

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

61. ročník, školský rok 2024/25

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Martin Brokeš, Šimon Budzák

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády budú úlohy školského, krajského a celoštátneho kola zamerané na súboj blahodarných a toxických účinkov komplexov niektorých kovov (Fe, Co, Tc, Au, Hg, Tl, Po) na ľudský organizmus. Predtým však budú v domácom kole predstavené hlavné témy neskorších kôl. Tými sú elektrostatická (štiepenie d orbitálov v poli ligandov, stabilizačná energia kryštálového poľa (z angl. CFSE), izoméria) a kvantová teória kryštálového poľa (základy teórie molekulových orbitálov). Ďalej bude potrebná znalosť základných fyzikálnych vlastností a reaktivity prvkov a zlúčenín, ktorým sa budeme venovať, rovnako ako základy teórie VSEPR, bežných laboratórnych výpočtov (počítanie návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, využitie reaktantu, nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny), znalosť zápisu chemických reakcií ako v časticovom, tak aj v úplnom tvare a základy komplexných rovnováh. Analytická časť úloh bude venovaná využitiu elektrónovej spektroskopie pre analýzu elektrónových prechodov (Tanabeho – Suganove diagramy, výberové pravidlá), a teda založená na znalosti Lambertovho – Beerovho zákona a elektrónových termov. Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných problémoch na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách. Úlohy v domácom kole by mali slúžiť ako priblíženie typu úloh, ktoré vás čakajú tento rok a rovnako aj ako študijný materiál pre vyššie kolá.

Odporúčaná literatúra

1. *Anorganická chémia*, J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava, 2016.
2. *Anorganická chémia – Príklady a úlohy v anorganickej chémii*, H. Langfelderová a kol., ALFA, 1990.

3. *Anorganická chemie*, C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, preložil O. Beneš, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2014. Kapitola chémia kovov d skupiny: koordinačné zlúčeniny (kapitola 20) a kapitoly venované chémii vyššie menovaných prvkov.
 4. Úlohy a riešenia domáceho kola (tento text).
 5. V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmosťou a odporúčame využiť predovšetkým túto metódu získavania poznatkov. Odporúčame stránky ako <https://en.wikipedia.org/> (najmä anglickú verziu, ktorá je obsiahlejšia a spoľahlivejšia) alebo web <https://chem.libretexts.org/>, ktorý má prehľadné a zrozumiteľne spracované témy o koordinačnej chémii, elektrónovej spektroskopii a Tanabeho – Suganových diagramoch.
-

Úloha 1 (18 bodov)

Vincent van Gogh, narodený 30. marca 1853 v Groot-Zundert v Holandsku, je dnes považovaný za najväčšieho holandského maliara po Rembrandtovi, hoci po celý svoj život zostal chudobný a prakticky neznámy. Van Gogh trpel duševnou chorobou, ktorej diagnóza dodnes nie je objasnená. Tieto poruchy pravdepodobne podnietili jeho kreativitu a ovplyvnili jeho umelecký prejav. Aby van Gogh zmiernil svoju epilepsiu, úzkosť a depresiu, pil absint – toxický alkoholický nápoj obľúbený u mnohých vtedajších umelcov – obsahujúci toxín tujón. Okrem zhoršujúcich sa mentálnych symptómov môže tujón tiež spôsobiť, že človek vidí predmety v žltej farbe (xantopsia). Či už táto látka spôsobila van Goghovu afinitu k žltej alebo nie, dominancia žiarivej žltej jeho obrazoch po roku 1886 jasne existuje.

Van Goghova žltá (VGY) označuje rodinu anorganických pigmentov na báze žltého minerálu **A**, či už čistého alebo zmiešaného s bielym minerálom **B**, ktorý je zodpovedný za bledší odtieň. Výsledný pigment, považovaný za tuhý roztok, má žlto-oranžovú farbu pri nízkom obsahu síry (mólový zlomok $x < 0,1$) a svetložltú farbu so zvyšujúcou sa koncentráciou síry ($x > 0,5$). Bohužiaľ, pigmenty VGY majú tendenciu rýchlo strácať svoje jasné farby a pri vystavení slnečnému žiareniu sa postupne menia na zeleno-hnedé. Túto degradáciu, ktorú pozoroval už van Gogh, si možno všimnúť porovnaním dvoch verzií jeho slávnych Slnečníc (Obr. 1).



Obrázok 1: Dve verzie slávneho obrazu Slniečnice od Vincenta Van Gogha:

a) originál 1888, National Gallery London;

b) kópia/opakovanie namaľované van Goghom v roku 1889, Van Gogh Museum, Amsterdam.

Elementárna analýza odhalila, že pigment obsahuje 64,5 hmotnostného % olova ($M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 14,7 % chrómu ($M(\text{Cr}) = 51,996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 0,9 % síry ($M(\text{S}) = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) a 19,9 % kyslíka ($M(\text{O}) = 15,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1. Určte stechiometrické vzorce látok **A** a **B**.
2. Výpočtom určte molárny pomer látok **A** a **B** v analyzovanom pigmente. Akej oblasti na Obr 1a sa tento analytický výsledok mohol týkať?

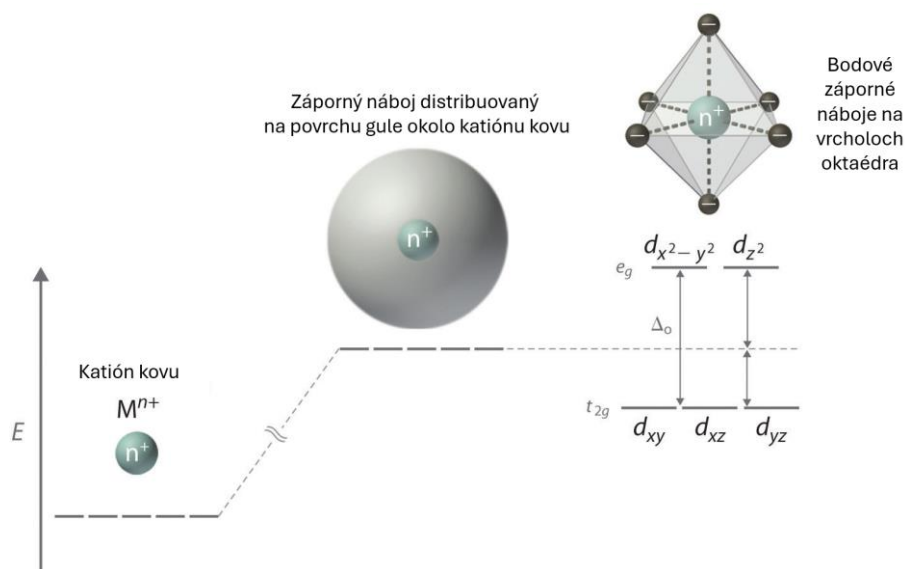
Výpočty ukázali, že látky **A** a **B** sa z tuhých roztokov separujú, **B** potom funguje ako centrum absorpcie UV-Vis žiarenia a následne energiu prenáša na **A**. Tá sa redukuje, pričom úlohu oxidovanej látky preberajú prítomné organické spojivá.

3. K akej zmene oxidačných čísel dochádza pri redukcii zložky pigmentu **A**?

Podobná farebná zmena sa kedysi používala v detekčných trubičkách na testovanie alkoholu v dychu.

4. Zapište vyčíslenú chemickú reakciu aniónu **A** s etanolom v kyslom prostredí kyseliny sírovej v iónovom tvare.

V tejto reakcii vzniká komplexný kation C^+ prechodne viažuci ligandy SO_4^{2-} zodpovedný za zelenú farbu roztoku, ktorý sa časom zmení na fialový komplexný kation C obsahujúci len jeden typ ligandov. Opis farebnosti komplexných zlúčenín sa dá odvodiť z teórie kryštálového poľa. Teória kryštálového poľa vychádza z predpokladu existencie piatich degenerovaných d orbitálov centrálného kovu v izolovanom priestore. Elektróny v d orbitáloch neovplyvňuje žiadne vonkajšie pole (vzájomné pôsobenie elektrónov zanedbávame). V prípade obklopenia katiónu kovu v guľovo symetrickom elektrostatickom poli záporným potenciálom dôjde k odpudzovaniu d elektrónov týmto poľom, čo má za následok rovnomerný nárast energie d orbitálov. Zámena guľovo symetrického poľa za oktaédrické pole (prítomnosť šiestich ligandov v smere všetkých 3 priestorových osí) naruší degeneráciu (energetickú vyrovnanosť) a rozštiepi d orbitály na dve hladiny – t_{2g} a e_g , vzdialené od seba energiou Δ_o (Obr 2).



Obrázok 2: Odvodenie energetického diagramu štiepenia d orbitálov komplexov oktaédrickej symetrie.

Zdroj: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Introduction_to_Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Introduction_to_Crystal_Field_Theory)

5. Nakreslite štruktúru komplexného fialového katiónu C a pre jeho centrálny atóm nakreslite diagram štiepenia d orbitálov, každý orbitál označte a nakreslite jeho tvar.
6. Diagram obsaďte elektrónmi a určte základný elektrónový term komplexného katiónu C . Základný term určte z Tanabeho – Suganovho diagramu (Obr. 4).

Energia oktaédrického poľa Δ_o pozostáva z dvoch príspevkov – príspevku **X**, ktorým je stabilizačná energia hladiny t_{2g} a príspevku **Y**, ktorým je destabilizačná energia hladiny e_g , oboje oproti pôvodnej orbitálnej energii. Musí platiť, že vážený priemer energií všetkých orbitálov v rozštiepenom stave je rovný nule a súčet príspevkov je rovný Δ_o . Táto podmienka je platná pre ľubovoľnú symetriu poľa.

7. Vyjadrite hodnoty príspevkov **X** a **Y** ako funkcie parametra Δ_o pre pole oktaédrickej symetrie.
8. Vyjadrite vzťah pre stabilizačnú energiu kryštálového poľa (CFSE) komplexného kationu **C**.

Energia poľa Δ závisí hneď od niekoľkých faktorov a je hlavnou príčinou farebnosti komplexov. Faktory, ktoré ovplyvňujú energiu poľa Δ , sú:

- a) Náboj centrálného iónu (s rastúcim nábojom sa zvyšuje Δ).
- b) Hlavné kvantové číslo centrálného iónu (s rastúcim hlavným kvantovým číslom sa zvyšuje Δ).
- c) Typ ligandu (určené spektrochemickým radom ligandov).

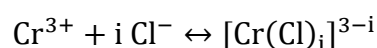
Komplexné zlúčeniny sa delia podľa ich hodnoty Δ na vysokospinové a nízospinové. V prípade, že $\Delta > P$, kde P je energia potrebná na spárovanie elektrónov, hovoríme o nízospinových komplexoch. V prípade, že $\Delta < P$ hovoríme o vysokospinových komplexoch.

Pre mnohé jemnejšie efekty je potrebné uvažovať o interakcii orbitálov ligandov a centrálného atómu. Rovnaká symetria d a p orbitálov umožňuje ich kombináciu, ktorá ovplyvňuje elektrónové vlastnosti danej látky. Práve lineárnou kombináciou orbitálov sa dajú vysvetliť fenomény ako napríklad p donácia, ktorá je zodpovedná za znižovanie energie Δ .

9. Z dvojíc orbitálov $d_{xy}-p_x$, $d_{xy}-p_z$, $d_{xz}-p_z$, $d_{xz}-p_y$, $d_{yz}-p_x$, $d_{yz}-p_y$ vyberte tie, ktoré majú nenulový prekryv. Pre ľubovoľnú dvojicu orbitálov naznačte ich prekryv a zodpovedajúce fázy.

Syntéza komplexných zlúčenín býva vo vodných roztokoch často problematická. Hlavnými dôvodmi sú slabá rozpustnosť väčšiny organických ligandov, molekula vody správajúca sa ako konkurujúci ligand a rovnovážne deje. Základné zákony o rovnováhe hovoria, že pridávaním ďalšieho ligandu sa rovnováha posúva smerom k tvorbe jeho komplexov s väčším počtom ligandov daného typu. Stabilitu komplexov udávajú celkové konštanty stability daného komplexu.

Celková konštantá stability β_i pre tvorbu komplexu $[\text{Cr}(\text{Cl})_i]^{3-i}$ podľa rovnice:



je definovaná ako:

$$\beta_i = \frac{[[\text{Cr}(\text{Cl})_i]^{3-i}]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{Cl}^-]^i}$$

(poznámka: akva ligandy sú pre prehľadnosť vynechané, predpokladajte šesťnásobne koordinovaný kation vždy s i chloridovými ligandmi a 6-i akva ligandmi)

Stupeň tvorby komplexu α_i udáva, aký podiel centrálnych atómov je viazaných v danom type komplexu:

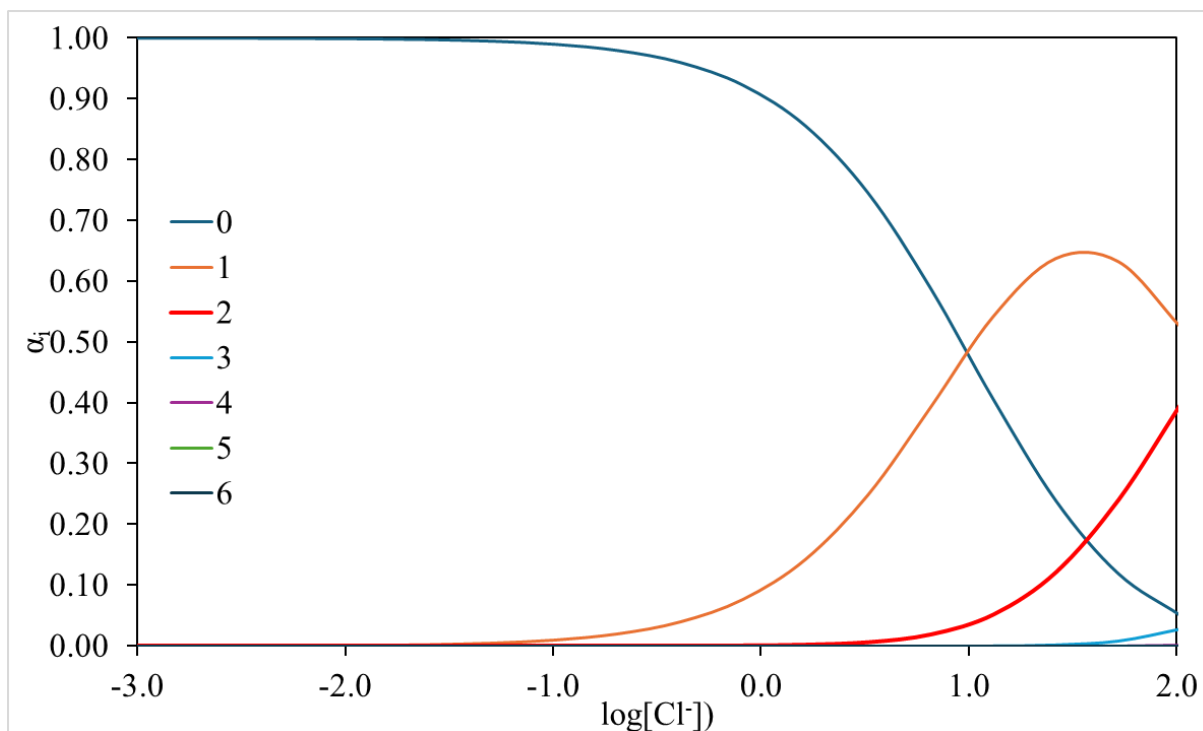
$$\alpha_i = \frac{[[\text{Cr}(\text{Cl})_i]^{3-i}]}{c(\text{Cr}^{3+})}$$

Tabuľka 1: Celkové konštanty stability komplexov $[\text{Cr}(\text{Cl})_i]^{3-i}$.

i	0	1	2	3	4	5	6
β_i	1,00	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$4,79 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-11}$	$1,62 \cdot 10^{-16}$	$6,31 \cdot 10^{-23}$

10. Dobrovoľná úloha bez bodov. V priloženom excelovskom súbore vykreslite distribúciu stupňa tvorby komplexov: závislosti α_i ($i = 0 - 6$) od logaritmu rovnovážnej koncentrácie ligandu Cl^- . Predpokladajme, že $c(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentráciu ligandov meňte od $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ po $[\text{Cl}^-] = 100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ tak, že nasledujúca koncentrácia bude vždy dvakrát väčšia než predchádzajúca.

<https://shorturl.at/F3uwQ>



Obrázok 3: Stupeň tvorby komplexu $[\text{Cr}(\text{Cl})_i]^{3-i}$ v závislosti od logaritmu rovnovážnej koncentrácie ligandu Cl^- (jednotka rovnovážnej koncentrácie je mol/l).

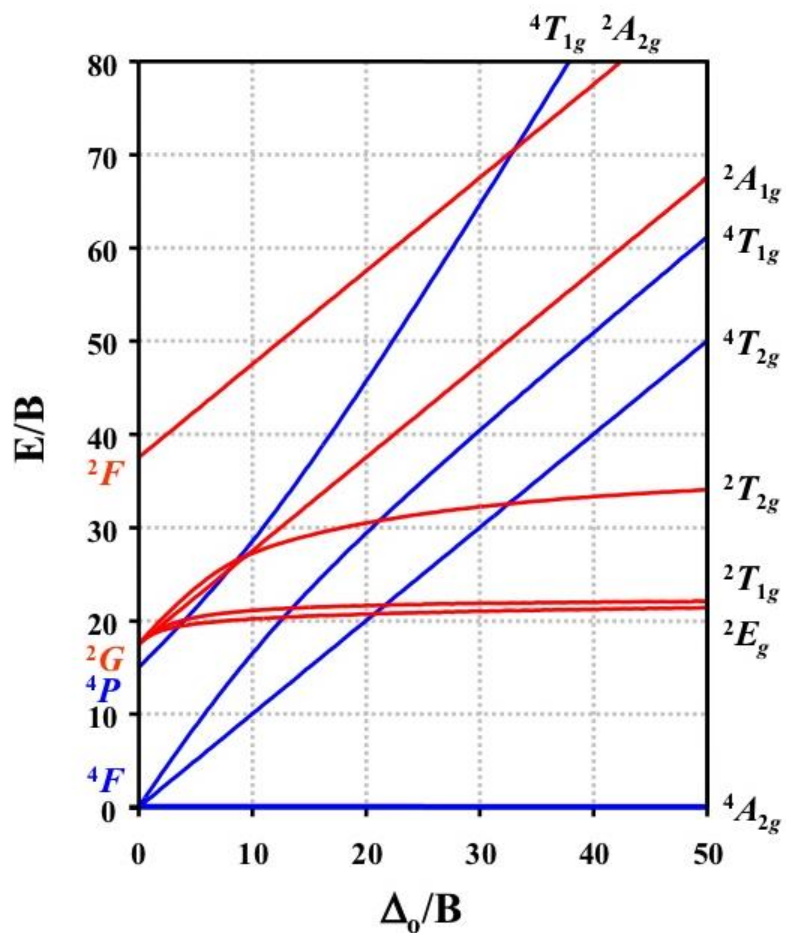
11. Odvoďte vzťah pre celkovú koncentráciu Cl^- iónov v roztoku ($c(\text{Cl}^-)$), t. j. ako sa rozpustené Cl^- anióny distribuujú do rôznych foriem v rovnováhe?
12. Približne akú rovnovážnu koncentráciu Cl^- iónov je potrebné v roztoku vytvoriť, aby sme mohli pozorovať maximum tvorby komplexov $[\text{CrCl}]^{2+}$.
13. Nakreslite všetky komplexy obsahujúce chloridový ligand, ktorých zastúpenie v roztoku pri koncentrácii Cl^- iónov z úlohy 12 je nenulové. V prípade možnej existencie izomérov nakreslite všetky možnosti.

Za farebnosť komplexu sú zodpovedné elektrónové prechody rôznych typov. Na prechod elektrónu zo základného do excitovaného stavu je potrebná energia žiarenia $E = h \cdot \nu$, kde h je Planckova konštanta a ν je frekvencia žiarenia. Komplexná zlúčenina toto žiarenie absorbuje, následkom čoho dôjde k excitácii elektrónu. Ak je takto absorbované žiarenie v rozsahu viditeľného spektra, javia sa nám komplexné zlúčeniny vo farbe komplementárnej k absorbovanému žiareniu.

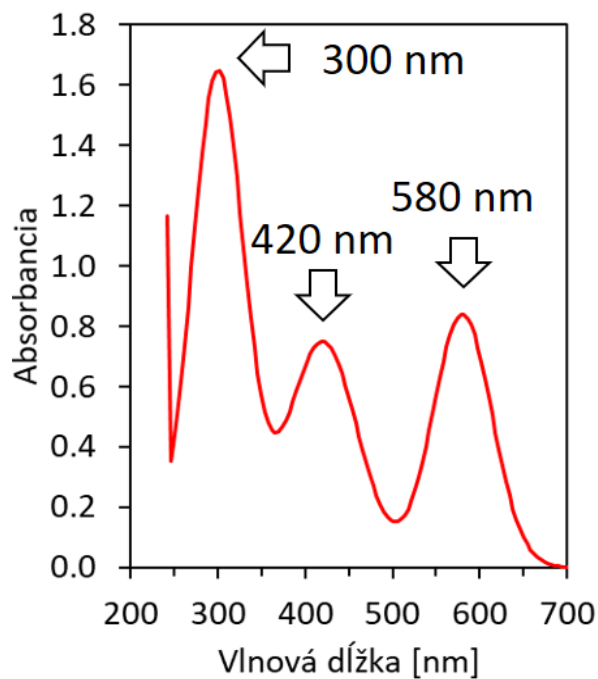
14. Ak rozpustíme malé množstvo CrCl_3 vo deionizovanej vode, získame roztok zelenej farby. Po 12 hodinách sa farba mení na fialovú, čo je spôsobené kinetickou stabilitou zelených komplexov, ktoré sú však termodynamicky nestabilné (Obr. 3). Termodynamicky stabilnej špecii zodpovedá práve komplexný kation \mathbf{C} . Predpokladajte, že v tomto komplexnom katióne dochádza k jedinému elektrónovému prechodu. Vypočítajte, aká je energia žiarenia (vyjadrená v eV) potrebná na tento prechod ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Na určenie celkového počtu $d-d$ prechodov nám poslúžia tzv. Tanabeho – Suganove diagramy. Tieto diagramy znázorňujú závislosť energie daného prechodu od Δ komplexu, pričom obe hodnoty sú preškálované Racahovým parametrom B (špecifický pre daný komplex, väčšinou neznámy). Každá čiara zodpovedá inému elektrónovému stavu, ktorý je označený svojim termom, kde horný index určuje spinovú multiplicitu daného stavu. Vzdialenosť na kolmici z osi x medzi dvoma stavmi udáva energiu potrebnú na daný prechod (v preškálovaných jednotkách). Os x je pre daný typ konfigurácie centrálného atómu (napr. d^1) univerzálna a posúvame sa na nej podľa sily ligandov – veľmi silné ligandy budú štiepiť d orbitály výrazne a energetický rozdiel medzi napr. základným stavom (konvenčne identický s osou x) a excitovanými stavmi bude veľký. Na základe týchto diagramov je možné predikovať absorpčné spektrá.

15. Na základe priloženého Tanabovho – Suganovho diagramu (Obr. 4) určte, aké (zapíšte pomocou termov) a koľko spinovo dovolených $d-d$ prechodov môžeme očakávať pre komplexný kation \mathbf{C} . Pre každý prechod navyše určte, či je Laportovsky povolený alebo zakázaný.
16. Priradte jednotlivé prechody konkrétnym píkom elektrónového absorpčného spektra (Obr. 5). V tomto spektre zvýraznite absorpcie vo viditeľnej oblasti a priradte im zodpovedajúce farby (využite diagram komplementárnych farieb).



Obrázok 4: Tanabeho – Suganov diagram pre oktaédrickú symetriu o základnej konfigurácii d³. Zdroj: <https://www.coursehero.com/qa/attachment/15168986/>



Obrázok 5: Elektrónové absorpčné spektrum komplexného katiónu **C**.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 61. ročníka Chemickej olympiády z fyzikálnej chémie sa budú (ako každoročne) venovať trom oblastiam. Prvými dvoma budú rovnováhy v jedno a dvojzložkových dvojfázových sústavách (kvapalina – para). Treťou oblasťou budú redoxné reakcie prebiehajúce v galvanických článkoch.

Odporúčaná literatúra

1. REGULI, J. *Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie*. Trnava : PdF TU, 2020. 428 str. Dostupné na <https://pdfweb.truni.sk/download?e-skripta/reguli-zufch-2020.pdf> a tiež na <https://chemickaolympiada.sk/2020/06/vysla-zbierka-riesenych-uloh-z-fyzikalnej-chemie/>
 2. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium. 2. vydanie*. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 str. ISBN 978-80-568-0017-1. Dostupné na <http://www.malecentrum.sk/9788056800171-fyzikalna-chemia-pre-bakalarske-studium/> alebo <https://veda.sav.sk/kniha/reguli-jan-fyzikalna-chemia-pre-bakalarske-studium-2-doplnene-vydanie>
 3. ERDÖS, E., PICK J., ČERNÝ, Č., POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie v otázkách 3*, Praha : Academia, 1976. 440 str., kapitola 13.
 4. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie: <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura>
 5. Úlohy z MCHO: https://www.chemistry.ge/icho2016/previuos_problems.php
-

Úloha 1 (3,5 bodu)

V prvých úlohách tohto ročníka CHO sa budeme zaoberať rovnováhou medzi kvapalinou a parou v jednozložkovej sústave (t. j. v jednej čistej látke).

Rovnovážnu sústavu kvapalina – para si môžeme zrealizovať tak, že do uzatvárateľnej nádoby nalejeme kvapalinu, z nádoby odsajeme vzduch a počkáme, kým sa časť kvapaliny odparí a v nádobe sa ustáli tlak. V rovnováhe je parná fáza nad hladinou nasýtená danou látkou, preto ju nazývame nasýtená para. Uvedenú závislosť teda nazývame závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty. Pre danú látku tlak jej nasýtenej pary teda závisí len od teploty. Parou sa zvykne nazývať plyn pri teplotách nižších ako je teplota *kritického bodu* (nad ktorým už existuje látka len v plynnom stave).

1.1 V uzavretej litrovej nádobe, v ktorej je 500 ml jednej čistej látky, sa ustálila rovnováha medzi kvapalinou a parou. Injekčnou striekačkou cez zátku sme

1. pridali

2. odobrali

100 ml danej kvapaliny.

Počkali sme na ustálenie novej rovnováhy, pričom teplota sa nezmenila. Tlak sa

a) po pridaní zvýšil o 20 % b) po odobraní znížil o 20 % c) nezmenil

d) po pridaní znížil o 20 % e) po odobraní zvýšil o 20 %

(Vyznačte odpovede, ktoré považujete za správne.)

1.2 Zdôvodnite výber svojej odpovede na úlohu 1.1.

Všeobecnou podmienkou pre ustálenie sa akejkolvek rovnováhy je, že v rovnováhe má sústava minimálnu hodnotu príslušnej potenciálnej energie. Pri fázových rovnováhach je touto potenciálnou energiou „chemický potenciál“ (molárna Gibbsova energia). Samozrejme kvapalina a para musia byť pri rovnakej teplote a tlaku. Rovnováhu medzi kvapalinou a parou študovali v 19. storočí najmä francúzsky inžinier Émile Clapeyron a nemecký fyzik Rudolf Clausius a výsledok ich práce poznáme ako *Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu*. Opisuje závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty.

Pre dva body tejto závislosti platí ($\Delta_{\text{vap}}H$ je molárna výparná entalpia; predpokladáme o nej, že v študovanom teplotnom intervale nezávisí od teploty):

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

Vo fyzikálnych tabuľkách (na rozdiel od fyzikálno-chemických) môžete nájsť hodnotu hmotnostnej výparnej entalpie vody (s najväčšou pravdepodobnosťou pod starým názvom špecifické alebo merné výparné teplo) s hodnotou $2,253 \text{ kJ g}^{-1}$.

1.3 Aká je hodnota molárnej výparnej entalpie vody?

1.4 Ak má tlak nasýtenej pary vody pri teplote $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $101\,325 \text{ Pa}$, aká je jeho hodnota pri teplote $60 \text{ }^\circ\text{C}$?

Teraz nádobu, v ktorej sme mali uzavretú kvapalinu s jej parou otvoríme. Postavíme ju na varič a začneme zohrievať. Vidíme, ako sa kvapalina teplom premiešava (vďaka tomu, že teplejšia kvapalina je ľahšia (má menšiu hustotu) a má aj menší index lomu). Po chvíľke môžeme vidieť na stene nádoby malé bublinky pary. Na hladinu kvapaliny pôsobí atmosférický tlak (a v celej kvapaline je tlak rovnaký (zvýšenie na dne o hydrostatický tlak je oproti atmosférickému tlaku zanedbateľné)). Bublinky sú v rovnováhe s kvapalinou pri danej teplote a pri zohrievaní tlak v nich postupne narastá. Zrazu dosiahne tlak v bublinkách hodnotu okolitého atmosférického tlaku.

1.5 Čo sa vtedy stane?

1.6 Sformulujte odpoveď na otázku: Kedy kvapalina v otvorenej nádobe začne vriieť?

Úloha 2 (2,5 bodu)

Tlak nasýtenej pary octanu etylového má pri teplote $41,4 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $26,66 \text{ kPa}$ a pri teplote $85,6 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $145,63 \text{ kPa}$. Vypočítajte tlak nasýtenej pary octanu etylového pri teplote $75,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Je octan etylový v otvorenej nádobe ešte kvapalný t. j. je normálna teplota varu octanu etylového (pri tlaku $101,325 \text{ kPa}$) vyššia alebo nižšia ako $75,0 \text{ }^\circ\text{C}$?

Poznatky o rovnováha kvapalina – para využívame najmä pri opise destilácie. Destilácia je separačná (oddeľovacia) metóda, pri ktorej sa varí viaczložková kvapalina (roztok) a odchádzajúca para prechádza chladičom, kde sa prudko ochladí, čím skondenzuje so zložením rovnajúcim sa zloženiu rovnovážnej (t. j. nasýtenej) pary.

Keď varíme roztok dvoch kvapalín, parná fáza je bohatšia na prchavejšiu zložku, t. j. zložku, ktorá má pri danej teplote vyšší tlak nasýtených pár.

Pri štúdiu rovnováhy v dvojfázových dvojzložkových sústavách využívame *Raoultov zákon*.

Úloha 3 (4,25 bodu)

Pri teplote 20 °C sme do destilačnej banky naliali rovnaké látkové množstvá metanolu a etanolu, banku sme zatvorili zábrusovou zátkou, odsali sme vzduch, banku sme cez zátku pripojili na tlakomer a počkali sme na ustálenie rovnováhy, pri ktorej mólový zlomok metanolu v kvapalnej fáze poklesol na hodnotu 0,4.

Zistite, aké bude (v hmotnostných zlomkoch) zloženie nasýtenej pary nad týmto roztokom metanolu a etanolu. Roztok metanolu (A) a etanolu (B) môžeme považovať za ideálny a parnú fázu za ideálny plyn. Tlaky nasýtenej pary čistých látok pri 20 °C majú hodnoty $p_A^* = 12,97$ kPa, $p_B^* = 5,866$ kPa, ich molárne hmotnosti majú hodnoty $M_A = 32,04$ g mol⁻¹, $M_B = 46,07$ g mol⁻¹. Vypočítajte parciálne tlaky zložiek v parnej fáze. Vypočítajte aj koľko mólových percent sústavy je v parnej fáze a koľko mólových percent metanolu (z jeho celkového množstva) je v parnej fáze.

Treťou oblasťou úloh 61. ročníka CHO budú redoxné reakcie a galvanické články. Ide o mimoriadne aktuálnu tematiku, keď si uvedomíme, koľko „baterkární“ t. j. závodov na výrobu batérií pre elektromobily, ktoré nahradia automobily so spaľovacími motormi, sa má na svete v najbližších rokoch postaviť.

Galvanické články sú zariadenia na premenu energie chemickej reakcie na elektrickú. V galvanickom článku vytvoríme reakčnú sústavu, ktorej reaktantom ale nedovolíme priamo spolu reagovať. Jeden reaktant sa v jednom priestore oxiduje, čím uvoľňuje do vonkajšieho obvodu elektróny. Druhý reaktant (v kontakte s prvým, ale oddelený od neho, aby spolu nezreagovali) sa redukuje, čím vytvára kladný pól vzniknutého galvanického článku. Zo zápornej elektródy do kladnej elektródy prechádzajú elektróny vonkajším obvodom – čo využívame, ak im do cesty postavíme nejaký spotrebič.

Úloha 4 (2,25 bodu)

V každej otázke vyznačte všetky správne odpovede; keď je na zistenie správnej odpovede potrebný výpočet, uveďte ho.

1. Ako elektrochemický článok sa označuje sústava, obsahujúca aspoň
 - a) jednu elektródu
 - b) dve elektródy
 - c) tri elektródy

2. Ak označíme štandardný redoxný potenciál na ľavej strane galvanického článku ako E°_L a na pravej strane ako E°_P , potom štandardné elektromotorické napätie článku E° je dané výrazom
- a) $E^{\circ} = E^{\circ}_P + E^{\circ}_L$ c) $E^{\circ} = E^{\circ}_L - E^{\circ}_P$
 b) $E^{\circ} = E^{\circ}_P - E^{\circ}_L$ d) $E^{\circ} = (E^{\circ}_P + E^{\circ}_L) / 2$
3. Štandardné elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná
- a) elektromotorickému napätiu článku, v ktorom sú aktivity všetkých súčastí rovné jeden.
 b) výrazu $-\Delta_r G^{\circ} / (z F)$.
 c) elektromotorickému napätiu článku, v ktorom aktivity všetkých súčastí majú hodnotu zodpovedajúcu rovnováhe chemickej reakcie, ktorá prebieha v článku.
 d) výrazu $R T / (z F) \ln K$, kde K je rovnovážna konštanta reakcie, ktorá prebieha v článku.
 e) rozdielu štandardných potenciálov elektród, z ktorých sa článok skladá.
4. Označte správne tvrdenia
- a) Elektródový potenciál E_i sa rovná elektromotorickému napätiu článku, v schéme ktorého je na pravej strane daná elektróda a na ľavej strane je štandardná vodíková elektróda.
 b) Ak je potenciál E_i kladný, v článku podľa a) prebieha na danej elektróde redukcia.
 c) Časťou rovnice redoxnej reakcie prebiehajúcej v článku podľa a) je oxidácia vodíka na H^+ .

Úloha 5 (4,5 bodu)

- 5.1** Vypočítajte potenciál vodíkovej elektródy pri teplote 25°C vo vodnom roztoku, ktorého $\text{pH} = 7$, keď tlak vodíka, privádzaného na elektródu, je $151\,987,5\text{ Pa}$ ($p^{\circ} = 101\,325\text{ Pa}$).
- 5.2** Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie, prebiehajúcej v galvanickom článku $(\text{Pt}) \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) (\text{Pt})$ pri 25°C , keď pri tejto teplote štandardný elektródový potenciál plynovej chlórovej elektródy je $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358\text{ V}$. Napíšte rovnicu tejto reakcie.
- 5.3** Štandardné elektromotorické napätie článku $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{I}^-(\text{aq}) | \text{AgI}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ je $-0,9509\text{ V}$ pri 25°C . Vypočítajte rozpustnosť (koncentráciu nasýteného roztoku) a hodnotu súčinu rozpustnosti AgI pri danej teplote.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov Doba riešenia: neobmedzená
--

Úvod

Okrem tradičných tém úloh organickej chémie kategórie A chemickej olympiády sa v tomto ročníku zameriame na organickú elektrochémiu. Elektrochemické reakcie sú špecifické tým, že pri nich dochádza k prenosu elektrónu z elektródy na substrát alebo naopak. Reakcie často bývajú viackrové a dôjde pri nich k prenosu viacerých elektrónov. Nato, aby cez sústavu prechádzal prúd, potrebujeme najprv na elektródy vložiť elektrický potenciál. V sústave tiež musí byť prítomný elektrolyt – nejaká látka, ktorá za daných podmienok disociuje na ióny. Elektrolýzu potom môžeme vykonávať potenciostaticky (počas elektrolýzy držíme konštantné napätie) alebo galvanostaticky (počas elektrolýzy držíme konštantný prúd). Elektródy delíme na katódu a anódu. Pri elektrolýze na katóde dochádza k odovzdávaniu elektrónov substrátu a na anóde sa zo substrátu elektróny odoberajú. Samotný reaktor (elektrolytická cela) môže byť v jednoduchšom prípade nedelený alebo delený – v tom prípade je priestor katódy a anódy fyzicky oddelený a roztoky, v ktorých sú tieto elektródy ponorené sa nemiešajú. Keďže pri elementárnych reakciách v elektrochémií dochádza k presunu jedného elektrónu, intermediáty, s ktorými budeme pracovať sú radikály. Dôležitým parametrom, ktorým sa charakterizuje selektivita elektrolytického procesu je faradayická účinnosť. Tá udáva pomer medzi teoretickým nábojom potrebným na syntézu daného množstva produktu elektrolytickým procesom a skutočným množstvom náboja, ktorý prešiel cez sústavu počas elektrolýzy. Ak sa látka, ktorá na elektróde prechádza redoxnou reakciou pri následnom kroku regeneruje (t. j. je to katalyzátor), tak v elektrochémií takúto látku voláme mediátor.

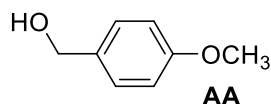
Odporúčaná literatúra

1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. M. Mečiarová, P. Zahradník: *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015, alebo nové vydanie 2020.

3. J. McMurry: *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM, 2007.
4. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
5. J. Kováč, S. Kováč, Ľ. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia 1 a 2*, Alfa Bratislava, 1992.
6. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.
7. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN Bratislava, 2004; Pozri aj: <http://www.schems.sk> – Archív – pedagogika – názvoslovie. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, PRIF UK Bratislava 2002.
8. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

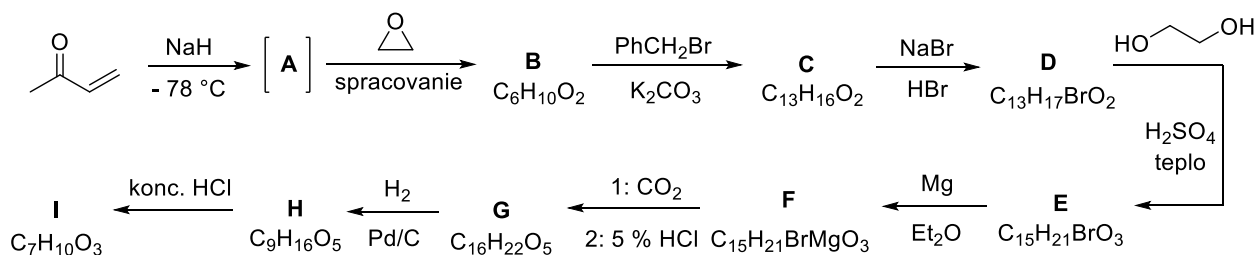
Úloha 1 (1,25 body)

Anízový alkohol **AA** je príjemne voňajúca látka, ktorá sa často používa v parfumoch alebo ako vonná látka v potravinárstve. V tejto úlohe by ste mali navrhnúť jeho prípravu (vo viacerých krokoch) z fenolu. Pri syntéze môžete využiť ľubovoľné anorganické látky, z organických látok však okrem fenolu máte k dispozícii len metanol, metyljodid a acetylchlorid.



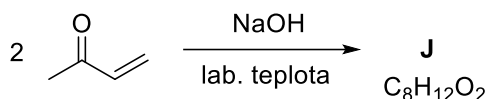
Úloha 2 (3,5 bodov)

Vzájomná reaktivita funkčných skupín je často závislá aj od toho, ako sú voči sebe dané skupiny orientované. Ak geometria molekuly v trojrozmernom priestore vynucuje, že sú dve funkčné skupiny blízko seba a zároveň iné parametre (sterické bránenie a pod.) nebránia tomu aby spolu zreagovali, tak ich reakcia býva často veľmi rýchla. Takýmto spôsobom pri reakciách môžu vznikať stabilné 5- a 6- členné kruhy, s čím sa budete môcť oboznámiť pri tejto úlohe.



a) Doplňte štruktúru (medzi)produktov **A – I**.

b) Ak by prvá reakcia metyl-vinylketónu neprebehla kvantitatívne a s použitím silnej bázy pri nízkej teplote, namiesto vzniku nestabilného intermediátu **A** by metylvinylketón reagoval sám so sebou a po niekoľkých krokoch vytvoril stabilnú látku **J**. Aká je jej štruktúra? (pomôcka: látka **J** obsahuje 6-členný kruh)

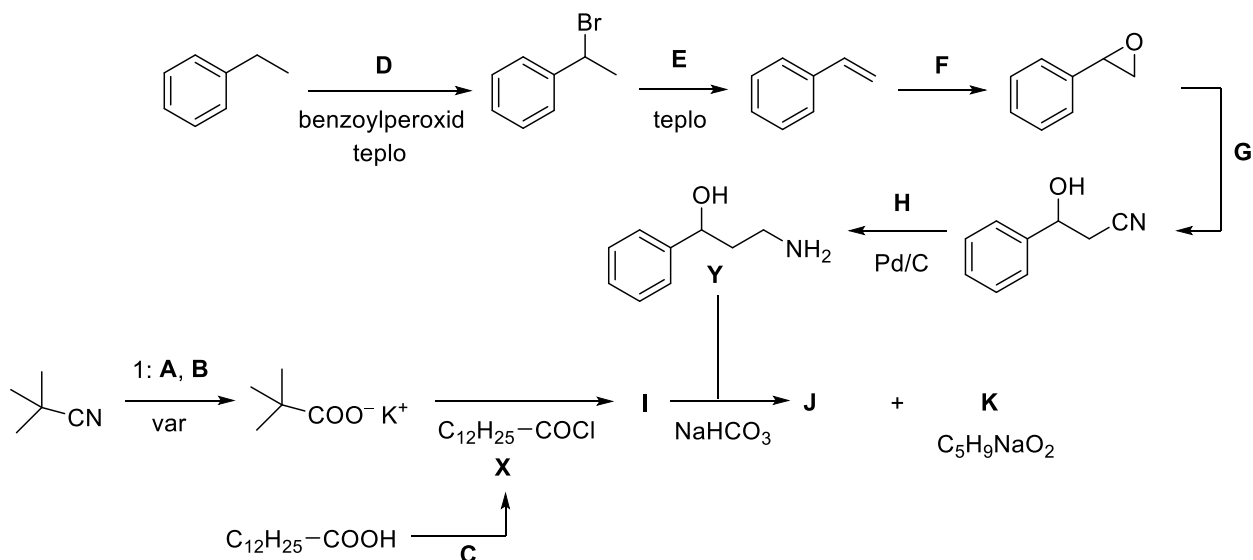


c) Navrhnete mechanizmus tvorby látky **J** z metylvinylketónu.

d) Látka **I** je opticky aktívna. Nakreslite štruktúru (*S*)-enantioméru látky **I**.

Úloha 3 (3,0 bodov)

a) Doplňte reagenty **A – H** v nasledujúcej schéme:



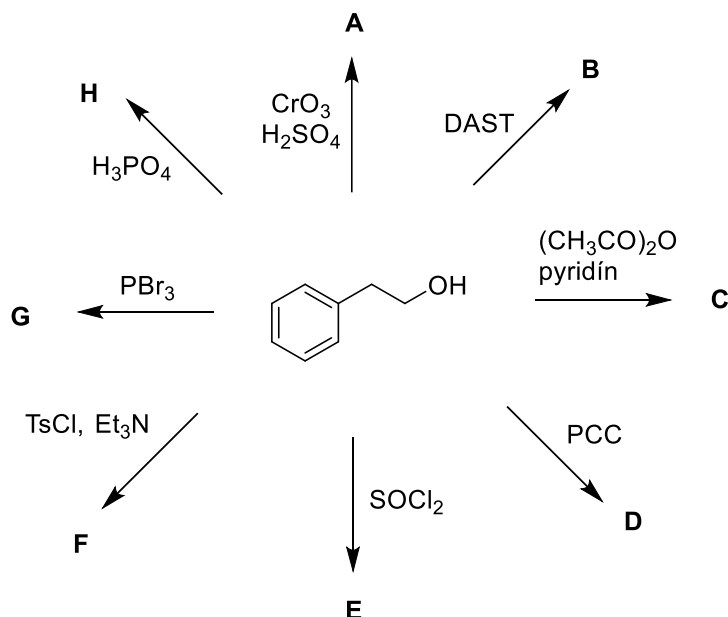
b) Medziprodukt **I** reaguje s látkou **X** za vzniku produktu **J** a soli **K**. Uveďte štruktúru látok **I**, **J** a **K**.

c) Takúto relatívne komplikovanú syntézu sme zvolili preto, lebo ak by sme spolu nechali reagovať látky **X** a **Y** priamo, nevznikol by očakávaný produkt, ale namiesto toho by sme izolovali nežiaduci produkt **Z** ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$). Látka **Y** je totiž nestabilná v kyslom prostredí. Navrhnete štruktúru látky **Z**.

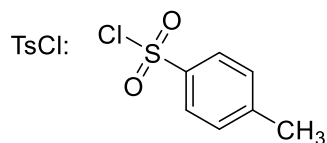
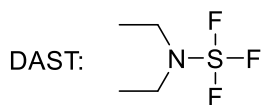
Úloha 4 (2,0 bodov)

Hydroxylová skupina patrí k najrozšírenejším v prírodných zlúčeninách. Alkoholy sú taktiež jednými zo základných druhov zlúčenín a pre organických chemikov je kľúčové

ovládať nástroje na premeny ako aj prípravy alkoholov. Doplňte produkty **A – H** nasledujúcich reakcií 2-fenyletanolu s nasledujúcimi činidlami:



PCC: pyrididium chlorochromát (CrO_3 , HCl , pyridín)



Úloha 5 (4,0 bodov)

Nitrobenzén je na anilín možné premeniť aj pomocou elektrochémie. V nedelenej cele sme elektrolyzovali roztok 1,00 g nitrobenzénu v 300 ml vodného roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou 2 mol dm^{-3} . Ako elektródy sme použili plechy $10 \times 10 \text{ cm}$ zo špeciálnej zliatiny obsahujúcej ťažké platinové kovy, ktoré zabezpečia vysokú selektivitu reakcie. Elektrolyza prebiehala počas 1 h galvanostaticky pri prúdovej hustote 10 mA/cm^2 . Na konci sme izolovali 0,50 g anilínu. Poznámka: uvažujte, že relatívne atómové hmotnosti C, N, O, H sú 12; 14; 16 a 1.

- Nakreslite Lewisovu štruktúru nitrobenzénu.
- Nakreslite Lewisovu štruktúru intermediátu **A**, ktorý vznikne po prijatí jedného elektrónu nitrobenzénom. Tento intermediát je relatívne stabilný, pretože jeho radikálový charakter je delokalizovaný na aromatické jadro. Nakreslite rezonančnú štruktúru, ktorá ukáže túto stabilizáciu.

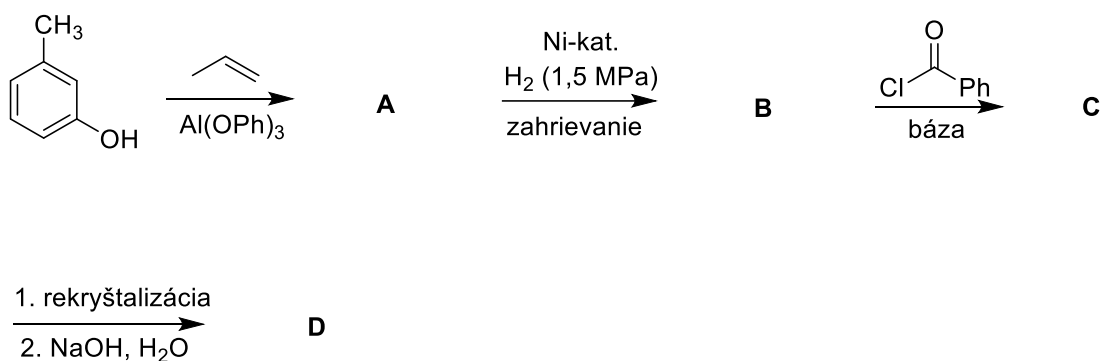
- c) Napíšte oxidačné čísla na tie atómy v nitrobenzéne a anilíne, kde počas elektrochemickej reakcie dochádza k ich zmene.
- d) Koľko elektrónov treba spotrebovať na premenu jednej molekuly nitrobenzénu na anilín?
- e) O akú reakciu ide (oxidácia/redukcia)? Na akej elektróde prebieha premena nitrobenzénu na anilín? (katóda/anóda)? Aký pól treba k tejto elektróde pripojiť (+/-)?
- f) Vypočítajte faradayickú účinnosť tohto procesu a výťažok anilínu.
- g) Elektrolytická premena nitrobenzénu na anilín je mnohokrokový proces. Počas tohto procesu vzniká viacero nenabitých intermediátov: **B** (C_6H_5NO) a **C** (C_6H_7NO). Nakreslite ich štruktúru.
- h) Pri pokuse o zvýšenie prúdovej hustoty došlo k drastickej degradácii faradayickej účinnosti aj výťažku anilínu. Hlavnou príčinou bola vedľajšia reakcia – intermediát **B** po prijatí jedného elektrónu poskytne relatívne stabilný radikál **D**. Pri vysokej prúdovej hustote dochádza k hromadeniu tohto radikálu pri elektróde a ten dimerizuje za tvorby dianiónu **E**. Ten sa nakoniec premení v silne kyslom reakčnom prostredí na látku **F** ($C_{12}H_{10}N_2O$). Navrhňte štruktúru látok **D**, **E** a **F**.

Úloha 6 (3,25 bodov)

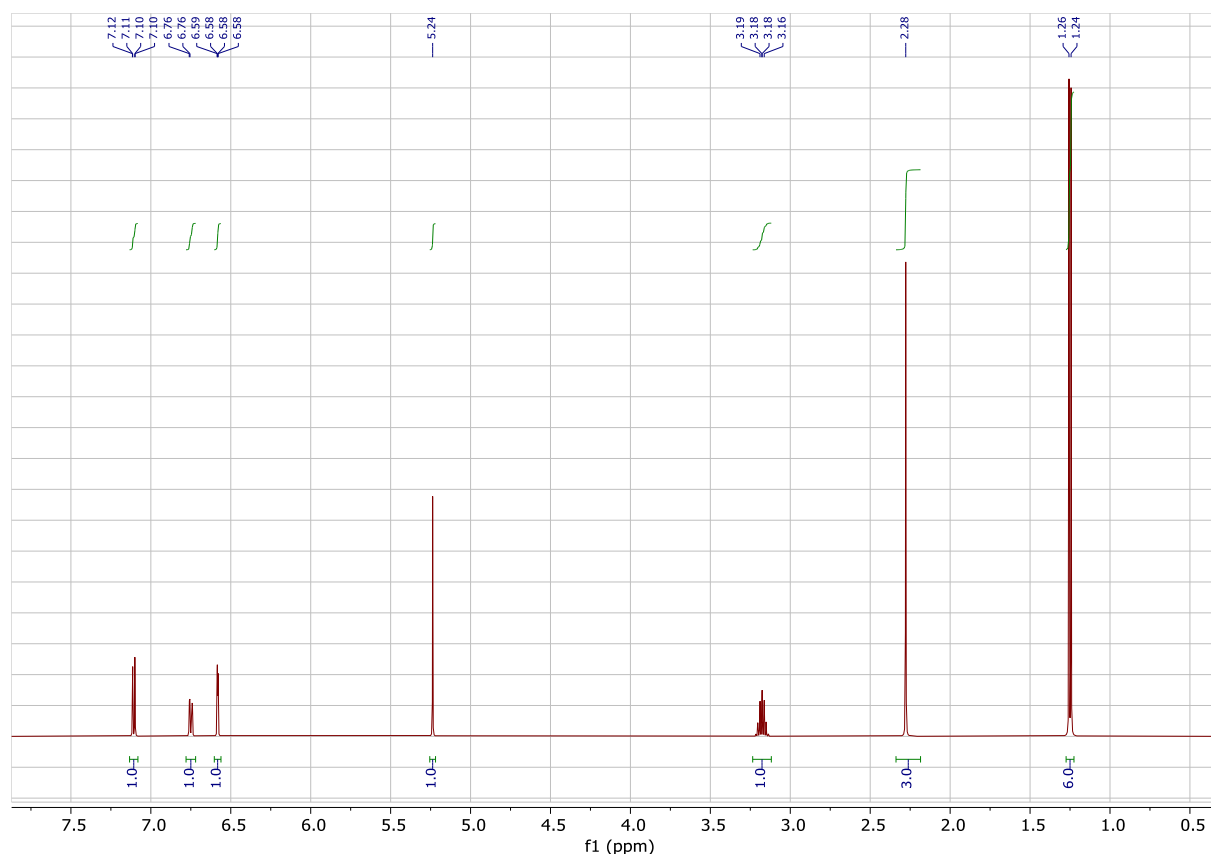
Chiralita je vlastnosť objektov, ktoré nie sú totožné so svojim zrkadlovým obrazom (enantioméry). Veľké množstvo molekúl, vrátane tých čo sa nachádzajú v živých organizmoch, sú chirálne. Zaujímavý je tiež fakt, že mnohé jednotlivé enantioméry chirálnych zlúčenín často vnímame diametrálne odlišne. Inými slovami enantioméry často chutia a voňajú úplne odlišne. Nakreslite štruktúrne vzorce, vrátane vyznačenia absolútnej konfigurácie na všetkých stereogénnych centrách, v nasledujúcich chirálnych zlúčeninách pre oba enantioméry.

- a) 2-Metyl-5-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-2-én-1-ón: (*R*)-karvón (mäta) / (*S*)-karvón (rasca)
- b) 1-Metyl-4-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-1-én: (*R*)-limonén (citrusové ovocie) / (*S*)-limonén (borovicová, terpentínová vôňa)
- c) (*R*)-3-merkaptohexanal (citrusové ovocie) / (*S*)-3-merkaptohexanal (guma)

- d) Zaujímavým terpénom je aj dobre známy mentol. Mentol má celý rad medicínskych použití, ale nájdeme ho bežne aj potravinách, prostriedkoch pre ústnu hygienu a kozmetických prípravkoch. Mentol využívame aj v chémii. Okrem prírodných zdrojov sa mentol vyrába aj priemyselne. Jeden zo spôsobov výroby, tzv. Haarmann-Reimer proces, je naznačený nižšie. Prírodný (-)-mentol s konfiguráciou (1*R*,2*S*,5*R*) vzniká frakčnou kryštalizáciou po zasiatí malým množstvom kryštálikov čistého enantioméru a následnou hydrolyzou v poslednom kroku. Doplňte chýbajúce medziprodukty v syntéze mentolu.



- e) ¹H NMR spektrum jednej zo zlúčenín v uvedenej syntéze mentolu je zobrazené nižšie. Určte, o ktorú zlúčeninu ide, nakreslite jej štruktúru a priradte signály v ¹H NMR spektre.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 61. ročník – šk. rok 2024/25
Domáce kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: bez časového obmedzenia

ÚVOD

Tento rok sa biochemická časť chemickej olympiády zameria na enzýmy.

Enzýmy sú bielkoviny, ktoré majú schopnosť katalyzovať (akcelerovať, urýchľovať) chemické reakcie prebiehajúce v živých systémoch, ale pri dodržaní správnych podmienok si svoju aktivitu zachovávajú aj v podmienkach in vitro. V enzýmami katalyzovaných reakciách, rovnako ako v iných chemických reakciách, stoja na začiatku procesu molekuly, ktoré voláme substráty (reaktanty), ktorých premenu na iné molekuly nazývané produkty enzýmy uľahčujú.

Ako všetky katalyzátory, aj enzýmy pracujú na princípe znižovania aktivačnej energie reakcie, čím dramaticky urýchľujú jej priebeh. Väčšina rýchlostí enzýmových reakcií je asi 10^6 - 10^8 krát vyššia v porovnaní s rýchlosťami nekatalyzovaných reakcií. V priebehu reakcií sa konformácia enzýmov môže meniť, ale na začiatku a po skončení reakcie je štruktúra enzýmu nezmenená. Od iných katalyzátorov sa však líšia tým, že sú omnoho viac špecifické, t. j. jeden enzým katalyzuje premenu jedného substrátu (alebo skupiny podobných substrátov).

Aktivita enzýmu (teda schopnosť premieňať substrát na produkt) môže byť ovplyvnená prítomnosťou niektorých molekúl alebo iónov. Inhibítory sú molekuly znižujúce aktivitu enzýmu, zatiaľ čo aktivátory sú molekuly, ktoré aktivitu enzýmu zvyšujú. Mnohé drogy a jedy pôsobia ako inhibítory enzýmov. Aktivita enzýmu je taktiež ovplyvnená teplotou, pH prostredia a koncentráciou substrátu.

Niektoré enzýmy sú komerčne využívané, napr. pri syntéze antibiotík, ale tiež pri výrobe glukózových sirupov z kukuričného škrobu, pri výrobe pracích práškov atď..

V rámci prípravy na biochemickú časť chemickej olympiády sa zamerajte na:

- štruktúru a klasifikáciu enzýmov (aktívne miesto, alosterické miesto, kofaktory, triedy enzýmov)

- enzýmovú kinetiku reakcií, ktorých priebeh je možné opísať rovnicou Michaelisa a Mentenovej (rovnica Michaelisa a Mentenovej – rýchlostné konštanty, K_S , K_M , V_{max} , linearizácia rovnice Michaelisa a Mentenovej podľa Lineweavera a Burka – $1/v = f(1/cs)$, katalytická účinnosť k_{cat}/K_M)
- vratná inhibícia enzýmových reakcií (kompetitívna, nekompetitívna, akompetitívna, výpočet inhibičnej konštanty z linearizovaného tvaru rovnice Michaelisa a Mentenovej podľa Lineweavera a Burka)

Odporúčaná literatúra

Kmeťová, J.; Skoršepa, M.; Vydrová, M. *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Matica slovenská, Martin, 2011.

Škárka, B.; Szemes, V. *Biochémia: stredoškolská učebnica*, PROMP, Bratislava, 2005.
Ferenčík, M.; Škárka, B.; Novák, M.; Turecký, L. *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.

Kodíček, M.; Valentová, O.; Hynek, R. *Biochemie – chemický pohled na biologický svět*, VŠCHT, Praha, 2015.

Klouda, P. *Základy biochemie*, 3. vydanie, Nakladatelství Pavel Klouda, 2013.

Čurda, M.; Mašterová, V. *Biochémia*, 3. vydanie, Rokus, 2020.

Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 8, 10).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 13, 15).

Murray, R. K.; Granner, D. K.; Mayes, P. A.; Rodwell, V. W. *Harper's Illustrated Biochemistry*, 26th edition, McGraw-Hill Medical, 2003 (kapitoly 7, 8, 9).

Úvod

Ako pomôcku uvádzame matematické vzťahy potrebné na riešenie úloh z biochémie aktuálneho ročníka chemickej olympiády:

Rovnica Michaelisa a Mentenovej

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

Linearizácia rovnice Michaelisa a Mentenovej podľa Lineweavera a Burka

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

Kompetitívna inhibícia

$$v = \frac{V_{max} \cdot c_s}{K_M \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) + c_s} = \frac{V_{max} \cdot c_s}{K_M' + c_s}$$

Nekompetitívna inhibícia

$$v = \frac{V_{max} \cdot c_s}{(K_M + c_s) \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right)} = \frac{\frac{V_{max}}{1 + \frac{c_I}{K_I}} \cdot c_s}{K_M + c_s} = \frac{V_{max}' \cdot c_s}{K_M + c_s}$$

Akompetitívna inhibícia

$$v = \frac{V_{max} \cdot c_s}{K_M + c_s \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right)} = \frac{\frac{V_{max}}{1 + \frac{c_I}{K_I}} \cdot c_s}{\frac{K_M}{1 + \frac{c_I}{K_I}} + c_s} = \frac{V_{max}' \cdot c_s}{K_M' + c_s}$$

v – okamžitá rýchlosť reakcie

V_{max} – limitná (maximálna) rýchlosť reakcie

V_{max}' – zdanlivá limitná (maximálna) rýchlosť reakcie

K_M – Michaelisova konštanta

K_M' – zdanlivá Michaelisova konštanta

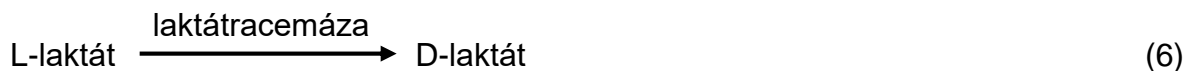
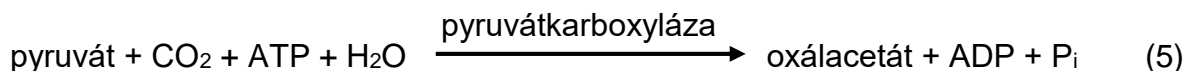
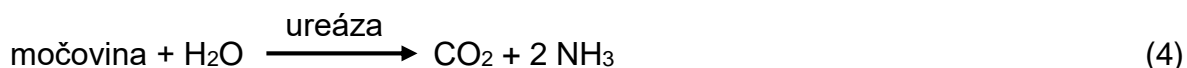
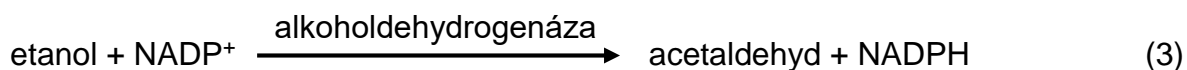
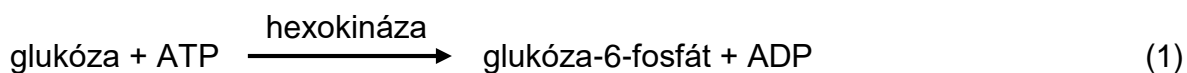
c_s – koncentrácia substrátu

c_I – koncentrácia inhibítora

K_I – inhibičná konštanta (disociačná konštanta komplexu EI)

Riešiteľom odporúčame, aby si v rámci prípravy na riešenie úloh vyskúšali odvodenie linearizovaného tvaru rovnice Michaelisa a Mentenovej, a taktiež aby sa oboznámili s grafickým vyjadrením uvedených rýchlostných rovníc ($v = f(c_s)$), ako aj ich linearizovaných tvarov ($1/v = f(1/c_s)$).

1. Enzýmy z reakcií (1)-(6) zaradte na základe uvedenej katalyzovanej reakcie do triedy enzýmov:



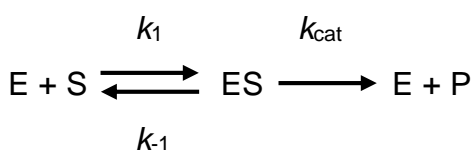
2. Napíšte názov vitamínu, z ktorého je odvodený koenzým v reakcii (3) z úlohy 1.

3. Pri nasledujúcich tvrdeniach (a)-(j) vyberte správnu možnosť:

- (a) Pri kompetitívnej / nekompetitívnej / akompetitívnej inhibícii sa inhibítor viaže iba na komplex enzým-substrát.
- (b) Koenzým / Prostetická skupina je nekovalentne spojený/-á s molekulou enzýmu.
- (c) Enzýmy ovplyvňujú / neovplyvňujú rovnováhu reakcií, ktoré katalyzujú.
- (d) Alostericky regulované enzýmy sú spravidla tvorené jednou / viacerými podjednotkou/-ami.
- (e) Špecifická oblasť molekuly enzýmu, do ktorej sa viaže substrát, sa označuje ako alosterické / aktívne centrum enzýmu.
- (f) Alosterické regulátory aktivity enzýmov sú zväčša látky endogénne / exogénne.
- (g) Aktivita enzýmov je / nie je závislá od iónovej sily roztoku.

- (h) Vplyv kompetitívneho / nekompetitívneho inhibítora reakcie katalyzovanej enzýmom je možné odstrániť zvyšovaním koncentrácie substrátu.
- (i) „Katalyticky dokonalé“ enzýmy sa vyznačujú hodnotou Michaelisovej konštanty / katalytickej účinnosti, ktorá sa blíži hodnote difúzneho limitu.
- (j) Bielkovinová zložka enzýmu sa označuje ako apoenzým / holoenzým.

4. Pre enzým katalyzujúci jednoduchú reakciu, ktorej kinetika sa riadi modelom Michaelisa a Mentenovej



boli zistené nasledujúce hodnoty rýchlostných konštánt:

$$k_1 = 4 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{cat} = 8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

S využitím uvedených hodnôt vypočítajte:

- (a) Hodnotu disociačnej konštanty K_S v jednotkách mmol L^{-1} .
- (b) Hodnotu Michaelisovej konštanty K_M v jednotkách mmol L^{-1} .
- (c) Hodnotu limitnej rýchlosti V_{max} v jednotkách $\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, ak celková koncentrácia enzýmu v reakčnej zmesi je 2 nmol mL^{-1} .
- (d) Katalytickú účinnosť enzýmu v jednotkách $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- (e) Okamžitú rýchlosť reakcie v jednotkách $\mu\text{mol mL}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ak celková koncentrácia enzýmu v reakčnej zmesi je $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ a koncentrácia substrátu v reakčnej zmesi je:
- $7 \mu\text{mol L}^{-1}$,
 - 7 mmol L^{-1} ,
 - 7 mol L^{-1} .

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 2024