



51. ročník
2014/2015

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

SOUTĚŽNÍ ÚLOHY TEORETICKÉ ČÁSTI
časová náročnost: 120 minut

Periodická soustava prvků



relativní atomová hmotnost
značka
elektronegativita
název
protonové číslo

1 I. A	2 II. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A
1 1,00794 H Vodík																	2 4,003 He Helium
2 6,941 Li Lithium	3 9,012 Be Beryllium											5 10,811 B Bor	6 12,011 C Uhlík	7 14,007 N Dusík	8 15,999 O Kyslík	9 18,998 F Fluor	10 20,179 Ne Neon
3 22,990 Na Sodík	4 24,305 Mg Hořčík											13 26,982 Al Hliník	14 28,086 Si Křemík	15 30,974 P Fosfor	16 32,060 S Síra	17 35,453 Cl Chlor	18 39,948 Ar Argon
4 39,10 K Draslík	20 40,08 Ca Vápník	21 44,96 Sc Skandium	22 47,88 Ti Titan	23 50,94 V Vanad	24 52,00 Cr Chrom	25 54,94 Mn Mangan	26 55,85 Fe Železo	27 58,93 Co Kobalt	28 58,69 Ni Nikl	29 63,55 Cu Měď	30 65,38 Zn Zinek	31 69,72 Ga Gallium	32 72,61 Ge Germanium	33 74,92 As Arsen	34 78,96 Se Selen	35 79,90 Br Brom	36 83,80 Kr Krypton
5 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Stroncium	39 88,91 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirkonium	41 92,91 Nb Niob	42 95,94 Mo Molybden	43 ~98 Tc Technecium	44 101,07 Ru Ruthenium	45 102,91 Rh Rhodium	46 106,42 Pd Palladium	47 107,87 Ag Stříbro	48 112,41 Cd Kadmium	49 114,82 In Indium	50 118,71 Sn Cín	51 121,75 Sb Antimon	52 127,60 Te Tellur	53 126,90 I Jod	54 131,29 Xe Xenon
6 132,91 Cs Cesium	56 137,33 Ba Barium		72 178,49 Hf Hafnium	73 180,95 Ta Tantal	74 183,85 W Wolfram	75 186,21 Re Rhenium	76 190,20 Os Osmium	77 192,22 Ir Iridium	78 195,08 Pt Platina	79 196,97 Au Zlato	80 200,59 Hg Rtuť	81 204,38 Tl Thallium	82 207,20 Pb Olovo	83 208,98 Bi Bismut	84 ~209 Po Polonium	85 ~210 At Astat	86 ~222 Rn Radon
7 ~223 Fr Francium	88 226,03 Ra Radium		104 261,11 Rf Rutherfordium	105 262,11 Db Dubnium	106 263,12 Sg Seaborgium	107 262,12 Bh Bohrium	108 270 Hs Hassium	109 268 Mt Meitnerium	110 281 Ds Darmstadtium	111 280 Rg Roentgenium	112 277 Cn Copernicium	113 ~287 Uut Ununtrium	114 289 Uuq Ununquadium	115 ~288 Uup Ununpentium	116 ~289 Uuh Ununhexium	117 ~291 Uus Ununseptium	118 293 Uuo Ununoctium

6	Lanthanoidy	57 138,91 La Lanthan	58 140,12 Ce Cer	59 140,91 Pr Praseodym	60 144,24 Nd Neodym	61 ~145 Pm Promethium	62 150,36 Sm Samarium	63 151,96 Eu Europium	64 157,25 Gd Gadolinium	65 158,93 Tb Terbium	66 162,50 Dy Dysprosium	67 164,93 Ho Holmium	68 167,26 Er Erbium	69 168,93 Tm Thulium	70 173,04 Yb Ytterbium	71 174,04 Lu Lutecium
7	Aktinoidy	89 227,03 Ac Aktinium	90 232,04 Th Thorium	91 231,04 Pa Protaktinium	92 238,03 U Uran	93 237,05 Np Neptunium	94 {244} Pu Plutonium	95 ~243 Am Americium	96 ~247 Cm Curium	97 ~247 Bk Berkelium	98 ~251 Cf Kalifornium	99 ~252 Es Einsteinium	100 ~257 Fm Fermium	101 ~258 Md Mendelevium	102 ~259 No Nobelium	103 ~260 Lr Lawrencium

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Stříbrnosný galenit

6,75 bodu

Až do 18. století se stříbro vyrábělo zpracováním stříbrnosných sulfidických rud. Například na Příbramsku se těžil galenit obsahující stříbro. Ze slitiny olova, stříbra a dalších obecných kovů se pak stříbro získávalo odháněním, nebo kupelací.

Předpokládejte, že v ideální struktuře galenitu (strukturní typ NaCl) je 14 % olovnatých iontů nahrazeno ionty stříbrnými (*substituce*). Z důvodu zachování elektroneutrality nerostu jsou přítomné také *vakance*.



1. Vakance kterých iontů jsou přítomny?
2. Vyjděte ze vzorce galenitu a запиšte pomocí neceločíselných stechiometrických koeficientů sumární vzorec výše popsaného stříbrnosného nerostu.
3. Vypočítejte obsah stříbra v nerostu v hmotnostních procentech.
4. Předpokládejme, že poruchy nemají vliv na rozměr elementární buňky ($a = 594 \text{ pm}$). Vypočítejte teoretickou hustotu nerostu.
5. $A(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Úloha 2 Kyseliny H_2SO_x

9,25 bodu

1. Podobně jako ve školním kole, máte za úkol doplnit prázdná políčka týkající se tentokrát kyselin síry obecného vzorce H_2SO_x :

Název kyseliny	Vzorec kyseliny	Oxidační číslo síry
„sirnatá“	H_2SO_2	
siřičitá		
		+VI
	H_2SO_5	

2. Vyčíslenými chemickými rovnicemi popište následující děje:
- a) Siřičitan vzniká disproportionací síry ve vroucím roztoku hydroxidu (*iontově*).
 - b) Měď se za horka rozpouští v koncentrované kyselině sírové.
 - c) Kyselina H_2SO_5 je ve vodném roztoku nestálá a hydrolyzuje.

Kyselina „sirnatá“ vzorce H_2SO_2 je nestálá a v roztocích vzniká pouze jako nestálý meziprodukt. Můžeme předpokládat existenci tří tautomerů:

- i. kyselina sulfoxylová
- ii. kyselina sulfinová
- iii. sulfandioxid (= sulfon)

3. Nakreslete strukturní elektronové vzorce těchto tautomerů, pokud víte, že v molekule (i) není vazba S–H a molekuly (i) a (iii) mají stejnou symetrii.

Naproti tomu organické deriváty uvedených tautomerů jsou stabilní látky. Např. ester diethylsulfoxylát lze připravit alkoholýzou chloridu sirnatého (1). Vodný roztok tohoto derivátu má poněkud paradoxně oxidační účinky, srovnatelné s kyselinou chlornou. Oxiduje např. jodid draselný na jód (2). Volná kyselina sulfoxylová působením báze (NaOH) poskytuje thiosíran (3).

4. Napište vyčíslené rovnice reakcí (1) až (3).

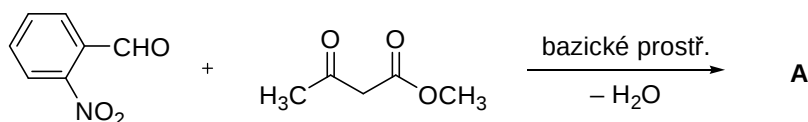
Úloha 1 Antagonisté vápníkových iontů

8 bodů

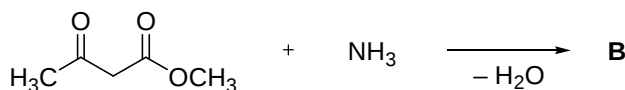
Antagonisté iontů vápníku patří mezi hojně používaná antihypertenziva (léčiva na snížení krevního tlaku). Blokují receptory vápníkových kanálů v buněčných membránách, snižují tím tok vápníku přes membránu do buňky, a tak způsobují rozšíření cév hladkého svalstva. Výsledkem jejich působení je snížení krevního tlaku a lepší prokrvení tkání. Převážná většina léčiv z této skupiny obsahuje dihydropyridinový skelet. Pro jejich syntézu se dodnes využívá klasická Hantzschova syntéza, objevená již roku 1881 Arthurem Rudolfem Hantzschem.

Základem Hantzschovy syntézy je reakce aldehydu s dvěma ekvivalenty β -ketoesteru v přítomnosti amoniaku. Výchozí látky se smíchají v uvedeném poměru a žádaný 1,4-dihydroderivát pyridinu se vylučuje pouhým stáním při laboratorní teplotě. Reakce je ve skutečnosti trochu složitější a probíhá v několika krocích. Podíváme se na ně u přípravy symetrického nifedipinu, rozšířeného léčiva na hypertenzi.

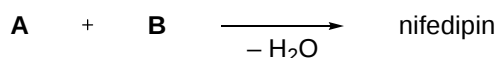
1. První klíčový intermediát vzniká reakcí aldehydu s β -ketoesterem v poměru 1:1. Doplňte strukturu látky **A**. Reakce, kterou látka **A** vzniká, nese jméno jejího objevitele. Uveďte jméno této reakce.



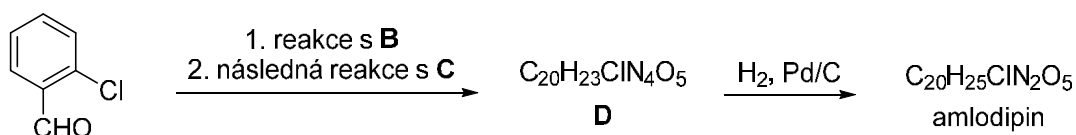
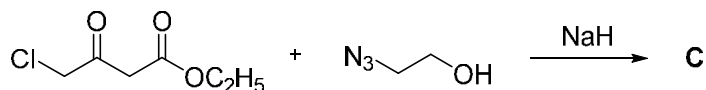
2. Další klíčový intermediát vzniká reakcí druhé molekuly β -ketoesteru s amoniakem. Doplňte strukturu látky **B**. Látka **B** se může vyskytovat ve dvou tautomerních formách, reakcí ale vzniká jen jedna. Čím je to způsobeno?



3. Posledním krokem Hantzschovy reakce je kondenzace obou fragmentů. Popište chemickou rovnici reakci látky **A** s látkou **B**.



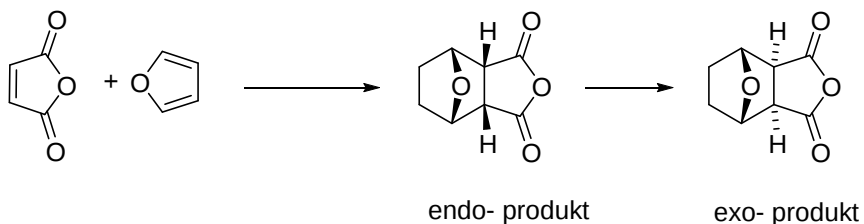
4. Nesymetrický amlodipin, používaný u pacientů s anginou pectoris, nelze připravit pouhým smícháním výchozích látek, příprava se musí rozdělit do několika syntetických kroků. Doplňte reakční schéma popisující přípravu amlodipinu.



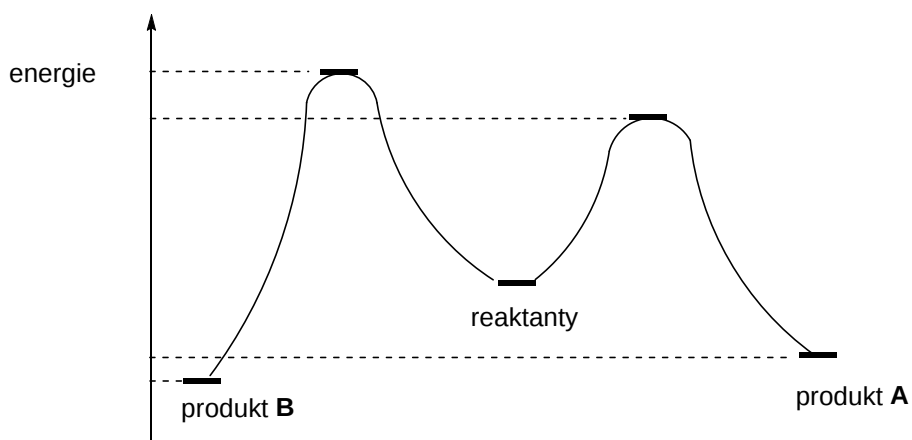
Úloha 2 Diels-Alderovy reakce

3,5 bodu

Furan reaguje s maleinanhydridem v acetonitrilu při 40 °C za vzniku bicyklických exo- a endo-produktů. Reakce probíhá stereoselektivně a endo- adukt vzniká za těchto podmínek 500krát rychleji než odpovídající exo- adukt. S prodloužující se reakční dobou se postupně vzniklý endo- produkt přeměňuje na exo- produkt.

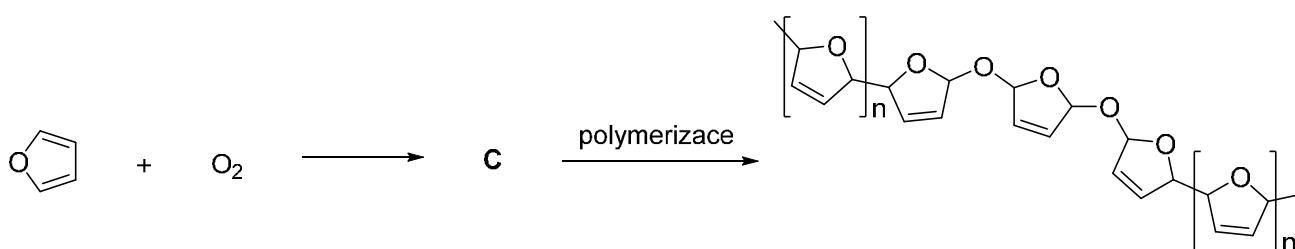


Jeden z produktů (endo/exo) označujeme jako kinetický produkt a druhý jako termodynamický produkt. Podle toho, zda je produkt výsledkem termodynamického či kinetického průběhu reakce, se liší také reakční profil.



Vyberte správné možnosti:

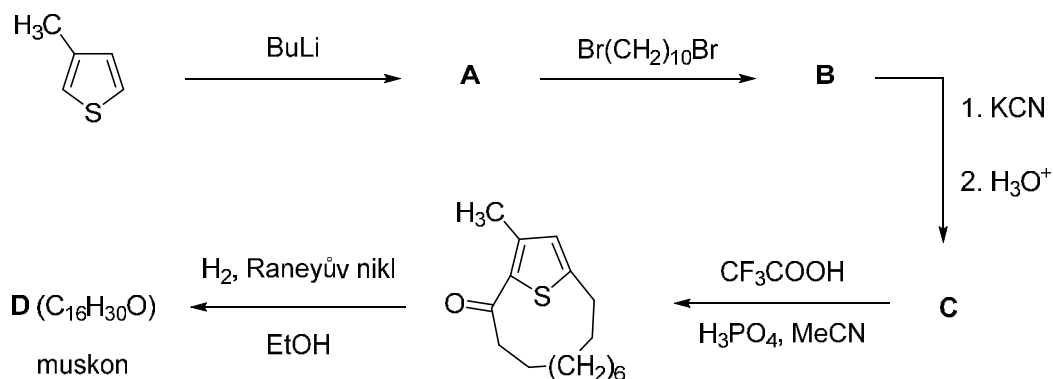
1. Endo- produkt je *termodynamický/kinetický* produkt reakce, ve schématu odpovídá označení *produkt B / produkt A*.
2. Exo- produkt je *termodynamický/kinetický* produkt reakce, ve schématu odpovídá označení *produkt B / produkt A*.
3. Diels-Alderovou reakcí lze také vysvětlit nestálost furanu na vzduchu. Z furanu reakcí s kyslíkem nejprve vzniká peroxid **C**, který dále podléhá polymerizaci za vzniku polymerní pryskyřice. Napište vzorec látky **C** a určete, jakým mechanismem (elektrofilní, radikálový, nukleofilní) probíhá zmíněná polymerizace.



Úloha 3 Syntéza muskonu

4,5 bodu

Hydrodesulfurizace (odstranění síry z molekuly) má průmyslový význam. Uplatnění našla například při přípravě muskonu (vonná látka zvířecího pižma). Do následujícího schématu doplňte strukturní vzorce látek **A**, **B**, **C** a **D**. Zmíněná hydrodesulfurizace je posledním krokem této syntézy.



FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Standardní a fyziologické podmínky

8 bodů

Standardní změna Gibbsovy energie za fyziologických podmínek hydrolýzy ATP je běžně uváděna $D_h G^{\circ'} = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. To je hodnota, která je platná pro fyziologickou teplotu (37 °C) a pH = 7,0. Hydrolýzu ATP lze poměrně přesně vystihnout pomocí následující rovnice:



1. Zapište výraz pro reakční kvocient této reakce pomocí aktivit jednotlivých komponent.
2. Napište, jak se bude lišit reakční kvocient v rovnováze od rovnovážné konstanty.
3. Vypočítejte, jaká je standardní změna Gibbsovy energie hydrolýzy ATP na ADP za standardních termodynamických podmínek odpovídajících pH = 0 a teplotě 37 °C.

Za fyziologických podmínek ale navíc do štěpení ATP vstupuje ještě jeho rovnováha s ionty hořečnatými. Při pH = 7,0 se totiž v buňkách uplatňují následující rovnováhy pro tvorbu komplexů:

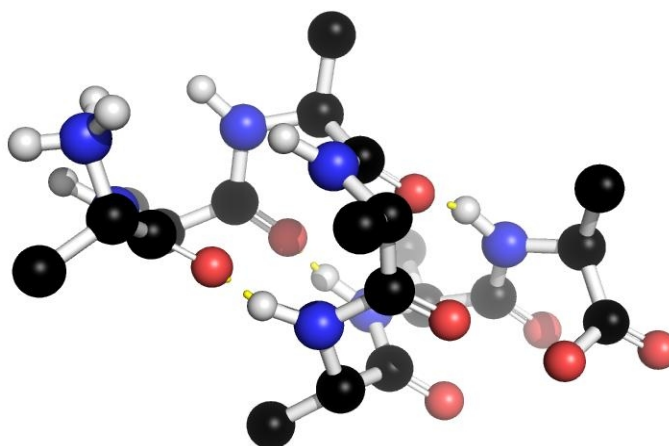


4. Jaká je hodnota standardní fyziologické Gibbsovy energie hydrolýzy ATP, jsou-li všechny komponenty v komplexu s hořečnatými ionty popsány předchozími rovnováhami?

Úloha 2 Stabilita helikálních proteinů

8 bodů

Za vysokou stabilitu α -helikání struktur polypeptidů jsou zodpovědné sítě vodíkových vazeb. Pro ilustraci si představme část struktury polypeptidu (Ala)_n.



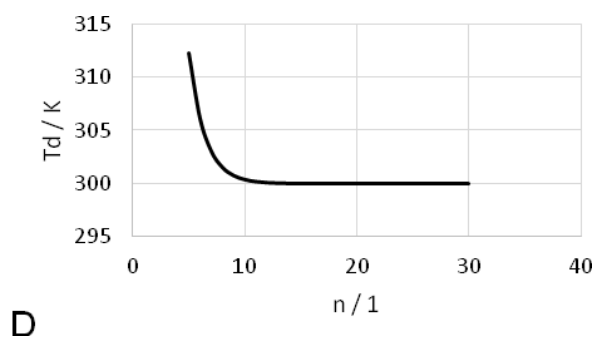
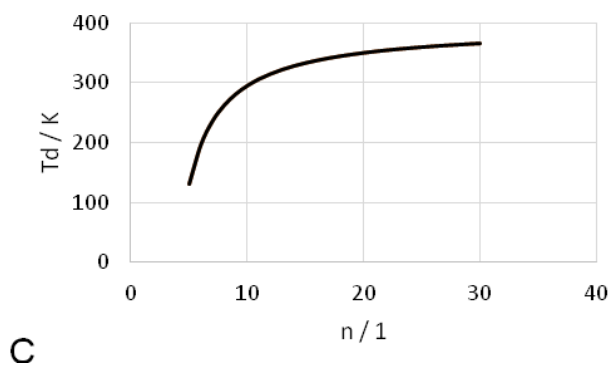
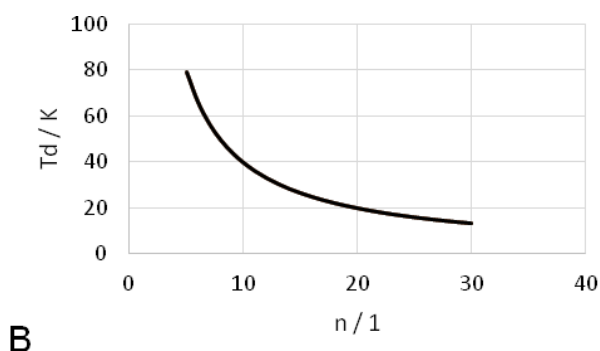
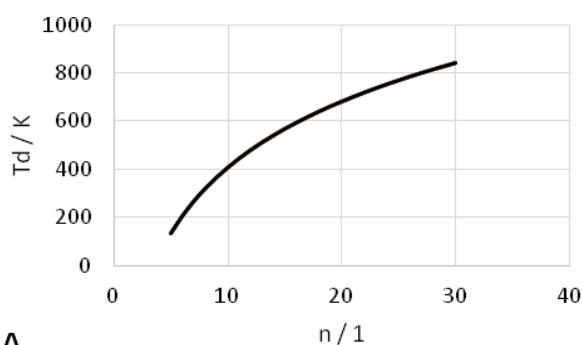
Helikální peptid Ala_n

(Zobrazeny jsou pouze vodíky na dusících a větší atomy uhlíku, dusíku a kyslíku. Vodíkové vazby jsou naznačeny přerušovanou čarou.)

1. Je-li v polypeptidu n reziduí (aminokyselinových jednotek), kolik vodíkových vazeb polypeptidový řetězec stabilizuje? Předpokládejte $n > 4$.
2. Za stejného předpokladu $n > 4$ reziduí určete, kolik reziduí má vlivem vodíkových vazeb zablokováný pohyb (tedy nemá dovolenou volnou rotaci koncových skupin).¹

Vazebná energie jedné vodíkové vazby v polypeptidovém řetězci je $D_{\text{Hb}}H = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a změna entropie vlákna odpovídající zablokování pohybu jednoho rezidua $D_{\text{Hb}}S = -76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Na základě uvedených dat odhadněte teplotu denaturace T_d heptapeptidu (Ala)₇ a dekaeptidu (Ala)₁₀.
4. Ač pro krátké peptidy dává tento odhad poměrně nepřesné výsledky, pro delší peptidy už je relativně v pořádku. Z následujících grafů vyberte správný tvar funkce teploty denaturace v závislosti na počtu reziduí $T_d = f(n)$.



5. Pro jaká n se odhad teploty denaturace peptidu o délce $n+1$ již neliší od odhadu teploty denaturace peptidu délky n o více jak 1 %?
6. Jaká bude teplota denaturace našeho polypeptidu (Ala) _{n} , je-li n obrovské (tj. $n \rightarrow \infty$)?

¹ V případě, že se Vám nepodaří určit správné hodnoty v úlohách 1. a 2., počítejte s výrazem $(n-6)$ pro úlohu 1. a výrazem $(n-4)$ pro úlohu 2.

Úloha 1

8 bodů

V rámečku je sekvence genu lysozymu z bakteriofága T4 (včetně stop kodonu TAA), který chcete klonovat (vložit) do expresního plazmidu pET24a. Na tomto plazmidu je umístěn promotor, z něhož může začít transkripce vloženého genu. Za promotorem ve směru transkripce následuje štěpící místo restriční endonukleasy NdeI, o něco dále pak štěpící místo restriční endonukleasy HindIII. Obě tato místa mají tvar nepravého palindromu v délce 6 bází, z nichž první tři od 5'-konce jsou CAT u NdeI a AAG u HindIII.

ATGGCAGCAC	CTAGAATATC	ATTTTCGCCC	TCTGATATTC	TATTTGGTGT	TCTAGATCGC
TTGTTCAAAG	ATAACGCTAC	CGGGAAGGTT	CTTGCTTCCC	GGGTAGCTGT	CGTAATTCTT
TTGTTTATAA	TGGCGATTGT	TTGGTATAGG	GGAGATAGTT	TCTTTGAGTA	CTATAAGCAA
TCAAAGTATG	AAACATACAG	TGAAATTATT	GAAAAGGAAA	GAAGTGCACG	CTTTGAATCT
GTCGCCCTGG	AACAACCTCCA	GATAGTTTCAT	ATATCATCTG	AGGCAGACTT	TAGTGCGGTG
TATTCTTTCC	GCCCTAAAAA	CTTAAACTAT	TTTGTTGATA	TTATAGCATA	CGAAGGAAAA
TTACCTTCAA	CAATAAGTGA	AAAATCACTT	GGAGGATATC	CTGTTGATAA	AACTATGGAT
GAATATACAG	TTCATTTAAA	TGGACGTCAT	TATTATTCCA	ACTCAAAATT	TGCTTTTTTTA
CCAACTAAAA	AGCCTACTCC	CGAAATAAAC	TACATGTACA	GTTGTCCATA	TTTTAATTTG
GATAATATCT	ATGCTGGAAC	GATAACCATG	TACTGGTATA	GAAATGATCA	TATAAGTAAT
GACCGCCTTG	AATCAATATG	TGCTCAGGCG	GCCAGAATAT	TAGGAAGGGC	TAAATAA

Vaším úkolem je navrhnout primery, pomocí nichž můžete pomocí polymerasové řetězové reakce (PCR) amplifikovat gen lysozymu z bakteriofága T4 a opatřit ho štěpícími sekvencemi pro uvedené restriční endonukleasy tak, aby pomocí nich bylo možné vložit gen do plazmidu v žádoucí orientaci. Při návrhu se snažte o to, aby primery byly co nejkratší, přitom ale sekvence, které jsou komplementární k templátu musí mít minimálně 18 nukleotidů. Dále vezměte v potaz, že tyto restriční endonukleasy jsou téměř neaktivní, pokud jsou jejich štěpící sekvence umístěny úplně na konci řetězce DNA. Pro dobrou funkci musí být tato místa vzdálena od konců alespoň 2 páry bází. Všechny sekvence zapisujte v konvenční orientaci od 5' - k 3'-konci.

1. Jaké jsou sekvence štěpících míst obou restričních endonukleas? Napište sekvenci obou vzájemně spárovaných vláken.
2. Napište kompletní sekvence primerů vyhovujících zadání. Vysvětlete svůj postup, tj. rozepište postupně Váš návrh sekvencí primerů a vyznačte v nich, z kterých částí se skládají a proč.
3. Proč je vhodné, aby část primeru, která je komplementární k templátu, měla délku alespoň 18 nukleotidů? Na čem požadovaná délka při návrhu primerů obecně závisí?

Úloha 2

4 body

Kolik metrů DNA je v jedné kapce? Při měření na spektrofotometru NanoDrop, který umožňuje měření vzorků o velmi nízkých objemech, byla naměřena v kapičce o objemu 3 μl při 260 nm absorbance 0,27 (při měření koncentrace dvouvláknové DNA se vychází z empirického vztahu, že její roztok o absorbanci 1,0 při 260 nm má koncentraci 50 $\mu\text{g/ml}$).

1. Nakreslete strukturu obou párů bází, které se v DNA vyskytují, včetně způsobu jejich párování.
2. Nakreslete strukturu jednoho vybraného nukleotidu a vyznačte, jak je vázán v řetězci DNA.
3. Vypočtěte, kolik metrů DNA tato kapička obsahuje, jestliže víte, že vzdálenost párů bází v dvoušroubovici DNA je 0,34 nm (průměrná relativní molekulová hmotnost páru bází DNA je 660).



51. ročník
2014/2015

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

SOUTĚŽNÍ ÚLOHY PRAKTICKÉ ČÁSTI
časová náročnost: 120 minut

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)

Úloha 1 Jodometrické stanovení fenolu

40 bodů

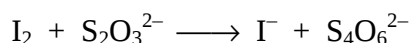
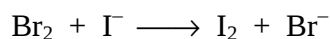
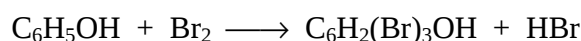
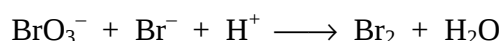
Volný (nezreagovaný) fenol se stanovuje např. ve fenolformaldehydových pryskyřicích. Stanovení lze provést tak, že se přítomný fenol selektivně rozpustí ve vodě (extrahuje), vydestiluje se s vodní parou a následně se ve vodném roztoku stanoví jodometricky.

Úkol:

Stanovte množství fenolu v předloženém vzorku jodometricky. Současně proveďte slepý pokus. Výsledek uveďte v mg fenolu ve vzorku (v odměrné baňce).

Princip:

Stanovení fenolu lze popsat následujícími rovnicemi:



Pomůcky:

- 4 kuželové (Erlenmeyerovy) baňky se zábrusem NZ29/32 a zátkou, 250 ml
- 1 pipeta nedělená, 50 ml
- 1 pipeta nedělená, 20 ml
- 1 byreta s kohoutem, 25 ml
- 1 laboratorní stojan s byretovou klemou
- 1 nálevka na byretu
- 1 balonek pipetovací
- 1 odměrný válec, 5 ml
- 1 odměrný válec, 25 ml
- 1 odměrný válec, 50 ml
- 1 kádinka, 50 ml
- 1 kádinka, 100–150 ml
- 1 stříčka, 250–500 ml
- 1 ochranné brýle

Chemikálie:

- vzorek (vodný roztok fenolu v odměrné baňce 100 ml)
- odměrný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\sim 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, přesná koncentrace uvedena na štítku)
- roztok bromid-bromičnanu ($\text{KBr} + \text{KBrO}_3$)
- roztok KI ($0,75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- roztok H_2SO_4 (1:5)
- škrobový maz
- destilovaná voda

Pracovní postup:

1. Jodometrické stanovení
 - a) Vzorek v odměrné baňce doplňte po rysku destilovanou vodou.
 - b) Do kuželové baňky odpipetujte 20,0 ml vzorku (roztoku fenolu). Pipetou přidejte 50,0 ml roztoku bromid-bromičnanu a okyselte 5 ml roztoku kyseliny sírové. Baňku uzavřete zátkou, obsah promíchejte a nechte 15 minut stát.
 - c) Přidejte 20 ml roztoku jodidu draselného, směs promíchejte a opět uzavřete. Nechte stát asi 2 minuty.
 - d) Titruje odměrným roztokem thiosíranu do světle žlutého zbarvení. Přidejte 5 ml škrobového mazu, promíchejte a modrý roztok dotitrujte do odbarvení. Spotřebu uveďte do pracovního listu.
 - e) Titraci opakujte alespoň třikrát.
2. Slepý pokus
Provádí se stejně jako vlastní stanovení, ale místo 20,0 ml vzorku se napipetuje 20,0 ml destilované vody.
3. V pracovním listu vyčíslete výše uvedené rovnice.
4. Vypočítejte obsah fenolu ve vzorku (v odměrné baňce) v **mg**. Pro výpočet použijte průměrnou hodnotu spotřeby korigovanou na slepý pokus.
Molární hmotnost fenolu: $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Praktická část krajského kola 51. ročníku ChO kategorie A

PRACOVNÍ LIST

soutěžní číslo:

body celkem:

Úloha 1 Jodometrické stanovení fenolu

40 bodů

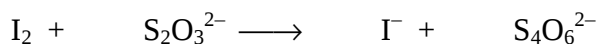
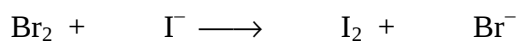
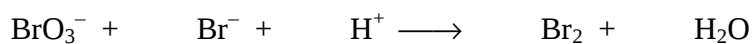
1. + 2. Jodometrické stanovení a slepý pokus

Titrace	Spotřeba $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při stanovení	Spotřeba $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při slepém pokusu	Průměrná spotřeba $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ korigovaná na slepý pokus
	V_{st} [ml]	V_0 [ml]	$V_0 - V_{\text{st}}$ [ml]
1.			
2.			
3.			
4.			
Ø			

body:

body:

3. Vyčíslete rovnice popisující děje probíhající při stanovení:



body:

4. Výpočet obsahu fenolu ve vzorku:

molární hmotnost fenolu: $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,111 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Obsah fenolu ve vzorku:	mg
-------------------------	-----------

<i>body:</i>

TUTO STRÁNKU SI UTRHNI A PŘEČTI!



Milí účastníci krajského kola ChO!

O prázdninách (konkrétně **27. 6. – 11. 7. 2015**) se bude opět konat tradiční a populární **soustředění mladých chemiků a biologů**. Vzhledem k tomu, že od posledního ročníku nastaly některé organizační změny, rádi bychom vás o nich informovali.

- **CO JDE?**

Počínaje loňskými prázdninami se konají soustředění dvě – **Běstvina** pro starší a **Běstvinka** pro mladší. Motivací bylo umožnit už mladším chemikům z kategorie D účast na letním odborném soustředění. Ale protože by se na tradiční Běstvinu už nevešli, tak vzniklo nové soustředění Běstvinka. Tím došlo také ke změně složení a počtu účastníků. Kapacita Běstviny je **80 chemiků z kategorií A (E), B a C** (+ 40 biologů kategorií A a B), kapacita Běstvinky je **40 chemiků z kategorie D** (+ 80 biologů kategorií C a D).

- **CO TO ZNAMENÁ?**

Znamená to hlavně to, že na Běstvinu může jet dohromady víc chemiků. Pro **kategorie A a E** se toho organizačně příliš nemění, podmínkou je pouze účast v krajském kole ChO a přihlášení se na Běstvinu na stránkách www.chemicka-olympiada.cz **do 31. 1. 2015**.

- **JAK PROBÍHÁ VÝBĚR?**

Výběr na Běstvinu je založen výhradně **na výsledcích v krajském kole ChO**. Nezohledňuje se pouze celkový bodový zisk, ale přihlíží se i k dílčím výsledkům v teoretické a praktické části. Z kategorií A a E mají garantovanou účast pouze **vítězové v kategorii A**. Znamená to, že s účastí mohou počítat bez ohledu na bodový zisk, tedy pokud se včas přihlásí (po přihlašovacím termínu garantování účasti zaniká). Vítězové ale zdaleka nenaplní kapacitu oddílu, takže se vybírají další účastníci, a to podle bodových zisků. Pokud chceš na Běstvinu jet, **určitě stojí za to se přihlásit**, protože nikdo dopředu neví, kolik zájemců a s jakými bodovými zisky se přihlásí z ostatních krajů. V posledních letech se Běstviny v kategorii A (E) účastnilo **80–90 % přihlášených zájemců!** Výběr účastníků a náhradníků (skoro vždycky se stane, že někdo odřekne nebo onemocní) v kategorii A (E) bude zveřejněn **do 28. 2. 2015**, abyste si mohli včas naplánovat prázdniny.

Další informace o Běstvině najdete na www.bestvina.cz, a pokud máte jakýkoliv dotaz týkající se organizace nebo výběru – napište (zuzana.kotkova@vscht.cz).

Držíme palce při řešení úloh Chemické olympiády a těšíme se na viděnou na Národním kole a na Běstvině!



51. ročník
2014/2015

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

ŘEŠENÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Stříbrnosný galenit

6,75 bodu

1. Z důvodu zachování elektroneutrality jsou přítomné vakance sulfidových aniontů. 0,25 bodu

2. Pokud ve vzorci PbS nahradíme 14 % olovnatých iontů ionty stříbrnými, získáme vzorec:



1,5 bodu

3. Výpočet obsahu stříbra:

$$w = \frac{M(\text{Ag}_{0,14})}{M(\text{Pb}_{0,86}\text{Ag}_{0,14}\text{S}_{0,93})} = \frac{107,9 \cdot 0,14}{207,2 \cdot 0,86 + 107,9 \cdot 0,14 + 32,1 \cdot 0,93} = 0,0677 = 6,77 \% \text{ hm.}$$

za jakýkoliv správný postup výpočtu 2 body

4. Výpočet:

$$r = \frac{Z \cdot M(\text{Pb}_{0,86}\text{Ag}_{0,14}\text{S}_{0,93})}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 223,2 \cdot 10^{-3}}{(594 \cdot 10^{-12})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 7072 \text{ kg m}^{-3} = 7,07 \text{ g cm}^{-3}$$

za jakýkoliv správný postup výpočtu 3 body

Úloha 2 Kyseliny H_2SO_x

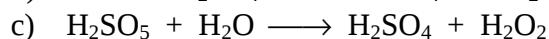
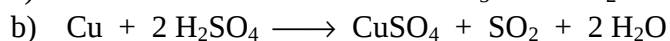
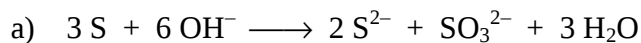
9,25 bodu

1. Doplněná tabulka:

Název kyseliny	Vzorec kyseliny	Oxidační číslo síry
„sirnatá“	H_2SO_2	+II
siřičitá	H_2SO_3	+IV
sírová	H_2SO_4	+VI
peroxosírová	H_2SO_5	+VI

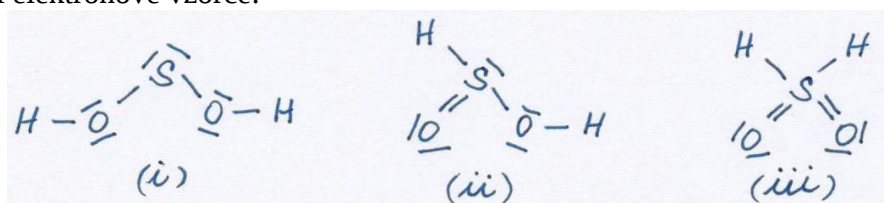
každé doplněné políčko 0,25 bodu; celkem 1,75 bodu

2.

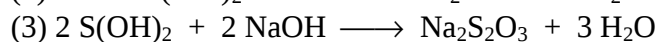
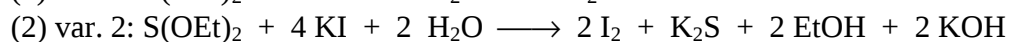
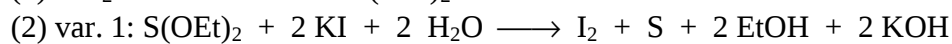
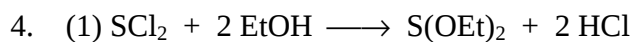


každá správně vyčíslená rovnice 0,75 bodu; celkem 2,25 bodu

3. Strukturní elektronové vzorce:



každá struktura včetně všech elektronových párů 0,75 bodu; celkem 2,25 bodu

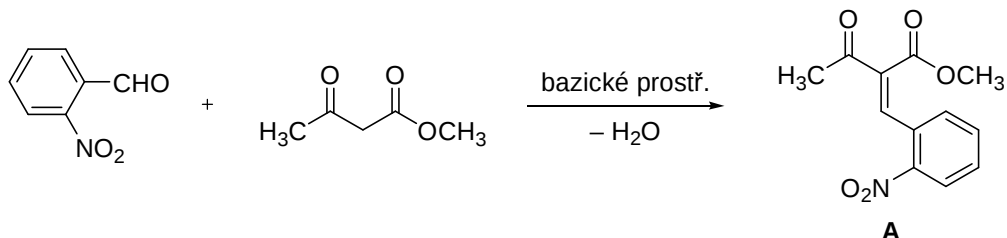


každá správně vyčíslená rovnice 1 bod; celkem 3 body

Úloha 1 Antagonisté vápníkových iontů

8 bodů

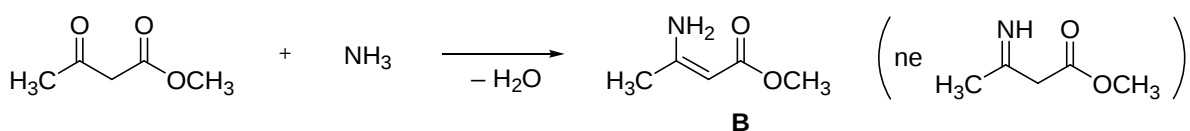
1.



Knoevenagelova reakce (kondenzace).

1 bod za strukturu, 1 bod za jméno reakce; celkem 2 body

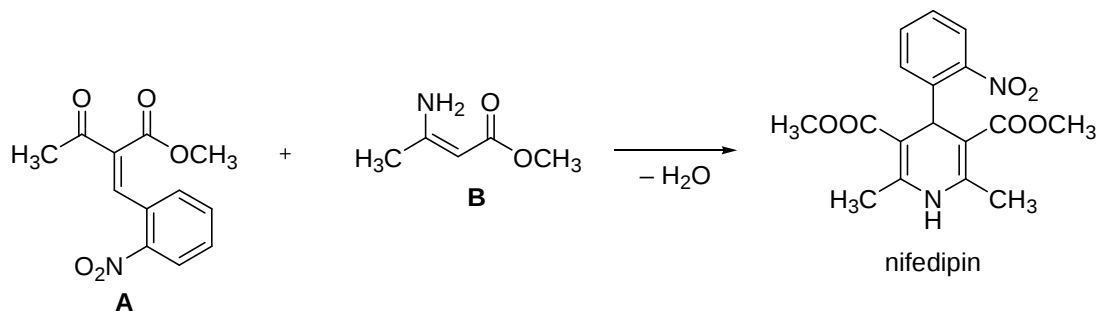
2.



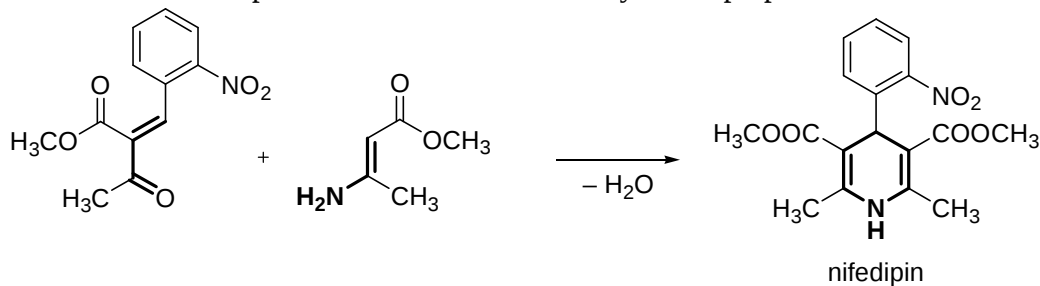
Přednostně vznikají konjugované dvojně vazby, navíc stabilizované intramolekulárním vodíkovým můstkem $\text{-NH}_2 \dots \text{O=}$.

1 bod za strukturu, 0,5 bodu za uvedení správného izomeru; celkem 1,5 bodu

3.

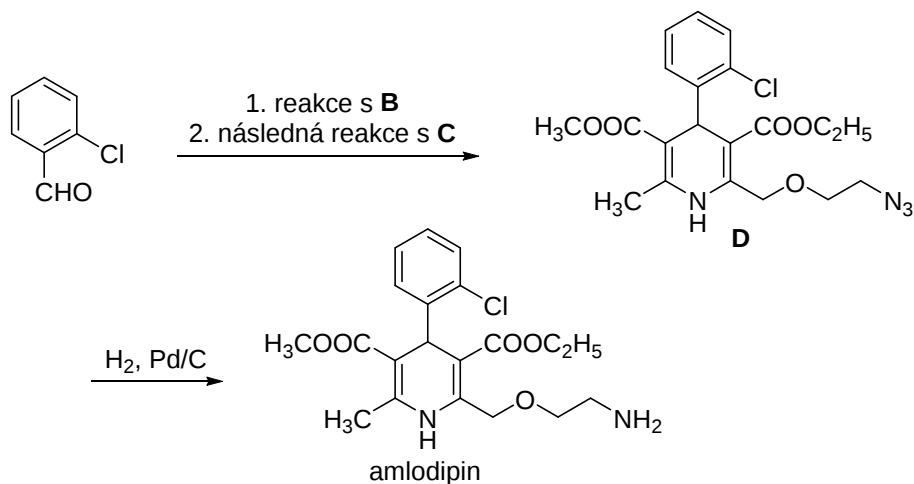
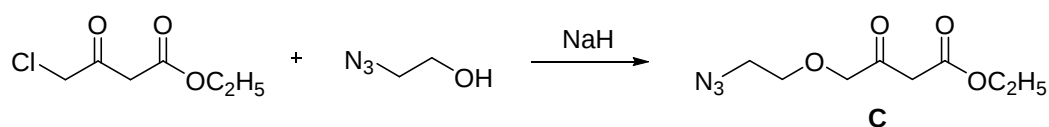


Pozn. Pro snazší určení produktu kondenzace lze látky **A** a **B** přepsat takto:



1,5 bodu

4.



1 bod za **C**, 1,5 bodu za **D**, 0,5 bodu za amlodipin; celkem 3 body

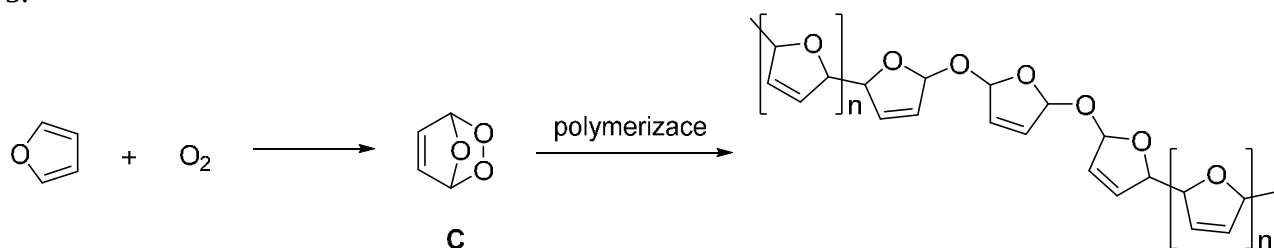
Úloha 2 Diels-Alderovy reakce

3,5 bodu

- Endo- produkt je *kinetický* produkt reakce, ve schématu odpovídá označení *produkt A*.
- Exo- produkt je *termodynamický* produkt reakce, ve schématu odpovídá označení *produkt B*.

1 bod za správné doplnění dvojice kinetický/termodynamický,
1 bod za správné doplnění dvojice produkt A / produkt B; celkem 2 body

3.

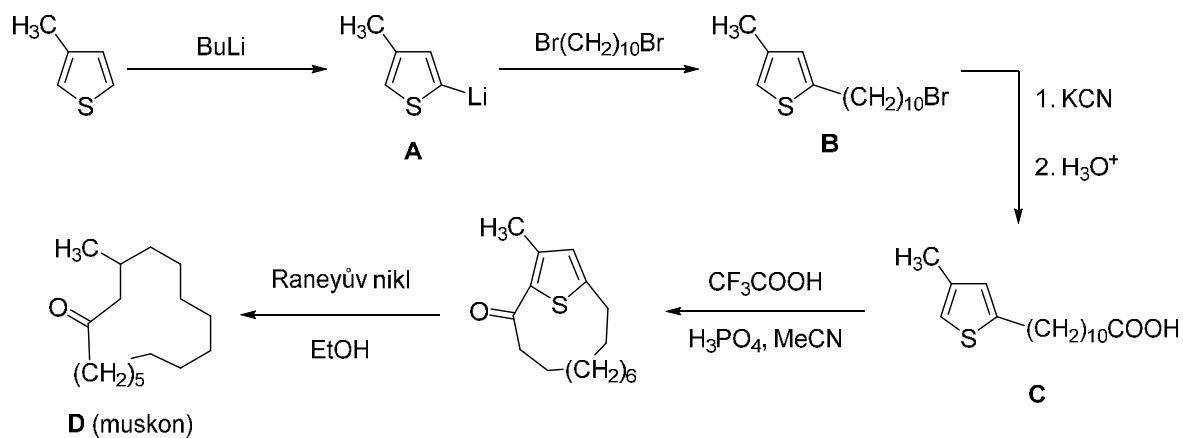


Reakce probíhá radikálovým mechanismem.

1 bod za **C**, 0,5 bodu za určení mechanismu; celkem 1,5 bodu

Úloha 3 Syntéza muskonu

4,5 bodu



za správný každý správný vzorec látek A, B, C po 1 bodu, za správný vzorec D 1,5 bodu
celkem 4,5 bodu

Úloha 1 Standardní a fyziologické podmínky

8 bodů

1. Reakční kvocient této reakce je

$$Q = \frac{a_{\text{ADP}^{3-}} \cdot a_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{ATP}^{4-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

za správný tvar reakčního kvocientu 1 bod

2. Nijak. (V rovnováze je reakční kvocient konstantní a roven rovnovážné konstantě).

za odpověď 1 bod

3. Standardní změnu Gibbsovy energie vyvodíme ze standardní změny Gibbsovy energie za fyziologických podmínek:

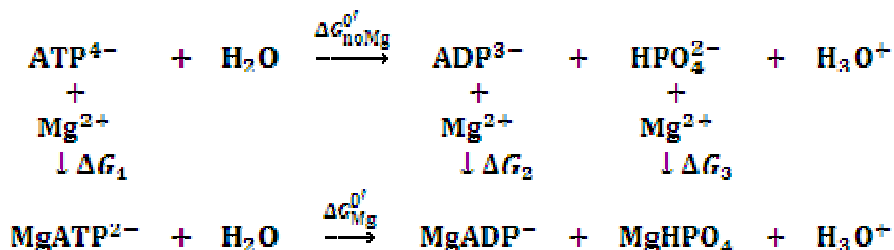
$$\Delta_h G' = \Delta_h G^0 + RT \ln Q = \Delta_h G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{ADP}^{3-}} \cdot a_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{ATP}^{4-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Za standardních podmínek jsou všechny aktivity látek rovny jedné. Za fyziologických podmínek je $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}}$. Vyjádřením obdržíme:

$$\begin{aligned} \Delta_h G^0 &= \Delta_h G' - RT \ln \frac{a_{\text{ADP}^{3-}} \cdot a_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{ATP}^{4-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \Delta_h G' - RT \ln 10^{-\text{pH}} = \\ &= -30,5 \cdot 10^3 - 8,314 \cdot 310 \cdot \ln 10^{-7} = \underline{11,04 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

za vztah mezi standardní změnou ΔG a změnou ΔG za fyziologických podmínek 1,5 bodu
za numericky správnou hodnotu standardní Gibbsovy energie 0,5 bodu
celkem tedy 2 body

4. Nejjednodušší variantou jak spočítat hodnotu standardní fyziologické Gibbsovy energie hydrolyzy ATP za přítomnosti hořčíku $\Delta G_{\text{Mg}}^{0'}$ je použití termodynamického cyklu a hodnoty původní standardní fyziologické Gibbsovy energie hydrolyzy ATP bez přítomnosti hořčíku $\Delta G_{\text{noMg}}^{0'}$:



kde $\Delta G_{1,2,3}$ jsou hodnoty standardních Gibbsových energií spojených s tvorbou komplexů s hořčíkem popsanych rovnovážnými konstantami $K_{1,2,3}$, dle rovnice:

$$\Delta G_1 = RT \ln K_1$$

Výsledná hodnota $\Delta G_{\text{Mg}}^{0'}$ je pak dána součtem Gibbsových volných energií podle termodynamického kruhu:

$$\Delta G_{\text{Mg}}^{0'} = \Delta G_{\text{noMg}}^{0'} + \Delta G_2 + \Delta G_3 - \Delta G_1$$

Po dosazení předchozí rovnice definujících $\Delta G_{1,2,a}$ lze rovnici upravit na:

$$\Delta G_{\text{Mg}}^{0'} = \Delta G_{\text{noMg}}^{0'} + RT \ln \left(\frac{K_2 \cdot K_3}{K_1} \right)$$

$$\Delta G_{\text{Mg}}^{0'} = -30,5 + 8,314 \cdot 310 \cdot \ln \left(\frac{2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}}{3,8 \cdot 10^{-2}} \right) = -49,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

za správnou ideu vztahu mezi Gibbsovými energiemi 1,5 bodu
za vyjádření pomocí jednotlivých rovnovážných konstant 2 body
za numericky správné řešení 0,5 bodu
celkem tedy 4 body

Úloha 2 Stabilita helikálních proteinů

8 bodů

1. Z obrázku, případně znalosti struktury helixu je to $n - 4$ vodíkových vazeb, pokud je $n > 4$.
za správné určení počtu vodíkových vazeb 1 bod
2. Vlivem vodíkových vazeb jsou rigidní všechna rezidua, která nejsou terminální, tedy zablokováný pohyb má $n - 2$ reziduí.
za správné určení počtu zablokovaných reziduí 1 bod
3. Výraz pro změnu Gibbsovy energie při stabilizaci helixu vodíkovými vazbami je pak dán jako:

$$\Delta G = (n - 4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H - (n - 2) \cdot T \cdot \Delta_{\text{Hb}} S$$

Pro heptapeptid (Ala)₇ platí $n = 7$, pro dekaeptid (Ala)₁₀ je $n = 10$. Denaturaci můžeme popsat jako stav, kdy se sekundární struktura peptidu začne samovolně rozpadat, tedy kdy platí $\Delta G = 0$. Pro řetězec délky n můžeme z výše uvedeného vztahu vyjádřit teplotu denaturace:

$$\Delta G = (n - 4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H - (n - 2) \cdot T \cdot \Delta_{\text{Hb}} S \rightarrow T_d = \frac{(n - 4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n - 2) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S}, \text{ alternativně viz } ^{\dagger}$$

[†] Alternativně za použití nápovědy v zadání:

$$\Delta G = (n - 6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H - (n - 4) \cdot T \cdot \Delta_{\text{Hb}} S$$

T_d je pak

$$\Delta G = (n - 6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H - (n - 4) \cdot T \cdot \Delta_{\text{Hb}} S \rightarrow T_d = \frac{(n - 6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n - 4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S}$$

Pro heptapeptid tedy:

$$T_d = \frac{(7 - 6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(7 - 4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S} = \frac{(7 - 6) \cdot (-30 \cdot 10^3)}{(7 - 4) \cdot (-76)} = 132 \text{ K}$$

Pro dekaeptid:

Pro heptapeptid tedy:

$$T_d = \frac{(n-4) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-2) \cdot \Delta_{Hb} S} = \frac{(7-4) \cdot (-30 \cdot 10^3)}{(7-2) \cdot (-76)} = \underline{236 \text{ K}}$$

Pro dekaeptid:

$$T_d = \frac{(n-4) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-2) \cdot \Delta_{Hb} S} = \frac{(10-4) \cdot (-30 \cdot 10^3)}{(10-2) \cdot (-76)} = \underline{296 \text{ K}}$$

za určení vztahu pro Gibbsovu energii 1 bod
za určení teploty denaturace proteinu 0,5 bodu
za oba numericky správné výsledky (i když budou vycházet z nesprávného vztahu) po 0,5 bodu
celkem tedy 2,5 bodu

4. Správný tvar racionální lomené funkce, která vyjadřuje funkci $T_d = f(n)$, určuje graf C.
za správné určení tvaru grafu 1 bod
5. Pro teploty denaturace peptidu délky n a $n+1$ platí

$$T_d(n) = \frac{(n-4) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-2) \cdot \Delta_{Hb} S} \quad T_d(n+1) = \frac{(n-3) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-1) \cdot \Delta_{Hb} S}$$

Požadujeme, aby chyba mezi $T_d(n)$ a $T_d(n+1)$ byla menší, než $\Delta_T = 1\% = 0,01$ z $T_d(n)$. Tedy aby platilo:

$$T_d(n+1) - T_d(n) \leq \Delta_T \cdot T_d(n)$$

Rozepsáním a řešením této nerovnice obdržíme:

$$\begin{aligned} T_d(n+1) - T_d(n) \leq \Delta_T \cdot T_d(n) &\rightarrow \frac{(n-3) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-1) \cdot \Delta_{Hb} S} - \frac{(n-4) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-2) \cdot \Delta_{Hb} S} \leq \Delta_T \cdot \frac{(n-4) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-2) \cdot \Delta_{Hb} S} \\ \frac{n-3}{n-1} - \frac{n-4}{n-2} &\leq \Delta_T \cdot \frac{n-4}{n-2} \rightarrow 2 \leq \Delta_T \cdot (n^2 - 5n + 4) \rightarrow n^2 - 5n + 4 - \frac{2}{\Delta_T} \geq 0 \end{aligned}$$

Pro $\Delta_T = 1\% = 0,01$ obdržíme kvadratickou nerovnici, přičemž biologický smysl má jen kladný člen řešení:

$$n^2 - 5n + 4 - \frac{2}{\Delta_T} \geq 0 \rightarrow n^2 - 5n + 4 - \frac{2}{0,01} \geq 0 \rightarrow n^2 - 5n + 4 - 196 \geq 0 \rightarrow \underline{n \geq 17}$$

Chyba odhadu teploty denaturace bude méně než jedno procento hodnoty předchozího odhadu pro heptadekaeptid a dále.

za smysluplné zavedení podmínky pro odhad počtu reziduí 0,5 bodu
za sestavení nerovnice pro počet reziduí 0,5 bodu
za numericky správné řešení 0,5 bodu
celkem tedy 1,5 bodu

$$T_d = \frac{(n-6) \cdot \Delta_{Hb} H}{(n-4) \cdot \Delta_{Hb} S} = \frac{(10-6) \cdot (-30 \cdot 10^3)}{(10-4) \cdot (-76)} = \underline{263 \text{ K}}$$

alternativně viz [‡]

6. Pro velká n lze podíl $(n-4)/(n-2)$ brát rovný jedné a pro velká n tedy platí:[§]

$$T_d(n \rightarrow \infty) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(n-4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-2) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S} = \frac{\Delta_{\text{Hb}} H}{\Delta_{\text{Hb}} S} = \frac{-30 \cdot 10^3}{-76} = 395 \text{ K}$$

Při neznalosti limitního počtu to mohou zkusit započítat dosazováním velkých čísel, např. 100, 1000 reziduí a podobně. V takovém případě by jim mělo vyjít T_d kolem 400 K.

Další možností je řešení pomocí odhadu limity z grafu C, kdy jim opět může vyjít:

$$T_d(n \rightarrow \infty) = 400 \text{ K}$$

za T_d v rozmezí 390 – 400 celkem 0,5 bodu
za každých dalších 10 K mimo tento interval ztráta 0,1 bodu

[‡] Alternativně pro napovězené hodnoty:

$$T_d(n) = \frac{(n-6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S} \quad T_d(n+1) = \frac{(n-5) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-3) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S}$$

$$T_d(n+1) - T_d(n) \leq \Delta_T \cdot T_d(n)$$

$$T_d(n+1) - T_d(n) \leq \Delta_T \cdot T_d(n) \rightarrow \frac{(n-5) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-3) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S} - \frac{(n-6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S} \leq \Delta_T \cdot \frac{(n-6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S}$$

$$\frac{n-5}{n-3} - \frac{n-6}{n-4} \leq \Delta_T \cdot \frac{n-6}{n-4} \rightarrow 2 \leq \Delta_T \cdot (n^2 - 9n + 18) \rightarrow n^2 - 9n + 18 - \frac{2}{\Delta_T} \geq 0$$

Pro $\Delta_T = 1 \% = 0,01$ obdržíme kvadratickou nerovnici, přičemž biologický smysl má jen kladný člen řešení:

$$n^2 - 9n + 18 - \frac{2}{\Delta_T} \geq 0 \rightarrow n^2 - 9n + 18 - \frac{2}{0,01} \geq 0 \rightarrow n^2 - 9n + 18 - 196 \geq 0 \rightarrow n \geq 19$$

Chyba odhadu teploty denaturace bude méně, než jedno procento hodnoty předchozího odhadu pro nonadekapeptid a dále.

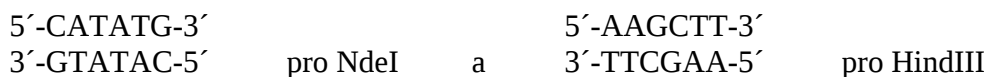
[§] Alternativně pro nápovědu platí samozřejmě totéž, že pro velká n lze podíl $(n-6)/(n-4)$ brát rovný jedné a pro velká n tedy platí:

$$T_d(n \rightarrow \infty) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(n-6) \cdot \Delta_{\text{Hb}} H}{(n-4) \cdot \Delta_{\text{Hb}} S} = \frac{\Delta_{\text{Hb}} H}{\Delta_{\text{Hb}} S} = \frac{-30 \cdot 10^3}{-76} = 395 \text{ K}$$

Úloha 1

8 bodů

1. V nepravém palindromu musí být identická sekvence obou vláken při pohledu od stejného konce. Proto např. pro NdeI musí obě vlákna začínat sekvencí 5'-CAT, z čehož plyne, že musí pokračovat sekvencí ATG. Celé místo potom je:



1 bod

2. Při samotném návrhu primerů si musíme nejprve uvědomit, že přímý (forward) primer, tedy ten na začátku sekvence, má stejnou orientaci konců jako vlákno DNA, které je zapsáno v zadání. Proto se nebude párovat s tímto vláknem, ale s vláknem k němu komplementárním, které doplňuje DNA na dvojšroubovici. Z tohoto důvodu má ovšem sekvenci stejnou, jako prvních 18 bází zapsaného vlákna, tedy 5'-ATGGCAGCACCTAGAATA-3'. Naopak zpětný (reverse) primer, tedy ten na konci sekvence, je orientován obráceně než zapsané vlákno DNA, proto se páruje přímo s ním a jeho sekvence je tedy komplementární k posledním 18 bázím genu. Navíc ji musíme otočit, abychom dostali konvenční orientaci zápisu od 5' - k 3'-konci. Sekvence tedy bude 5'-TTATTTAGCCCTTCCTAA-3'.

Za správnou úvahu udělit 3 body, resp. 1,5 bodu za každý primer. Za zápis správného primeru v jiné než konvenční orientaci snížit hodnocení o 0,5 bodu u každého takto napsaného primeru.

Nyní na obě sekvence doplníme štěpící místa restričních endonukleas, která budou umístěna na 5'-koncích. Abychom primery navrhli co nejúsporněji, využijeme toho, že v sekvenci genu už máme části restričních míst. Gen začíná iniciačním kodonem ATG, který je ale součástí restričního místa NdeI (CATATG). Naopak na konci máme stop kodon TAA, jehož poslední dvě báze AA tvoří začátek restričního místa HindIII (AAGCTT). Proto stačí primery doplnit o zbylé báze, čímž dostaneme:

Forward primer: 5'-CATATGGCAGCACCTAGAATA-3'

Reverse primer: 5'-AAGCTTATTTAGCCCTTCCTAA-3'

Přidané báze jsou vyznačeny tučně, celé restriční místo je podtrženo. Nyní ještě přidáme na konec každého primeru dvě libovolné báze, aby restriční místa neležela na koncích, čímž je řešení dokončeno. Celé sekvence mohou tedy být (první dvě báze na 5'-konci jsou však libovolné) např.:

Forward primer: 5'-**CACATATG**GCAGCACCTAGAATA-3'

Reverse primer: 5'-**GTAAGCTT**ATTTAGCCCTTCCTAA-3'

za správné řešení udělit další 3 body, resp. po 1,5 bodu za každý primer. Pokud budou přesahující sekvence na 5'-konci delší, uznávat za správné řešení, pokud budou chybět, snížit hodnocení o 0,5 bodu za daný primer.

U forward primeru musí být iniciační ATG kodon již součástí štěpícího místa, není možné předřadit toto místo před sekvenci genu, tedy 5'-CACATATGATGGCAGCACCTAGAATA-3', v tomto případě by se totiž exprimovaly dva kodony pro methionin místo jednoho. Toto řešení není možné uznat. U reverse primeru je žádoucí uvedené řešení se začleněním části stop kodonu do restričního místa, primer je kratší a levnější (byť ne o mnoho). Varianta s vypsáním celého stop kodonu před restrič-

ní místo, tedy 5'-GTAAGCTTTATTTAGCCCTTCCTAA-3' je sice méně efektivní, ale funkční, proto snižovat hodnocení jen o 0,5 bodu.

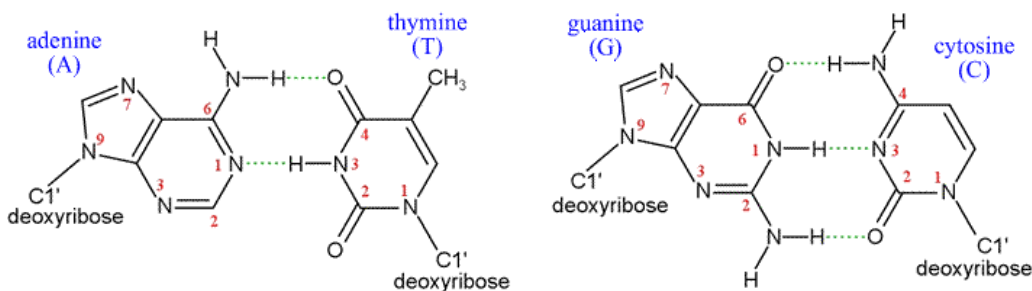
3. Jedná se o to, aby během PCR reakce ve fázi nasedání primeru na templát (tzv. annealing), kdy dochází k hybridizaci komplementárních řetězců DNA, byl vzniklý útvar (krátký úsek dvouvláknové DNA) dostatečně stabilní a umožnil tak DNA polymerase zahájit syntézu nového vlákna. Energie párování obou vláken je dána jednak délkou tohoto úseku, ale také poměrem AT párů ku GC párům v tomto úseku, protože GC páry jsou díky 3 vodíkovým můstkům (oproti 2 můstkům u AT párů) mnohem stabilnější. Délka 18 nukleotidů zde představuje minimální vhodnou délku primeru, pokud neuvažujeme jeho sekvenci. V praxi je nutné délku primerů optimalizovat s ohledem na jejich sekvenci tak, aby se výsledná teplota párování (nasedání) pro danou dvojici primerů vzájemně významně nelišila.

1 bod

Úloha 2

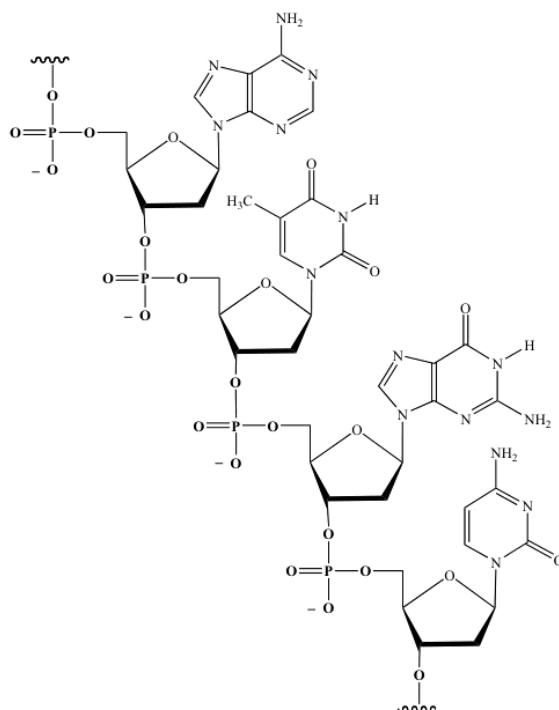
4 body

1.



1 bod

V nukleotidu ke každé bázi náleží ještě zbytek deoxyribosy a kyseliny fosforečné:



1 bod za kterýkoli správně nakreslený nukleotid

Vzorek DNA ze zadání má hmotnostní koncentraci $w = A_{260} \cdot 50 \text{ } \mu\text{g/ml} = 0,27 \cdot 50 = 13,5 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

V uvažované kapičce je tedy $m = w \cdot V = 13,5 \text{ } \mu\text{g/ml} \cdot 0,003 \text{ ml} = 40,5 \text{ ng DNA}$.

Počet nukleotidových párů ve vzorku pak je:

$$N = m / (M / N_A) = 40,5 \cdot 10^{-9} \text{ g} / (660 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 3,6953 \cdot 10^{13},$$

kde M je molární hmotnost průměrného páru bází a N_A Avogadrova konstanta.

Celková délka tohoto počtu párů bází tedy je:

$$l = N \cdot l_0 = 3,6953 \cdot 10^{13} \cdot 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 12564 \text{ m} = 12,5 \text{ km},$$

kde l_0 značí vzdálenost dvou párů bází. Výsledek se může jevit poněkud překvapivě, je ale třeba si uvědomit, že v jediné lidské buňce jsou asi 2 m DNA.

2 body

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)**Úloha 1 Jodometrické stanovení fenolu****40 bodů**

1. Jodometrické stanovení

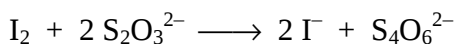
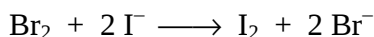
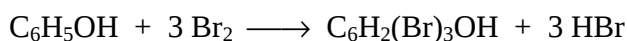
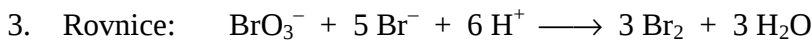
odchylka:	počet bodů:
0,0 – 0,3 ml	13
0,3 – 1,3 ml	$13 \times (1,3 - \text{odchylka [ml]})$
$\geq 1,3$ ml	0

Odchylka se udává v absolutní hodnotě v ml od hodnoty **experimentálně** zjištěné organizátory soutěže, body se uvádí s přesností na 0,25 bodu; celkem nejvýše 13 bodů

2. Slepý pokus:

odchylka:	počet bodů:
0,0 – 0,3 ml	13
0,3 – 1,3 ml	$13 \times (1,3 - \text{odchylka [ml]})$
$\geq 1,3$ ml	0

Odchylka se udává v absolutní hodnotě v ml od hodnoty **experimentálně** zjištěné organizátory soutěže, body se uvádí s přesností na 0,25 bodu; celkem nejvýše 13 bodů



za každou správně vyčíslenou rovnici 1 bod; celkem 4 body

4. Výpočet:

$$m(\text{fenol}) = \frac{5}{6} \cdot M(\text{fenol}) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (V_0 - V_{\text{st}}) \quad [\text{mg}]$$

Konstanta $\frac{5}{6}$ zahrnuje zředovací faktor 5 (pipetováno 20 ml z celkových 100 ml) a stechiometrický poměr

$$\frac{n(\text{fenol})}{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{1}{6} \text{ vyplývající ze stechiometrických koeficientů uvedených reakcí.}$$

$m(\text{fenol})$ [mg] hmotnost fenolu ve vzorku

$M(\text{fenol}) = 94,111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ molární hmotnost fenolu

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ [mol·dm⁻³] koncentrace odměrného roztoku thiosíranu

V_0 [ml] spotřeba při slepém pokusu

V_{st} [ml] spotřeba při stanovení

za správný výpočet 10 bodů

(pokud je výpočet proveden správně, ale s chybnými koeficienty z rovnic, body se strhávají pouze u rovnic, nikoliv zde)

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Úloha 1 Jodometrické stanovení fenolu

Chemikálie:

- fenol p.a.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a.
- KBrO_3 p.a.
- KBr p.a.
- H_2SO_4 p.a. 98%
- KI p.a.
- Na_2CO_3 p.a.
- škrob rozpustný p.a.
- destilovaná voda

Činidla (vždy pro 4 soutěžící dohromady):

Roztok jodidu draselného ($0,75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$):

125 g jodidu draselného se rozpustí v 500 ml destilované vody a doplní na objem 1000 ml.

Roztok bromid-bromičnanu:

2,67 g bromičnanu draselného a 11,2 g bromidu draselného se rozpustí v destilované vodě a doplní na objem 2 000 ml.

Roztok thiosíranu sodného o koncentraci (cca $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$):

V destilované vodě se rozpustí 50 gramů pentahydrátu thiosíranu sodného a 1 gramu uhličitanu sodného. Roztok se doplní na objem 2000 ml. *Roztok se připravuje týden před použitím.*

Pro účely úlohy není třeba roztok standardizovat (hodnotí se spotřeby), ale je třeba soutěžícím na zásobní láhev uvést nějakou hodnotu „přesné“ koncentrace v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ s přesností na 4 desetinná místa (např. $0,1027 \text{ mol dm}^{-3}$).

Kyselina sírová, ředěná (1:5):

Do 1000 ml destilované vody se opatrně za míchání a chlazení vlije 200 ml kyseliny sírové.

Škrobový maz:

1 gram škrobu se smíchá s 50 ml destilované vody a suspenze se pomalu vlije do 500 ml vroucí vody. Je-li roztok kalný, okamžitě se ještě horký zfiltruje. Uchovává se v uzavřené reagenční láhvi. Pokud se škrobový maz barví jodem do fialova, je potřeba připravit čerstvý roztok. Škrobový maz připravujeme vždy čerstvý.

Zásobní roztok fenolu (cca $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$):

0,94111 g fenolu se rozpustí v destilované vodě a doplní na objem 100 ml.

Předkládaný vzorek:

Do odměrné baňky 100 ml se napipetuje 15 ml zásobního roztoku a baňka se označí „VZOREK“.

Poznámky – v krajním případě lze použít:

- místo Erlenmayerovy baňky se zábrusem a zátkou varné baňky s plochým dnem se zábrusem a zátkou
- místo fenolu p.a. fenol čistý