



59. ročník

2022/2023

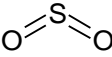
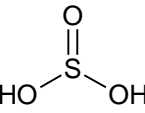
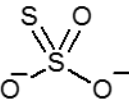
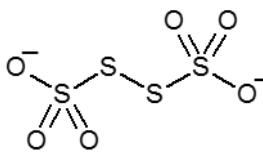
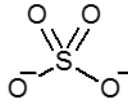
NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****Úloha 1 Oxoanionty síry****8 bodů**

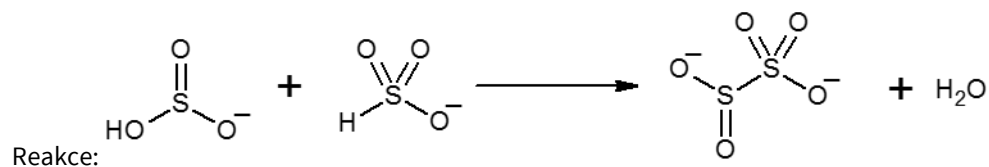
1)

Částice **A**: SO₂ (oxid siřičitý) Částice **B**: H₂SO₃ (kyselina siřičitá) Částice **C**: S₂O₃²⁻ (thiosíranový anion) Částice **D**: S₄O₆²⁻ (tetrathionanový anion) Částice **E**: SO₄²⁻ (síranový anion) 

za každý název 0,20 bodu
za každý sumární vzorec 0,20 bodu
za každý strukturní vzorec 0,40 bodu

celkem 4,00 bodu

2)

Název částice **F**: disiřičitanový anion

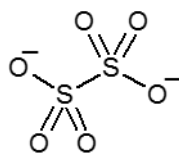
Pozn.: Reakci lze uznat i ve standardním zápisu $2 \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (bez strukturních vzorců), avšak jen za 0,80 bodu.

za reakci (včetně strukturních vzorců) 1,40 bodu
za název 0,20 bodu

celkem 1,60 bodu

3)

Reakce vzniku částice **G**: $2 \text{MnO}_2 + 3 \text{SO}_2 \rightarrow \text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{MnSO}_4$



Název a strukturní vzorec částice **G**: dithionanový anion

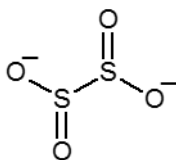
Pozn.: Lze uznat i variantu $\text{MnO}_2 + 2 \text{SO}_2 \rightarrow \text{MnS}_2\text{O}_6$.

za reakci 0,80 bodu
za název 0,20 bodu
za vzorec 0,20 bodu

celkem 1,20 bodu

4)

Reakce vzniku částice **H**: $\text{Zn} + 2 \text{SO}_2 \rightarrow \text{ZnS}_2\text{O}_4$



Název a strukturní vzorec **H**: dithioničitanový anion

za reakci 0,80 bodu
za název 0,20 bodu
za vzorec 0,20 bodu

celkem 1,20 bodu

Úloha 2 Pourbaixův diagram síry**6 bodů**

1) K přepočtu rovnovážných konstant redoxních rovnováh K na odpovídající redoxní potenciály E^0 lze s výhodou použít vztahy definující obě veličiny jako ekvivalenty změny Gibbsovy energie.

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

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

Po vyčíslení na teplotu 298,15 K platí přepočet

$$E^0 [\text{V}] = \log K / (16,9 n),$$

kde n je počet vyměněných elektronů.

V následující tabulce jsou tučně vytištěny dopočítané hodnoty E^0 .

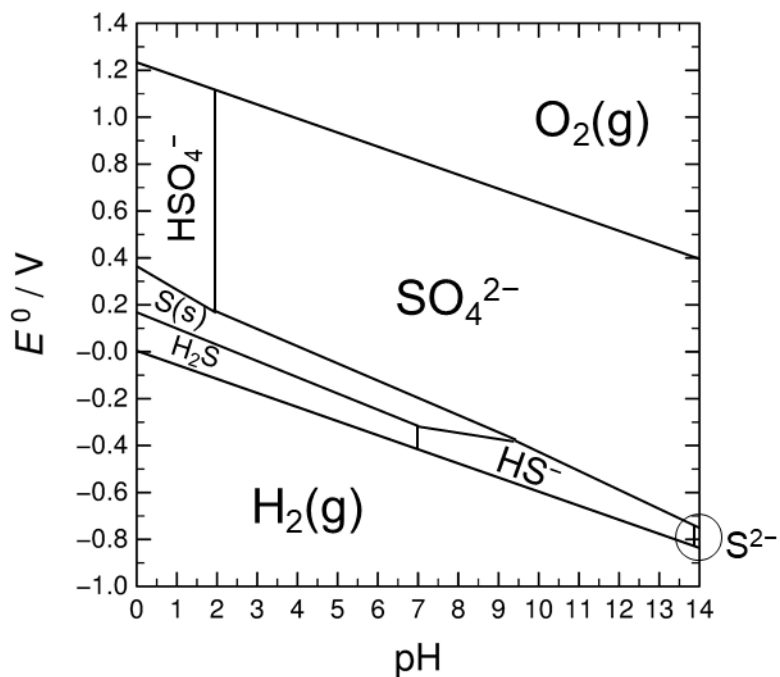
Rovnováha	log K	E^0 / V
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	83,1	1,23
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$	0,0	0,00
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- = \text{S}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	39,2	0,39
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	4,8	0,14

za odvození přepočtu 1,20 bodu

za každý potenciál 0,20 bodu

celkem 2,00 bodu

2) Při určování částic se dá použít následující jednoduchý postup: (a) při $\text{pH} = 0$ z úseků na potenciálové ose rozhodnou o pořadí oxidačních stupňů hodnoty E^0 vypočtené v bodě 1), (b) polohy svislých dělicích čar na ose pH se shodují s hodnotami $\log K$ pro postupné disociační / protonizační kroky.



za každou správně určenou částici 0,50 bodu

celkem 4,00 bodu

Úloha 3 Fenanthrolinové komplexy železa**2 body****1)**

Pro původní redoxní pár $\text{Fe}^{3+/2+}$ (počet vyměněných elektronů $n=1$) platí při 25 °C Nernstova rovnice (1),

$$E = E^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})} \quad (1)$$

do níž se dosadí výrazy pro obě úhrnné konstanty stability β_3^{+II} (2) a β_3^{+III} (3),

$$\beta_3^{+II} = \frac{a([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a^3(\text{phen})} \quad (2)$$

$$\beta_3^{+III} = \frac{a([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+})}{a(\text{Fe}^{3+}) \cdot a^3(\text{phen})} \quad (3)$$

čímž dojdeme k tvaru (4), v němž je za standardních podmínek poslední člen roven nule.

$$E = E^0 - 0,059 \log \frac{\beta_3^{+III}}{\beta_3^{+II}} - 0,059 \log \frac{a([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+})}{a([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+})} \quad (4)$$

Numericky vychází hodnota

$$E^0 [\text{V}] = 0,77 - 0,059 \cdot (13,8 - 21,0) = 1,19.$$

*za odvození výpočtu potenciálu 1,50 bodu
za správnou hodnotu potenciálu 0,50 bodu*

celkem 2,00 bodu

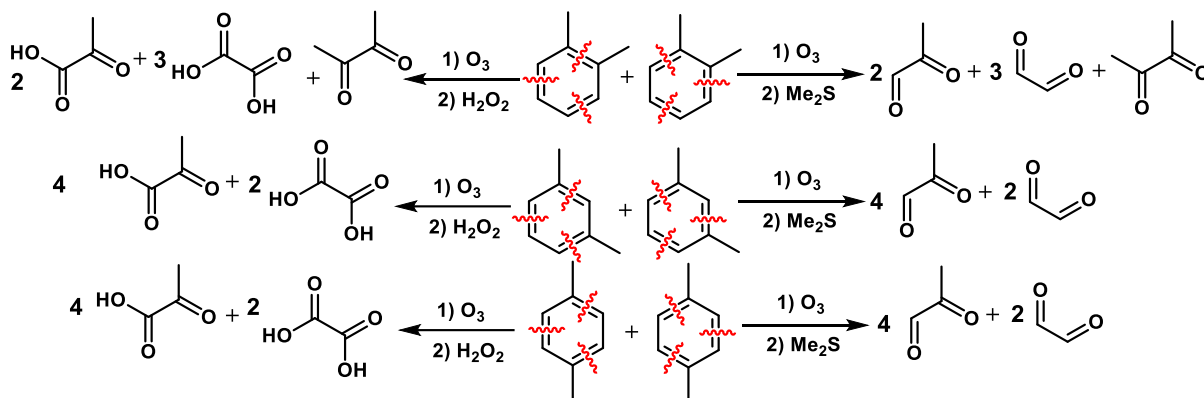
ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Drastická ozonolýza

5 bodů

1)



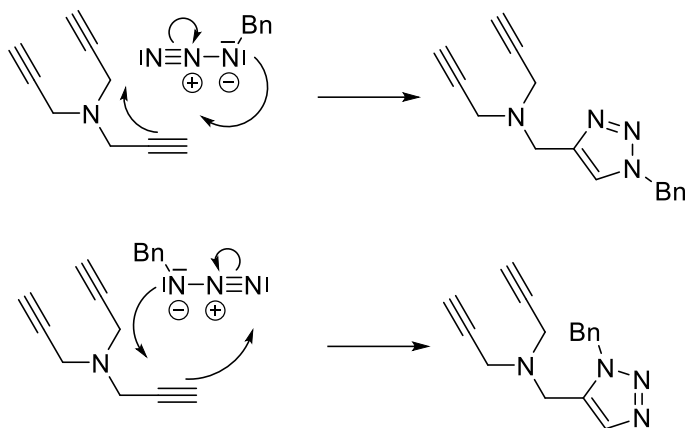
za každý správný produkt 0,25 bodu (celkem 3,50 bodu)
za správné vyčíslené poměry produktů: 0,25 bodů za každou dílčí reakci (celkem 1,50 bodu)

celkem 5,00 bodu

Úloha 2 Jde to i bez mědi – ale bez mědi to není ono!

2 body

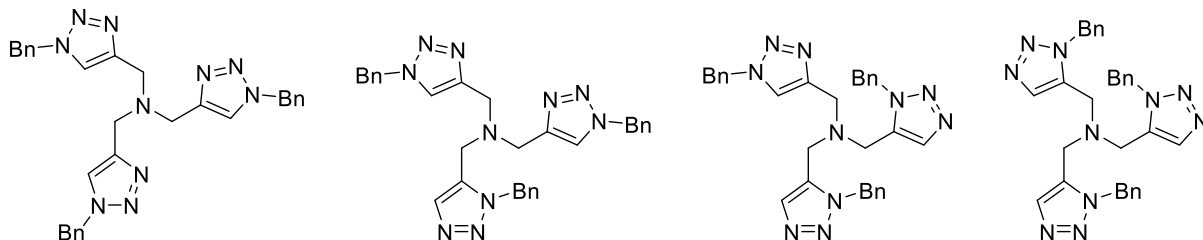
1)



za každý správný mechanismus 0,50 bodu
(uznat i alternativní rezonanční strukturu azidu, šipka musí směřovat od dusíku se záporným form. nábojem)

celkem 1,00 bodu

2)



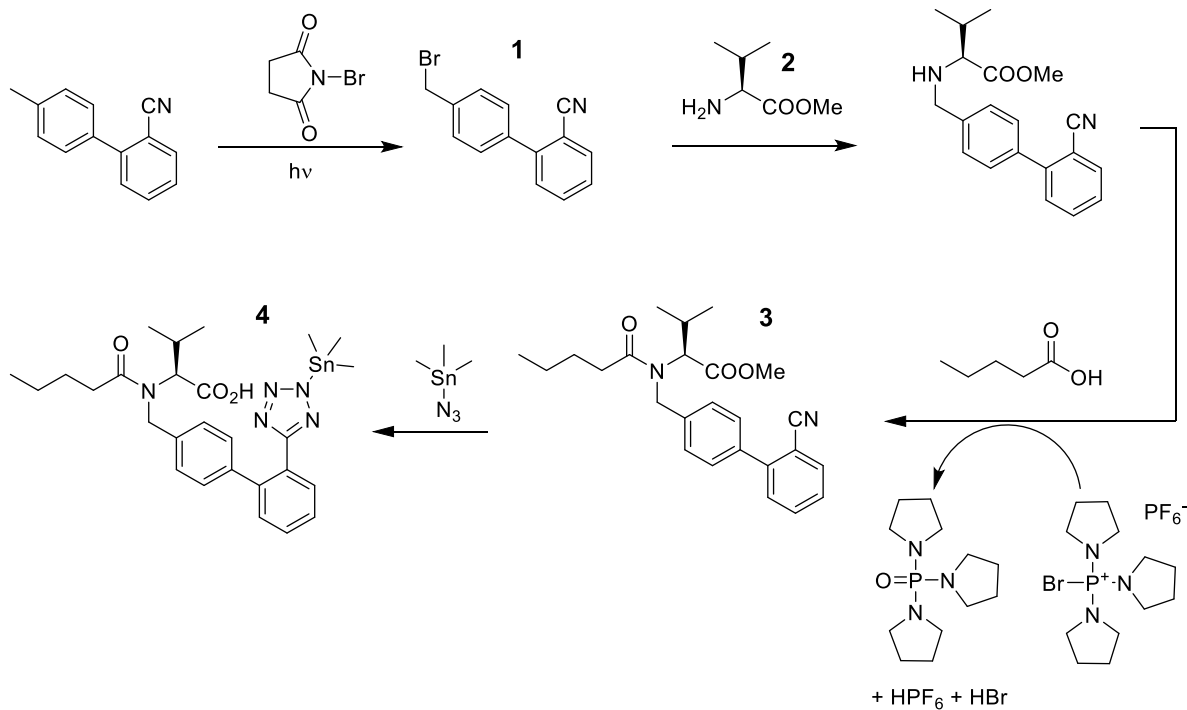
za každou správnou strukturu 0,25 bodu

celkem 1,00 bodu

Úloha 3 Pod tlakem

4 body

1)



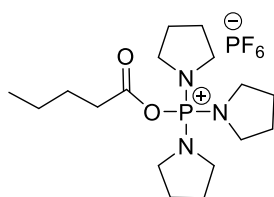
za každý správný produkt/reaktant 0,50 bodu

celkem 2,00 bodu

2) Valin.

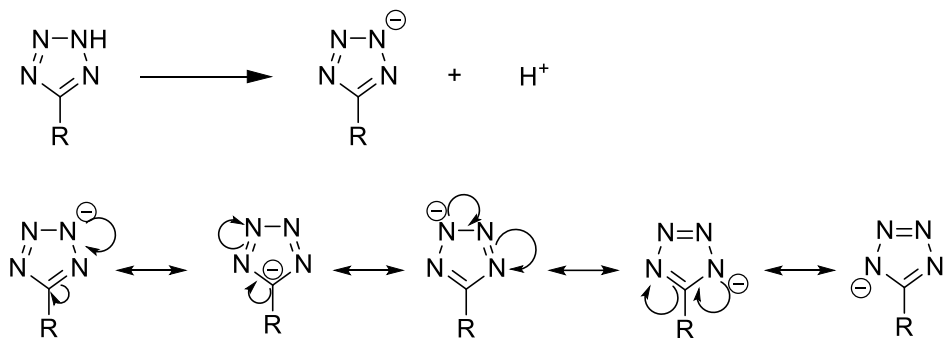
0,25 bodu

3)



0,25 bodu

- 4) Záporný náboj na aniotu vzniklém deprotonizací tetrazolu je možné zakreslit na libovolný atom v cyklu. Tento záporný náboj je tedy silně delokalizovaný, což anion stabilizuje. Důsledkem je vysoká kyselost tetrazolu, která je podobná jako u karboxylových kyselin.



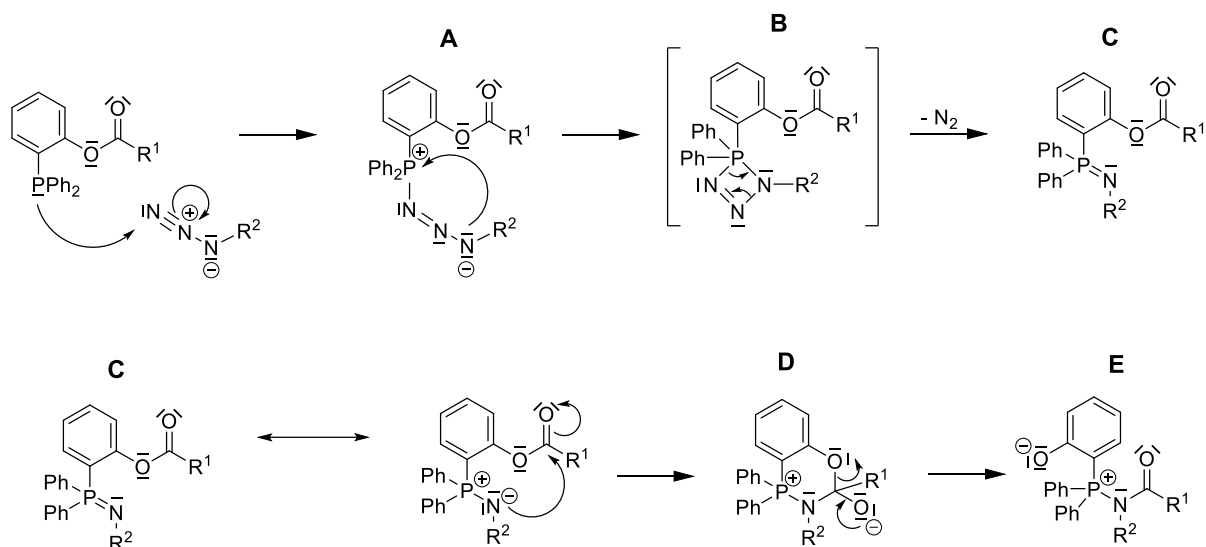
0,25 bodu za každou správnou odvozenou rezonanční strukturu včetně správných šipek
0,50 bodu za správnou slovní odpověď

celkem 1,50 bodu

Úloha 4 Posviťme si na proteiny

5 bodů

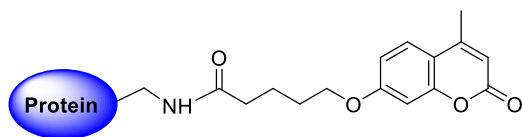
1)



za každý správný meziprodukt 0,50 bodu (celkem 2,50 bodu)
za každý správný mechanismus (A→B, B→C, D→E) 0,50 bodu (celkem 1,50 bodu)

celkem 4,00 bodu

2)



0,50 bodu

3) Tato reakce vede ke spojení proteinu s molekulou barviva přes amidovou vazbu a nezanechává po sobě žádné objemné skupiny a/nebo triazoly, jako je tomu u klasických azidových klik reakcí.

0,25 bodu

4) U malého proteinu může dojít k výraznému zvýšení jeho hydrofobicity, vzhledem k vysoké lipofilitě derivátu **3**. Staundingerova ligace z první otázky nevnaší žádné objemné hydrofobní skupiny.

0,25 bodu

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 ATP

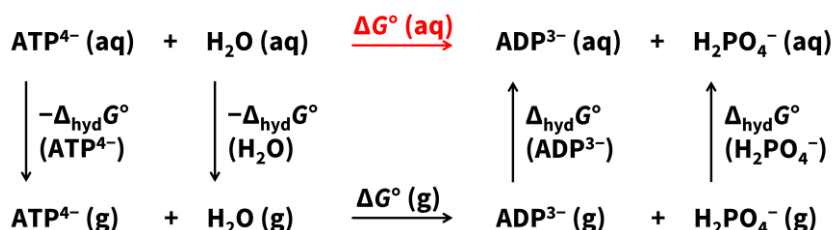
6,8 bodu

1) a) vyšší hustotu náboje

za správnou odpověď 0,30 bodu

celkem 0,30 bodu

- 2) Hledanou reakci hydrolyzy ATP ve vodném roztoku můžeme složit z dílčích reakcí následujícím způsobem.



Hledaná standardní změna Gibbsovy energie je pak:

$$\Delta G^\circ(\text{aq}) = \Delta G^\circ(\text{g}) - \Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{ATP}^{4-}) - \Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{ADP}^{3-}) + \Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$$

$$\Delta G^\circ(\text{aq}) = (-698,3 + 2 \cdot 787,9 + 36,0 - 1 \cdot 799,1 - 337,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -10,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

za sestavení celkové reakce z dílčích reakcí 1,00 bodu

za vyjádření změny Gibbsovy energie v roztoku pomocí změny v plynné fázi a hydratačních energií 0,40 bodu

za výsledek 0,80 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů

celkem 2,20 bodu

- 3) Změnu Gibbsovy energie spočítáme s použitím zadaných koncentrací jako:

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{ADP}} \cdot a_{\text{P}}}{a_{\text{ATP}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \\
 &= -10 \, 700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310,15 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,000001 \cdot 0,001}{0,001 \cdot 1} \\
 &= -46 \, 324 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Při použití hodnoty $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ je výsledek $-50 \, 624 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

za použití vztahu pro přepočet změny Gibbsovy energie pro jiné koncentrace 0,50 bodu

za použití jednotkové aktivity pro vodu 0,20 bodu

za výsledek 0,50 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů

celkem 1,20 bodu

4) Díky tomu je hydrolytické štěpení ATP spojeno s vyšším energetickým ziskem.

Detailněji:

Ze vztahu

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{ADP}} \cdot a_{\text{P}}}{a_{\text{ATP}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

vidíme, že čím menší je poměr $\frac{a_{\text{ADP}}}{a_{\text{ATP}}}$, tím nižší bude hodnota logaritmu a tím nižší bude také hodnota ΔG , přičemž nižší hodnota znamená vyšší energetický zisk.

za správnou odpověď 0,50 bodu

celkem 0,50 bodu

5) Účinnost vypočítáme jako podíl energie potřebné na přenesení iontů a energie dodané hydrolyzou molekuly ATP, kterou již známe z úkolu 3.

$$\eta = \frac{\Delta G (\text{přenos iontů})}{-\Delta G (\text{hydrolyza ATP})}$$

Jelikož nám jde o podíl dvou energií, můžeme namísto s jednotlivými částicemi pracovat s moly částic. K přenesení Na^+ iontů je potřeba překonat koncentrační spád, což odpovídá energii:

$$\begin{aligned} \Delta G (\text{Na}^+) &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[\text{Na}^+]_{\text{vnější}}}{[\text{Na}^+]_{\text{vnitřní}}} \right) = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310,15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0,145}{0,013} \right) \\ &= 6\,219 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

K přenesení K^+ iontů je potřeba překonat koncentrační spád, což odpovídá energii:

$$\begin{aligned} \Delta G (\text{K}^+) &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[\text{K}^+]_{\text{vnitřní}}}{[\text{K}^+]_{\text{vnější}}} \right) = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310,15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0,100}{0,005} \right) \\ &= 7\,725 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Dále je potřeba zohlednit přenos náboje přes membránový potenciál. Po směru potenciálu byly přeneseny dva kladné náboje, proti směru tři. Celkově je tedy zapotřebí připočít energii na přenos jednoho molu kladných nábojů proti směru membránového potenciálu.

$$\Delta G (\text{membrán. pot.}) = -F \cdot \Delta \varphi = -96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,100 \text{ V}) = 9\,649 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Účinnost pumpy je potom:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\Delta G (\text{přenos iontů})}{-\Delta G (\text{hydrolyza ATP})} = \frac{3 \cdot \Delta G (\text{Na}^+) + 2 \cdot \Delta G (\text{K}^+) + 1 \cdot \Delta G (\text{membrán. pot.})}{\Delta G (\text{hydrolyza ATP})} \\ &= \frac{3 \cdot 6\,219 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot 7\,725 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \cdot 9\,649 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{46\,324 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,945 \end{aligned}$$

Účinnost pumpy je 94,5 %.Při použití hodnoty $-50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ je výsledek **87,5 %**.Při použití hodnoty $-50\,624 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ je výsledek **86,4 %**.

za úvahu, že celková vynaložená energie se bude skládat z překonání konc. spádu K^+ a Na^+ iontů a z příspěvku membránového potenciálu 0,40 bodu

za správnou hodnotu energie k překonání koncentračního spádu Na^+ 0,30 boduza správnou hodnotu energie k překonání koncentračního spádu K^+ 0,30 bodu

za správnou hodnotu energie k překonání membránového potenciálu 0,40 bodu

za vyjádření účinnosti 0,40 bodu

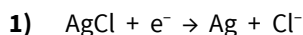
za správný výsledek 0,80 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů

celkem 2,60 bodu

Úloha 2 Argentochloridová elektroda

5,4 bodu



za správnou rovnici 0,20 bodu

celkem 0,20 bodu

- 2) Hledaný potenciál je vlastně standardní redukční potenciál
- E°
- . Ten spočítáme z Nernstovy rovnice s využitím dat pro elektrodu s 3M roztokem KCl.

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$E^\circ = E + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = 0,210 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1 \cdot 3}{1} = 0,238 \text{ V}$$

za použití Nernstovy rovnice 0,40 bodu

za vyjádření standardního redukčního potenciálu 0,50 bodu

za výsledek 0,50 bodu

za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů

celkem 1,40 bodu

- 3) b) přesně 4,28 V

Jelikož ve standardní vodíkové elektrodě jsou aktivity vodíku i H^+ iontů rovny jedné, hodnota potenciálu není závislá na teplotě (stejně jako na ní není závislá definitorická hodnota standardního potenciálu 0 V).

za správnou odpověď 0,20 bodu

celkem 0,20 bodu

- 4) Redukční potenciál dané argentochloridové elektrody je vůči standardní vodíkové elektrodě 0,210 V. Je tedy o tuto hodnotu vyšší, ať už použijeme jakoukoliv referenční hodnotu pro vodíkovou elektrodu. Pokud tedy pro SVE nepoužijeme hodnotu 0 V, ale 4,28 V, bude opět potenciál dané argentochloridové elektrody o 0,210 vyšší. To odpovídá hodnotě

$$4,28 \text{ V} + 0,210 \text{ V} = 4,49 \text{ V}$$

za správný výsledek 0,50 bodu

celkem 0,50 bodu

- 5) Absolutní redukční potenciál snadno převedeme na relativní vůči standardní vodíkové elektrodě s využitím úvahy jako v předchozím bodě:

$$4,403 \text{ V} - 4,28 \text{ V} = 0,123 \text{ V}$$

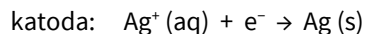
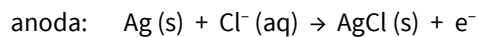
Porovnáním hodnot pro argentochloridovou elektrodu a elektrodu X (0,210 V vs. 0,123 V) zjistíme, že redukce bude probíhat na argentochloridové elektrodě, zatímco na elektrodě X bude docházet k oxidaci (opačná poloreakce, $E = -0,123 \text{ V}$). Napětí článku tedy bude

$$0,210 \text{ V} - 0,123 \text{ V} = 0,087 \text{ V}.$$

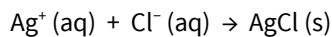
za správný výsledek 0,80 bodu

celkem 0,80 bodu

6) Na elektrodách probíhají následující reakce.

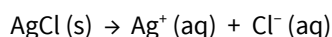


Celková reakce probíhající v článku je tedy



a odpovídá jí napětí 0,5769 V.

Součin rozpustnosti AgCl přitom popisuje přesně opačnou reakci:



Ta tedy bude charakterizována napětím -0,5769 V.

Jelikož jsou koncentrace KCl i Ag^+ v zadaném článku jednotkové, příslušné napětí je standardní napětí a můžeme ho rovnou využít pro výpočet rovnovážné konstanty.

$$\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_s$$

$$\text{p}K_s = -\log K_s = -\log \left(e^{\frac{z \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T}} \right) = -\log \left(e^{\frac{1 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,5769 \text{ V})}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} \right) = 9,75$$

za správnou poloreakci na anodě 0,20 bodu

za správnou poloreakci na katodě 0,20 bodu

za úvahu, že napětí odpovídá celkové reakci složené z poloreakcí 0,50 bodu

za úvahu, že součin rozpustnosti popisuje přesně opačnou reakci 0,30 bodu

za vyjádření rovnovážné konstanty pomocí napětí článku 0,40 bodu

za výsledek 0,70 bodu

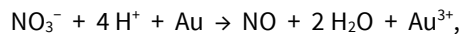
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů

celkem 2,30 bodu

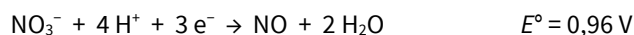
Úloha 3 Královská lučavka

3,8 bodu

- 1) Rozpouštění zlata by v takovém případě mělo probíhat podle rovnice



kterou získáme složením rovnic dvou poloreakcí:

Výsledný E° pro reakci rozpouštění zlata je proto $-0,44 \text{ V}$ a reakce samovolně neprobíhá.Porovnání potenciálů $0,96 \text{ V}$ a $1,40 \text{ V}$ je dostatečné k získání plného počtu bodů.Pokud bychom chtěli hrubým odhadem pomocí Nernstovy rovnice ukázat, že se skutečně zlato významně nerozpouští (nalézt rovnovážné složení; $E = 0 \text{ V}$), můžeme dosadit přibližné hodnoty aktivit:

$$0 \text{ V} = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{NO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Au}^{3+}}}{a_{\text{NO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Au}}}$$

$$= -0,44 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{3 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1 \cdot 0,5 \cdot a_{\text{Au}^{3+}}}{10 \cdot 10 \cdot 1}$$

$$a_{\text{Au}^{3+}} = [\text{Au}^{3+}] = 9,71 \cdot 10^{-21}$$

Množství rozpuštěného zlata je tedy opravdu zcela zanedbatelné.

za vysvětlení 0,50 bodu

celkem 0,50 bodu

- 2) Pro výpočet použijeme vztah mezi Gibbsovou energií a rovnovážnou konstantou. Rovnovážná konstanta uvažované reakce je zadána jako hodnota
- β
- .

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -R \cdot T \cdot \ln \beta = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln(1,585 \cdot 10^{26})$$

$$= -149\,542 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

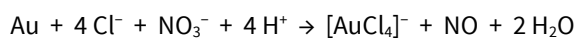
za použití vztahu mezi standardní změnou Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantou 0,40 bodu

za správný výsledek 0,40 bodu

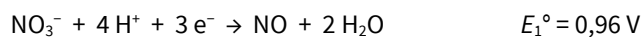
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů

celkem 0,80 bodu

- 3) Celkovou rovnicí rozpouštění zlata v lučavce



získáme jako součet následujících tří rovnic:

Pro celkovou reakci spočítáme $\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ$. Pokud bude výsledkem záporné číslo, bude to znamenat samovolný děj. Pro dílčí reakce 1 a 2 tedy nejprve spočítáme standardní změnu Gibbsovy energie.

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

$$\Delta G_1^\circ = -3 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,96 \text{ V} = -277\,877 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2^\circ = -3 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-1,40 \text{ V}) = 405\,237 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ = -277\,877 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 405\,237 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 149\,542 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -22\,182 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Záporná hodnota standardní změny Gibbsovy energie pro uvažovanou reakci rozpouštění zlata v lučavce značí samovolný proces.

Při použití hodnoty $-200\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ z otázky 2 je výsledek $-72\,640 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, z něhož vyplývá stejný závěr o samovolnosti rozpouštění.

*za úvahu, že rovnici rozpouštění lze složit ze tří zadaných rovnic 0,50 bodu
za vyjádření celkové změny Gibbsovy energie pomocí změn Gibbsových energií dílčích rovnic 0,40 bodu
za správnou hodnotu změny Gibbsovy energie první reakce 0,40 bodu
za správnou hodnotu změny Gibbsovy energie druhé reakce 0,40 bodu
za správnou hodnotu výsledné změny Gibbsovy energie 0,60 bodu
za libovolný jiný postup vedoucí ke správnému výsledku je udělen plný počet bodů*

celkem 2,30 bodu

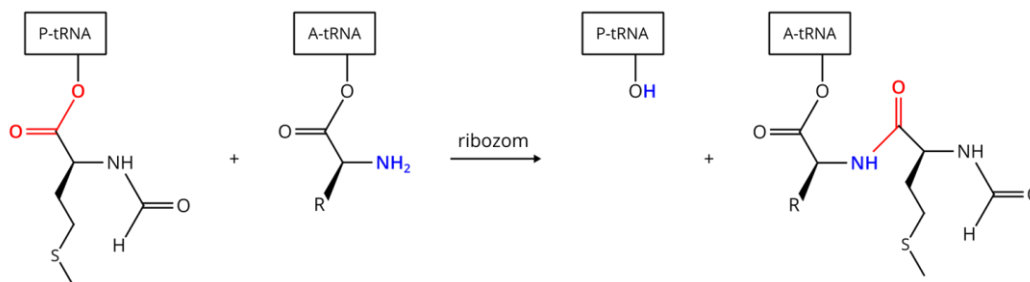
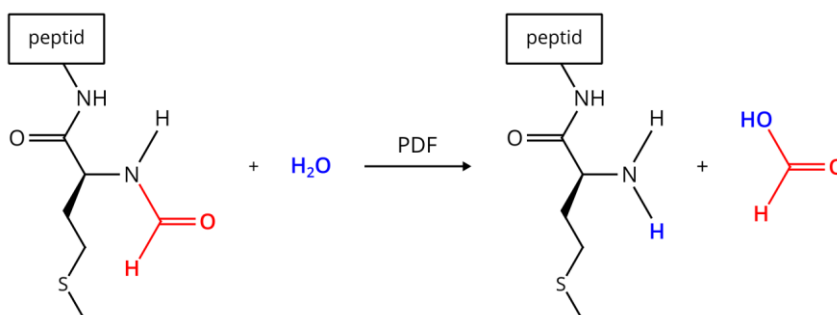
4) d) dvě medaile Nobelových cen

za správnou odpověď 0,20 bodu

celkem 0,20 bodu

BIOCHEMIE**12 BODŮ****Úloha 1 Methionin****4 body**

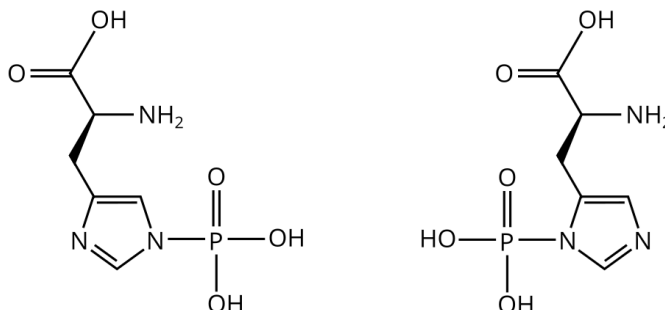
1) Označení P a A místa v ribozomu není potřeba.

**1,00 bodu**2) Správně jsou i varianty s výstupním formiátem nebo vstupní bazí OH^- , případně ve formě aminokyselin (bez peptidu).**1,00 bodu**3) $\text{riboPDF} \rightleftharpoons \text{ribo} + \text{PDF}$ tedy pro rovnovážné koncentrace []: $K_D = [\text{ribo}]/c^\circ [\text{PDF}]/c^\circ / ([\text{riboPDF}]/c^\circ)$ protože $[\text{ribo}] = N_{\text{ribo}} / (N_A V)$, platí: $K_D c^\circ V N_A = N_{\text{ribo}} N_{\text{PDF}} / N_{\text{riboPDF}}$, kde N jsou rovnovážné počty biomolekul $N_{\text{ribo}} + N_{\text{riboPDF}} = 50000$ $N_{\text{PDF}} + N_{\text{riboPDF}} = 1300$ Soustava 3 rovnic o 3 neznámých se řeší např. dosazením ze 2. a 3. rce za N_{ribo} a N_{PDF} do 1. rce: $K_D c^\circ V N_A = (50000 - N_{\text{riboPDF}}) (1300 - N_{\text{riboPDF}}) / N_{\text{riboPDF}}$ Levá strana rce: $2 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \text{ mol/l} \cdot 0,7 \cdot 10^{-15} \text{ l} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 843$, tedy celá rce: $843 = (50000 - N_{\text{riboPDF}}) (1300 - N_{\text{riboPDF}}) / N_{\text{riboPDF}}$ Kvadratická rce má dvě řešení, přičemž $N_{\text{riboPDF}} = 50865$ nedává v naší úloze smysl. $N_{\text{riboPDF}} = 1278$, tj. 98 % veškeré PDF.**2,00 bodu**

Úloha 2 Vazba P–N a oslí můstek k disulfidovému můstku

8 bodů

- 1) Existují dvě možné správné struktury. Správně i s deprotonovaným fosfátem. Správně i s protonovaným dusíkem na imidazolu (což je ve skutečnosti intermediát).



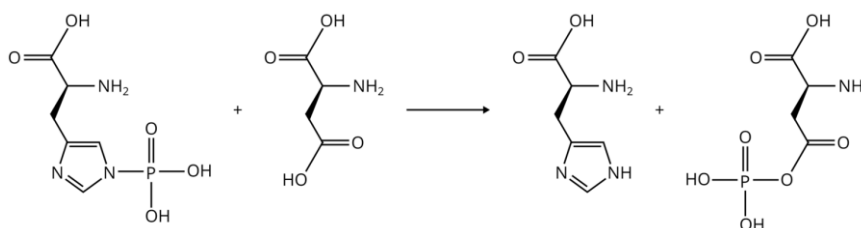
0,80 bodu

- 2) $\text{pHis} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{His} + \text{P}_i$

Doplňující informace: Hydrolyza fosforamidátu (pHis; $\Delta G^{\circ\prime} = -50$ až -60 kJ/mol) je více exergonická než hydrolyza fosfoesteru (pSer, pThr, pTyr; $\Delta G^{\circ\prime} = -27$ až -40 kJ/mol).

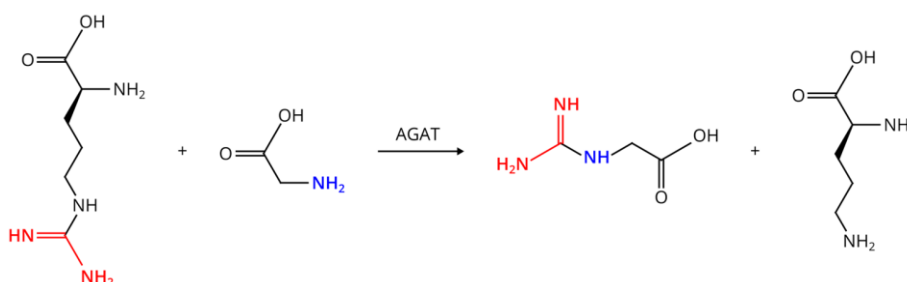
0,50 bodu

- 3) Reakce:



0,80 bodu

- 4) Správně i s protonovaným Arg a ornithinem.



0,80 bodu

- 5) $\Delta G = \Delta \Delta G^{\circ\prime} + RT \ln \left(\frac{[\text{ADP}] [\text{pCr}]}{[\text{ATP}] [\text{Cr}]} \right) =$
 $= -30,5 + 43,1 + 0,008314 \cdot 298 \ln \left(\frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3}} \right) = +3,9$ kJ/mol

0,80 bodu

- 6) Bude probíhat zpětná reakce – fosforylace ADP na ATP.

0,50 bodu

- 7) Ctíme smysl pro abstrakci, proto 0 body bude hodnoceno pouze prázdné místo.

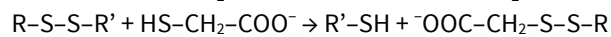
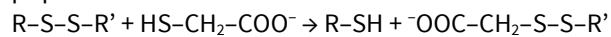
0,50 bodu

- 8) Nabitá molekula thioglykolátu silně nekovalentně interaguje s rozpouštědlem. 1-butanthiol takové interakce nevykazuje, proto snadno uniká z roztoku.

0,50 bodu

- 9) $R-S-S-R' + 2 HS-CH_2-COO^- \rightarrow R-SH + HS-R' + ^-OOC-CH_2-S-S-CH_2-COO^-$

případně i



Vzhledem k pH 9–10 a pK_a thiolu jsou jako správné hodnoceny i rovnice s thiolátovým aniontem.

1,00 bodu

- 10) V roztoku NH_4^+ částečně hydrolyzuje skrze rovnováhu $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$.

Doplňující informace: Roztok činidla má pH 9–10, tedy v oblasti kolem hodnoty pK_a amoniaku, a proto je množství volného NH_3 poměrně vysoké. Toto pH také zajišťuje, že všechna thioglykolová kyselina je ionizovaná, tudíž netěkavá a nezapáchající.

0,50 bodu

- 11) $R-SH + HS-R' + HOOH \rightarrow R-S-S-R' + 2 H_2O$

0,80 bodu

- 12) Ano, ale trvalo by to z kinetických důvodů dlouho.

0,50 bodu