chemické senzory.

za každou správnou odpověď 0,2 bodu; celkem 1 bod

3.



za každý nalezený heterocyklus 0,2 bodu, za správný název 0,1 bodu; celkem 2,7 bodu

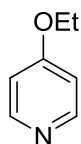
4. aromatické jsou: chinolin, pyridin, benzo[b]thiopen, imidazol, pyrrol a purin

za každý správný heterocyklus 0,15 bodu; celkem 0,9 bodu

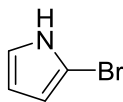
Úloha 2 Reaktivita vybraných heterocyklů

5 bodů

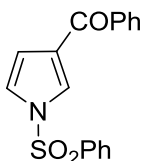
1.



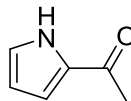
A



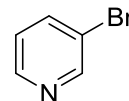
B



C



D

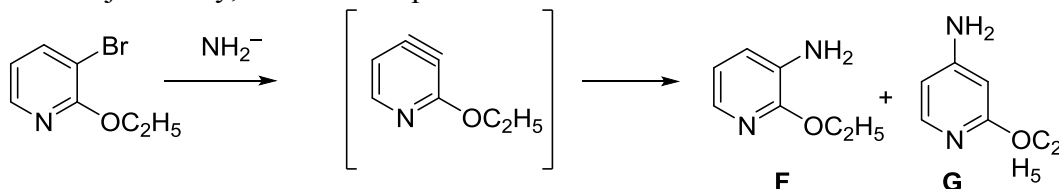


E

za každý správný produkt reakce 0,5 bodu; celkem 2,5 bodu

2. Při vstupu (adici) nukleofilu na C4 může být záporný náboj stabilizován atomem dusíku. Protože při adici nukleofilu na C3 taková stabilizace není možná, reakce na C3 skoro neprobíhá.
za vysvětlení 0,5 bodu

3. Reakce probíhá mechanismem benzynového typu. Jelikož NH_2^- se může připojit ke kterémukoliv konci trojné vazby, vzniká směs produktů **F** a **G**.



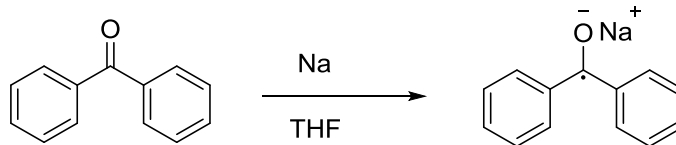
za každý správný produkt 0,5 bodu a za zdůvodnění 1 bod; celkem 2 body

Úloha 3 Furan a tetrahydrofuran (THF)

6 bodů

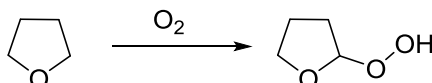
1. Furan se redukuje nejčastěji katalytickou hydrogenací za přítomnosti přechodných kovů, např. H_2/Pd , H_2/Ni . Formální oxidační čísla furanu: na C2 a C5 je 0, na C3 a C4 -1, THF na C2 a C5 -1, na C3 a C4 -2.
0,5 bodu za redukční činidlo, 0,25 bodu za každou dvojici správných oxidačních čísel
celkem 1,5 bodu

2. Modré zbarvení je způsobeno přítomností anionradikálu. Nezareagovaný sodík lze bezpečně rozložit přidáním např. ethanolu (NE VODY) a až následných naředěním vodou.



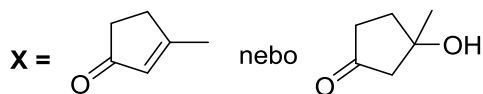
za reakci 1 bod, za způsob likvidace Na 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu

3. V přítomnosti kyslíku dochází ke vzniku organických peroxidů.



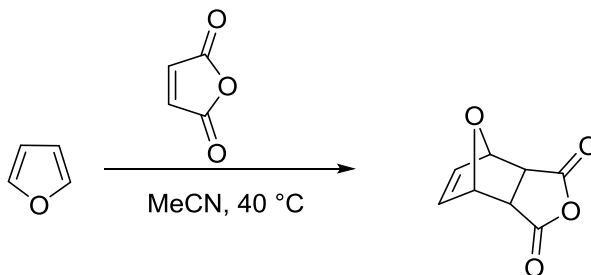
za vysvětlení spolu s reakcí 1 bod

4. Reakce se nazývá Paalova-Knorrůva syntéza. V bazických podmínkách bude docházet především ke vzniku derivátů cyklopentanonu. Teoreticky je možný vznik i produktu aldolizace, tj. bez závěrečné dehydratace.



za název 0,5 bodu, za správný produkt 0,5 bodu (uznat i produkt aldolizace); celkem 1 bod

5. V reakční směsi se objeví jak kinetický tak termodynamický produkt – EXO a ENDO. Volbou podmínek pak lze řídit jejich vzájemné zastoupení.



za správný produkt 1 bod, nehodnotit stereochemii; celkem 1 bod

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Pocení

5 bodů

1. Celkové teplo uvolněné během běhu za jednu hodinu činí $\Delta Q = 2800 + 840 = 3640 \text{ kJ}$. Z toho je 80 % : $3640 \cdot 0,8 = 2912 \text{ kJ}$. Pokud by tělo nebylo chlazeno, došlo by k ohřevu, který odpovídá vztahu

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{\Delta Q}{m \cdot c} = \frac{2912 \cdot 10^3}{75 \cdot 3470} = 11,2 \text{ K} = \underline{11,2^\circ \text{C}}$$

za vztah mezi teplem a změnou teploty 0,5 bodu
za numericky správné řešení 0,5 bodu
celkem 1 bod

2. Pocením se při fyzické aktivitě odvede ekvivalent tepla, který lze vyjádřit jako $\eta \cdot \Delta Q$, přičemž $\eta = 70 \% = 0,7$. Tento ekvivalent tepla je roven výparnému teplu neznámého množství vody, které vyjádříme:

$$\eta \cdot \Delta Q = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \rightarrow \eta \cdot \Delta Q = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\eta \cdot \Delta Q}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}$$

Číselně tedy:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\eta \cdot \Delta Q}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ} = 18,02 \cdot \frac{0,7 \cdot 2912 \cdot 10^3}{44 \cdot 10^3} = \underline{834 \text{ g}} \rightarrow \underline{V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 834 \text{ ml}}$$

za sestavení smysluplného vztahu mezi chlazením těla a výparným teplem vody 0,5 bodu
za numericky správné řešení 0,5 bodu
celkem 1 bod

3. Jedná se o tepelné, tedy infračervené záření.

za identifikaci IR záření 0,5 bodu

4. Látkové množství vody, které odpovídá jednomu litru je:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000 \cdot 1}{18,02} = 55,5 \text{ mol}$$

Tomu odpovídá teplo, které se odvede z těla, v tomto případě výhradně, pocením:

$$\Delta Q = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 55,5 \cdot 44 \cdot 10^3 = \underline{2,44 \text{ MJ}}$$

za správné řešení 0,5 bodu

5. Kdyby se tělo nechladilo, ohřálo by se o teplotu odpovídající tomuto teplu:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{\Delta Q}{m \cdot c} = \frac{2,44 \cdot 10^6}{75 \cdot 3,47 \cdot 10^3} = 9,4 \text{ K} = 9,4^\circ\text{C}$$

za správné řešení 0,5 bodu

6. Vnitřní teplotu těla označme T_{in} a teplotu okolí T_{out} . Je evidentní, že intenzita vyzařování těla bude dána jako rozdíl vyzařovacích intenzit z těla do okolí a z okolí do těla, tedy:

$$J_Q = (J_Q)_{in} - (J_Q)_{out} = \sigma \cdot (T_{in}^4 - T_{out}^4)$$

Intenzita vyzařování má ale význam plošného výkonu, tedy chladičho výkonu vztaženého na plochu $A = 1 \text{ m}^2$. Chladičí výkon tak obdržíme, když intenzitu vyzařování vynásobíme plochou těla:

$$P = A \cdot J_Q = A \cdot \sigma \cdot (T_{in}^4 - T_{out}^4) = 1,5 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot (310^4 - 293^4) = 159 \text{ W}$$

za správné zavedené rozdílů v intenzitách vyzařování 1 bod

za numericky správné řešení 0,5 bodu

celkem tedy 1,5 bodu

Úloha 2 Termodynamická analýza stability DNA

5 bodů

1. Enthalpická část Gibbsovy energie destabilizuje tvorbu terminálního A::T páru dvoušroubovice DNA, zatímco entropická část Gibbsovy energie ji stabilizuje.

Je pravdou, že jde o dost neintuitivní případ, což je způsobeno tím, že jde pouze o fit na experimentální data. Většina stabilizující interakce mezi dotýčným párem je potom skryta v příspěvku s interakcí dinukleotidů a data pro terminální páry jsou pouze korekcemi na tyto stabilizující interakce.

za porovnání znamének a určení stabilizace/nestabilizace celkem 0,5 bodu

2. Vlákno zahrnuje interakci čtyř dvojic párů uvedených v tabulce:

dvou dvojic párů $\begin{smallmatrix} \text{AG} \\ \text{TC} \end{smallmatrix}$, jednoho dvojpáru $\begin{smallmatrix} \text{TG} \\ \text{AC} \end{smallmatrix}$ a jednoho dvojpáru $\begin{smallmatrix} \text{GC} \\ \text{CG} \end{smallmatrix}$.

Pro standardní změny stavových funkcí pak platí, že sečteme jejich příspěvky od jednotlivých párů a dvojic párů. V případě Gibbsovy energie a entropie ještě připočítáváme iniciační příspěvek. Platí tedy:

$$\Delta_{\text{DNA}} G^{\circ} = \Delta_{\text{ter}} G_{\text{T}}^{\circ} + \Delta_{\text{ter}} G_{\text{C}}^{\circ} + 2\Delta_{\text{seq}} G_{\text{TC}}^{\circ} + \Delta_{\text{seq}} G_{\text{CG}}^{\circ} + \Delta_{\text{seq}} G_{\text{AC}}^{\circ}$$

$$\Delta_{\text{DNA}} G^{\circ} = 4,31 + 4,05 + 2 \cdot (-5,40) - 9,36 - 6,12 = -17,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{DNA}} H^{\circ} = \Delta_{\text{ter}} H_{\text{T}}^{\circ} + \Delta_{\text{ter}} H_{\text{C}}^{\circ} + 2\Delta_{\text{seq}} H_{\text{TC}}^{\circ} + \Delta_{\text{seq}} H_{\text{CG}}^{\circ} + \Delta_{\text{seq}} H_{\text{AC}}^{\circ}$$

$$\Delta_{\text{DNA}} H^{\circ} = 9,6 + 0,4 + 2 \cdot (-32,6) - 41,0 - 35,0 = -131,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{DNA}} S^{\circ} = \Delta_{\text{ter}} S_{\text{T}}^{\circ} + \Delta_{\text{ter}} S_{\text{C}}^{\circ} + 2\Delta_{\text{seq}} S_{\text{TC}}^{\circ} + \Delta_{\text{seq}} S_{\text{CG}}^{\circ} + \Delta_{\text{seq}} S_{\text{AC}}^{\circ}$$

$$\Delta_{\text{DNA}} S^{\circ} = 17,2 - 11,7 + 2 \cdot (-87,9) - 102,1 - 95,0 = -367,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

za uvědomění si nutnosti připočtení iniciačních příspěvků ke Gibbsově energii a entropii 0,5 bodu
za stavové rovnice po 0,5 bodech, za numericky správné výpočty po 0,5 bodu
celkem tedy 3,5 bodu

3. Teplota denaturace T_d je teplota, při které bude $\Delta_{\text{DNA}} G^{\circ} = 0$, tedy ze vztahu pro Gibbsovu energii:

$$\Delta_{\text{DNA}} G = \Delta_{\text{DNA}} H - T_d \cdot \Delta_{\text{DNA}} S = 0 \rightarrow T_d = \frac{\Delta_{\text{DNA}} H}{\Delta_{\text{DNA}} S} = \frac{-131,2 \cdot 10^3}{-367,4} = 357 \text{ K} = 84^{\circ}\text{C}$$

Tato teplota je poměrně dosti vzdálená od naměřené, která činí zhruba 20°C . Je to způsobeno faktem, že teplota denaturace je závislá i na koncentracích DNA (a to jak dvouvláknové tak jednovláknových fragmentů) a dalších faktorech, kterými se budeme zabývat v pozdějších kolech.

za výpočet teploty denaturace 1 bod

Úloha 3 Regulace glykolysy

6 bodů

1. Rovnovážná konstanta reakce $\text{Glc6P} \rightarrow \text{Fru6P}$ je dána jako:

$$K = \frac{[\text{Fru6P}]}{[\text{Glc6P}]}$$

Molární zlomek Fru6P mezi cukr-6-fosfáty je určený vztahem:

$$x_{\text{Fru6P}} = \frac{[\text{Fru6P}]}{[\text{Glc6P}] + [\text{Fru6P}]}$$

Spojením těchto dvou vztahů obdržíme:

$$x_{\text{Fru6P}} = \frac{K}{K+1}$$

Je samozřejmě možné postupovat i tak, že zvážíme látkovou bilanci před začátkem reakce (pouze Glc6P) a po reakci (směs Glc6P a Fru6P):

x_i	Glc6P	Fru6P
před reakcí	1	0
v rovnováze	$1 - x_{\text{Fru6P}}$	x_{Fru6P}

$$K = \frac{[\text{Fru6P}]}{[\text{Glc6P}]} = \frac{x_{\text{Fru6P}}}{1 - x_{\text{Fru6P}}} \rightarrow x_{\text{Fru6P}} = \frac{K}{K+1}$$

Rovnovážnou konstantu vyjádříme ze vztahu mezi rovnovážnou konstantou a Gibbsovou energií a dosadíme do výše uvedeného vztahu:

$$\Delta_{\text{iso}} G = -RT \ln K \rightarrow K = e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G}{RT}} \rightarrow x_{\text{Fru6P}} = \frac{e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G}{RT}}}{e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G}{RT}} + 1}$$

Pro případ (a) standardních termodynamických podmínek dostáváme:

$$x_{\text{Fru6P}} = \frac{e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G^\circ}{RT}}}{e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G^\circ}{RT}} + 1} = \frac{\exp\left(-\frac{1,7 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}\right)}{\exp\left(-\frac{1,7 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}\right) + 1} = \underline{0,335}$$

Pro případ (b) za fyziologických podmínek obdržíme:

$$x_{\text{Fru6P}} = \frac{e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G^\circ}{RT}}}{e^{\frac{\Delta_{\text{iso}} G^\circ}{RT}} + 1} = \frac{\exp\left(-\frac{2,2 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 310}\right)}{\exp\left(-\frac{2,2 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 310}\right) + 1} = \underline{0,701}$$

za jakýkoliv postup výpočtu molárního zlomku ze zadaných dat 1 bod
za každé správné numerické řešení 0,5 bodu
celkem tedy 2 body

- Hodnoty rovnovážné konstanty reakce jsou za standardních termodynamických (K) a fyziologických (K') podmínek následující:

$$K = e^{-\frac{\Delta_{\text{iso}} G^{\circ}}{RT}} = \exp\left(-\frac{1,7 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}\right) = 0,504$$

$$K' = e^{-\frac{\Delta_{\text{iso}} G^{\circ'}}{RT}} = \exp\left(\frac{-2,2 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 310}\right) = 2,348$$

Van't Hoffova rovnice vyjadřuje závislost rovnovážné konstanty na teplotě, přičemž zde vystupuje teplotně nezávislá enthalpie reakce, kterou lze vyjádřit:

$$\ln \frac{K'}{K} = \frac{\Delta_{\text{iso}} H^{\circ}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \rightarrow \Delta_{\text{iso}} H^{\circ} = \frac{R \cdot \ln \frac{K'}{K}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{2,348}{0,504}}{\frac{1}{298} - \frac{1}{310}} = 98,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

za využití van't Hoffovy rovnice či jiného postupu (např. řešení pomocí dvou výrazů pro změnu Gibbsovy energie za standardních termodynamických a fyziologických podmínek) 1 bod
za numericky správné řešení 0,5 bodu
celkem tedy 1,5 bodu

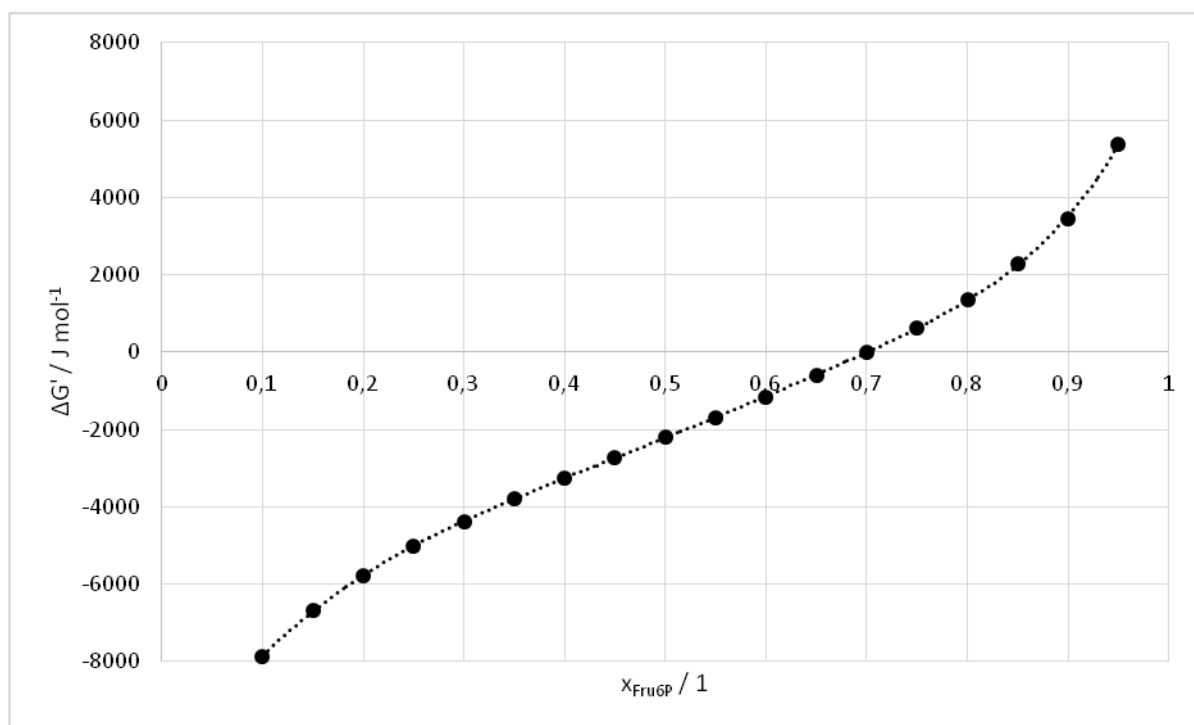
3. Odvodíme nejdříve matematický tvar funkce $\Delta_{\text{iso}} G' = f(x_{\text{Fru6P}})$. Vztah mezi standardní Gibbsovou energií a Gibbsovou funkcí za daného reakčního kvocientu je:

$$\Delta_{\text{iso}} G' = \Delta_{\text{iso}} G^{\circ'} + RT \ln Q = \Delta_{\text{iso}} G^{\circ'} + RT \ln \frac{[\text{Fru6P}]}{[\text{Glc6P}]}$$

Dosazením za reakční kvocient vyjádřený pomocí molárního zlomku Fru6P obdržíme:

$$\Delta_{\text{iso}} G' = \Delta_{\text{iso}} G^{\circ'} + RT \ln \frac{x_{\text{Fru6P}}}{1 - x_{\text{Fru6P}}}$$

Průběh této funkce znázorňuje graf:



Pro mezní hodnotu, kde $\Delta_{\text{iso}} G' = 0$, tedy v bodě zvratu isomerační reakce lze vypočíst příslušný molární zlomek Fru6P:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{iso}} G' &= \Delta_{\text{iso}} G^{\circ'} + RT \ln \frac{x_{\text{Fru6P}}}{1 - x_{\text{Fru6P}}} = 0 \rightarrow \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{iso}} G^{\circ'}}{RT}\right) = \frac{x_{\text{Fru6P}}}{1 - x_{\text{Fru6P}}} \rightarrow \\ \rightarrow x_{\text{Fru6P}} &= \frac{\exp\left(-\frac{\Delta_{\text{iso}} G^{\circ'}}{RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{iso}} G^{\circ'}}{RT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{-2200}{8,314 \cdot 310}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{-2200}{8,314 \cdot 310}\right)} = \underline{0,701} \end{aligned}$$

Příklad lze samozřejmě řešit jakkoliv jinak, např. s uvážením výsledků příkladu 2.

*za sestrojení grafu 1,5 bodu
za výpočet mezního molárního zlomku Fru6P 1 bod
celkem tedy 2,5 bodu*

BIOCHEMIE

12 BODŮ

Úloha 1

6 bodů

1. 12 aminokyselin, sekvence peptidu je „MAMRADCHEMII“, poslední triplet je tzv. stop kodon, který označuje konec translace genu.
2 body
2. Dojde k posunu čtecího rámce a díky tomu se při delecí v sekvenci objeví jiný stop kodon a zůstane pouze „MAMRADCHE“, naopak při inzerci (zdvojení báze) vznikne sekvence „MAMRADCHENDNL“ a čtecí rámec zůstane otevřený (chybí stop kodon).
2 body
3. Ano, sekvence obsahuje jeden cystein, je tedy možné, že by peptid tvořil disulfidicky vázaný homodimer.
1 bod
4. Peptid obsahuje 2 kyselé aminokyseliny, kys. asparagovou (D) a glutamovou (E), a 1 silně a 1 slabě bazickou aminokyselinu, arginin (R) a histidin (H), ostatní aminokyseliny lze považovat za neutrální, výsledný peptid tedy bude kyselý – teor. hodnota jeho izoelektrického bodu (pI) je 5,30.
1 bod

Úloha 2

6 bodů

1. Jedná se o části genů, které se běžně vyskytují především u eukaryot. Exon je část sekvence genu, která kóduje aminokyselinovou sekvenci výsledného proteinu, introny jsou vložené úseky DNA, které jsou vystřiženy během editace mRNA (sestřih pre-mRNA na zralou mRNA) a do výsledné sekvence proteinu se nepřekládají.
1 bod
2. Sekvence DNA, na níž dochází k iniciaci transkripce genu. Nebo též sekvence DNA na kterou se váže RNA polymerasa či jiné součásti transkripčního aparátu, např. transkripční faktory.
1 bod
3. Represor je protein, který se váže na určitou sekvenci DNA (na tzv. operátor) před geny, jejichž expresi reguluje, a tím umlčí jejich transkripci. Induktor je pak jiná molekula, který se váže na represor a tím ho deaktivuje, čímž transkripci naopak spouští.
1 bod
4. Operonem rozumíme funkční jednotku genomové DNA obsahující skupinu genů, jejichž exprese je řízena jediným promotorem a jsou tedy společně přepisovány do mRNA; exprese genů v operonu bývá často regulována pomocí represoru a induktoru a jejím výsledkem může být např. aktivace určité metabolické dráhy.
1 bod
5. Primer je krátký jednovláknový řetězec DNA či RNA (oligonukleotid), který slouží jako počáteční místo replikace DNA (slouží k zahájení syntézy komplementárního vlákna). Syntetické

primery se nejčastěji využívají pro polymerasovou řetězovou reakci, jsou komplementární k cílovému místu DNA.

1 bod

6. Palindrom, neboli sekvence znaků, kterou je možno číst oběma směry a dává stejný význam. V molekulární biologii a genetice se jím obvykle rozumí tzv. nepravý palindrom, tj. taková 5' - k 3'-sekvence nukleotidů DNA, která má tu vlastnost, že sekvence nukleotidů k ní komplementární (sekvence druhého vlákna DNA) bude při čtení opět od 5' - k 3'-konci identická, narozdíl od tzv. pravého palindromu, který se sice v DNA vyskytuje, ale nemá žádný význam, např. 5'-AGTCCTGA-3'.

1 bod

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)**Úloha 1 Stanovení Cu^{2+} jodometricky****40 bodů**

Spotřeba se určí experimentálně (těsně před soutěžními titracemi). Spotřeba bude cca kolem 20 ml, podle navážky modré skalice. Slepý pokus se neprovádí.

Bodové ohodnocení přesnosti titrace vypočteme podle následující tabulky:

Odchylka ΔV [cm^3]	Bodové ohodnocení
0 – 0,3	16
0,3 – 1,3	16(1,3 – odchylka)
$\geq 1,3$	0

Výpočet látkové koncentrace Cu^{2+} ve vzorku: objem dosazujte v ml

6 bodů

$$c = \frac{V \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{20 \text{ ml}} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

Výpočet hmotnosti Cu^{2+} ve 20 ml vzorku: objem dosazujte v dm^3

2 body

$$m = V \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [\text{g}]$$

Doplňující otázky:

1. Redukující cukr redukuje Cu^{2+} na oxid měďný a nezreagovaný Cu^{2+} se stanoví jodometricky. Úbytek Cu^{2+} odpovídá množství cukru.

2 body

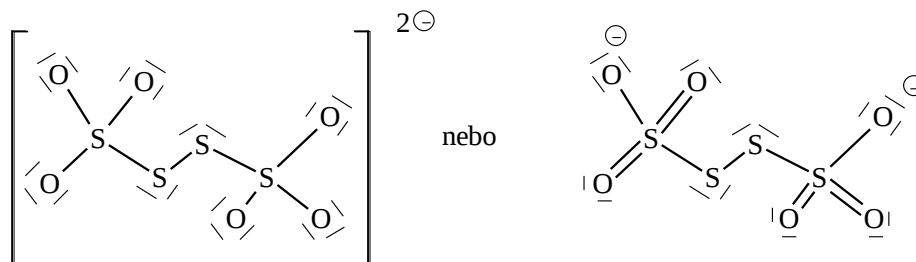
2. Protože poloacetalové hydroxyly glukózy i fruktózy jsou součástí glykosidické vazby, je sacharóza neredukující disacharid.

2 body

3. $4 \text{ I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10 \text{ OH}^- \rightarrow 8 \text{ I}^- + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 5 \text{ H}_2\text{O}$
nebo $4 \text{ I}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10 \text{ OH}^- \rightarrow 12 \text{ I}^- + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 5 \text{ H}_2\text{O}$

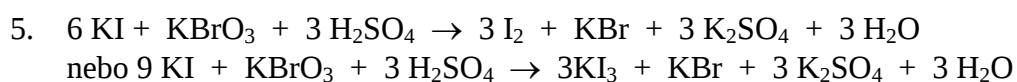
2 body

4.

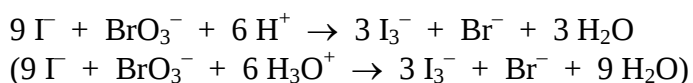
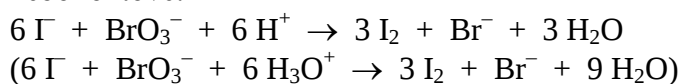


možno psát i formální náboje

2 body

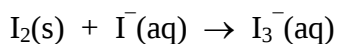


nebo iontově:

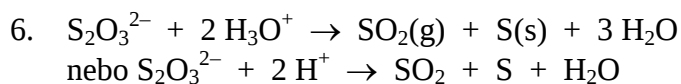


2 body

KI se musí použít v přebytku, aby nevznikal ve vodě nerozpustný jod, ale rozpustný trijodid



1 bod



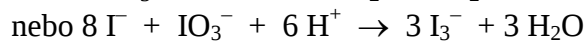
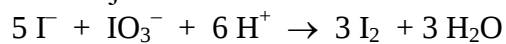
2 body

7.

a) Jedná se o jodičnan draselný KIO_3

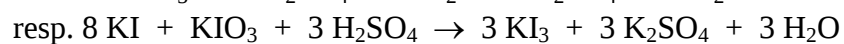
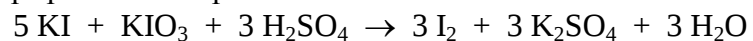
1 bod

b) Probíhající reakce:



2 body

případně udělit polovinu bodů za neiontové rovnice:



POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Pomůcky:

- kovový stojan s držákem na byretu
- 25 ml byreta
- nálevka 2× (na byretu, na kys. sírovou)
- titrační baňka 250 ml 3×
- pipeta nedělená 20 ml
- balonek na pipetu
- odměrný válec 5 ml
- stříčka s destilovanou vodou
- kádinka 150–250 ml
- laboratorní předvážky (v případě nedostatku předvážek naváží KI soutěžícím organizátoři)

Chemikálie:

- $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odměrný roztok
- $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
- KI
- škrobový maz
- $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ jako vzorek

Příprava 1 dm^3 roztoku $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ thiosíranu sodného

25 g pentahydrátu thiosíranu sodného a 0,5 g uhličitanu sodného bezvodého (nebo ekvivalentní hmotnost dekahydrátu) rozpustit v odměrné baňce a doplnit vodou do 1 dm^3 . Je vhodné roztok nechat ustát 14 dní.

Nestandardizujte, pro výpočty budeme předpokládat, že roztok má koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Příprava vzorku Cu^{2+}

6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpustit v dest. vodě v odměrné baňce a doplnit vodou na 250 ml

Příprava přibližně $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

28 ml konc. H_2SO_4 po částech nalít do cca 200 ml vody v 250ml baňce, za chlazení doplnit vodou na 250 ml

Škrobový maz

1 g škrobu se smíchá s 50 ml destilované vody a suspenze se pomalu vlije do 300–500 ml vroucí vody. Je-li roztok kalný, okamžitě, ještě horký, se zfiltruje. Uchovává se v uzavřené reagenční láhvi. Pokud se maz barví jodem do fialova, je potřeba připravit čerstvý roztok.

Spotřeba na slepý pokus je většinou méně než jedna kapka odměrného roztoku, proto se neprovádí. I kdyby byl KI znečištěn více, korekci objemu nebudeme provádět, po dodržení co nejpřesnější navážky KI, v rámci předvážek, budou výsledky reprodukovatelné, jedná se jen o body za přesnost provedení, ne za stanovení skutečného obsahu měďnatých kationtů. Bylo by vhodné studenty upozornit na nutnost přesné navážky KI.

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

Soutěžní úlohy studijní a praktické části a Autorská řešení soutěžních úloh kategorií A a E
51. ročník – 2014/2015

Vydala:	Vysoká škola chemicko-technologické v Praze, Vydavatelství VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Autoři kategorií A a E:	RNDr. Petr Holzhauser. Ph.D. Bc. David Hurný Ing. Ivana Jurásková Ing. Petra Ménová Mgr. Radek Matuška RNDr. Karel Berka, Ph.D. Mgr. Petra Kührová, Ph.D. RNDr. Ondřej Vaněk, Ph.D. RNDr. Marek Ingr, Ph.D. Ing. Michal Kovář
Odborná recenze:	doc. RNDr. Jan Kotek, Ph.D. doc. RNDr. Jan Veselý, Ph.D. prof. RNDr. Petr Slavíček, Ph.D. RNDr. Václav Martínek, Ph.D. Ing. Zdeněk Bureš
Pedagogická recenze:	RNDr. Vladimír Vít
Redakce:	RNDr. Zuzana Kotková
Rok vydání:	2014
Počet stran:	54
Náklad:	50 ks