

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/23

Kategória A

Krajské kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH ÚLOH



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Krajské kolo

Martin Brokeš, Michal Juríček

Maximálne 18 bodov (b), resp. 36 pomocných bodov (pb).
Pri prepočte pb na b použijeme vzťah: $b = 0,5 \cdot pb$

Úloha 1 (36 pb)

1. (3 pb)

Gálium sa nachádza v oxidačnom stave III (1 pb) vo forme tetrahydroxidogalitanu sodného – $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ (2 pb). Za 2 pb uznať aj komplexný anión $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$.

2. (3 pb)

Koordinačné číslo atómu gália v komplexnom anióne je 6 (1 pb).

Tvar chromoforu určený v súlade s teóriou VSEPR je oktaéder (1 pb).

Molekula kyseliny citrónovej má rovinu symetrie, takže netvorí žiadne stereoizoméry (1 pb).

3. (5 pb)

Celková molárna hmotnosť centrálného atómu a dvoch molekúl kyseliny citrónovej je:

$$M = M(^{67}\text{Ga}) + 12M(\text{C}) + 14M(\text{O}) + 16M(\text{H}) = 451,174 \text{ g/mol}$$

Molárnu hmotnosť komplexného aniónu určíme z percentuálneho údaju pre zastúpenie izotopu ^{67}Ga (1 pb):

$$w(^{67}\text{Ga}) = \frac{M(^{67}\text{Ga})}{M_{\text{anión}}}$$

$$M_{\text{anión}} = \frac{M(^{67}\text{Ga})}{w(^{67}\text{Ga})} = 445,127 \text{ g/mol}$$

Rozdiel medzi skutočnou molárnou hmotnosťou $M_{\text{anión}}$ a súčtom molárnych hmotností centrálného atómu kovu a ligandov M je (1 pb):

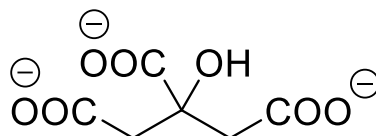
$$\Delta M = M - M_{\text{anión}} = 6,0467 \text{ g/mol}$$

Jediný disociovatelný z atómov komplexného aniónu je vodík. Rozdiel molárnych hmotností prepočítame na počet atómov vodíka, ktoré nie sú súčasťou komplexného aniónu:

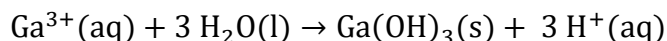
$$N(H) = \frac{\Delta M}{M(H)} = 5,999$$

Takže komplexný anión má o 6 vodíkov menej, čo zodpovedá úplnej disociácii všetkých karboxylových kyselín ligandu.

Sumárny vzorec komplexného aniónu bude (2 pb): $[\text{}^{67}\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ a schematický vzorec ligandu bude (voľné elektrónové páry netreba vyznačovať, dôležité sú formálne náboje na karboxylových skupinách) (1 pb):

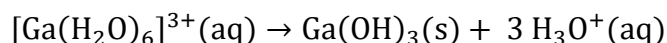


4. (2 pb)



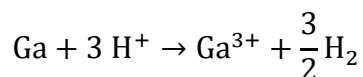
Prideliť polovicu bodov (1 pb), ak v rovnici vystupuje namiesto vody ión OH^- .

Plný počet bodov udeliť aj v prípade zápisu rovnice:



5. (6 pb)

Rovnica rozpúšťania kovového gália (3 pb) (plný počet bodov udeliť aj za ľubovoľný násobok tejto rovnice):



Rovnica vzniku komplexného aniónu (3 pb).



6. (6 pb)

Široký pík prítomný v oboch kyvetách zodpovedá gálium citrát (1 pb).

Ostrý pík prítomný len pri $\text{pH} = 2$ zodpovedá chloridu galitému (1 pb).

Keďže plocha pod píkom (S) je priamo úmerná počtu atómov gália v danej látke, bude S priamo úmerná aj látkovému množstvu jednotlivých molekúl.

Pre výpočet molárneho zlomku chloridu galitého vychádzame z jeho definície:

$$x_{\text{GaCl}_3} = \frac{n_{\text{GaCl}_3}}{n_{\text{GaCl}_3} + n_{\text{anión}}}$$

Zo zadania (všeobecne, pre všetky indexy) platí, že:

$$n = k \cdot S$$

Preto môžeme vzťah pre molárny zlomok chloridu galitého napísať aj ako (2 pb):

$$x_{\text{GaCl}_3} = 1 - x_{\text{anión}} = 1 - \frac{k \cdot S_{\text{anión}}}{k \cdot S_{\text{GaCl}_3} + k \cdot S_{\text{anión}}} = 1 - \frac{S_{\text{anión}}}{S_{\text{GaCl}_3} + S_{\text{anión}}} = 1 - \frac{1}{1,79} = 44 \%$$

Hmotnostný zlomok určíme prepočtom z molárneho podľa vzorca (2 pb).

$$w_{\text{GaCl}_3} = \frac{x_{\text{GaCl}_3} \cdot M_{\text{GaCl}_3}}{x_{\text{GaCl}_3} \cdot M_{\text{GaCl}_3} + x_{\text{komplex}} \cdot M_{\text{komplex}}}$$

$$w_{\text{GaCl}_3} = \frac{0,44 \cdot 177,284 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,44 \cdot 177,284 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,56 \cdot 518,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 21 \%$$

7. (1 pb)

Táto látka plní funkciu NMR štandardu (rovnako ako tetrametylsilán pri ^1H NMR), podľa ktorej je kalibrovaná stupnica na osi x .

8. (1 pb)

Chlorid sodný sa do injekčného roztoku pridáva z dôvodu vyrovnania jeho osmotického tlaku s osmotickým tlakom krvi. Keby roztok neobsahoval NaCl, tak by po intravenóznom podaní bunky v okolí vpichu nasiakli vodu a praskli by.

9. (3 pb)

Najskôr spočítame počiatočnú aktivitu injekčného roztoku hneď po kalibrácii (1 pb):

$$A_0 = A_{\text{šp}} \cdot V = 74 \text{ Mbq} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 10 \text{ ml} = 740 \text{ MBq}$$

Z definície polčasu reakcie spočítame rozpadovú konštantu (1 pb):

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = 8,8638 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Čas, po ktorom už aktivita injekčného roztoku klesne pod minimálnu hodnotu spočítame (1 pb):

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right)}{-k} = \frac{\ln\left(\frac{150 \text{ MBq}}{740 \text{ MBq}}\right)}{-8,8638 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}} = 180 \text{ h} = 7,5 \text{ dňa}$$

Tento výsledok korešponduje s informáciou na príbalovom letáku, ktorá počíta ešte aj s časovou rezervou z dôvodu neistoty kalibrácie.

10. (6 pb)

Priemerná intenzita impulzov pozadia I_p mimo cyklotrónu sa spočítala ako aritmetický priemer jednotlivých intenzít (2 pb).

$$I_p = \frac{\sum N}{10 \cdot t} = \frac{8 + 9 + 12 + 4 + 10 + 5 + 6 + 7 + 7 + 9}{10 \cdot 30 \text{ s}} = 0,2567 \text{ s}^{-1}$$

Hodnotu I_p prepočítame tak, aby sme ju mohli dosadiť do rovnice priamky (2 pb) (Pozn.: logaritmus je bez jednotky).

$$\ln(I_p) = \ln(0,2567) = -1,36$$

Do rovnice priamky, ktorá zodpovedá linearizovanému tvaru integrovanej rovnice kinetiky pohlcovania žiarenia dosadíme vyššie vypočítanú hodnotu $\ln(I_p)$ a spočítame požadovanú hrúbku hliníkovej vrstvy potrebnej na odtienenie cyklotrónu (2 pb)

$$x = \frac{\ln(I_p) - 0,862}{-0,015 \text{ mm}^{-1}} = \frac{-1,36 - 0,862}{-0,015 \text{ mm}^{-1}} = 14,8 \text{ cm}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Krajské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úloha 1 (6 bodov)

1.1 Na výpočet použijeme vzťahy $\Delta T_k = K_k b_B$, resp. $\Delta T_e = K_e b_B$

0,5 b
$$b_B = \frac{\Delta T_k}{K_k} = \frac{0,31}{1,86} = 0,16667 \text{ mol kg}^{-1}$$

1 b
$$\Delta T_e = K_e b_B = 0,512 \cdot 0,16667 = 0,0853 \text{ K}$$

Teplota varu je 100,085 °C.

1.2 V úlohe je prepojený osmotický tlak roztoku pri 0 °C s jeho normálnou teplotou varu (resp. zvýšením teploty varu oproti čistej vode).

0,5 b
$$\Pi = \frac{R T}{V_A^*} x_B = \frac{R T \rho_A^*}{M_A} x_B$$

0,5 b
$$\Delta T_e = \frac{R T_e^2}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} x_B$$

Ich spojením cez mólový zlomok rozpustenej látky dostaneme

1 b
$$\Delta T_e = \frac{R T_e^2}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} \frac{\Pi M_A}{R T \rho_A^*} = \frac{T_e^2}{\Delta_{\text{vap}} H_A^*} \frac{\Pi M_A}{T \rho_A^*} = \frac{373,15^2 \cdot 5570000 \cdot 0,01802}{40660 \cdot 273,15 \cdot 999,87}$$

$$\Delta T_e = 1,258 \text{ K}$$

0,5 b
$$T = 374,41 \text{ K} = 101,26 \text{ °C}$$

1.3 Zníženie teploty tuhnutia vody v roztoku (ktoré je 0,197 K) opisuje vzťah

$$\Delta T_k = i K_k b_B = i \cdot 1,86 \cdot 0,10 = 0,197 \text{ K}$$

1 b
$$i = \frac{0,197}{1,86 \cdot 0,1} = 1,06$$

Disociáciu HF opisuje rovnica $\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$, čiže z jednej molekuly vznikajú dva ióny a disociačný stupeň teda bude len

1 b
$$\alpha = (i - 1) / (v - 1) = (1,06 - 1) / (2 - 1) = 0,06$$

Úloha 2 (6 bodov)

2.1 Máme vypočítať rozpustnosť Ag_2CrO_4 vo vodnom roztoku, obsahujúcom dusičnan strieborný s koncentráciou $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$.

Rozpúšťanie Ag_2CrO_4 opisuje rovnica $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$

Vzťah pre súčin rozpustnosti Ag_2CrO_4 je

$$0,5 \text{ b} \quad K_S = c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = (0,1)^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 9,0 \cdot 10^{-12}$$

$$1 \text{ b} \quad \text{Rozpustnosť } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ teda je } c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 9,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

2.2 a) Disociačný stupeň (stupeň ionizácie) udáva, koľko z danej látky disociovalo na ióny:

$$\alpha_i = c_i / c_0; \quad \text{pre vodu } i = \text{H}^+, \text{OH}^-.$$

$$\text{Iónový súčin vody } K_v = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = \alpha_i^2 c_0^2$$

$$\text{V čistej vode je } c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = K_v^{1/2} = (1,00 \cdot 10^{-14})^{1/2} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

c_0 koncentrácia vody predstavuje počet mólov vody v 1 litri vody.

$$1 \text{ b} \quad c_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{m_0/M_0}{m_0/\rho_0} = \frac{\rho_0}{M_0} = \frac{997,071}{18,02} = 55,33 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1,5 \text{ b} \quad \text{Disociačný stupeň bude } \alpha = c(\text{H}^+) / c_0 = 1,00 \cdot 10^{-7} / 55,33 = 1,807 \cdot 10^{-9}$$

b) Po pridaní HCl bude disociácia vody potlačená, stupeň disociácie vody bude určený koncentráciou hydroxidových iónov.

Ióny H^+ pochádzajú najmä z HCl. $c(\text{HCl}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, môžeme predpokladať, že $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

Koncentrácia hydroxidových iónov bude približne

$$c(\text{OH}^-) = K_v / c(\text{H}^+) = 1,00 \cdot 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-6} = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Disociačný stupeň vody vo vodnom roztoku HCl teda bude

$$2 \text{ b} \quad \alpha = \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_0} = \frac{2,0 \cdot 10^{-9}}{55,33} = 3,615 \cdot 10^{-11}$$

[Presný výpočet berie do úvahy, že časť vodíkových iónov pochádza z vody a využíva princíp elektroneutrality roztoku, ktorý sa dá vyjadriť napríklad vzťahom $\sum c_i z_i = 0$.

$$c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Cl}^-} = 0 \quad \text{Odtiaľto}$$

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Cl}^-} = K_v / c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Cl}^-}$$

Tento vzťah si upravíme do tvaru kvadratickej rovnice

$$c^2_{\text{OH}^-} + c_{\text{Cl}^-} c_{\text{OH}^-} - K_v = 0$$

Po dosadení dostaneme rovnicu

$$c^2_{\text{OH}^-} + 5 \cdot 10^{-6} c_{\text{OH}^-} - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

Jej riešením je $c_{\text{OH}^-} = 1,9992 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$.

Vidíme, že zjednodušený výpočet bol oprávnený].

Úloha 3 (5 bodov)

3.1 Z rýchlostnej rovnice reakcie 1. poriadku v integrovanom tvare

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -k t$$

si vyjadríme čas za ktorý počiatková koncentrácia reaktanta poklesne na desatinu počiatkovej hodnoty

$$1 \text{ b} \quad t = -\frac{1}{k} \ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{1}{0,015} \ln \frac{0,1 c_{0A}}{c_{0A}} = 153,506 \text{ min} \cong 2 \text{ h } 33 \text{ min } 30 \text{ s}$$

Hľadáme čas, za ktorý zreagovala predposledná desatina východiskového množstva reaktantu, teda čas odkedy bol pomer $c_A / c_{0,A} = 0,2$ po čas, keď bol $c_A / c_{0,A} = 0,1$.

$$t_1 = -\ln 0,2 / k$$

$$t_2 = -\ln 0,1 / k$$

Odcítaním týchto dvoch rovníc zistíme, že predposledná desatina reaktantu zreaguje za

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{k} (\ln 0,2 - \ln 0,1) = \frac{1}{k} \ln \frac{0,2}{0,1} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,015} = 46,21 \text{ min} = t_{1/2}$$

1,5 b polčas reakcie, t. j. za čas, za ktorý zreagovala celá prvá polovica pôvodného množstva reaktantu.

3.2 Máme vypočítať úbytok hmotnosti reaktanta. Ak si úbytok jeho koncentrácie označíme x , z rýchlostnej rovnice 1. poriadku dostaneme

$$c_A = c_{0A} e^{-kt} = c_{0A} - x \quad \text{a teda}$$

$$x = c_{0A}(1 - e^{-kt})$$

Po piatich minútach poklesla koncentrácia látky A o

$$0,5 \text{ b} \quad x_5 = 0,01 \cdot (1 - e^{-0,0015 \cdot 5 \cdot 60}) = 3,624 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Po piatich minútach poklesla koncentrácia látky A o

$$0,5 \text{ b} \quad x_{10} = 0,01 \cdot (1 - e^{-0,0015 \cdot 10 \cdot 60}) = 5,934 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Za päť minút sa rozložilo

$$0,5 \text{ b} \quad m_5 = M_A x_5 V = 150 \cdot 3,624 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 1,087 \text{ g látky A}$$

Za desať minút sa rozložilo

$$0,5 \text{ b} \quad m_{10} = M_A x_{10} V = 150 \cdot 5,934 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 1,780 \text{ g látky A}$$

Za druhých päť minút sa teda rozložilo

$$0,5 \text{ b} \quad m_{5-10} = m_{10} - m_5 = 1,780 - 1,087 = 0,693 \text{ g látky A}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

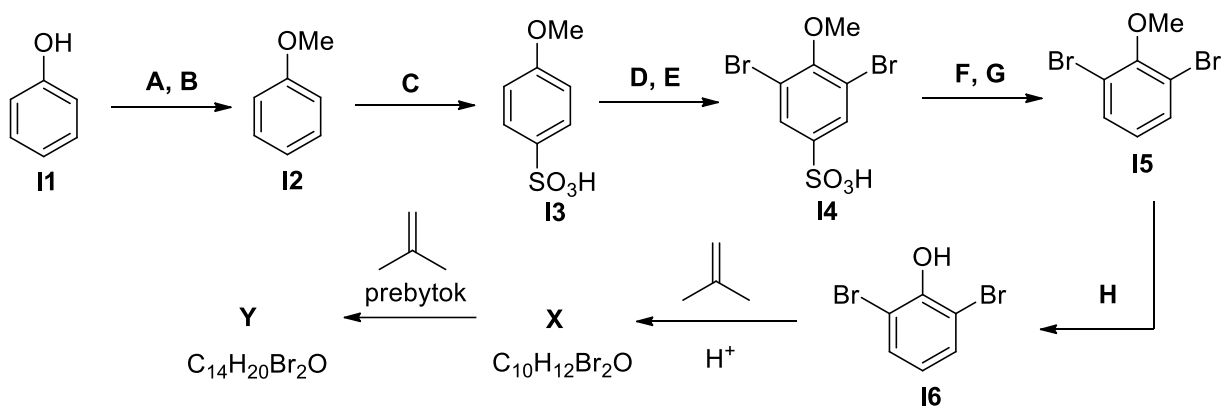
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Krajské kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov
68 pb x 0,25 = 17 b

Úloha 1 (5,5 b, 22 pb)

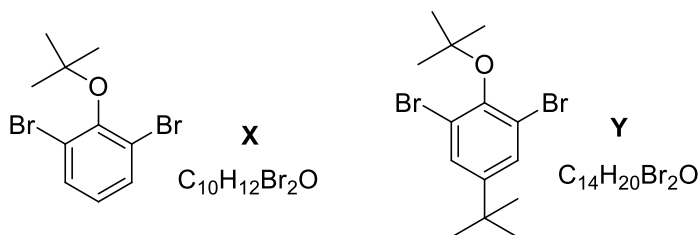
- a) **A, B** – metyljodid, K_2CO_3 (alebo iná vhodná kombinácia metylačného činidla a bázy, napr. dimetylsulfát, Na_2CO_3), 2 pb
C – óleum (alebo koncentrovaná kyselina sírová), 2 pb
D, E – bróm, Fe (alebo nejaká Lewisova kyselina), 2 pb
F, G – voda, kyselina sírová (alebo iná minerálna kyselina), 2 pb
H – HBr (alebo iné demetylačné činidlo, ako bromid boritý), 2 pb



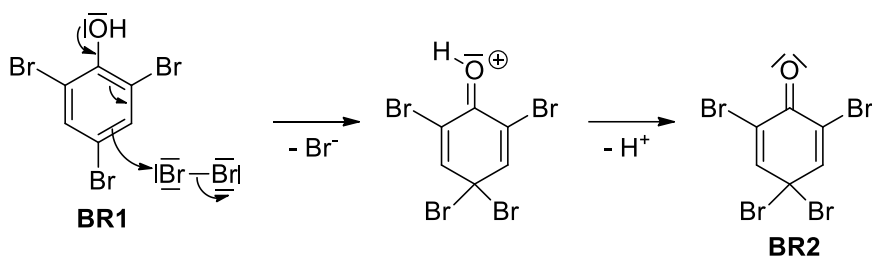
b)

- I) rozpustné vo vodnom roztoku (1 mol/l) NaOH – **11, 13, 14, 16**; 4 pb
- II) rozpustné v nasýtenom vodnom roztoku $NaHCO_3$ – **13, 14**; 2 pb

c) 2 + 2 pb

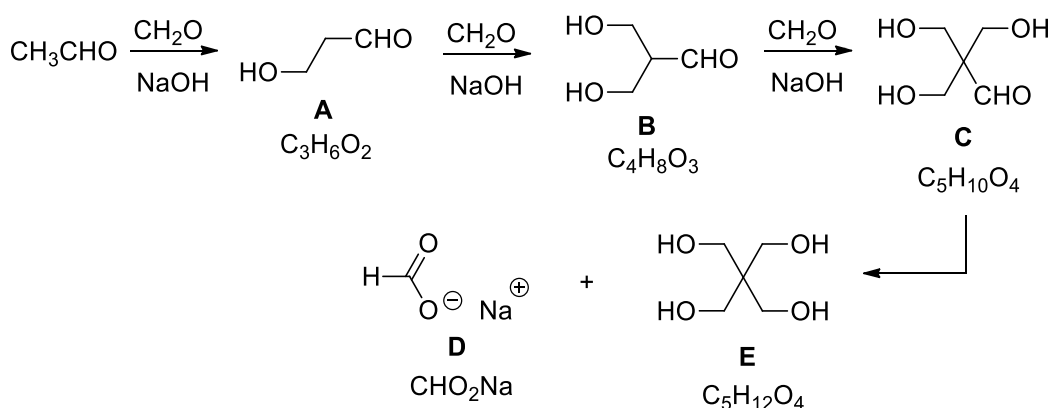


d) 2 pb



Úloha 2 (4,5 b, 18 pb)

a) 5 x 2 pb za štruktúry **A** – **D**, a **E**.



b) (Zmiešaná) Cannizarova reakcia; 2 pb

c) Spočítame koľko mólov H a koľko C bolo vo vzorke z hmotností vody a oxidu uhličitého, ktorý sa uvoľnil pri spaľovaní:

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot (m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})) = 2 \cdot (511/18) \text{ mmol} = 56,77 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 2125/44 \text{ mmol} = 48,30 \text{ mmol}$$

Z týchto hodnôt vypočítame celkovú hmotnosť C a H vo vzorke:

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot A_r(\text{H}) = 56,77 \cdot 1 \text{ mg} = 56,77 \text{ mg}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot A_r(\text{C}) = 48,30 \cdot 12 \text{ mg} = 579,6 \text{ mg}$$

Zbytok hmotnosti vzorky musí tvoriť kyslík:

$$m(\text{O}) = m(\text{vzorka}) - m(\text{H}) - m(\text{C}) = 1000 - 56,8 - 579,6 \text{ mg} = 363,6 \text{ mg}$$

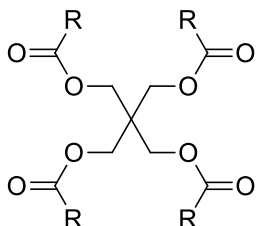
$$n(\text{O}) = m(\text{O})/A_r(\text{O}) = 363,6/16 \text{ mmol} = 22,73 \text{ mmol}$$

Takže pomer prvkov vo vzorke je: C:H:O = 48,3/56,8/22,7 \approx 2,13/2,50/1

Najbližší celočíselný vzorec ktorý vyhovuje tomuto pomeru vznikne po násobení 8:

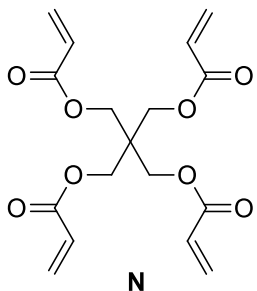
2,13/2,50/1 \approx 17,04/20/8, takže správny sumárny vzorec je zrejme $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$.

O správnosti výpočtu nás presvedčí aj to, že produkt **N** vznikol transesterifikáciou z tetraolu (pentaerytritolu) **E**, takže zrejme obsahuje kosť takéhoto tetraesteru:



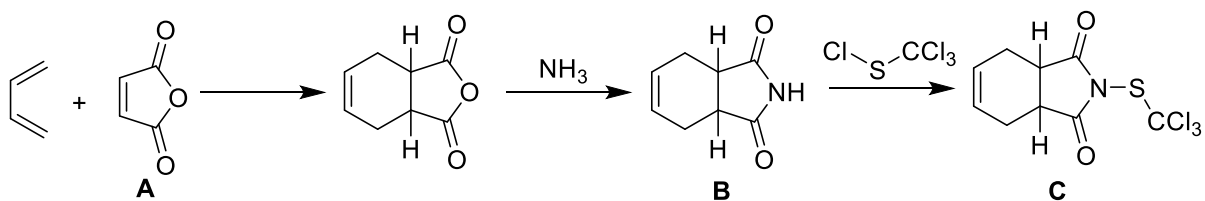
Táto kosť má sumárny vzorec $C_9H_8O_8$. Po odčítaní tohto fragmentu od nami navrhovaného sumárneho vzorca $C_{17}H_{20}O_8$ dostaneme zvyšok: C_8H_{12} . Tento zvyšok je deliteľný na štyri rovnaké fragmenty C_2H_3 , ktoré môžu tvoriť kosť kyseliny v esteri; 4 pb.

d) Na základe výpočtu z predchádzajúcej úlohy vieme, že kyselina ktorá tvorí ester **N** obsahuje fragment C_2H_3 . Toto spĺňa jediná kyselina – kyselina akrylová; 2 pb



Úloha 3 (2,0 b, 8 pb)

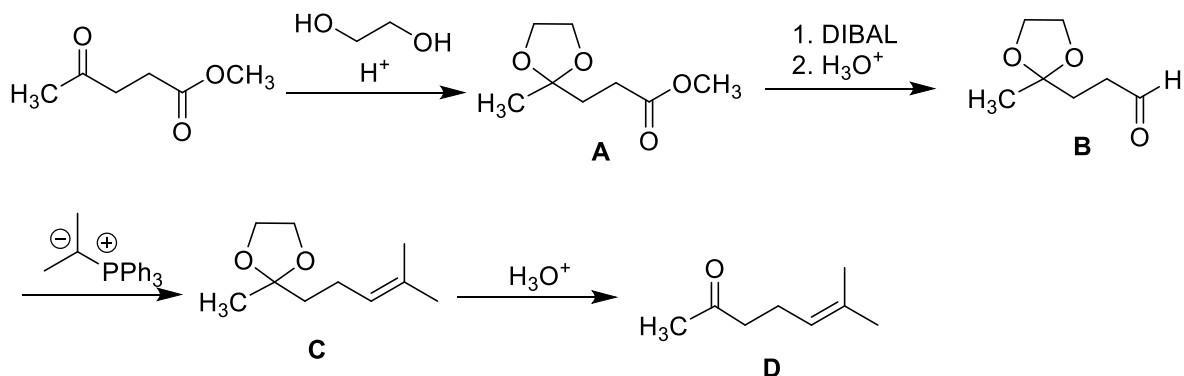
a) Reakčná schéma prípravy Captanu – za každú správnu štruktúru 2 pb; celkovo 3x2 pb)



b) Captan nie je chirálna zlúčenina, lebo má rovinu symetrie; 1+1 pb.

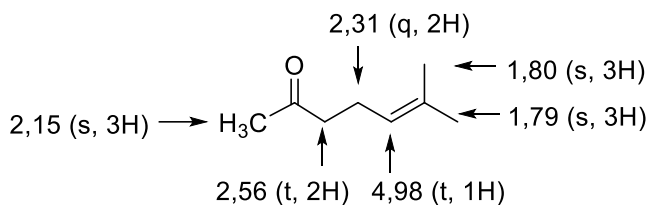
Úloha 4 (4,5 b, 20 pb)

a) Za každú správnu štruktúru 4x2 pb

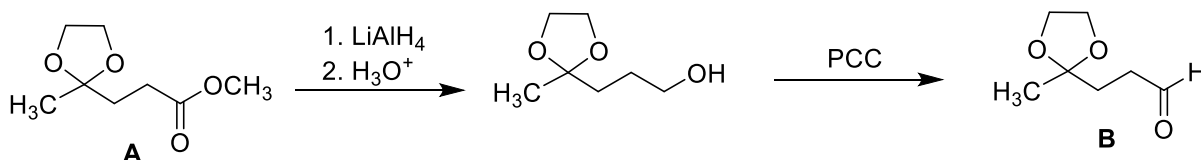


b) Systematický názov zlúčeniny **D** (2 pb): 6-metylhept-5-en-2-ón.

c) Priradenie NMR signálov, 6x1 pb; Poznámka: terminálne metylové skupiny netreba rozlíšiť a uznať za plný počet bodov obidve možnosti:



d) Zlúčeninu **B** možno z **A** pripraviť aj redukciou s LiAlH_4 na alkohol a následnou selektívnou oxidáciou s PCC alkoholu na aldehyd; 2+2 pb.



RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z BIOCHÉMIE

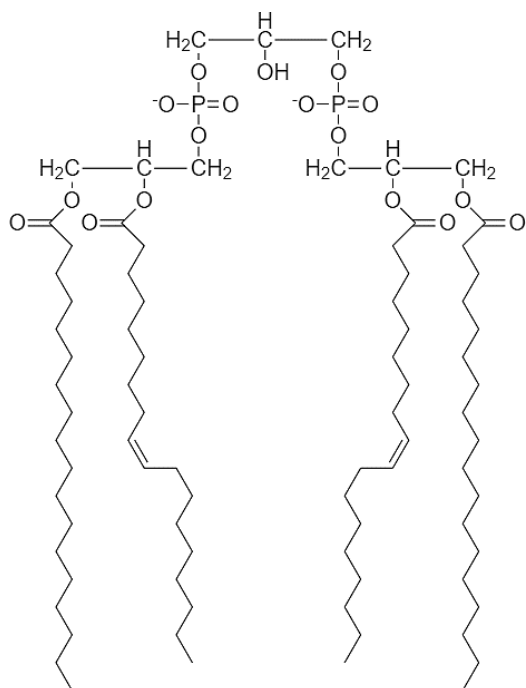
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – šk. rok 2022/23
Krajské kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov 24 pb

ÚLOHA 1 (12 pb)

1.



2 pb

2. Triviálny názov: kyselina linolová

0,5 pb

Systémový názov: kyselina (9Z,12Z)-oktadeka-9,12-diénová

0,5 pb

Poznámka: uznať aj systémový názov: kyselina cis,cis-oktadeka-9,12-diénová

3. $3 \text{ glycerol} + 3 \text{ ATP} + 2 \text{ stearoyl-CoA} + 2 \text{ oleoyl-CoA} + 2 \text{ CTP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

$\rightarrow \text{kardiolipín} + 3 \text{ ADP} + 4 \text{ CoA} + 2 \text{ CMP} + 2 \text{ PP}_i + \text{P}_i$

2 pb

4. Obe molekuly kardiolipínu obsahujú mastné kyseliny s 18 atómami uhlíka, líšia sa však stupňom nenasýtenosti. Kardiolipín **CL1** obsahuje esterifikované dve molekuly nasýtenej kyseliny steárovej a dve molekuly mononenásýtenej kyseliny olejovej. Reťazce kyseliny steárovej sa dokážu v priestore usporiadať lineárne, čo im

umožňuje efektívne interagovať pomocou van der Waalsových síl s inými reťazcami nasýtených mastných kyselín fosfolipidov v membráne. Reťazec kyseliny olejovej je v dôsledku cis konfigurácie dvojitej väzby v priestore „zalomený“, teda zaberá väčší priestor a jeho interakcie s inými reťazcami mastných kyselín fosfolipidov sú sčasti obmedzené. Kardiolipín **CL2** obsahuje esterifikované štyri molekuly dinenasýtenej kyseliny linolovej, ktorej reťazce sú v dôsledku cis konfigurácie dvojitých väzieb v priestore ešte viac „poprehýbané“, čím od seba odtláčajú reťazce iných mastných kyselín fosfolipidov v membráne a sú preto menej stabilizované pomocou van der Waalsových interakcií s inými, viac nasýtenými reťazcami mastných kyselín. Z uvedeného vyplýva, že molekuly kardiolipínu **CL2** budú zvyšovať fluiditu (tekutosť) membrán výrazne viac než molekuly kardiolipínu **CL1**.

Za (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **2 pb**.

5. Cytochróm c

1 pb

6. Zvyšky lyzínu obsahujú aminoskupinu, ktorá je za fyziologických podmienok kladne nabitá a prostredníctvom elektrostatických síl interaguje s molekulami kardiolipínu, ktoré sú v dôsledku prítomnosti dvoch fosfátových skupín záporne nabité.

Za (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **2 pb**.

7. Peroxidácia prebieha radikálovým mechanizmom prednostne v blízkosti dvojitých väzieb, najmä dvojitých väzieb oddelených metylénovou skupinou, pretože vzniknutý radikál je stabilizovaný rezonanciou. V porovnaní s kardiolipínom **CL1**, ktorý obsahuje dva reťazce nasýtenej kyseliny steárovej a dve molekuly mononenasýtenej kyseliny olejovej, obsahuje kardiolipín **CL2** až štyri reťazce dinenasýtenej kyseliny linolovej, preto bude kardiolipín **CL2** výrazne náchylnejší na peroxidáciu než kardiolipín **CL1**.

Za (podobne formulovanú) odpoveď udeliť **2 pb**.

ÚLOHA 2 (12 pb)

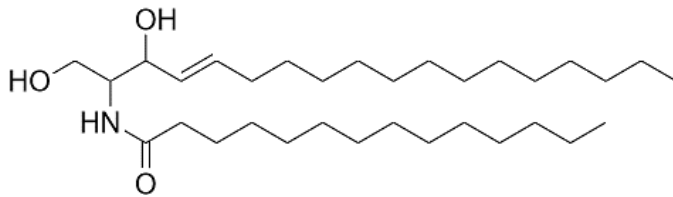
1. Názov koenzýmu: flavínadenínindinukleotid

0,5 pb

Triviálny názov vitamínu: riboflavín

0,5 pb

2.



2 pb

3. dihydroceramid + 2 (cyt b₅)²⁺ + 2 H⁺ + O₂ → ceramid + 2 (cyt b₅)³⁺ + 2 H₂O 1,5 pb

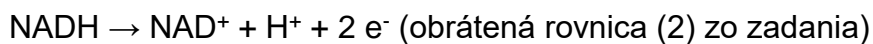
Poznámka: Uznať rovnicu reakcie aj s neceločíselnými stechiometrickými koeficientmi za predpokladu splnenia bilancie atómov (zložiek), nábojovej bilancie a bilancie počtu prenášaných elektrónov.

dihydroceramid – redukovadlo 0,5 pb

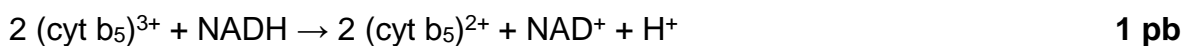
(cyt b₅)²⁺ – redukovadlo 0,5 pb

kyslík – oxidovadlo 0,5 pb

4. Najskôr určíme rovnicu reakcie katalyzovanej CB5R. Tá vznikne súčtom nasledujúcich rovníc:



Výsledná rovnica reakcie katalyzovanej CB5R:



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

Pre reakčnú Gibbsovu energiu platí:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ'} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

kde $\Delta_r G^{\circ'}$ je štandardná reakčná Gibbsova energia, R je molárna plynová konštanta, T je termodynamická teplota a Q je reakčný kvocient.

Podľa zadania úlohy máme určiť pomer koncentrácií $(\text{cyt } b_5)^{2+}/(\text{cyt } b_5)^{3+}$ po dosiahnutí rovnováhy, t. j. keď $\Delta_r G = 0$. Z toho vyplýva:

$$\Delta_r G^{\circ'} + R \cdot T \cdot \ln Q = 0 \Rightarrow \ln Q = -\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{R \cdot T} \Rightarrow Q = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{R \cdot T}}$$

Rozpíšeme reakčný kvocient prostredníctvom koncentrácií reaktantov a produktov:

$$\frac{c((\text{cyt } b_5)^{2+})^2 \cdot c(\text{NAD}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c((\text{cyt } b_5)^{3+})^2 \cdot c(\text{NADH})} = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{R \cdot T}}$$

$$\frac{c((\text{cyt } b_5)^{2+})^2}{c((\text{cyt } b_5)^{3+})^2} = \frac{c(\text{NADH})}{c(\text{NAD}^+) \cdot c(\text{H}^+)} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{R \cdot T}}$$

$$\frac{c((\text{cyt } b_5)^{2+})}{c((\text{cyt } b_5)^{3+})} = \sqrt{\frac{c(\text{NADH})}{c(\text{NAD}^+) \cdot c(\text{H}^+)} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{R \cdot T}}}$$

Za odvodenie rovnice udeliť **2 pb**

Hodnotu $\Delta_r G^{\circ'}$ určíme z hodnôt štandardných redoxných potenciálov:

$$\Delta_r G^{\circ'} = 2 \cdot \Delta_r G_1^{\circ'} - \Delta_r G_2^{\circ'}$$

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

$$\Delta_r G^{\circ'} = 2 \cdot (-1 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,009 \text{ V})) - (-2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0,320 \text{ V}))$$

$$\Delta_r G^{\circ'} = -60 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 pb

Pomer $c(\text{NAD}^+)/c(\text{NADH})$ je známy zo zadania a rovný 500. Z pomôcky v zadaní vyplýva, že $a(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) = 1$. Tieto hodnoty môžeme dosadiť do hore uvedenej rovnice a vyčíslit ju:

$$\frac{c((\text{cyt } b_5)^{2+})}{c((\text{cyt } b_5)^{3+})} = \sqrt{\frac{1}{500 \cdot 1} \cdot e^{-\frac{(-60 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}}}$$

$$\frac{c((\text{cyt } b_5)^{2+})}{c((\text{cyt } b_5)^{3+})} = 8058$$

1 pb

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

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023