



VŠCHT PRAHA

**Ústřední komise
Chemické olympiády**



61. ročník

2024/2025

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE**60 BODŮ****Úloha 1 Oxid křemičitý****20 bodů****1) Vysvětlení piezoelektrického jevu:**

Pokud takový krystal mechanicky deformujeme, naměříme na protilehlých plochách elektrické napětí. Naopak, pokud na takový krystal přivedeme elektrické napětí, začne se mechanicky deformovat čehož lze využít pro konstrukci oscilátorů.

Podmínka existence piezoelektrického jevu:

Tento jev pozorujeme u krystalů, které nemají střed symetrie.

za vysvětlení piezoelektrického jevu 2,00 bodu

za podmínku absence středu symetrie 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

2) Zdůvodnění:

Přírodní krystaly nejsou vhodné, protože obsahují velké množství poruch a také se u nich můžeme setkat s tzv. dvojčatěním, tzn. srůstem dvou krystalů, které sdílí část krystalové mřížky.

za správnou odpověď 2,00 bodu

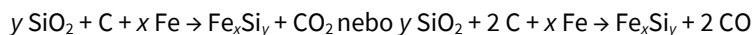
3) Vysvětlení:

$2^{15} = 32768$, tj. můžeme snadno (např. pomocí binárního čítače) získat signál o frekvenci 1 Hz pro hodinky, GPS apod.

za mocninu 2^{15} 2,00 bodu

za vysvětlení významu 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

4) Rovnice:

Využití:

V ocelářství se využívá vysoké afinity křemíku ke kyslíku, takže přidávkem ferrosilicia můžeme snížit obsah kyslíku v tavenině. Křemík se využívá také k legování ocelí, zvyšuje jejich odolnost proti oxidaci a působení kyselin.

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

za smysluplný popis využití 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

5) Žlutozelený plyn: Cl₂ (chlor)

Produkt(y) obsahující křemík: Si₂Cl₆ (hexachlordisilan), případně Si₃Cl₈ (oktachlortrisilan)

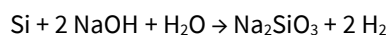
Produkt(y) obsahující železo: FeCl₃ (chlorid železitý)

za identifikaci žlutozeleného plynu 2,00 bodu

za identifikaci aspoň jednoho produktu obsahujícího křemík 2,00 bodu

za identifikaci produktu, který obsahuje železo 2,00 bodu

celkem 6,00 bodu

6) Rovnice:

Zdůvodnění využití ferrosilicia:

Ferrosilicium se využívalo, protože bylo, na rozdíl od čistého křemíku, levné a dobře dostupné.

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

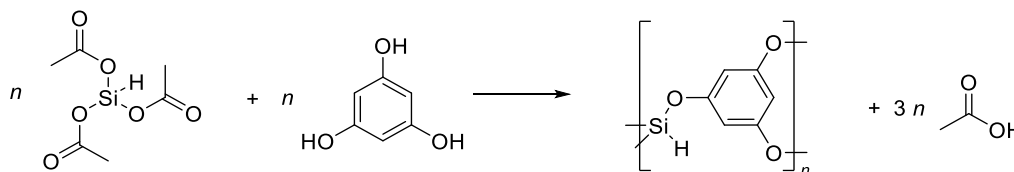
za smysluplné zdůvodnění 1,00 bodu

celkem 3,00 bodu

Úloha 2 Sol-gelová syntéza

40 bodů

1) Schéma:



za správnou strukturu triacetoxyasilanu 2,00 bodu

za správnou strukturu trihydroxybenzenu 2,00 bodu

za správnou strukturu xerogelu 3,00 bodu

za správnou strukturu kyseliny octové 1,00 bodu

za správnou stechiometrii 1,00 bodu (uznává se i správná stechiometrie bez polymeračního stupně)

celkem 9,00 bodu

2) Výpočty a úvahy:

Při procesu dochází k uvolnění kyseliny octové, v ideálním případě, kdy zreagují všechny organické skupiny, bude látkové množství uvolněné kyseliny octové trojnásobné oproti látkovému množství prekurzoru.

Z navážek si nejprve spočítáme látková množství prekurzorů:

$$n_{\text{THB}} = \frac{m_{\text{THB}}}{M_{\text{THB}}} = \frac{2,0152 \text{ g}}{126,11 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0160 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HSi(OAc)}_3} = \frac{m_{\text{HSi(OAc)}_3}}{M_{\text{HSi(OAc)}_3}} = \frac{3,2954 \text{ g}}{206,23 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0160 \text{ mol}$$

Prekurzory byly tedy naváženy v ekvimolárním množství, za ideálních okolností by se mělo uvolnit trojnásobné látkové množství kyseliny octové:

$$n_{\text{AcOH,teoretické}} = 3 \cdot n_{\text{THB}} = 3 \cdot n_{\text{HSi(OAc)}_3} = 3 \cdot 0,0160 \text{ mol} = 0,0480 \text{ mol}$$

$$m_{\text{AcOH,teoretické}} = n_{\text{AcOH}} \cdot M_{\text{AcOH}} = 0,0480 \text{ mol} \cdot 60,05 \text{ g mol}^{-1} = 2,8824 \text{ g}$$

Množství skutečně uvolněné kyseliny octové zjistíme z rozdílu hmotností baňky s navážkou prekurzorů a baňky s vysušeným xerogelem:

$$m_{\text{AcOH,zreagované}} = (205,3582 + 2,0152 + 3,2954) \text{ g} - 208,0852 \text{ g} = 2,5836 \text{ g}$$

Kondenzační stupeň můžeme vypočítat jako poměr skutečně uvolněné kyseliny octové a její teoretické hmotnosti:

$$\text{DC} = \frac{n_{\text{AcOH,zreagované}}}{n_{\text{AcOH,teoretické}}} = \frac{m_{\text{AcOH,zreagované}}}{m_{\text{AcOH,teoretické}}} = \frac{2,5836 \text{ g}}{2,8824 \text{ g}} = 0,8963 = 89,63 \%$$

Stupeň kondenzace v dané reakci byl 89,63 %.

za správný postup teoretického výtěžku kyseliny octové 2,00 bodu

za správný postup praktického výtěžku kyseliny octové 2,00 bodu

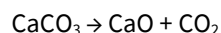
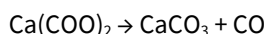
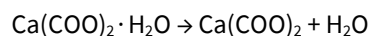
za správný postup výpočtu DC z hmotností či látkových množství 2,00 bodu

za numericky správný výsledek včetně jednotek 3,00 bodu

za jakýkoliv jiný správný alternativní postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 9,00 bodu

3) Rovnice:



za každou správně sestavenou a vyčíslenou rovnicí 2,00 bodu (dílčí body se neudělují)

celkem 6,00 bodu

4) Ověření čistoty pomocí TG je poměrně jednoduché. Na základě molární hmotnosti výchozí sloučeniny a jednotlivých produktů termické degradace si vypočítáme teoretické hodnoty hmotnostních úbytků a ty porovnáme s údaji z TG křivky.

Látka	$M / \text{g mol}^{-1}$	Teoretický úbytek / %	Exp. úbytek / %
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	146,11	0	0
$\text{Ca}(\text{COO})_2$	128,10	12,33	12,95
CaCO_3	100,09	31,50	31,80
CaO	56,08	61,62	61,18

Ze srovnání teoretických a experimentálních hodnot úbytku hmotnosti vidíme, že použitý šťavelan vápenatý **byl** čistý. Odchylky byly způsobeny drobnými nepřesnostmi při navažování a měření.

za každý správně vypočítaný teoretický úbytek 2,00 bodů

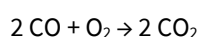
za správný závěr 1,00 bodů (možno uznat i závěr, že vzorek obsahoval malé množství nečistot)

celkem 7,00 bodů

5) Vysvětlení:

V obou případech se ze šťavelanu uvolňuje oxid uhelnatý, tento proces je endotermní. V případě, kdy analýzu provádíme na vzduchu, dochází k jeho okamžité oxidaci na oxid uhličitý. To se na TG křivce neprojeví, protože děj probíhá mimo kelímek se vzorkem, ale uvolněné teplo zachytí DSC senzor a proto pozorujeme intenzivní exotermní pík.

Rovnice:



za smysluplné vysvětlení 4,00 bodu

za správně sestavenou a vyčíslenou rovnicí 1,00 bodu

celkem 5,00 bodu

6) Protože není tepelný efekt spojen s úbytkem nebo nárůstem hmotnosti, může se jednat pouze o možnosti **b) a d)**.

za každou správně označenou odpověď 2,00 bodu

za každou chybně označenou odpověď odečíst 2,00 bodu (nelze získat záporný počet bodů)

celkem 4,00 bodu

ORGANICKÁ CHEMIE**60 BODŮ**

Úlohy národního kola byly založeny na článku:

Gross B. M., Han S-J, Virgil S. C., Stoltz, B. M., A Convergent Total Synthesis of (+)-Ineleganolide, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 14, 7763–7767,

který si můžete přečíst na adrese: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c02142>

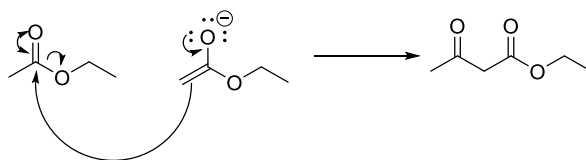
Nebo se můžete podívat na toto video, ve kterém autor této totální syntézy (Benjamin M. Gross) celou syntézu detailně prezentuje: https://www.youtube.com/watch?v=76shNLja1uE&ab_channel=SynthesisWorkshopVideos

Úloha 1 Syntéza prvního stavebního bloku**19 bodů**

1) Správně je možnost

b) Do vychlazeného roztoku silné báze v tetrahydrofuranu přidávali po kapkách ethyl-acetát.

Pokud bychom přidávali bázi do roztoku ethyl-acetátu, vyskytoval by se v reakční směsi zároveň enolát odvozený od ethyl-acetátu a nedepronovaný ethyl-acetát. V takové směsi by potom mohl enolát atakovat molekulu ethyl-acetátu a Claisenovou kondenzací by mohl vznikat jako nežádoucí vedlejší produkt ethyl-acetoacetát.



za správně zvolenou možnost včetně vysvětlení 2 body

za mechanismus 2 body

celkem 4 body

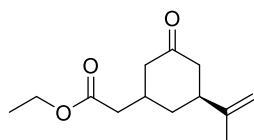
2) Šel by použít **c)** lithium diisopropylamid (LDA), **f)** *tert*-butyllithium

za každou správně zvolenou bázi 1 bod

za každou špatně zvolenou bázi -1 bod do minimálně 0 bodů

celkem 2 body

3) Chlorid ceritý jako silná Lewisova kyselina koordinací elektronového páru kyslíku ketoskupiny polarizuje vazbu C=O, a aktivuje ji tak k přímému ataku enolátu na karbonylový uhlík místo toho, aby probíhala Michaelova 1,4-adice, kterou by mohl vznikat produkt znázorněný níže.

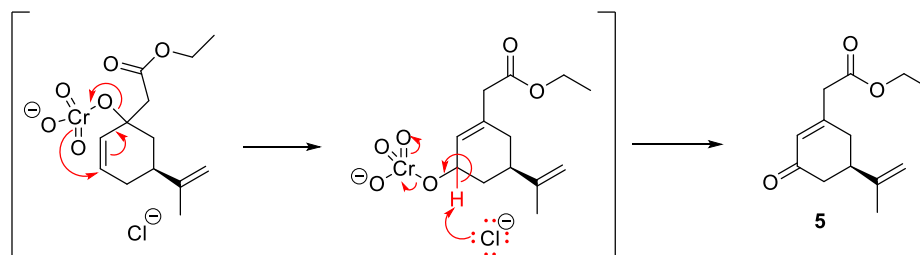


za vysvětlení 2 body

za strukturu (stačí bez stereochemie) 2 body

celkem 4 body

4)

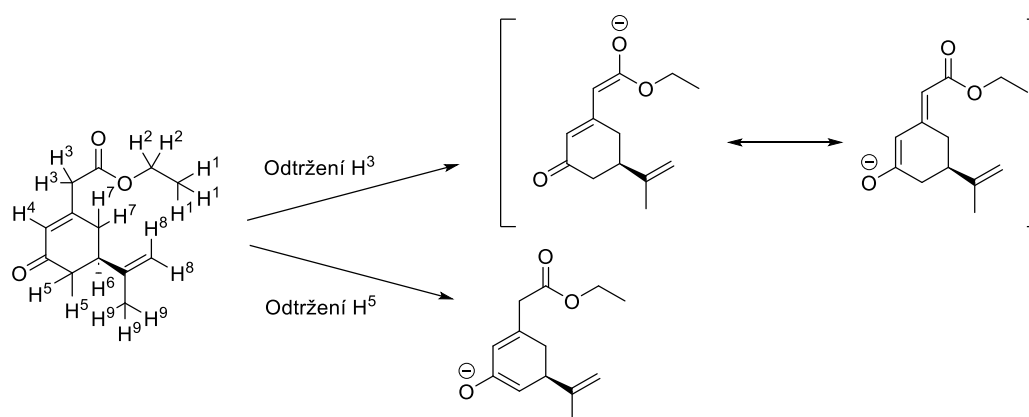


Všechno, co by měli řešitelé doplnit, je ve schématu znázorněno červeně. Dokreslené elektronové páry i jinde samozřejmě nejsou chyba, ale nejsou požadovány.

za každý správný krok mechanismu 2 body

celkem 4 body

5)



Odtřzeny by mohly být vodíky H³ a H⁵, protože jsou to α-vodíky esteru a keto skupiny. Vodík H⁴ by teoreticky mohl být také odtřžen (odpovídá tomu aspoň reaktivita jiných α,β-nenasycených ketonů, například při kyselé katalyzované α-halogenaci pomocí NBS nebo NIS/TsOH), ale protože je odtřžení vodíku a vznik kumulovaných násobných vazeb poměrně exotické, není tato odpověď požadována.

za správné určení každého z čísel vodíku 1 bod

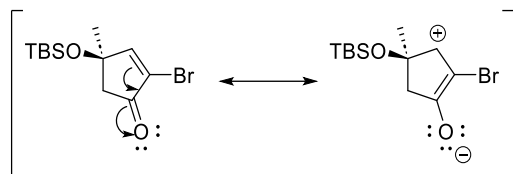
za každou správnou strukturu enolátu 1 bod

celkem 5 bodů

Úloha 2 This is getting out of hand, now there are two of them...

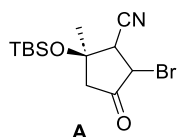
19 bodů

1)



za správnou rezonanční strukturu 3 body

2)



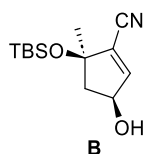
za správnou strukturu 3 body

3) HCN

Kyanidu draselného jsou použity dva ekvivalenty a funguje v této reakci jako nukleofil i jako báze. Proto se při následné eliminaci uvolňuje HCN.

za správný sumární vzorec 2 body

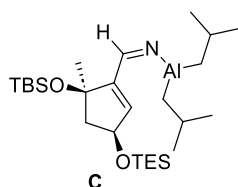
4)



Jelikož je přístup nukleofilu (tetrahydridoboritanu) zepředu stericky blokován *tert*-butyldimethylsilylovou skupinou, bude majoritním produktem Lucheho redukce produkt odpovídající ataku zezadu.

za správné určení stereochemie včetně vysvětlení 3 body

5)



Uznávány jsou oba izomery lišící se konfigurací *E/Z* na dvojně vazbě C=N.

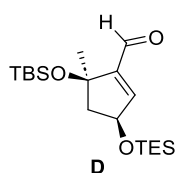
Kvůli objemným isobutylovým skupinám je tento intermediát kineticky stabilní a nepodléhá ataku druhé molekuly diisobutylaluminium hydridu. Pro zvýšení této selektivity je ale nutné reakci provádět při nízké teplotě.

za správnou strukturu 3 body

za vysvětlení 3 body

celkem 6 bodů

6)

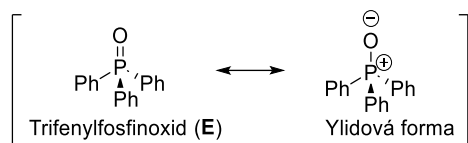


za správnou strukturu 2 body

Úloha 3 Blížíme se do finále

22 bodů

1)



Obě formy jsou uznávány a stačí uvést jednu z nich.

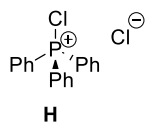
za správnou strukturu trifenylfosfinoxidu 2 body

2) Uvolňující se plynné vedlejší produkty **F** a **G** jsou oxid uhelnatý a oxid uhličitý (CO a CO₂).

za každý sumární vzorec 1 bod

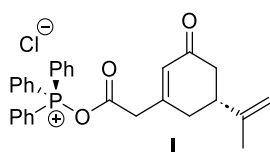
celkem 2 body

3)



za správnou strukturu 3 body

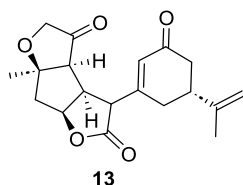
4)



Stereochemie se nehodnotí

za správnou strukturu 3 body

5)

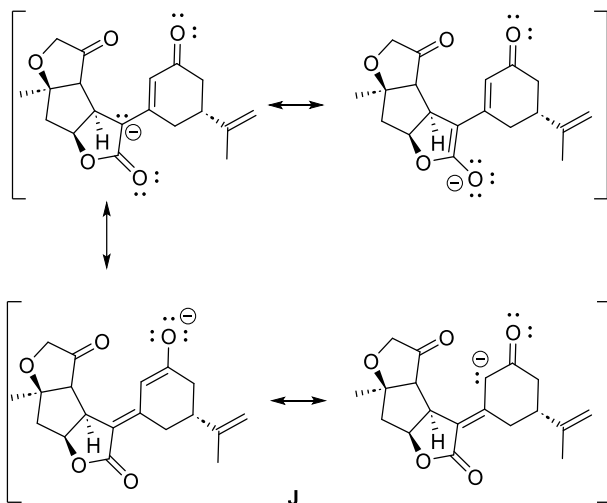


Jelikož existující centrum chirality směřuje vzniklý enolát dopředu, atakuje enolát z přední strany α,β -nenасыený systém, a vzniká tak nové centrum chirality s konfigurací tak, jak je zakreslená. Za správnou úvahu s opačnou počáteční konfigurací centra chirality alkoholu **11** je udělen plný počet bodů.

za správné odvození stereochemie včetně vysvětlení 4 body

6)

K deprotonaci dochází na stejném místě jako při první cyklizaci

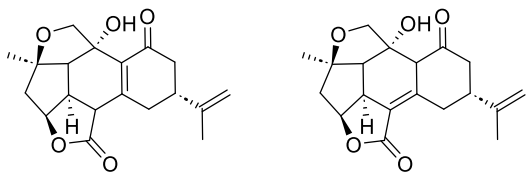


Tyto dvě rezonanční struktury lze uznat jako správné

Tvorba čtyřčlenného cyklu atakem odpovídajícím lokalizaci náboje ukázanou v horních dvou rezonančních strukturách by byla výrazně méně výhodná než tvorba šestičlenného cyklu odpovídající spodním dvěma rezonančním strukturám. Také by potom vznikající alkohol strukturně neodpovídal výslednému Ineleganolidu.

za správnou rezonanční strukturu (stačí bez stereochemie) 4 body

7)



K

Lze uznat obě tautomerní formy

Použitím stejné úvahy jako v úkolu 5 dojdeme k tomuto řešení.

za správnou strukturu 2 body

za správně odvozenou stereochemii na základě stereochemie existujících center chiralit 2 body

celkem 4 body

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1 Metanolová

15 bodů

- 1) Danou teplotu najdeme řešením rovnice:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ}{RT}}$$

Kterou úpravami můžeme dostat do tvaru:

$$-\ln K_p + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

Ze kterého snadnou úpravou vyjádříme teplotu:

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{-R \cdot \ln K_p + \Delta_r S^\circ} = \frac{-90000}{-R \cdot \ln(2 \cdot 10^{-2}) - 220} = 480 \text{ K}$$

za vyjádření rovnovážné konstanty v závislosti na entalpii, entropii a teplotě 2 body

za vyjádření teploty 2 body

za numericky správný výsledek 1 bod

za jakýkoliv správný výpočet vedoucí k výsledku plný počet bodů

celkem 5 bodů

- 2) Nejdříve vyjádříme rovnovážnou konstantu pomocí molárních zlomků jednotlivých složek a celkového tlaku.

$$K_p = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{H}_2}^2 x_{\text{CO}}} \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right)^2$$

Jak molární zlomky, tak konečný celkový tlak závisí na tom, kolik procent vodíku a oxidu uhelnatého zreagovalo. Protože limitujícím reaktantem je vodík, zadefinujeme si zlomek zreagovaného vodíku y . Pomocí něj vyjádříme jednotlivé molární zlomky a celkový tlak. K tomu nám pomůže tabulka níže. Ještě musíme vyjádřit celkový tlak. Vzhledem k tomu, že reaktor má konstantní objem a je v něm udržovaná konstantní teplota, můžeme jednoduše vyjádřit celkový tlak jako:

$$p_{\text{tot}} = p_0 \cdot \frac{n_{\text{tot}}}{n_0},$$

kde p_0 je počáteční tlak a n_0 je počáteční látkové množství. Počáteční tlak spočítáme ze stavové rovnice ideálního plynu.

	množství na začátku	zlomek zreagovaných reaktantů, y	molární zlomek, x_i
H₂(g)	5	5–5 y	$\frac{5-5y}{8-5y}$
CO(g)	3	3–2,5 y	$\frac{3-2,5y}{8-5y}$
CH₃OH(g)	0	2,5 y	$\frac{2,5y}{8-5y}$
celkové množství, n_{tot}	8	8–5 y	
celkový tlak	$p_0 = 5,32 \text{ bar}$	$\frac{8-5y}{8} \cdot p_0 = \frac{8-5y}{8} \cdot 5,32 \text{ bar}$	

(pokračuje na další straně)

Vše dosadíme do odvozeného vztahu pro rovnovážnou konstantu:

$$K_p = \frac{\frac{2,5y}{8-5y}}{\left(\frac{5-5y}{8-5y}\right)^2 \frac{3-2,5y}{8-5y}} \left(\frac{p^\circ}{8} \cdot p_0\right)^2 = \frac{2,5y}{(5-5y)^2(3-2,5y)} \left(\frac{8p^\circ}{5,32 \text{ bar}}\right)^2$$

Dosadíme hodnotu pro rovnovážnou konstantu a necháme kalkulačku vyřešit danou rovnicí:

$$1,8246 = \frac{2,5y}{(5-5y)^2(3-2,5y)} \left(\frac{8}{5,32}\right)^2$$

Řešením je:

$$y = 0,725$$

za vyjádření rovnovážné konstanty pomocí parciálních tlaků 1 bod

za vyjádření rovnovážné konstanty pomocí molárních zlomků a celkového tlaku 1 bod

za vyjádření molárních zlomků pomocí y nebo ekvivalentní veličiny 2 body

za vyjádření celkového tlaku pomocí počátečního tlaku y nebo ekvivalentní veličiny 1 bod

za vypočtení počátečního tlaku 1 bod

za sestavení rovnice jejíž řešením je y 2 body

za numericky správný výsledek 2 body

za jakýkoliv správný výpočet vedoucí k výsledku plný počet bodů

celkem 10 bodů

Úloha 2 Zbrklý Pepíček

15 bodů

	Pepíčkův výsledek	$\Delta_r G_i^\circ$ / kJ mol ⁻¹ (zaokrouhлено na 2 desetinná místa)	Číslo reakce
A	$\Delta_r G_A^\circ = -55,96 \text{ kJ mol}^{-1}$	-55,96	4
B	$K_B = 4550$	-20,88	6
C	$K_C = 2,900 \cdot 10^{13}$	-76,84	3
D	$E_D^\circ = 0,8000 \text{ V}$	-77,19	1
E	$E_E^\circ = -3,573 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	0,35	5
F	$E_F^\circ = 0,2200 \text{ V}$	-21,23	2

1) Zadané hodnoty převedeme na Gibbsovu energii pomocí klasických vzorců

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

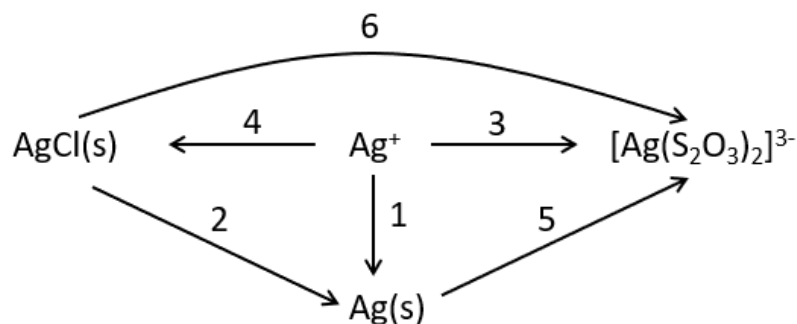
$$\Delta_r G = -nFE$$

za každý správný výsledek 2 body

celkem 4 body

2) Přiřazování reakcí k hodnotám A–F lze pravděpodobně dělat více způsoby. My zvolili následující:

a) Nakreslení vhodného diagramu:



b) Uvědomění si, že z reakcí 1–6 jsou právě tři reakce redoxní (reakce 1, 2 a 5) a tudíž ty budou odpovídat redoxním potenciálům D, E a F. Rozdělíme si tedy reakce do dvou kategorií.

Kategorie 1: reakce 1, 2 a 5 odpovídající hodnotám E–F.

Kategorie 2: reakce 3, 4 a 6 odpovídající hodnotám A–C.

c) Podíváme se na to, jak z reakcí kategorie 1 lze poskládat reakce z kategorie 2:

reakce 1 + reakce 5 = reakce 3

reakce 2 + reakce 5 = reakce 6

reakce 1 – reakce 2 = reakce 4

d) Využijeme faktu, že pokud platí: reakce 1 – reakce 2 = reakce 4, tak platí $\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = \Delta_r G_4^\circ$ atp. Z předchozího kroku vidíme, že pokud najdeme hodnoty $\Delta_r G_i^\circ$ odpovídající tvaru $X - Y = Z$, kde X a Y jsou hodnoty z kategorie 1 a Z je hodnota z kategorie 2, tak budeme vědět, že X odpovídá reakci 1, Y odpovídá reakci 2 a Z odpovídá reakci 4. Porovnáním hodnot zjistíme, že platí $D - F = A$.

D – reakce 1 (víme ze zadání)

F – reakce 2

A – reakce 4

e) Protože v kategorii 1 zbývá poslední pár hodnoty a reakce:

E – reakce 5.

f) Zbývá přiřadit reakce 3/6 k hodnotám B/C. Můžeme využít například této rovnice: reakce 1 + reakce 5 = reakce 3. Tedy $-77,19 + 0,35 = -76,84$, což odpovídá hodnotě C. Tedy:

C – reakce 3

B – reakce 6

všechny správně, s nastíněním postupu: plný počet bodů

4 správně s nastíněním postupu: 8 bodů

3 správně s nastíněním postupu: 4 bodů

2 správně s nastíněním postupu: 1 bod

1 správně: 0 bodů

celkem 11 bodů

Úloha 3 O tepelné kapacitě**30 bodů**1) **Ar** – jednoatomový plyn, má pouze 3 translační stupně volnosti**CO** – dvouatomový plyn, má 3 translační, 2 rotační a 1 vibrační stupeň volnosti**CO₂** – tříatomový lineární plyn, má 3 translační, 2 rotační a 4 vibrační stupně volnosti**NO₂** – tříatomový nelineární plyn, má 3 translační, 3 rotační a 3 vibrační stupně volnosti**NH₃** – čtyřatomový nelineární plyn, má 3 translační, 3 rotační a 6 vibračních stupňů volnosti**C₂H₂** – čtyřatomový lineární plyn, má 3 translační, 2 rotační a 7 vibračních stupňů volnosti*za každé určení tvaru molekuly (atomu) 0,5 bodu**za každé určení stupňů volnosti u molekuly 0,5 bodu***celkem 6 bodů**2) **Ar** – f – za všech teplot $C_V = \frac{3}{2}R$ **CO** – c – za nízkých teplot $C_V = \frac{3}{2}R$, za středních teplot $C_V = \frac{5}{2}R$, za vysokých teplot $C_V = \frac{7}{2}R$ **CO₂** – a – za nízkých teplot $C_V = \frac{3}{2}R$, za středních teplot $C_V = \frac{5}{2}R$, za vysokých teplot $C_V = \frac{13}{2}R$ **NO₂** – d – za nízkých teplot $C_V = \frac{3}{2}R$, za středních teplot $C_V = 3R$, za vysokých teplot $C_V = 6R$ **NH₃** – e – za nízkých teplot $C_V = \frac{3}{2}R$, za středních teplot $C_V = 3R$, za vysokých teplot $C_V = 9R$ **C₂H₂** – b – za nízkých teplot $C_V = \frac{3}{2}R$, za středních teplot $C_V = \frac{5}{2}R$, za vysokých teplot $C_V = \frac{19}{2}R$ *za každé správné přiřazení 0,5 bodu**za správně vypočtené hodnoty C_V u každé molekuly 0,5 bodu***celkem 6 bodů**

3) Z grafu odečteme, že při teplotě, kdy je tepelná kapacita rovnovážné směsi 0,5, je tepelná kapacita para-vodíku 1,25 (hodnota v rozpětí 1,1-1,4) a ortho-vodíku 0,2 (hodnota v rozpětí 0,1-0,25). Tyto hodnoty vynásobené množstvím daného typu vodíku ve směsi musejí vést k celkové tepelné kapacitě 0,5.

Všechny hodnoty tepelných kapacit jsou uvedeny v násobcích R .

$$x_{\text{para}} \cdot 1,25 + x_{\text{ortho}} \cdot 0,2 = 0,5$$

$$x_{\text{para}} + x_{\text{ortho}} = 1$$

$$x_{\text{ortho}} = \mathbf{0,714}$$

$$x_{\text{para}} = \mathbf{0,286}$$

*za odečtení tepelné kapacity ortho- a para-vodíku při stejné teplotě jako je celková kapacita 0,5R 1 bod**za výraz spojující tyto tři kapacity 1 bod**za získání hodnot každého molárního zlomku (nebo ekvivalentu) 0,5 bodu***celkem 3 body**

- 4) Poměr molárních zlomků těchto dvou forem vodíku lze postavit roven poměru Boltzmannových rozdělení pravděpodobností hladin se započítanou trojnásobnou extra degenerací rotačních hladin ortho-vodíku, kde budou k pravděpodobnosti ortho-vodíku přispívat pouze hladiny s $J = 1$ a $J = 3$ a k pravděpodobnosti para-vodíku pouze hladiny s $J = 0$ a $J = 2$.

V 1:1 směsi je poměr molárních zlomků ortho- a para-vodíku:

$$\frac{x_{\text{ortho}}}{x_{\text{para}}} = \frac{0,5}{0,5} = 1$$

$$\frac{x_{\text{ortho}}}{x_{\text{para}}} = \frac{3 \cdot (3 \cdot e^{-\frac{85,3 \cdot 2}{T}} + 7 \cdot e^{-\frac{85,3 \cdot 12}{T}})}{1 + 5 \cdot e^{-\frac{85,3 \cdot 6}{T}}}$$

Použitím řešení rovnic na kalkulačce nebo jen dosazením vhodných teplot do poměru získáme požadovanou teplotu:

$$T = 77,9 \text{ K}$$

za získání poměru molárních zlomků 1 bod

za vynásobení třemi celkové pravděpodobnosti hladin ortho-vodíku 1 bod

za použití hladin se správným J u každého typu vodíku 1 bod

za správné degenerace hladin (pouze kvůli rotacím) u každého typu vodíku 0,5 bodu

za správné energie u každého typu vodíku 0,5 bodu

za poměr pravděpodobností roven poměru molárních zlomků (nebo ekvivalentnímu postupu) 1,5 bodu

za správnou hodnotu teploty 1,5 bodu

celkem 9 bodů

- 5) Za nízkých teplot bude obsazena pouze základní hladina s $J = 0$ (za předpokladu, že formy vodíku mezi sebou mohou přecházet), kterou disponuje pouze para-vodík, proto bude rovnovážné složení směsi 100 % para-vodík.

za správné určení rovnovážného složení 1,5 bodu

za správné zdůvodnění 1,5 bodu

celkem 3 body

- 6) Za vysokých teplot budou naopak všechny hladiny obsazeny srovnatelně, a tak bude záležet jen na jejich degeneraci kvůli jadernému spinu – ortho-vodík (x3) a para-vodík (x1). Proto bude složení směsi 3:1; 75 % bude ortho-vodík a 25 % bude para-vodík.

za správné určení rovnovážného složení 1,5 bodu

za správné zdůvodnění 1,5 bodu

celkem 3 body

BIOCHEMIE

60 BODŮ

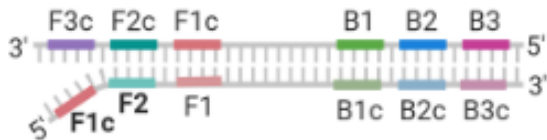
Úloha 1 PCR trochu jinak

27 bodů

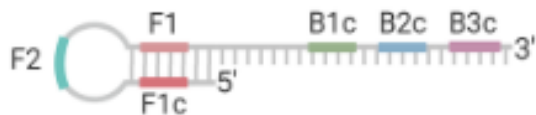
- 1) Většina DNA polymeras má 5'→3' exonukleasovou aktivitu. Pokud tedy při polymeraci narazí na překážející vlákno DNA, tak jej nukleotid po nukleotidu degraduje.

za správnou odpověď 3 body

- 2) Dvouvláknová A:



Jednovláknová B:

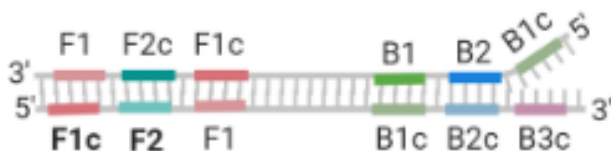


nebo



Za plný počet bodů uznat jakoukoli z těchto struktur.

Dvouvláknová C:



za každou ze struktur 3 body

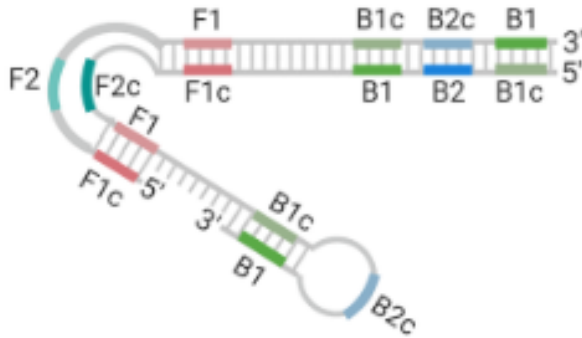
celkem 9 bodů

3) Meziprodukt D:



za správnou strukturu 3 body

Meziprodukt E:



za správnou strukturu 6 bodů

v případě nakreslení rovné struktury (absence ohybu v F2-F2c úseku) udělit plný počet bodů

v případě opomenutí vlásenkové struktury v segmentu B1c-B2c-B1 udělit 3 body

celkem 9 bodů

- 4) Produktem běžné PCR je kopie templátu (resp. cíleně modifikovaný templát, pokud jsme v primeru vnesli modifikaci), tedy lineární dvouvláknová DNA. S tou můžeme dále pracovat, můžeme ji klonovat atd.

Produkt LAMP je naopak směs velmi složitých struktur, které jsou od templátu velmi odlišné. S těmi už žádnou molekulární biologii dělat nemůžeme. LAMP má tedy pouze analytický význam. Můžeme detekovat nárůst množství DNA a na základě toho určit, zda templát ve vzorku je/není.

za porovnání struktury produktu běžné PCR a LAMP 1 bod

za myšlenku, že běžnou PCR můžeme využít k namnožení úseku DNA pro další manipulace 1 bod

za myšlenku, že LAMP má pouze analytický význam a s produkty se dále pracovat nedá 1 bod

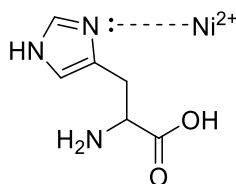
celkem 3 body

- 5) Díky strand displacement aktivitě není třeba zařadit fázi denaturace při vysoké teplotě. Celá reakce tedy probíhá při jedné teplotě, díky čemuž nepotřebujeme drahý cycler.

za správnou odpověď 3 body

Úloha 2 Značení proteinu**33 bodů**

- 1) Dusíkový atom v imidazolovém kruhu nese volný elektronový pár a jako donor elektronů jej poskytuje nikelnatému kationtu, který má naopak volný atomový orbital. Vzniká tak koordinačně-kovalentní vazba, Ni^{2+} tedy tvoří s histidiny komplex. Koordinačně-kovalentní vazba může být vysvětlena i interakcí Ni^{2+} s π elektrony delokalizovanými v imidazolovém kruhu.



za vysvětlení 2 body

za zakreslení do obrázku 1 bod

celkem 3 body

- 2) Protein označený histidinovou kotvou můžeme zachytit na imobilizovaných Ni^{2+} , čímž se zbavíme ostatních proteinů ve směsi. Histidinová kotva je využívána pro purifikaci produkovaného proteinu.

za správnou odpověď 3 body

- 3) Histidinová kotva bude připojena na N-konec proteinu.

za správnou odpověď 2 body

- 4) Histidinu přísluší kodony CAU nebo CAC, v horním vláknu DNA se projeví jako triplety CAT, resp. CAC, ve spodním vláknu jim přísluší komplementární triplety GTA, resp. GTG. Správná odpověď je jakákoli sekvence dlouhá 18 bp složená z uvedených tripletů, např.:

CATCATCACCATCATCAT
GTAGTAGTGGTAGTAGTA

za správnou délku sekvence 1 bod

za využití správných tripletů 2 body

za správnou odpověď 3 body

- 5) Kdybychom se neřídili podle předem definovaného čtecího rámce, mohlo by se stát, že by byl insert čten po jiných tripletech, než bylo zamýšleno. V důsledku toho by vzniknul řetězec sestávající ze zcela jiných aminokyselin než protein, jenž je insertem kódován.

za správnou odpověď 2 body

- 6) Aby byl insert přečten ve stejném čtecím rámci jako předcházející sekvence, je potřeba přidat do primeru dva nukleotidy (popř. součet dvou a nějakého násobku tří).

Sekvence forward primeru: 5'-NNNNNAAGCTTNNATGGCTCTGTGGATG-3'

Na 5' konci je sekvence pěti libovolných nukleotidů, ty slouží k tomu, aby se restriční místo nenacházelo na konci primeru, následuje sekvence AAGCTT (restriční místo HindIII), za ní musí být libovolné dva přidané nukleotidy (podtržené), následuje sekvence 15 nukleotidů kopírujících insert.

za správně určený počet vložených nukleotidů 3 body

za správnou sekvenci primeru 4 body

za chybějící pětici nukleotidů -1 bod, za chybějící vložené nukleotidy (popř. vložení na špatné místo) -1 bod

v případě max. dvou chyb v sekvencích restričního místa/insertu -1 bod

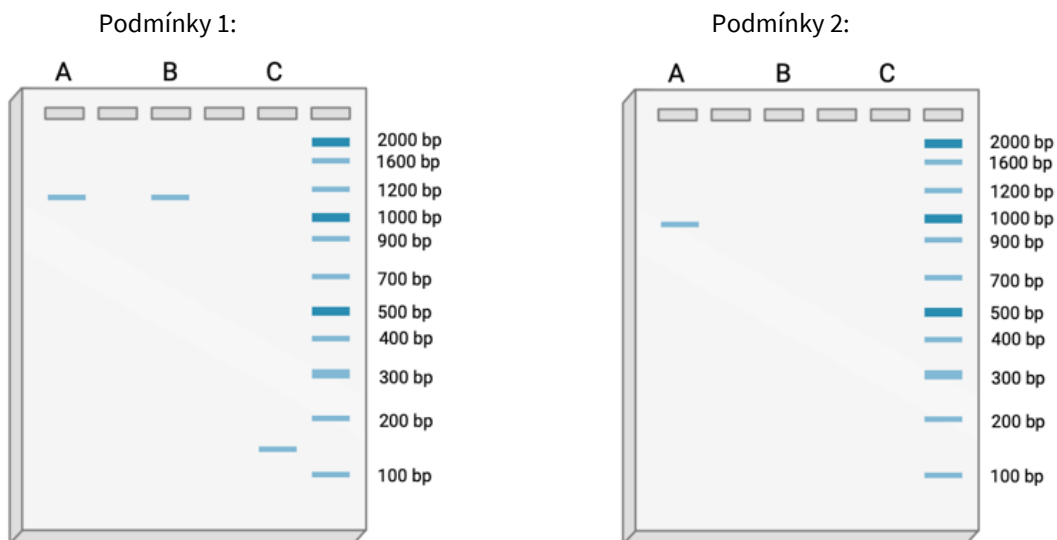
případně odečty se netýkají bodů za správně určený počet vložených nukleotidů

celkem 7 bodů

- 7) Marker molekulových hmotností platí pro lineární DNA. Délku plasmidu (kruhovému DNA) tedy nemůžeme za pomoci tohoto markeru odhadovat, protože kruhová a lineární DNA stejné délky mají rozdílnou pohyblivost v gelu.

za správnou odpověď 3 body

8)



za každý správně zakreslený pás 1 bod

za prázdné dráhy B a C na gelu Podmínky 2 (za předpokladu, že je v dráze A jeden pás) po 1 bodu
pásy se nemusí nacházet přesně v takové výšce, jako je uvedeno v řešení, jde spíše o relativní polohu pásů vůči sobě
(pásy 1A a 1B – cca 1150 bp, pás 1C – cca 150 bp, pás 2A – cca 1000 bp)

celkem 6 bodů

- 9) Podrobíme-li vzniklý produkt působení TEV proteasy, získáme tímto protein kódovaný insertem bez připojené histidinové kotvy.

Značka může mít nežádoucí vliv na vlastnosti, kvůli nimž jsme protein produkovali. Např. je-li protein produkován jako léčivo, může značka snížit jeho účinnost nebo naopak způsobit nežádoucí účinky.

za zmínku o odštěpení značky 2 body

za odpověď, že značka může mít nežádoucí vlastnosti 2 body

celkem 4 body