

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Krajské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

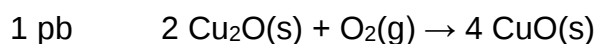
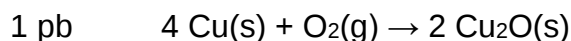
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Krajské kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

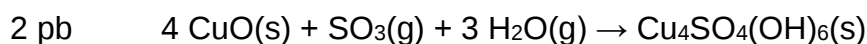
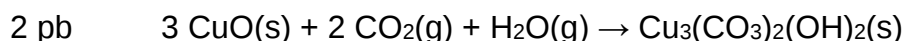
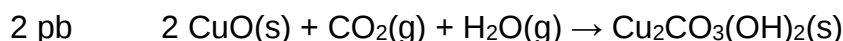
Maximálne 18 bodov (b), resp. 36 pomocných bodov (pb)
Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b
použijeme vzťah $b = pb \times 0,50$

Úloha 1 (36 pb)

1.



2.



Uznáva sa aj $\text{H}_2\text{O(l)}$ bez straty bodov.

3. Molárnu hmotnosť vzorky môžeme vyjadriť nasledovne:

1 pb
$$M(\text{vzorka}) = x \cdot M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) + y \cdot M(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2) + z \cdot M(\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6) \quad (1)$$

kde x, y, z sú mólové zlomky jednotlivých zložiek vo vzorke.

Zo zadania poznáme zastúpenie vodíka a síry, ktoré môžeme použiť pre výpočet molárnej hmotnosti vzorky. Takže platí:

1 pb
$$M(\text{vzorka}) = [x \cdot 2 \cdot A(\text{H}) + y \cdot 2 \cdot A(\text{H}) + z \cdot 6 \cdot A(\text{H})] / 0,00815 \quad (2)$$

1 pb
$$M(\text{vzorka}) = [z \cdot A(\text{S})] / 0,0136 \quad (3)$$

Ďalej platí, že $x + y = 1 - z$, t. j. použitím rovníc (2) a (3) dostaneme:

1 pb
$$[z \cdot A(\text{S})] / 0,0136 = [2 \cdot A(\text{H}) \cdot (1 - z) + z \cdot 6 \cdot A(\text{H})] / 0,00815$$

A odtiaľ:

1 pb
$$z = 0,133 \text{ a } M(\text{vzorka}) = 313,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Riešením rovníc (1) a (2) s tým, že poznáme z a M (vzorka), dostaneme:

1 pb $x = 0,371$

1 pb $y = 0,496$

Zastúpenie jednotlivých komponentov v hm. % je teda:

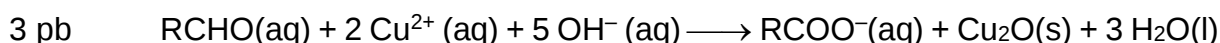
1 pb $w(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = (0,371 \cdot 221,116 \text{ g mol}^{-1}) / 313,5 \text{ g mol}^{-1} = 26,2 \%$

1 pb $w(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2) = (0,496 \cdot 344,671 \text{ g mol}^{-1}) / 313,5 \text{ g mol}^{-1} = 54,5 \%$

1 pb $w(\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6) = (0,133 \cdot 452,286 \text{ g mol}^{-1}) / 313,5 \text{ g mol}^{-1} = 19,2 \%$

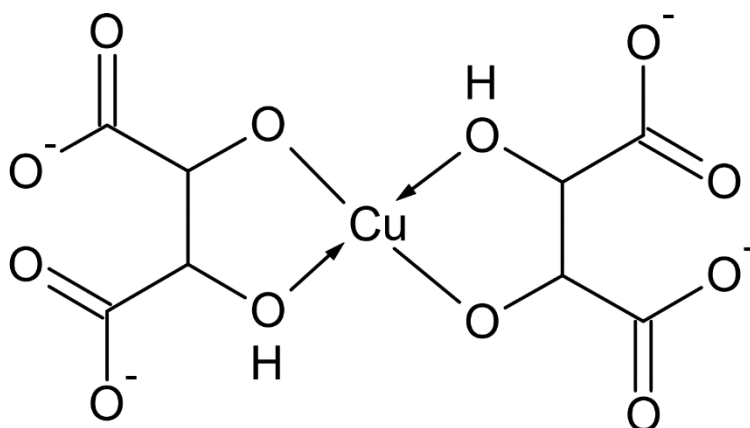
Uznáva sa aj iný správny postup. Číselné výsledky sa môžu jemne líšiť v závislosti od postupu a použitej presnosti.

4.



5.

2 pb



6.

Stanovenie redukujúcich cukrov je založené na titrácii, kde titračným činidlom je roztok s neznámou koncentráciou. Titruje sa roztok obsahujúci meďnaté katióny, ktorých koncentráciu poznáme.

1 pb Fehlingov faktor (F) sa vypočíta ako hmotnosť glukózy použitej na titráciu delená objemom Fehlingovho roztoku I (obsahujúceho modrú skalicu).

Hmotnostná koncentrácia glukózy v zásobnom roztoku je:

2 pb $c_{\text{hm}}(\text{G}) = m(\text{G}) / V_{\text{zás}}(\text{G}) = 1,272 \text{ g} / 250 \text{ cm}^3 = 5,088 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

Spotreba roztoku glukózy bola $49,13 \text{ cm}^3$ a teda faktor F bude:

2 pb $F = \frac{c_{\text{hm}} \cdot V(\text{G})}{V(\text{FI})} = \frac{5,088 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 49,13 \text{ cm}^3}{20 \text{ cm}^3} = 12,5 \text{ mg glukózy} / 1 \text{ cm}^3$

7.

Tento výpočet možno urobiť ako pomocou pomerov látkových množstiev tak aj s využitím faktoru Fehlingovho činidla, ako sa to robilo v minulosti a stále sa dá nájsť v pracovných postupoch.

Obsah glukózy v tabletke vyjadríme hmotnostným zlomkom:

$$1 \text{ pb} \quad w(G)\% = \frac{m(G)}{m_{\text{navážené}}} \cdot 100\% = \frac{c_{\text{hm}} \cdot V_{\text{zás}}}{m_{\text{navážené}}} \cdot 100\%$$

Hmotnostnú koncentráciu glukózy v roztoku vyjadríme pomocou

$$\text{Fehlingovho faktora: } c_{\text{hm}} = \frac{F \cdot V(\text{FI})}{V(G)}$$

2 pb Kombináciou týchto 2 vzorcov dostaneme výsledný vzťah, do ktorého dosadíme hodnoty:

$$w(G)\% = \frac{F \cdot V(\text{FI}) \cdot V_{\text{zás}}}{V(G) \cdot m_{\text{navážené}}} \cdot 100\% = \frac{12,5 \text{ mg/cm}^3 \cdot 20 \text{ cm}^3 \cdot 250 \text{ cm}^3}{27,09 \text{ cm}^3 \cdot 2497 \text{ mg}} \cdot 100\% = 92,4\%$$

8.

V tomto výpočte nepotrebujeme faktor Fehlingovho činidla, lebo zistujeme koncentráciu látkového množstva glukózy v roztoku.

Koncentrácia látkového množstva Cu^{2+} vo Fehlingovom roztoku I je:

$$1 \text{ pb} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{zás}}(\text{FI})} = \frac{17,32 \text{ g}}{249,685 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ dm}^3} = 0,2775 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

1 pb Z rovnice vyplýva, že pomer glukózy (G) voči meďnatým katiónom je: $n(\text{Cu}^{2+}) : n(G) = 2 : 1$ a teda $n(\text{Cu}^{2+}) = 2n(G)$, dosadíme si $n = c \cdot V$ a vyjadríme koncentráciu glukózy v zásobnom roztoku:

$$1 \text{ pb} \quad c(G) = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+})}{2 \cdot V(G)} = \frac{0,2775 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 2 \text{ cm}^3}{2 \cdot 26,9 \text{ cm}^3} = 0,01032 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Keďže sme vzorku riedili v pomere 1 : 10, koncentrácia glukózy vo vzorke bude:

$$2 \text{ pb} \quad c_{\text{vz}}(G) = c(G) \cdot V_{\text{zás}}(G) / V_{\text{vz}}(G) = 0,01032 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 / 0,01 \text{ dm}^3 = 0,1032 \text{ mol dm}^{-3} = 103,2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ a toto zodpovedá } 1859 \text{ mg/dl}.$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Krajské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (4 body)

1.1 Na riešenie fázovej rovnováhy medzi dvoma modifikáciami tuhej fázy použijeme Clapeyronovu rovnicu

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} (p_2 - p_1) = \frac{M \Delta_{\text{fus}} v}{M \Delta_{\text{fus}} h} (p_2 - p_1)$$

Tlak pri teplote 97 °C bude

2 b
$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{\Delta_{\text{fus}} v} \ln \frac{T_2}{T_1} = 101325 + \frac{10,55}{0,0126 \cdot 10^{-6}} \ln \frac{370,15}{368,75} = 3274213,4 \text{ Pa} = 3,27 \text{ MPa}$$

1.2 Použijeme Clapeyronovu rovnicu v „diferenciálnom“ tvare

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$

Molárna entalpia topenia má hodnotu

2 b
$$\Delta_{\text{fus}} H = \frac{T \Delta_{\text{fus}} V}{\frac{\Delta T}{\Delta p}} = \frac{1073 \cdot 7,5 \cdot 10^{-6}}{0,0287 \cdot 10^{-5}} = 28040,07 \text{ J mol}^{-1} = 28,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úloha 2 (7 bodov)

2.1 Máme galvanický článok, vytvorený z chlórovej a argentochloridovej elektródy so spoločným roztokom HCl. Jeho elektromotorické napätie je

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}$$

pričom, pretože na elektródach prebiehajú reakcie



Ich potenciály sú

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \text{kde}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{s(AgCl)}}$$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

pretože $a_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\circ}} = 1$

Elektromotorické napätie je teda

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln K_{\text{s(AgCl)}} + \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

1 b $E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln K_{\text{s(AgCl)}}$

odkiaľ vypočítame štandardný elektródový potenciál chlórovej elektródy

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} &= E + E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln K_{\text{s(AgCl)}} = \\ &= 1,136 + 0,799 + \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln 1,78 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

1,5 b $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,358 \text{ V}$

2.2 Máme galvanický článok, vytvorený z brómovej a argentobromidovej elektródy so spoločným roztokom HBr. Jeho elektromotorické napätie je

$$E = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} - E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}$$

pričom, pretože na elektródach prebiehajú reakcie

$\text{AgBr(s)} + \text{e}^- = \text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{aq})$, resp. $\frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Br}^-(\text{aq})$, ich potenciály sú

$$E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-} = E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Br}^-}$$

kde $E_{\text{AgBr}/\text{Br}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln K_{\text{s(AgBr)}}$

$$E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ} + \frac{R T}{F} \ln \frac{a_{\text{Br}_2}^{1/2}}{a_{\text{Br}^-}} = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Br}^-}$$

pretože podľa zadania $a_{\text{Br}_2} = 1$.

Elektromotorické napätie je teda

$$E = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Br}^-} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln K_{\text{s(AgBr)}} + \frac{R T}{F} \ln a_{\text{Br}^-}$$

1 b $E = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln K_{\text{s(AgBr)}}$

odkiaľ vypočítame konštantu rozpustnosti bromidu strieborného

$$\ln K_{s(\text{AgBr})} = \frac{F}{R T} (E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E) =$$

$$= \frac{96485,3}{8,3145 \cdot 298,15} (1,066 - 0,799 - 0,994) = -28,296$$

1,5 b $K_{s(\text{AgBr})} = 5,143 \cdot 10^{-13}$

2.3 Máme dve vodíkové elektródy spojené do koncentračného galvanického článku. Jeho elektromotorické napätie je

$$E = \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{P})} - \frac{R T}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{L})} = \frac{R T}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{P})} - \frac{R T}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{L})}$$

$$E = \frac{R T}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{P})} - \frac{R T}{F} \ln \frac{K_v}{c_{\text{OH}^-(\text{L})}} = \frac{R T}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{P})} c_{\text{OH}^-(\text{L})}}{K_v}$$

2 b $E = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln \frac{0,001 \cdot 0,001}{1 \cdot 10^{-14}} = 0,473 \text{ V}$

Úloha 3 (6 bodov)

3.1 Rýchlostná rovnica reakcie 2. poriadku pre rovnaké počiatočné koncentrácie oboch reaktantov má tvar

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0A}} + k_{cA} t$$

Vypočítame z nej hodnotu rýchlostnej konštanty

1 b $k_{cA} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} \right) = \frac{1}{70} \cdot \left(\frac{1}{0,00545} - \frac{1}{0,0198} \right) = 1,8997 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Polčas reakcie 2. poriadku dostaneme z rýchlostnej rovnice

$$\frac{2}{c_{0A}} = \frac{1}{c_{0A}} + k_{cA} t_{1/2} \quad \text{odkiaľ}$$

1 b $t_{1/2} = \frac{1}{c_{0A} k_{cA}} = \frac{1}{0,0198 \cdot 1,8997} = 26,585 \text{ min}$

3.2 Pre rozdielne počiatočné koncentrácie reaktantov vychádzame z rýchlostnej rovnice v integrovanej forme

$$\frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = k_c t$$

v ktorej x je úbytok koncentrácie reaktantov:

$$x = c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B = 14,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Dosadením vypočítame rýchlostnú konštantu

$$k_c = \frac{1}{t} \frac{1}{c_{0B} - c_{0A}} \ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} =$$

$$= \frac{1}{1 \cdot (0,0205 - 0,0198)} \cdot \ln \frac{0,0198 \cdot (0,0205 - 0,01403)}{0,0205 \cdot (0,0198 - 0,01403)}$$

2 b $k_c = 113,9444 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ hod}^{-1} = 1,899 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Máme vypočítať c_B po 38 minútach priebehu reakcie. Vypočítame preto najprv hodnotu x .

$$\ln \frac{c_{0A}(c_{0B} - x)}{c_{0B}(c_{0A} - x)} = k_c t (c_{0B} - c_{0A})$$

$$\ln \frac{0,0198 \cdot (0,0205 - x)}{0,0205 \cdot (0,0198 - x)} = 1,899 \cdot 38 \cdot (0,0205 - 0,0198) = 0,0505134$$

$$\frac{0,0198 \cdot (0,0205 - x)}{0,0205 \cdot (0,0198 - x)} = e^{0,0505134} = 1,051811$$

$$\frac{(0,0205 - x)}{(0,0198 - x)} = 1,051811 \cdot \frac{0,0205}{0,0198} = 1,088996$$

$$0,0205 - x = 1,088996 \cdot (0,0198 - x) = 0,0215621 - 1,088996 x$$

$$0,0205 - 0,0215621 = x - 1,088996 x = x (1 - 1,088996)$$

1 b $x = \frac{0,0205 - 0,0215621}{1 - 1,088996} = 0,011934 \text{ mol dm}^{-3}$

1 b $c_B = c_{0B} - x = 0,0205 - 0,011934 = 0,00857 \text{ mol dm}^{-3}$

$$(c_A = c_{0A} - x = 0,0198 - 0,011934 = 0,00787 \text{ mol dm}^{-3})$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Krajské kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Úloha 1 (8,5 bodov, 34 pb)

a)

A, B – kyselina sírová, kyselina dusičná; 2 pb

C, D – Fe, HCl (alebo vodík, Pd/C); 2 pb

E, F – HCl, NaNO₂; 2 pb

G – CuCN; 2 pb

H, I – voda, KOH (alebo iný silný hydroxid); 2 pb

J – SOCl₂ (alebo PCl₃, PCl₅); 2 pb

K, L – chlór, Fe (alebo FeCl₃, alebo iná vhodná Lewisova kyselina); 2 pb

M – AlCl₃ (alebo ZnCl₂, alebo iná vhodná Lewisova kyselina); 2 pb

N – NaBH₃CN; 2 pb

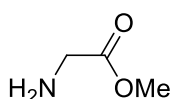
O – NaH (alebo iná vhodná báza); 2 pb

b)

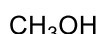
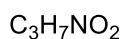
Q – oxirán; 2 pb

R – LiAlH₄; 2 pb

c) 2+2 pb

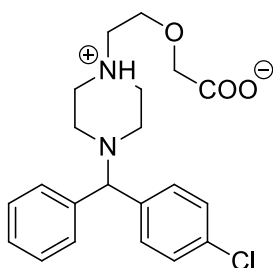


T

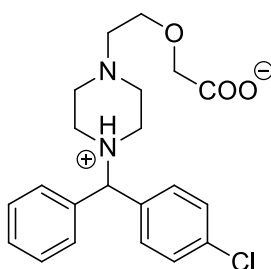


U

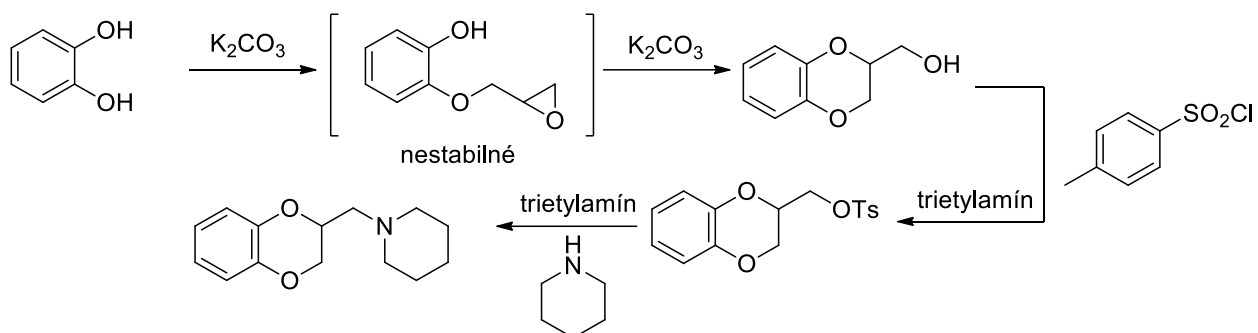
d) 2 pb



alebo

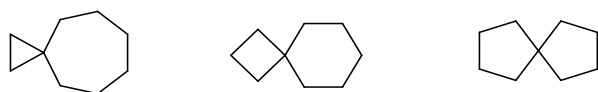


e) Uznať samozrejme aj iné realistické možnosti (použitie iných báz, atď.) 4 pb

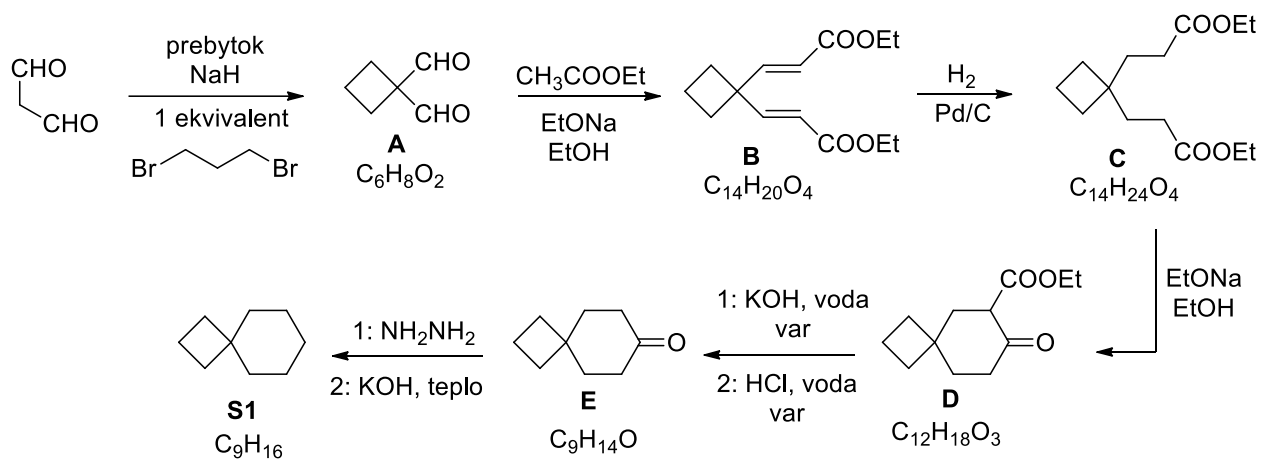


Úloha 2 (5,5 bodov; 22 pb)

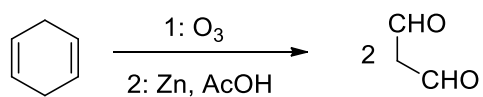
a) 3 x 2 pb



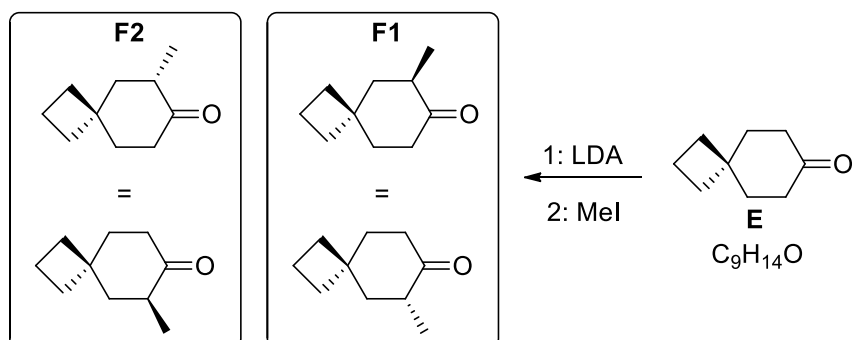
b) 6 x 2 pb



c) 2 pb

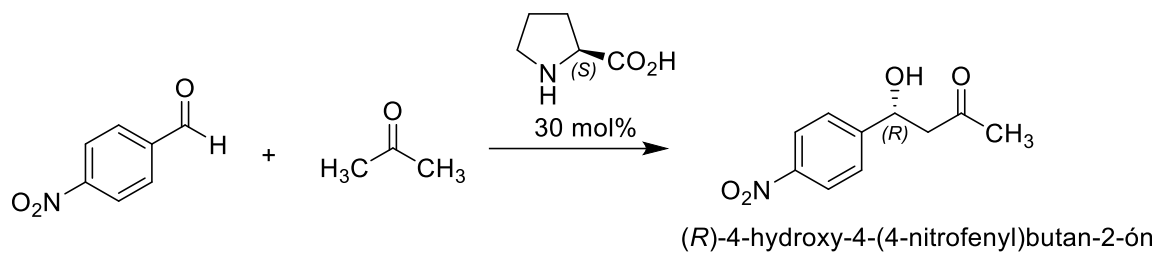


d) **F1** a **F2** sú voči sebe enantioméry; 2 pb.



Úloha 3 (1,25 body, 5 pb)

2 pb za štruktúru produktu, 2 pb za správny názov, 1 pb za správne vyznačenú konfiguráciu.

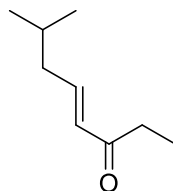
**Úloha 4** (1,75 bodov, 7 pb)

5 pb za celkovo správnu štruktúru, po 1 pb za fragment COCH_2CH_3 , $\text{CH}=\text{CHCO}$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; 2 pb za správne priradené IČ.

IČ:

1680 cm^{-1} C=O

1635 cm^{-1} C=C



RIEŠENIA ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – šk. rok 2021/22
Krajské kolo

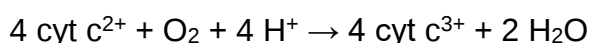
Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov (24 pb)

Doba riešenia: 40 minút

ÚLOHA 1 (6 b, 18 pb)

1. Sumárna rovnica reakcie katalyzovanej *cytochróm c oxidázou*:



1 pb

Poznámka k riešeniu: Uznať rovnicu reakcie aj s neceločíselnými stechiometrickými koeficientmi za predpokladu splnenia bilancie atómov (zložiek), nábojovej bilancie a bilancie počtu prenášaných elektrónov.

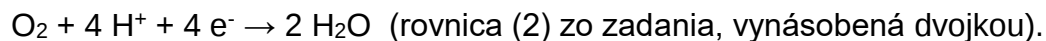
2. Zmenu voľnej energie uvedenej reakcie určíme pomocou štandardných redoxných potenciálov uvedených v úvode úlohy.

Zmena voľnej energie prvej polreakcie: $\Delta G_1^{\circ'} = -z_1 \cdot F \cdot E_1^{\circ'}$

Zmena voľnej energie druhej polreakcie: $\Delta G_2^{\circ'} = -z_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ'}$

kde z predstavuje počet elektrónov prenášaných v polreakcii, F je Faradayova konštanta a $E^{\circ'}$ je štandardný redoxný potenciál.

Za základ výpočtu použijeme rovnicu z predchádzajúcej podúlohy 1. Tá vznikla súčtom nasledujúcich rovníc:



Voľná energia uvoľnená za štandardných podmienok na základe horeuvedenej rovnice:

$$\Delta G^{\circ'} = -4 \cdot \Delta G_1^{\circ'} + 2 \cdot \Delta G_2^{\circ'}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -4 \cdot (-z_1 \cdot F \cdot E_1^{\circ'}) + 2 \cdot (-z_2 \cdot F \cdot E_2^{\circ'})$$

$$\Delta G^{\circ'} = -4 \cdot (-1 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ V}) + 2 \cdot (-2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,82 \text{ V})$$

$$\Delta G^{\circ'} = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 pb

Poznámka k riešeniu: Keďže hodnota zmeny štandardnej Gibbsovej energie závisí od voľby stechiometrických koeficientov reakcie, pre ktorú sa počíta, je potrebné uznať aj iné hodnoty zmeny štandardnej Gibbsovej energie, ak je výpočet správny.

Na výpočet zmeny voľnej energie pri prenose 1 mólu elektrónov je nutné najskôr určiť rozsah reakcie. Ten určíme na základe poznatku, že 1 mól elektrónov sa uvoľní oxidáciou 1 mólu cytochrómu c:

$$\xi = \frac{n_{\text{cyt } c^{2+}}}{\nu_{\text{cyt } c^{2+}}} = \frac{1 \text{ mol}}{4} = 0,25 \text{ mol}$$

Zmena voľnej Gibbsovej energie pri prenose 1 mólu elektrónov:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} \cdot \xi = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ mol} = -55 \text{ kJ} \quad \mathbf{2 \text{ pb}}$$

3. Výpočet zmeny voľnej energie, ktorá sa môže využiť na syntézu ATP:

$$\Delta G_{ef} = 0,65 \cdot (-55 \text{ kJ}) = -35,75 \text{ kJ} \quad \mathbf{0,5 \text{ pb}}$$

Na základe využiteľnej zmeny voľnej Gibbsovej energie pri prenose 1 mólu elektrónov a spriahnutia so syntézou ATP vypočítame látkové množstvo H^+ iónov, ktoré môže využiť ATP-syntáza. Vieme, že pri prenose jedného mólu H^+ iónov sa uvoľní voľná energia $-23,3 \text{ kJ}$, t. j. $\Delta G_{\text{H}^+} = -23,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$n_{\text{H}^+} = \frac{\Delta G_{ef}}{\Delta G_{\text{H}^+}} = \frac{-35,75 \text{ kJ}}{-23,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,534 \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Zo zadania je ďalej známe, že na vznik ATP z ADP a fosfátu je potrebné, aby cez ATP-syntázu prešli 3 H^+ ióny, teda na vznik 1 mólu ATP musia cez ATP syntázu prejsť 3 móly H^+ iónov. Vypočítame látkové množstvo ATP, ktoré môže vzniknúť pri prechode 1,534 mol H^+ iónov.

$$n_{\text{ATP}} = \frac{1 \text{ mol ATP}}{3 \text{ mol H}^+} \cdot 1,534 \text{ mol H}^+ = 0,511 \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Množstvo ATP, ktoré môže teoreticky vzniknúť pri prenose 1 mólu elektrónov v reakcii katalyzovanej cytochróm c oxidázou:

$$m_{\text{ATP}} = n_{\text{ATP}} \cdot M_{\text{ATP}} = 0,511 \text{ mol} \cdot 507,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 259 \text{ g} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

4. Koenzýmy reoxidované v dýchacom reťazci:

nikotínamidadenínindinukleotid, flavínadenínindinukleotid

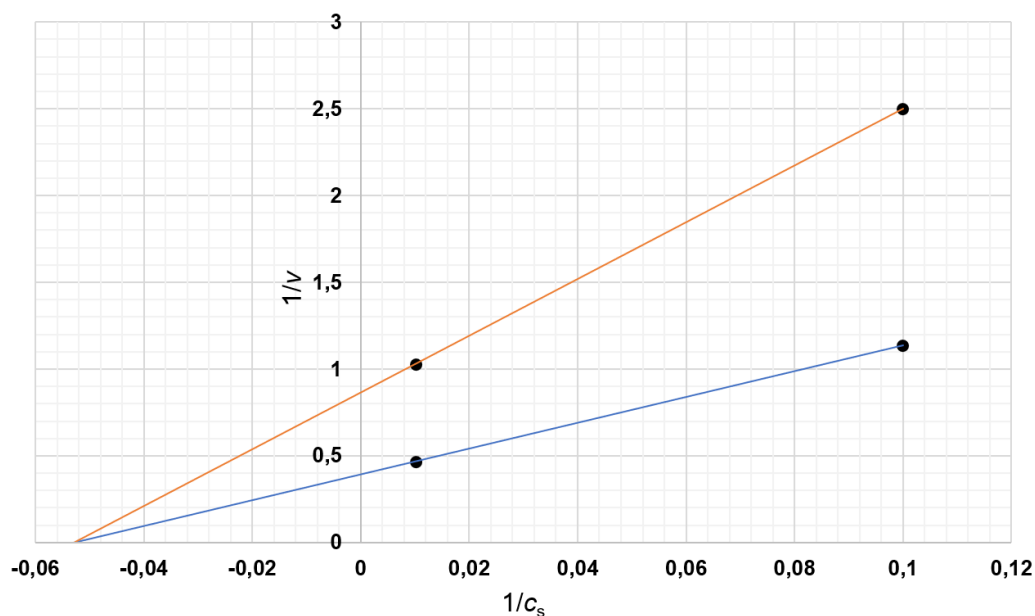
2×0,5 pb

Vitamíny, ktoré sú súčasťou týchto koenzýmov:

niacín, riboflavín

2×0,5 pb

5.



3 pb

6. Ide o nekompetitívnu inhibíciu.

0,5 pb

7. Na výpočet hodnôt K_M a V_{max} je potrebné zostaviť sústavu dvoch rovníc.

Vychádzame z dvojitého recipročného vyjadrenia rovnice Michaelisa a Mentenovej:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{V_{max}} \cdot \frac{1}{c_s} + \frac{1}{V_{max}}$$

Z údajov v tabuľke v zadaní úlohy môžeme zostaviť nasledujúcu sústavu rovníc:

$$\frac{1}{0,88} = \frac{K_M}{V_{max}} \cdot \frac{1}{10} + \frac{1}{V_{max}}$$

$$\frac{1}{2,14} = \frac{K_M}{V_{max}} \cdot \frac{1}{100} + \frac{1}{V_{max}}$$

Jej riešením sú hodnoty:

$$K_M = 18,9 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

1,5 pb

$$V_{max} = 2,54 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1,5 pb

ÚLOHA 2 (2 b, 6 pb)

1. Látkové množstvo apoceruloplazmínu (bez naviazanej medi):

$$n_{\text{cer}} = \frac{m_{\text{cer}}}{M_{\text{cer}}} = \frac{0,001 \text{ g}}{132 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,576 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Látkové množstvo medi viazanej na apoceruloplazmín:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{3,15 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,957 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Počet iónov medi viazaných jednou molekulou ceruloplazmínu (N_A – Avogadrova konštanta):

$$\frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\text{cer}}} = \frac{n_{\text{Cu}} \cdot N_A}{n_{\text{cer}} \cdot N_A} = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{cer}}} = \frac{4,957 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{7,576 \cdot 10^{-9} \text{ mol}} = 6,55 \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

(Avogadrova konštanta v čitateli a menovateli druhého zlomku sa vykrátí)

V jednej molekule ceruloplazmínu je viazaných 6 – 7 iónov medi.

2. Hmotnostná koncentrácia medi pochádzajúcej z ceruloplazmínu:

$$\rho_{\text{Cu,cer}} = \frac{3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mg Cu}}{1 \text{ mg cer}} \cdot 20 \text{ mg cer} \cdot \text{dl}^{-1} = 0,063 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1} = 0,63 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Táto koncentrácia predstavuje 95 % medi prítomnej v krvnej plazme. Hmotnostná koncentrácia celkovej medi prítomnej v krvnej plazme:

$$\rho_{\text{Cu,tot}} = \frac{\rho_{\text{Cu,cer}}}{0,95} = \frac{0,63 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}}{0,95} = 0,663 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Koncentrácia látkového množstva medi prítomnej v krvnej plazme:

$$c_{\text{Cu}} = \frac{0,663 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}}{63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 10,4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Poznámka k riešeniu: Ak je výsledok koncentrácie látkového množstva medi v krvnej plazme uvedený v iných jednotkách ako $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, udeliť za výsledok len 0,5 pb.

Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Rastislav Šípoš, PhD., Ing. Pavol Štefík

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2022