



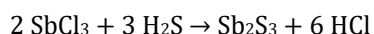
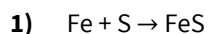
59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE**5 BODŮ****Úloha 1 Síra v extrémních oxidačních číslech****2 body**

za každou vyčíslenou rovnicí 0,15 bodu

celkem 0,30 boduNázev látky **A**: sirouhlík, sulfid uhličitý

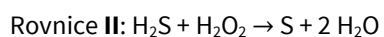
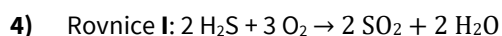
za vyčíslenou rovnicí 0,15 bodu

za název 0,05 bodu

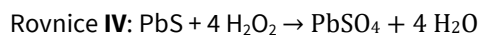
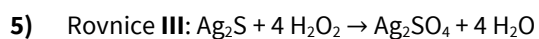
celkem 0,20 bodu3) Název látky **B**: sulfanVzorec látky **B**: H_2S

za název 0,05 bodu

za vzorec 0,05 bodu

celkem 0,10 bodu

za každou vyčíslenou rovnicí 0,15 bodu

celkem 0,30 bodu

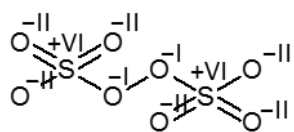
Barevná změna: černá → bezbarvá/bílá, odbarvení

za každou vyčíslenou rovnicí 0,15 bodu

za barevnou změnu 0,05 bodu

celkem 0,35 bodu

- 6) Název částice **C**: peroxidisíranový anion

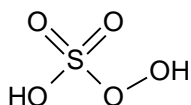


za strukturní vzorec 0,20 bodu
za správně určené oxidační číslo S^{VI} 0,05 bodu
za správně určené oxidační číslo O^{-II} 0,05 bodu
za správně určené oxidační číslo O^{-I} 0,05 bodu

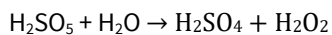
celkem 0,35 bodu

- 7) Systematický název: kyselina peroxosírová

Strukturní vzorec:



Rovnice hydrolýzy:



Pozn.: lze uznat i variantu $2 H_2SO_5 \rightarrow 2 H_2SO_4 + O_2$

za systematický název 0,05 bodu
za strukturní vzorec 0,20 bodu
za vyčíslenou rovnicí 0,15 bodu

celkem 0,40 bodu

Úloha 2 Frostův diagram síry

1 bod

- 1) Pro konstrukci Frostova diagramu je třeba vypočítat tzv. napětové ekvivalenty NE^0 pro každý oxidační stav.

$$N = -2 \quad (-1) \cdot NE^0 [\text{V}] = (-1) \cdot (-2) \cdot (-0,45) = -0,90 \quad (N < 0, \text{ viz zadání})$$

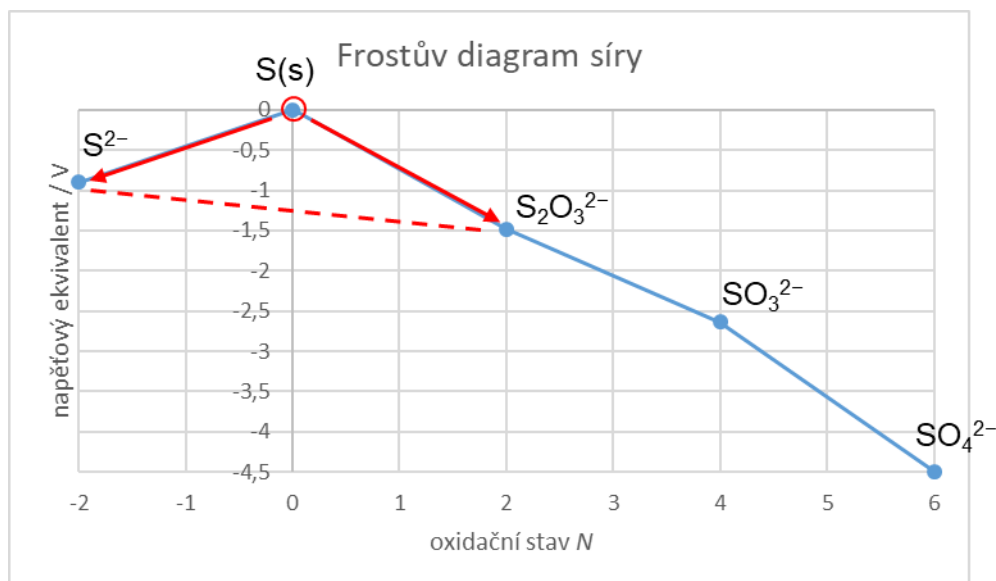
$$N = 0 \quad NE^0 [\text{V}] = 0$$

$$N = 2 \quad NE^0 [\text{V}] = 2 \cdot (-0,74) = -1,48$$

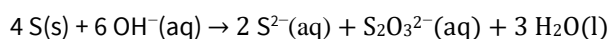
$$N = 4 \quad NE^0 [\text{V}] = 4 \cdot (-0,66) = -2,64$$

$$N = 6 \quad NE^0 [\text{V}] = 6 \cdot (-0,75) = -4,50$$

Vynesený diagram:



Ve Frostově diagramu leží bod příslušející elementární síře nad spojnici mezi částicemi S^{2-} a $S_2O_3^{2-}$. Elementární síra v bazickém prostředí bude tedy jevit tendenci k spontánní disproportionaci za vzniku S^{2-} a $S_2O_3^{2-}$:



Rovnovážná konstanta se vypočítá z rozdílu změn Gibbsovy energie obou poloreakcí:

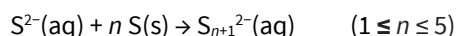
$$\Delta G^0 = -n\Delta E^0 F$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{n(E_2^0 - E_1^0)F}{RT}}$$

V naznačené disproportionační reakci je $n = 4$, $E_2^0 = -0,45 \text{ V}$, $E_1^0 = -0,74 \text{ V}$. Potom vychází $K = 4,1 \cdot 10^{19}$.

Pozn.: Pro zjednodušení diagramu byly vynechány polysulfidové anionty. Poněvadž je za podmínek uvedených v zadání příkladu obvykle v přebytku elementární síra, naskytá se možnost další disproportionace ve smyslu



Uvedená odpověď by byla taktéž správná (lze ji uznat), nicméně tato problematika překračuje rámec úlohy.

za výpočet napětových ekvivalentů 5 × 0,05 bodu
za umístění každého bodu do diagramu 5 × 0,05 bodu
za vyčíslenou rovnicí disproportionace 0,10 bodu
za odvození výpočtu rovnovážné konstanty 0,30 bodu
za správnou rovnovážnou konstantu 0,10 bodu

celkem 1,00 bodu

Úloha 3 Redoxní rovnováhy podmíněné srážecí rovnováhou

2 body

1)

K přepočtu redoxních potenciálů na rovnovážné konstanty (a naopak) se hodí následující vztahy (1-2), které obě veličiny dávají do souvislosti se změnami Gibbsovy energie.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -nE^0F \quad (2)$$

Po vyčíslení na teplotu 298,15 K potom platí přepočet (3)

$$\log K = 16,9 \cdot n \cdot E^0, \quad (3)$$

kde n je počet vyměněných elektronů a E^0 je redoxní potenciál ve voltech.

Pro dotazovanou rovnováhu (4)



tedy platí

$$\log K = 16,9 \cdot 3 \cdot 1,90 = 96,3, \text{ a tudíž } K = 2,1 \cdot 10^{96}.$$

Analogickým lze zacházet s druhou redoxní rovnováhou (5)



pro kterou stejným postupem vyjde $\log K = 16,9 \cdot 2 \cdot 1,36 = 46,0$.

Již z porovnání zadaných redoxních potenciálů obou poloreakcí (4-5)

$$E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) < E^0(\text{FeO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{Fe}^{3+})$$

je zřejmé, že pro bodovanou reakci oxidace Fe^{III} na Fe^{VI} chlorem v kyselém prostředí (6), která je kombinací poloreakcí (4) a (5),



vyjde $\log K < 0$, konkrétně

$$\log K = 3 \cdot 46,0 - 2 \cdot 96,3 = -54,6.$$

za vyčíslenou rovnicí **0,30 bodu**

Tudíž hodnota rovnovážné konstanty pro reakci (6) vychází $K = 2,5 \cdot 10^{-55}$, a proto reakce (6) formulovaná pro kyselé prostředí ($a(\text{H}^+) = 1$, tedy $\text{pH} = 0$) zleva doprava spontánně probíhat nebude.

za jakýkoliv správný postup posouzení neproveditelnosti reakce (6) **0,20 bodu**
za odvození jakéhokoliv správného postupu k výpočtu rovnovážné konstanty **0,20 bodu**
za správnou rovnovážnou konstantu **0,20 bodu**

Dosadíme-li do rovnice (4) další zadané rovnice (7) a (8)



dojdeme k formulaci rovnováhy (9),



pro kterou platí

$$\log K = 96,3 - (-39,5) + 8 \cdot (-14,0) = 23,8,$$

a tudíž

$$E^0 [\text{V}] = 23,8 / (3 \cdot 16,9) = 0,47.$$

za odvození jakéhokoliv správného postupu k výpočtu redoxního potenciálu **0,20 bodu**
za správnou hodnotu redoxního potenciálu **0,20 bodu**

Protože

$$E^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^0 (\text{FeO}_4^{2-}, \text{OH}^-/\text{FeO}(\text{OH})),$$

dotazovaná rovnováha oxidace FeO(OH) v bazickém prostředí ($a(\text{OH}^-) = 1$, tedy $\text{pOH} = 1$, $\text{pH} = 14$) (10)



je posunuta doprava, a příslušná reakce je tedy z termodynamického hlediska uskutečnitelná.

za vyčíslenou rovnici **0,30 bodu**

Výpočet rovnovážné konstanty pro rovnováhu (10) je analogický předchozím výpočtům.

$$\log K = 3 \cdot 46,0 - 2 \cdot 96,3 + 2 \cdot (-39,5) - 16 \cdot (-14,0) = 90,4$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{90}$$

za posouzení proveditelnosti reakce (10) **0,20 bodu**
za správnou rovnovážnou konstantu **0,20 bodu**

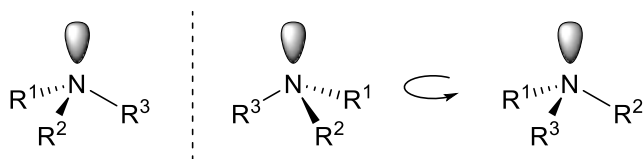
ORGANICKÁ CHEMIE

5 BODŮ

Úloha 1 Tanec fosfinů a aminů

1 bod

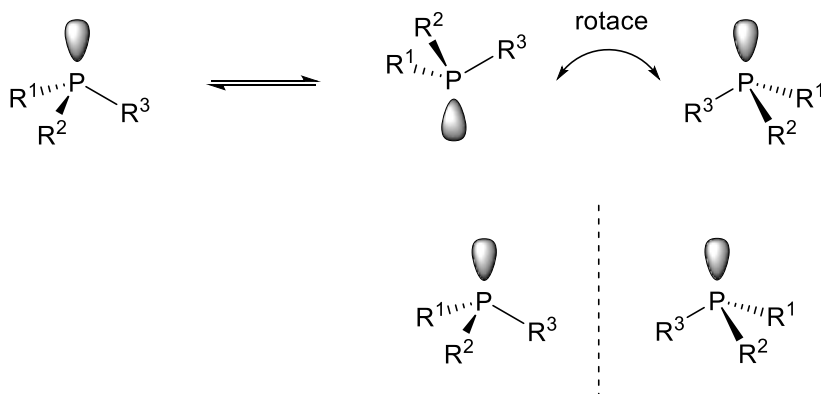
- 2) Amin nesoucí tři různé substituenty je chirální, jelikož jeho zrcadlový obraz není ztotožnitelný s předlohou (grupa symetrie C_1).



za slovní odpověď 0,05 bodu
za správně nakreslení 0,10 bodu

celkem 0,15 bodu

- 3) Deštníkovou inverzí dochází ke změně (inverzi) chiralilty. Rovnovážná reakce s inverzí chiralilty vede k racemizaci.



inverze chiralilty 0,10 bodu
racemizace 0,10 bodu
za správně nakreslení 0,10 bodu

celkem 0,30 bodu

- 4) Deštníková inverze u fosfinů je 10^{21} -krát pomalejší než u aminů. Díky tomu je možné na rozdíl od aminů u fosfinů za pokojové teploty izolovat čisté enantiomery chirálních fosfinů.

Výpočet:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

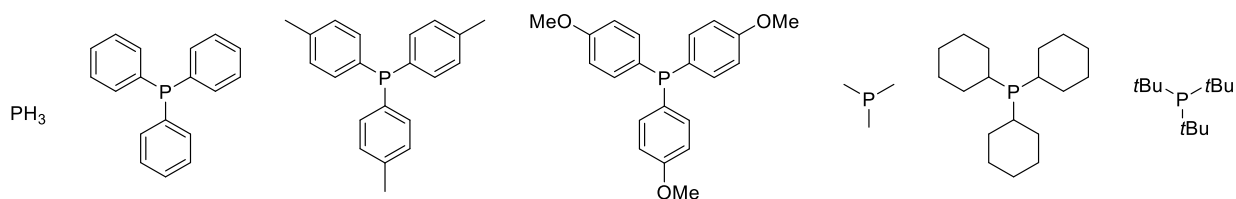
$$\frac{k_A}{k_F} = \frac{Ae^{-\frac{E_{a(A)}}{RT}}}{Ae^{-\frac{E_{a(F)}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a(F)} - E_{a(A)}}{RT}} = e^{\frac{150000 - 30000}{8,314 \cdot 298,15}} \approx 10^{21}$$

výpočet 0,30 bodu
číselně správná odpověď 0,25 bodu

celkem 0,55 bodu

Úloha 2 Bazicita a nukleofilita fosfinů

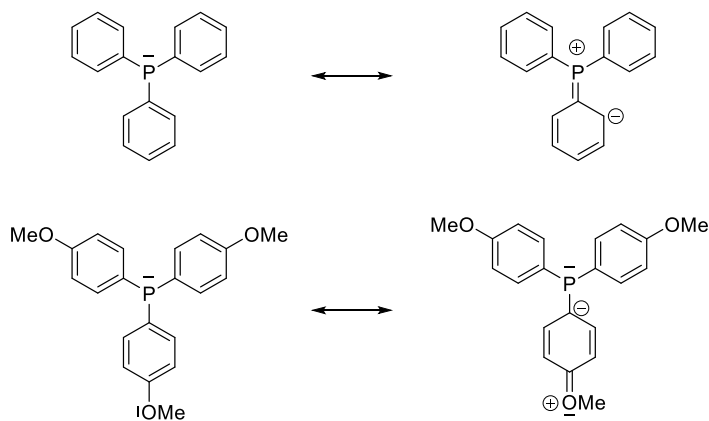
1,4 bodu

1) $B < A < C < F < E < D < G$ 

za správné vzájemné pořadí aromatických fosfinů 0,25 bodu ($A < C < F$)
za správné vzájemné pořadí alifatických fosfinů 0,25 bodu ($E < D < G$)

za zcela správné pořadí celkem 0,70 bodu

- 2) a) Fosfan nenesé žádné elektrondorní substituenty. b) Arylfosfíny jsou méně bazické než alkylfosfíny z důvodu částečné delokalizace volného elektronového páru fosforu na benzenová jádra. c) Bazicita arylfosfinů roste díky elektrondonorním substituentům na benzenových jádrech. d) +M elektrondonorní efekt methoxyskupiny má silnější vliv než +I methylové skupiny. e) Bazicita alkylfosfinů roste v pořadí primární < sekundární < terciární alkyl.



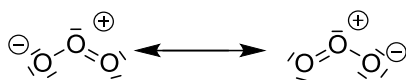
za každé správné vysvětlení a–e 0,10 bodu
za každé vysvětlení pomocí jakékoli vhodné rezonanční struktury 0,10 bodu

celkem 0,70 bodu

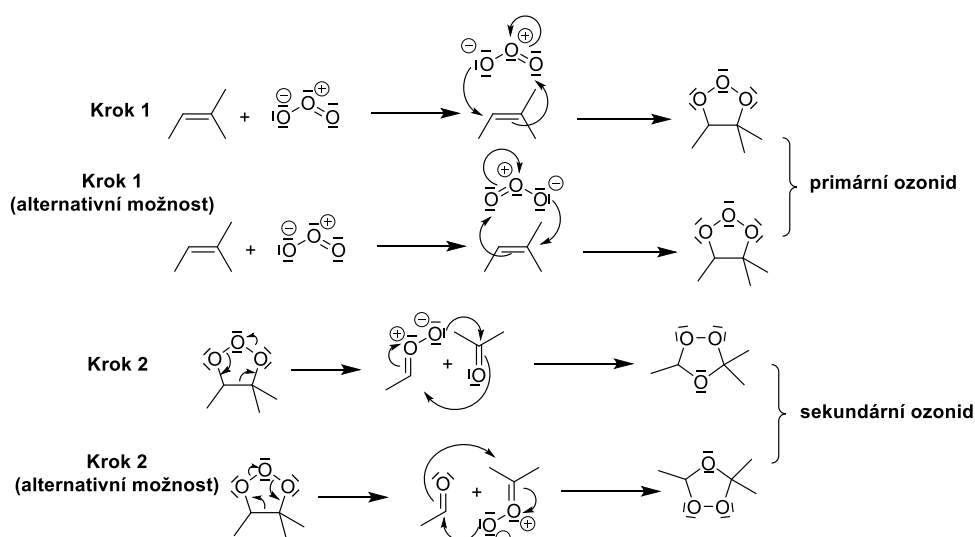
Úloha 3 Rozbízíme ozonem

1,4 bodu

- 1) Molekula ozonu má 2 rezonanční struktury (obě jsou si zrcadlovými obrazy). Vzorec ozonu se dvěma dvojnými vazbami není správný, jelikož by porušoval oktetové pravidlo.


za každou rezonanční strukturu 0,05 bodu
za každou chybnou rezonanční strukturu -0,05 bodu (celkové body nesmějí být záporné)
celkem 0,10 bodu

- 2) Reakci rozepteš na 2 kroky – vznik primárního ozonidu a vznik sekundárního ozonidu. Oba mechanismy lze zapsat 2 různými správnými způsoby (stačí, aby soutěžící napsal libovolný mechanismus z dané dvojice). V mechanismech musí vždy šipka směřovat od kyslíku s formálním záporným nábojem.


za správnou strukturu primárního ozonidu 0,10 bodu
za správnou strukturu sekundárního ozonidu 0,10 bodu
za správný mechanismus vzniku primárního ozonidu 0,20 bodu
za správný mechanismus vzniku sekundárního ozonidu 0,20 bodu
celkem 0,60 bodu

- 3) **Oxidativní podmínky:**

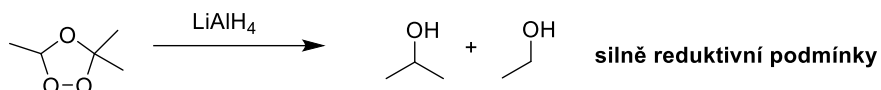
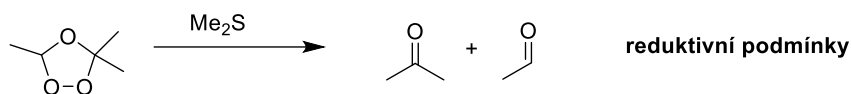
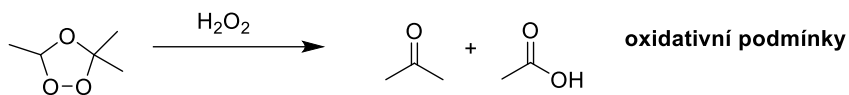
Činidla: peroxid vodíku, amin-*N*-oxidy

Reduktivní podmínky:

Činidla: Zn, dimethylsulfid, trifenyfosfin, thiomocovina (thiourea)

Důležitá poznámka: pokud jsou použita silně reduktivní činidla (např. tetrahydridoboritan sodný, tetrahydridohlinitan lithný), jsou příslušné aldehydy/ketony zredukovány až na příslušné alkoholy. Pokud student zvolí taková silná redukční činidla a napíše správný produkt, pak příslušnou část uznejte plným počtem bodů.

za vhodný návrh oxidativních podmínek 0,15 bodu
za vhodný návrh reduktivních podmínek 0,15 bodu
(též lze akceptovat silně redukční podmínky, rovněž za 0,15 bodu)
celkem 0,30 bodu



za produkty oxidativní ozonolýzy 0,20 bodu

za produkty reduktivní ozonolýzy 0,20 bodu

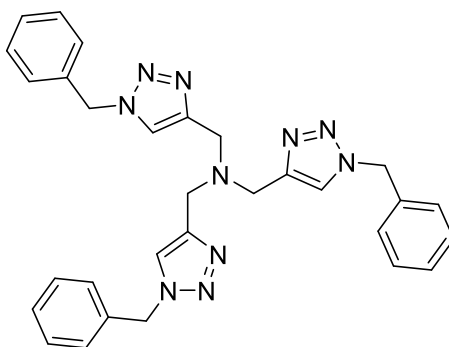
(pokud student zvolil **silně reduktivní podmínky** a k tomu **odpovídající produkty**, pak také ohodnoťte 0,20 bodu
Pokud zvolil silně reduktivní podmínky, ale produktem byly ketony/aldehydy, udělte 0,00 bodu)

celkem 0,40 bodu

Úloha 4 Klik reakce

1,2 bodu

1)



za správný produkt 0,30 bodu

- 2) Acetylidy. Terminální alkyňy mají, mimo jiné, výrazně nižší pK_a než alkeny, což je dáno větším s-charakterem sp hybridizovaných orbitalů v porovnání s sp^2 orbitaly.

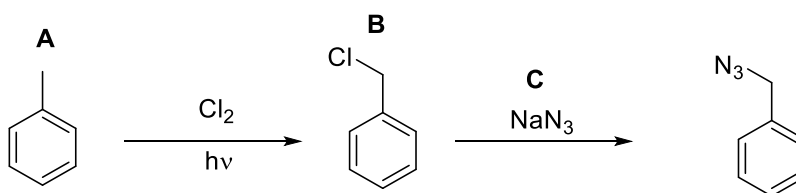
za správný název 0,10 bodu

za porovnání pK_a alkyňů a alkenů 0,15 boduza vysvětlení rozdílu v pK_a 0,15 bodu**celkem 0,40 bodu**

- 3) V mechanismu azidového klicku katalyzovaného ionty Cu^+ vystupuje jako jeden z meziproduktů acetylid $R-C\equiv Cu$, který může vznikat jen u terminálních alkyňů.

za správné vysvětlení 0,20 bodu

4)



za každou látku 0,10 bodu

celkem 0,30 bodu

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

5 BODŮ

Úloha 1 Samá voda

2 body

1) $pK_w = -\log K_w$

$K_w = 10^{-pK_w}$

$K_w = [H^+][OH^-] \quad [H^+] = [OH^-]$

$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-pK_w}}$

$pH = -\log [H^+] = -\log \sqrt{10^{-pK_w}}$

Pro 25 °C: $pH = -\log \sqrt{10^{-13,99}} = 7,00$

Pro 75 °C: $pH = -\log \sqrt{10^{-12,70}} = 6,35$

za použití vztahu pro K_w 0,05 boduza vyjádření $[H^+]$ 0,05 boduza vyjádření vztahu pro pH 0,05 boduza správné výsledky $2 \times 0,05$ bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,25 bodu

2) d) 75 °C

Při této teplotě je hodnota pK_w nejnižší, tj. hodnota K_w je nejvyšší. Bude tedy platit, že $[H^+]$ i $[OH^-]$ je při této teplotě také nejvyšší.za správnou možnost **0,15 bodu**

3) $c_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{V_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O} \cdot V_{H_2O}} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{988,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 54,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

za vyjádření látkové koncentrace pomocí hustoty a molární hmotnosti 0,10 bodu

za správné číselné dosazení 0,05 bodu

za správný výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,25 bodu4) Za předpokladu ideality plynu odpovídají poměry objemové poměrům látkovým. Molární zlomek oxidu uhličitého ve vzduchu je tedy 0,04 %, tj. **0,0004**.

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{celk}} = \frac{\frac{n_{CO_2} \cdot R \cdot T}{p}}{\frac{n_{celk} \cdot R \cdot T}{p}} = \frac{V_{CO_2}}{V_{celk}} = \varphi_{CO_2} = 0,0004$$

za využití stavové rovnice ideálního plynu ve vztahu pro molární zlomek 0,05 bodu

za vyjádření mol. zlomku jako objemového zlomku 0,10 bodu

za správný výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup (včetně slovního vysvětlení) vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,25 bodu

$$5) \quad c_{\text{CO}_2, aq} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{K_H} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot p}{K_H} = \frac{0,0004 \cdot 1 \text{ bar}}{29 \text{ bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

za využití Henryho zákona 0,05 bodu
za vyjádření parciálního tlaku jako součinu celkového tlaku a molárního zlomku 0,10 bodu
za správný výsledek 0,10 bodu
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,25 bodu

$$6) \quad K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 1,70 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K \cdot [\text{CO}_2]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = K_a \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_a \cdot K \cdot [\text{CO}_2]$$

Z bilance náboje plyne $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-]$. Pokud zanedbáme autoprotolýzu vody, dostaneme $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$, tedy $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot K \cdot [\text{CO}_2]}$ a potom $\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot K \cdot [\text{CO}_2]} = 5,62$.

Se zahrnutím autoprotolýzy vody:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{HCO}_3^-] \quad / \cdot [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w + [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

Dosažením z rovnice výše:

$$[\text{H}^+]^2 = K_w + K_a \cdot K \cdot [\text{CO}_2]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w + K_a \cdot K \cdot [\text{CO}_2]}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \sqrt{K_w + K_a \cdot K \cdot [\text{CO}_2]} = -\log \sqrt{10^{-13,99} + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,70 \cdot 10^{-3} \cdot 1,38 \cdot 10^{-5}} = 5,62$$

za vyjádření $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 0,10 bodu
za vyjádření součinu $[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ 0,10 bodu
za vyjádření $[\text{H}^+]$ nebo pH pomocí K_a , K a $[\text{CO}_2]$ 0,15 bodu
za správný výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,45 bodu

7) Využívá se jako radiokontrastní látka pro rentgenové zobrazování zaživačního ústrojí.

za správnou odpověď 0,15 bodu

$$8) \quad \text{p}K_s = -\log K_s$$

$$K_s = 10^{-\text{p}K_s} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = c^2, \text{ kde } c \text{ je (bezrozměrná) rozpustnost.}$$

$$c = \sqrt{10^{-\text{p}K_s}} = \sqrt{10^{-9,76}} = 1,32 \cdot 10^{-5}$$

Rozpustnost síranu barnatého (a zároveň koncentrace Ba^{2+} iontů) je tedy $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

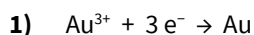
$$m_{\text{Ba}^{2+}} = M_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot V = 137,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 4 \text{ dm}^3 = 0,0073 \text{ g} = 7,3 \text{ mg}$$

za vyjádření rozpustnosti pomocí K_s 0,10 bodu
za vyjádření hmotnosti rozpuštěného Ba^{2+} pomocí molární hmotnosti, látkové koncentrace a objemu 0,05 bodu
za správný výsledek 0,10 bodu
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,25 bodu

Úloha 2 Královská koruna

1,5 bodu

za správnou rovnici **0,10 bodu**

2) Celkový prošlý náboj bez započtení účinnosti odečteme z grafu jako plochu pod křivkou.

$$Q = 2 \cdot \left[\frac{0 + 800}{2} \text{ A} \cdot 60 \text{ s} + \frac{800 + 600}{2} \text{ A} \cdot 60 \text{ s} + \frac{600 + 900}{2} \text{ A} \cdot 120 \text{ s} + \frac{900 + 700}{2} \text{ A} \cdot 120 \text{ s} + \frac{700 + 1200}{2} \text{ A} \cdot 60 \text{ s} + 1200 \text{ A} \cdot 30 \text{ s} \right] = 690\,000 \text{ C}$$

$$Q_{\text{eff}} = 690\,000 \text{ C} \cdot 0,85 = 586\,500 \text{ C}$$

za výpočet náboje jako plochy pod křivkou (nebo jako součinu proudu a času) 0,15 bodu

za zohlednění účinnosti elektrolýzy 0,05 bodu

za správný výsledek 0,20 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,40 bodu

3) Hmotnost vyloučeného zlata je

$$m = \frac{M \cdot Q_{\text{eff}}}{z \cdot F}$$

Objem vyloučeného zlata je

$$V = \frac{M \cdot Q_{\text{eff}}}{z \cdot F \cdot \rho}$$

Tloušťka vrstvy vyloučeného zlata je pak

$$d = \frac{V}{S} = \frac{M \cdot Q_{\text{eff}}}{z \cdot F \cdot \rho \cdot S} = \frac{196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 586\,500 \text{ C}}{3 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 19\,320\,000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,0729 \text{ m}^2} = 2,83 \cdot 10^{-4} = 283 \text{ } \mu\text{m}$$

za vyjádření hmotnosti zlata pomocí náboje 0,05 bodu

za vyjádření objemu zlata pomocí náboje 0,05 bodu

za vyjádření tloušťky vrstvy pomocí náboje 0,05 bodu

za správný výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,25 bodu

4) a)

Hmotnost vyloučeného zlata spočítáme stejně jako v předchozím bodě:

$$m = \frac{M \cdot Q_{\text{eff}}}{z \cdot F} = \frac{196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 586\,500 \text{ C}}{3 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 399,1 \text{ g}$$

Hmotnost koruny před pozlacením je tedy

$$m = 3,286 \text{ kg} - 0,399 \text{ kg} = 2,887 \text{ kg}$$

Hustota koruny před pozlacením se spočítá jako

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2,887 \text{ kg}}{0,000345 \text{ m}^3} = 8\,368 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

za určení hmotnosti koruny před pozlacením 0,05 bodu

za vyjádření hustoty pomocí hmotnosti a objemu 0,05 bodu

za správný výsledek 0,10 bodu

b)

Objem vyloučeného zlata spočítáme pomocí hmotnosti zlata (stejný postup jako v minulém bodě) a hustoty jako

$$V = \frac{M \cdot Q_{\text{eff}}}{z \cdot F \cdot \rho} = \frac{196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 586\,500 \text{ C}}{3 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 19\,320\,000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}} = 0,000021 \text{ m}^3$$

Objem koruny po pozlacení je tedy

$$V = 0,000345 \text{ m}^3 + 0,000021 \text{ m}^3 = 0,000366 \text{ m}^3$$

Hustota koruny po pozlacení se spočítá jako

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{3,286 \text{ kg}}{0,000366 \text{ m}^3} = 8\,978 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

za vyjádření objemu vyloučeného zlata 0,05 bodu

za vyjádření objemu koruny po pozlacení 0,05 bodu

za správný výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,40 bodu

5) Hmotnost koruny před pozlacením je

$$m = 2,887 \text{ kg}$$

Hmotnosti kovů A a B jsou potom

$$m_A = 0,30 \cdot 2,887 \text{ kg} \quad \text{a} \quad m_B = 0,70 \cdot 2,887 \text{ kg}$$

Nyní je potřeba najít v Tabulce 2 takovou kombinaci kovů A a B, aby byla splněna rovnice

$$\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B} = V = 0,000345 \text{ m}^3$$

Po chvíli snažení uvidíme, že zvolíme-li A = cín a B = měď, tak následující rovnice vsutku platí.

$$\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B} = \frac{0,30 \cdot 2,887 \text{ kg}}{7\,280 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} + \frac{0,70 \cdot 2,887 \text{ kg}}{8\,940 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0,000345 \text{ m}^3$$

A = cín a B = měď

za vyjádření hmotností kovů A a B v koruně 0,10 bodu

za vyjádření objemu kovů pomocí hmotnosti a hustoty 0,05 bodu

za vyjádření objemu koruny pomocí objemů kovů 0,10 bodu

za správnou odpověď 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,35 bodu

Úloha 3 Článek pana Daniella

1,5 bodu

- 1) anoda: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 katoda: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

za rovnici reakce probíhající na anodě 0,05 bodu

za rovnici reakce probíhající na katodě 0,05 bodu

celkem 0,10 bodu

- 2) $\ominus \text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, 2,47 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{aq}, 0,84 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{Cu (s)} \oplus$

Schéma by mělo obsahovat oddělení fází svislými čarami, číselné údaje o koncentracích iontů, vlevo anodu (zinek) a vpravo katodu (měď).

za schéma 0,15 bodu

- 3) $E^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}) = 0,337 \text{ V} + 0,762 \text{ V} = 1,099 \text{ V}$

za výpočet 0,15 bodu

- 4) $E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,099 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1,17}{0,04} = 1,06 \text{ V}$

za postup 0,25 bodu

za výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,35 bodu

- 5) Redoxní děj v uvažovaném směru ($\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$) probíhá samovolně právě tehdy, pokud je napětí článku kladné. Hledáme tedy koncentraci Zn^{2+} iontů takovou, aby již napětí článku nebylo kladné, ale právě nulové. (Také na to můžeme jít přes nulovou změnu Gibbsovy energie a dospějeme ke stejnému výsledku.)

$$0 = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{z \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] \cdot e^{\frac{z \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T}} = 0,04 \cdot e^{\frac{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,099 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 5,73 \cdot 10^{35}$$

Koncentrace zinečnatých iontů by musela být přibližně $5,73 \cdot 10^{35} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Ne, takový článek nemůžeme sestavit. Koncentrace Zn^{2+} , která nám vyšla, je nedosažitelná (např. je o mnoho řádů vyšší než koncentrace zinku v čistém zinku).

za postup 0,25 bodu

za výsledek 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,35 bodu

- 6) Spojením rovnic

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

a

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ$$

získáme

$$-R \cdot T \cdot \ln K = -z \cdot F \cdot E^\circ$$

a tedy

$$K = e^{\frac{z \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T}}$$

Reakci $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ odpovídá

$$E^\circ = E^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) - E^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = -0,762 \text{ V} - 0,337 \text{ V} = -1,099 \text{ V}$$

Po dosazení

$$K = e^{\frac{z \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T}} = e^{\frac{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-1,099 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1})}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 6,99 \cdot 10^{-38}$$

za postup 0,30 bodu

za správnou odpověď 0,10 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 0,40 bodu

BIOCHEMIE**5 BODŮ****Úloha 1 Stavební jednotky proteinů přehledně****2 body**

1) Prolin

0,20 bodu

2) Arginin +, lysin +, histidin +, kys. asparagová –, kys. glutamová –, selenocystein –

za každou správnou aminokyselinu se správným nábojovým stavem 0,05 bodu
 uvedení záporně nabitého deprotonovaného cysteinu není chybou

celkem 0,30 bodu

3) Seznam musí obsahovat Phe, Ile, Leu, Trp a nesmí obsahovat Asp, Glu, Arg, Lys, His, Ser, Cys, Sec, Gly.

celkem 0,30 bodu

srážka 0,05 bodu za každou chybně neuvedenou nebo chybně uvedenou aminokyselinu
 při 6 nebo více chybách: 0,00 bodu

4) Cys, Met

0,20 bodu

5) Cys

0,20 bodu

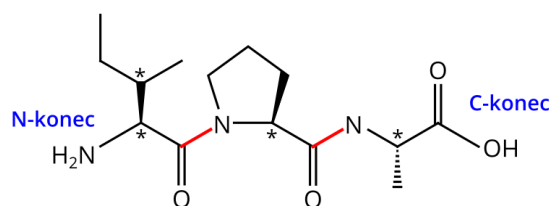
6) V redukované formě: –II, v oxidované formě: –I

0,20 bodu

7) prolin

0,20 bodu

8) Viz obr.:



struktura 0,10 bodu
 stereogenní centra vyznačena * 0,10 bodu
 peptidové vazby červeně 0,10 bodu
 konce 0,10 bodu

celkem 0,40 bodu

Úloha 2 Fosforylace**3 body**

1) Thr, Tyr

0,20 bodu2) Reakce $\text{Ser} + \text{P}_i \rightleftharpoons \text{pSer}$ nebo
 $\text{Ser-OH} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ser-PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln ([\text{pSer}] / ([\text{Ser}] [\text{P}_i]))$$

pro $t = 25^\circ\text{C}$, $T = 298\text{ K}$ je $K = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = 0,02$

$$[\text{pSer}] / [\text{Ser}] = K \cdot [\text{P}_i] = 0,0002$$

Převažuje nefosforylovaná forma.

0,50 bodu

3) ATP: -4, ADP: -3

0,20 bodu

4) Nic o průběhu hydrolýzy v buňce nevypráví.

Vysvětlení: Pouze naznačuje, že hypotetická rovnováha (která ovšem v buňce nepanuje) by byla posunuta na stranu reaktantů. O průběhu reakce bude vypovídat až hodnota ΔG vypočítaná v podotázce 6).*Uznat za správné odpovědi „nic“ i „rovnováha posunuta na stranu reaktantů“.***0,10 bodu**5) $\Delta G^\circ = -RT \ln ([\text{ADP}] [\text{P}_i] [\text{H}^+] / [\text{ATP}]) = -RT \ln ([\text{ADP}] [\text{P}_i] / [\text{ATP}]) - RT \ln [\text{H}^+]$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ + RT \ln [\text{H}^+] = +9,4 + 0,008314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-7}) = -30,5 \text{ kJ/mol}$$

0,40 bodu6) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln ([\text{ADP}] [\text{P}_i] [\text{H}^+] / [\text{ATP}]) = +9,4 + 0,008314 \cdot 298 \ln (1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-7} / 5 \cdot 10^{-3}) = -57,3 \text{ kJ/mol}$ nebo ekvivalentně $\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln ([\text{ADP}] [\text{P}_i] / [\text{ATP}]) = \dots$ **0,40 bodu**7) Pomalou reakci způsobuje vysoká aktivační energie (energetická bariéra) daná tím, že rychlost určujícím krokem je nukleofilní atak kladně nabitého fosforu vodou. Proto fosfatázy (kinázy) obvykle vyžadují jako kofaktor ionty Mg^{2+} , které koordinací na fosfát stíní jeho záporný náboj a tím nukleofilní atak usnadní.**0,10 bodu**8) $\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ'}(\text{fosforylace serinu}) + \Delta G^{\circ'}(\text{hydrolýza ATP}) = +10,0 + (-30,5) \text{ kJ/mol} = -20,5 \text{ kJ/mol}$ **0,20 bodu**9) $\text{Ser} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{pSer} + \text{ADP} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln ([\text{pSer}] [\text{ADP}] / ([\text{Ser}] [\text{ATP}]))$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln ([\text{ADP}] / [\text{ATP}]) + RT \ln ([\text{pSer}] / [\text{Ser}])$$

V rovnováze bude

$$\Delta G = 0, \text{ tedy } \ln ([\text{pSer}] / [\text{Ser}]) = -\Delta G^{\circ'} / RT - \ln ([\text{ADP}] / [\text{ATP}])$$

při $t = 25^\circ\text{C}$, $T = 298\text{ K}$ je

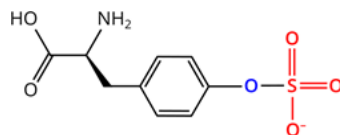
$$\ln ([\text{pSer}] / [\text{Ser}]) = 20500 / 8,314 \cdot 298 - \ln (1 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-3}) = 14,5$$

$$[\text{pSer}] / [\text{Ser}] = e^{14,5} = 1,96 \times 10^6$$

Výrazně převažuje fosforylovaná forma, lze srovnat s předchozím výsledkem pro fosforylaci, která není spřažená s hydrolýzou ATP: $[\text{pSer}] / [\text{Ser}] = 0,0002$.

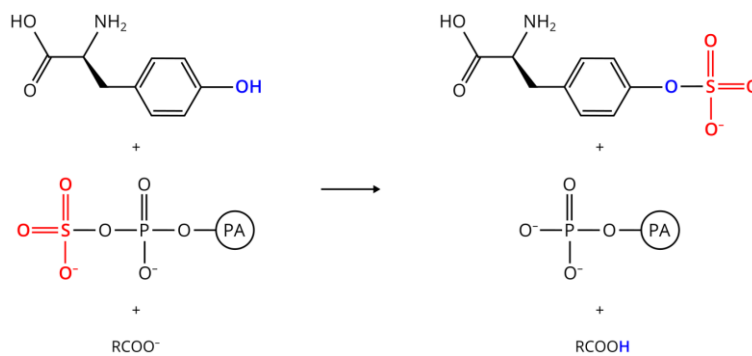
0,50 bodu

10) Vzorec:



0,20 bodu

11) Reakce:



0,20 bodu