

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

61. ročník, školský rok 2024/25

Kategória A

Krajské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – školský rok 2024/25
Krajské kolo

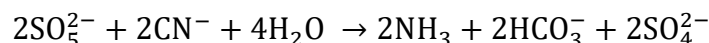
Martin Brokeš, Šimon Budzák

Maximálne 18 bodov (b), resp. 72 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pomocných bodov na body použijeme vzťah: $b = 0,25 \cdot pb$

Úloha 1 (72 pb)

1.

(3 pb) Rovnica rozkladu kyanidu sodného v iónovom tvare je (3 pb)



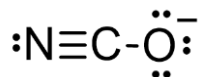
Alternatívne možno uznať aj nasledovnú rovnicu (2 pb).



Uznať aj alternatívne zápisy rovníc, v ktorých figurujú konjugované kyseliny, resp. zásady prítomných látok na pravej strane (prípadne H_3O^+ miesto H_2O).
Za HCN strhnúť 1 pb. Rovnica samozrejme musí dávať zmysel.

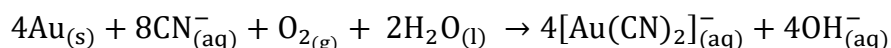
2.

(2 pb) Medziprodukt X^- je kyanatanový anión (2 pb). V prípade nevyznačenia všetkých voľných elektrónových párov alebo náboja udeliť 0 pb. Rovnako za plný počet bodov uznať aj iné, validne rezonančné štruktúry.



3.

(6 pb) Vyčíslená chemická rovnica kyanidového lúhovania v stavovom tvare



Správna reakčná schéma 3 pb.

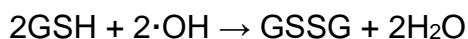
Správne určenie všetkých stechiometrických koeficientov 2 pb.

Správne určenie všetkých stavov 1 pb. V prípade kyslíka uznať aj (g) aj (aq).

V prípade explicitne chybného zápisu rovnice (napr. neuvedenie jedného z reaktantov Au, CN⁻ alebo O₂, prípadne uvedenie H⁺ medzi reaktantmi alebo produktmi) neprideľovať body aj za prípadne správne stavy a stechiometrické koeficienty.

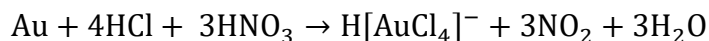
4.

(3 pb) Za antioxidačnú funkciu tripeptidu glutatiónu zodpovedá tiolová (-SH) skupina (1 pb). Chemická rovnica vyjadrujúca vychytávanie hydroxylových radikálov ($\cdot\text{OH}$) molekulami glutatiónu (2 pb). Vyčíslenie nie je nutné.

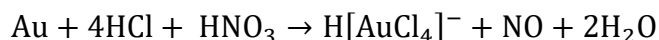


5.

(6 pb) Ako prvé je potrebné previesť zlato z elementárnej podoby do formy komplexu vo vyššom oxidačnom čísle. Na to sa dá použiť lúčavka kráľovská (2 pb):



Alternatívne uznať aj rozpúšťanie zlata opísané rovnicou (2 pb)



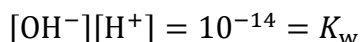
Následne sa vzniknutá kyselina tetrachloridozlatitá neutralizuje zásadou (NaOH alebo KOH) (2 pb). Zároveň so zásadou sa pridá roztok fenantrolínu (phen), ktorý vytvorí požadovaný komplex (2 pb). Uvedenú rovnicu uznať aj v prípade, že je rozdelená do dvoch čiastkových (deprotonizácia a koordinácia).



Za nesprávne stechiometrické koeficienty sa strháva maximálne 2 pb. Za každú rovnicu s aspoň jedným nesprávnym stechiometrickým koeficientom strhnúť 1 pb. Alternatívne uznať aj odpoveď, ktorá nepožaduje použitie zásady (NaOH alebo KOH), ale explicitne uvádza použitia nadbytku fenantrolínu (2 pb)

6.

(6 pb) Použitím definície iónového súčinu vody.



Vyjadříme X (2 pb)

$$X = \frac{10^{-14}}{[H^+][Cl^-]} = \frac{K_w}{[H^+][Cl^-]}$$

Stupeň premeny α vyjadříme pomocou konštanty K_b (1 pb) pre reakciu protonácie fenantrolínu.

$$K_b = \frac{[\text{phen}H^+]}{[H^+][\text{phen}]} = \frac{\alpha c}{[H^+](1-\alpha)c} = \frac{\alpha}{[H^+](1-\alpha)}$$

Algebraickými úpravami vyjadříme α ako funkciu $[H^+]$ (3 pb).

$$\alpha = \frac{[H^+]K_b}{1 + [H^+]K_b}$$

Za plný počet bodov uznať aj alternatívne vyjadrenia vedúce k správne výsledku.

7.

(2 pb) Premenu komplexu $[Au(\text{phen})(Cl)_2]^+$ sa uvoľňujú ďalšie chloridové anióny a teda sa mení ich rovnovážna koncentrácia (1 pb). V prvom priblížení môžeme predpokladať, že koncentrácia Cl^- v organizme je konštantná a zmena spojená s rozložením liečiva v nízkej koncentrácii je zanedbateľná (1 pb).

8.

(10 pb) Z textu vyplýva, že ide o postupnú výmenu ligandov, Y je teda $[Au(\text{phen})Cl(OH)]^+$ (2 pb).

Rovnica pre výpočet priemerného ligandového čísla v zadaní sa dá rozdeliť na dve časti:

$$n = \frac{\beta_1 X + 2\beta_2 X^2}{1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2} = \frac{\beta_1 X}{1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2} + 2 \frac{\beta_2 X^2}{1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2}$$

Pričom prvý zlomok je podiel komplexov s jedným vymeneným ligandom a druhý zlomok podiel komplexov s oboma vymenenými ligandami. Pred druhým zlomkom je číslo dva, keďže do priemerného počtu ligandov prispieva dvakrát.

Zadanie sa pýta na podiel komplexov Y , označme ho α_1 (2 pb).

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 X}{1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2}$$

Relatívna koncentrácia X je definovaná v zadaní:

$$X = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

Keďže $\text{pH} = 7,4$ potom $\text{pOH} = 14 - 7,4 = 6,6$, $[\text{OH}^-] = 10^{-6,6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, rovnovážna koncentrácia chloridových aniónov je $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2 pb).

$$X = \frac{10^{-6,6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

Dosadením do vzorca získame percentuálne zastúpenie Y v roztoku (4 pb)

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 X}{1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2} = 0,071 = 7,1 \%$$

Alternatívny spôsob riešenia:

Z textu vyplýva, že v rovnováhe pri fyziologickom pH v roztoku prakticky neexistuje komplex $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]^+$. Preto percentuálne zastúpenie komplexu $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}(\text{OH})]^+$ vypočítame zo vzťahu pre rovnovážnu konštantu (2 pb)

$$\beta_3 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{[[\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2]^+][\text{Cl}^-]}{[[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}(\text{OH})]^+][\text{OH}^-]}$$

Percentuálne zastúpenie $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}(\text{OH})]^+$ definujeme ako (2 pb)

$$\alpha = \frac{[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}(\text{OH})]^+}{[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}(\text{OH})]^+ + [\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2]^+} = \frac{[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}(\text{OH})]^+}{c(\text{Au})}$$

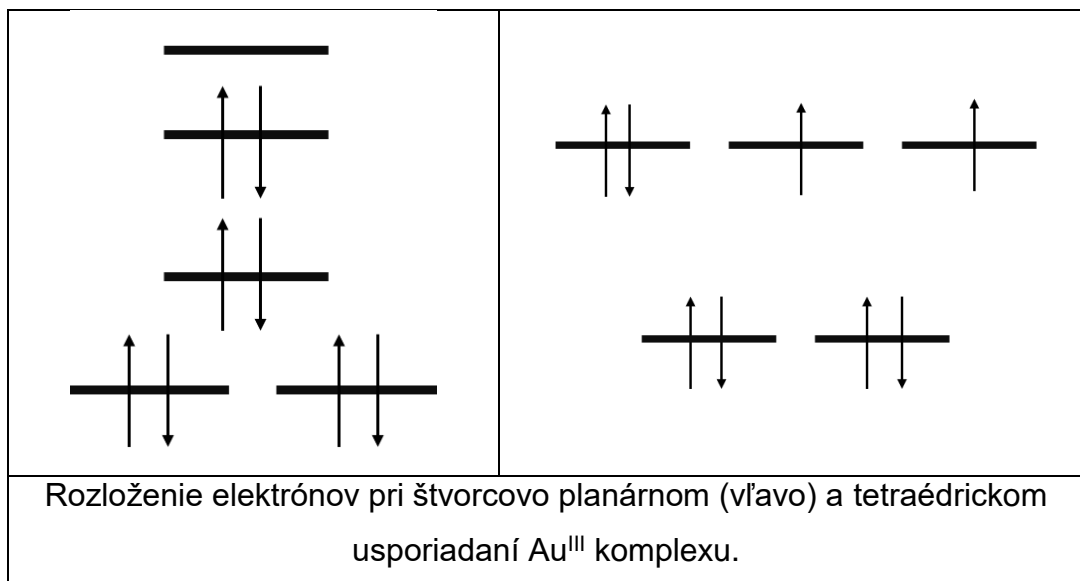
Algebraickými úpravami získame vzťah medzi α a β_3 . Dosadením číselných údajov získame rovnaký výsledok ako v prípade prvého spôsobu výpočtu (4 pb). Používame aproximáciu $[\text{Cl}^-] = c(\text{NaCl})$.

$$\alpha = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-] + \beta_3[\text{OH}^-]} = \frac{0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0,2 \text{ M} + 10^{\log \beta_2 - \log \beta_1} \cdot 10^{-6,6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 7,1 \%$$

Numerické chyby vedúce k riešeniu v rozsahu 6–8 % penalizovať –2 pb, 6,5–7,5 % nepenalizovať.

9.

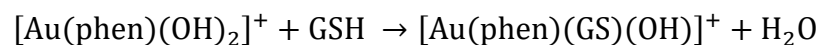
- (7 pb) Fenantrolín je bidentátny ligand. Koordinačné číslo Au^{III} je teda rovné 4. Do úvahy pripadá tetraédrické a štvorcovo planárne usporiadanie komplexu. Tetraédrické komplexy sú prakticky len vysokospinové. Tomuto scenáru zodpovedá usporiadanie na obrázku nižšie, vpravo. Druhou možnosťou je existencia komplexu v štvorcovo planárnej geometrii (obrázok nižšie, vľavo). Za správne rozštiepenie hladín udeliť 2 + 2 pb. Za správne obsadenie elektrónmi udeliť 1 + 1 pb.



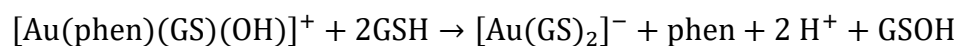
V prípade tetraédrického usporiadania by sa očakával nenulový magnetický moment ako dôsledok nespárovaných elektrónov. Komplex bude mať štvorcovo planárne usporiadanie (1 pb).

10.

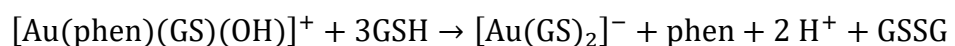
- (6 pb) Substitúcia (2 pb). Rovnica nemusí byť vyčíslená.



Redukcia zlata z oxidačného čísla III (4 pb). Rovnica nemusí byť vyčíslená.



Alternatívne uznať (4 pb) aj GSSG ako formu oxidovaného glutatiónu miesto GSOH.



Ak je zapísaná redukcia Au^{III} , bez vzniku oxidovaného GSOH (resp. GSSG) udeliť 2 pb. Tiokomplexy Au^{I} sú stabilné, ale aj hypotetická redukcia Au^{III} až na Au^0 sa pri správnom zápise hodnotí 2 pb.

11.

(16 pb) Najskôr si vypočítame molárne absorpčné koeficienty zodpovedajúce konkrétnym vlnovým dĺžkam jednotlivých foriem v roztoku (2 pb) pri ich absorpčných maximách. Tento výpočet môžeme realizovať len pre krivku 3 a krivku 1, pretože tieto opisujú absorbanciu len jednej látky so známou koncentráciou.

$$\varepsilon_1(280 \text{ nm}) = \frac{A_1}{l \cdot c(\text{Au})} = \frac{1,23}{0,05 \text{ cm} \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 24\,600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_3(265 \text{ nm}) = \frac{A_3}{l \cdot c(\text{phen})} = \frac{1,40}{0,05 \text{ cm} \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 28\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$$

Z textu úlohy v kombinácii s absorpčným spektrom je zrejmé, že komplex $[\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2]^+$ (ďalej len Au) sa rozkladá a uvoľňuje fenantrolín do okolia. Z toho vyplýva, že platí látková bilancia (2 pb)

$$[\text{phen}] + [\text{Au}] = c(\text{Au})$$

Krivka 2 opisuje reakčnú zmes po uplynutí 10 minút. V tejto reakčnej zmesi sa nachádza voľný fenantrolín a zároveň aj nezreagovaný komplex $[\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2]^+$. Do celkovej absorbancie prispieva absorbancia voľného fenantrolínu ako aj nezreagovaného $[\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2]^+$ (4 pb).

$$A_2 = \varepsilon_3 \cdot l \cdot [\text{phen}] + \varepsilon'_1 \cdot l \cdot [\text{Au}]$$

Molárny absorpčný koeficient je závislý na vlnovej dĺžke. Pre vlnovú dĺžku zodpovedajúcu maximu A_2 (265 nm), je hodnota molárneho absorpčného koeficientu komplexu $[\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2]^+$ nižšia než ε_1 (2 pb)

$$\frac{A(280 \text{ nm})_1}{A(265 \text{ nm})_1} = \frac{1,23}{0,80} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon'_1}$$

Z toho vypočítame hodnotu molárneho absorpčného koeficientu ε'_1

$$\varepsilon'_1 = \varepsilon_1 \cdot \frac{0,80}{1,23} = 16000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$$

Spojením vyššie uvedených rovníc látkovej bilancie a vzťahu pre absorbanciu A_2 získame sústavu dvoch rovníc o dvoch neznámých:

$$10^{-3} = [\text{phen}] + [\text{Au}]$$

$$1,23 = 28\,000 \cdot 0,05 \cdot [\text{phen}] + 16\,000 \cdot 0,05 \cdot [\text{Au}]$$

Jej riešením je dvojica koncentrácií $[\text{phen}]$ a $[\text{Au}]$ (4 pb).

$$[\text{Au}] = 2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{phen}] = 7,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

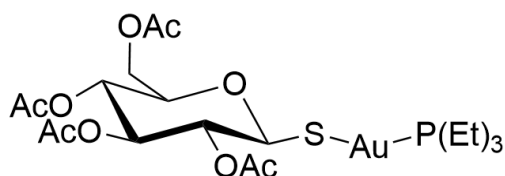
Konverziu definovanú ako pomer zreagovaného množstva komplexu k počiatočnej koncentrácií vypočítame (2 pb)

$$\alpha = \frac{c(\text{Au}) - [\text{Au}]}{c(\text{Au})} = \frac{[\text{phen}]}{c(\text{Au})} = \frac{7,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 71,7 \%$$

Menšie odchýlky (výsledok 68 % – 75 %) spojené s nepresným odčítaním nevyznačenej absorbancie sa nepenalizujú.

12.

(3 pb) Štruktúra auranofínu je (3 pb). Za 1 pb uznať štruktúru s atómom kyslíka miesto síry.



13.

(2 pb) Správna odpoveď: **B + E** (1 + 1 pb)

Za každú vyznačenú odpoveď navyše strhnúť 1 pb.

Mäkké ligandy preferujú väzbu so zlatom, z uvedených sú to cysteín a selenocysteín.

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – školský rok 2024/25
Krajské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (3 body)

1.1 V tlakovom hrnci sa ustáli rovnováha medzi kvapalnou vodou a vodnou parou.

Rovnovážny tlak, t. j. tlak nasýtenej pary vody pri teplote 150,4 °C vypočítame z Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln p_1$$

$$\ln p_2 = -\frac{40599}{8,3145} \left(\frac{1}{423,55} - \frac{1}{373,15} \right) + \ln 101325$$

$$\ln p_2 = 1,55712 + 11,526088 = 13,08321$$

1,5 b $p_2 = 480799,8 \text{ Pa} \approx 480,8 \text{ kPa} (\cong 4,745 \text{ atm})$

1.2 Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu si upravíme na výpočet teploty.

„Počiatočným stavom“ bude normálny bod varu vody ($p_1 = 101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 100 \text{ °C} = 373,15 \text{ K}$).

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,3145}{40599} \ln \frac{5}{1} = 2,35028 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

1,5 b $T_2 = 425,481 \text{ K} = 152,331 \text{ °C}$

Úloha 2 (5 bodov)

Najprv potrebujeme zistiť zloženie kvapalnej fázy. Celkový tlak bol

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

odkiaľ

$$1 \text{ b} \quad x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{43,875 - 45,93}{39,08 - 45,93} = 0,30 \quad x_B = 0,70$$

parciálne tlaky zložiek v parnej fáze dostaneme

$$p_A = p_A^* x_A = 39,08 \cdot 0,3 = 11,724 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ b} \quad p_B = p_B^* x_B = 45,93 \cdot 0,7 = 32,151 \text{ kPa}$$

Mólové zlomky chloroformu a acetónu v parnej fáze sú

$$1 \text{ b} \quad y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{39,08 \cdot 0,30}{43,875} = 0,267 \quad y_B = 0,733$$

Podiel sústavy v parnej fáze a podiel chloroformu v parnej fáze vypočítame s použitím „pákového pravidla“.

Podiel látkového množstva pary v sústave je

$$\frac{n_g}{n} = \frac{X_A - x_A}{y_A - x_A} = \frac{0,28 - 0,3}{0,267 - 0,3} = 0,60606$$

1 b t. j. parná fáza tvorí 60,61 % sústavy.

Podiel látkového množstva chloroformu v parnej fáze z celkového látkového množstva chloroformu v sústave je

$$\frac{n_{A,g}}{n_A} = \frac{n_g y_A}{n X_A} = \frac{y_A}{X_A} \cdot \frac{X_A - x_A}{y_A - x_A} = \frac{0,267}{0,28} \cdot 0,60606 = 0,5779$$

1 b V parnej fáze je 57,79 % z celkového množstva chloroformu.

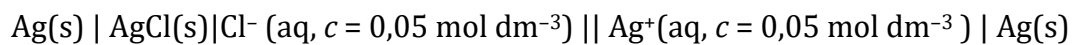
Úloha 3 (2,5 bodu) (0,25 b za každú správnu odpoveď)

1. Elektromotorické napätie galvanického článku (ktorého oba prívody sú z rovnakého materiálu)
 - a) je definované ako potenciálový rozdiel na svorkách nezatáženého článku.
 - b) sa rovná algebraickému súčtu všetkých potenciálov vnútri článku, ktorým preteká prúd.
2. Potenciál elektródy
 - a) je veličina, ktorej absolútnu hodnotu sa nedá experimentálne určiť.
 - b) sa dá experimentálne stanoviť len relatívne vzhľadom na zvolenú potenciálovú nulu.
 - c) sa rovná elektromotorickému napätiu článku, ktorého pravou elektródou je uvažovaná elektróda a ľavou je štandardná vodíková elektróda.
 - d) je kladný, ak je táto elektróda kladná voči štandardnej vodíkovej elektróde.

3. Ak nám prestala svietiť baterka, pretože sa v nej vybila batéria, znamená to, že
- chemická reakcia, ktorá prebiehala v batérii, dobehla do rovnováhy.
 - elektromotorické napätie batérie dosiahlo nulu.
4. Ak máme batériu, ktorá sa dá dobíjať, pripojíme ju k vonkajšiemu zdroju napätia a tým dosiahneme, že
- v batérii prebieha redoxná reakcia v opačnom smere ako pri jej vybíjaní.
 - v batérii prebieha dej, ktorý nazývame elektrolyza.

Úloha 4 (6,5 bodu)

4.1 Napätie koncentračného článku tvoreného striebornou a argentochloridovou elektródou



je

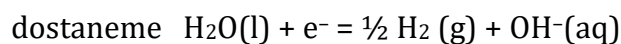
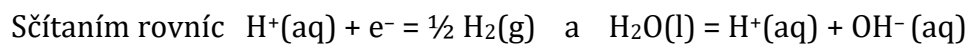
$$\begin{aligned} E &= E_P - E_L = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(\text{P})} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(\text{L})} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+(\text{P})} - \frac{RT}{F} \ln (K_s / c_{\text{Cl}^-(\text{L})}) = \frac{RT}{F} \ln (c_{\text{Ag}^+(\text{P})} c_{\text{Cl}^-(\text{L})} / K_s) = \end{aligned}$$

$$1 \text{ b} \quad = \frac{8,3145 \cdot 298,15}{96485,3} \ln \left(\frac{0,05 \cdot 0,05}{1,78 \cdot 10^{-10}} \right) = 0,4228 \text{ V}$$

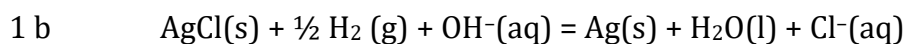
4.2 Pravou elektródou je argentochloridová elektróda, na ktorej prebieha reakcia



Ľavou elektródou je vodíková elektróda v zásaditom vodnom roztoku. Jej elektródovú reakciu dostaneme analogicky:



Na pravej elektróde predpokladáme redukciu a na ľavej oxidáciu, reakciu prebiehajúcu v článku teda opisuje rovnica



Napätie článku je dané ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy:

$$\begin{aligned} 0,5 \text{ b} \quad E &= E(\text{AgCl/Cl}^-) - E(\text{H}_2\text{O/OH}^-) = \\ &= E^\circ(\text{AgCl/Cl}^-) - (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-} - E^\circ(\text{H}_2\text{O/OH}^-) + (RT/F) \ln (a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2}) \end{aligned}$$

(Aktivity tuhého AgCl a kvapalnej vody sú rovné 1.)

Vodíková elektróda v alkalickom roztoku je vlastne elektródou 2. druhu (namiesto „málorozpustnej soli“ je v nej „málodisociovaná voda“) a jej štandardný elektródový potenciál sa dá vyjadriť vzťahom

$$0,5 \text{ b} \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + (RT/F) \ln K_v = (RT/F) \ln K_v$$

Aktivita plynného vodíka sa rovná jednej, pretože vodík je privádzaný pri štandardnom tlaku 101325 Pa.

Molality roztokov KOH a KCl sú rovnaké, príslušné členy sa preto odčítajú a napätie článku bude rovné

$$0,5 \text{ b} \quad E = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln K_v$$

Rovnovážnu konštantu reakcie prebiehajúcej v tomto článku dostaneme zo vzťahu $\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K$

Štandardné napätie článku sa rovná rozdielu štandardných elektródových potenciálov a je

$$0,5 \text{ b} \quad E^\circ = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln K_v = E = 1,05034 \text{ V}$$

Rovnovážna konštantu reakcie prebiehajúcej v článku je

$$\ln K = \frac{zF}{RT} E^\circ = \frac{1,96485}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 1,05034 = 40,881$$

$$0,5 \text{ b} \quad K = 5,68 \cdot 10^{17}$$

[Táto rovnovážna konštantu zodpovedá uvedenej stechiometrickej rovnici, pre rovnicu $2 \text{ AgCl}(s) + \text{H}_2(g) + 2 \text{ OH}^-(aq) = 2 \text{ Ag}(s) + 2 \text{ H}_2\text{O}(l) + 2 \text{ Cl}^-(aq)$ (pre ktorú $z = 2$) má rovnovážna konštantu hodnotu $K = (5,68 \cdot 10^{17})^2 = 3,239 \cdot 10^{34}$]

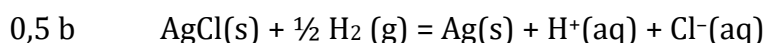
4.2 Uznať (ale za menej bodov) môžeme aj alternatívne riešenie, ak ľavú elektródu považujeme za vodíkovú elektródu (a v rovnici nezohľadníme zásaditý charakter jej roztoku).

Pravou elektródou je argenochloridová elektróda, na ktorej prebieha reakcia $\text{AgCl}(s) + e^- = \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$ [dostaneme ju ako súčet rovníc



Ľavou elektródou je vodíková elektróda s reakciou $\text{H}^+(aq) + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(g)$.

Na pravej elektróde predpokladáme redukciu a na ľavej oxidáciu, reakciu prebiehajúcu v článku teda opisuje rovnica



Napätie článku je dané ako rozdiel potenciálov pravej a ľavej elektródy:

0,5 b $E = E(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{H}_2}^{1/2})$
 ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, aktivita tuhého AgCl sa rovná 1.) Aktivita plynného vodíka sa rovná jednej, pretože vodík je privádzaný pri štandardnom tlaku 101325 Pa.
 $E = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = 0,2224 - (RT/F) \ln (K_v \cdot b_{\text{Cl}^-} / b_{\text{OH}^-})$
 Molality a aj aktivity iónov OH^- a Cl^- sú rovnaké, príslušné členy sa preto vykrátia a napätie článku bude rovné $E = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln K_v$
 Rovnovážnu konštantu reakcie prebiehajúcej v tomto článku dostaneme

0,5 b zo vzťahu $\Delta_r G^\circ = -z F E^\circ = -R T \ln K$
 Štandardné napätie článku sa rovná rozdielu štandardných elektródových potenciálov a je

0,5 b $E^\circ = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,2224 \text{ V}$
 Rovnovážna konštanta reakcie prebiehajúcej v článku, opísanej rovnicou
 $\text{AgCl}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, je

$$\ln K = \frac{zF}{RT} E^\circ = \frac{1,96485}{8,3145 \cdot 298,15} \cdot 0,2224 = 8,656$$

0,5 b $K = 5,745 \cdot 10^3$

4.3 Pri 20 °C elektromotorické napätie článku



je rozdielom potenciálov pravej a ľavej elektródy $E = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{H}^+/\text{H}_2)$

Potenciál vodíkovej elektródy (na ktorej prebieha reakcia $\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2$)

má tvar $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + R T/F \ln a(\text{H}^+)/a(\text{H}_2)^{1/2} = R T/F \ln a(\text{H}^+)$

(pretože $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ a $a(\text{H}_2) = p(\text{H}_2)/p^\circ = 1$). Teda

1 b $E = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - (RT/F) \ln 10 \cdot \log a(\text{H}^+) = 0,278 + (R T \ln 10/F) \text{pH} = 0,571 \text{ V}$ a

1 b $\text{pH} = (0,571 - 0,278) \cdot 96485,3 / (8,3145 \cdot 293,15 \cdot \ln 10) = 5,037$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

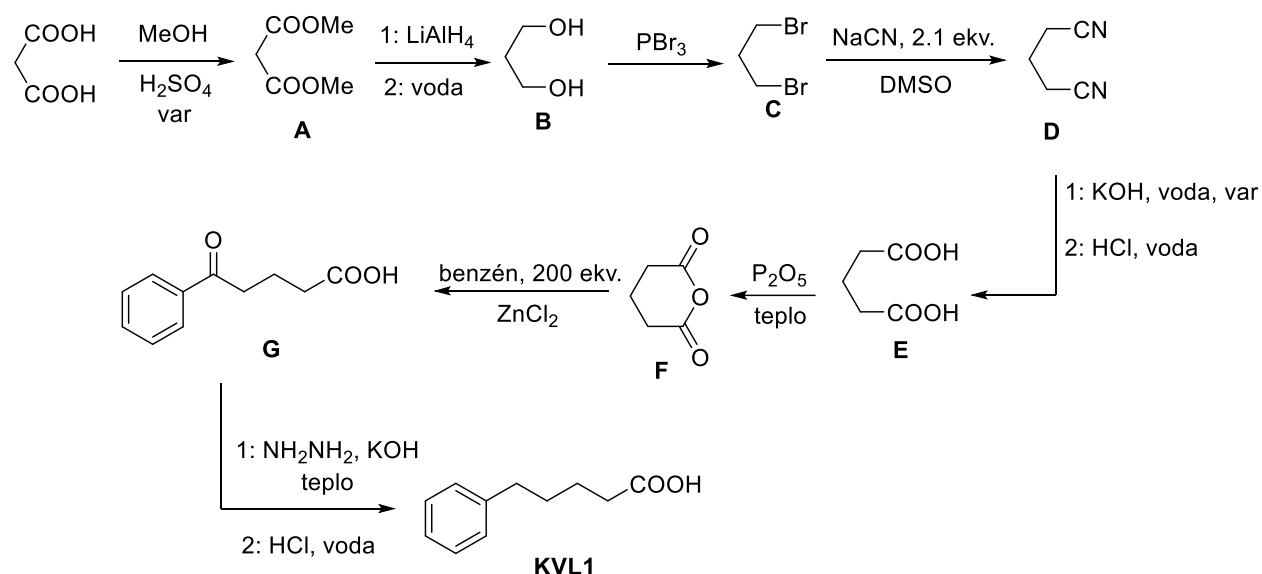
Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – školský rok 2024/25
Krajské kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov
85 pb x 0,2 = 17 b

Úloha 1 (9,4 b, 47 pb)

a) 7x2 pb spolu 14 pb



b) Poznámka: možno akceptovať aj iné vhodné reagenty; 11x2 pb spolu 22 pb.

H: kyselina sírová, prípadne óleum

I: NaOH alebo KOH

J, K: MeI, potaš (alebo iná kombinácia metylačného činidla a bázy)

L, M: bróm, Fe (alebo vhodná Lewisova kyselina)

N: Mg

O, P: acetylchlorid, AlCl₃ (alebo iná kombinácia acylačného činidla a Lewisovej kyseliny)

R: dietyléter (alebo THF, dioxán)

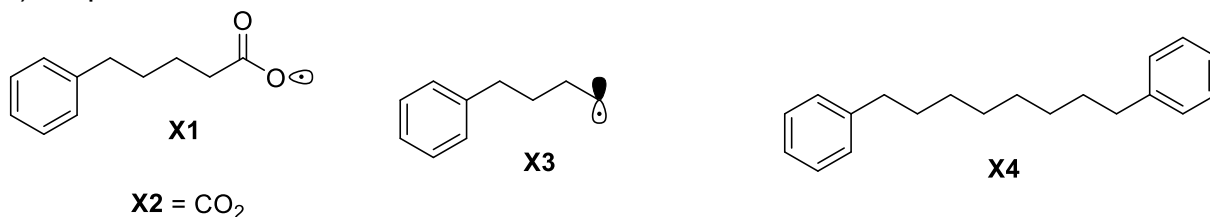
S: kyselina fosforečná (alebo iné vhodné dehydratačné činidlo)

T: borán (napr. BH₃, (sia)₂BH)

U: peroxid vodíka (alebo iný vhodný peroxid)

V: oxid chrómový (manganistan v kyslom prostredí vhodný nie je)

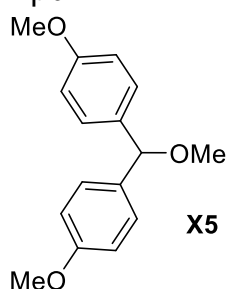
c) 4 pb



d) na anóde, galvanostatická elektrolýza; 2 pb

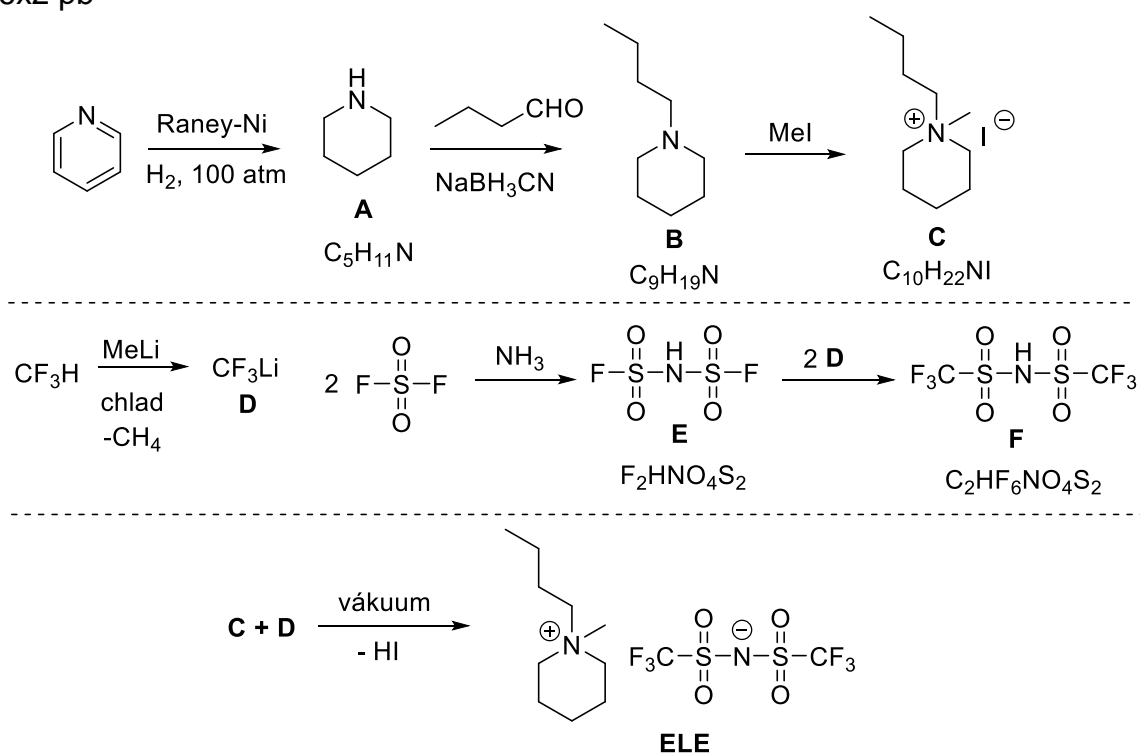
e) $M(\mathbf{X4}) = 266 \text{ g/mol}$. Takže chceme vyrobiť $n(\mathbf{X4}) = m(\mathbf{X4})/M(\mathbf{X4}) = 3,76 \text{ mmol}$ produktu. Na syntézu jedného mólu produktu sa minú dva elektróny, takže celkovo potrebujeme (pri 100 % faradayickej účinnosti) 7,52 mmol elektrónov. Náboj 1 mol elektrónov (Faradayova konštanta) je 96485 C, teda na elektrolýzu potrebujeme náboj $7,52 \times 96485 = 726 \text{ As}$. Pri 40 mA to zodpovedá $t = Q/I = 726/0,04 = 5,0 \text{ h}$; 3 pb

f) 2 pb

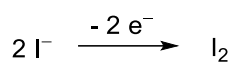


Úloha 2 (2,8 b, 14 pb)

a) 6x2 pb

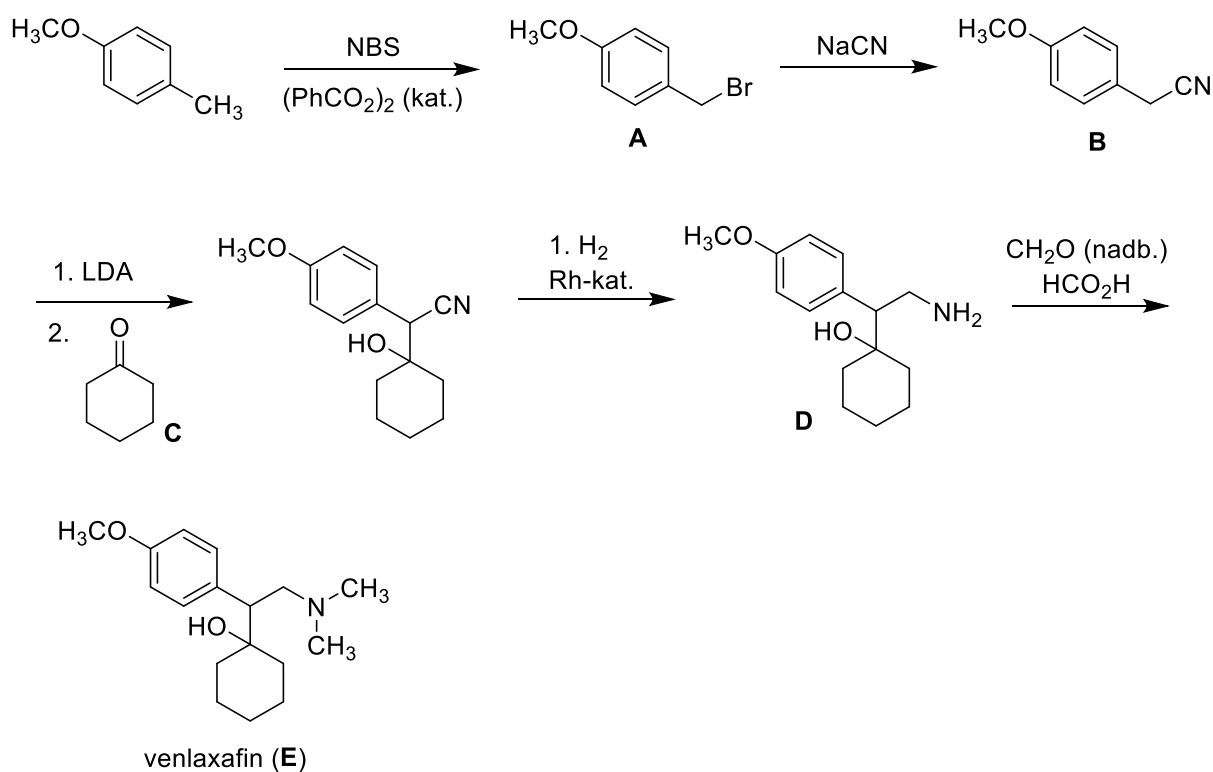


b) 2 pb

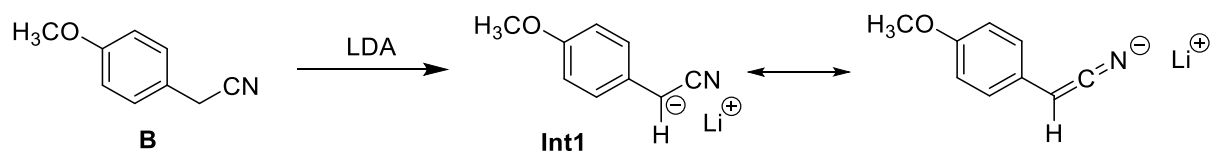


Úloha 3 (3,2 b, 16 pb)

a) 2 pb za **A – E**



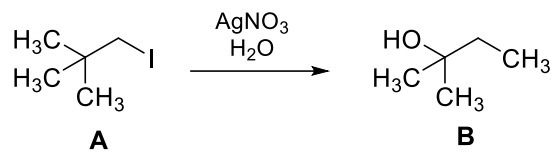
b) LDA plní úlohu bázy, ktorá deprotonuje zlúčeninu **B** za vzniku **Int1**; možno uznať ktorúkoľvek rezonančnú formu. (4 pb)



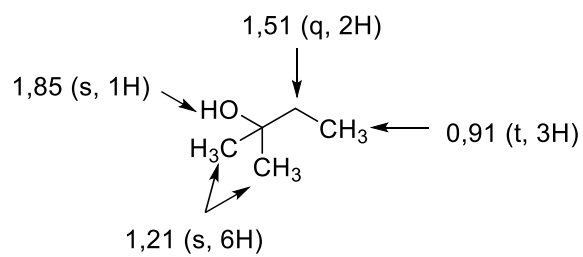
c) Použitie priamej alkylácie pomocou MeI vedie k zmesi produktov N-metylovaných produktov (mono, dimetylovaný ako aj kvartérnej amóniovej soli) a s možnou metyláciou aj OH skupiny. (2 pb)

Úloha 4 (1,6 b, 8 pb)

3 pb za štruktúru B, 4x1 pb za NMR a 1 pb za IČ.



$^1\text{H NMR}$:



IČ: 3371 (OH)

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – školský rok 2024/25
Krajské kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov = 16 pb

1. Na určenie hodnôt K_M a V_{max} je potrebné si vhodne zvoliť dva body z grafu na obrázku 1. Pre lipázu A to môžu byť napríklad body [1;20] a [7;35]. Na základe týchto dvoch bodov zostavíme sústavu dvoch lineárnych rovníc vychádzajúc z rovnice Michaelisa a Mentenovej (jednotky v tomto prípade neuvádzame):

$$20 = \frac{V_{max} \cdot 1}{K_M + 1} \Rightarrow 20 \cdot (K_M + 1) = V_{max}$$

$$35 = \frac{V_{max} \cdot 7}{K_M + 7} \Rightarrow 35 \cdot (K_M + 7) = 7 \cdot V_{max}$$

Dosadením V_{max} z prvej rovnice do druhej rovnice dostaneme:

$$35 \cdot (K_M + 7) = 7 \cdot 20 \cdot (K_M + 1) \Rightarrow K_M = 1 \text{ mmol L}^{-1}$$

Dosadením hodnoty K_M do prvej rovnice vypočítame hodnotu V_{max} :

$$V_{max} = 20 \cdot (K_M + 1) = 20 \cdot (1 + 1) = 40 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Analogicky je možné vypočítať hodnoty K_M a V_{max} aj pre lipázu B.

Za správne zostavenie sústavy dvoch rovníc pre jednu lipázu udeliť **1 pb**, t. j. celkom **2 pb** za správne zostavenie sústavy dvoch rovníc pre obe lipázy.

Finálne výsledky:

Lipáza A: $K_M = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ **1 pb**

$V_{max} = 40 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **1 pb**

Lipáza B: $K_M = 15 \text{ mmol L}^{-1}$ **1 pb**

$V_{max} = 20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **1 pb**

Ak riešiteľ uvedie správne vypočítané hodnoty K_M a V_{max} , avšak v iných jednotkách, ako je uvedené v tomto autorskom riešení, udeliť za každý výsledok **0,5 pb**.

2. Na určenie katalytickej účinnosti je potrebné poznať hodnotu k_{cat} . Túto hodnotu získame z hodnoty V_{max} a celkovej koncentrácie enzýmu:

$$k_{cat,LA} = \frac{V_{max,LA}}{c_{0E}} = \frac{40 \cdot 10^3 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{10 \text{ nmol L}^{-1}} = 40 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1} \approx 67 \text{ s}^{-1} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

$$k_{cat,LB} = \frac{V_{max,LB}}{c_{0E}} = \frac{20 \cdot 10^3 \text{ nmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{10 \text{ nmol L}^{-1}} = 20 \cdot 10^2 \text{ min}^{-1} \approx 33 \text{ s}^{-1} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Katalytická účinnosť lipázy A:

$$\frac{k_{cat,LA}}{K_{M,LA}} = \frac{67 \text{ s}^{-1}}{0,001 \text{ mol L}^{-1}} = \mathbf{6,7 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Katalytická účinnosť lipázy B:

$$\frac{k_{cat,LA}}{K_{M,LA}} = \frac{33 \text{ s}^{-1}}{0,015 \text{ mol L}^{-1}} = \mathbf{2,2 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \quad \mathbf{1 \text{ pb}}$$

Ak riešiteľ uvedie správne vypočítané hodnoty katalytickej účinnosti, avšak v iných jednotkách, ako je uvedené v tomto autorskom riešení, udeliť za každý výsledok **0,5 pb**.

3. Vychádzame zo vzťahu pre K_M a kompetitívnu inhibíciu:

$$K_{M,LA} \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) = K_{M,LB} \Rightarrow c_I = K_I \cdot \left(\frac{K_{M,LB}}{K_{M,LA}} - 1\right)$$

$$c_I = 1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \cdot \left(\frac{15 \text{ mmol L}^{-1}}{1 \text{ mmol L}^{-1}} - 1\right) = \mathbf{14 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}} \quad \mathbf{2 \text{ pb}}$$

Ak riešiteľ uvedie správne vypočítanú hodnotu c_I , avšak v iných jednotkách, ako je uvedené v tomto autorskom riešení, udeliť za výsledok **1 pb**.

4. Keďže sú v bunkách pečene triacylglyceroly zastúpené vo väčšej miere než v pôde, lipáza A pochádza z mikroorganizmu a lipáza B z pečene.

Za správnu identifikáciu zdrojov lipáz udeliť **2 pb**.

5. Hydrolázy **2 pb**

Autori: Martin Brokeš, doc. RNDr. Šimon Budzák, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Pavol Štefík

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, PhD., Adam Kleman, doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD., Mgr. Barbora Zahradníková

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2025