



61. ročník

2024/2025

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Řešení

240 univerzálních bodů (20 bodů kat. A, 20 bodů kat. E)

**ANORGANICKÁ CHEMIE****60 BODŮ****Úloha 1 Křemík****11 bodů**

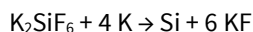
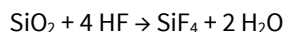
- 1) Křemík má strukturu srovnatelnou s diamantem, jde o kubickou mřížku, atomy křemíku mají tetraedrickou koordinaci. Odlišuje se od grafitu, který má vrstevnatou strukturu, jednotlivé struktury se skládají z kondenzovaných šestičlenných cyklů.

*za popis struktury 1,00 bod**za porovnání grafitu a diamantu 1,00 bodu***celkem 2,00 bodu**

- 2) Silicen je analog grafenu, poměrně nové alotropické modifikace uhlíku. Skládá se z monovrstvy šestičlenných křemíkových cyklů, ale na rozdíl od grafenu není dokonale planární. Připravit ho můžeme kondenzací par křemíku na vhodném substrátu.

*za strukturu 1,00 bodu**za přípravu 1,00 bodu***celkem 2,00 bodu**

- 3) Křemík poprvé vyrobil v roce 1823 Jöns Jacob Berzelius redukcí hexafluorokřemičitanu draselného taveninou draslíku. Ten připravil rozpuštěním oxidu křemičitého v kyselině fluorovodíkové a následnou reakcí s fluoridem draselným. Některé zdroje jako první přípravu uvádí redukcí fluoridu křemičitého draslíkem, kterou v roce 1811 provedli Gay-Lussac a Thénard, tato metoda ale nevedla k čistému křemíku.

*za údaje o objeviteli a roku objevu po 0,25 bodu**za každou správně sestavenou a vyčíslenou rovnici 0,50 bodu (dílčí body se neudělují)***celkem 2,00 bodu**

- 4) $\text{Si} + 2 \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, reakce je katalyzována oxidem měďným, Cu_2O , nebo práškovou mědí

*za správně sestavenou a vyčíslenou rovnici 1,00 bodu (dílčí body se neudělují)**za katalyzátor 1,00 bodu***celkem 2,00 bodu**

- 5) Správné odpovědi jsou **b), d), e)**

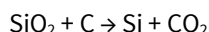
*za každou správnou odpověď udělit 1,00 bodu**za každou nesprávnou odpověď odečíst 1,00 bodu (nelze získat záporný počet bodů)***celkem maximálně 3,00 bodu**

**Úloha 2 Polovodivý křemík****29 bodů**

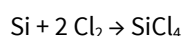
- 1) Čistota 9N odpovídá 99,99999999 %, tzn. že může obsahovat maximálně 0,00000001 % nečistot. 1 ppm odpovídá 0,000001 %, takže v našem případě jde o 0,001 ppm nebo-li 1 ppb.

za správný údaj v ppm 2,00 bodu

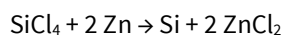
- 2) Surový křemík se vyrábí redukcí oxidu křemičitého koksem:



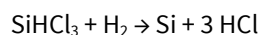
Abychom dosáhli požadované čistoty, musíme vycházet z vysoce čistých prekurzorů. Tzn. že musí jít o látky, které jsou těkavé, díky čemuž je lze snadno vyčistit. Surový křemík tedy necháme reagovat s plynným chlorem, čímž získáme těkavý tetrachlorsilan:



Ten se přečistí frakční destilací a poté se redukuje vysoce čistým zinkem:



Další možností je syntéza trichlorsilanu (SiHCl_3) a jeho následná redukce vodíkem:



Získáme polykrystalický křemík, který se přetaví na válcovitý monokrystal.

za výrobu surového křemíku včetně vyčíslené rovnice 1,00 bodu (dílčí body se neudělují)

za aspoň jeden vhodný prekurzor vč. vyčíslené rovnice 1,00 bodu (dílčí body se neudělují)

za metodu čištění prekurzoru 1,00 bodu

za redukci včetně vyčíslené rovnice 1,00 bodu (dílčí body se neudělují)

celkem 4,00 bodu

- 3) Zonální tavba je důležitá metoda pro čištění krystalických látek, jejím principem je roztavení malé části objemu ingotu, tato roztavená část se postupně posouvá podél celého ingotu. V tavenině dochází ke koncentrování nečistot, ty se zdržují u jednoho konce ingotu, zbylá část ingotu je pak tvořena čistým materiálem. Pokud vycházíme z polykrystalického materiálu, získáme přečištěný monokrystal.

za srozumitelný princip zonální tavby 2,00 bodu

- 4) Prekurzory musí být dostatečně těkavé a také by měly být poměrně levné a dostupné. Vzhledem k tomu, že chceme připravit materiál skládající se z uhlíku a křemíku, je výhodné využít prekurzor, který bude obsahovat oba prvky, tzv. single-source prekurzor. V případě SiC se s výhodou využívají alkylderiváty chlorsilanů, např. chlor-trimethylsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, nebo dichlor-dimethylsilan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

za identifikaci derivátu silanu 2,00 bodu

za uvedení konkrétního a správného příkladu 2,00 bodu

celkem 4,00 bodu

- 5) V tomto případě bude nejvýhodnější atmosféra vodíku, tím zaručíme redukční prostředí a zabráníme silně nežádoucí oxidaci a tím znehodnocení produktu.

za uvedení libovolného inertního prostředí (vodík, dusík, helium, argon apod.) 1,00 bodu

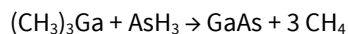
za uvedení požadavku na redukční prostředí 1,00 bodu

za vodík 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu



- 6) Asi nejpoužívanějším prekurzorem pro tenké vrstvy obsahující galium je trimethylgallan, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, jako zdroj arsenu se zpravidla využívá arsan, AsH_3 :



za správně sestavenou a vyčíslenou rovnici 1,00 bodu (dílčí body se neudělují)
za arsan nebo jiný jeho těkavý derivát 1,00 bodu
za trimethylgallan nebo jiný jeho těkavý derivát gallanu 1,00 bodu

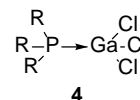
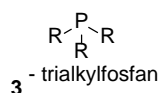
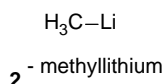
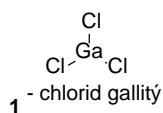
celkem 3,00 bodu

- 7) Arsenid gallitý má šířku zakázaného pásu, která umožňuje jeho využití ve fotovoltaice. Solární panely obsahující GaAs dosahují velice vysoké účinnosti a jsou také odolnější vůči působení radiace. Jejich cena ale neumožňuje rozšíření do běžných aplikací, setkáváme se s nimi hlavně v oblasti výzkumu vesmíru. Např. na mezinárodní vesmírné stanici, ISS a různých sondách, kde panely obsahující GaAs tyto zařízení zásobují elektrickou energií.

za solární panely pro kosmické přístroje 2,00 bodu
za uvedení vysoké účinnosti panelů a vysoké ceny 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

- 8) Strukturální vzorce a názvy jsou uvedeny na obrázku dole:



za každý správný strukturální vzorec 1,00 bodu
za každý správný název 1,00 bodu

celkem 7,00 bodu

- 9) Jde o koordinační vazbu (též koordinačně-kovalentní či donor-akceptorovou), fosfor je donorem elektronového páru a galium akceptorem.

za identifikaci koordinačně kovalentní vazby 1,00 bodu

**Úloha 3 Porézní materiály****20 bodů**

- 1) Jedná se o aktivní uhlí, v lékárnkách ho najdeme pod označením *Živočišné uhlí*, v laboratoři spíše jako aktivní uhlí. Vyrábí se z přírodních materiálů bohatých na uhlík, např. ze dřeva, rašeliny, ale lze použít i kokosové ořechy. Materiál se zahřeje na vysokou teplotu v nepřítomnosti kyslíku. Tím dojde k pyrolýze a odstranění těkavějších složek. Porézní materiál získáme tzv. *aktivací*. Tu můžeme provést pomocí vodní páry nebo vzduchu za teplot 800-1000 °C nebo oxidací např. pomocí chloridu zinečnatého nebo alkálií (alkalické hydroxidy nebo uhličitany) za teplot 500-900 °C.

Hodnota měrného povrchu závisí na kvalitě zdroje i výrobního procesu, zpravidla se pohybuje v hodnotách 500 až 1000 m²g⁻¹.

za identifikaci aktivního uhlí 0,50 bodu

za postup výroby 0,50 bodu

za povrch v rozmezí 500-1500 m²g⁻¹ 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 2) V roztoku jsou částice v neustálém pohybu (*Brownův pohyb*) a dochází k četným srážkám, tím výrazně roste pravděpodobnost, že dojde k reakci. V případě existence koncentračního gradientu dochází také k samovolnému vyrovnávání koncentrací složek v roztoku, tento proces se označuje jako *difuze*.

V pevné fázi je situace složitější, pohyblivost molekul a iontů je silně omezena, proto je nutno působit vysokou teplotou, zpravidla nad 1000 °C, aby mohla reakce proběhnout.

za smysluplný popis reakce v roztoku 1,00 bodu

za smysluplný popis reakce v pevné fázi 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 3) Sol můžeme definovat jako koloidní systém.

Gel je netekutá koloidní nebo polymerní síť, která je v celém svém objemu vyplněna tekutinou.

za definici solu 1,00 bodu

za definici gelu 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 4) Principem mechanochemie je dodávání energie reakčnímu systému pomocí mechanické práce. Nejčastěji jde o mletí reakční směsi v kulovém mlýně. Nárazy mlecích kamenů dochází k předávání energie reaktantům a zároveň k porušování jejich krystalické mřížky. Vzniklé poruchy jsou pak výrazně reaktivnější než neporušená krystalická mřížka, a proto reakce probíhají za nižší teploty.

za mechanickou energii 1,00 bodu

za zmínění vzniku poruch krystalové mříže 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 5) Pro póry ve velikostech nanometrů lze využít metody založené na měření množství látky, kterou je možné do pórů vložit. U plynové porozimetrie jde o vhodný plyn a zpravidla se měří za nízké teploty a nízkého tlaku. U rtuťové porozimetrie vtlačíme do pórů rtuť, tady musíme pracovat za vyšších tlaků. Rtuťovou porozimetrii můžeme použít pro rozsah velikostí pórů 3 nm – 800 μm, u plynové porozimetrie je situace trochu složitější, rozsah závisí na použitém plynu. Nejběžněji se používají dusík a argon, s dusíkem můžeme měřit póry o velikosti 2–50 nm, s argonem pak 0,45–50 nm.

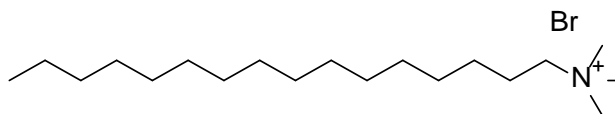
za srozumitelné popsání rozdílu 2,00 bodu

za měřicí rozsahy 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu



6) Struktura CTAB:



za správnou strukturu 1,00 bodu

7) CTAB je látka, kterou můžeme zařadit do skupiny kationaktivních tenzidů. Její kation má polární část (amoniový konec) a nepolární část (dlouhý uhlovodíkový řetězec). Díky tomu se tyto ionty dokáží sdružovat do větších celků, tzv. micel, kde jsou (v polárním prostředí) na vnější straně amoniové skupiny a uvnitř micely pak nepolární uhlovodíkové řetězce. Tvar micel závisí na koncentraci tenzidu, může být kulovitý nebo válcovitý. Při vytváření mezoporézního materiálu dochází k interakci polárních anorganických skupin s amoniovými ionty a materiál se vytváří právě na povrchu těchto micel. Geometrii a rozměry pórů můžeme pak do určité míry řídit koncentrací tenzidu a samozřejmě také vlastním postupem syntézy a zpracování materiálu.

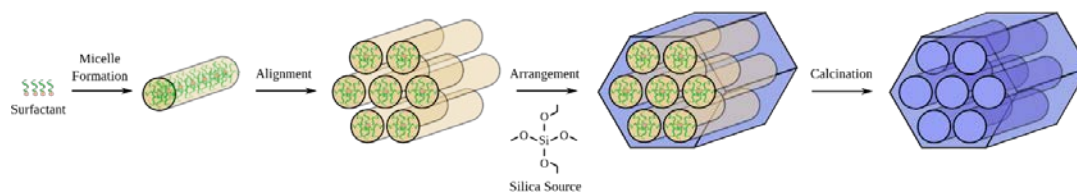


Schéma syntézy MCM-41. Zdroj: Hermann Luyken/Commons

za vznik micel 2,00 bodu

za možnosti ovlivnění velikosti pórů 2,00 bodu

celkem 4,00 bodu

8) Brunauer–Emmett–Teller. Metoda je pojmenována podle vědců, kteří ji vyvinuli: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller.

za vysvětlení 1,00 bodu

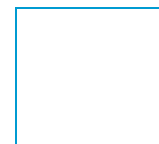
9) Měrný povrch zjistíme na základě množství plynu nasorbovaného na povrchu materiálu. Měření se provádí za nízkých tlaků, aby docházelo opravdu pouze k sorpci a nebyla možná kapilární kondenzace. Pro měření se nejčastěji využívá dusík nebo argon při jejich teplotě varu, příp. omezeně lze využít i argon při teplotě varu dusíku.

za smysluplný způsob měření množství nasorbovaného plynu na povrchu 1,00 bodu

za zmínění měření za nízkých tlaků 1,00 bodu

za zmínění nežádoucí kapilární kondenzace 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu



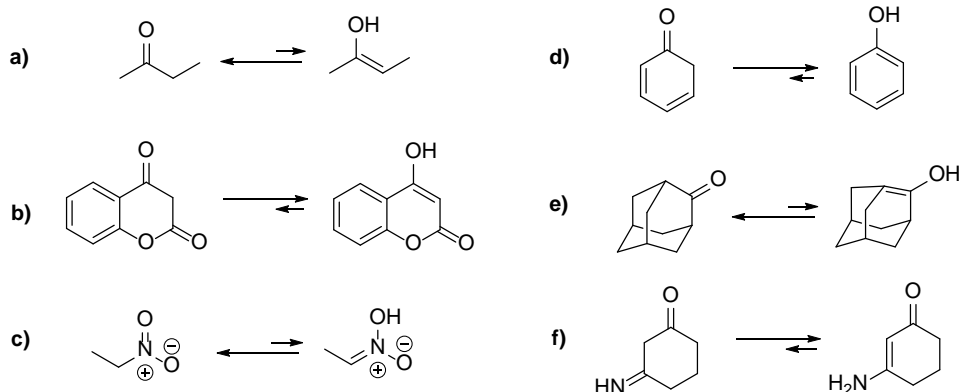
ORGANICKÁ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1 Seznámení s tautomerií

18 bodů

1)

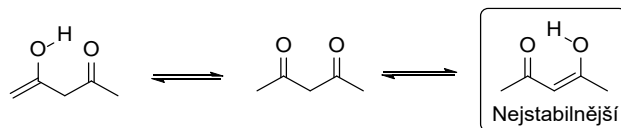


- a) Rovnováha je posunuta ke ketoformě, protože enolforma není nijak významně stabilizována.
- b) Rovnováha je posunuta k enolformě, protože je enolforma (4-hydroxykumarin) aromatická (do konjugace jsou zapojeny i dva elektrony z nevazebného elektronového páru kyslíku).
- c) Rovnováha je posunuta ke nitro formě (analogické keto formě), protože nitron (enolforma) není nijak významně stabilizována.
- d) Rovnováha je posunuta k enolformě, protože je enolforma (fenol) aromatická.
- e) O této reakci ani nejde tvrdit, že je rovnovážná. Dvojná vazba v teoretické odpovídající enolformě adamantanonu má rovinu, ve které leží substituenty na jedné straně, stočenou přibližně o 90 stupňů proti rovině, ve které leží substituenty na druhé straně. V takovém uspořádání je překryv π orbitalů neúčinný a taková látka nebude stabilní.
- f) Rovnováha je posunuta k enaminové formě, protože v ní je molekula stabilizována konjugací dvojně vazby C=C a C=O (to, že převládá tato forma, lze vyčíst například z publikovaných NMR spekter této látky, ve kterých je vidět signál vodíků na dusíku s relativní integrální intenzitou 2. Tato informace je uvedena jen pro zajímavost a není v odpovědi požadována).

za každé správné zdůvodnění 1 bod

celkem 6 bodů

2)



Ve stabilnější enolformě je dvojná vazba C=C v konjugaci s druhou keto skupinou. Alfa vodíky mezi dvěma karbonylovými skupinami jsou také výrazně kyselější kvůli elektronakceptornímu vlivu obou keto skupin, a snáze se tak odtrhávají. V zakreslených strukturách si můžete všimnout vhodné orientace vazby O-H tak, že může být molekula dále stabilizována vznikem intramolekulárního vodíkového můstku.

Dokreslení dvojnásobných enolforem není špatně, ale není požadováno.

za každou strukturu enolformy 1 bod

za správné určení nejstabilnější z nich včetně vysvětlení 1 bod

celkem 3 body



Druhá část této úlohy byla inspirována tímto článkem:

Rossin R., Versteegen R. M., Wu J., Khasanov A., Wessels H. J., Steenberg E. J., ten Hoeve W., Janssen H. M., van Onzen A. H. A. M., Hudson P. J., Robillard M. S., Chemically triggered drug release from an antibody-drug conjugate leads to potent antitumour activity in mice, *Nature communications*, **2018**, 9, Article number: 1484, který si můžete přečíst na adrese: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-03880-y>

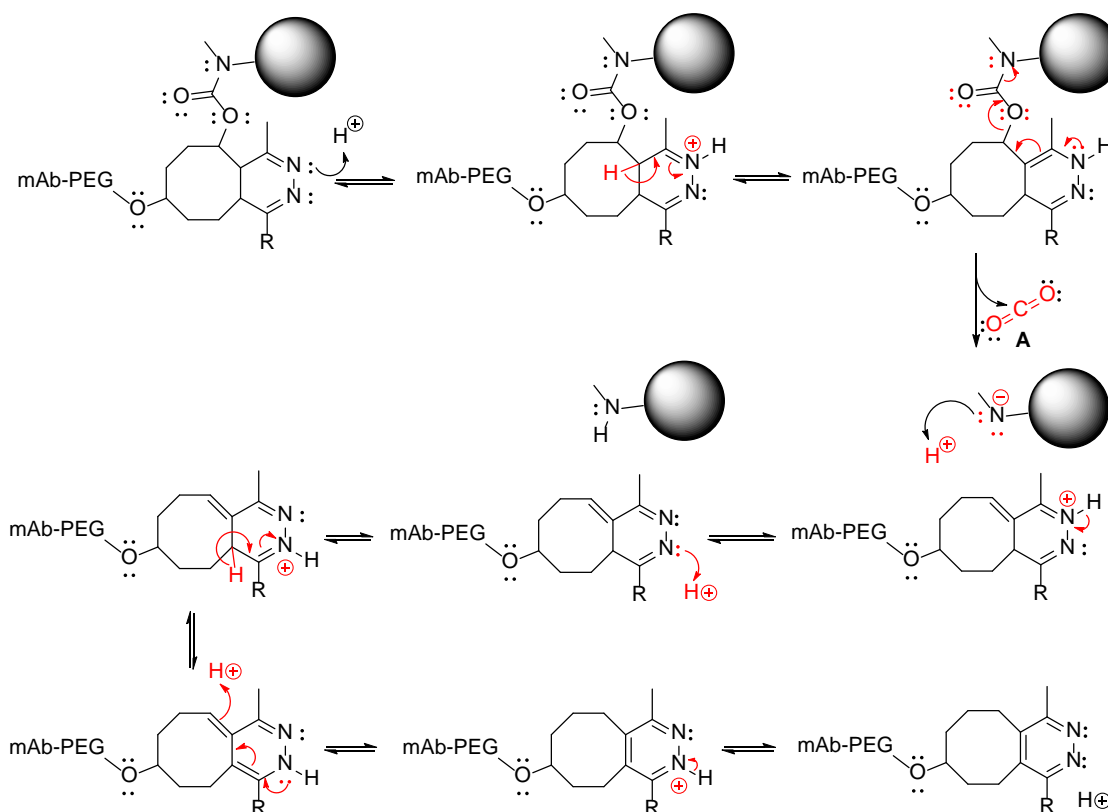
Další zajímavý článek zabývající se tematikou *click to release* chemie pro cílené uvolnění léčiv uvnitř konkrétní organely od autorů z Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR:

Dzija R., Galeta J., Vázquez A., Kozák J., Matoušová M., Fulka H., Dračinský M., Vrabel M., Structurally Redesigning Bioorthogonal Reagents for Mitochondria-Specific Prodrug Activation, *JACS Au*, **2021**, 1, 1, 23–30 si můžete přečíst na adrese: <https://doi.org/10.1021/jacsau.0c00053>

3) Sumární vzorec vedlejšího produktu **A** je CO_2 .

za sumární vzorec **2 body**

4)



Elektronové páry je možné zakreslit buď jako dvě tečky, nebo jako čárku. Vše, co by měli řešitelé do schématu doplnit, je označeno červeně. Chybějící elektronové páry, které se daného kroku mechanismu neúčastní (označeny černě), nejsou penalizovány a nebudou penalizovány ani v dalších kolech. Volný proton na konci není nutné kreslit.

za každý správně zapsaný krok mechanismu 1 bod

celkem 7 bodů



Úloha 2 Využití karbonylových sloučenin a enolátů v syntéze

19 bodů

1) Nejslabší použitelná báze je: f) EtONa

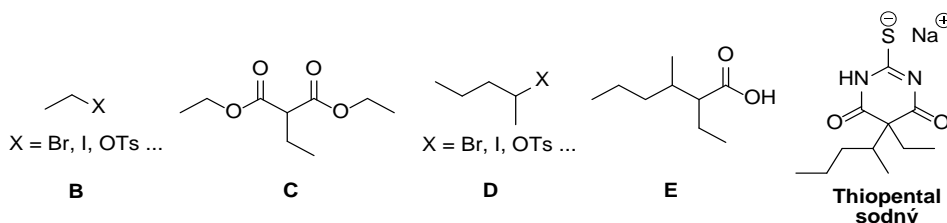
Vysvětlení: pK_A diethyl-malonátu je 13,5. Aby byl molární zlomek nede protonovaného diethyl-malonátu ve směsi maximálně 0,01 (je tedy potřeba dosáhnout snížení původního molárního zlomku o dva řády), což odpovídá deprotonaci z 99 %, je nutné použít bázi, která má pK_A aspoň o dvě jednotky větší, tedy minimálně 15,5 (tato úvaha funguje proto, že pK_A je dekadickým logaritmem K_A). Hodnoty pK_A u bází jsou ve skutečnosti pK_A jejich protonovaných forem, tedy například u LDA je dohledatelná hodnota pK_A mírou kyselosti diisopropylaminu.

za správně určenou bázi 1 bod

za vysvětlení 3 body

celkem 4 body

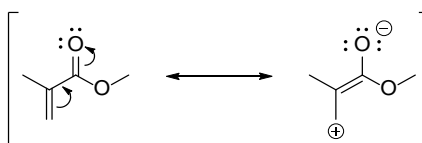
2) Struktura látek B, C, D, E a thiopental sodného:



za každou správnou strukturu 1 bodu

celkem 5 bodů

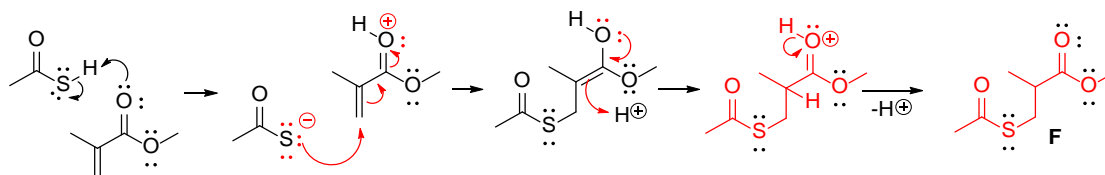
3) Rezonanční forma methyl-metakrylátu vysvětlující reaktivitu s kyselinou thiooctovou:



Stačí uvést strukturu vpravo.

za rezonanční strukturu 2 body

4) Mechanismus vzniku látky F:



Vše, co by měli do schématu doplnit řešitelé, je označeno červeně, černé elektronové páry nemusí být dokresleny.

za každý správný krok mechanismu 1 bod

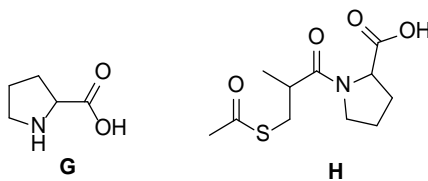
za strukturu intermediátu před F 1 bod

za strukturu látky F 1 bod

celkem 5 bodů



5) Vzorce látek **G** a **H**:



za každou strukturu 1 bod
celkem 2 body

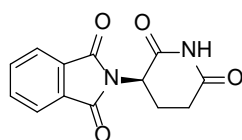
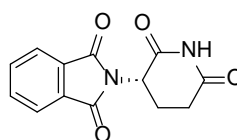
6) Látka **G** je proteinogenní aminokyselina s triviálním názvem **prolin**.

za správný triviální název 1 bod

**Úloha 3 Stereochemie a její kontrola****23 bodů**

Závěrečná část této úlohy byla inspirována článkem: Shimizu A., Nishiyama S., Synthesis of the C₁-C₁₆ fragment of the marine toxin, laulimalide, *Tetrahedron letters*, **1997**, 38, 34, 6011-6014, který si můžete přečíst na adrese: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)01336-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)01336-1)

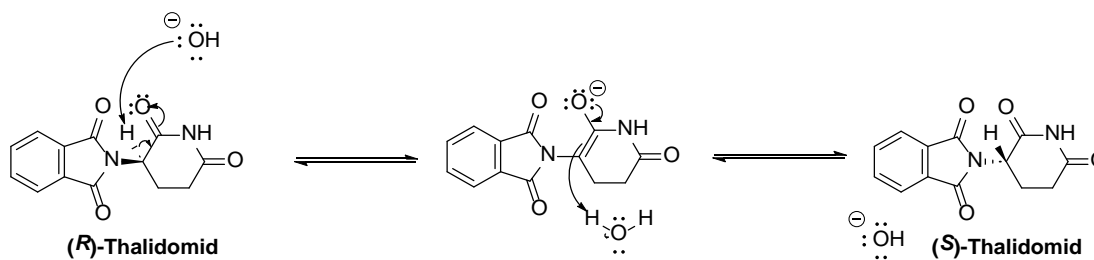
1) Struktury dvou enantiomerů thalidomidu:

**(R)-Thalidomid****(S)-Thalidomid**

Embryotoxický teratogen

za struktury obou enantiomerů thalidomidu 1 bod
za správné určení absolutních konfigurací 1 bod
za určení toho, který enantiomer je teratogenní 1 bod
celkem 3 body

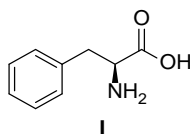
2) Mechanismus bazicky katalyzované racemizace thalidomidu:



za každý správný krok mechanismu 1 bod
celkem 2 body



3) Struktura látky I:



Triviální název: L-fenylalanin (uznávat lze i jen „fenylalanin“).

za správnou strukturu 1 bod

za triviální název 1 bod

celkem 2 body

4) Nejvhodnější činidlo použitelné pro redukci karboxylové kyseliny na alkohol je:

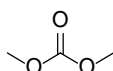
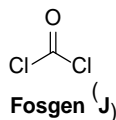
g) BH_3

Podmínky a) a e) jsou oxidační, redukce karboxylových kyselin vodíkem na palladium neprobíhá a tetrahydridolhitan lithný je silně bazický, a vznikal by tak v reakční směsi příslušný karboxylát, který se redukuje jen velmi pomalu.

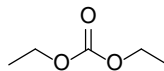
za určení správných podmínek pro redukci 1 bod

5) Reagent J je fosgen. Šly by ale použít i jeho analogy uvedené vpravo.

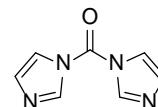
Alternativně by šly použít i jené reagenty s analogickou reaktivitou



Dimethyl-karbonát



Diethyl-karbonát



karbonyldiimidazol (CDI)

za strukturu fosgenu 1 bod

6) Dražší bude látka 15. Látka 13 je derivátem přirozeně se vyskytujícího enantiomeru fenylalaninu, zatímco látka 15 je derivátem D-fenylalaninu, který je třeba opticky čistý připravovat uměle.

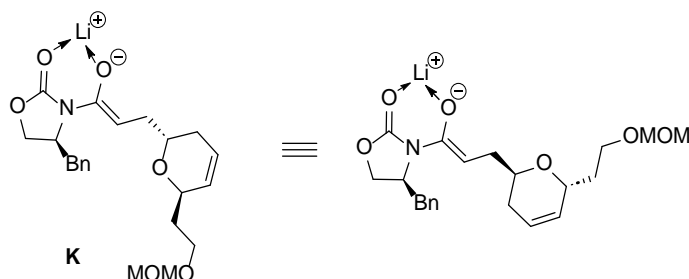
za určení dražší látky včetně zdůvodnění 2 body

7) Bude vznikat (Z)-enolát (látka 19), protože v něm je alkylový řetězec vycházející z dvojné vazby v uspořádání *trans* vůči stericky náročné benzylové skupině. Pravým důvodem pro (Z)-selektivitu jsou sterické vlivy v tranzitním stavu deprotonace pomocí LDA, ale dá se tak dojít ke stejnému výsledku, a mohou být tedy uznávána obě vysvětlení.

za určení vznikajícího enolátu včetně zdůvodnění 3 body



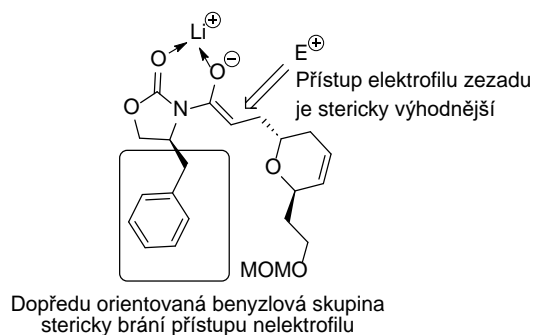
- 8) Struktura enolátu **K** včetně správné stereochemie:



Lze uznat i strukturu bez lithného kationtu. Hodnotí se jen stereochemie na dvojně vazbě enolátu.

za správnou strukturu 2 body

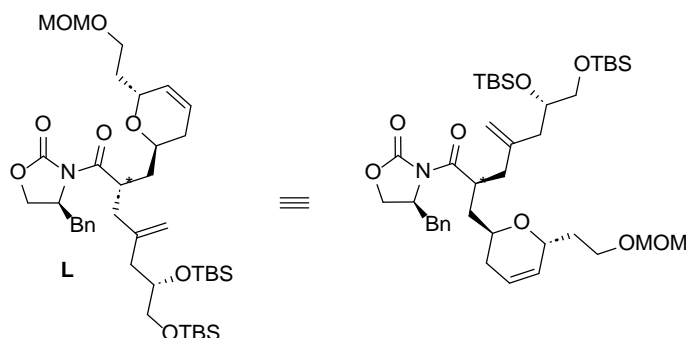
- 9) Grafické znázornění směru přístupu elektrofilu k enolátu **C**:



Není nutné, aby byla rozkreslená celá molekula. Klíčové je, aby bylo ukázáno, že benzylová skupina blokuje přístup z přední strany.

za správné určení směru přístupu elektrofilu včetně zdůvodnění 3 body

- 10) Struktura majoritního produktu **L**:



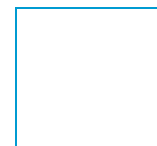
Strukturu lze zakreslit mnoha různými způsoby. Důležitá je hlavně správnost absolutní konfigurace na nově vzniklém centru chiralitě (označeném hvězdičkou), která musí být (S).

Pokud byl v předchozí otázce nesprávně zvolen směr přístupu elektrofilu zepředu, je pak v souladu s tím absolutní konfigurace nově vzniklého centra chiralitě (R). V takovém případě je nutno odpověď uznat jako správnou.

za strukturu produktu bez stereochemie 2 body

za správně určenou stereochemii 2 body

celkem 4 body



FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1 Rovnovážná

18 bodů

1) Podle vzoru popsaného v úloze dostaneme následující tvary:

$$\text{a) } K = \frac{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)^2 \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{c^\circ}}{\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{c^\circ}}$$

$$\text{b) } K = \frac{\left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{c^\circ}\right)^4 \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^{12}}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^3 \left(\frac{p_{\text{HCN}}}{p^\circ}\right)^{24}}$$

$$\text{c) } K = \frac{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{p^\circ}\right)^2}$$

$$\text{d) } K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

Za každou správně napsanou rovnovážnou konstantu 0,5 bod.

celkem 2 body

2) Proces fixace dusíku ze vzduchu je nezbytným krokem k průmyslové výrobě hnojiva. Bez průmyslově vyráběného hnojiva bychom nemohli pěstovat tolik rostlin, na kterých stojí potravinářský průmysl.

Za jakýkoliv smysluplný komentář zmiňující nezbytnost fixace dusíku pro průmyslovou výrobu hnojiv 0,5 bodu.

celkem 0,5 bodu

$$\text{3) } K_1 = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^3 \cdot \left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ}\right)}$$

Lze uznat i jiné výrazy, které jsou rovny K_1 .

celkem 0,5 bodu

4) Ze zadaných dat nejdříve spočítáme reakční Gibbsovu energii:

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \cdot \Delta_r S_1^\circ = -92000 - 298,15 \cdot (-200) = -32370 \text{ J mol}^{-1}.$$

Z této hodnoty pak vypočteme rovnovážnou konstantu:

$$K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{32370}{298,15 \cdot R}} = 468\,791$$

$$K_1 \approx 469\,000$$

Správná hodnota $\Delta_r G_1^\circ$ 0,5 bodu.

Správná hodnota K_1 0,5 bodu.

celkem 1 bod



- 5) Nejdříve vyjádříme rovnovážnou konstantu pomocí molárních zlomků. K tomu použijeme rovnici $p_i = p_{\text{tot}} \cdot x_i$, kde p_i je parciální tlak látky i , p_{tot} je celkový tlak a x_i je molární zlomek látky i .

$$K = \frac{\left(\frac{x_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{x_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^3 \cdot \left(\frac{x_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

Tato rovnice má 3 neznámé, ale to můžeme vyřešit tím, že si uvědomíme, že jednotlivé molární zlomky na sobě závisí. Vyjádříme tedy závislost molárních zlomků na tzv. rozsahu reakce, což je podíl zreagovaných výchozích látek y ku celkovému látkovému množství. Například kdybychom měli na začátku 3 moly vodíku a 1 mol dusíku a v rovnováze by zreagoval 1,5 mol vodíku s 0,5 mol dusíku $y = 0,5$.

K tomu nám poslouží následující tabulka:

	množství na začátku	zlomek zreagovaných reaktantů, y	molární zlomek, x_i
H₂(g)	3	$3 \cdot (1 - y)$	$\frac{3 \cdot (1 - y)}{4 - 2y}$
N₂(g)	1	$1 - y$	$\frac{1 - y}{4 - 2y}$
NH₃(g)	0	$2y$	$\frac{2y}{4 - 2y}$
celkové množství, n_{tot}	4	$4 - 2y$	

Dosadíme do tvaru pro rovnovážnou konstantu:

$$K = \frac{\left(\frac{2y}{4 - 2y}\right)^2}{\left(\frac{3 \cdot (1 - y)}{4 - 2y}\right)^3 \cdot \frac{1 - y}{4 - 2y}} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2 = \frac{(2y)^2 \cdot (4 - 2y)^2}{3^3 \cdot (1 - y)^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

Rovnici není třeba dále upravovat. Stačí ji napsat do softwaru k řešení rovnic, dosadit za K_1 , p° a p_{tot} a nechat počítač přijít s výsledkem.

$$4,69 \cdot 10^5 = \frac{(2y)^2 \cdot (4 - 2y)^2}{3^3 \cdot (1 - y)^4} \cdot \left(\frac{1}{1}\right)^2$$

Řešením, které je v intervalu 0–1, je: **$y = 0,9665$** . Po dosazení do výrazů pro jednotlivé molární zlomky obdržíme:

$$x_{\text{NH}_3} = 0,9352; x_{\text{H}_2} = 0,0486; x_{\text{N}_2} = 0,0162$$

Vyjádření rovnovážné konstanty pomocí molárních zlomků a celkového tlaku 0,5 bodu.

Jakákoliv smysluplná tabulka molárních zlomků v závislosti na rozsahu reakce / zlomku zreagovaných reaktantů 0,5 bodu.

Jakékoliv smysluplné vyjádření rovnovážné konstanty pomocí zlomku zreagovaných reaktantů nebo rozsahu reakce 1 bod.

Uvědomění, že součet molárních zlomků je roven jedné 0,5 bodu.

Numericky správný výsledek 1 bod.

Alternativně: za jakýkoliv smysluplný výpočet vedoucí ke správnému výsledku: plný počet bodů.

celkem 3,5 bodu



- 6) Přestože je reakce termodynamicky výhodná za pokojové teploty a standardního tlaku, prakticky neprobíhá kvůli vysoké aktivační energii.

Jakýkoliv smysluplný komentář zmiňující aktivační bariéru, aktivační energii nebo rozdíl mezi kinetikou a termodynamikou 1 bod.

celkem 1 bod

- 7) Le Chatelierův princip: Systém, který je v rovnováze, reaguje na každou změnu (teploty, tlaku, koncentrace atd.) tak, aby tuto změnu potlačil.

Jakákoliv smysluplná odpověď 1 bod.

celkem 1 bod

- 8) Blíže k reaktantům, protože reakce je exotermní.

celkem 1 bod

- 9) Zvýšení teploty zmenší rovnovážnou konstantu.

celkem 1 bod

- 10) Postup je stejný, jako v otázce 5. Pouze se liší hodnota rovnovážné konstanty. Tu spočítáme z reakční Gibbsovy energie pro danou teplotu.

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}} = e^{-\frac{(\Delta_r H_1^\circ - T \cdot \Delta_r S_1^\circ)}{RT}} = e^{-\frac{(-92000 - 600 \cdot (-200))}{600 \cdot R}} = 3,65 \cdot 10^{-3}$$

Dosadíme do rovnice odvozené v otázce 5:

$$3,65 \cdot 10^{-3} = \frac{(2y)^2 \cdot (4 - 2y)^2}{3^3 \cdot (1 - y)^4} \cdot \left(\frac{1}{1}\right)^2$$

Řešením je $y = 0,0370724$. Dosadíme-li do výrazů pro jednotlivé molární zlomky, obdržíme:

$$x_{\text{NH}_3} = 0,0189; x_{\text{H}_2} = 0,7358; x_{\text{N}_2} = 0,2453$$

Vypočtení hodnoty rovnovážné konstanty 1 bod.

Numericky správný výsledek 1 bod.

Alternativně: za jakýkoliv správný výpočet vedoucí k výsledku: plný počet bodů.

celkem 2 body

- 11) Protože reakce je za těchto podmínek termodynamicky nevýhodná. Amoniak prakticky nevzniká.

celkem 1 bod

- 12) Zvýšení tlaku povede k posunutí rovnovážného složení reakce 1 blíže k produktům.

celkem 1 bod

- 13) Zvýšení tlaku nezmění rovnovážnou konstantu reakce 1.

celkem 1 bod



- 14) Postup je stejný, jako v otázkách 5 a 10. Použijeme hodnotu rovnovážné konstanty pro teplotu 600 K, kterou jsme spočítali v otázce 10 a za celkový tlak dosadíme 180 bar, $p_{\text{tot}} = 180$ bar. Dané hodnoty dosadíme do rovnice pro y :

$$3,65 \cdot 10^{-3} = \frac{(2y)^2 \cdot (4 - 2y)^2}{3^3 \cdot (1 - y)^4} \cdot \left(\frac{1}{180}\right)^2$$

Řešením je $y = 0,742885$. Dosadíme-li do výrazů pro jednotlivé molární zlomky, obdržíme:

$$x_{\text{NH}_3} = 0,5909; x_{\text{H}_2} = 0,3068; x_{\text{N}_2} = 0,1023$$

Správné dosazení za $p_{\text{tot}} = 180$ bar 0,5 bodu.

Numericky správný výsledek 1 bod

Alternativně: za jakýkoliv správný výpočet vedoucí k výsledku: plný počet bodů.

celkem 1,5 bodu



Úloha 2 Termodynamické puzzle

12 bodů
1)
a)

reakce 1 Použijeme rovnici $\Delta_r G = -nFE$, kde n je počet přenesených elektronů, F je Faradayova konstanta a E je redoxní potenciál dané reakce. $\Delta_r G_1^\circ = -1 \cdot F \cdot 0,771$

$$\Delta_r G_1^\circ = -74,39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

reakce 3 $\Delta_r G_3^\circ = -n_3 F E_3^\circ = -3 \cdot F \cdot 0,896$

$$\Delta_r G_3^\circ = 259,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

reakce 4 Použijeme rovnici $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, kde R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota a K je rovnovážná konstanta dané reakce. $\Delta_r G_4^\circ = -298,15 \cdot R \cdot \ln(3,28 \cdot 10^{31})$

$$\Delta_r G_4^\circ = -179,80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Z reakční Gibbsovy energie můžeme spočítat rovnovážnou konstantu pomocí rovnice $K = e^{-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}}$. Z hodnot vypočtených v otázce 1a) pak dostaneme:

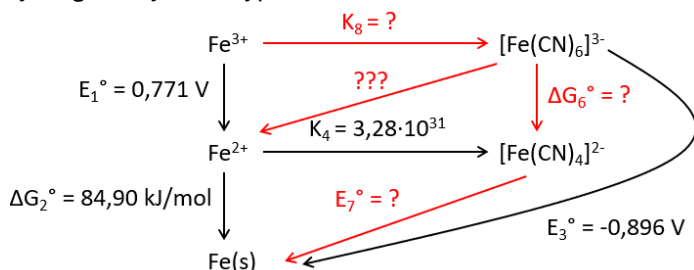
$$K_1 = 1,08 \cdot 10^{13}; K_2 = 1,337 \cdot 10^{-15}; K_3 = 3,663 \cdot 10^{-46}$$

c) Redukční potenciál reakce 2 spočítáme pomocí následující rovnice:

$$E_2^\circ = -\frac{\Delta_r G_2^\circ}{n_2 F} = \frac{-84900}{2F}$$

$$E_2^\circ = -0,440 \text{ V}$$

Za každý správný výsledek s jednotkou 0,5 bodu.

celkem 3,5 bodu
2) Vhodný diagram by mohl vypadat třeba takto:


Všechny specie v diagramu 0,5 bodu.

Všechny černé šipky správně v diagramu 0,5 bodu.

Všechny červené šipky správně v diagramu 0,5 bodu.

celkem 1,5 bodu
3) Reakce 6 = reakce 3 – reakce 2 + reakce 4

celkem 0,5 bodu

4) Protože Gibbsova energie je stavová veličina, platí, že její změna nezávisí na cestě, ale na počátečním a koncovém stavu. Protože reakce 6 má stejný počáteční a koncový stav, jako série reakcí reakce 3 – reakce 2 + reakce 4, platí, že $\Delta_r G_6^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_4^\circ$. Dosadíme-li hodnoty nalezené v otázce 1, dostaneme: $\Delta_r G_6^\circ = 259,35 - 84,9 + (-179,80)$;

$$\Delta_r G_6^\circ = -5,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Za správný výsledek s jednotkou 1 bod.

celkem 1 bod



- 5) Nejdříve spočítáme reakční Gibbsovu energii pro reakci 7, $\Delta_r G_7^\circ$, kterou převedeme na redoxní potenciál, E_7° . Platí: reakce 7 = - reakce 4 + reakce 2

$$\Delta_r G_7^\circ = -\Delta_r G_4^\circ + \Delta_r G_2^\circ = -(-179,80) + 84,90$$

$$\Delta_r G_7^\circ = 264,70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_7^\circ = -\frac{\Delta_r G_7^\circ}{n_7 F} = -\frac{264700}{2F}$$

$$E_7^\circ = -1,37 \text{ V}$$

Správné složení reakce 7 z dalších reakcí 0,5 bodu.

Správný výpočet $\Delta_r G_7^\circ$ 0,5 bodu.

Správný výsledek i s jednotkou plný počet bodů.

celkem 1,5 bodu

- 6) Nejdříve spočítáme reakční Gibbsovu energii pro reakci 8, $\Delta_r G_8^\circ$, kterou převedeme na rovnovážnou konstantu, K_8 .

$$\Delta_r G_8^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ = -74,39 + 84,90 - 259,35 \text{ kJ mol}^{-1} = -248,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_8 = 3,93 \cdot 10^{43}$$

Správné složení reakce 8 0,5 bodu.

Správný výpočet $\Delta_r G_8^\circ$ 0,5 bodu.

Za správný výsledek plný počet bodů.

celkem 1,5 bodu

- 7) Tato otázka má studentům napomoci k získání intuice, proto jsou body uděleny za správné určení směru reakce. Označení *mírná* / *vysoká* je subjektivní a je na studentech, aby si vybudovali svoji intuici, která jim bude sloužit.

reakce 1 Vysoká tendence probíhat

reakce 2 Vysoká tendence probíhat v opačném směru

reakce 3 Velice vysoká tendence probíhat v opačném směru

reakce 4 Velice vysoká tendence probíhat

Za správné určení směru všech reakcí (nezáleží na míře tendence probíhat) 1 bod.

celkem 1 bod

- 8)
- reakce 6 Mírná tendence probíhat. To dává smysl, protože jsme zkombinovali reakci 3 (vysoká tendence probíhat v opačném směru) s reakcemi -2 (vysoká tendence probíhat) a 4 (vysoká tendence probíhat)
- reakce 7 Vysoká tendence probíhat v opačném směru. To dává smysl, protože jsme zkombinovali reakci -4 (vysoká tendence probíhat v opačném směru) s reakcí 2 (vysoká tendence probíhat v opačném směru)
- reakce 8 Velice vysoká tendence probíhat. To dává smysl, protože jsme zkombinovali reakci 1 (vysoká tendence probíhat) s reakcí 2 (vysoká tendence probíhat v opačném směru) s reakcí -3 (vysoká tendence probíhat).

Za správné určení směru všech reakcí a úvahy nad tím, jestli výsledek dává smysl 1,5 bodu.

celkem 1,5 bodu

**Úloha 3 Statistická****30 bodů**

- 1) Molekula má stejnou pravděpodobnost nahlížet se kdekoli v trubičce. Což podporuje i fakt, že ve dvaceti zaznamenaných hodnotách je každá hodnota právě pětkrát. Tudíž pravděpodobnost molekuly nahlížet se v úseku 0 i v úseku 2 je stejná – a to 0,25.

Za správnou hodnotu pravděpodobnosti v každém úseku 0,5 bodu.

celkem 1 bod

- 2) Ano, všechny části trubičky mají stejnou pravděpodobnost, že se v nich bude molekula nahlížet, jak už je diskutováno v odpovědi na otázku 1. To souhlasí s tím, že (potenciální) energie molekuly bude ve všech částech stejná (pokud budeme uvažovat elastické kolize se stěnami, tak i kinetická). Každá z částí je stejně velká, což splňuje podmínku stejných objemů. A v každém případě nás zajímá přítomnost pouze jedné konkrétní molekuly, což splňuje podmínku stejného počtu částic.

Za správné posouzení, že je tento princip splněn,

protože je pravděpodobnost u všech částí stejná 0,5 bodu.

Za komentář o stejné energii molekuly ve všech částech trubičky 0,5 bodu.

Za komentář o stejné velikosti částí (stejném objemu) 0,5 bodu.

Za komentář o uvažování pouze jedné molekuly ve všech případech (stejný počet molekul) 0,5 bodu.

celkem 2 body

- 3) Převedeme hodnoty energetických rozdílů na teplotní jednotky K. Vztah mezi energií v J a v eV je vztah (8) ve vzorečkovníku, musíme tedy vynásobit hodnotu v eV hodnotou elementárního náboje ($a U = 1 V$). Energií z kJ/mol převedeme na J vynásobením 1000 a vydělením Avogadrovou konstantou. Hodnoty energií v J následně vydělíme Boltzmannovou konstantou, abychom dostali teplotní jednotky K. Případně můžeme hodnotu v kJ/mol pouze vynásobit 1000 a vydělit molární plynovou konstantou, která v sobě ukrývá Boltzmannovu i Avogadrovu konstantu.

$$0,086 \text{ eV} \cdot e/k_B \rightarrow 998 \text{ K} \text{ a } 0,086 \text{ kJ/mol} \cdot 1000/(N_A \cdot k_B) \rightarrow 10,3 \text{ K.}$$

998 K \gg 298 K, a tak průměrná tepelná energie okolí nebude dostatečná k výrazné excitaci na vyšší hladinu u systému 1.

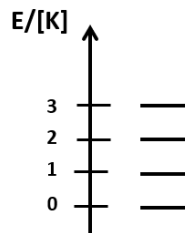
10,3 K \ll 298 K, u systému 2 k výrazné excitaci docházet bude.

Za každou správně převedenou hodnotu energie na teplotní jednotky Kelvin včetně správného určení, zda bude docházet k excitacím 0,5 bodu.

celkem 1 bod



- 4) Zde už je pravděpodobnost závislá na energii dané hladiny, a tak budeme muset použít Boltzmannovo rozdělení.
- a) Energetické hladiny jsou od sebe stejně vzdálené a u každé z hodnot energií je pouze jedna hladina (neboť víme, že žádná z hladin není degenerovaná), celkově jsou 4. Diagram musí mít vertikální osu, která bude označena jako osa energie a bude specifikováno, že je v teplotních jednotkách K, s vyznačenými hodnotami energií jednotlivých hladin.



Za správné rozmístění hladin 0,5 bodu.

Za popis osy, uvedení jednotek a hodnot energií 0,5 bodu.

- b) Ze zadání víme, že naměřené hodnoty jsou za vysoké teploty (všechny hladiny jsou stejně pravděpodobné, viz část d), a tak stačí vypočítat jejich průměr:

$$\langle E \rangle = \frac{0 \cdot 5 + 1 \cdot 5 + 2 \cdot 5 + 3 \cdot 5}{20} = \frac{30}{20} = 1,5 \text{ K}$$

Střední hodnota energie bude tedy 1,5 K. Alternativní možností je hodnoty energií dosadit do vzorce (13) a použít vysokou hodnotu teploty (teoreticky až $T \rightarrow \infty$), což způsobí, že všechny exponenciální faktory budou rovny jedné a tento vzorec se zredukuje na obyčejný průměr (viz první možnost řešení).

Za správný výpočet (ať už pouze zprůměrování nebo dosazení do Boltzmannova rozdělení) 0,5 bodu.

Za správný výsledek 0,5 bodu.

- c) V tomto případě využijeme diagram z části a) a vzoreček středních hodnot veličin podle Boltzmannova rozdělení:

$$\langle E_{1 \text{ K}} \rangle = \frac{0 \cdot e^{-\frac{0}{1}} + 1 \cdot e^{-\frac{1}{1}} + 2 \cdot e^{-\frac{2}{1}} + 3 \cdot e^{-\frac{3}{1}}}{e^{-\frac{0}{1}} + e^{-\frac{1}{1}} + e^{-\frac{2}{1}} + e^{-\frac{3}{1}}} = 0,51 \text{ K}$$

$$\langle E_{10 \text{ K}} \rangle = \frac{0 \cdot e^{-\frac{0}{10}} + 1 \cdot e^{-\frac{1}{10}} + 2 \cdot e^{-\frac{2}{10}} + 3 \cdot e^{-\frac{3}{10}}}{e^{-\frac{0}{10}} + e^{-\frac{1}{10}} + e^{-\frac{2}{10}} + e^{-\frac{3}{10}}} = 1,38 \text{ K}$$

Všimněme si, že střední hodnoty energií jsou nižší, než je hodnota tepelné energie – za nízkých teplot je pravděpodobnost obsazení vyšších energetických hladin nízká, a tak příliš ke střední hodnotě energie nepřispívají; za vyšších teplot naopak v tomto případě nejsou k dispozici energetické hladiny s vyššími energiemi. Z výpočtu v části b) vidíme, že střední hodnota energie nemůže přesáhnout 1,5 K – s čímž výše vypočítané hodnoty souhlasí.

Za každý správný výpočet 0,5 bodu.

Za každý správný výsledek 0,5 bodu.



- d) Hodnoty se liší, protože jsou za vyšších teplot více obsazené vyšší energetické hladiny. (Z vypočítaných hodnot v části c) vidíme, že při vyšší teplotě je střední hodnota energie blíže hodnotě za vysokých teplot, kdy je stejně pravděpodobné, že se bude molekula nacházet na jakékoli z daných energetických hladin. Taky vidíme, že i za teploty 10 K, která je vyšší než energie nejvyšší energetické hladiny, nejsou všechny hladiny stejně obsazené.)

Za komentář o větší obsazenosti vyšších energetických hladin za vyšších teplot 0,5 bodu.

celkem 4,5 bodu

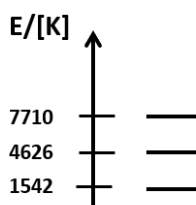
- 5) Nejprve je nutné převést hodnoty z vlnočtu (cm^{-1}) na energii v teplotních jednotkách (K). Vztah mezi vlnočtem (m^{-1}) a energií (J) je $E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$, kde h je Planckova konstanta a c je rychlost světla, vztah mezi energií v J a teplotními jednotkami K je $E = k_B \cdot T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta, a tedy:

$$1 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \frac{h \cdot c \cdot 100 \text{ m}^{-1}}{k_B} = 1,439 \text{ K}$$

První vibrační hladina bude tedy odpovídat $1071,5 \text{ cm}^{-1} \cdot 1,439 \text{ cm} \cdot \text{K} = 1542 \text{ K}$.

Druhá vibrační hladina bude odpovídat $(1071,5 + 2143) \text{ cm}^{-1} = 3214,5 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 4626 \text{ K}$

a třetí vibrační hladina $(1071,5 + 2 \cdot 2143) \text{ cm}^{-1} = 5357,5 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 7710 \text{ K}$.



Za správné rozmístění energetických hladin a uvedení veličiny a jednotek na vertikální ose 0,5 bodu.

Za každou správnou hodnotu energie (v Kelvinech) na vertikální ose 0,5 bodu.

celkem 2 body

- 6) Použijeme Boltzmannovo rozdělení stejně jako v úloze 4c, tentokrát ale bude obsahovat pouze tři členy s hodnotami odpovídajícími vibračním energiím.

$$\langle E_{1K} \rangle = \frac{1542 \cdot e^{-\frac{1542}{1}} + 4626 \cdot e^{-\frac{4626}{1}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{1}}}{e^{-\frac{1542}{1}} + e^{-\frac{4626}{1}} + e^{-\frac{7710}{1}}} = 1542 \text{ K}$$

$$\langle E_{10K} \rangle = \frac{1542 \cdot e^{-\frac{1542}{10}} + 4626 \cdot e^{-\frac{4626}{10}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{10}}}{e^{-\frac{1542}{10}} + e^{-\frac{4626}{10}} + e^{-\frac{7710}{10}}} = 1542 \text{ K}$$

$$\langle E_{1000K} \rangle = \frac{1542 \cdot e^{-\frac{1542}{1000}} + 4626 \cdot e^{-\frac{4626}{1000}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{1000}}}{e^{-\frac{1542}{1000}} + e^{-\frac{4626}{1000}} + e^{-\frac{7710}{1000}}} = 1689 \text{ K}$$

Při teplotách 1 K a 10 K bude střední hodnota vibrační energie 1542 K ($1071,5 \text{ cm}^{-1}$), neboť je mezi vibračními hladinami velký energetický rozdíl oproti hladinám v úloze 4c, a tak při těchto teplotách budou molekuly téměř exkluzivně na první vibrační energetické hladině.

Při teplotě 1000 K bude střední hodnota energie vyšší, protože jsou již vyšší hladiny částečně obsazené.



Pokud studenti místo porovnání středních hodnot energií vůči energetickým hladinám porovnají jen hodnoty z úloh 4 a 6 – za komentář o vyšší střední hodnotě energie u systému z úlohy 6, protože základní hladina není nulová, udělit body. Za porovnání čísel bez zdůvodnění body neudělovat.

(Jen pro představu, zatímco při teplotě 1 K se bude střední hodnota energie systému lišit od energie první vibrační hladiny někde mezi 260. a 270. desetinným místem, při teplotě 10 K to bude už okolo 25. desetinného místa.)

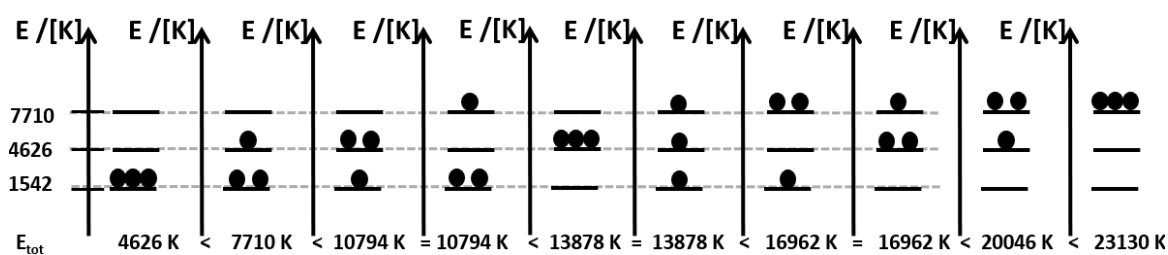
Za každý správný výpočet 0,5 bodu.

Za každý správný výsledek 0,5 bodu.

Za správné zdůvodnění 0,5 bodu.

celkem 3,5 bodu

- 7) Neboť jsou molekuly nerozlišitelné, různé konfigurace mají různé rozložení molekul na hladinách.



celkem 5 bodů

- 8) Použijeme stejný přístup jako v úloze 5, jen místo energií jednotlivých hladin použijeme celkové energie konfigurací. Taky si musíme uvědomit, že některým energiím odpovídá více než jedna konfigurace, tj., jsou degenerované.

$$\langle E_{10\text{ K}} \rangle = \frac{4626 \cdot e^{-\frac{4626}{10}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{10}} + 2 \cdot 10794 \cdot e^{-\frac{10794}{10}} + 2 \cdot 13878 \cdot e^{-\frac{13878}{10}} + 2 \cdot 16962 \cdot e^{-\frac{16962}{10}} + 20046 \cdot e^{-\frac{20046}{10}} + 23130 \cdot e^{-\frac{23130}{10}}}{e^{-\frac{4626}{10}} + e^{-\frac{7710}{10}} + 2 \cdot e^{-\frac{10794}{10}} + 2 \cdot e^{-\frac{13878}{10}} + 2 \cdot e^{-\frac{16962}{10}} + e^{-\frac{20046}{10}} + e^{-\frac{23130}{10}}} = 4626\text{ K}$$

$$\langle E_{1000\text{ K}} \rangle = \frac{4626 \cdot e^{-\frac{4626}{1000}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{1000}} + 2 \cdot 10794 \cdot e^{-\frac{10794}{1000}} + 2 \cdot 13878 \cdot e^{-\frac{13878}{1000}} + 2 \cdot 16962 \cdot e^{-\frac{16962}{1000}} + 20046 \cdot e^{-\frac{20046}{1000}} + 23130 \cdot e^{-\frac{23130}{1000}}}{e^{-\frac{4626}{1000}} + e^{-\frac{7710}{1000}} + 2 \cdot e^{-\frac{10794}{1000}} + 2 \cdot e^{-\frac{13878}{1000}} + 2 \cdot e^{-\frac{16962}{1000}} + e^{-\frac{20046}{1000}} + e^{-\frac{23130}{1000}}} = 4787\text{ K}$$

Pokud porovnáme střední energii systému při 10 K v úlohách 6 a 8, zjistíme, že $\langle E_{10\text{ K}} \rangle_3 = 3 \cdot \langle E_{10\text{ K}} \rangle_1$. Energie v úloze 8 je přesně trojnásobkem energie v úloze 6, což bychom čekali, neboť máme v úloze 7 tři molekuly oproti jedné v úloze 5. Tohle platí díky tomu, že na sobě vibrační energie jednotlivých molekul nezávisí.

Pokud porovnáme střední energii systému při 1000 K v úlohách 6 a 8, zjistíme, že $\langle E_{1000\text{ K}} \rangle_3 < 3 \cdot \langle E_{1000\text{ K}} \rangle_1$. Energie v úloze 8 je menší než trojnásobek energie v úloze 6, což je díky vyššímu množství konfigurací s energiemi nižšími než 13 878 K (všechny tři molekuly na prostřední hladině), které ke střední hodnotě energie přispívají. U jedné molekuly bude rovnou obsazována prostřední hladina.

Za velmi, velmi vysokých teplot ($T \gg 10\,000\text{ K}$) budou všechny hladiny stejně obsazené, a proto bude střední hodnota energie systému 3 molekul opět trojnásobkem střední hodnoty energie jedné molekuly.

$$\langle E_{T \gg 10000\text{ K}} \rangle_3 = 3 \cdot \langle E_{T \gg 10000\text{ K}} \rangle_1$$

S vyšší teplotou roste střední hodnota energie systému, protože jsou více obsazeny vyšší energetické hladiny.



Stejně jako v úloze 5 jsou energetické hladiny daleko od sebe – při teplotě 10 K mají konfigurace s vyšší energií zanedbatelný vliv na střední energii systému – systém je téměř exkluzivně v základní konfiguraci.

Při teplotách 1000 K je již střední hodnota energie systému vyšší, neboť i vyšší energetické stavy jsou částečně obsazené.

Za každý správný výpočet 0,5 bodu.

Za každý správný výsledek 0,5 bodu.

Za komentář, že střední hodnota energie je při 10 K trojnásobkem střední hodnoty energie molekuly 0,5 bodu.

Za komentář, proč je střední hodnota energie při 1000 K menší než trojnásobek střední hodnoty energie molekuly 1 bod.

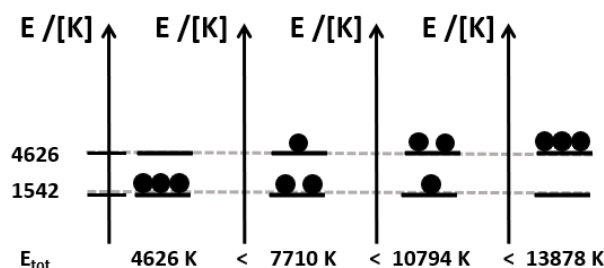
Za komentář, že střední hodnota energie je při $T \gg 10\,000$ K opět trojnásobkem střední hodnoty energie molekuly 0,5 bodu.

Za komentář o závislosti energie a obsazenosti hladin na teplotě 0,5 bodu.

Za porovnání středních hodnot energie systému s energiemi hladin 0,5 bodu.

celkem 5 bodů

9) Všechny možné konfigurace systému budou vypadat následovně:



$$\langle E_{10\text{ K}} \rangle = \frac{4626 \cdot e^{-\frac{4626}{10}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{10}} + 10794 \cdot e^{-\frac{10794}{10}} + 13878 \cdot e^{-\frac{13878}{10}}}{e^{-\frac{4626}{10}} + e^{-\frac{7710}{10}} + e^{-\frac{10794}{10}} + e^{-\frac{13878}{10}}} = 4626\text{ K}$$

$$\langle E_{1000\text{ K}} \rangle = \frac{4626 \cdot e^{-\frac{4626}{1000}} + 7710 \cdot e^{-\frac{7710}{1000}} + 10794 \cdot e^{-\frac{10794}{1000}} + 13878 \cdot e^{-\frac{13878}{1000}}}{e^{-\frac{4626}{1000}} + e^{-\frac{7710}{1000}} + e^{-\frac{10794}{1000}} + e^{-\frac{13878}{1000}}} = 4774\text{ K}$$

Při teplotě 10 K je výsledek stejný jako při uvažování tří energetických hladin. Při teplotě 1000 K již ale třetí hladina zanedbatelná není a pokud bychom se snažili systém popsat tímto způsobem, dospěli bychom k chybným výsledkům.

Za každou konfiguraci včetně její energie 0,5 bodu.

Za každý správný výpočet 0,5 bodu.

Za každý správný výsledek 0,5 bodu.

Za porovnání se systémem se třemi hladinami 0,5 bodu.

celkem 4,5 bodu



- 10)** Za teploty 0 K bude střední hodnota energie přesně 4626 K – tj., bude odpovídat energii základního stavu, kdy všechny tři molekuly budou na první energetické hladině (nejpravděpodobnější konfigurace pro systém se dvěma i se třemi vibračními energetickými hladinami). Základní energetická hladina je nejpravděpodobnější za jakékoliv nezáporné teploty. (Příkladem systému se zápornou termodynamickou teplotou je například laser, který má více obsazenou excitovanou hladinu oproti hladině základní.) Pravděpodobnost všech ostatních stavů bude 0, neboť systém nebude mít k dispozici žádnou energii k excitaci. (Což můžeme získat i matematicky z Boltzmannova rozložení. Všechny exponenciální členy budou rovny 0 neboť $e^{-\frac{A}{0}} = e^{-\infty} = 0$ pro $A > 0$.)

Za hodnotu energie při 0 K 0,5 bodu.

Za nejpravděpodobnější konfiguraci při 0 K 0,5 bodu.

Za pravděpodobnost ostatních hladin 0,5 bodu.

celkem 1,5 bodu



BIOCHEMIE

60 BODŮ

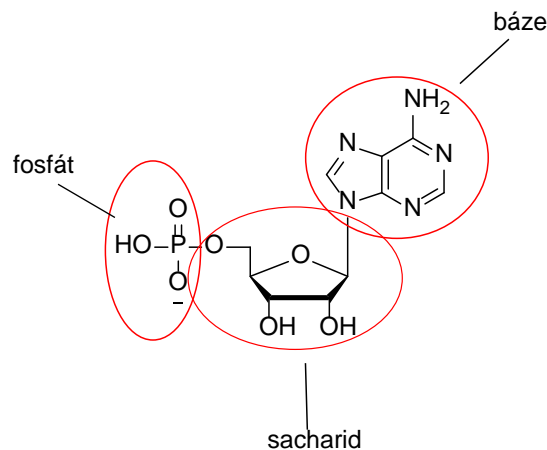
Úloha 1 Rychlokurz molekulové genetiky

29 bodů

- 1) Celý název DNA, resp. RNA zní deoxyribonukleová kyselina, resp. ribonukleová kyselina. Uvedené zkratky pocházejí z příslušných anglických názvů: (Deoxy)RiboNucleic Acid. Tedy D/R je pro sacharidovou část – (deoxy)ribózu, N vychází z anglického „nucleic“ označující místo výskytu v buňce, tedy v jádře a písmeno A označuje kyselinu z anglického „acid“.

*postačí jakékoliv vysvětlení,
tj. i pouhé vysvětlení zkratky DNA = deoxyribonukleová kyselina nebo podrobnější rozbor
za správnou odpověď 1 bod*

- 2) Název uvedeného nukleotidu je adenosinmonofosfát.



*za každou správně označenou část nukleotidu (včetně exocyklického uhlíku u sacharidu) 1 bod
za správný název 1 bod
kyslík spojující cukr a fosfát může být součástí jakékoli z těchto částí nebo ani jedné z nich*

celkem 4 body

- 3) 1: guanin (G), 2: cytosin (C), 3: uracil (U), 4: adenin (A), 5: thymin (T)

za každou správnou kombinaci čísla, názvu a zkratky 1 bod

celkem 5 bodů

- 4) Komplementární jsou k sobě adenin a thymin, adenin a uracil a také cytosin a guanin.

za každý pár komplementárních bází 1 bod

celkem 3 body



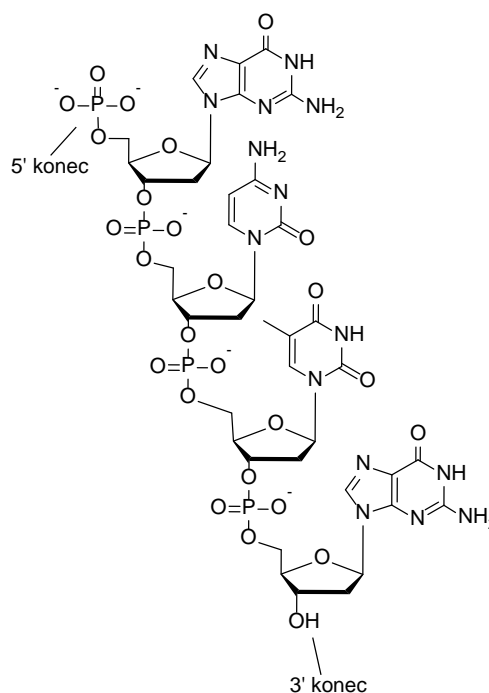
5)

- a) V DNA se nachází 2'-deoxyribóza, v nukleotidech RNA se nachází ribóza.
- b) V DNA se nachází adenin, thymin, cytosin a guanin, v RNA se místo thyminu nachází uracil.
- c) DNA nejčastěji tvoří pravotočivou dvoušroubovici, v níž spolu pomocí komplementárních bází interagují dva řetězce. RNA je naproti tomu nejčastěji jednovláknová.
- d) DNA slouží k uchování genetické informace, jejímu zachování pro příští generace. RNA má velké množství druhů majících velké množství funkcí, stačí uvést jakoukoli z nich. Například: **mRNA** – mediátorová RNA sloužící k přenosu informace mezi DNA a proteinem; **tRNA** – transferová RNA zajišťující přenos aminokyselin při proteosyntéze; **rRNA** – ribosomální RNA podílející se s dalšími proteiny na tvorbě ribozomu; **siRNA** – malá interferující RNA podílející se na regulaci genové exprese...

za každou správnou odpověď 1 bod

celkem 4 body

- 6) Jedná se o řetězec DNA, jelikož se na pozici 2' jednotlivých nukleotidů nenachází OH skupina (sacharidy jsou tedy 2'-deoxyribózy). Sekvence nukleotidů je 5'-GCTG-3'.



za správné určení DNA/RNA včetně zdůvodnění 1 bod

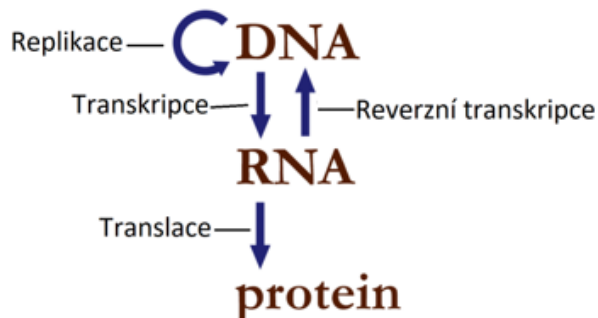
za správně zapsanou sekvenci nukleotidů 1 bod

za správně označený 5' konec a 3' konec 1 bod

celkem 3 body



7)



za každou správně popsanou šipku 1 bod
celkem 4 body

8)

- Postupně přidává na 3' konec řetězce DNA/RNA nové nukleotidy, čímž jej prodlužuje.
- Spojuje řetězce DNA/RNA; tvoří fosfodiesterovou vazbu mezi 5' koncem jednoho a 3' koncem druhého řetězce.
- Štěpí řetězec DNA/RNA uvnitř; hydrolyzuje fosfodiesterovou vazbu na nějakém místě uvnitř řetězce.
- Odštěpuje nukleotidy z konce řetězců DNA/RNA.
- Rozplétá vlákna dvoušroubovice DNA.

za každé správné vysvětlení 1 bod
celkem 5 bodů

Úloha 2 Genové inženýrství

21 bodů

- Gen je úsek DNA, který má specifickou funkci (kóduje protein, RNA). Rekombinantní protein je připravován podle uměle upravené DNA vložené do produkčního organismu.

postačí vysvětlení, že gen je úsek DNA, co kóduje protein
za každé vysvětlení 1 bod
celkem 2 body

- E. coli* patří mezi bakterie (prokaryota), člověk patří mezi eukaryota. Zatímco bakterie mají svoji DNA uloženou v cytoplazmě, eukaryota mají DNA skladovanou ve zvláštní organele – jádře.

za taxonomické zařazení 1 bod
za popis uložení DNA 1 bod
celkem 2 body

- Plasmidy dávají svým nositelům evoluční výhody (rezistenci k antibiotikům, schopnost zpracovávat těžké kovy a další).

za správnou odpověď 1 bod



- 4)
- Pomocí markeru můžeme odlišit buňky nesoucí vektor od těch, které jej nenesou.
 - Ori místo je počátek replikace plasmidu. Díky němu bude plasmid kopírován a bude moci být děděn dceřinými buňkami. Rovněž se díky němu se bude plasmid replikovat nezávisle na replikaci bakteriálního chromozomu, díky čemuž se v buňce může nacházet více kopií plasmidu (postačí jen jedno z uvedených vysvětlení).
 - Sekvence označující počátek transkripce genu, navazuje se zde RNA polymerasa. Chceme-li produkovat protein, zpravidla využíváme silné promotory – transkripce na nich probíhá s vyšší účinností.
 - Sekvence označující konec transkripce genu.

za každé vysvětlení 1 bod

celkem 4 body

- 5) Mezi promotor a terminátor.

za správnou odpověď 1 bod

- 6) Jako selekční marker se nejčastěji vkládá gen zajišťující rezistenci vůči určitému antibiotiku.

za správnou odpověď 1 bod

- 7) Písmena bp vycházejí z anglického base pairs, touto jednotkou je udávána délka dvouvláknové DNA v párech nukleových bází, tedy i v párech nukleotidů. V DNA dlouhé 4765 bp se tedy nachází 9530 nukleotidů.

za vysvětlení jednotky bp 1 bod

za správnou číselnou odpověď 1 bod

celkem 2 body

- 8) Po štěpení SmaI generující tupé konce:

5'-ATGACATCCC-3'

5'-GGGACTAGCAA-3'

3'-TACTGTAGGG-5'

3'-CCCTGATCGTT-5'

Po štěpení XmaI generující lepivé konce:

5'-ATGACATC-3'

5'-CCGGGACTAGCAA-3'

3'-TACTGTAGGGCC-5'

3'-CTGATCGTT-5'

za správné přiřazení tupý/lepivý konec 1 bod

za správně rozštěpenou sekvenci DNA 1 bod

celkem 4 body

- 9) Metoda tepelného šoku: Kompetentní buňky (ty můžeme buď koupit nebo připravit sami inkubací buněk v roztoku CaCl₂) chlazené na ledu prudce zahřejeme, čímž dojde ke vzniku pórů v membráně, kudy může plasmid vniknout do buňky.

Metoda elektroporace: Buňky podrobíme krátkému pulzu vysokého napětí. Vysoké napětí rozruší membránu, takže se plasmid dostane do buňky.

za každou uvedenou metodu 1 bod

za každé vysvětlení 1 bod

celkem 4 body



Úloha 3 Instrumentální

10 bodů

1) Agarosa

za správnou odpověď 1 bod

2) Fragmety DNA putují ke kladné elektrodě. Za to jsou zodpovědné fosfáty, které nesou záporný náboj.

za správné určení elektrody 1 bod

za správnou funkční skupinu 1 bod

celkem 2 body

3) Lineární fragmety se budou dělit podle délky, hmotnosti či počtu nukleotidů.

za jakoukoli správnou odpověď 1 bod

4) Ethidium bromid je interkalační barvivo, dokáže se vmezeřit mezi nukleové báze DNA. Takto vmezeřený jej poté dokážeme detekovat. Ethidium bromid absorbuje UV záření a emituje oranžové světlo (zatímco volný ethidium bromid ve vodě detekovat nedokážeme, protože okolní molekuly vody fluorescenci zháší, ethidium bromid „schovaný“ před vodou ve struktuře DNA detekujeme).

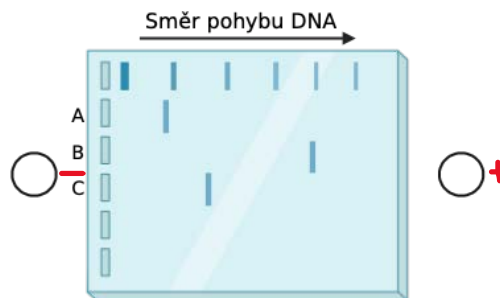
Stejně tak se ale ethidium bromid dokáže vmezeřit i mezi báze DNA v našem těle. Zde zapříčiňuje vznik mutací, ty mohou vést k rakovině.

za popis mechanismu barvení 1 bod

za zdůvodnění karcinogenity 1 bod

celkem 2 body

5) Nejkratší je fragment **B**, prostřední je **C**, nejdelší je fragment **A**.

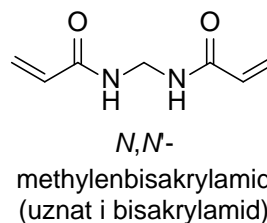
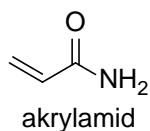


za správné seřazení fragmentů DNA 1 bod

za správně doplněná znaménka 1 bod

celkem 2 body

6)



za název a vzorec akrylamidu 1 bod

za název a vzorec bisakrylamidu 1 bod

celkem 2 body