



51. ročník
2014/2015

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ŘEŠENÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

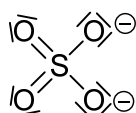
16 BODŮ

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

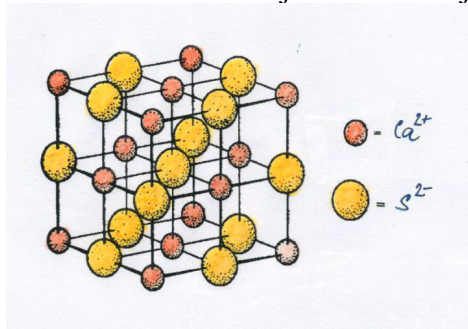
2. Vzorec SO_4^{2-} :



0,25 bodu

3. Komorový způsob: NO_2 (lze uznat nitrózní 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 $H_2S_2O_x$

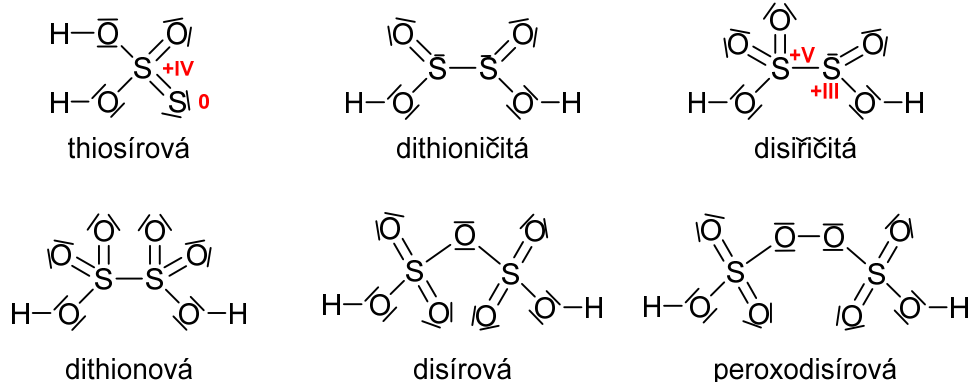
7,5 bodu

1. Doplněná tabulka:

Název kyseliny	Vzorec kyseliny	Průměrné oxidační číslo síry	Sodná sůl
thiosírová	$H_2S_2O_3$	+II	ustalovač
dithioničitá	$H_2S_2O_4$	+III	odbarvovač DUHA
disířičitá	$H_2S_2O_5$	+IV	antioxidant ve vývojce
dithionová	$H_2S_2O_6$	+V	velmi stabilní vůči oxidaci i redukci
disírová	$H_2S_2O_7$	+VI	mineralizace vzorků v analytické chemii
peroxodisírová	$H_2S_2O_8$	+VI	iniciační činidlo polymerace alkenů

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

2. Strukturální elektronové vzorce:



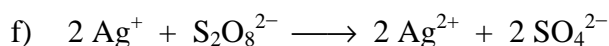
Pozn.: U kyseliny thiosírové uznávat i vzorec thiolového tautomeru s oxidačními čísly +V a -I. za každý vzorec se všemi elektronovými páry 0,25 bodu; celkem 1,5 bodu

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:

- $AgBr + 2 S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$
- $SO_2 + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + S_2O_4^{2-}$
- $2 HSO_3^- \longrightarrow S_2O_5^{2-} + H_2O$
- $2 SO_2 + MnO_2 + Ba^{2+} \longrightarrow BaS_2O_6 + Mn^{2+}$
- $SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$



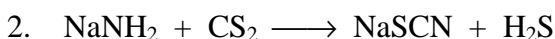
každá vyčíslená rovnice za 0,5 bodu; celkem 3 body

Úloha 3 Thiosloučeniny

3 body

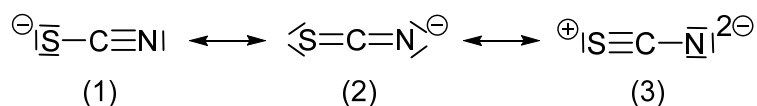
1. Používá se k důkazu a stanovení železitých iontů, se kterými tvoří charakteristicky intenzivně červené zbarvení.

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 0,1 bodu,
lokalizace náboje 2 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

Úloha 1 Heterocyklické sloučeniny kolem nás

5 bodů

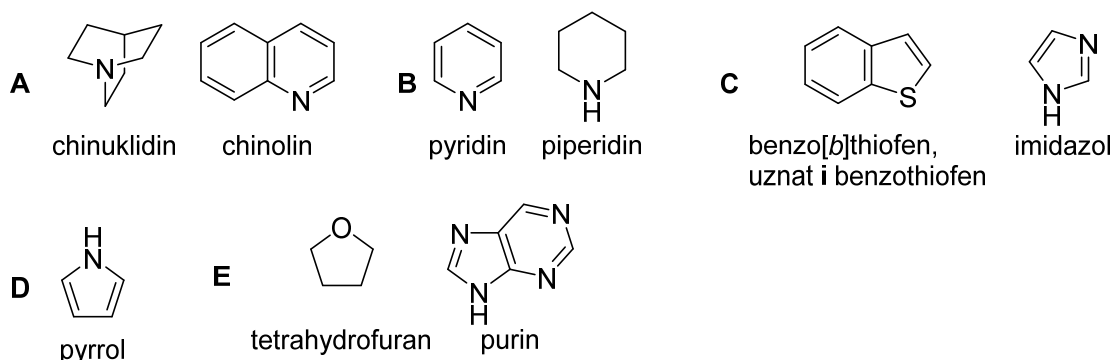
1. Anabasin – **B**, Sertaconazol – **C**, ATP – **E**, chinin – **A**, polypyrrol – **D**

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

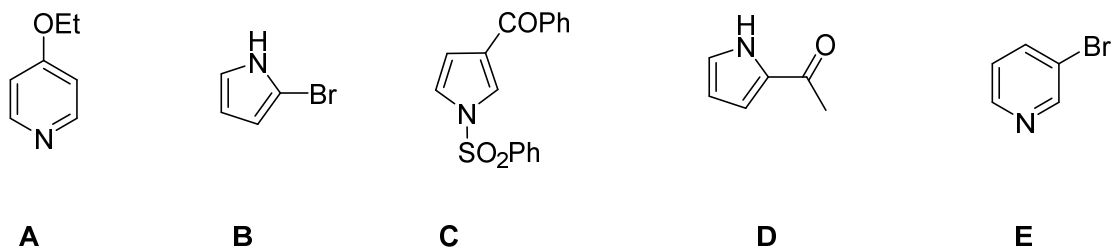
4. aromatické jsou: chinolin, pyridin, benzo[b]thiopen, imidazol, pyrrol a purin

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

Úloha 2 Reaktivita vybraných heterocyklů

5 bodů

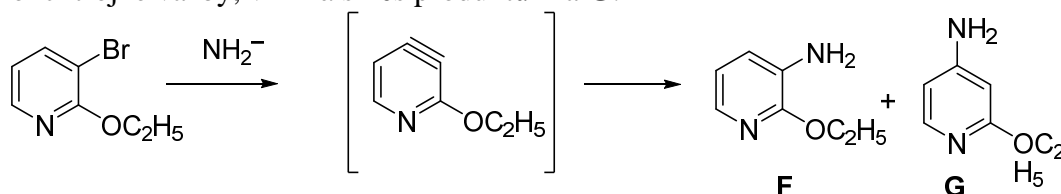
1.



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

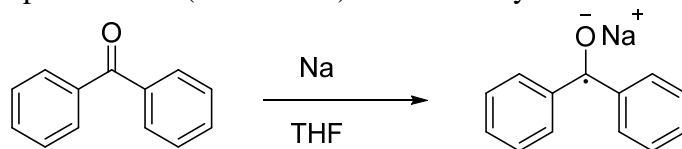
Úloha 3 Furan a tetrahydrofuran (THF)

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.

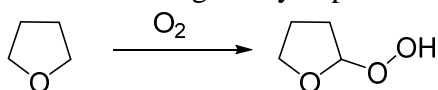
0,5 bodu za redukční činidlo, 0,25 bodu za každou dvojici správných oxidačních čísel
celkem 1,5 bodu

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



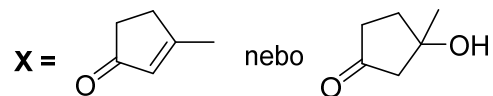
za reakci 1 bod, za způsob likvidace Na 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu

3. V přítomnosti kyslíku dochází ke vzniku organických peroxidů.



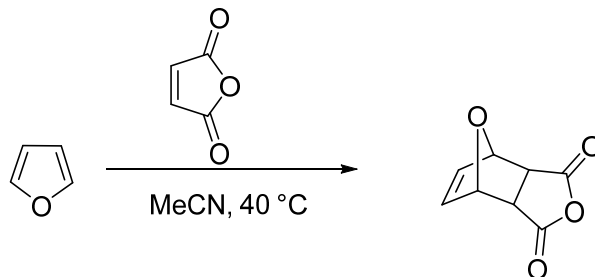
za vysvětlení spolu s reakcí 1 bod

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

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 $h \cdot \Delta Q$, přičemž $h = 70 \% = 0,7$. Tento ekvivalent tepla je roven výparnému teplu neznámého množství vody, které vyjádříme:

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

Číselně tedy:

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

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:

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

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:

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

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

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

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

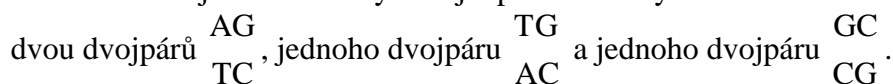
5 bodů

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:



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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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:

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

Pro případ (b) za fyziologických podmínek obdržíme:

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

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

2. 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

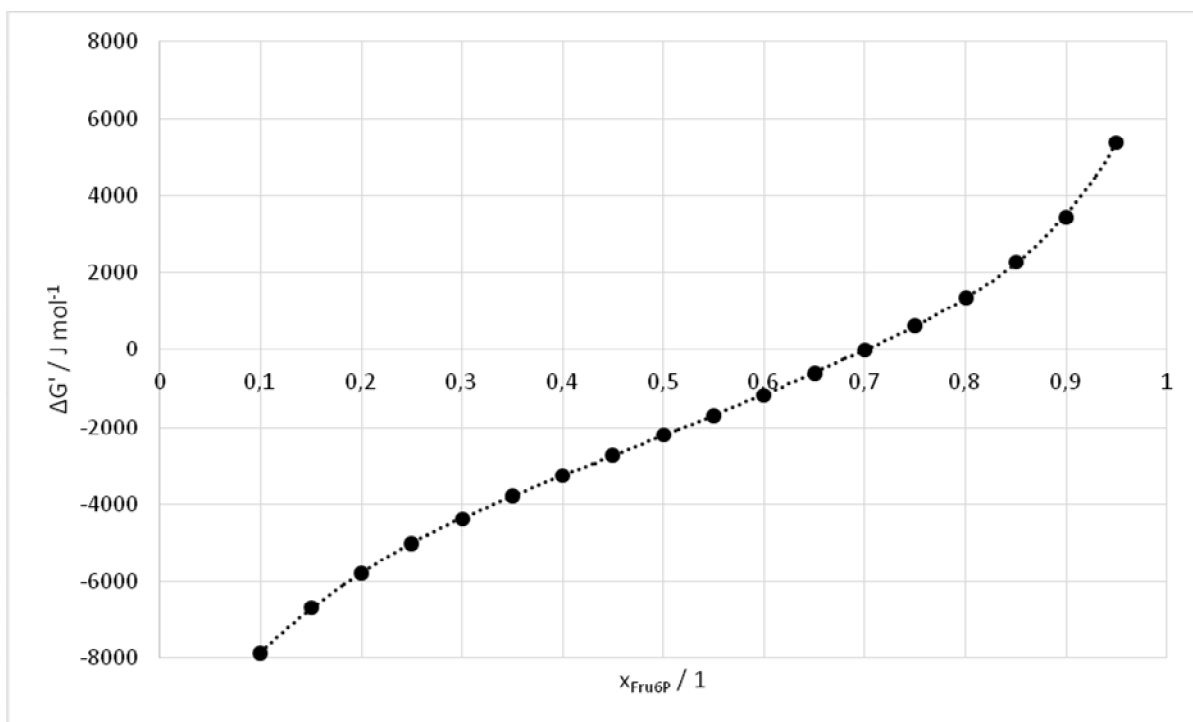
3. Odvodme nejdříve matematický tvar funkce $\Delta_{\text{iso}}G' = f(x_{\text{Fru6P}})$. Vztah mezi standardní Gibbsovou energií a Gibbsovou funkcí za daného reakčního kvocientu je:

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

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 vypočítat příslušný molární zlomek Fru6P:

$$\Delta_{\text{iso}} G' = \Delta_{\text{iso}} G^{\circ} + RT \ln \frac{x_{\text{Fru6P}}}{1 - x_{\text{Fru6P}}} = 0 \rightarrow \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{iso}} G^{\circ}}{RT}\right) = \frac{x_{\text{Fru6P}}}{1 - x_{\text{Fru6P}}} \rightarrow$$

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

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

*za sestavení 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 rámeček 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 Cu²⁺ 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 Cu²⁺ 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 Cu²⁺ ve 20 ml vzorku: objem dosazujte v dm³

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 Cu²⁺ na oxid měďný a nezreagovaný Cu²⁺ se stanoví jodometricky. Úbytek Cu²⁺ odpovídá množství cukru.

2 body

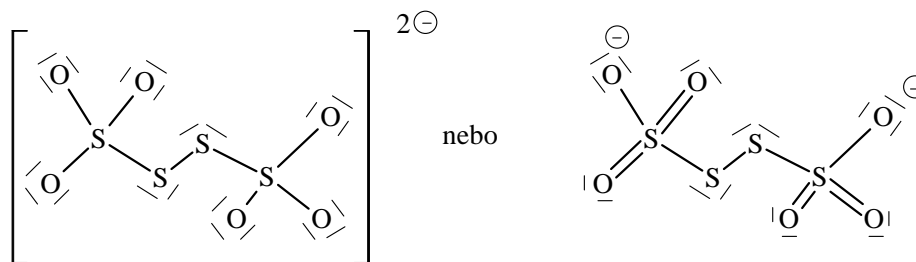
2. Protože poloacetalové hydroxyly glukózy i fruktózy jsou součástí glykosidické vazby, je sacharóza neredukující disacharid.

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

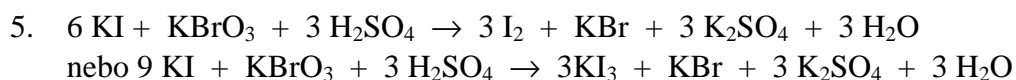
2 body

4.

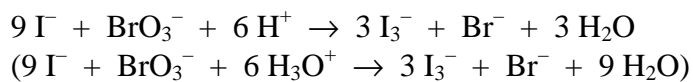
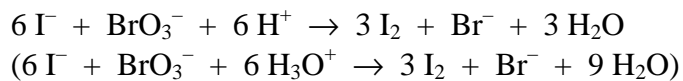


možno psát i formální náboje

2 body

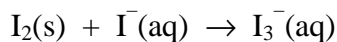


nebo iontově:

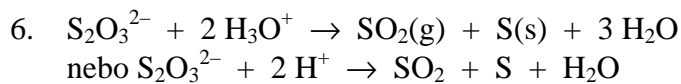


2 body

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



1 bod



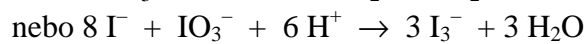
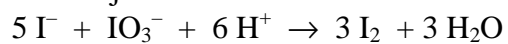
2 body

7.

a) Jedná se o jodičnan draselný KIO_3

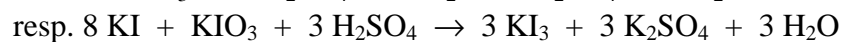
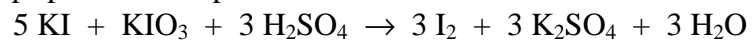
1 bod

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 ustálet 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-technologická 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 Slaviček, 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