



VŠCHT PRAHA

**Ústřední komise
Chemické olympiády**



61. ročník

2024/2025

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A/E

Test školního kola – Zadání

240 univerzálních bodů (60 bodů kat. E, 40 bodů kat. E)

120 minut



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A	2 II. A	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A
1 1,00794 H 2,20 Vodík																	2 4,0026 He Helium
2 6,941 Li 0,97 Lithium	4 9,0122 Be 1,50 Beryllium											5 10,811 B 2,00 Bor	6 12,011 C 2,50 Uhlík	7 14,007 N 3,10 Dusík	8 15,999 O 3,50 Kyslík	9 18,998 F 4,10 Fluor	10 20,179 Ne Neon
3 22,990 Na 1,00 Sodík	12 24,305 Mg 1,20 Hořčík											13 26,982 Al 1,50 Hliník	14 28,085 Si 1,70 Křemík	15 30,974 P 2,10 Fosfor	16 32,06 S 2,40 Síra	17 35,453 Cl 2,80 Chlor	18 39,948 Ar Argon
4 39,098 K 0,91 Draslík	20 40,078 Ca 1,00 Vápník	21 44,956 Sc 1,30 Skandium	22 47,867 Ti 1,30 Titan	23 50,942 V 1,50 Vanad	24 51,996 Cr 1,60 Chrom	25 54,938 Mn 1,60 Mangan	26 55,845 Fe 1,60 Železo	27 58,933 Co 1,70 Kobalt	28 58,693 Ni 1,70 Nikl	29 63,546 Cu 1,70 Měď	30 65,38 Zn 1,70 Zinek	31 69,723 Ga 1,80 Galium	32 72,61 Ge 2,00 Germanium	33 74,922 As 2,20 Arzen	34 78,971 Se 2,50 Selen	35 79,904 Br 2,70 Brom	36 83,798 Kr Krypton
5 85,468 Rb 0,89 Rubidium	38 87,62 Sr 0,99 Stroncium	39 88,906 Y 1,10 Yttrium	40 91,224 Zr 1,20 Zirkonium	41 92,906 Nb 1,20 Niob	42 95,95 Mo 1,30 Molybden	43 ~98 Tc 1,40 Technecium	44 101,07 Ru 1,40 Ruthenium	45 102,91 Rh 1,40 Rhodium	46 106,42 Pd 1,30 Palladium	47 107,87 Ag 1,40 Stříbro	48 112,41 Cd 1,50 Kadmium	49 114,82 In 1,50 Indium	50 118,71 Sn 1,70 Cín	51 121,75 Sb 1,80 Antimon	52 127,60 Te 2,00 Tellur	53 126,90 I 2,20 Jod	54 131,29 Xe Xenon
6 132,91 Cs 0,86 Cesium	56 137,33 Ba 0,97 Baryum		72 178,49 Hf 1,20 Hafnium	73 180,95 Ta 1,30 Tantal	74 183,84 W 1,30 Wolfram	75 186,21 Re 1,50 Rhenium	76 190,23 Os 1,50 Osmium	77 192,22 Ir 1,50 Iridium	78 195,08 Pt 1,40 Platina	79 196,97 Au 1,40 Zlato	80 200,59 Hg 1,40 Rtuť	81 204,38 Tl 1,40 Thallium	82 207,20 Pb 1,50 Olovo	83 208,98 Bi 1,70 Bismut	84 ~209 Po 1,80 Polonium	85 ~210 At 1,90 Astat	86 ~222 Rn Radon
7 ~223 Fr 0,86 Francium	88 226,03 Ra 0,97 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 Kopernicium	113 ~287 Nh Nihonium	114 289 Fl Flerovium	115 ~288 Mc Moskovium	116 ~289 Lv Livermorium	117 ~291 Ts Tennessin	118 293 Og Oganesson

6 LANTHANOIDY

57 138,91 La 1,10 Lanthan	58 140,12 Ce 1,10 Cer	59 140,91 Pr 1,10 Praseodym	60 144,24 Nd 1,10 Neodym	61 ~145 Pm 1,10 Promethium	62 150,36 Sm 1,10 Samarium	63 151,96 Eu 1,00 Europium	64 157,25 Gd 1,10 Gadolinium	65 158,93 Tb 1,10 Terbium	66 162,50 Dy 1,10 Dysprosium	67 164,93 Ho 1,10 Holmium	68 167,26 Er 1,10 Erbium	69 168,93 Tm 1,10 Thulium	70 173,04 Yb 1,10 Ytterbium	71 174,97 Lu 1,10 Lutecium
--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	--	---

7 AKTINOIDY

89 227,03 Ac 1,00 Aktinium	90 232,04 Th 1,10 Thorium	91 231,04 Pa 1,10 Proaktinium	92 238,03 U 1,20 Uran	93 237,05 Np 1,20 Neptunium	94 {244} Pu 1,20 Plutonium	95 ~243 Am 1,20 Americium	96 ~247 Cm 1,20 Curium	97 ~247 Bk 1,20 Berkelium	98 ~251 Cf 1,20 Kalifornium	99 ~252 Es 1,20 Einsteinium	100 ~257 Fm 1,20 Fermium	101 ~258 Md 1,20 Mendělevium	102 ~259 No 1,20 Nobelium	103 ~260 Lr 1,20 Lawrencium
---	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	--



Vzorečkovník

Obvod a obsah kruhu	Povrch a objem koule
$o = 2\pi r \quad S = \pi r^2$	$S = 4\pi r^2 \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Energie fotonu	Kinetická energie
$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$	$E_k = \frac{1}{2}mv^2$
Definice pH	Změna Gibbsovy energie a změna entalpie a entropie
$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Standardní reakční změna Gibbsovy energie a rovnovážná konstanta	Změna Gibbsovy energie a elektrodový potenciál
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	$\Delta G = -zFE$
van't Hoffova rovnice	Vyjádření energie v jednotkách teploty
$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	$E [\text{K}] = \frac{E [\text{J}]}{k_B}$
Výpočet energie z vlnočtu (m^{-1})	Výpočet energie z náboje a napětí
$E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$	$E = e \cdot U$
Stavová rovnice ideálního plynu	Parciální tlak
$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	$p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$
Rovnovážná konstanta pro reakci $p \text{ P} + q \text{ Q} \rightarrow r \text{ R} + s \text{ S}$	Pravděpodobnost obsazení stavu i dle Boltzmannova rozdělení
$K = \frac{a_{eq}^r(R) \cdot a_{eq}^s(S)}{a_{eq}^p(P) \cdot a_{eq}^q(Q)}$	$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^N e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}$
Střední hodnota energie	
$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^N e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}$	

Aproximace aktivit

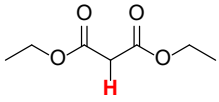
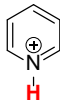
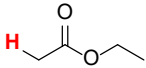
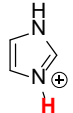
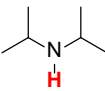
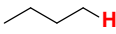
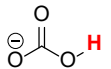
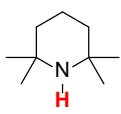
čistá látka i v pevném skupenství:	$a_i \approx 1$
čistá látka i v kapalném skupenství:	$a_i \approx 1$
látka i v plynném skupenství:	$a_i \approx \frac{p_i}{p^\circ}$, kde $p^\circ = 1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$
látka i v roztoku:	$a_i \approx \frac{[i]}{c^\circ}$, kde $[i]$ je koncentrace látky i a $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^3$

Vybrané konstanty a převodní vztahy

Avogadrova konstanta	Boltzmannova konstanta
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Atomová hmotnostní konstanta	Elektronvolt
$m_u = 1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Faradayova konstanta	Planckova konstanta
$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Rychlost světla ve vakuu	Molární plynová konstanta
$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Termodynamická teplota	Atmosférický tlak
$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$	$p_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
Standardní tlak	Standardní teplota
$p^\circ = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$	$T^\circ = 298,15 \text{ K}$
Standardní koncentrace	
$c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$	

Tabulka pK_a látek relevantních pro tento ročník ChO

Vodík, kterého se hodnota pK_a týká, je v molekule označen červeně a tučně.

Látka	pK_a	Látka	pK_a	Látka	pK_a
	19,3		14,0		10,8
	12,9		15,5		5,2
	24		15,9		7,1
	9,1		4,8		36
	~50		10,3		37
	45–53		3,2		30
	35				

Genetic Code Chart (Codon Wheel)

Legend:

- Start: (indicated by a black triangle pointing right)
- Stop: (indicated by a black square)

Chart Structure:

- Inner Ring (First Base):** A (blue), U (green), G (pink), C (yellow)
- Middle Ring (Second Base):** A, U, G, C (color-coded to match the first base)
- Outer Ring (Third Base):** A, U, G, C (color-coded to match the second base)

Amino Acid Assignments (Clockwise from Top):

- Top (5' to 3' vertical line):** Phe (F), Leu (L), Ser (S), Tyr (Y)
- Right (3' to 5' horizontal line):** Cys (C), Trp (W), Leu (L), Pro (P)
- Bottom (3' to 5' vertical line):** His (H), Gln (Q), Arg (R), Ile (I), Met (M)
- Left (3' to 5' horizontal line):** Thr (T), Asn (N), Lys (K), Ser (S), Arg (R), Val (V), Ala (A), Asp (D), Glu (E), Gly (G)

Stop Codons: UGA (Trp), UAG (Cys), UAA (Tyr)



KOLEKTIV AUTORŮ A RECENZENTŮ

ANORGANICKÁ CHEMIE

Autor	Mgr. Zdeněk Moravec, Ph.D. Ústav chemie, PŘF MUNI
Odborná recenze	doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D. Katedra chemie, PŘF OU
Pedagogická recenze	Ing. Bc. Lukáš Tomaník, Ph.D. Department of Molecular Physics, FHI, Berlin, Germany Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

ORGANICKÁ CHEMIE

Autor	Ing. Ondřej Daněk ÚOCHB, Praha
Odborná recenze	Ing. Petra Ménová, Ph.D. Ústav organické chemie a Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha
Pedagogická recenze	Ing. Bc. Lukáš Tomaník, Ph.D. Department of Molecular Physics, FHI, Berlin, Germany Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

Autoři	Miroslava Novoveská, MSci Department of Chemistry, UCL Richard Veselý, BA Výlety za vědou
Odborná recenze	Adam Přáda, Ph.D. ISTA Ing. Martin Balouch, Ph.D. Zentiva, k. s. Ústav chemického inženýrství, VŠCHT Praha
Pedagogická recenze	Ing. Bc. Lukáš Tomaník, Ph.D. Department of Molecular Physics, FHI, Berlin, Germany Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

BIOCHEMIE

Autor	Bc. Jakub Schimmer Ústav biotechnologie, VŠCHT Praha Bc. Daniela Nečasová Ústav biotechnologie, VŠCHT Praha
Odborná recenze	Jan Vavříň University of Cambridge Ing. Petra Ménová, Ph.D. Ústav organické chemie a Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha
Pedagogická recenze	Ing. Bc. Lukáš Tomaník, Ph.D. Department of Molecular Physics, FHI, Berlin, Germany Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

**ANORGANICKÁ CHEMIE****60 BODŮ****Úloha 1 Křemík vs. uhlík****18 bodů**

Ve školním kole jsme se lehce dotkli i podobnosti uhlíku a křemíku. Zkusíme toto téma trochu podrobněji rozebrat i zde.

- 1) Zapište plnou elektronovou konfiguraci valenční slupky uhlíku a křemíku (vč. prázdných orbitalů) a zdůvodněte, proč křemík může vytvářet více vazeb než uhlík, např. v K_2SiF_6 .**

Elektronová konfigurace uhlíku:
Elektronová konfigurace křemíku:
Zdůvodnění:
body:

Významné rozdíly najdeme i u oxidů těchto dvou prvků. U uhlíku se setkáváme s oxidem uhelnatým a uhličitým, u křemíku pak téměř výhradně s oxidem křemičitým.

- 2) Nakreslete strukturní elektronové vzorce zmíněných oxidů.**

Oxid uhelnatý:
Oxid uhličitý:
Oxid křemičitý (pevná látka):
body:

Velice zajímavou skupinou sloučenin křemíku jsou deriváty silanu, SiH_4 . Jejich reaktivita je výrazně vyšší než u analogických sloučenin uhlíku. Např. chlortrimethylsilan nebo chlordinethylsilan se v syntetické chemii využívají ke snížení reaktivity povrchu skleněných nádob.



Oxid křemičitý potkáváme denně jako důležitý materiál – sklo. Sklo si můžeme zjednodušeně představit jako amorfni oxid křemičitý. Na povrchu skla se nachází terminální skupiny -OH , které jsou poměrně reaktivní a mohou na sebe vázat např. hydrolyticky nestabilní soli kovů.

3) Napište rovnici reakce terminální $\equiv\text{Si-OH}$ skupiny na povrchu skla s chloridem křemičitým:

Rovnice:	
	body:

4) Napište rovnici reakce, která probíhá při kontaktu s dichlordimethylsilanem. Vysvětlete, jak se změní chemická povaha povrchu?

Rovnice:	
Vysvětlení:	
	body:

Sklo je poměrně chemicky odolný materiál, můžeme ho naleptat buď koncentrovanými alkalickými hydroxidy nebo působením kyseliny fluorovodíkové.

5) Jak bude probíhat reakce skla (SiO_2) s kyselinou fluorovodíkovou? Jak se to projeví na reaktivitě skleněného povrchu?

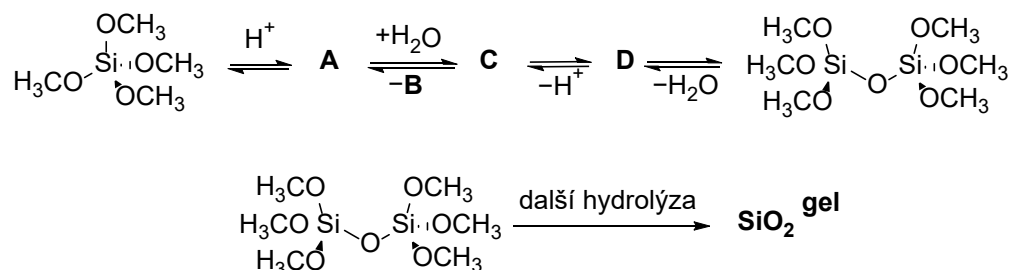
Reakce:	
Odpověď:	
	body:



Úloha 2 Sol-gelová syntéza

20 bodů

Velice důležitou sloučeninou v historii sol-gelových syntéz je TEOS, tetraethylorthosilikát. Jeho kyselou hydrolyzou můžeme připravit SiO_2 gel.



1) Napište strukturní vzorce sloučenin A-D.

A:	B:
C:	D:

body:

Pokud by naším cílem nebyl SiO_2 gel, ale příprava směsného oxidu, museli bychom se ve vodném prostředí vypořádat s rozdílnou rychlostní konstantou hydrolyzy TEOSu a prekursoru kovu.

2) Zakroužkujte metody, které by bylo možné využít k identifikaci produktu a rozhodnutí, jestli jde o směsný oxid nebo směs oxidů.

a) Isotachoforéza b) Ramanova spektroskopie c) Rentgenová prášková difrakce d) Dynamický rozptyl světla	e) Nukleární magnetická rezonance v pevné fázi f) Plynová porozimetrie g) Termická analýza
---	---

body:



Sloučeniny kovů zpravidla hydrolyzují výrazně rychleji než TEOS. Jednou z možností, jak snížit rychlost hydrolyzy prekursoru kovů je chelatace.

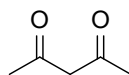
3) Co jsou to cheláty a proč umožňují snížení rychlosti hydrolyzy?

Objasnění pojmu cheláty:

Vysvětlení:

body:

4) Nakreslete strukturu měďnatého komplexu s acetylacetonátovými ligandy. Koordinací číslo mědi v komplexu je 4.



acetylaceton

Struktura komplexu:

body:

**Úloha 3 Porézní materiály****22 bodů**

Porézní materiály se často připravují sol-gelovou syntézou. Sledem reakcí získáme gel, např. SiO_2 , tak jak jsme si ukázali v minulé úloze. Abychom gel transformovali na pevný materiál, musíme ho zbavit kapaliny. To jde udělat buď jednoduše, za vzniku tzv. xerogelu, nebo komplikovaněji za vzniku aerogelu.

1) Jaký je rozdíl ve struktuře xerogelu a aerogelu? U kterého materiálu očekáváme vyšší měrný povrch?

Vysvětlení rozdílů:

Vyšší měrný povrch se očekává u xerogelu/aerogelu. (Zakroužkujte správnou odpověď.)

body:**2) Jak se připravuje xerogel a jak aerogel? Jaké, za standardních podmínek plynné látky, se při přípravě aerogelu dá využít?**

Metoda přípravy xerogelu:

Metoda přípravy aerogelu:

Látka pro přípravu aerogelu:

body:



Porézní materiály mají velmi široké využití. Jednou z velice důležitých aplikací je průmyslová heterogenní katalýza. Velmi známým příkladem heterogenní katalýzy je výroba kyseliny sírové.

3) Jaký katalyzátor se zde využívá a k čemu?

Katalyzátor:
Využití katalyzátoru:
body:

4) Chemickými rovnicemi popište děje probíhající během katalytické reakce z předchozího úkolu.

Rovnice katalytických reakcí:
body:



ORGANICKÁ CHEMIE

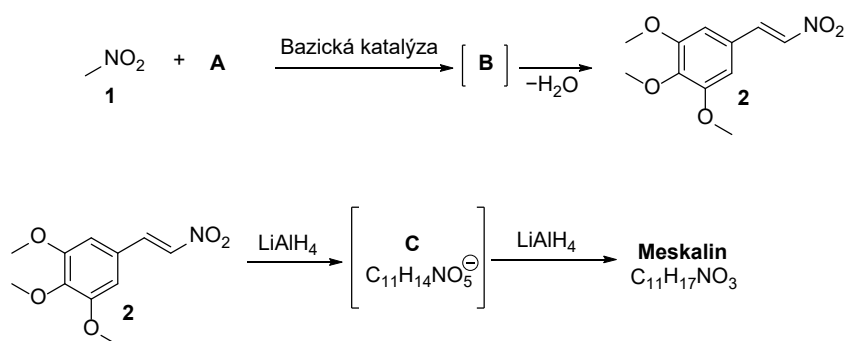
60 BODŮ

Úloha 1 Henryho reakce

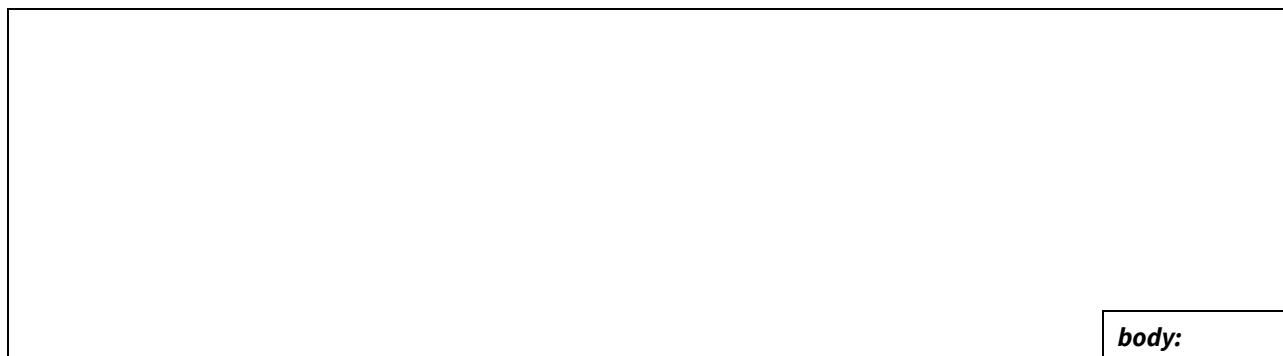
15 bodů

V domácím kole jsme se setkali s řadou reakcí enolátů odvozených od karbonylových sloučenin. Podobně jako aldehydy nebo ketony se ale chová i řada jiných látek. V této úloze se podíváme na takzvanou Henryho reakci a jednu její aplikaci při syntéze přírodního psychotropního alkaloidu meskalinu.

Ve schématu níže je zakreslena bazicky katalyzovaná Henryho reakce nitromethanu (**1**) s látkou **A**. Nejprve při této reakci vzniká intermediát **B**, který v bazickém prostředí podléhá dehydrataci za vzniku stabilního produktu **2**. Následnou redukcí β -nitrostyrenu **2** tetrahydridohlinitanem lithným (LAHem) nejprve vzniká záporně nabitý intermediát **C** se sumárním vzorcem $C_{11}H_{14}NO_5^-$, který je dále redukován až na meskalin.

1) Nakreslete strukturu výchozí látky **A**.

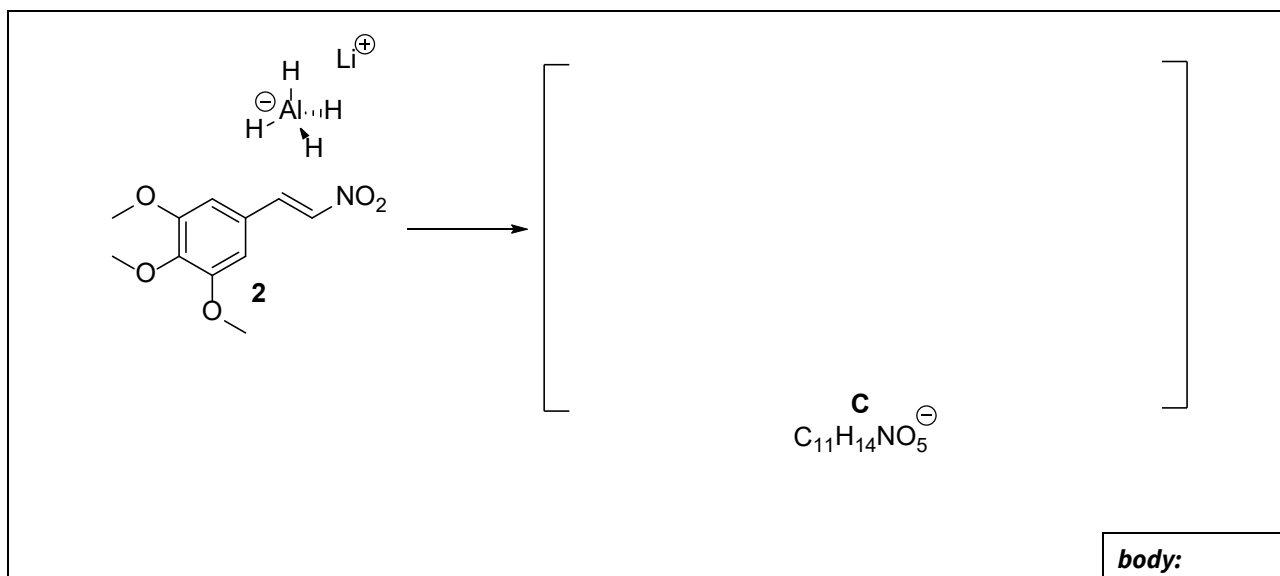
body:

2) Nakreslete strukturu intermediátu **B**.

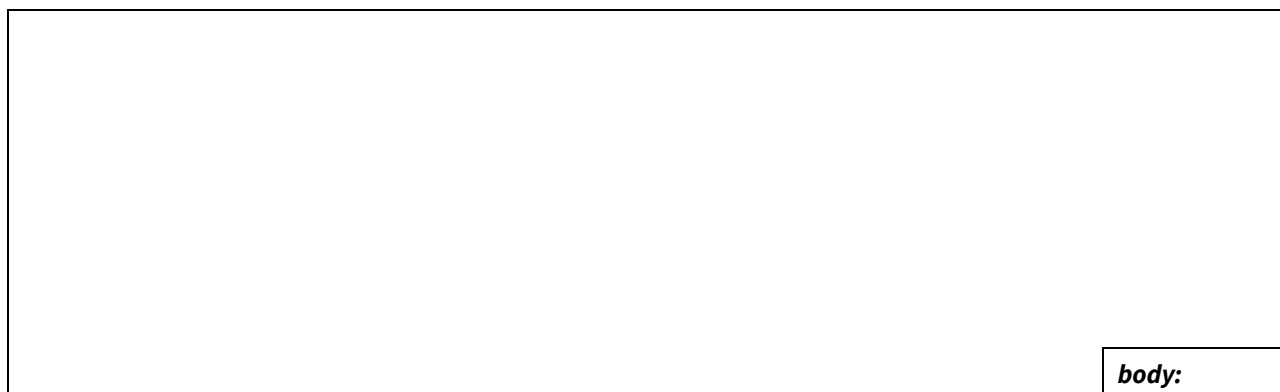
body:



- 3) Pomocí zahnutých šipek naznačte první krok redukce LAhem a zakreslete rezonanční strukturu intermediátu C, ve které je záporný náboj stabilizovaný na elektronegativním atomu.



- 4) Nakreslete strukturu meskalinu.



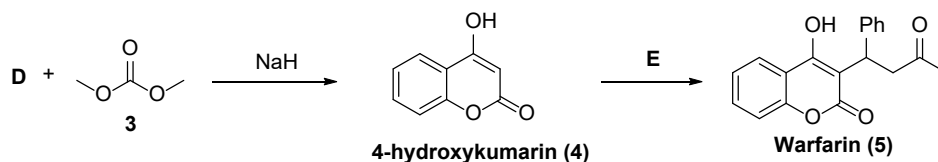


Úloha 2 Warfarin

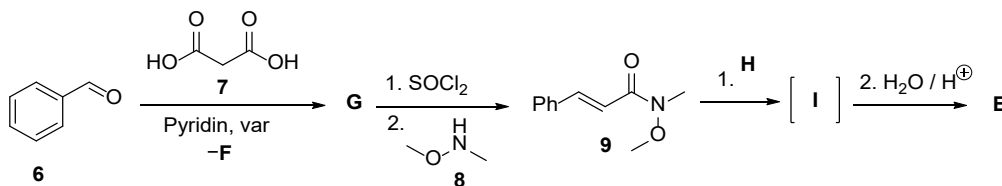
24 bodů

Warfarin (**5**) je antikoagulancium, tedy látka snižující srážlivost krve, která je předepisována pacientům po operacích nebo s poruchami srážlivosti krve pro zabránění vzniku trombózy. Warfarin kompetitivně inhibuje enzym vitamin K epoxidreduktasu, čímž zabraňuje aktivaci vitaminu K potřebné pro tvorbu koagulačních faktorů.

Warfarin lze připravit Michaelovou adicí 4-hydroxykumarinu (**4**) na látku **E**. 4-Hydroxykumarin lze připravit více způsoby. Jedním z nich je reakce látky **D** s dimethyl-karbonátem (**3**) v přítomnosti hydridu sodného.



Jednou z možných syntéz látky **E** je nejprve takzvaná Doebnerova modifikace Knoevenagelovy kondenzace, při které reaguje benzaldehyd (**6**) s kyselinou malonovou (**7**) ve vařícím pyridinu, přičemž z reakční směsi uniká plynný vedlejší produkt **F**. Vzniklá látka **G** je poté převedena na její chlorderivát pomocí chloridu thionylu, následně je přidán *N*-methoxymethylamin (**8**), a vzniká tak příslušný Weinrebův amid (**9**). Reakcí tohoto Weinrebova amidu s organokovovým činidlem **H** vzniká stabilní adukt **I**, který je následně zpracováním reakční směsi vodou v přítomnosti kyseliny rozložen za vzniku požadované látky **E**.



1) Nakreslete strukturu látky **D**.

body:

2) Nakreslete strukturu látky **E**.

body:

3) Napište sumární vzorec plynného vedlejšího produktu **F**.

body:

--

4) Nakreslete strukturu látky G.

<i>body:</i>

5) Napište sumární vzorec a název látky použitelné jako organokovové činidlo H.

<i>body:</i>

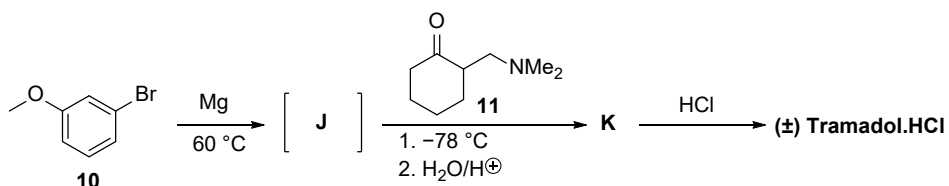
6) Nakreslete strukturu aduktu I včetně elektronových párů a koordinačních vazeb, které ho stabilizují.

<i>body:</i>

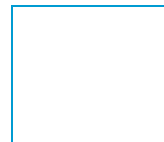
**Úloha 3 Stereochemie adice na karbonylovou skupinu****21 bodů**

Tramadol je opioidní analgetikum (látko tlumící bolest) prodávané například pod obchodními názvy Ultram nebo Tramal. Pro nás bude zajímavá jeho syntéza, využívající adici Grignardova činidla na keton, a také stereochemické aspekty této reakce.

Syntéza tramadolu vychází z *m*-bromanisolu (3-brom-1-methoxybenzenu, **10**), který je reakcí s kovovým hořčíkem převeden na Grignardovo činidlo **J**, ke kterému je poté za chlazení přidán 2-dimethylaminomethylcyklohexanon (**11**), a po proběhnutí reakce je přidána okyselená voda. Vzniklý produkt **K** je nakonec chlorovodíkem převeden na příslušný hydrochlorid.

**1) Nakreslete strukturu Grignardova činidla J.**

body:



- 2) Kolik stereoizomerů může mít celkem látka **K**? Nakreslete vzorce všech z nich a určete, jaký je stereochemický vztah (diastereomery, enantiomery...) mezi každou dvojicí.

Symbol ($\pm$) před názvem produktu (Tramadol) značí to, že látka majoritně vzniká jako racemická směs, tedy směs dvou enantiomerů v poměru 1:1. Nesouhlas mezi teoretickým počtem izomerů látky **K** a pouze dvěma izolovanými enantiomery Tramadolu lze vysvětlit, pokud se zamyslíte nad prostorovým průběhem adice Grignardova činidla.

Mezi zakreslenými strukturami izomerů látky K označte dvě, které budou vznikat jako majoritní produkty, a své rozhodnutí zdůvodněte.

Počet stereoizomerů:

Jejich strukturní vzorce (vzorce nějak označte, třeba malými písmeny a, b, c, ...)

Stereochemický vztah mezi jednotlivými izomery:

Které dva izomery budou vznikat jako majoritní?

Zdůvodnění:

body:

- 3) Pokuste se ve spojitosti s tím, že vznikají z většiny jen tyto dva diastereomery, vysvětlit, proč je nutné adici Grignardova činidla provádět při nízké teplotě ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Vysvětlení:

body:



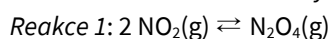
FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1 Dimerizace oxidu dusičitého

30 bodů

V této úloze se budeme zabývat dimerizací oxidu dusičitého, která odpovídá následující reakci:



Potřebná data:

- Standardní reakční entropie: $\Delta_r S^\circ = -176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Standardní reakční entalpie: $\Delta_r H^\circ = -57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

1) Spočítejte standardní reakční Gibbsovu energii reakce 1 při teplotě 25 °C.

$\Delta_r G^\circ =$	body:
----------------------	-------

2) Jak byste intuitivně odůvodnili, že je reakce 1 exotermická?

	body:
--	-------

3) Jaký vliv bude mít zvýšení teploty na poměr tlaku N_2O_4 vůči tlaku NO_2 v rovnováze?
Zakroužkujte hodící se.

Zvýšení teploty zvýší / sníží poměr tlaku N_2O_4 vůči tlaku NO_2 v rovnováze.	body:
--	-------



- 4) Jaký vliv bude mít stlačení směsi plynů na poměr tlaku N_2O_4 vůči tlaku NO_2 v rovnováze? Zakroužkujte hodící se.

Zvýšení tlaku **zvýší** / **sníží** poměr tlaku N_2O_4 vůči tlaku NO_2 v rovnováze.

body:

- 5) Vypočítejte molární zlomek NO_2 , x_{NO_2} , a molární zlomek N_2O_4 , $x_{\text{N}_2\text{O}_4}$, v rovnováze při teplotě 400 K a tlaku $p = 1,5$ bar. Rovnovážná konstanta reakce 1 je za daných podmínek $K_p = 0,01912$. Doporučujeme využít funkci řešitele rovnic na kalkulačce.

$x_{\text{NO}_2} =$

$x_{\text{N}_2\text{O}_4} =$

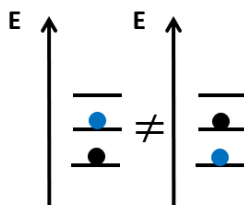
body:



Úloha 2 (Ne)identická

30 bodů

Podívejme se na systém sestávající ze **dvou** molekul CO podobný tomu v domácím kole. Tentokrát ale uvažujme, že molekuly jsou rozlišitelné (neidentické). Pokud by tedy byla jedna z molekul na první vibrační energetické hladině a jedna na druhé, záleží, která z molekul to je (viz Obrázek 1).

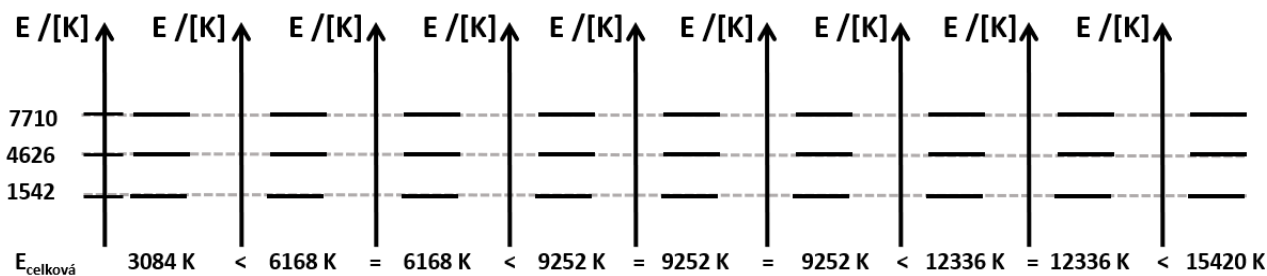


Obrázek 1: Příklad neekvivalentních rozložení molekul na energetických hladinách pro rozlišitelné molekuly.

Energie potřebná na excitaci molekuly CO z první (základní) vibrační energetické hladiny na druhou je 3084 K, energetický rozdíl mezi druhou a třetí vibrační energetickou hladinou je přibližně stejný. Absolutní hodnota energie první vibrační hladiny je 1542 K.

- 1) Jaké jsou všechny možné různé způsoby obsazení (konfigurace) prvních tří vibračních energetických hladin těmito dvěma molekulami? Zakreslete každý z těchto způsobů do energetického diagramu s odpovídající energií (v K).

Diagramy:



Prostor na výpočty (můžete nechat prázdný):

body:



- 2) Zakreslete všechny tyto konfigurace do energetického diagramu, kde každá energetická hladina bude odpovídat energii jedné konfigurace. Pro následující výpočty uvažujte existenci pouze těchto hladin.

Diagram:

body:

- 3) Vypočítejte střední hodnotu energie (v K) tohoto systému při teplotě 100 K a při teplotě 1000 K. Uvažujte, že kromě základní hladiny významně přispívají pouze hladiny, jejichž hodnota energie (v K) je méně než $10 \cdot T$ (desetinásobek teploty v K) nad energií základní hladiny. Čím to je?

Nápověda: Pokud budete dělit výše uvedenými teplotami, zadávejte do kalkulačky rovnou desetinné číslo po jejich vydělení.

Výpočet:

Střední hodnota energie při 100 K:

Střední hodnota energie při 1000 K:

Vysvětlení:

body:

10

- 4) Jaká by byla střední hodnota energie (v K) tohoto systému při velmi vysokých teplotách ($T \gg 10\,000\text{ K}$)? Byl by náš model tohoto systému při těchto teplotách platný? Zdůvodněte.

Výpočet:

Střední hodnota energie při $T \gg 10\,000\text{ K}$:

Platnost modelu: **ANO** / **NE**

Zdůvodnění:

body:

Energie vibračních hladin dvouatomových molekul závisí na silové konstantě vazby (k) a na redukované hmotnosti molekuly (μ), kde $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$; m_1 a m_2 jsou hmotnosti jednotlivých atomů v molekule.

- 5) Níže je uvedeno několik způsobů, jakými bychom mohli molekuly rozlišit. Rozhodněte (zakroužkujte), které ovlivní energii systému a které ne. Zdůvodněte.

Způsob:		Ovlivní?	Vysvětlení:
A	Vyměníme jeden/oba z atomů z jedné molekuly CO za atom jiného prvku s podobnými vlastnostmi (např. hmotností).	ANO / NE	
B	Každou z molekul umístíme zvlášť do makroskopického prostoru, který nemůže opustit; prostory označíme číslly 1 a 2.	ANO / NE	
C	Molekuly adsorbujeme na povrch pevné látky (aktivního uhlí, zeolitu, koordinačních polymerů), abychom neustále přesně znali jejich polohu.	ANO / NE	
D	Vyměníme jeden/oba z atomů z jedné molekuly CO za jiný izotop téhož prvku.	ANO / NE	

body:

**BIOCHEMIE****60 BODŮ****Úloha 1 Hrátky s písmenky****23 bodů**

Genoví inženýři využívají soubor pravidel, jak přepsat jednu sekvenci písmen do jiné. V této úloze si ověříte, zda tato pravidla ovládáte.

V minulém kole jsme nakousli téma palindromních sekvencí jako častých míst rozpoznávaných restrikcčními endonukleasami. Jedná se o sekvence, jež se v obou vláknech DNA čtou od 5' konce k 3' konci stejně. Tyto sekvence jsou zajímavé i tím, že pouhá polovina sekvence v jednom z vláken definuje celou sekvenci v obou vláknech. Mějme sekvence:

A: 5'-AAA...-3'**B:** 5'-GCT...-3'

- 1) Doplněte k uvedeným sekvencím nukleotidy (včetně druhého komplementárního vlákna) tak, aby se vždy jednalo o palindromní sekvenci o délce 6 bp (bp = pár bazí z angl. base pair).**

Palindrom A:	
Palindrom B:	
body:	

Komplementarita se nemusí týkat jen dvou řetězců DNA. Na základě komplementarity je na počátku genové exprese syntetizována RNA za využití DNA jako templátu.

- 2) Jak se nazývá proces, při kterém je podle DNA syntetizována RNA?**

Odpověď:	
body:	

Vzniká-li z dvouvláknové DNA jednovláknová RNA, vystupuje jako templát jen jeden z řetězců DNA. Uvažujme nyní úsek nějakého genu (poněvadž geny mají běžně tisíce bp, musíme se pro účely úlohy spokojit jen s jeho částí):

5'-TATAGCTTCGAA-3'

3'-ATATCGAAGCTT-5'



- 3) Uveďte, které z vláken DNA je templátem pro RNA. Napište sekvenci RNA, která bude syntetizována z tohoto úseku (včetně správně označených konců). Uvažujte, že syntéza RNA probíhá zleva doprava. Jak se nazývá enzym, jenž RNA podle templátu DNA syntetizuje?

Templátem je (špatnou odpověď škrtněte):	vlákno 5'→3' / vlákno 3'→5'
Sekvence RNA:	
Název enzymu:	
body:	

- 4) Jak se tato RNA nazývá, přenáší-li informaci o struktuře proteinu?

Název RNA:	
body:	

RNA sice většinou dvoušroubovici netvoří, velice běžné jsou ale interakce komplementárních sekvencí v rámci jednoho vlákna RNA. Vznikají tak tzv. vlásenky, jež mohou RNA stabilizovat. Uvažujme následující sekvenci RNA:

5'-**CUUGCUG**AGGCGCACACAGCAAG-3'

- 5) Překreslete uvedenou sekvenci RNA tak, aby tvořila vlásenku, ve které interaguje tučně vyznačená část řetězce s k sobě komplementární částí sekvence.

Vlásenka:	
body:	



Zmíněné vlásenky se samozřejmě nebudou tvořit v oblasti RNA z otázky 4, která kóduje sekvenci proteinu, jelikož by při translaci překážely. Mohou se ale tvořit před, nebo za ní. Kódující oblast má docela jiné starosti. Musí být přečtena ohromným nukleoproteinovým komplexem, na kterém dochází k syntéze proteinu podle „návodu“ v RNA. Trojice po sobě jdoucích bází představuje kodon. Ten nese informace o jedné aminokyselině ve struktuře proteinu.

6) Jak se nazývá nukleoprotein, na kterém probíhá syntéza proteinů? Jaká nukleová kyselina tvoří velkou část jeho struktury?

Název nukleoproteinu:
Nukleová kyselina: DNA / RNA
body:

Uvažujme následující úsek sekvence protein-kódující RNA:

5'-AUGGAAGAUGUUGAAGAUUGA-3'

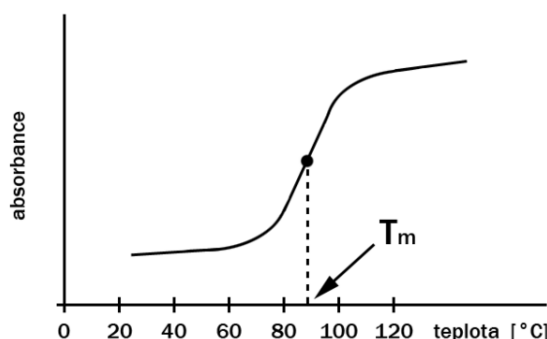
7) Přeložte tento úsek RNA do proteinové sekvence. Výsledek zapište pomocí jednopísmenných zkratk aminokyselin ve směru od N-konce k C-konci. Uvažujte, že prvním kodonem je kodon AUG.

Sekvence aminokyselin:
body:

**Úloha 2 Denaturační****21 bodů**

Doposud jsme se nezabývali tím, co se děje, vystavujeme-li dvouvláknovou DNA vyšší teplotě. Není asi překvapením, že s růstem teploty můžeme pozorovat změny ve dvoušroubovicové struktuře DNA. V této úloze si tepelnou denuraci prohlédneme ve větším přiblížení, zároveň se podíváme i na využití tohoto chování DNA v laboratorní metodě, která revolucionizovala molekulární biologii a genové inženýrství.

Chování DNA můžeme dokumentovat pomocí měření absorbance. S rostoucí teplotou pozorujeme tzv. hyperchromní efekt, kdy absorbance při určité vhodné vlnové délce vzrůstá. Závislost absorbance na teplotě má tzv. sigmoidní tvar, nás ale nejvíce zajímá teplota příslušející inflexnímu bodu sigmoidy (viz Obrázek 2), jež má velký význam při práci s nukleovými kyselinami. Tuto teplotu nazýváme teplota tání (T_m , z angl. *melting temperature*). Popsaný experiment dokumentuje fakt, že s rostoucí teplotou se dvouřetězcové (ds, z angl. *double stranded*) molekuly DNA rozplétají na jednořetězcové (ss, z angl. *single stranded*). T_m je tedy teplota, při které je 50 % molekul dsDNA denaturováno do jednořetězcové formy.



Obrázek 2: Hyperchromní efekt; závislost absorbance DNA na teplotě (převzato z [WikiSkript](#))

- 1) Při jaké vlnové délce standardně měříme absorbanci nukleových kyselin? Jaké složky nukleotidů při této vlnové délce absorbují?

Vlnová délka: nm

Absorbující složky DNA:

body:

- 2) Proč při teplotách kolem T_m dochází k oddělení řetězců dvoušroubovice, zatímco jednotlivé řetězce zůstávají neporušené?

Zdůvodnění:

body:


3) Jak se bude měnit T_m s rostoucí délkou dvoušroubovice DNA? Zdůvodněte.

T_m s růstem délky DNA: roste / klesá Zdůvodnění:	body:
---	--------------

Zatímco u proteinů může být denaturace teplem často nevratná, denaturovaná DNA po zchlazení opět zaujme dvoušroubovicovou strukturu. To je základem metody, která je rutinně využívána snad v každé biochemické laboratoři. Tou není nic jiného, než polymerasová řetězová reakce (označovaná jako PCR, z angl. *polymerase chain reaction*).

4) U každé z uvedených komponent uveďte, zdali patří do reakční směsi pro PCR.

Templát – dvouřetězcová DNA (dsDNA)	ANO / NE	Primery – krátké úseky dsDNA	ANO / NE
Templát – jednořetězcová DNA (ssDNA)	ANO / NE	Primery – krátké peptidy	ANO / NE
DNA ligasa	ANO / NE	Primery – krátké úseky ssDNA	ANO / NE
Restrikční endonukleasa BamHI	ANO / NE	Směs nukleosidtrifosfátů (NTP)	ANO / NE
Směs deoxynukleosidtrifosfátů (dNTP)	ANO / NE	Směs proteinogenních aminokyselin	ANO / NE
			body:

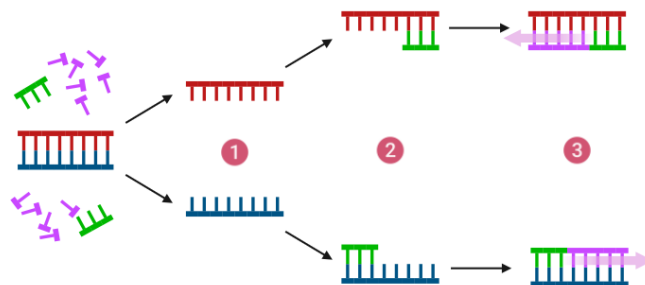
Další nepostradatelnou komponentou pro PCR je termostabilní DNA polymerasa. Kvůli ní je třeba obohatit reakční směs o hořčičné ionty, které působí jako kofaktor.

5) Proč musíme pro PCR použít termostabilní DNA polymerasu? Proč nám nestačí např. obyčejná DNA polymerasa z *E. coli*?

Vysvětlení:	body:
-------------	--------------



PCR probíhá v cyklech. V jednotlivých cyklech se opakují tři fáze (Obrázek 3), které jsou významně odlišeny teplotou. Nastavením teploty můžeme řídit průběh reakce a dovést ji ke zdárnému konci.



Obrázek 3: Schematické znázornění jednoho cyklu PCR (vytvořeno v BioRenderu)

6) Přiřaďte k číselně označeným fázím na obrázku výše jejich popis a příslušné teploty z nabídky.

Popisy: denaturace; extenze primeru; nasedání primerů

Teploty: 55–60 °C; 72 °C; 95 °C

Fáze	Popis	Teplota
1		
2		
3		

body:

7) Kolikrát se zvýší množství DNA po každém uplynulém cyklu PCR za předpokladu, že polymerace DNA probíhá se stoprocentní účinností?

Odpověď:

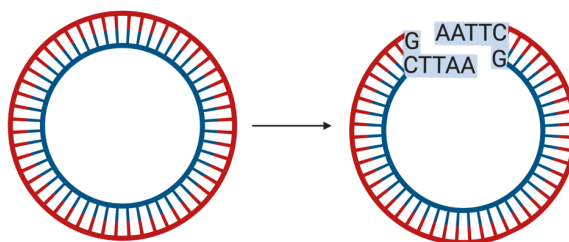
body:



Úloha 3 Klonujeme poprvé

16 bodů

Na závěr se podrobněji podíváme na sérii kroků, které musíme vykonat, abychom dokázali úspěšně vnést gen našeho zájmu do buněk *E. coli* pomocí vektoru, kterým bude opět plasmid. Nejjednodušší způsob (který má ale k dokonalosti daleko) spočívá v rozštěpení plasmidu jednou restriční endonukleasou. Mezi vzniklé lepivé konce budeme schopni vložit patřičně upravený gen. Plasmid rozštěpíme enzymem EcoRI, který štěpí palindromní sekvenci 5'-GAATTC-3' (schematické znázornění štěpení plasmidu pomocí EcoRI naleznete na Obrázku 4).



Obrázek 4: Zjednodušené znázornění plasmidu štěpeného pomocí EcoRI

Nemáme-li obrovské štěstí, sekvence pro štěpení EcoRI se nebudou na obou koncích genu nacházet přirozeně. Nezbyvá nám tedy, než náš gen (namnožený pomocí PCR) smíchat ve zkumavce se synteticky vyrobeným oligonukleotidem (adaptérem) obsahujícím restriční místo a na obou stranách genu jej připojit pomocí DNA ligasy (schéma ligace adaptérů naleznete na Obrázku 5). Restriční endonukleasy hůře štěpí na koncích řetězců, z tohoto důvodu se na konce přidává několik nukleotidů (označených červeně), ty jsou součástí adaptéru.



Obrázek 5: Zjednodušené znázornění ligace adaptérů ke genu našeho zájmu

- 1) **Nakreslete, jak bude vypadat gen s připojenými adaptéry po štěpení EcoRI. Pro znázornění genu opět použijte schematickou značku jako na obrázku 4.**

Vlákno DNA po štěpení EcoRI:	body:
------------------------------	--------------

Přidáme-li do reakční směsi přebytek adaptéru, efektivně zabráníme tomu, aby ligasa spojila dva geny do jednoho dlouhého vlákna. Těžko ale zabráníme tomu, aby ligasa připojila adaptér na adaptér již spojený s genem. Snadno tak můžeme dostat jako výsledek ligace náš gen, na němž bude připojeno několik adaptérů za sebou.

- 2) **Představuje pro nás několik adaptérů za sebou problém? Zdůvodněte. Uvažujte, že štěpení probíhá v ideálních podmínkách a dostatečně dlouho na to, aby EcoRI rozštěpila všechna restriční místa.**

Odpověď: ANO / NE Zdůvodnění:	body:
---	--------------



Náš gen (insert) tedy vložíme do plasmidu následovně: do zkumavky s roztokem plasmidu pipetujeme roztok našeho genu s připojenými adaptéry. Přidáme endonukleasu EcoRI, která bude štěpit restrikční místa jak v plasmidu, tak v námi upraveném genu. Po 1 h štěpení reakci ukončíme tepelnou inaktivací enzymu (ohřejeme reakční směs na 65 °C). Po štěpení spolu mohou interagovat komplementární báze přesahujících sekvencí plasmidu a insertu. Nakonec musíme řetězce plasmidu a insertu kovalentně spojit, čehož opět docílíme přidávkem ligasy.

Na závěr musíme transformovat buňky *E. coli*, k čemuž využijeme metodu tepelného šoku.

3) Seřadte následující kroky tak, aby ve správném pořadí popisovaly metodu tepelného šoku.

Krok	Pořadí
Inkubujeme suspenzi kompetentních buněk na ledu po dobu 20 minut.	
K suspenzi kompetentních buněk pipetujeme médium ohřáté na 37 °C, inkubujeme 1 hodinu při 37 °C.	
K rozmražené suspenzi kompetentních buněk přidáme roztok plasmidu.	
Vložíme suspenzi kompetentních buněk po dobu 1 minuty do lázně či termobloku vyhřátých na 42 °C.	
Rozetřeme buněčnou suspenzi na Petriho misky s agarem.	
body:	

Abychom byli schopni selektovat transformované bakterie, musel použitý vektor obsahovat selekční marker. Uvažujme, že námi použitý plasmid obsahoval gen pro rezistenci k antibiotiku ampicilinu a že jsme transformované buňky následně přes noc kultivovali na médiu s ampicilinem za teploty 37 °C. Ráno jsme z inkubátoru vytáhli misku s narostlými bakteriálními koloniemi ztvárněnou na Obrázku 6:



Obrázek 6: Výsledek kultivace transformovaných bakterií.

4) Můžeme si být jisti, že bakterie ve všech koloniích obsahují insert? Zdůvodněte.

Odpověď: ANO / NE Zdůvodnění: 	body:
--	--------------