

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



**ViBuCh**

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

# **Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky**

Řešení úkolů 1. série

11. ročník (2021/2022)

**S1 – Nástrahy slunečních paprsků (první úvodní úloha)**Autorka: Natália Ondřejková (e-mail: [ondrejкова@mail.muni.cz](mailto:ondrejкова@mail.muni.cz))

4 body

1. Sluneční záření se skládá ze tří hlavních složek: UV, oblast viditelného záření a oblast IR. Sovička by měla mít největší strach z UV záření, protože poškozuje kůži a oči a jeho expozice může vést ke vzniku rakoviny (způsobuje například dimerizaci thyminových bází, což následně vede k chybám při replikaci DNA a vzniku mutací).

**(0,60 b.)**

2. UV záření se dělí na tři podsložky: UVA, UVB, UVC

1. Je úplně pohlcené ozónovou vrstvou (UVC)
2. Má nejmenší vlnovou délku (UVC)
3. Je zodpovědný za fotoaging (primárně UVA, byli uznávány i odpovědi obsahující obě – UVA i UVB)
4. Penetruje jenom několik prvních milimetrů kůže, je absorbované epidermem (UVB, pozn. UVA penetruje do hlubších částí)
5. Způsobuje bolest a začervenání kůže při spálení po opalování na Slunci (UVB)
6. Dostává se hlouběji do tkaniva a ničí kolagen (UVA, důležité slovo hlouběji – jenom UVA penetruje do hlubších částí)
7. Má nejnižší energii (UVA)

**(1,05 b.)**

3. Opalovací krémy rozdělujeme na chemické a minerální. Mezi mechanické filtry patří například oxid zinečnatý a mezi chemické třeba avobenzen nebo oxybenzon.

Mechanické filtry vytvářejí na pokožce ochranný film odrážející UV záření (pokud se nejedná o nano částice, které se mohou vstřebávat), kdežto chemické filtry jsou absorbovány do pokožky, kde následně působí jako „spongie“ – absorbují UV paprsky a následně je uvolní ve formě záření o delší vlnové délce.

**(0,85 b.)**

4. Pro výpočet vlnové délky použijeme vzorec  $E = hc/\lambda$ , kde

$c = 299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$  (rychlost světla ve vakuu)

$h = 6,626 \times 10^{-34}\text{ J s}^{-1}$  (Planckova konstanta)

$E = 3,3\text{ eV} = 5,2872 \times 10^{-19}\text{ J}$  (energie pro excitaci elektronu, byla uvedena v zadání)

Po dosazení a vyjádření  $\lambda$  dospějeme k výsledku  $\lambda = 375,7\text{ nm}$ , což odpovídá záření UVA.

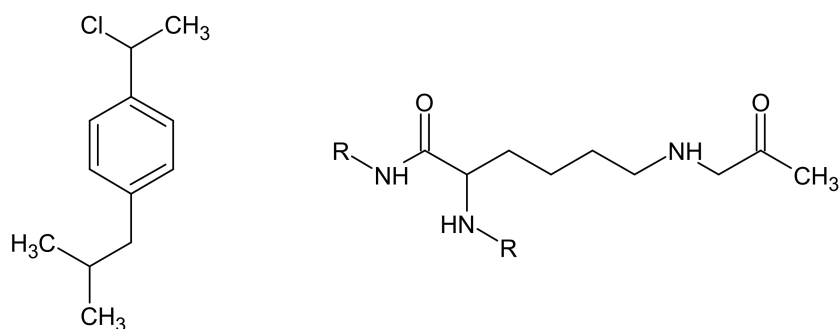
**(1,50 b.)**

## S2 – Nukleofilní substituce stokrát jinak (druhá úvodní úloha)

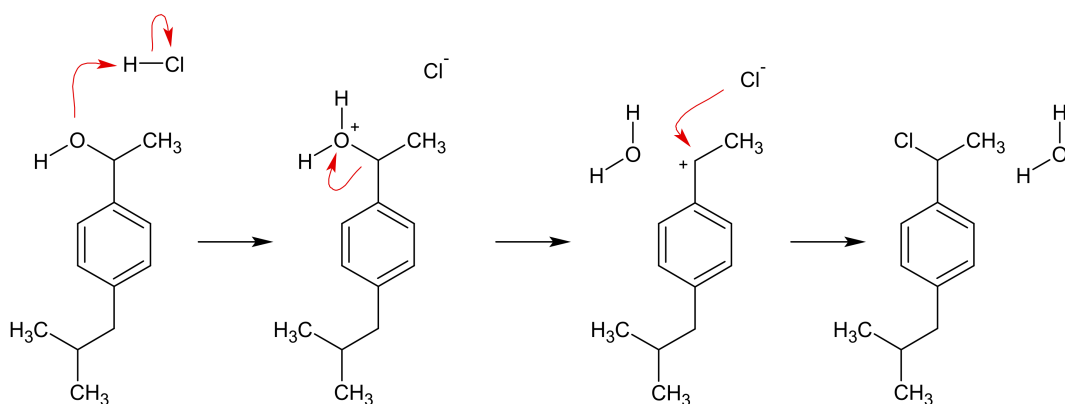
Autor: Jan Obořil (e-mail: jan.oboril@gmail.com)

9 bodů

1. Neznámé struktury jsou:

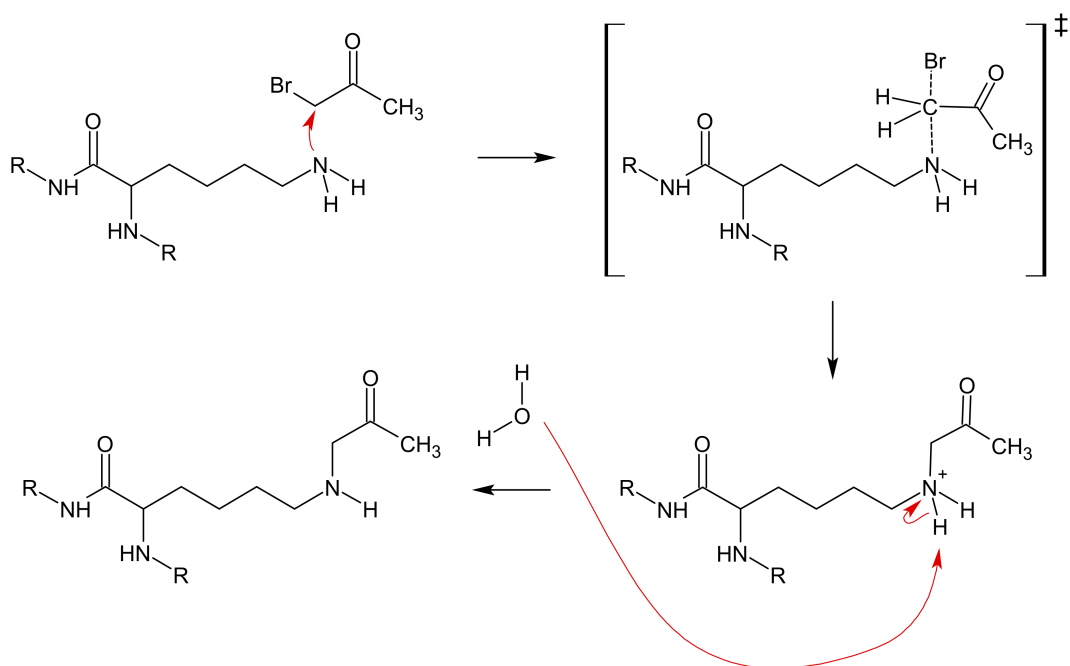


První reakce je typický příklad  $S_N1$  – samotný alkohol je poměrně nereaktivní, ale snadno se v kyselině protonuje a po odstoupení vody vznikne stabilní karbokation (je stabilizován jak konjugací s aromatickým kruhem, tak hyperkonjugací s methylovou skupinou). Karbokation poté snadno reaguje s chloridem.



Druhá reakce zcela jasně probíhá  $S_N2$  mechanismem, hned podle několika indicií. Elektrofíl (bromaceton) nemůže vytvořit stabilní karbokation, ale karbonylová skupina skvěle stabilizuje pětivazný transitní stav. Aminová skupina na lysinu je navíc skvělý nukleofil.

A jak se dá poznat, která skupina na nukleofilu bude reagovat? Jednoduchá odpověď je, že ta s volným elektronovým párem s nejvyšší energií. Kyslík je více elektronegovnější než dusík, proto mají jeho elektrony nižší energii a reagovat nebudou. Volný elektronový pár amidických dusíků je konjugovaný s  $C=O$  vazbou, což výrazně snižuje jejich energii. Nejreaktivnější (o hodně) bude tedy  $NH_2$  skupina na lysinovém zbytku.



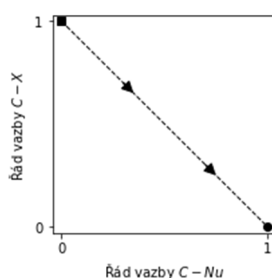
(1,0 b.)

2. Tyto grafy lze snadno odvodit z reakčního mechanismu:

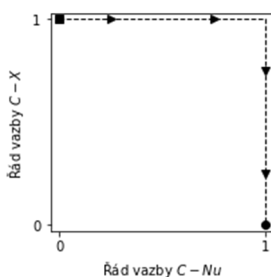
V první řadě je potřeba si uvědomit, že reakce vždy začíná s vazbou C–X a bez vazby C–Nu, a končí s vazbou C–Nu ale bez vazby C–X. Reakce tedy vždy musí vést z levého horního rohu do pravého dolního rohu (když je graf nakreslený jako v zadání).

Při  $S_N1$  nejdříve odstoupí odstupující skupina a poté se naváže nukleofil. Na grafu v zadání je tedy vidět, že řád vazby C–X se nejprve sníží na nulu, a až poté začne růst řád vazby C–Nu.

Při  $S_N2$  probíhá odstoupení X a navázání Nu zároveň. Zjednodušeně lze uvažovat, že v transičním stavu se na centrální atom uhlíku vážou X i Nu stejně, a obě vazby mají řád 0,5 (to není úplně pravda, ale je to dostatečně dobré zjednodušení).

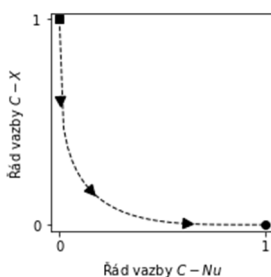


A konečně  $S_NAc$  probíhá „opačně“ než  $S_N1$  – nejprve se naváže nukleofil, vznikne tetraedrický meziprodukt a poté odstoupí X. Nejprve tedy vzroste řád vazby C–Nu na 1 a až poté klesne řád vazby C–X na 0.



(1,0 b.)

3. Jak je napsáno v zadání – v ideálním případě by při  $S_N1$  nejprve zanikla vazba C–X a až poté začala vznikat vazba C–Nu. Ale vazba C–Nu reálně může (často také nemusí) začít vznikat už když X odstupuje – výsledná reakce tedy bude mít částečný charakter  $S_N1$  i  $S_N2$ . Graf řádu vazeb je potom určitý kompromis mezi grafy  $S_N1$  a  $S_N2$ .



(1,0 b.)

4. V první řadě je podstatné pochopit, co je to transiční stav. Z definice je transiční stav lokální maximum na grafu energie podél reakční koordináty (jsou to tedy „vršky“ na grafech v zadání). Z molekulárního pohledu takováto energetická maxima nastávají, když vznikají nebo zanikají silné interakce – ať už vazby anebo třeba nevazebné interakce (např. při vázání substrátu do proteinu).

Podstatné je, že mechanismus  $S_N1$  má dva transiční stavy – první nastává, když se rozbíjí vazba C–X a vzniká karbokation, a druhý nastává při útoku nukleofilu a vzniku vazby C–Nu.

Protože při  $S_N2$  dochází k zániku vazby C–X a vzniku vazby C–Nu zároveň,  $S_N2$  reakce mají pouze jeden transiční stav (kdy je vazba C–X už částečně rozbitá a vazba C–Nu postupně vzniká).

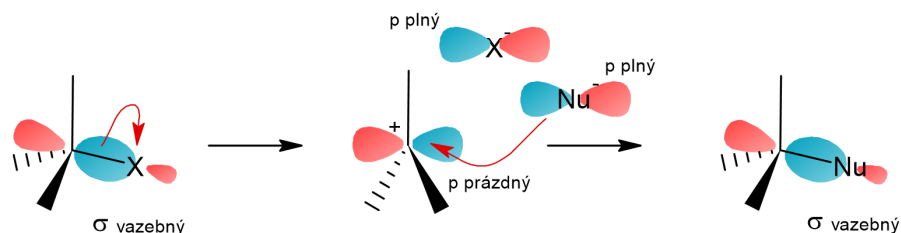
Graf vlevo má tedy dva transiční stavy, a proto popisuje mechanismus  $S_N1$ . Graf vpravo má jeden transiční stav, a jedná se tedy o mechanismus  $S_N2$ .

Energie vyznačené v grafech jsou aktivační energie – tedy energie, jakých musí molekula dosáhnout, aby mohla přejít transiční stav.

Meziprodukt lze definovat různě, ale nabízí se definice, že meziprodukt je lokální energetické minimum podél reakční koordináty. Díky tomu jsou meziprodukty relativně stabilní, a v některých případech je lze i zachytit nebo izolovat (jak mnoho z vás psalo).

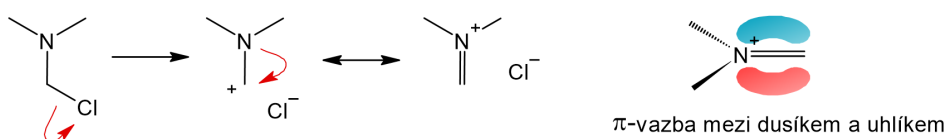
(1,0 b.)

5. Při  $S_N1$  substituci se prvně rozpadne vazba C–X, a poté nukleofil útočí do volného orbitalu karbokationtu:



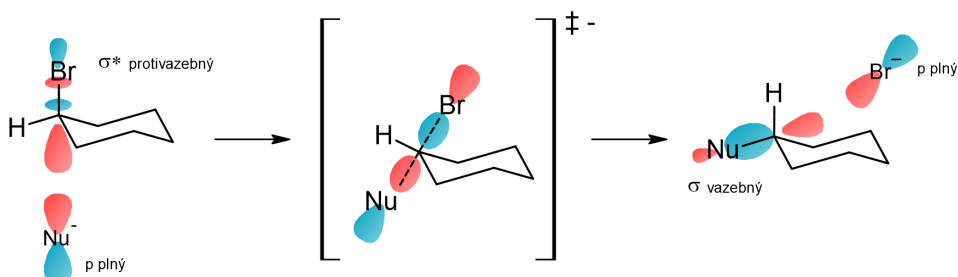
(1,0 b.)

6. U této molekuly karbokation nejspíše vznikne odstoupením chloridu. Vzniklý karbokation je potom velmi silně stabilizován interakcí s plným  $p$  orbitalem na sousedním dusíku – prakticky vznikne dvojná vazba.



(1,0 b.)

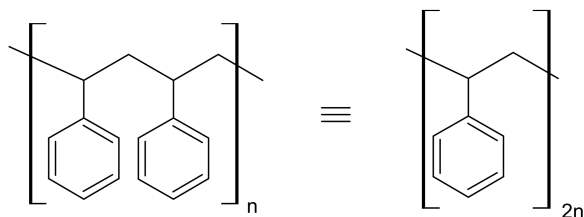
7. Bromcyklohexan může reagovat ve smyslu  $S_N2$  pokud je brom v axiální poloze – jediné tak je  $\sigma^*(C-Br)$  orbital dostupný pro útok nukleofilu.



(1,0 b.)

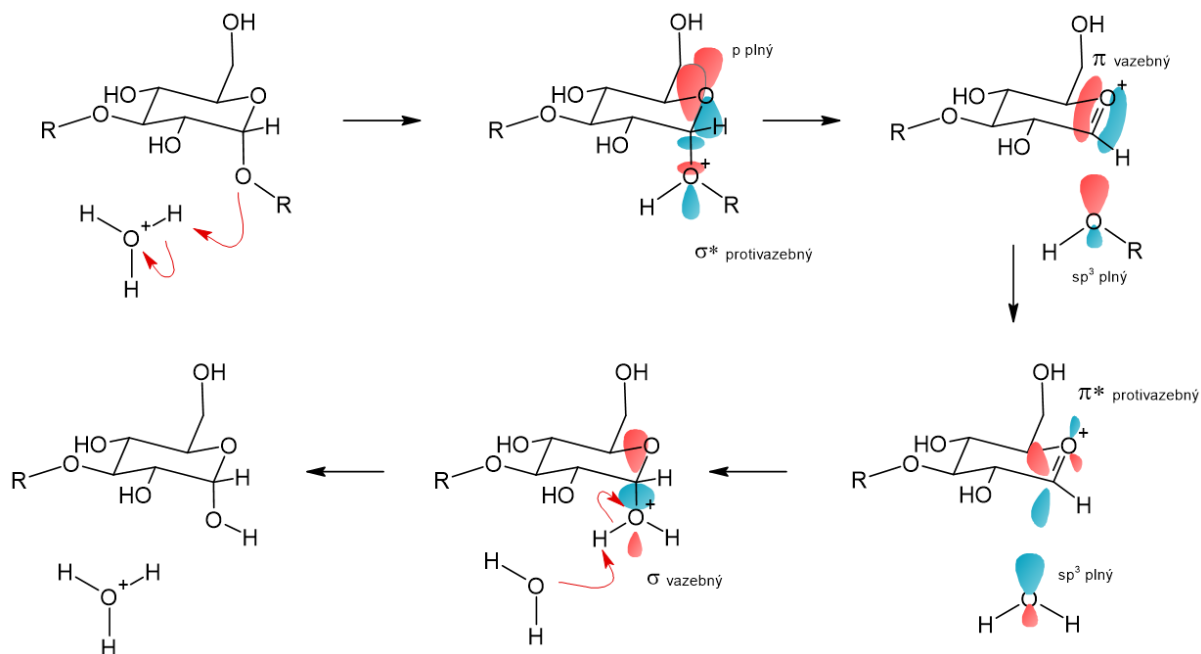
8. Zobrazené molekuly jsou celulóza (vlevo) a škrob/amyloza/glykogen (vpravo). U molekuly vpravo se může jednat o škrob, amylosu, nebo glykogen, pro které je typická  $\alpha$ -1,4-glykosidová vazba a liší se pouze občasným 1,6-větvením.

Některé zmátlo, že byly zobrazeny dvě glukozové jednotky pro každý polymer – snažil jsem se tím zdůraznit 3D strukturu obou polysacharidů. Je ale potřeba si uvědomit, že to na podstatě molekuly nic nemění. Stejně tak by například šlo kreslit polystyren jako:



(1,0 b.)

9. Stejně jako u každé  $S_N1$  reakce musí nejprve odstoupit odstupující skupina (v tomto případě alkoholová skupina na zbytku polysacharidu), a poté zaútočí nukleofil (voda).



I když to nebylo v zadání explicitně napsané, tak je pohodlné předpokládat, že reakce probíhá v kyselém prostředí. Reálně by se podobná reakce prováděla například v autoklávu s ředěnou kyselinou chlorovodíkovou.

Nicméně i enzymy používají velmi podobný mechanismus – v aktivním místě typicky mají aspartátový nebo glutamátový zbytek, který odstupující skupinu protonuje.

(1,0 b.)

**A1 – Malé, ale šikovné! – Jmenuji se Zym. En Zym.**

Autor: Daniel Pluskal (e-mail: pluskal.daniel@gmail.com)

12 bodů

1. Jedná se o tzv. ribozymy. Tyto látky jsou tvořeny molekulou RNA a považují se buďto za předchůdce enzymů jako biokatalyzátorů anebo jejich slepou vývojovou větev (logika stavby proteinů i RNA je podobná, kdy však proteiny mají nad RNA značnou výhodu z hlediska variability – proteinogenních aminokyselin existuje 20, běžné nukleotidy jsou pouze 4 a zároveň jsou si navzájem relativně podobné). Ribozymy typicky katalyzují štěpení cukr-fosfátové kostry nukleových kyselin (jak RNA, tak DNA) anebo vznik peptidové vazby mezi aminokyselinami (ribozymy se účastní procesu proteosyntézy, při kterém mají nezastupitelnou roli, stěžejní část katalytické aktivity ribosomů je založena právě na ribozymové činnosti).

Jako odpověď se nabízí i laboratorně připravované látky podobné ribozymům, tzv. deoxyribozymy založené na DNA. Na rozdíl od ribozymů však neexistují spolehlivé důkazy o tom, že by se deoxyribozymy přirozeně vyskytovaly v přírodě.

(1,0 b.)

2. Chaotropní činidla jsou látky s hydrofilním charakterem, které narušují síť vodíkových můstků přítomnou ve vodných roztocích tak, že s vodou samy vodíkové můstky tvoří. Tím dochází k narušení rovnováhy mezi interakcemi hydrofilních aminokyselin na povrchu proteinů s okolní vodou a vzájemné interakci hydrofobních aminokyselin uvnitř proteinové struktury. Struktura proteinů je na této rovnováze významně závislá: když protein nemůže tvořit hydrofilní interakce s molekulami vody, které se za přítomnosti chaotropních činidel stávají „méně hydrofilními“<sup>1</sup> (mají nižší tendenci interagovat s jinými molekulami vody), zmenšuje se pro protein nutnost udržovat výrazně hydrofobní aminokyseliny uvnitř své struktury, která se tak může uvolňovat a rozplétat – denaturovat.

(2,0 b.)

3. Výtěžek po první reakci v řadě činí 90 % (= 0,9), výtěžek po druhé reakci zase 90 % z 90 % (=  $0,9 \times 0,9$ ) atd. Výtěžek celkového procesu tedy z výtěžků dílčích reakcí získáme jejich vynásobením. V našem případě celkový výtěžek činí  $0,9^{10} \approx 0,35 = 35\%$ ; v průběhu metabolické dráhy o pouhých deseti krocích (což je ještě relativně střídavý počet) by došlo ke ztrátě téměř dvou třetin výchozího materiálu. Jak je vidět, i přesto, že je výtěžek dílčích reakcí (na poměry např. syntetické chemie) velmi dobrý, pro organismus, ve kterém rutinně probíhají stovky následných reakcí, zdaleka nepostačuje a selektivita enzymů není toliko „bonusem“ jako spíše nutností.

(1,0 b.)

4. Řešení:

- (a) První z reakcí je transaminace aspartátu, při které dochází k výměně její aminové skupiny za ketoskupinu  $\alpha$ -ketoglutarátu za vzniku oxalacetátu a glutamátu. Tento proces je typickým příkladem **transferasové** reakce a v organismu je typicky katalyzován enzymem aspartátaminotransferasou.

<sup>1</sup>Otázka „Je voda hydrofilní?“ se může na první pohled zdát stejně nesmyslná jako „Je voda mokrá?“, v tomto případě má nicméně otázka jednoznačnou odpověď na základě definice hydrofilicity.



- (b) V případě této reakce se jedná o hydrataci fumarátu, tedy adici vody na jeho dvojnou vazbu, za vzniku L-malátu; jeden z kroků Krebsova cyklu. Zaškatulkovat tuto reakci může být obtížné, pokud si neuvědomíte, že ji do jedné ze šesti enzymových tříd lze zařadit pouze, pokud se na ní podíváte pozpátku; najednou se jedná o odštěpení hydroxylové skupiny malátu eliminačním způsobem, typickou **lyasovou** reakci. Reakci v organismech katalyzuje enzym fumarasa.
- (c) Při této reakci dochází k oxidaci ethanolu na acetaldehyd za současné redukce  $\text{NAD}^+$ . Významnou nápořivou mohlo být účast jednoho z nejvýznamnějších kofaktorů **oxidoreduktas** a samozřejmě také to, že se v případě reakce nepochybně mění oxidační stav molekul. Tuto reakci běžně katalyzuje enzym alkoholdehydrogenasa.
- (d) Poslední z reakcí je vratná přeměna  $\alpha$ -D-glukopyranosy a  $\beta$ -D-fruktofuranosy. Při této reakci dochází k isomerizaci mezi dvěma šestiuhlíkatými sacharidy a jedná se tedy samozřejmě o reakci **isomerasovou**. Rovnicí popsaný pochod je katalyzován např. enzymem xylosaisomerasou. Tento enzym se v potravinářském průmyslu v masivním měřítku používá při přeměně škrobu na tzv. glukosovo-fruktosový sirup, který je jako sladidlo levnější a sladší alternativou klasické sacharosy.

(2,0 b.)

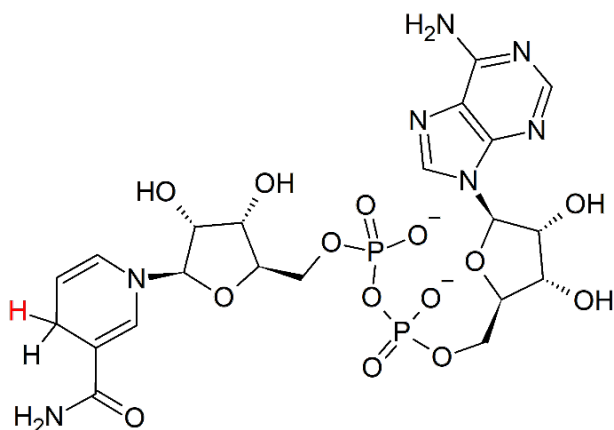
5. Možností přípravy opticky čistých látek je samozřejmě více. Jednou z možností je neenantioselektivní syntéza a následně separace vzniklé racemické směsi; protože však mají enantiomery vzájemně prakticky stejné fyzikální vlastnosti, např. bod varu či rozpustnost, může být hledání způsobu jejich separace velmi obtížné. Řešením tak může být vratná reakce racemické směsi naší látky s vhodným opticky čistým činidlem, čímž vznikne směs diastereomerů, které se svými vlastnostmi již liší. Vzniklé diastereomery separujeme a následně je opět oddělíme od našeho opticky čistého činidla. Dalšími možnostmi může být využití činidla, které selektivně reaguje pouze s jedním z enantiomerů naší látky, enantioselektivní syntéza z opticky čisté výchozí látky (která však může být opět relativně obtížná, protože ne každou reakci, kterou bychom potřebovali, umíme provést enantioselektivně), separace v chirálním prostředí (např. chromatografie s enantioselektivní stacionární fází, která zachycuje jeden z enantiomerů více, než ten druhý)... Výčet samozřejmě není kompletní, jako správné budou uznány všechny smysluplné odpovědi.

(1,0 b.)

6. Oba typy kofaktorů mohou mít velice podobné funkce (např. FAD vs NAD, kdy FAD je typická prostetická skupina, zatímco NAD má charakter koenzymu). Rozdíl mezi koenzymem a prostetickou skupinou a koenzymem je takový, že zatímco prostetická skupina je na „svůj“ enzym kovalentně vázaná, koenzym se na enzymy váže nekovalentně a pouze přechodně, což mu umožňuje snadný přestup z jednoho enzymu na druhý.

(1,0 b.)

7. V obrázku níže je znázorněna struktura NADH.  $\text{NAD}^+$  je redukován na své nikotinamidové skupině (nově přibylý vodík je vyznačen červeně). Pro přeměnu  $\text{NAD}^+$  na NADH jsou formálně vzato zapotřebí dva protony a dva elektrony (na základě učebnicové reakce  $\text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$ ), z technického hlediska se ale do struktury  $\text{NAD}^+$  reálně zabudovává společně se dvěma elektrony pouze jeden proton a  $\text{NAD}^+$  tedy formálně přenáší jeden hydridový anion  $\text{H}^-$ . Obě odpovědi budou samozřejmě uznány jako správné.



(2,0 b.)

8. Metabolických pochodů, při kterých vznikají uvedené formy kofaktorů, je opravdu spousta, vzhledem k tomu, že veškeré tyto kofaktory jsou tzv. centrálními metabolickými kofaktory. Následující výčet rozhodně není kompletní a uznávají budou všechny správné odpovědi, nejenom ty uvedené v řešení.
- (a) NADH vzniká například v průběhu anaerobní glykolýzy, oxidativní dekarboxylaci pyruvátu, vícero reakcích Krebsova cyklu (a také glyoxylátového cyklu, který s tím Krebsovým sdílí mnoho reakcí),  $\beta$ -oxidaci mastných kyselin a mnohých dalších metabolických pochodech. Technicky vzato vzniká NADH třeba i při činnosti člunkových systémů (např. malát-aspartátového člunku), při kterých se ale zároveň i spotřebovává, a tyto systémy tak slouží buňkám primárně k jeho transportu mezi organelami a cytosolem.
  - (b) NADPH vzniká zejména při úvodních reakcích pentosafosfátové dráhy, při světelné fázi fotosyntézy (pozor, pouze při jejím necyklickém průběhu), ale také třeba při procesu fotorespirace (kde je ale opět i spotřebováván), činnosti speciální isoformy isocitrátdehydrogenasy či jiných enzymů a dalších spíše exotičtějších metabolických reakcích.
  - (c) ATP vzniká zejména při procesu oxidativní fosforylace umožněné reakcemi respiračního řetězce, ale také při světelné fázi fotosyntézy (jak při jejím cyklickém, tak necyklickém průběhu), při substrátové fosforylaci probíhající při anaerobní fázi glykolýzy, v Krebsově cyklu (zde vzniká ATP nepřímo skrze GTP) atd.
  - (d)  $\text{NAD}^+$  vzniká obecně všude tam, kde se spotřebovává NADH, například v průběhu respiračního řetězce, v návaznosti na anaerobní glykolýzu při fermentačních procesech, např. alkoholovém, mléčném, máselném... kvašení, ale také při procesu neoglukogeneze a mnohých dalších. Pozor, při procesech, jako je syntéza mastných kyselin nebo Calvinův cyklus vzniká  $\text{NADP}^+$ , nikoliv  $\text{NAD}^+$ !

(2,0 b.)

## B1 – Zvěřinec orbitalů

Autorka: Petra Pikulová (e-mail: pikulova@mail.muni.cz)

14 bodů

1. Např. orbital 2s:
- $Z = 1$
- ,
- $n = 2$

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} Ry = -\frac{1^2}{2^2} \cdot 13,6 \text{ eV} = -3,4 \text{ eV}$$

Energie na  $l$  nezáleží – kdyby záležela, bylo by  $l$  ve vzorečku pro výpočet energie. Toto platí pro atom vodíku a ionty typu vodíku (jádro + jeden elektron), u atomů s více elektrony už energie závisí i na  $l$  a použitá rovnice není platná.

Orbital	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Energie (eV)	-13,6	-3,4	-3,4	-1,5	-1,5	-1,5

(1,0 b.)

- 2.
- $a = 2s$
- ,
- $b = 2p$
- ,
- $c = 1s$

Když si trochu rozepíšeme radiální část 2s,

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{2a_0}} - \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

vidíme, že pro kladné hodnoty  $r$  bude první člen vždycky kladný a druhý člen vždy záporný. První člen bude velký pro malá  $r$  a výsledná funkce  $R_{2,0}(r)$  bude kladná, ale v určitém bodě druhý člen velikostí převáží a funkce projde nulou. Oproti tomu 1s i 2p musí být pro kladné  $r$  vždy kladné, neobsahují žádný člen se záporným znaménkem. Pokud do předpisu pro 2p dosadíme  $r = 0$ , dostaneme nulovou hodnotu, zatímco u 2s nikoliv, tím máme přiřazení hotovo.

Možným způsobem řešení je také dosadit do vztahů nějakou konkrétní hodnotu  $r$  (např.  $r/a_0 = 5$ ) a porovnat získanou hodnotu (znaménko a velikost) s grafem.

Konečně je také možné si zadané funkce vykreslit ve vhodném programu a výsledné grafy porovnat se zadáním.

(1,0 b.)

3. Pro přiřazení řádků stačí si uvědomit, že u radiální distribuční funkce je všechno umocněné na druhou a funkce tím pádem nemůže nabývat záporných hodnot. Toto splňuje spodní řádek, v horním řádku jsou samotné radiální části vlnové funkce.

Dvojice můžeme přiřadit nejsnáze podle počtu radiálních uzlů. U radiální části vlnové funkce se projevuje tím, že funkce prochází nulou, u radiální distribuční funkce se nuly dotýká. Stejně počty radiálních uzlů vykazují grafy a–e, b–f a c–d.

(1,0 b.)

4. Všechny orbitaly se stejným hlavním kvantovým číslem  $n$  mají stejný celkový počet nodálních ploch, v tomto případě jsou to 2. Orbital 3d má 2 úhlové nodální plochy, na radiální už nic nezbyvá a proto mu patří grafy a–e. Orbital 3p má 1 úhlovou nodální plochu a k tomu jednu radiální, patří mu proto dvojice c–d. A na orbital 3s, který nemá žádnou úhlovou nodální plochu, zbyvají grafy b–f se 2 radiálními nodálními plochami.

(1,0 b.)

5. Orbitaly typu s mají nenulovou hodnotu přímo v bodě jádra. To je poměrně zajímavý postřeh, protože implikuje, že elektron se s nenulovou pravděpodobností může vyskytovat přímo ve stejném bodě jako jádro. Tato vlastnost s-orbitalů je klíčová pro tzv. Fermiho kontaktní interakci, tedy interakci spinu jádra se spinem elektronu (samotné slovíčko kontaktní dost jasně naznačuje, že se jádro a elektron musí potkat). Tato interakce je důležitá ve spektroskopii nukleární magnetické rezonance (NMR) a elektronové paramagnetické rezonance (EPR), je to jeden z mechanismů umožňujících štěpení signálů na multiplety vlivem přítomnosti dalších jader (resp. jejich spinů) v molekule.

(1,0 b.)

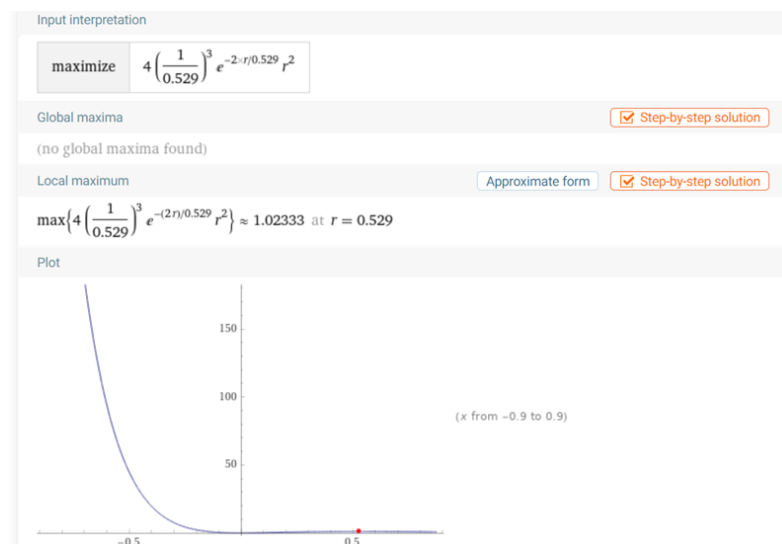
6. Stačí dosadit do definice radiální distribuční funkce konkrétní radiální část orbitalu 1s a upravit do rozumného tvaru

$$P_{1,0}(r) = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2.$$

(1,0 b.)

7. Wolfram Alpha: Zde nachází využití funkce, která je řešením úkolu 6. Její maximum lze najít pomocí příkazu

`maximize 4*(1/0.529)^3*e^(-2r/0.529)*r^2.`



**Obrázek 1:** Screenshot výstupu z Wolfram Alpha. Možná vám na první pohled nepřipadá, že by vyobrazená funkce měla něco společného s orbitalem, ale uvědomte si, že část s  $r < 0$  nás fyzikálně nezajímá. Část s  $r > 0$  už při lepším přiblížení jako radiální distribuční funkce 1s vypadá.

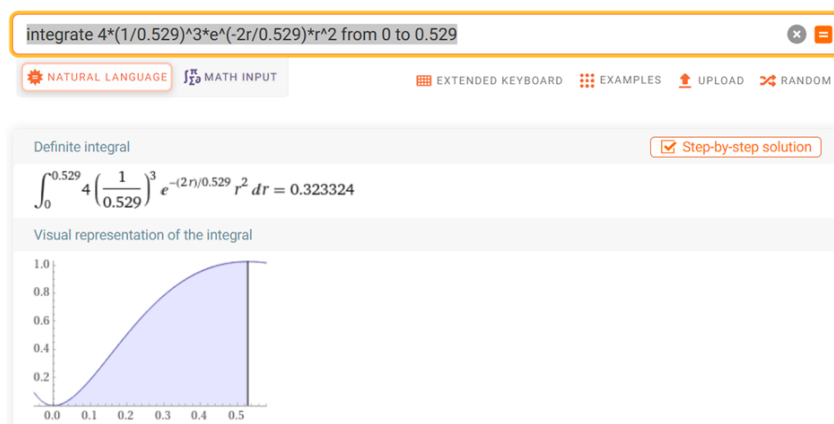
Nalezené maximum 0,529 Å přesně odpovídá Bohrovu poloměru. Je pozoruhodné, že tak jednoduchá představa, jakou byl Bohrovův model atomu vodíku, správně zachycuje některé výsledky přesnějších modelů.

(1,5 b.)

8. Pravděpodobnost nalezení elektronu ve vzdálenosti od jádra  $r$ , která náleží do intervalu mezi  $r_0$  a  $r_1$ , se rovná ploše pod křivkou radiální distribuční funkce mezi těmito body. V našem případě krajními body jsou 0 a Bohrovův poloměr. Ve Wolfram Alpha tedy pravděpodobnost spočítáme zadáním příkazu

`integrate 4*(1/0.529)^3*e^(-2r/0.529)*r^2 from 0 to 0.529.`

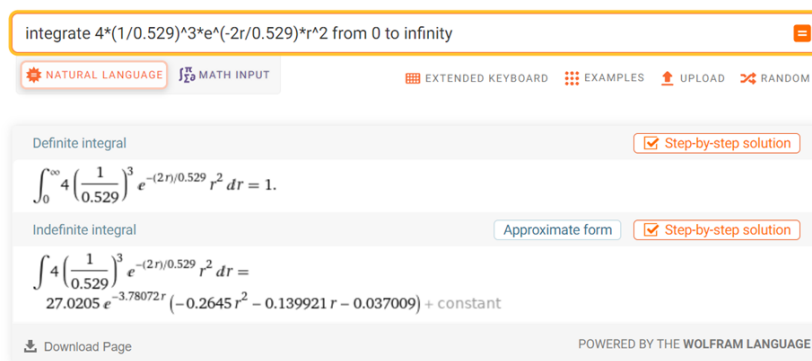
Pravděpodobnost je  $0,323 = 32,3 \%$ .



(1,0 b.)

9. Na základě fyzikální úvahy se dá říct, že taková pravděpodobnost musí vycházet rovna 1 (100 %), protože elektron se s jistotou *někde* nachází.

Wolfram Alpha souhlasí:



(1,0 b.)

10. 4a – B<sup>4+</sup>, 4b – atom H. Čistě *intuicí* můžeme říct, že jádro boru s nábojem 5+ přitahuje elektron větší silou než jádro vodíku s nábojem 1+ a proto si ho drží blíže – maximum nastává při menším poloměru.

(1,0 b.)

11. Magnetické kvantové číslo  $m_l = 0$  pro všechny zobrazené orbitály, s tím se pojí i nulová  $z$ -složka momentu hybnosti. Velikost momentu hybnosti je v řadě 1s, 2p, 3d, 4f: 0,  $\hbar\sqrt{2}$ ,  $\hbar\sqrt{6}$ ,  $\hbar\sqrt{12}$ . 1s – žádné uzlové plochy, 2p – jedna angulární uzlová plocha, 3d – 2 angulární, 4f – 3 angulární. Žádný ze zobrazených orbitalů nemá radiální uzlovou plochu.

(1,0 b.)

12. Řešení se odvíjí toho, který orbital jste si vybrali. Uvedu příklad orbitalu  $4p_z$  – má celkem 3 nodální plochy (jedna úhlová a dvě radiální). Náleží mu kvantová čísla  $n = 4$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 0$ . Radiální část má tvar

$$R_{4,1} = \frac{1}{32\sqrt{15}} \rho (20 - 10\rho + \rho^2) Z^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$$

kde  $\rho = \frac{2Zr}{n}$ , a úhlová část má tvar

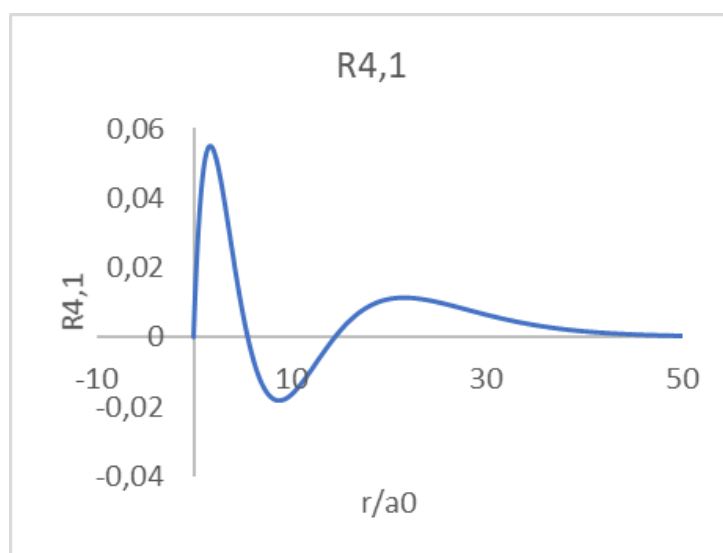
$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

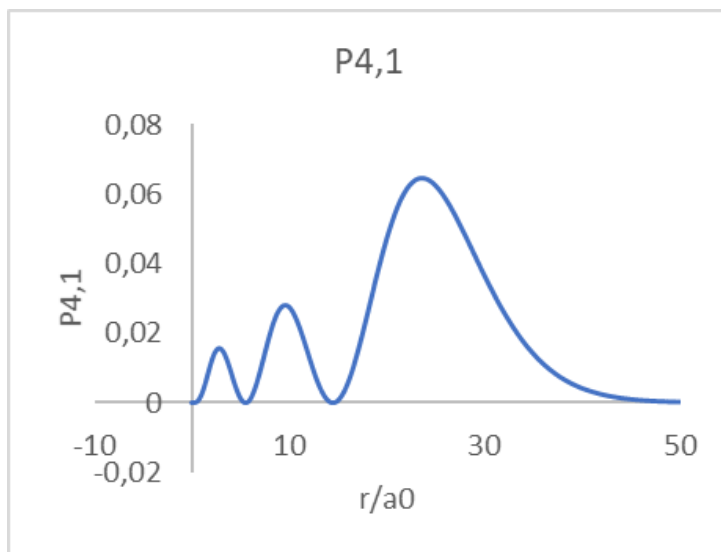
(k nalezení např. [zde](#)).

Graf pro radiální část vlnové funkce můžeme získat například v Excelu použitím výše uvedeného vztahu (vygenerujeme si sérii hodnot  $r$  v jednom sloupci a ve druhém sloupci spočítáme odpovídající hodnotu  $R_{4,1}(r)$ ). Graf radiální distribuční funkce získáme jednoduše použitím vztahu

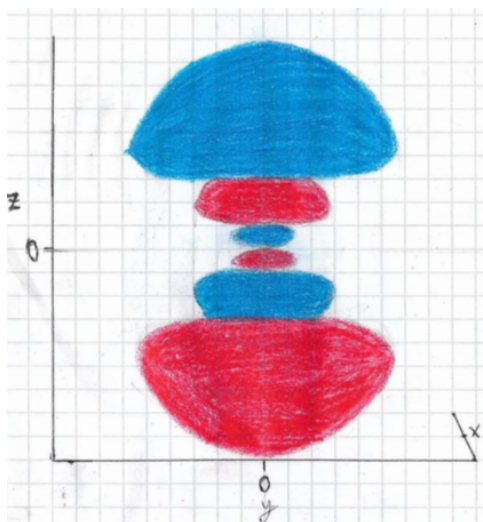
$$P_{4,1} = r^2 \cdot R_{4,1}^2$$

Pro orbital  $4p_z$  jsou oba grafy znázorněny na následujícím obrázku:





Znázornění úhlové části orbitalu stačilo nakreslit rukou. Z vašich řešení jsem vybrala tento krásný obrázek orbitalu  $4p_z$ :



**Obrázek 2:** Znázornění orbitalu  $4p_z$ , Jana Chaloupková

(1,5 b.)

13. Řešení:

- Exaktní vlnovou funkci atomu (či iontu) typu vodíku nazýváme atomový orbital. **T**
- Orbital je místo v prostoru, v němž se s nějakou pravděpodobností (např. 90 %) vyskytuje elektron. **F**
- Orbital je matematická funkce. **T**
- Orbital je přímo pozorovatelná veličina. **F**
- Z orbitalu lze vypočítat, s jakou pravděpodobností se elektron vyskytuje v nějaké části prostoru. **T**

K druhé otázce – ačkoliv je to celkem jemný rozdíl a představa navrhovaná v otázce se běžně na střední škole využívá, klaním se k označení věty jako nepravdivé. Orbital je především matematická funkce. Oblast v prostoru, v níž se elektron vyskytuje se s nějakou pravděpodobností (např. 90 %), z této funkce lze vypočítat a můžeme ji také využít pro zobrazení této funkce.

(1,0 b.)



**C1 – Kdo je Analytík?**

*Autorky: Zuzana Bílková a Simona Rozárka Jílková*  
(e-mail: rozarka.jilkova@recetox.muni.cz)

11 bodů

1. Metod jste vyjmenovávali celou řadu:

- (a) Chromatografie – tenkovrstevná/tenkovrstvá (TLC), kapalinová (LC), plynová (GC)
- (b) Hmotnostní spektrometrie (MS)
- (c) Různé spojené metody (LC-MS, GC-MS)
- (d) Atomová absorpční spektrometrie (AAS)
- (e) Atomová emisní spektrometrie (AES)
- (f) Určování anorganických iontů pomocí srážecích reakcí
- (g) Plamenová zkouška pro určení alkalických kovů a kovů alkalických zemin
- (h) Polarografie
- (i) Ramanova spektroskopie
- (j) Refraktometrie
- (k) Luminiscenční spektroskopie

**(1,571 b.)**

2. HPLC: high-performance liquid chromatography; vysokoúčinná kapalinová chromatografie.

**(0,786 b.)**

3. Výpočet:

$$M = 5 \cdot M(\text{O}) + 1 \cdot M(\text{P}) + 1 \cdot M(\text{N}) + 3 \cdot M(\text{C}) + 8 \cdot M(\text{H})$$

$$M = (5 \cdot 15,999 + 1 \cdot 30,974 + 1 \cdot 14,007 + 3 \cdot 12,011 + 8 \cdot 1,008) \cdot \text{g mol}^{-1}$$

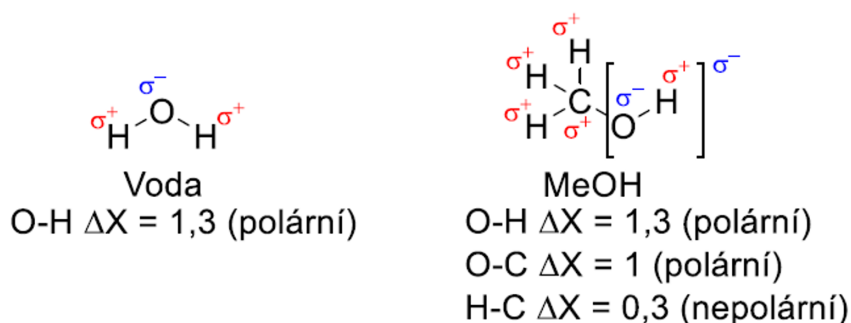
$$M = 169,073 \text{ g mol}^{-1}$$

**(0,786 b.)**

4. Velmi pěkné vysvětlení je od řešitele (Janis Bojko):

Voda je velmi polární molekula. Vysoce elektronegativní kyslík stahuje elektronovou hustotu směrem k sobě, to znamená, že elektrony původních s orbitalů atomu vodíku jsou blíže k jádru kyslíku než k jádru vodíku, čímž dochází k nárůstu elektronové hustoty na jednom konci (O) a poklesu na druhých dvou (H). Právě díky tomuto rozdílu je tato molekula vysoce polární.

Methanol je polární pouze díky přítomnosti jednoho atomu kyslíku. I přesto, že celkový náboj OH skupiny je spíše záporný, tak není dostatečný k zvýšení elektronové hustoty celkové molekuly. Přítomnost methylové skupiny s vodíkovými protony (plyne ze schématu elektronegativit Obr. 1) snižuje celkovou elektronovou hustotu a tím pádem i zhaší polaritu celé molekuly jako celku. Methanol je polární rozpouštědlo, ale v porovnání s vodou je méně polární.

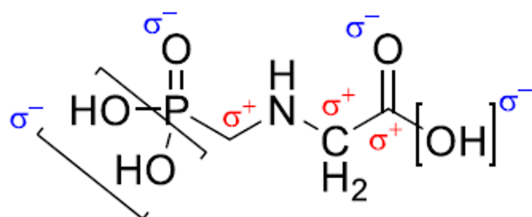


**Obr. 1:** Struktura vody (vlevo) a methanolu (vpravo) s vyznačenými parciálními náboji a s hodnotami elektronegativit.

(1,571 b.)

5. Odpověď od řešitele (Janis Bojko):

Obecně se dá říct, že střed molekuly je spíše nepolární, kdežto její konce (fosfátová a karboxylová skupina) jsou spíše polární a to hlavně díky přítomnosti parciálně záporně nabitým kyslíkům a vysoce elektronově hustým keto kyslíkům. Celkový náboj molekuly z ní činí polární látku.



**Obr. 2:** Struktura chemické sloučeniny s vyznačenými parciálními náboji.

(1,571 b.)

6. Lépe bude rozpustná ve vodě.

(0,786 b.)

7. Analytík se může schovávat jak ve vnějším, tak vnitřním prostředí, ale třeba i v nás. Ve vnějším prostředí může být ve vodě, v půdě, ve vzduchu, v rostlinách a zvířatech. Ve vnitřním prostředí pak v použitých materiálech, vzduchu nebo třeba prachu. A v nás se může schovávat jak třeba v krvi, tak v kostech, tukové tkáni, svalch, orgánech nebo ve vlasech.

(0,786 b.)

8. Polární rozpouštědla jsou například voda, ethanol, methanol, aceton nebo acetonitril.

(0,786 b.)

9. RT (Analytík) = 5,6 min.

(0,786 b.)

10. Řešení:

(a) Bude více polární, jelikož se na dělicí koloně látka zdržela kratší dobu;

(b) bude méně polární, jelikož na koloně látka setrvala delší dobu než Analytík.

**(0,786 b.)**

11. Jelikož je molekula polární, projde kolonou rychleji než nepochární látky. Bude tedy v první polovině chromatogramu.

**(0,786 b.)**