



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády



62. ROČNÍK

2025/2026

ŠKOLNÍ KOLO

KATEGORIE A/E

TEORETICKÁ ČÁST

ŘEŠENÍ

ANORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Ta nešťastná 13. skupina a termit

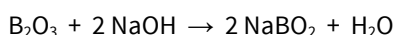
26 bodů

- 1)
- B_2O_3
- (kyselý),
- Al_2O_3
- (amfoterní),
- Ga_2O_3
- (amfoterní),
- In_2O_3
- (zásaditý)

za každou správnou odpověď: 1,00 bodu

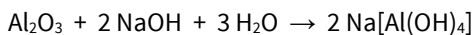
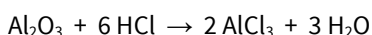
celkem 4,00 bodu

- 2) Kyselý oxid:



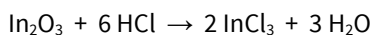
(je možné uznat i jiné vzorce boritanu sodného, např. $Na_3B_3O_6$ nebo $Na_2B_4O_7$ a různé hydráty, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, apod.)

Amfoterní oxid (analogicky pro Ga):



(je možné uznat i $NaAlO_2$, a jeho hydráty)

Zásaditý oxid:



za každou správně vyčíslenou rovnicí 1,00 bodu

celkem 4,00 bodu

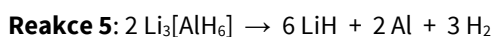
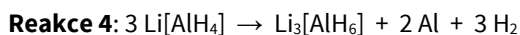
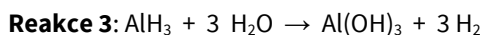
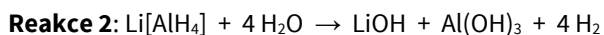
- 3)

a) BN a H_2O b) $M[BH_4]$ c) $B_3H_6N_3$ a H_2

za každé správně identifikované produkty: 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

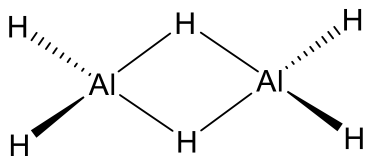
- 4)
- Reakce 1:**
- $3 Li[AlH_4] + AlCl_3 \rightarrow 4 AlH_3 + 3 LiCl$



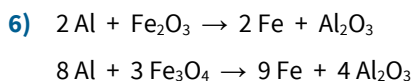
za každou správně vyčíslenou rovnicí 1,00 bodu

celkem 5,00 bodu

- 5)



1,00 bodu



za každou vyčíslenou rovnicí 1,00 bodu
celkem 2,00 bodu

7) Z rovnice v otázce 6):

$$8n_{\text{Fe}} = 9n_{\text{Al}}$$

$$n_{\text{Al}} = 8m_{\text{Fe}} / 9M_{\text{Fe}} = 8 \cdot 300 \text{ t} / (9 \cdot 55,845 \text{ g/mol}) = 4,775 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}} = 4,775 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 26,982 \text{ g/mol} = 129 \text{ t}$$

za stechiometrickou úvahu 1,00 bodu, za numericky správný výpočet 1,00 bodu
celkem 2,00 bodu

8) Analogicky k otázce 7):

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{Al}}$$

$$n_{\text{Al}} = m_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}} = 300 \text{ t} / (55,845 \text{ g/mol}) = 5,372 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}} = 5,37 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 26,982 \text{ g/mol} = 145 \text{ t}$$

1,00 bodu

9) Látková množství, co mají vzniknout/co máme k dispozici, jsou:

$$n_{\text{Fe total}} = m_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}} = 300 \text{ t} / (55,845 \text{ g/mol}) = 5,37 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Al total}} = m_{\text{Al}} / M_{\text{Al}} = 135 \text{ t} / (26,982 \text{ g/mol}) = 5,00 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

za každou z rovnic 0,50 bodu

Celkové látkové množství hliníku potřebné k redukci:

$$n_{\text{Al total}} = n_{\text{Al hematit}} + n_{\text{Al magnetit}}$$

Z reakcí v otázce 1) vyčteme reakční poměry:

$$n_{\text{Fe hematit}} = n_{\text{Al hematit}}$$

$$n_{\text{Fe magnetit}} = 9/8 n_{\text{Al magnetit}}$$

Celkové látkové množství železa:

$$n_{\text{Fe total}} = n_{\text{Fe hematit}} + n_{\text{Fe magnetit}} = n_{\text{Al hematit}} + 9/8 n_{\text{Al magnetit}}$$

za celkovou bilanci železa 1,00 bodu

Kombinací s rovnicí pro celkové látkové množství Al a dosazením do rovnice získáme látkové množství Al:

$$n_{\text{Fe total}} = n_{\text{Al hematit}} + 9/8 (n_{\text{Al total}} - n_{\text{Al hematit}})$$

$$n_{\text{Al hematit}} = 9n_{\text{Al total}} - 8n_{\text{Fe total}} = 9 \cdot 5,00 \cdot 10^6 \text{ mol} - 8 \cdot 5,37 \cdot 10^6 \text{ mol} = 2,054 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

1,00 bodu

Nyní musíme přepočítat látkové množství Al použitého na redukci hematitu na hmotnost hematitu:

$$n_{\text{Al hematit}} = 2n_{\text{hematit}}$$

$$m_{\text{hematit}} = n_{\text{hematit}} \cdot M_{\text{hematit}} = (n_{\text{Al hematit}}/2) \cdot M_{\text{hematit}}$$

$$m_{\text{hematit}} = (2,054 \cdot 10^6 \text{ mol} / 2) \cdot 159,688 \text{ g/mol} = 164 \text{ t}$$

Analogicky:

$$n_{\text{Al magnetit}} = n_{\text{Al total}} - n_{\text{Al hematit}} = 5,00 \cdot 10^6 \text{ mol} - 2,054 \cdot 10^6 \text{ mol} = 2,946 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$3n_{\text{Al magnetit}} = 8n_{\text{magnetit}}$$

$$m_{\text{magnetit}} = n_{\text{magnetit}} \cdot M_{\text{magnetit}} = (3n_{\text{Al magnetit}}/8) \cdot M_{\text{magnetit}}$$

$$m_{\text{magnetit}} = 3 \cdot (2,946 \cdot 10^6 \text{ mol} / 8) \cdot 231,533 \text{ g/mol} = 256 \text{ t}$$

za numericky správné výsledky po 0,50 bodu
celkem 4,00 bodu

Úloha 2 Pravidla pana Wadea

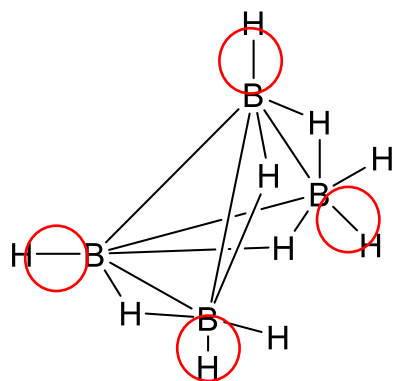
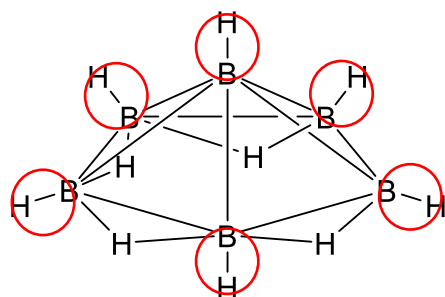
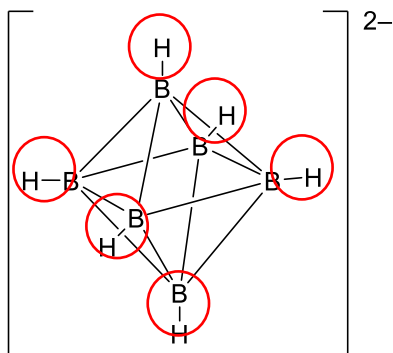
19 bodů

- 1) Počty valenčních elektronů v molekulách: a) 26; b) 28; c) 22

za každou správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

- 2) Zakroužkované exo vazby:



Poznámka: u poslední molekuly (B_4H_{10}) lze uznat i pokud je zakroužkovaná jiná koncová vazba než ta vyznačená na obrázku (u těch atomů, které mají dvě koncové B–H vazby). Důležité je, aby byla zakroužkována *právě jedna* koncová vazba za každý atom boru.

za správně zakroužkované vazby v každé molekule 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

- 3) a) 26 valenčních elektronů – 12 exo koncových elektronů = $14e^-$ v *endo* struktuře $B_6H_6^{2-}$
 b) 28 valenčních elektronů – 12 exo koncových elektronů = $16e^-$ v *endo* struktuře B_6H_{10}
 c) 22 valenčních elektronů – 8 exo koncových elektronů = $14e^-$ v *endo* struktuře B_4H_{10}

za každou správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

- 4) a) 7 elektronových párů pro tvorbu *endo* vazeb – ideální tvar je oktaedr.
 b) 8 elektronových párů pro tvorbu *endo* vazeb – ideální tvar je pentagonální bipyramida.
 c) 7 elektronových párů pro tvorbu *endo* vazeb – ideální tvar je oktaedr.

za každou správnou odpověď 1,00 bodu

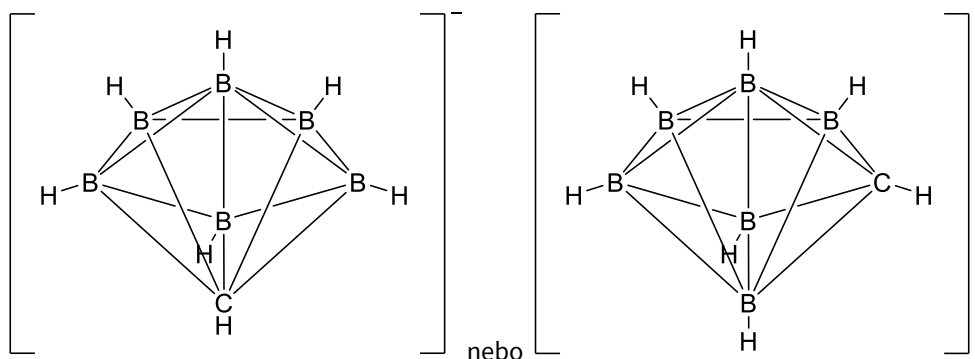
celkem 3,00 bodu

- 5) a) *Closo*
 b) *Nido*
 c) *Arachno*

za každou správnou odpověď 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

- 6) $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$ má celkem $4 + 6 \cdot 3 + 7 \cdot 1 + 1 = 30$ valenčních elektronů. V *exo* vazbách je schováno $2 \cdot 7 = 14$ elektronů, zbývá nám tedy $30 - 14 = 16$ skeletálních elektronů. To odpovídá 8 elektronovým párům, a tedy deltaedru s $8 - 1 = 7$ vrcholy (což je pentagonální bipyramida). $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$ má 7 vrcholů, jde tedy o *closo* klastr (pentagonální bipyramidu). Molekula by tedy mohla vypadat takto (uhlík může být jak v apikální, tak bazální pozici, oba izomery lze uzнат jako správnou odpověď).

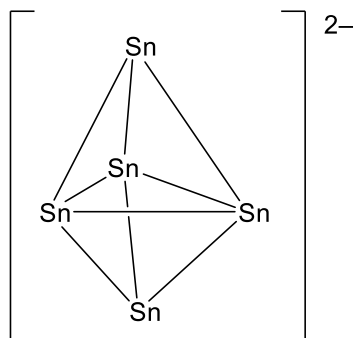


za správně určený počet skeletálních elektronů 1,00 bodu

za správně určený tvar 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 7) $[\text{Sn}_5]^{2-}$ má celkem $5 \cdot 4 + 2 = 22$ valenčních elektronů. V *exo* elektronových párech (jeden na každý vrchol) je schováno $2 \cdot 5 = 10$ elektronů, zbývá nám tedy $22 - 10 = 12$ skeletálních elektronů. To odpovídá 6 elektronovým párům, a tedy deltaedru s $6 - 1 = 5$ vrcholy (z tabulky vidíme, že jde o trigonální bipyramidu). $[\text{Sn}_5]^{2-}$ má 5 vrcholů, jde tedy o *closo* klastr trigonální bipyramidy. Molekula by tedy mohla vypadat takto:



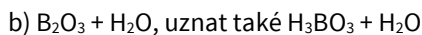
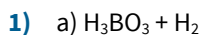
za správně určený počet skeletálních elektronů 1,00 bodu

za správně určený tvar 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

Úloha 3 Úvod do reaktivity boranů

15 bodů



za každou správnou odpověď 1,00 bodu

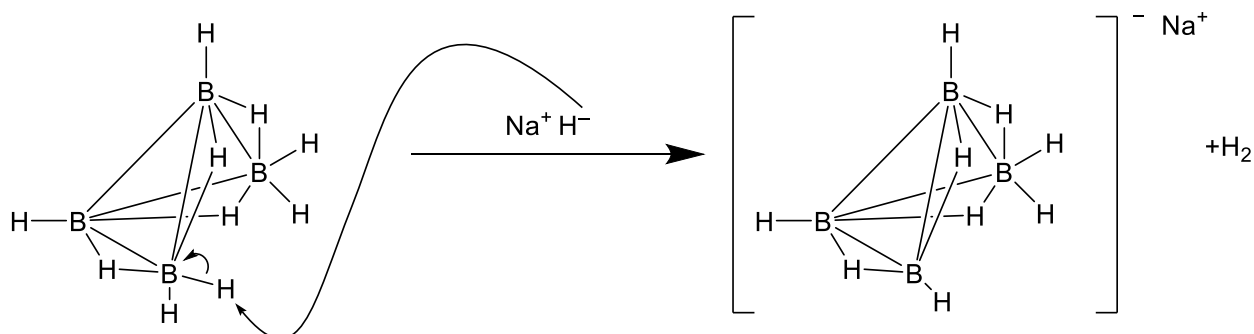
celkem 2,00 bodu

- 2) Redukce je proces, který klastru poskytuje extra elektrony. Vzhledem k tomu, že klastry jsou elektronově deficitní (tedy tvoří vazby s nedostatkem elektronů), je větší šance, že získ nových elektronů pomocí redukce nebude rozbit tolik vazeb v klastru, ale naopak je stabilizovat.

Bonus/alternativní vysvětlení: Většina redukcí klastrů jsou jedno-elektronové procesy. V takovém případě může dojít k tomu, že elektron v podstatě nahradí jeden elektron vodíkového atomu, přičemž vodík následně opustí strukturu. Tím pádem se celkový počet elektronů ve struktuře nezmění, a tvar zůstane cca stejný, pouze bude chybět atom vodíku.

za správnou odpověď 1,00 bodu

3)



za správnou odpověď 2,00 bodu

- 4) Lewisovy kyseliny:
- AlCl_3
- ,
- BF_3
- ,
- CO_2

Lewisovy báze: NH_3 , PCl_3

za správně vybrané kyseliny a báze 1,00 bodu

- 5) a) chlorid

b) bromid

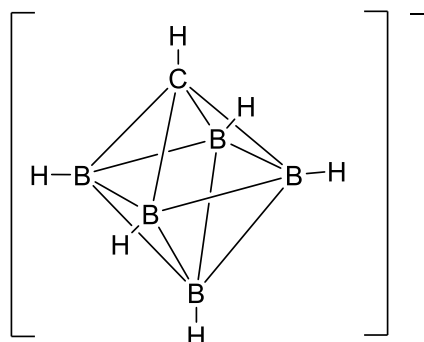
c) thiol

d) benzoylový organický zbytek

za každou správnou odpověď 1,00 bodu

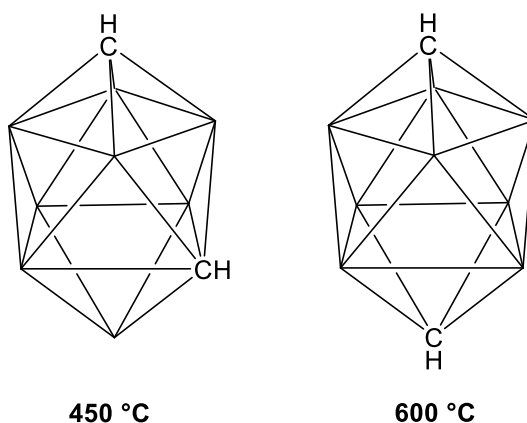
celkem 4,00 bodu

6)



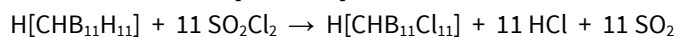
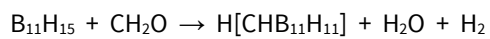
za správnou odpověď 2,00 bodu

7)



za správnou odpověď 1,00 bodu

- 8) Pro tuto syntézu nejprve musíme vytvořit karboranový klastr z boranu zavedením uhlíku pomocí formaldehydu, a následně tento klastr chlorovat (např. pomocí SO_2Cl_2).



za každou reakci 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

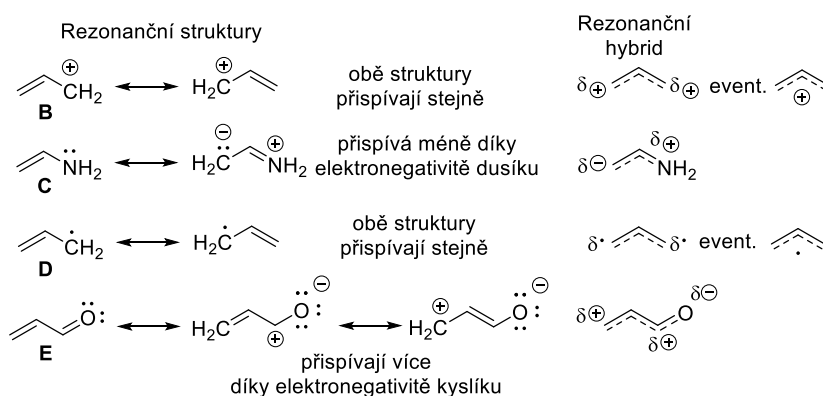
ORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Konjugovaný systém

17 bodů

1)



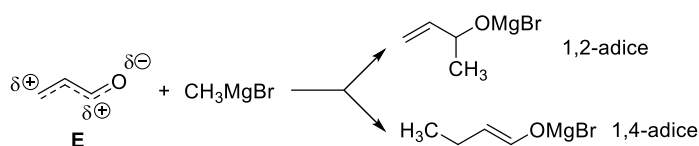
Slovní zhodnocení příspěvku jednotlivých rezonančních struktur je nad rámec požadované odpovědi.

za každou správnou rezonanční strukturu (u posledního řádku za obě dvě, každá je za 0,50 bodu): 1,00 bodu

za každý správný rezonanční hybrid: 1,00 bodu

celkem: 8,00 bodu

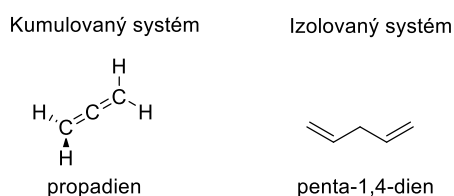
- 2) Vedle klasické 1,2-adice lze u konjugovaných karbonylových sloučenin očekávat i adice vyšších řádů, v našem případě propenal **E** to je 1,4-adice.



za každý správný produkt: 1,00 bodu

celkem: 2,00 bodu

3)

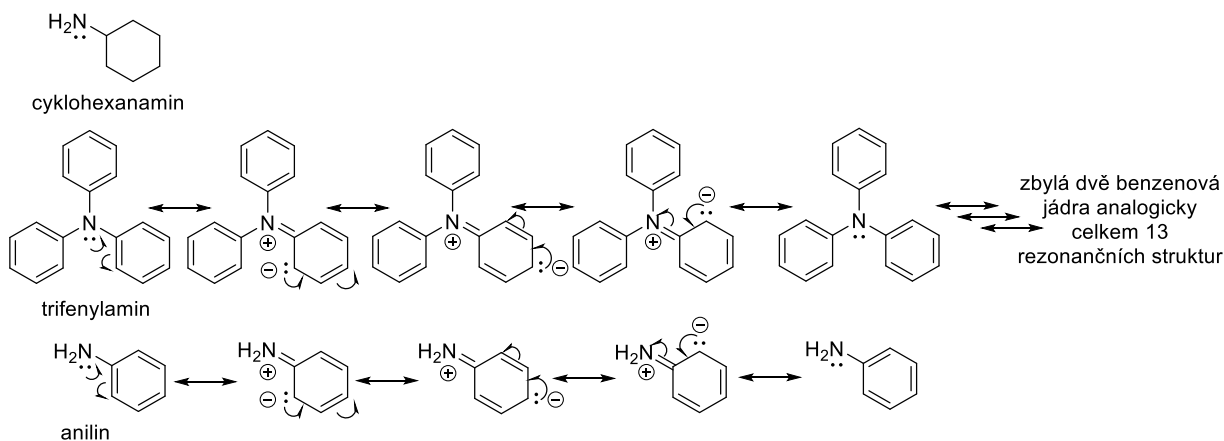


za každý správně uvedený příklad: 1,00 bodu (lze uznat i jiná správná řešení); hodnotí se pouze vzorce, názvy není třeba uvádět

celkem: 2,00 bodu

- 4) Posuzujeme (de)lokalizaci volného elektronového páru aminu. Čím více bude delokalizovaný, tím nižší bazicitu aminu lze očekávat. Elektronová hustota atomu dusíku cyklohexanaminu není delokalizována rezonancí, ba naopak je zvýšena kladným indukčním efektem cyklohexylu, tzn. jedná se o nejvíce bazický amin. Volný elektronový pár dusíku anilinu je delokalizován do jednoho připojeného benzenového jádra, v trifenylaminu do všech třech jader. Tzn. trifenylamin je prakticky nebazický a nenukleofilní amin.

Literatura udává následující hodnoty pK_a konjugovaných kyselin: cyklohexanamin (11,2), anilin (4,6) a trifenylamin (predikovaná hodnota -3). Přesné hodnoty pK_a nejsou součástí bodované otázky.

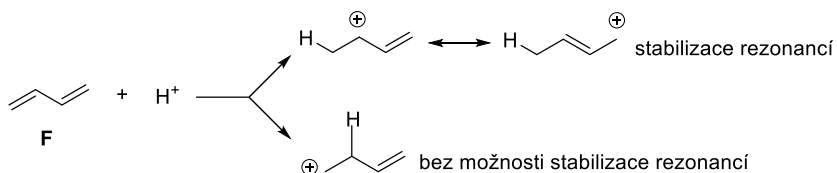


za správné rezonanční struktury: 2,00 bodu (1,00 bodu za každý amin)

za správné seřazení aminů: 1,00 bodu

celkem: 3,00 bodu

- 5) Protonace (adice) může principiálně probíhat na uhlíku 1 nebo 2. Pouze v prvním případě vzniká karbokation stabilizovaný rezonancí.



za každou správně napsanou reakci: 0,50 bodu

za správné určení stability: 1,00 bodu

celkem: 2,00 bodu

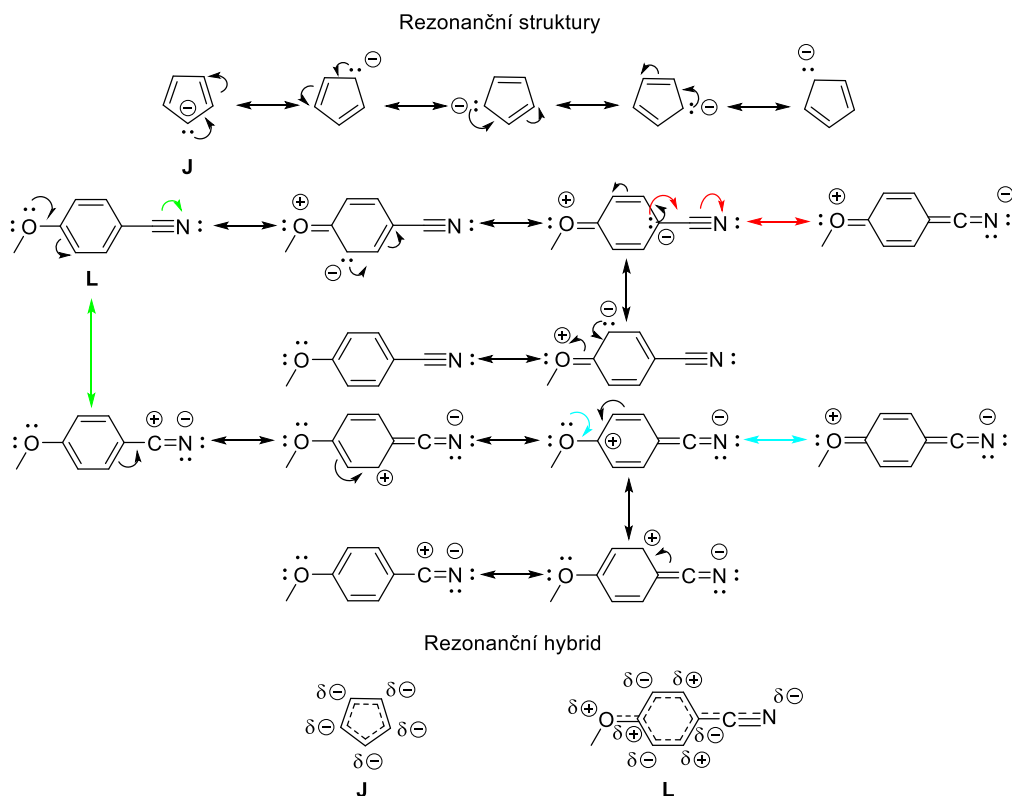
Úloha 2 (Anti)Aromatický a funkcionalizovaný systém

22 bodů

- 1) Jedná se o aromát s cyklickým delokalizovaným systémem vazeb, a proto je délka všech C-C vazeb stejná a leží mezi délkou vazby jednoduché a dvojné (1,39 Å). Přesná délka C-C vazby není předmětem bodované otázky.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

2)



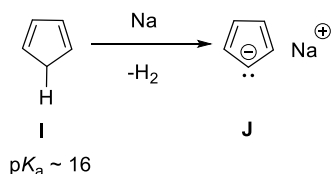
za kompletní správnou rezonanci J: 4,00 bodu

za rezonanční hybrid J: 1,00 bodu

za každou správnou vybranou rezonanční strukturu L: 1,00 bod (max. 3,00 body), stačí tedy tři vybrané struktury

celkem: 8,00 bodu

- 3) Díky aromatickému charakteru vznikající konjugované báze J je výchozí cyklopentadien I kyselý a lze ho deprotonovat například působením alkalických kovů, polárních organokovů (*n*BuLi, Grignardova činidla), hydridů kovů či analogickými bázemi.



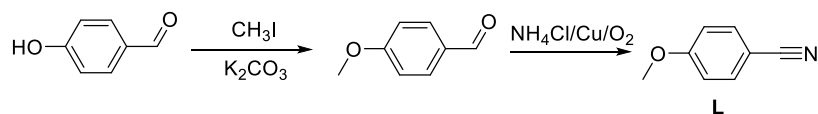
za rovnici s vhodně zvolenou bází: 2,00 bodu

za odhad $\text{p}K_a$ (tolerance ± 5 jednotek): 1,00 bodu

celkem: 3,00 bodu

- 4) Typická syntéza sestává z *O*-methylace za vzniku 4-methoxybenzaldehydu a jeho následného převedení na aldimin a oxidace na nitril. Tvorbu aldiminu a oxidaci lze provést jako *one-pot* reakci.

Převod aldehydu na nitril lze uskutečnit i prostřednictvím jeho reakce s hydroxylaminem za vzniku oximu a následným odštěpením vody, tuto odpověď lze rovněž uznat jako správnou.



za správný první krok: 2,00 bodu

za správný druhý krok: 4,00 bodu

celkem: 6,00 bodu

- 5) Typickými elektron donory jsou skupiny s volným elektronovým párem, které mají kladný mezomerní efekt, např. $N(CH_3)_2$, NH_2 , OH , OCH_3 , SH , SCH_3 apod.

Typickými elektron akceptory jsou skupiny obsahující polarizovanou násobnou vazbu, které mají záporný mezomerní efekt, např. CN , $COOH$, CHO , NO_2 , SO_3H apod.

za správné dva elektron donory: 2,00 bodu

za správné dva elektron akceptory: 2,00 bodu

celkem: 4,00 bodu

Úloha 3 Vlastnosti konjugovaných systémů

21 bodů

- 1) V porovnání s ethenem a buta-1,3-dienem obsahuje hexa-1,3,5-trien jednu resp. dvě dvojně vazby navíc, a proto bude jeho HOMO–LUMO rozdíl menší (456 kcal/mol) a jeho excitace bude usnadněna. Využít tak lze foton s nižší energií, tedy vyšší vlnovou délkou 258 nm (vs. 165 a 217 nm). Správná odpověď je proto foton s nižší energií.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 2) Substituenty s polarizovanou násobnou vazbou se stávají součástí konjugovaného systému, tedy vytváří společně s konjugovaným systémem chromofor. Auxochromy jsou tak převážně elektron donorní substituenty s volným elektronovým párem, a tudíž kladným mezomerním efektem. Typickými auxochromy jsou např. $N(CH_3)_2$, NH_2 , OH , OCH_3 , SH , SCH_3 atd.

za každý správný příklad auxochromu: 1,00 bod (max. 2,00 bodu)

za správné určení mezomerního efektu: 1,00 bodu

celkem: 3,00 bodu

- 3) Nejnižší absorpční maximum lze očekávat pro cyklopentadien **I**, který je sice cyklický a konjugovaný, nikoliv však aromatický. Dále pak benzen, který je aromatický, ale neobsahuje žádný další auxochrom. Molekula **L** je v push-pull uspořádání s elektron donorní methoxy skupinou a elektron akceptorem v podobě nitrilu, a dochází tak k vnitřnímu přenosu náboje. Správné pořadí molekul je proto **I**, benzen, **L**.

V literatuře lze nalézt následující hodnoty λ_{max}^A v ethanolu: 239 nm (**I**), 252 nm (benzen) a 271 nm (**L**), které ale nejsou součástí bodované otázky.

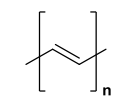
za správné seřazení: 3,00 bodu

za správné odůvodnění: 3,00 bodu

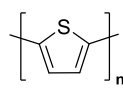
celkem: 6,00 bodu

4)

Struktura polymerů

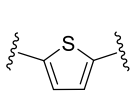
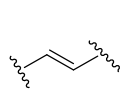


Polyacetylen

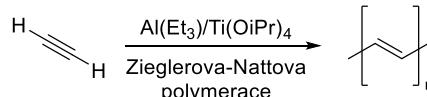


Polythiofen

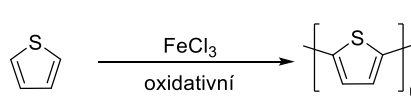
Mer



Typická příprava



Zieglerova-Nattova polymerace



oxidativní polymerace

Rovnice polymerace jsou uvedeny jen pro úplnost, boduje se pouze správné uvedení monomeru.

za správnou strukturu polymeru: 1,00 bodu

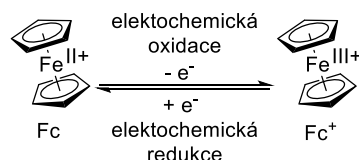
za správné označení meru: 1,00 bodu

za správný návrh monomeru: 1,00 bodu

celkem: 6,00 bodu

- 5) Molekula ferrocenu (Fc) obsahuje centrální Fe^{2+} iont sendvičovaný mezi dvěma cyklopentadienylovými ligandy. Principiálně tak může docházet k oxidaci centrálního atomu Fe za vzniku ferrocenia (Fc^+).

Tato reversibilní elektrochemická oxidace probíhá při potenciálu +0.64 V (není součástí bodované odpovědi).



za správnou odpověď: 4,00 bodu

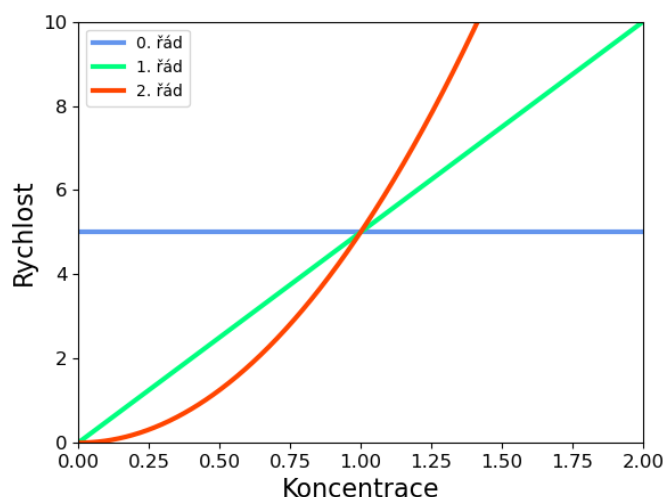
FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 bodů

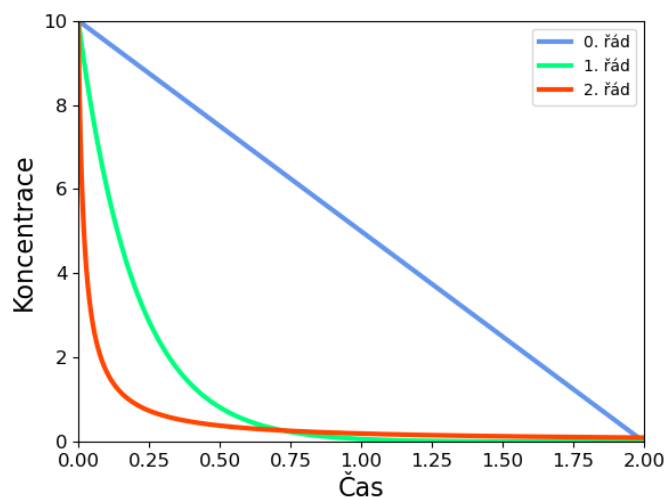
Úloha 1 Rozcvička

20 bodů

- 1) V grafu níže jsou zakresleny závislosti rychlostí na koncentraci pro všechny tři řády: 0. (modrá), 1. (zelená) a 2. (červená). Důležitá je zde kvalitativní závislost, pro reakci 0. řádu je rychlost konstantní a rovna hodnotě rychlostní konstanty, pro 1. řád rychlost narůstá lineárně s koncentrací a pro 2. řád roste rychlost kvadraticky s koncentrací.
za každou křivku po 1,00 bodu, za popisek os 1,00 bodu

**celkem 4,00 bodu**

- 2) V grafu níže je zobrazen pokles koncentrace reaktantu v závislosti na čase pro reakce různého řádu: 0. (modrá), 1. (zelená) a 2. (červená). Důležitá je zde kvalitativní závislost, kdy na počátku klesá nejrychleji koncentrace pro reakci 2. řádu, a pak pro 1. řádu. Po určitém čase ovšem dojde k výměně a pokles pro reakci 1. řádu je rychlejší jak pro řád 2. Pro 0. řád je pokles lineární.



za každou křivku po 1,00 bodu, za popisek os 1,00 bodu
celkem 4,00 bodu

3)

- a) 0. řád
- b) 1. řád
- c) ½. řád
- d) 2. řád

*za každý řád: 1,00 bodu***celkem: 4,00 bodu**

4) Arrheniova rovnice, exponenciální funkce

za správnou odpověď: 2,00 bodu

5) ASS se může uplatnit pro graf A, kde sledujeme na počátku mírný nárůst koncentrace meziprojektu M, který se téměř ihned začne odbourávat na produkt P a koncentrace po zbytek reakce je téměř konstantní. Naopak u grafu B vidíme vysokou akumulaci meziprojektu M, než se začne odbourávat.

za správnou odpověď: 3,00 bodu

6) Meziprojekt se nesmí hromadit a musí být téměř okamžitě zpracováván následnou reakcí, musí tedy platit:

$$k_1 \ll k_2$$

za správnou a odůvodněnou odpověď: 3,00 bodu

Úloha 2 Ozon**20 bodů**

- 1) Jedná se o reakce (1) a (3), kdy dochází k pohlcování UV záření.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 2) Jedná se o reakce 1. řádu, jednotky budou tedy s^{-1} . Hodnota rychlostní konstanty J_1 je mnohem nižší než hodnota rychlostní konstanty J_3 , můžeme tedy říct, že reakce (3) je rychlejší než reakce (1).

za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 3) Čím blíže k povrchu Země jsme, tím širší je vrstva atmosféry a tím více záření přicházejícího z vesmíru je pohlceno. V důsledku toho se hodnota fotochemických rychlostních konstant zvyšuje s rostoucí nadmořskou výškou.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 4) Molekulový kyslík se rozpadá reakcí prvního řádu na atomární kyslík, kdy z jedné molekuly kyslíku vzniknou dva atomové radikály kyslíku.

$$n_{O_2}(t) = n_{O_2}^0 \exp(-J_1 t)$$

$$n_O(t) = 2 \cdot [n_{O_2}^0 - n_{O_2}(t)]$$

Látkové množství molekul kyslíku v atmosféře spočítáme pomocí stavové rovnice ideálního plynu. Jelikož pracujeme s konstantním objemem, vydělíme látkové množství celkovým objemem a budeme pracovat s látkovou koncentrací.

$$p_{O_2} V = n_{O_2}^0 RT \rightarrow x_{O_2} p = c_{O_2}^0 RT$$

$$c_{O_2}^0 = \frac{0,21 \cdot 10^{13} 25}{8,314 \cdot 298} = \underline{8,588 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

Získanou koncentraci dosadíme do předchozího vztahu a vynásobíme Avogadrovou konstantou pro převod na molekuly. Čas reakce si také musíme z hodin převést na sekundy a navíc celý výraz podělíme pro převod na dm^3 .

$$N_O = 2 \cdot N_A \cdot [c_{O_2}^0 - c_{O_2}^0 \exp(-J_1 t)] = 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot [8,588 - 8,588 \cdot \exp(-5 \cdot 10^{-10} \cdot 12 \cdot 3600)] \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{N_O = 2,23 \cdot 10^{17} \text{ molekul} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

*za stanovení správného řádu reakce: 1,00 bodu**za výpočet koncentrace kyslíku: 2,00 bodu**za odvození vzorce pro počet částic kyslíku: 1,00 bodu**za správný výsledek: 1,00 bodu***celkem: 5,00 bodu**

5)

a) $\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - J_3[O_3] - k_4[O][O_3]$

b) $k_4[O][O_3] \approx 0$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - J_3[O_3] \approx 0$$

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_3}{k_2[O_2][M]}$$

- c) Rychlostní konstanta J_3 je nižší u povrchu, kde dopadá o něco méně záření než nahoře. Koncentrace $[M]$ a $[O_2]$ jsou závislé na tlaku, který se se snižující nadmořskou výškou rychle zvyšuje a koncentrace také rostou. Tudíž jak faktor J_3 tak i $1/[O_2][M]$ klesají s klesající nadmořskou výškou. Tudíž se snižující se nadmořskou výškou bude poměr O/O_3 nižší a tvrzení je tedy nepravdivé.

*za pododpověď a): 1,00 bodu**za pododpověď b): 2,00 bodu**za pododpověď c): 2,00 bodu***celkem: 5,00 bodu**

6)

a) $\frac{d[O]}{dt} = 2 \cdot J_1[O_2] - k_2[O][O_2][M] + J_3[O_3] - k_4[O][O_3]$

b) $\frac{d[O_3]}{dt} + \frac{d[O]}{dt} = \frac{d[O_3+O]}{dt} = 2 \cdot J_1[O_2] - 2 \cdot k_4[O_3][O]$

c) Rychlost reakce (4) je zanedbatelná oproti rychlé první reakci, tudíž nemůžeme uplatnit ASS.

za pododpověď a): 2,00 bodu

za pododpověď b): 2,00 bodu

za pododpověď c): 2,00 bodu

celkem: 6,00 bodu

Úloha 3 Molekuly v pohybu

20 bodů

1)

- a) i) srážková podmínka, součet poloměrů dvou částic A je vyšší než součet poloměrů částice A a B
 b) ii) aktivační energie je nižší pro reakci B + B
 c) i) přítomnost vodíku znemožní průběh reakce při libovolně orientovaném nárazu, sterický faktor tedy bude nižší než 1

za pododpověď a) a b): 2,00 bodu

za pododpověď c): 3,00 bodu

celkem: 7,00 bodu2) $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(lze uznat i násobky jednotek objemu a času)

za správný výsledek: 1,00 bodu

3)

- a) Arrheniovský faktor vyjádříme ze vzorce pro srážkovou teorii jako předexponenciální faktor, do kterého dosadíme.

$$r_{AB} = r_{\text{NO}_3} + r_{\text{NO}_2} = 3 \text{ \AA}$$

$$\mu_{AB} = m_u \cdot \frac{m_{\text{NO}_3} m_{\text{NO}_2}}{m_{\text{NO}_3} + m_{\text{NO}_2}} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{62 \cdot 46}{62 + 46}$$

$$\mu_{AB} = 4,385 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$A = \pi r_{AB}^2 N_A P_S \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} = 3,1416 \cdot (3 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 1,3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,1416 \cdot 4,385 \cdot 10^{-26}}}$$

$$A = 8,323 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

za správné určení celkového poloměru a převedení Å na m: 2,00 bodu

za správné určení redukované hmotnosti: 2,00 bodu

za správné určení Arrheniovského faktoru: 2,00 bodu

správný výsledek: 1,00 bodu

- b) Poměr konstant spočítáme jednoduchým dosazením do vzorce pro srážkovou teorii a podělením.

$$\frac{k_{295\text{K}}}{k_{520\text{K}}} = 0,65$$

správné určení poměru a dosazení: 2,00 bodu

- c) energii převedeme na vlnovou délku pomocí následujícího vzorce, kde energie se musí dosadit v SI jednotkách:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 299\,792\,458}{2,95 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}$$

$$E = 420 \text{ nm}$$

Vlnová délka 420 nm odpovídá modrofialové barvě (modrá, fialová a podobné variace barev jsou také uznány).

správné určení energie fotonu a dosazení: 2,00 bodu

určení správné barvy: 1,00 bodu

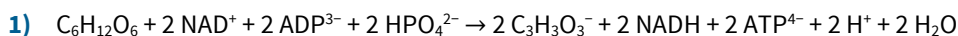
celkem: 12,00 bodu

BIOCHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Glykolýza I

22 bodů



lze psát i s $2 H_3O^+$ místo $2 H^+ + 2 H_2O$

lze uznat i rovnici s $H_2PO_4^-$ (kde vzniká o dva H^+ více)

za správnou odpověď 1,00 bodu

Z rovnice není zjevné, že se zachovávají i počty atomů kyslíku – museli bychom si rozepsat ADP a ATP např. jako $AdO-P_2O_7^{3-}$ a $AdO-P_3O_{10}^{4-}$.

ADP a ATP jsou za fyziologických podmínek plně deprotonované s náboji -3 a -4 . Kyselina fosforečná má ale pK_a 2,1, 7,2 a 12,7 – budeme tedy mít přibližně stejně $H_2PO_4^-$ jako HPO_4^{2-} .

2) Za aerobních podmínek může NADH vstoupit do dýchacího řetězce, kde se oxiduje zpět na NAD^+ .

Za anaerobních podmínek může redukovat pyruvát na laktát – touto reakcí se také obnoví NAD^+ , ale nezískáme žádné ATP.

za každou dráhu 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

U některých organismů je ještě možnost dekarboxylovat pyruvát na acetaldehyd a ten pomocí NADH zredukovat na ethanol. To lidé ale neumí.

3) Nula.

za správnou odpověď 1,00 bodu

V glykolýze spotřebujeme 2 ATP na začátku a každá molekula GAP nám poskytne 2 ATP. Pokud využijeme jen jednu molekulu GAP, získáme $2 - 2 = 0$ molekul ATP.

4) Ze vztahu pro rovnovážnou konstantu máme (pro $t = 36,5$ °C)

$$K = \frac{[GAP]}{[DHAP]} = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 3,44 \times 10^{-3}.$$

Abychom vyjádřili poměr, tak potřebujeme podíl $[GAP]$ vůči celkové koncentraci,

$$\frac{[GAP]}{[GAP] + [DHAP]} = \frac{\frac{[GAP]}{[DHAP]}}{\frac{[GAP]}{[DHAP]} + 1} = \frac{K}{K + 1} = 0,003,$$

neboli 0,3 %. Poměr DHAP : GAP v rovnováze je tedy 99,7 : 0,3.

Mohlo by se zdát, že to je pro glykolýzu problém – na další reakce potřebujeme GAP, nikoli DHAP. Glykolýza ale probíhá, protože GAP je neustále odčerpáván dalšími reakcemi, a dle Le Chatelierova principu se tedy stále více DHAP mění na GAP. Klíčová je *nevratná* přeměna fosfoenolpyruvátu na pyruvát – ta sledem rovnováh postupně odčerpá všechny intermedie druhé poloviny glykolýzy.

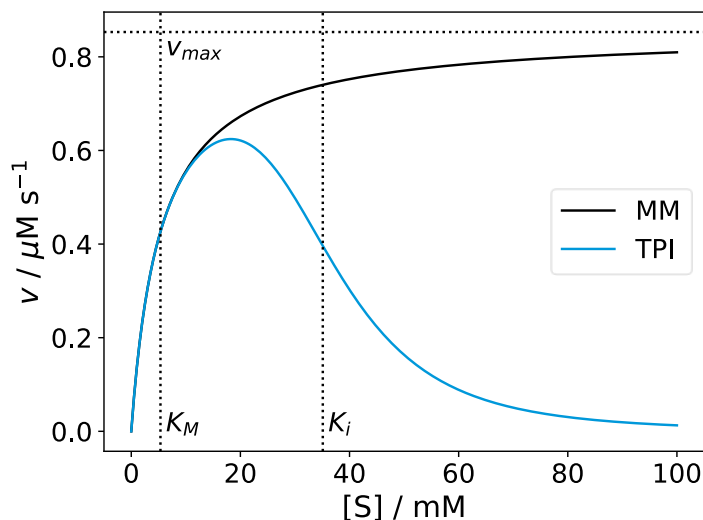
za výpočet rovnovážné konstanty 1,00 bodu

za správný poměr 0,50 bodu

za vysvětlení 1,50 bodu

celkem 3,00 bodu

5) Člen se čtvrtou mocninou reprezentuje *inhibici substrátem*. Vidíme, že rychlost reakce nejprve stoupá s koncentrací substrátu, ale pokud přesáhneme kritické množství, tak začne klesat. (Rovnice je odvozená empiricky a přesný mechanismus této inhibice není jasný.)



za inhibici substrátem 1,00 bodu

za graf 2,00 bodu

celkem 3,00 bodu

- 6) Hlavní výhodou je pravděpodobně to, že fosforylované látky jsou nabitě, což jim brání utéci z buňky přes cytoplazmatickou membránu.

Další možností je, že fosforylace aktivuje glukózu pro další glykolytické reakce.

stačí uvést jednu z odpovědí

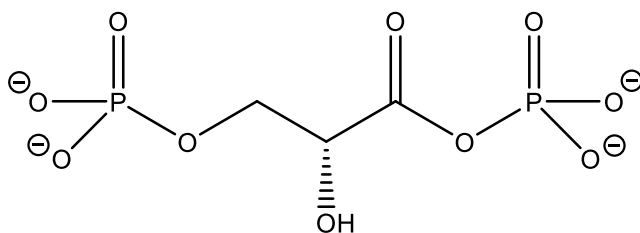
za správnou odpověď 1,50 bodu

Tomuto jevu, kdy v první části spotřebujeme ATP, ale v druhé ho vyrobíme více, se občas říká „turbo design“. Existují argumenty, proč je taková sekvence reakcí optimální – viz např. [Meléndez-Hevia, E., Waddell, T. G., Heinrich, R., & Montero, F. (1997). Theoretical approaches to the evolutionary optimization of glycolysis: chemical analysis. *European Journal of Biochemistry*, 244(2), 527–543.]

První vysvětlení se může zdát trochu neúplné – ani samotná glukóza přeci neprochází přes cytoplazmatickou membránu. Ta se ale do buňky dostává facilitovanou difuzí, a může tak stejně dobře pronikat ven jako dovnitř. Maximální koncentrace glukózy v buňce je pak rovna okolní koncentraci (to neplatí např. pro střevní buňky, které umí aktivní transport). Fosforylované cukry své transportní proteiny nemají, a nemohou se tak dostat ven ani difuzí.

Druhé vysvětlení se mi zdá trochu podezřelé – chemický význam takové „aktivace“ je poněkud mlhavý. I když je zřejmé, že fosfát se v glykolýze někde objevit musí (abychom vůbec mohli vyrábět ATP), není mi jasné, proč by G6P byl nutně „reaktivnější“ než glukóza.

- 7) 1,3-bisfosfoglycerát (1,3-BPG)



za název 0,50 bodu

za strukturu (lze uznat i jinak protonované stavy): 0,50 bodu

celkem 1,00 bodu

- 8) Získáme tři ATP namísto dvou – přeskočili jsme fosforylaci glukózy na glukóza-6-fosfát (G6P).

Svaly často pracují za anaerobních podmínek, kdy je glykolýza hlavním zdrojem ATP – využíváním glykogenu tak mohou získat o 50 % více energie, než kdyby využívaly glukózu.

za množství ATP 1,00 bodu

za vysvětlení 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 9) NADH buňka využívá pro katabolické reakce, zatímco NADPH pro reakce anabolické (např. syntéza mastných kyselin nebo cholesterolu). Mít dvě odlišné sloučeniny jí umožňuje regulovat tyto metabolické dráhy nezávisle na sobě.

za správnou odpověď 1,00 bodu

- 10) Fosfát je dobrá odlišující skupina, protože je nabitý. To mu umožňuje tvořit s proteiny silné interakce pomocí elektrostatiky nebo vodíkových můstků. Enzymy podle těchto interakcí tak mohou jednoduše poznat, jestli se jedná o NADH, nebo o NADPH.

Podobné vlastnosti by měla např. sulfátová skupina, $R-OSO_3^-$. Ta je ale v přírodních látkách mnohem méně běžná než ta fosfátová.

za vysvětlení 1,00 bodu

za navržení vhodné skupiny 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

- 11) Že reakce je v rovnováze.

za správnou odpověď 1,00 bodu

- 12) Vidíme, že většina kroků má ΔG blízkou nule – jejich koncentrace jsou tedy v rovnováze. Tři regulované kroky poznáme jako „skoky“ v grafu skutečné Gibbsovy energie – ty totiž v rovnováze nejsou.

za správnou odpověď 1,00 bodu

Pro regulaci glykolytického toku nám vskutku stačí regulovat tyto tři enzymy – jak jsme zjistili v otázce 4, o zbytek se postará Le Chatelierův princip.

- 13) Na základě Le Chatelierova principu by pro regulaci glykolytického toku stačilo regulovat jen jednu reakci – např. tu první, nebo tu poslední (ideálně obě dvě).

1,00 bodu

Glukóza ale není využívána jen v glykolýze, nýbrž i v dalších reakcích – např. při výrobě glykogenu nebo v pentózofosfátové dráze. Tyto další dráhy vycházejí z první části glykolýzy – buňka tedy chce regulovat tok první a druhou polovinou separátně. Proto máme i regulovaný enzym PFK-1 „uprostřed“ dráhy.

1,00 bodu

Fosforylace glukózy navíc reguluje i celkové množství glukózy v buňce, a nepřímo tedy i transport glukózy do buňky.

0,50 bodu

celkem 2,50 bodu

Úloha 2 Lac operon**13 bodů**

1) LacI je lac represor – transkripční faktor, který inhibuje transkripci na silném promotoru lac operonu.
za správnou odpověď 1,00 bodu

2) LacY je permeáza – umožňuje vstup laktózy do buňky.
za správnou odpověď 1,00 bodu

3) A = laktóza, B = allolaktóza, C = galaktóza
za každou látku 0,50 bodu
celkem 1,50 bodu

4) Liší se polohou glykosidické vazby.
za správnou odpověď 1,00 bodu

Allolaktóza (B) je inhibitor proteinu LacI – aktivuje tedy transkripci lac operonu.
za správnou odpověď 1,00 bodu
celkem 2,00 bodu

5) Slabý promotor zajišťuje transkripci LacI – ten je konstantně potřeba, aby reguloval metabolismus laktózy, ale není ho potřeba velké množství; slabý promotor je tedy vhodný.

Zároveň také zajišťuje transkripci LacZ a LacY – jejich malé množství je potřeba, aby se laktóza vůbec dostala do buňky a mohla aktivovat lac operon.

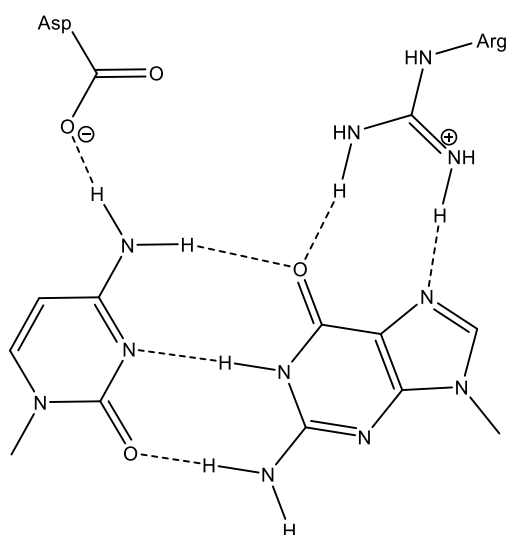
za každý důvod 1,00 bodu
celkem 2,00 bodu

6)

glukóza	laktóza	lac operon aktivní?
✓	✓	NE
✓	×	NE
×	✓	ANO
×	×	NE

za tři správné řádky 0,50 bodu
za kompletní odpověď 1,50 bodu

7) Např. arginin a aspartát:



Klíčové je správně přiřadit, kam patří akceptory a donory vodíkových vazeb. Bylo by tedy možné použít i threonin místo aspartátu.

za vhodnou odpověď 2,00 bodu

8)

a) LacZ postupně hydrolyzuje allolaktózu. Bez přísunu laktózy do buňky se ale nevyrábí žádná nová, takže se postupně odváže z *lac* represoru (LacI) a ten začne opět být aktivní.

za správnou odpověď 1,00 bodu

b) Buňka sice netranskribuje *lac* operon, ale pořád má *lac* mRNA a Lac proteiny; ty z buňky nezmizely.

za správnou odpověď 1,00 bodu

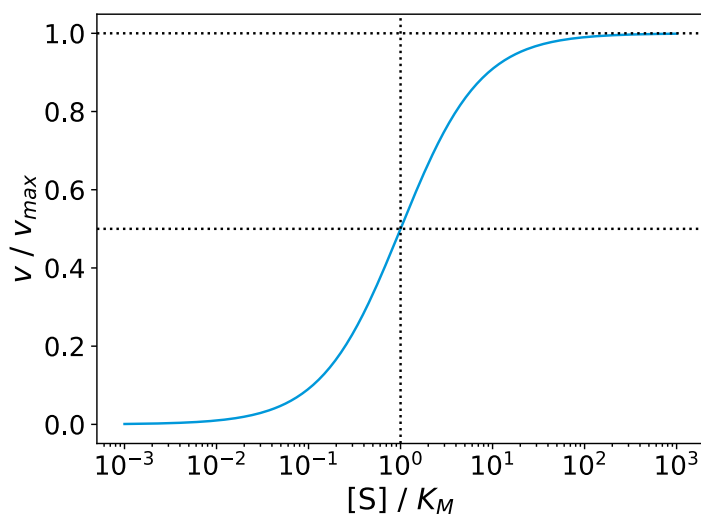
celkem 2,00 bodu

I mRNA a proteiny se nakonec degradují, ale to nějakou dobu trvá.

Úloha 3 Teoretická

25 bodů

1)



za správný graf 2,00 bodu

2) Enzym nyní bude mít tři stavy – volný, s navázaným substrátem a s navázaným produktem. To můžeme zapsat následující tabulkou.

stav	váha	rychlost
	1	0
	$\frac{[S]}{K_M^S}$	v_{\max}^S
	$\frac{[P]}{K_M^P}$	$-v_{\max}^P$

Váha každého stavu je vydělena odpovídající Michaelisovou konstantou a rychlost bereme ve směru produktu, v posledním řádku je tedy záporná.

Celková rychlost enzymu je vážený průměr rychlostí, což nám poskytne výsledek v zadání.

za každý řádek tabulky 1,00 bodu

za vysvětlení 0,50 bodu

celkem 3,50 bodu

3) Platí, že

$$\frac{[R]}{[T]} = K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

a $[R] + [T] = [E]_{\text{tot}}$, takže

$$[R] = K[T] = K[E]_{\text{tot}} - K[R],$$

a tedy

$$[R] = \frac{K[E]_{\text{tot}}}{1 + K}.$$

1,00 bodu

a) Ze zadání platí $\Delta G^\circ = 4RT$, a máme tedy $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = e^{-4} \approx 0,0183$.Po dosazení do rovnice výše získáme $[R] = 0,18 \mu\text{M}$.

za správný výsledek 0,50 bodu

b) Máme $\Delta G^\circ = -6RT$, a tedy $K = e^6 \approx 403$. Tak získáme $[R] = 9,98 \mu\text{M}$.

za správný výsledek 0,50 bodu

c) Aktivita je přímo úměrná $[R]$, zvýší se tedy $9,98 / 0,18 = 55\times$.

za správný výsledek 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

4) Platí, že

$$\frac{[\text{DNA}_a]}{[\text{DNA}_i][\text{TF}]^n} = K_d^{-n},$$

a zároveň $[\text{DNA}_a] + [\text{DNA}_i] = [\text{DNA}]_{\text{tot}}$. Dostaneme tak

$$K_d^n [\text{DNA}_a] = [\text{DNA}_i][\text{TF}]^n = ([\text{DNA}]_{\text{tot}} - [\text{DNA}_a])[\text{TF}]^n.$$

Odtud pak platí

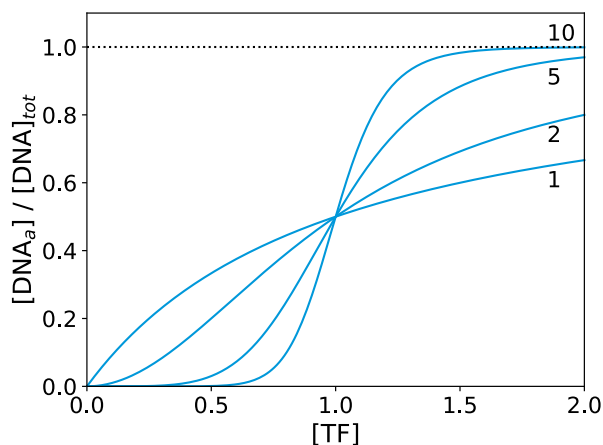
$$[\text{DNA}_a](K_d^n + [\text{TF}]^n) = [\text{DNA}]_{\text{tot}}[\text{TF}]^n,$$

neboli

$$\frac{[\text{DNA}_a]}{[\text{DNA}]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{TF}]^n}{K_d^n + [\text{TF}]^n}.$$

za správnou odpověď 2,00 bodu

5)



za správný graf 2,50 bodu

- 6) Z rovnice z otázky 4 můžeme vyjádřit

$$[\text{TF}] = K_d \left(\frac{f}{1-f} \right)^{1/n},$$

kde f je podíl aktivní DNA. Dosadíme-li $f = 0,9$ a $f = 0,1$, poměr těchto dvou výsledků nám dá citlivost.

Pro $n = 1$ získáme $9 / 0,11 = 81$.

Pro $n = 10$ získáme $1,246 / 0,803 = 1,55$.

Nezapomeňte, že *nižší* číslo znamená *vyšší* citlivost – kooperativní systém je tedy mnohem citlivější, jak je patrné i z grafu výše.

za každý správný výsledek 1,00 bodu

celkem 2,00 bodu

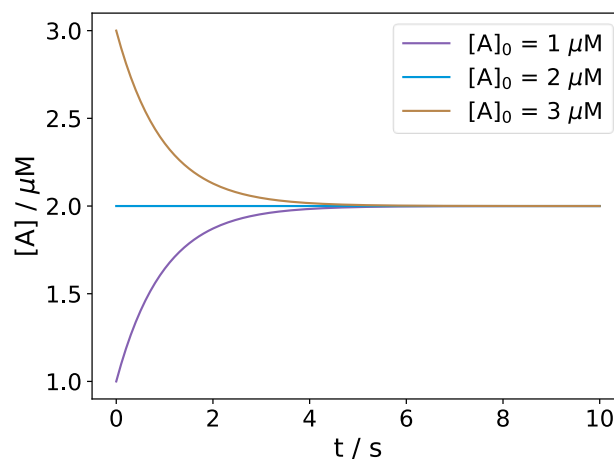
- 7) Provozní geny jsou takové, které buňka potřebuje na vykonávání základních životních funkcí – jsou tedy stále podobně aktivní. (Příkladem mohou být např. geny kódující ribozomální RNA nebo RNAP.)

za správnou odpověď 1,00 bodu

- 8) Rychlost transkripce.

za správnou odpověď 1,00 bodu

- 9)



stačí schematické znázornění exponenciální závislosti na čase

správnost časové osy není třeba hodnotit

za vhodný graf 2,00 bodu

- 10) Musíme vyřešit rovnici

$$-\gamma A + \frac{\alpha' K_d}{K_d + A} = 0.$$

Úpravou získáme kvadratickou rovnici

$$A^2 + K_d A - \frac{\alpha' K_d}{\gamma} = 0,$$

jejímž řešením je

$$A = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + \frac{4\alpha' K_d}{\gamma}}}{2}.$$

Druhé řešení je záporné, a nemá tedy biochemický smysl.

za správnou odpověď 2,00 bodu

- 11)** Robustní systém je takový, kdy výstup (tedy koncentrace A) závisí jen slabě na nějakém parametru (zde rychlosti transkripce).

Na grafu přímo vidíme, že když se α (resp. α') zvedne o určitou hodnotu, u systému s negativní zpětnou vazbou to vyvolá menší odezvu. Obecně to pak je dané tím, že křivka pro tento systém je konkávní a ne lineární.

za správnou odpověď 2,00 bodu

- 12)** Ve stacionárním stavu musí platit

$$-\gamma A + \frac{\alpha' K_d}{K_d + A} = 0,$$

a tedy

$$\alpha' = \frac{\gamma A}{K_d} (K_d + A).$$

Konečná koncentrace A ale musí být rovna α/γ , a tedy

$$\alpha' = \frac{\alpha}{K_d} \left(K_d + \frac{\alpha}{\gamma} \right) = 4 \mu\text{M s}^{-1}.$$

za správnou odpověď 2,00 bodu