



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády



62. ROČNÍK

2025/2026

ŠKOLNÍ KOLO

KATEGORIE A/E

KONTROLNÍ TEST

ŘEŠENÍ

240 UNIVERZÁLNÍCH BODŮ

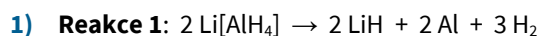
60 bodů kategorie A | 40 bodů kategorie E

ANORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Improvizovaná výroba hliníku

25 bodů



za správnou rovnici: 1,00 bodu

za vyčíslení: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

2) Látkové množství LAHu:

$$n_{\text{LAH}} = m_{\text{LAH}}/M_{\text{LAH}} = 1000 \text{ kg}/37,954 \text{ (g/mol)} = 26,348 \text{ kmol}$$

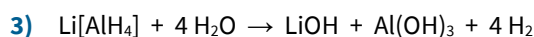
1,00 bodu

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

1,00 bodu

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}} = 26,348 \text{ mol} \cdot 26,982 \text{ (g/mol)} = 710,9 \text{ kg}$$

1,00 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

za správnou rovnici: 1,00 bodu

za vyčíslení: 1,00 bodu

Oxidující i redukující se prvek je vodík.

za každou z odpovědí: 0,50 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

4) Procentuální množství hliníku, které jsme získali oproti teoretickému množství je stejné, jako procentuální množství dostupného LAHu.

1,00 bodu

$$w_{\text{LAH}}^{\text{přítomný}} = m_{\text{Al}}^{\text{získané}}/m_{\text{Al}}^{\text{teoretické}} = 500 \text{ kg}/710 \text{ kg} = 70,3 \%$$

1,00 bodu

$$w_{\text{LAH}}^{\text{zreagovaný}} = 100 \% - 70,3 \% = 29,7 \%$$

1,00 bodu

za správný výsledek získaný jakoukoliv rozumnou úvahou celkem: max. 3,00 bodu

5) $n_{H_2} = 3/2 n_{LAH} = 3/2 n_{Al}$

1,00 bodu

$$n_{H_2} = 3/2 \cdot m_{Al} / M_{Al} = 3/2 \cdot 500 \text{ kg} / 26,982 \text{ (g/mol)} = 27,796 \text{ kmol}$$

$$V = V_m \cdot n_{H_2} = 27,796 \text{ kmol} \cdot 24,46 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

1,00 bodu

$$V = 679,9 \text{ m}^3$$

1,00 bodu

Abychom zjistili, zda hrozí výbuch, je třeba spočítat objemový zlomek vodíku v místnosti:

$$\varphi_{H_2} = V_{H_2} / (4 \cdot V_{místnost})$$

$$\varphi_{H_2} = 679,9 \text{ m}^3 / (4 \cdot (3 \cdot 7 \cdot 20) \text{ m}^3) = 40 \%$$

1,00 bodu

Ano, k výbuchu skutečně může dojít.

1,00 bodu

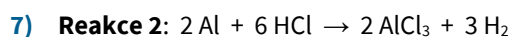
celkem: max. 5,00 bodu

6) (stabilní za nízké teploty) $Al(OH)_3 < AlO(OH) < Al_2O_3$ (stabilní za vysoké teploty)

za každý správný vzorec: 1,00 bodu

za správné řazení: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu



za každou správnou rovnici 1,00 bodu

za každé správné vyčíslení 1,00 bodu

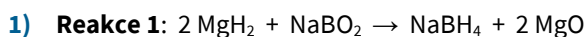
celkem: max. 4,00 bodu

8) Hliník se pokrývá vrstvou oxidu hlinitého, který s kyselinou chlorovodíkovou reaguje pomalu.

za správné vysvětlení: 1,00 bodu

Úloha 2 Borité obludárium

17 bodů

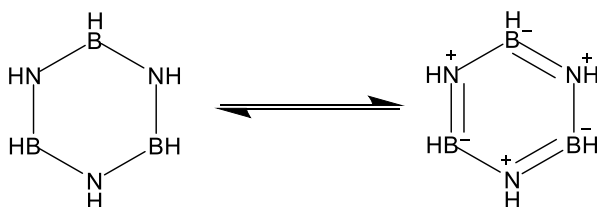


za každou správnou rovnici: 1,00 bodu

za správné vyčíslení: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

2) Libovolná z rezonančních struktur:



za správnou strukturu: 3,00 bodu

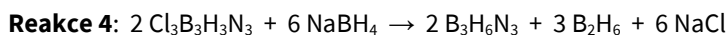
3) Dusík má volný elektronový pár a chová se jako Lewisova báze, zatímco bor má prázdný orbital a chová se jako Lewisova kyselina. Dusík může poskytnout elektrony boru a vytvořit tak donor–akceptorovou vazbu. V tu chvíli je vytvořen konjugovaný systém dvojných vazeb, a borazin se chová podobně jako benzen.

za správné vysvětlení: 1,00 bodu

4) Bor se chová jako Lewisova kyselina, jak bylo zmíněno dříve, zatímco chloridový anion má nadbytek elektronů a chová se jako Lewisova báze. Proto se chlor váže k boru.

za správné vysvětlení: 1,00 bodu

za správné určení prvku: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

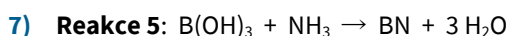
za každou správnou rovnici: 1,00 bodu

za každé správné vyčíslení: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

6) nitrid boritý

za správný název 1,00 bodu



za správnou rovnici: 1,00 bodu

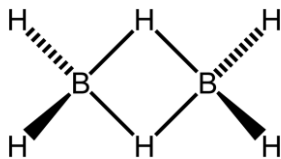
za správné vyčíslení: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

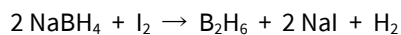
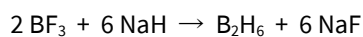
Úloha 3 Nejmenší z malých

18 bodů

- 1) Látka
- A**
- je diboran, viz strukturní vzorec:



Vyčíslené rovnice:



za strukturní vzorec: 1,00 bodu

za každou vyčíslenou rovnici: 2,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

- 2)
- $\text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

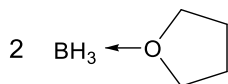
za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 3) Lewisova báze je látka s volným elektronovým párem.

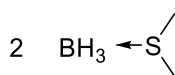
za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 4)

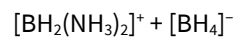
a)



b)



c)



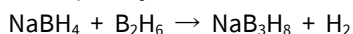
za správné odpovědi a) a b): 1,00 bodu

za každý vzorec v odpovědi c): 1,00 bodu

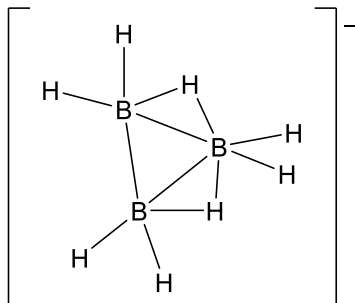
celkem: max. 4,00 bodu

- 5)
- $\text{BH}_4^- + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{B}_3\text{H}_8^- + \text{H}_2$

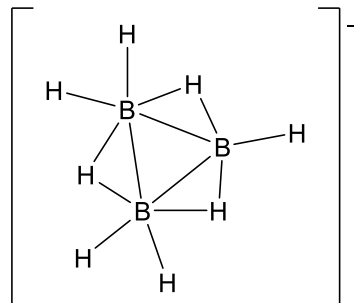
Lze zapsat i jako celkovou rovnici:



Struktura vzniklého klastru:



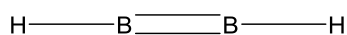
Studenti mohou určit také následující strukturu, kterou je taky možné uzнат.



za vyčíslenou rovnici: 2,00 bodu

za strukturu B_3H_8^- : 2,00 bodu**celkem: max. 4,00 bodu**

- 6) Produkt
- C**
- je
- B_2H_2
- (občas nazývaný též diboren), s následující lineární strukturou:

**za správnou odpověď: 2,00 bodu**

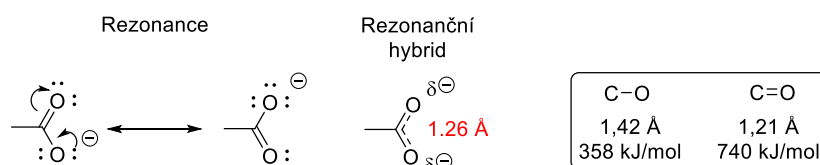
ORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Konjugované systémy

20 bodů

- 1) Rezonanční struktury, resp. rezonanční hybrid, acetátového iontu jasně ukazují molekulu s rovinou symetrie. Náboj je rovnoměrně rozprostřen přes oba atomy kyslíku, a tudíž nelze rozlišit C-O a C=O vazby. Tomu odpovídá i experimentálně zjištěná délka C-O vazby (1,26 Å) ležící na pomezí jednoduché a dvojné vazby (přesná délka vazby není předmětem bodované otázky).



za správnou strukturu acetátového aniontu (s náboji a volnými elektronovými páry): 0,50 bodu

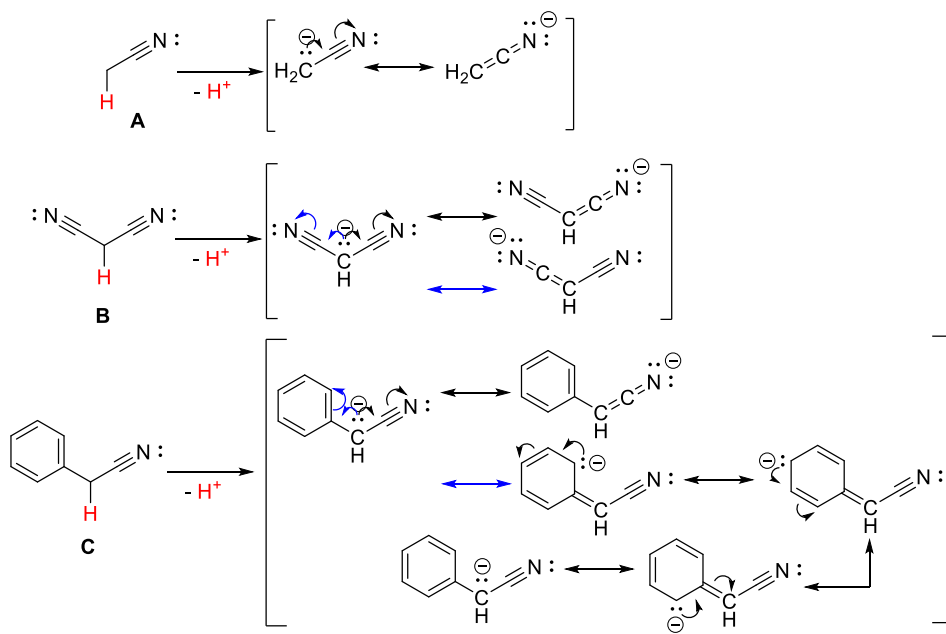
za správnou rezonanci: 0,50 bodu

za správný rezonanční hybrid: 0,50 bodu

za správné určení stejné délky C-O a C=O vazeb: 0,50 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

- 2) Stabilizace rezonancí vzniklého karbaniontu do jedné nitrilové funkce je stejná pro všechny tři molekuly. Potřeba je tedy rozhodnout mezi mírou stabilizace rezonancí do druhého nitrilu (**B**) nebo benzenového jádra (**C**). Ve školním kole jsme se naučili, že rezonanční hybrid je váženým průměrem jednotlivých rezonančních struktur. V případě rezonance do druhého nitrilu dochází k distribuci elektronové hustoty na elektronegativní atom dusíku, což je výrazný stabilizující efekt pro vzniklou konjugovanou bázi. Přestože můžeme pro karbaniont vzniklý z molekuly **C** napsat více rezonančních struktur, náboj je lokalizován vždy na atomu uhlíku. Nejkyselejší je tak malondinitril **B**, poté fenylacetonitril **C** a nejméně kyselý je samotný acetonitril **A**. Tomu odpovídají i experimentálně zjištěné hodnoty pK_a (DMSO): 31 (**A**), 11 (**B**) a 22 (**C**), které ale nejsou předmětem bodované otázky.



A, za správnou strukturu karbaniontu: 0,50 bodu

A, za správnou rezonanční strukturu: 0,50 bodu

B, za správnou strukturu karbaniontu: 0,50 bodu

B, za správnou rezonanční strukturu: 0,50 bodu

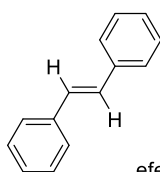
C, za správnou strukturu karbaniontu: 0,50 bodu

C, za každou správnou rezonanční strukturu: 0,50 bodu (max. 2,50 bodu)

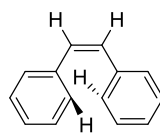
za správné seřazení podle kyselosti: 1,00 bodu

celkem: max 6,00 bodu

3)



(E)-stilben
planární systém
efektivní překryv p-orbitalů
systém výrazně stabilizován efektivní konjugací
krystalická látka



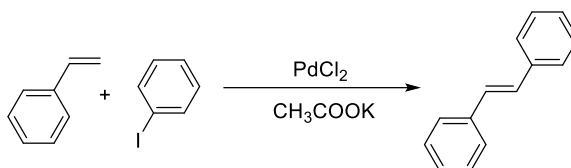
(Z)-stilben
výrazná repulze obou benzenových jader
neplanární systém
méně stabilní izomer
kapalina

za každý zakreslený izomer: 1,00 bodu

za určení, který je stabilnější, včetně vysvětlení: 2,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 4) Jedná se o tvorbu C-C vazby, kterou lze katalyzovat řadou Pd-prekatalyzátorů, jako jsou PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ nebo $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Reakce vždy vyžaduje přítomnost nějaké báze (acetát, amin, fosforečnan, uhličitán), která formálně neutralizuje vznikající halogenovodík. Lze uznat i (Z)-izomer jako produkt.



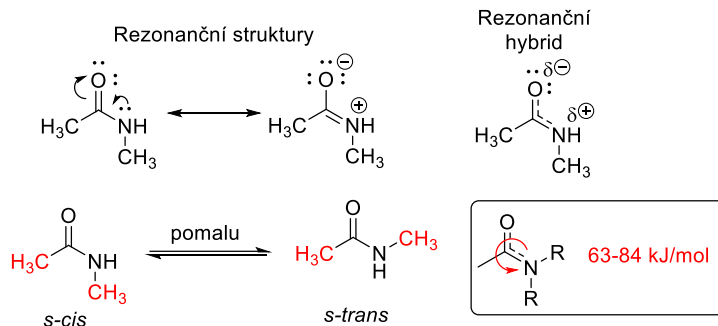
za rovnici: 1,00 bodu

za uvedení vhodného Pd-prekatalyzátoru: 0,50 bodu

za uvedení vhodné báze: 0,50 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

- 5) Obecně může dien (např. buta-1,3-dien) zaujímat dvě konformace kolem centrální „jednoduché“ sigma vazby, kdy jsou obě dvojně vazby orientovány na stejnou (*s-cis*), nebo opačnou stranu (*s-trans*). Velice dobře ale již víme, že systém je konjugovaný, delokalizovaný, a tudíž vazba mezi uhlíky 2 a 3 nemá typický charakter jednoduché sigma vazby. Naprosto analogická situace nastává i v některých amidech, jako je náš *N*-methylethanamid. Z jeho rezonančních struktur, resp. rezonančního hybridu, lehce vyčteme, že C-N vazba má částečně dvojný charakter a není kolem ní volná otáčivost. Tato bráněná rotace má za následek, že lze rozlišit dva konformery, *s-cis* a *s-trans*, podobně jako u dienů.



za strukturu každého konformeru: 2,00 bodu

za rezonanci: 1,00 bodu

za objasnění bráněné rotace: 1,00 bodu

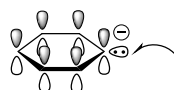
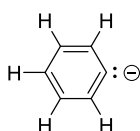
celkem: max. 6,00 bodu

Úloha 2 (Anti)Aromatické a funkcionalizované systémy

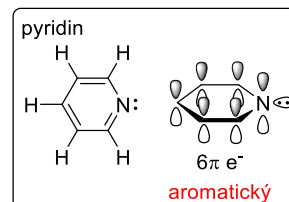
20 bodů

- 1) Fenylový aniont získáme z benzenu odštěpením jednoho vodíku ve formě H^+ iontu. Vzniklý volný elektronový pár bude tedy lokalizován stejně jako původní H-C vazba v rovině kruhu, zatímco všechny p-orbitály vytvářející konjugovaný systém jsou nad/pod rovinou kruhu. Volný elektronový pár se tak nezapojuje do konjugace, systém má stále celkem $6\pi e^-$, a je tudíž aromatický.

Naprostě analogická je situace např. v pyridinu, který má stejné uspořádání elektronů v orbitalech jako fenylový anion (není součástí bodované otázky).



elektronový pár je v rovině kruhu a nepřekrývá se s ostatními p-orbitály tzn. nazapojuje se do konjugace celkem je v konjugovaném systému $6\pi e^-$
→ **aromatický systém**

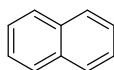


za strukturu aniontu: 1,00 bodu

za objasnění (i slovní) lokalizace elektronů: 2,00 bodu

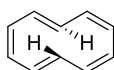
celkem: max. 3,00 bodu

2)



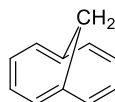
D

konjugovaný
cyklický
 $10\pi e^- [4n+2]$
rovinný
aromatický



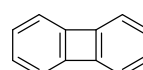
E

konjugovaný
cyklický
 $10\pi e^- [4n+2]$
není rovinný díky
repulzi obou vodíků
nearomatický



F

konjugovaný
cyklický
 $10\pi e^- [4n+2]$
 π -systém je rovinný
díky CH_2 můstku
uvolňující napětí kruhu
(byť molekula celkově
není rovinná)
aromatický



G

konjugovaný
cyklický
 $12\pi e^- [4n]$
rovinný
antiaromatický

za každou správnou odpověď: 2,00 bodu

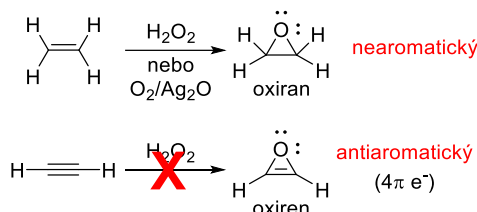
za špatnou odpověď: -2,00 bodu

celkem: max. 8,00 bodu

min. 0,00 bodu

- 3) Epoxidací olefinů vzniká nearomatičká sloučenina – oxiran. Jedná se sice o reaktivní epoxid, ale jeho příprava je dnes běžnou praxí včetně řady průmyslových výrob. Epoxidací alkynu by měl vzniknout oxiren, což je antiaromatičký systém se čtyřmi π -elektrony (dva π -elektrony z dvojné vazby a dva z kyslíku), vysokou energií a velkým kruhovým napětím.

Nestabilní oxiren lze připravit pouze za velice nízkých teplot (není součástí bodované otázky).

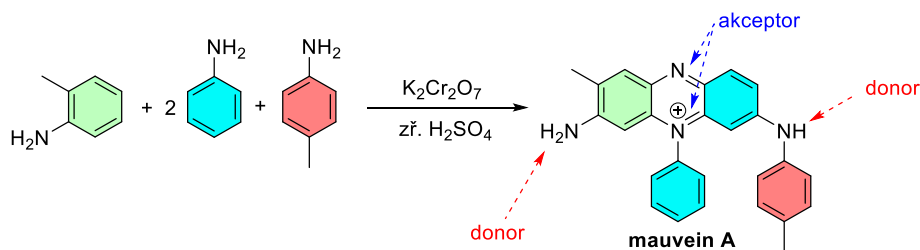


(Rovnice není nutné uvádět, nejsou součástí bodované otázky.)

za správnou odpověď: 4,00 bodu

- 4) Barevná analýza uvedená na schématu níže jasně ilustruje, že pro přípravu mauveinu A je potřeba uvedené aminy smíchat **v poměru 1:2:1** (v případě směsi 2:1:1 by vznikl mauvein B, není součástí bodované otázky)).

Push-pull struktura mauveinu A ukazuje na centrální elektron akceptor/chromofor tvořený elektronově chudým fenaziniovým kruhem a dvěma periferními amino donory/auxochromy.



za správný poměr aminů: 3,00 bodu

za označení každého donoru 0,50 bodu, celkem 1,00 bodu

za označení každého akceptoru 0,50 bodu, celkem 1,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

Úloha 3 Vlastnosti konjugovaných systémů

20 bodů

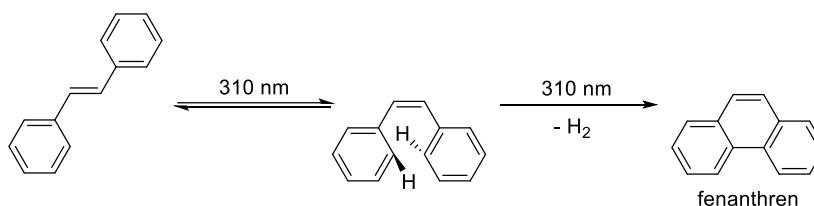
- 1) Prodlužování π -systému vede k postupné redukci HOMO–LUMO rozdílu, a k excitaci je tak potřeba méně energetický foton. Při znalosti vlnových délek fotonů potřebných pro excitaci ethenu (165 nm), buta-1,3-dienu (217 nm) a hexa-1,3,5-trienu (258 nm) je jasné, že pro stilben nesoucí jednu dvojnou vazbu v konjugaci se dvěma benzenovými jádry bude stačit foton s vyšší vlnovou délkou – **310 nm** (odpověď **b**)). Pozor na proporce mezi energií a vlnovou délkou fotonu.

za správnou odpověď b): 2,00 bodu

za nesprávnou odpověď c) se správným trendem: 0,50 bodu

- 2) V předchozí otázce jsme zjistili, že (*E*)-stilben lze fotochemicky izomerizovat absorpcí fotonu o vlnové délce 310 nm. Ve vzniklém (*Z*)-stilbenu jsou obě benzenová jádra v těsné blízkosti, a může tak dojít k cyklizaci na fenantren s kondenzovanou, planární a aromatickou strukturou ($14 \pi e^-$). Jedná se o tzv. Malloryho reakci, kterou F. B. Mallory objevil již během svého doktorského studia.

Uvedení správné vlnové délky není předmětem bodované otázky.



za správnou izomerizaci: 1,00 bodu

za správnou cyklizaci: 3,00 bodu

celkem: 4,00 bodu

- 3) Dobře již víme, že prodlužování konjugovaného (aromatického) systému vede k redukci HOMO–LUMO rozdílu a zároveň bathochromnímu posunu absorpčního maxima (k vyšším vlnovým délkám). Rostoucí velikost aromatického systému má rovněž za následek postupné zvyšování míry absorpce fotonů, která je specifikována molárním absorpčním koeficientem. Jednoduše řečeno, s rostoucí velikostí π -systému roste hodnota $\lambda_{\max}^A$ i ϵ , a proto jsou správné následující tři odpovědi:

b) zdola rostoucí $\lambda_{\max}^A$ a od shora klesající ϵ **c) od shora klesající obě veličiny****e) zdola nahoru rostoucí obě veličiny**Těmto sdělením odpovídají i experimentálně nalezené hodnoty $\lambda_{\max}^A/\epsilon$ pro jednotlivé aromáty ($M = \text{mol/dm}^3$):

- benzen: $\frac{255 \text{ nm}}{180 \text{ M/cm}}$
- naftalen: $\frac{286 \text{ nm}}{360 \text{ M/cm}}$
- anthracen: $\frac{375 \text{ nm}}{7100 \text{ M/cm}}$
- tetracen: $\frac{477 \text{ nm}}{110\,000 \text{ M/cm}}$

Tyto hodnoty nejsou předmětem bodované otázky.

za každou správnou odpověď: 2,00 bodu

za špatnou odpověď: –2,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu**min. 0,00 bodu**

- 4) Lykopen obsahuje systém jedenácti konjugovaných dvojných vazeb, zatímco latex je systém sice dlouhý/polymerní, ale nekonjugovaný, protože obsahuje sp^3 hybridizovaný uhlík („*conjugation killer*“) oddělující jednotlivé dvojně vazby. Lykopen, karotenoid, který lze nalézt např. v rajčatech, má absorpční maximum při 450 nm, a je proto zbarvený červeně. Latex vykazuje absorpční maximum při ca 280 nm, a je proto transparentní, resp. ho známe jako bíle zbarvený přírodní produkt (koagulující emulzi).

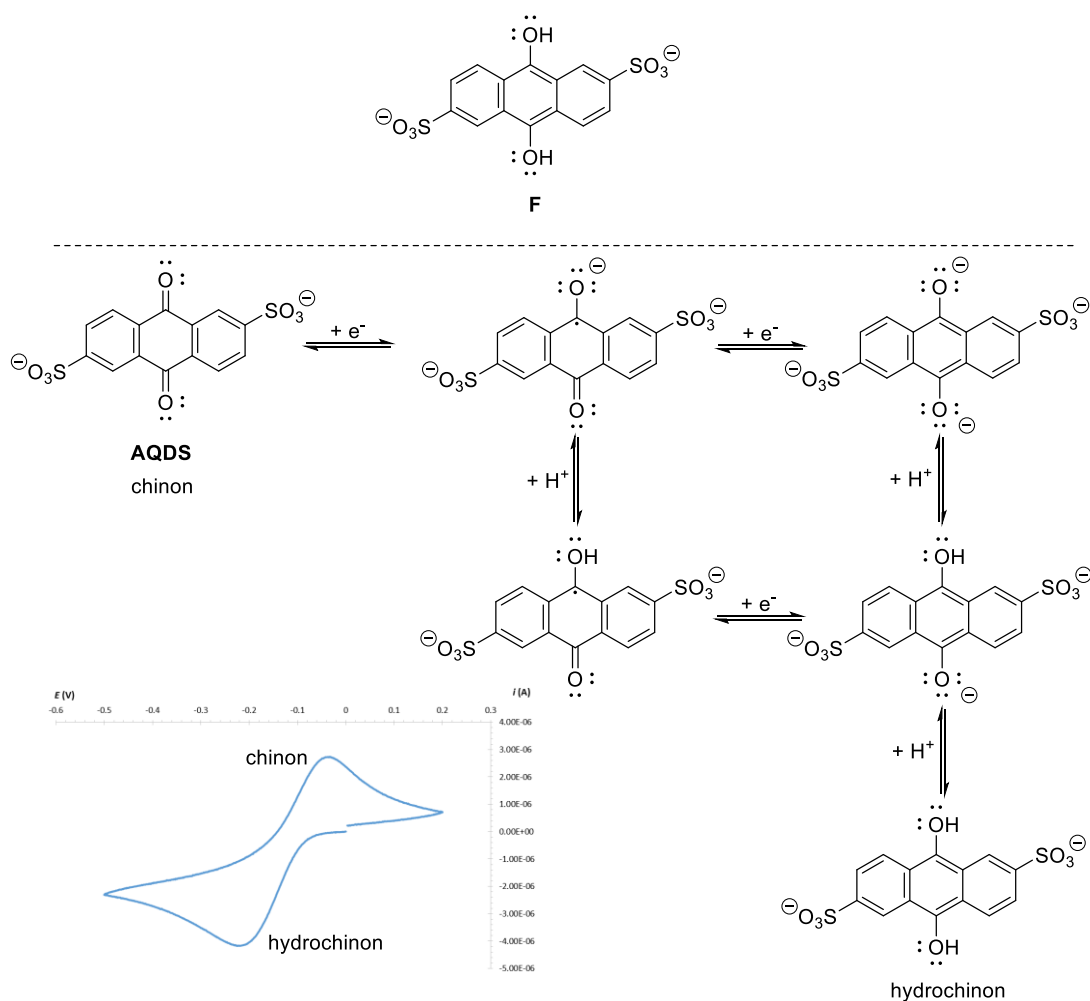
Z nabízených odpovědí jsou proto správné **b) červená** (lykopen) a **f) transparentní** (latex).

za každou správnou odpověď: 1,50 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

- 5) AQDS obsahuje dvě oxo skupiny, které mohou podléhat jednoelektronové redukci následované protonací za vzniku odpovídajícího hydrochinonu **F**.

V podstatě se jedná o redukci chinonu na hydrochinon dle níže uvedeného schématu. Celý redox proces je vratný (viz vložený voltamogram), a lze tak docílit nabíjení i vybíjení baterie. Mechanismus není součástí bodované otázky.



za správnou strukturu produktu **F**: 5,00 bodu

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Polární záře: Excitace

20 bodů

- 1) Rovnovážná vazebná délka O_2 v základním stavu je zhruba $1,2 \text{ \AA}$.

Základní stav je $^3\Sigma_g^-$ s disociační energií $5,25 \text{ eV}$.

Disociační energie prvního excitovaného stavu je $4,25 \text{ eV}$.

za rovnovážnou vazebnou délku O_2 : 1,00 bodu

za určení základního stavu: 2,00 bodu

za disociační energii každého stavu: 2,00 bodu

celkem: max. 7,00 bodu

- 2) $\frac{G_S}{E_S} = \exp\left(\frac{E_{ES} - E_{GS}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298}\right) = 8,17 \cdot 10^{16}$

Pokud student v předchozí úloze určil špatně energii excitovaného a základního stavu, nebude se chyba penalizovat v této úloze.

za správné vyjádření poměru pravděpodobností: 3,00 bodu

za správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 3) Pro výpočet rychlostní konstanty pro deexcitaci čistě emisí fotonu vyjdeme z doby života.

$$\tau_{RAD} = \frac{1}{k_{EMISE}} \rightarrow k_{EMISE} = \frac{1}{44 \cdot 60} = 3,79 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Při měření poločasu reakce se v procesu uplatňuje jak emise fotonů, tak i zhášení.

$$k = k_{EMISE} + k_{ZHÁŠENÍ}$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \rightarrow k = \frac{\ln(2)}{\tau_{\frac{1}{2}}} \rightarrow k_{ZHÁŠENÍ} = k - k_{EMISE}$$

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{\frac{1}{2}}} - k_{ZHÁŠENÍ} = \frac{\ln(2)}{108} - 3,79 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 6,04 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

za vyjádření rychlostní konstanty pro emisi fotonu: 2,00 bodu

za určení vztahu pro celkovou rychlostní konstantu: 2,00 bodu

za vyjádření rychlostní konstanty z poločasu rozpadu: 2,00 bodu

za správný výsledek: 1,00 bodu

celkem: max. 7,00 bodu

- 4) Při zatmění Slunce nedochází k excitaci O_2 .

za správnou odpověď: 2,00 bodu

Úloha 2 Polární záře: Emise

20 bodů

- 1) Výpočet energií a vlnových délek, ze kterých se určí barva světla, probíhá pro všechny tři reakce analogicky.

$$E = E_{PROD} - E_{REAK} = \frac{hc}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{hc}{E}$$

přechod	energie [eV]	vlnová délka [nm]	barva
a)	2,223	558	zelenožlutá
b)	1,947	637	červená
c)	1,967	630	červená

za správné vyjádření výpočtu energie: 2,00 bodu

za správné vyjádření výpočtu vlnové délky: 2,00 bodu

za všechny spočítané energie ve správných jednotkách: 1,00 bodu

za všechny spočítané vlnové délky ve správných jednotkách: 1,00 bodu

za každou určenou barvu: 1,00 bodu

celkem: max. 9,00 bodu

- 2) Rovnice: $\frac{d[{}^1D_2]}{dt} = k_a[{}^1S_0] - k_b[{}^1D_2] - k_c[{}^1D_2] \approx 0$

$$\text{Koncentrace: } [{}^1D_2] = \frac{k_a}{k_b + k_c} k_b [{}^1S_0]$$

za správnou rychlostní rovnici: 4,00 bodu

za správnou úpravu na koncentraci: 4,00 bodu

celkem: max. 8,00 bodu

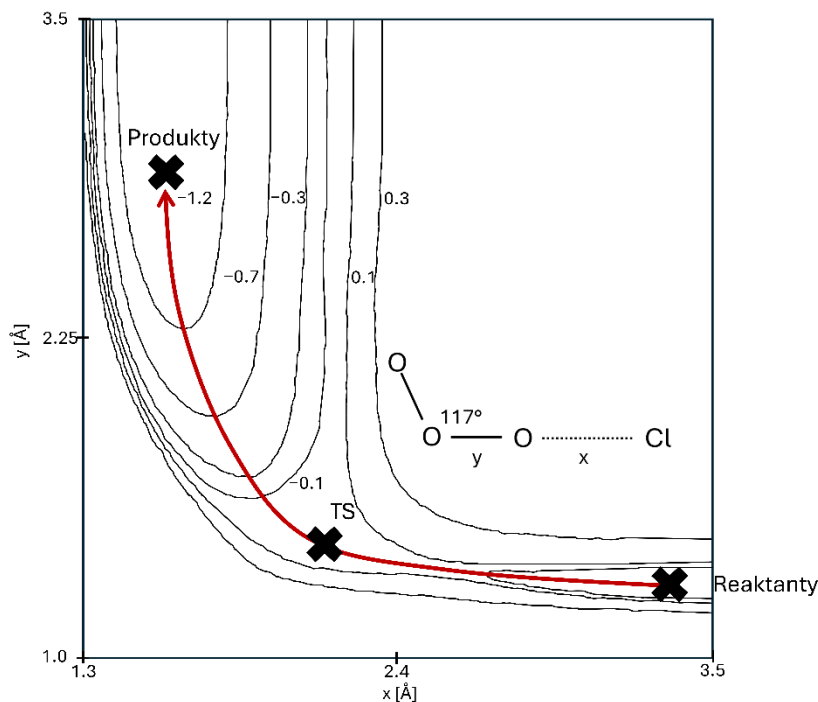
- 3) Ne, rychlostní konstanta pro reakci ${}^1S_0 \rightarrow {}^1D_2$ je mnohem větší, jak pro zbývající dvě reakce dohromady, kterými se 1D_2 odbourává.

za plné odůvodnění a správnou odpověď: 3,00 bodu

Úloha 3 Ozon a teorie tranzitního stavu

20 bodů

1)



Obrázek 1: Plocha potenciální energie pro komplex $O_3 - Cl$ se zakresleným řešením úlohy 3.1. [zdroj: <https://doi.org/10.1002/qua.560140513>]

za správně zakreslené údolí reaktantů + produktů: 2,00 + 2,00 bodu

za správně zakreslený tranzitní stav: 3,00 bodu

za správně zakreslenou reakční koordinátu: 3,00 bodu

celkem: max. 10,00 bodu

2)

a) Vzdálenost x je zhruba 2,6 Å a vzdálenost y je zhruba 1,3 Å. Pokud student zakreslil jinak údolí produktů a reaktantů, řiďte se jeho řešením.

b) Reakce je exoergická, energie reaktantů je vyšší než energie produktů, tudíž reakci se energie uvolňuje.

za správnou pododpověď a): 2,00 bodu

za správnou pododpověď b): 2,00 bodu

celkem: 4,00 bodu

3) Vyjádříme si z Eyringovy–Polanyiho rovnice aktivační Gibbsovu energii ($\Delta G_{akt}^\ddagger$) a dosadíme do vztahu.

Rychlostní konstanta (k) se musí převést na základní jednotky SI podělením 10^6 .

$$\Delta G_{akt}^\ddagger = -k_B T N_A \ln \left(\frac{k \cdot h}{k_B T} \right) = -1,3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \ln \left(\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{10^{-11}}{10^6}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \cdot 298} \right) = 170 \text{ kJ/mol}$$

za správnou úpravu vzorce pro aktivační Gibbsovu energii: 4,00 bodu

za správný výsledek: 2,00 bodu

celkem: 6,00 bodu

BIOCHEMIE**60 bodů****Úloha 1 Glykolýza II****18 bodů**

- 1) AMD bude **aktivovat**.

0,50 bodu

Zvýšená [AMP] značí, že buňka má „málo energie“. PFK-1 v takovém případě chceme aktivovat, abychom zvýšili tok glykolýzou.

*1,50 bodu***celkem: max. 2,00 bodu**

- 2) Jednu makroergickou vazbu rozbijeme, ale další získáme. Můžeme tak předpokládat, že změna volné energie je přibližně nulová a $K \approx 1$.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 3) Aktivátor: **ADP**

Inhibitor: **fosfoenolpyruvát**

1,00 bodu

Vysvětlení:

ADP funguje stejně jako AMP u eukaryot, indikuje nízký energetický stav buňky.

1,00 bodu

PEP je poslední intermediát glykolýzy a vysoká [PEP] je tedy známka, že glykolytický tok je příliš velký.

*1,50 bodu***celkem: max. 3,50 bodu**

- 4) ADP: **R**

fosfoenolpyruvát: **T**

fruktóza-6-fosfát: **R**

*za ADP a PEP 1,00 bod**za F6P 1,50 bodu***celkem: max. 2,50 bodu**

Stav R je „aktivní stav“ enzymu – váže ho tedy aktivátor (ADP), zatímco inhibitor (PEP) váže neaktivní stav T. Fruktóza-6-fosfát je substrát – ten bude vázán aktivním stavem R. (První krok MM kinetiky je tvorba komplexu enzym–substrát.)

- 5) Zajišťuje, aby druhá polovina glykolýzy (reakce po tvorbě F-1,6-BP) doběhla do konce.

za správnou odpověď: 2,00 body

Zvýšená koncentrace F-1,6-BP je signálem, že buňka se rozhodla zvýšit tok druhou polovinou glykolýzy. Tím pádem musíme zvýšit i tok posledním enzymem, pyruvátkinázou, což tato alosterická regulační dráha zajišťuje.

- 6) a) změnou K_M pro PEP

za správnou odpověď: 1,00 bodu

7) $[FBP] = 0$: $K_{PEP} + \frac{\alpha}{K_{FBP}}$

1,00 bodu

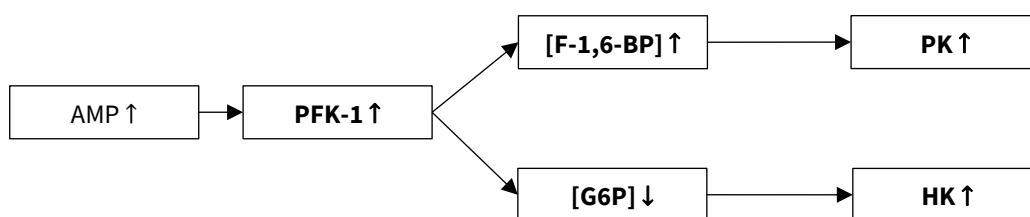
$[FBP] \gg K_{FBP}$: K_{PEP}

1,50 bodu

v případě, že odpověď na otázku 6) byla špatně, ale odpověď na otázku 7) jí odpovídá, udělit celkem: 1,00 bodu
celkem: max. 2,50 bodu

F-1,6-BP snižuje K_M pro vazbu PEP, a tím činí enzym aktivnější.

8)



za každé správně doplněné políčko: 0,50 bodu
celkem: max. 2,50 bodu

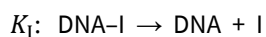
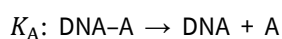
Úloha 2 Pozitivní zpětná vazba

27 bodů

1) Člen $-\gamma A$ popisuje degradaci A.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

2) Reakce:



za každou rovnici: 0,50 bodu

Tabulka:

stav	váha	rychlost transkripce
DNA	1	0
DNA-A	$\frac{A}{K_A}$	α
DNA-I	$\frac{I}{K_I}$	α

za každé políčko: 0,50 bodu
celkem: max. 4,00 bodu

3) Musíme vyřešit rovnici:

$$-\gamma A + \alpha \cdot \frac{\frac{A}{K_A}}{1 + \frac{A}{K_A}} = 0.$$

Z té získáme kvadratickou rovnici:

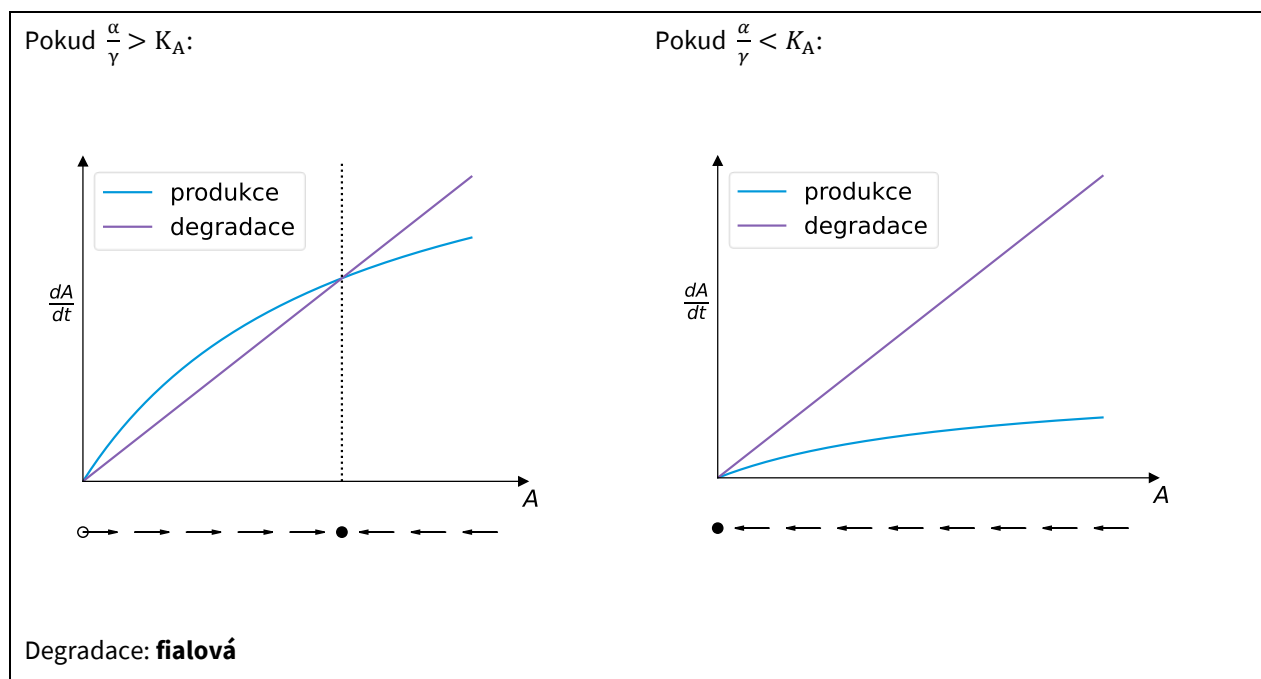
$$\gamma A^2 + (\gamma K_A - \alpha)A = 0.$$

Jedno řešení je $A = 0$, druhé $A = \frac{\alpha}{\gamma} - K_A$.

za správnou odpověď: 3,00 body

Druhé řešení může mít záporné znaménko – pak máme jen jeden stacionární bod, jako na grafu vpravo v další úloze.

4)



za každý fázový portrét: 2,00 bodu

za určení křivky: 1,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

Stacionární body jsou takové, kde se protnou křivky produkce a degradace. Šipky nakreslíme podle toho, jestli je produkce nebo degradace vyšší (vlevo pokud vyhraje produkce, vpravo pokud degradace). Stabilitu určíme tak, že se zamyslíme, co se stane, když se koncentrace trochu změní. Na levém grafu v bodě $A = 0$ platí, že když se A zvýší, produkce bude vyšší než degradace, a koncentrace A se tak bude dále zvyšovat a zvyšovat – jedná se o nestabilní stacionární bod. Oproti tomu v druhém stacionárním bodě platí, že malá odchylka nás vrátí zpátky. To je zjevné i podle šipek – u stabilního bodu míří „dovnitř“, u nestabilního „ven“.

5) Koncentrace **A** bude **vyšší**.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

Induktor aktivuje transkripci **A** – ve stacionárním stavu tak bude **A** více.

6)

- a) Stacionární koncentrace je $\frac{\alpha}{\gamma} - K_A = 1 \mu\text{M}$.

1,00 bodu

V přítomnosti induktoru spočítáme stacionární koncentraci A řešením rovnice

$$-\gamma A + \alpha \frac{\frac{A}{K_A} + \frac{I}{K_I}}{1 + \frac{A}{K_A} + \frac{I}{K_I}} = 0,$$

tedy

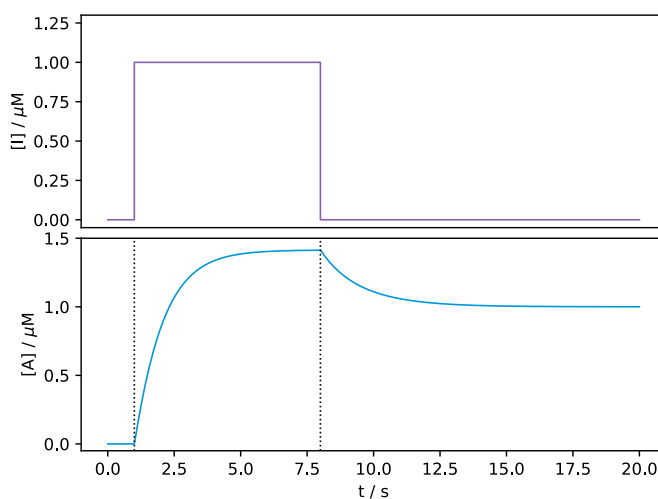
$$-1,2A + 2,4 \cdot \frac{A + 1}{1 + A + 1} = 0$$

$$A^2 - 2 = 0$$

Tato rovnice má dvě řešení, ale jen jedno je nezáporné, a to $A = \sqrt{2} = 1,41 \mu\text{M}$.

2,00 bodu

Výsledný graf vypadá takto:

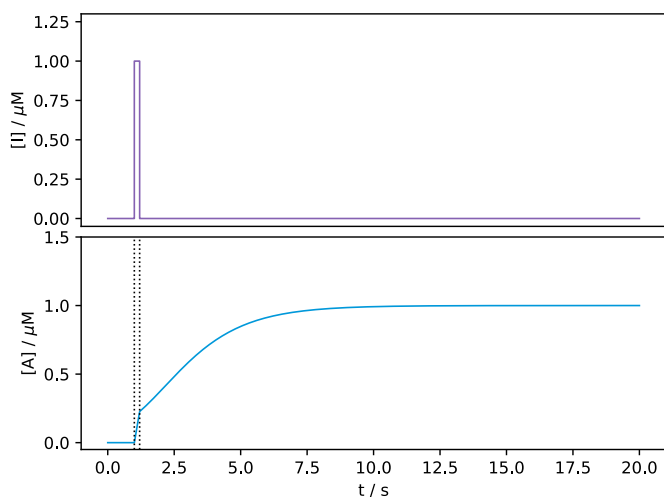


za správný graf: 2,00 bodu

celkem za část a): max. 5,00 bodu

Začínáme na hodnotě nula – to je nestabilní stacionární bod. Když se zvýší [I], musíme se dostat do nového stacionárního bodu, $[A] = 1,41 \mu\text{M}$ – můžeme předpokládat, že závislost na čase bude přibližně exponenciální. Podle zadání to trvá 5 s, takže na konci pulzu této koncentrace dosáhneme. Když se [I] vrátí na nulu, nový stacionární bod bude $[A] = 1 \mu\text{M}$, takže zbytek vývoje bude směrem k němu (opět trvá asi 5 s, než dosáhneme stacionární koncentrace).

- b) Parametry jsou stejné jako u a), jen délka pulzu je jiná; není tedy třeba nic počítat.



za správný graf (tj. celkem za část b)): 2,00 bodu

Podobně jako v a), jen pulz je teď tak krátký, že se koncentrace zvýší jen o trochu (přesná hodnota není důležitá). Z fázových portrétů v otázce 4 ale víme, že jakákoliv nenulová koncentrace se nakonec dostane do stabilního stacionárního bodu $[A] = 1 \mu\text{M}$.

- c) Jsme nyní v situaci, kdy $\frac{\alpha}{\gamma} - K_A < 0$, a stabilním stacionárním bodem je tedy nulová koncentrace **A**.

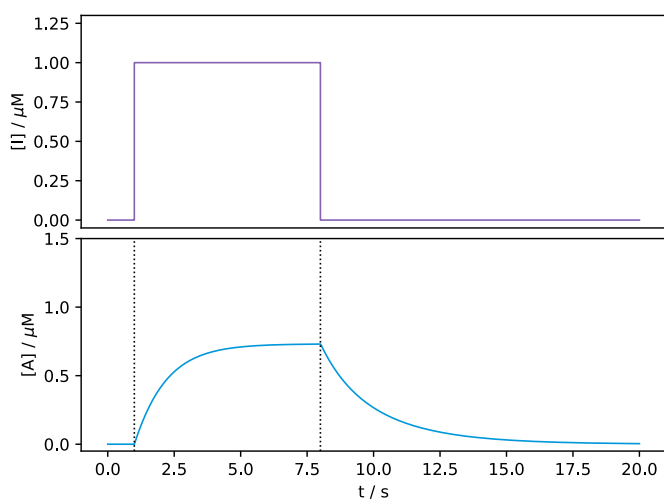
0,50 bodu

Za přítomnosti induktoru ale můžeme zopakovat výpočet z a), čímž dostaneme rovnici:

$$A^2 + 2A - 2 = 0$$

Jediným nezáporným řešením je $A = \sqrt{3} - 1 = 0,73 \mu\text{M}$.

0,50 bodu



1,00 bodu

celkem za část c): max. 2,00 bodu

- 7) Systém bude reagovat i na náhodné fluktuace v koncentraci **I** – libovolně malý signál ji posune do stabilního bodu. My bychom chtěli, aby buňka reagovala pouze na podnět, o kterém si je „jistá“, že jde o pravý signál.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 8) V podstatě máme ten samý případ, jen váha je nyní $(A/K_A)^2$.

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma A + \alpha \frac{\left(\frac{A}{K_A}\right)^2}{1 + \left(\frac{A}{K_A}\right)^2}$$

lze zapsat i jinými způsoby, např. roznásobit K_A^2

za správnou odpověď: 2,00 bodu

Rovnici bychom mohli získat i uvažováním reakce $DNA - A_2 \rightarrow DNA + 2A$. To je stejné jako Hillova rovnice v domácím kole pro $n = 2$, kde jsme dostali stejný výsledek, jen roznásobený K_A^2 (ale A jsme označili jako TF).

- 9) Bod $A = 0$ je stabilní – malé signály ho tedy nevychýlí dostatečně, aby se systém „přepnul“ do druhého stabilního bodu.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

Úloha 3 G proteiny a buněčná signalizace

13 bodů

- 1) Vazba hormonu na receptor způsobí *konformační změnu* v celém proteinu – projeví se tedy i na vnitřní straně membrány.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

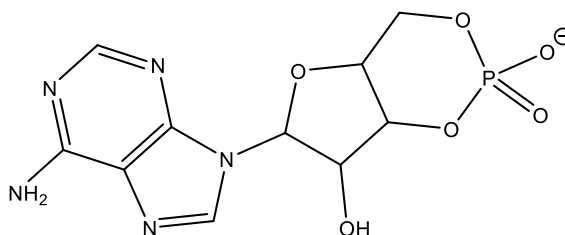
- 2) G proteiny vážou (a hydrolyzují) GTP.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 3) Na G_α podjednotce je navázaný zbytek mastné kyseliny, která ji drží na membráně.

za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 4) Struktura cAMP:



1,00 bodu

Lysin, arginin a Mg^{2+} :

vážou ATP pomocí elektrostatických interakcí, vodíkových vazeb a koordinačně-kovalentních vazeb

1,00 bodu

Mg_a^{2+} :

Lewisova kyselina – dělá –OH skupinu ribózy kyselejší

0,50 bodu

Aspartát:

váže hořčnaté ionty a zároveň funguje jako báze, která odštěpí proton ribózy

za vazbu Mg^{2+} : 0,50 bodu

za bazickou katalýzu: 0,50 bodu

celkem: max. 3,50 bodu

5) GPCR:

když se odváže hormon, GPCR se vrátí do původní konformace

0,50 bodu

G protein:

je aktivní jen s navázaným GTP, postupně ho ale hydrolyzuje a tím se deaktivuje

1,00 bodu

Adenylátcykláza:

aktivní pouze s navázanou $G\alpha$ podjednotkou – po deaktivaci G proteinu se tedy deaktivuje i tento enzym

1,00 bodu

cAMP:

koncentraci cAMP sníží enzym fosfodiesteráza (PDE), který hydrolyzuje cAMP na AMP

1,00 bodu

celkem: max. 3,50 bodu

6) Koncentrace hormonů v krvi je nesmírně malá a GPCR na membráně také není tolik – dostali bychom tedy velmi zanedbatelné množství cAMP. Signalizační kaskáda nám umožňuje mnohonásobně zvýšit množství signálu.

Zároveň by také bylo poměrně neefektivní, kdyby každý GPCR musel mít i adenylátcyklázovou funkci.

(Adenylátcykláza je poměrně velký a složitý enzym sám o sobě.)

za vhodné vysvětlení: 2,00 bodu