

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

62. ročník, školský rok 2025/26

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – školský rok 2025/26
Domáce kolo

Martin Brokeš, Šimon Budzák

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády budú úlohy zamerané na tri okruhy, ktoré sa často objavujú v medzinárodných súťažiach. Prvým okruhom je systematická anorganická chémia. Úlohy z tejto časti budú položené vo forme tajničiek/doplňovačiek opisujúcich reaktivitu niektorého z prvkov. Zameriame sa na *d* prvky 4. periódy a na prvky 16. skupiny periodickej sústavy prvkov. Táto časť bude prepájať znalosti zo štruktúry a reaktivity s informáciami o vlastnostiach zlúčenín, ako je farebnosť a magnetické vlastnosti. Oboje nebude nad rámec teórie kryštálového poľa. Taktiež je potrebná znalosť bežných laboratórnych výpočtov, zápisu chemických reakcií v stavovom aj iónovom tvare a úpravy stechiometrických koeficientov. Druhým tematickým okruhom je kryštalografia. Nehodláme ísť do technických detailov, ale očakávame, že úspešní riešitelia budú mať prehľad o priestorovom usporiadaní látok v základných kryštalografických sústavách a budú vedieť zo znalosti základnej bunky odvodiť niektoré makroskopické vlastnosti. Posledným okruhom úloh je infračervená spektroskopia. Nie je potrebné poznať presné vlnočty charakteristických skupín, úlohy budú skôr zamerané na pochopenie základných princípov tejto metódy a ich aplikáciu pri riešení anorganických problémov. Úlohy domáceho kola sú zostavené tak, aby reprezentovali tieto tri tematické okruhy.

Tešíme sa na ďalší začínajúci ročník Chemickej olympiády. Dúfame, že Vás témy zaujmú a budete mať chuť počas riešenia úloh naberať nové poznatky.

Odporúčaná literatúra

1. *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkočová, B. Papánková, D. Valigura, STU Bratislava, 1999.
2. *Anorganická chémia*, J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava, 2016.
3. *Anorganická chémia 2*, G. Ondrejovič, R. Boča, E. Jóna, H. Langfelderová, D. Valigura, STU Bratislava, 1995.
4. *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*, M. Zikmund, SPN Bratislava, 1995.
5. *Názvoslovie anorganických látok*, M. Galamboš, J. Tatiersky, L. Krivosudský, O. Roskopfová, J. Levická, Univerzita Komenského v Bratislave, 2016.
6. *Anorganická chémia – Príklady a úlohy v anorganickej chémii*, H. Langfelderová a kol., ALFA, 1990.
7. *Anorganická chemie*, C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, preložil O. Beneš, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2014. (príslušné kapitoly o reaktivite prvkov 4. periódy, reaktivite prvkov 16. skupiny, infračervenej spektroskopii a kryštalografických sústavách).
8. *Mechanizmy reakcií anorganických látok*, J. Šima, R. Šípoš, R. Herchel, Spektrum STU, Bratislava 2018.
9. Súčasnú učebnicu chémie používanú na gymnáziách.

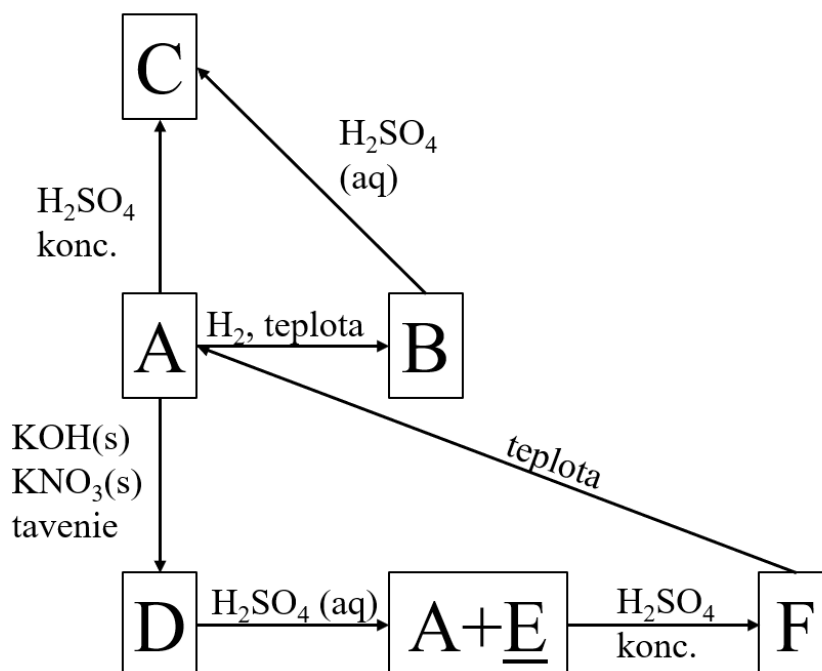
Poznámka k internetovým zdrojom

V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmosťou. Odporúčame príslušné kapitoly LibreTexts Chemistry (<https://chem.libretexts.org/>). Dobrým zdrojom je *Wikipedia*, resp. anglická verzia, ktorá je obsiahlejšia a spoľahlivejšia. Pri internetových zdrojoch overujte fakty a konfrontujte rôzne zdroje. Ak pri príprave používate umelú inteligenciu (AI), vždy urobte prvý draft riešenia vy. Opačný postup vás oberá o kreativitu, ktorá je pri hľadaní riešení kľúčová. Pri práci s AI si dajte pozor na vlastné zaujaté otázky – je možné, že vás AI iba utvrdzuje v omyle. A hlavne pri súťaži nebude AI s vami.

Úloha 1 Reaktívna tajnička (9 bodov)

Neznámy kov **M** zo 4. periódy PSP tvorí väčšie množstvo kyslíkatých a farebných zlúčenín. Pri skúmaní jeho chémie môžeme vychádzať z jeho oxidu **A**, ktorý obsahuje 36,8 hm. % kyslíka. V atmosfére vodíka a za zvýšenej teploty vzniká z **A** zásadotvorný oxid **B**, ktorý reaguje s vodným roztokom kyseliny sírovej za vzniku roztokov zlúčeniny **C**. Alternatívne sa **C** môže pripraviť z **A** reakciou s koncentrovanou kyselinou sírovou. Ak tavíme **A** s tuhým hydroxidom draselným a dusičnanom draselným vzniká **D** – tmavo-zelená látka s obsahom kyslíka 32,5 hm. %. Ak tuhý **D** rozpustíme v roztoku zriedenej kyseliny sírovej, vznikne fialový roztok. Za túto farbu je zodpovedné **E**, vylúči sa ale aj vo vode nerozpustné **A**. Samostatné **E** reaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou za vzniku olejovitej látky **F** s obsahom kyslíka až 50,5 hm. %. **F** sa pri teplotách vyšších ako 263 K explozívne rozkladá na **A** a ďalší produkt, ktorý neobsahuje **M**.

- Identifikujte kov **M**.
- Identifikujte zlúčeniny **A** – **F**, obsahujúce **M**.
- V stavovom tvare zapíšte rovnice reakcií znázornených šípkami.

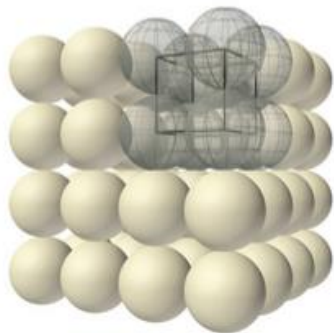


Obrázok 1. Reakčné schémy z textu úlohy.

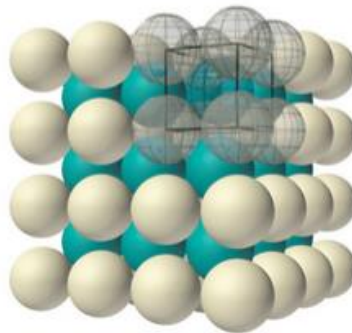
Úloha 2 Ukladanie atómov (5 bodov)

Usporiadanie látok v tuhej fáze možno najjednoduchšie pochopiť na príklade kovov. Ich kryštalická štruktúra sa dá predstaviť ako spôsob pravidelného ukladania rovnako veľkých guľôčok (atómov) do priestoru. Existujú tri typy kubických základných buniek:

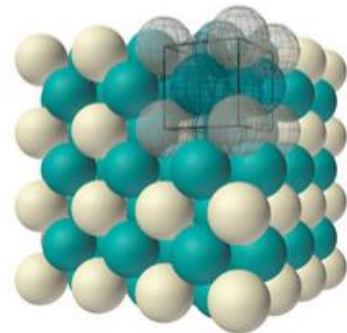
- *Jednoduchá kubická bunka (SC – simple cubic)*
Stred každého atómu sa nachádza v rohu kocky.
- *Priestorovo centrovaná kubická bunka (BCC – body-centred cubic)*
Atómy sa nachádzajú v každom rohu a v strede základnej bunky.
- *Plošne centrovaná kubická bunka (FCC – face-centred cubic)*
Okrem rohových atómov každá stena kocky obsahuje jeden atóm v strede.



Jednoduchá kubická
bunka – SC



Priestorovo centrovaná
kubická bunka – BCC



Plošne centrovaná
kubická bunka – FCC

Obrázok 2. Tri základné typy kubických kryštalových sústav s vyznačenou základnou bunkou. Zdroj obrázka: LibreTexts Chemistry: 12.2: The Arrangement of Atoms in Crystalline Solids

Predpokladajme, že atómy sú dokonalé gule s polomerom r a dotýkajú sa svojich najbližších susedov. Efektivita zaplnenia priestoru vyjadruje, akú časť objemu základnej bunky zaberajú atómy (modelované ako gule) v porovnaní s celkovým objemom tejto bunky.

- a) Vypočítajte konkrétnu hodnotu efektivity zaplnenia priestoru (packing efficiency) pre každý z týchto troch typov základných buniek a zoradte ich od najefektívnejšej po najmenej efektívnu.

- b) Hustota kovového sodíka je približne $0,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výpočtom zistíte, v akom type kubického usporiadania kryštalizuje, ak je polomer atómu sodíka v kovovej štruktúre $0,186 \text{ nm}$.

Úloha 3 Infračervená spektroskopia (4 body)

Infračervená spektroskopia poskytuje dôležité informácie o väzbách v (anorganických) zlúčeninách. Infračervené spektrum sa zobrazuje ako závislosť absorpcie alebo transmitancie vzorky pri danom vlnočte. Vlnočet je štandardnou veličinou na zobrazenie energie prislúchajúcej danému vibračnému prechodu, používajú sa však aj iné veličiny, ako priamo energia či vlnová dĺžka. Počet vibrácií pre každú molekulu závisí od počtu atómov v molekule.

- a) Aký je počet vibračných módo v molekulách vody, oxidu uhličitého, sírouhlíka a v síranovom anióne?

Nie všetky vibrácie však môžeme pozorovať ako aktívne v infračervenom spektre, pri vibrácii musí dochádzať k zmene dipólového momentu.

- b) Koľko absorpčných pásov je v infračervenom spektre sírouhlíka a vody?

Vlnočet jednotlivých vibrácií závisí od silovej konštanty danej väzby a hmotnosti atómov, ktoré sa na vibrácii podieľajú.

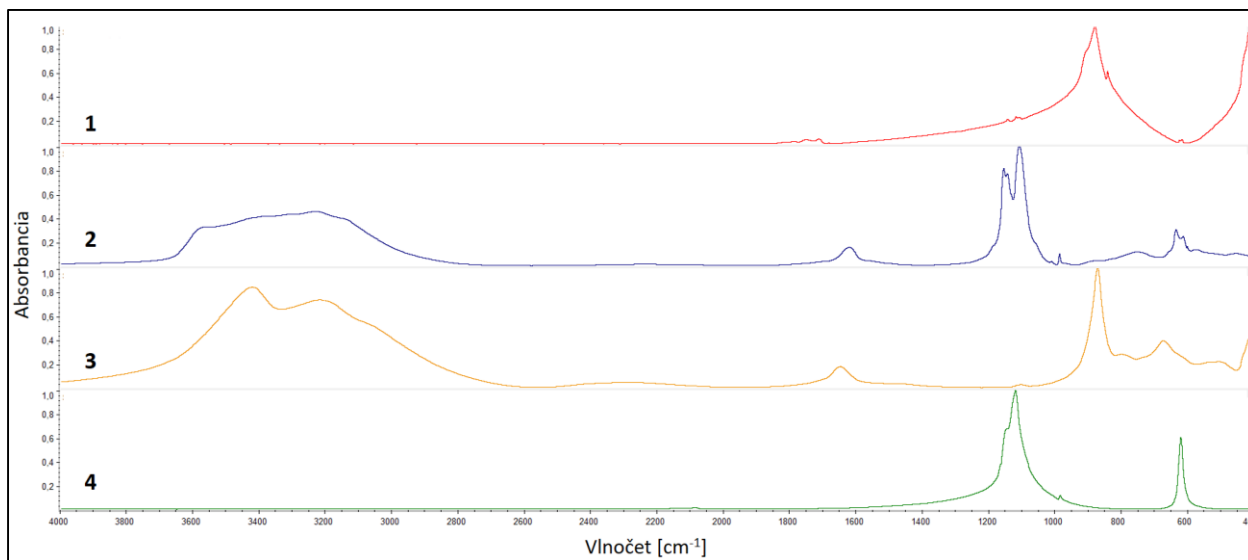
- c) Ktorá z molekúl – sírouhlík (CS_2) alebo oxid uhličitý (CO_2) – absorbuje infračervené žiarenie pri vyššom vlnočte pre rovnaký typ vibrácie, napríklad pre symetrickú valenčnú vibráciu?

Nasledovná úloha sa dá vyriešiť bez použitia tabuliek. Na Obrázku 3 sú infračervené spektrá štyroch bezfarebných látok:

- A. síran draselný
- B. heptahydrát síranu zinočnatého
- C. selénan draselný
- D. hexahydrát selénanu nikelnatého

d) Priradte spektrá 1 – 4 látkam A – D.

e) Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec selénanového aniónu a pomenujte jeho tvar.



Obrázok 3. Infračervené spektrá 1 – 4 látok A – D.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – školský rok 2025/26
Domáce kolo

Tibor Dubaj

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 62. ročníka ChO budú venované dvom širším oblastiam: chemickej kinetike a chemickej rovnováhe. Úlohy z chemickej kinetiky budú zamerané predovšetkým na:

- stanovenie poriadku reakcií,
- zápis a odvádzanie rýchlostných rovníc na základe zadaného mechanizmu,
- reakcie pseudoprvého poriadku,
- zložené reakcie: paralelné a protismerné (vratné),
- závislosť rýchlosti chemickej reakcie od teploty a prítomnosti katalyzátora.

V prípade, že riešenie úlohy bude vyžadovať znalosť integrovaných rýchlostných rovníc (nad rámec elementárnych reakcií prvého poriadku), potom bude potrebný vzťah súčasťou zadania a na Vás bude najmä ukázať schopnosť s ním pracovať. Úlohy z chemickej rovnováhy budú venované sústavám obsahujúcim plynné zložky; otázky budú zamerané na:

- výpočty rovnovážnych konštánt a zloženia rovnovážnych sústav,
- určenie smeru samovoľného priebehu chemických reakcií,
- vplyv teploty a tlaku na chemickú rovnováhu.

Odporúčaná literatúra

1. REGULI, J. *Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie*. Trnava : PdF TU, 2020. 428 s. Dostupné 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 s. ISBN 978-80-568-0017-1.
3. SIROTA, A. (ed.) *The competition problems from the International Chemistry Olympiads*. Dostupné na <https://icho.sk/competition-problems/>
4. SIROTA, A. (ed.) *The preparatory problems from the International Chemistry Olympiads*. Dostupné na <https://icho.sk/preparatory-problems/>

Úloha 1 (5 bodov)

Jednou z možností využitia vodíka ako paliva je generovanie elektrickej energie vo vodíkovo-kyslíkovom palivovom článku. Skladovanie plynného vodíka vo veľkých množstvách je však problematické. V tuhej forme je možné vodík „uskladniť“ ako pomerne netoxický a stabilný tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4), ktorého hydrolýzou sa uvoľňuje vodík podľa schémy $\text{BH}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2(\text{g})$.

Pri laboratórnej teplote je hydrolýza pomalá a musí byť katalyzovaná. Pri štúdiu kinetiky hydrolýzy sa pripravila séria pokusov s rôznou koncentráciou NaBH_4 a hmotnosťou tuhého katalyzátora (zliatina Cu/Mo/Co) a merala sa počiatočná rýchlosť vzniku vodíka pri teplote 25 °C a tlaku 1 bar.

Pokus	$c_0(\text{NaBH}_4)/(\text{mol dm}^{-3})$	m_{kat}/g	$(\Delta n(\text{H}_2)/\Delta t)_0/(\text{mmol min}^{-1})$
A	0,75	0,500	0,375
B	1,00	0,500	0,500
C	1,25	0,750	0,938

1.1 Predpokladáme rýchlostnú rovnicu pre vznik vodíka v tvare

$$\frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\Delta t} = k c_{\text{NaBH}_4}^a m_{\text{kat}}^b$$

Pomocou údajov v tabuľke vypočítajte hodnoty poriadkov reakcie vzhľadom na NaBH_4 (a) a katalyzátor (b). Oba výsledky zaokrúhlite na najbližšie stotiny.

1.2 Vypočítajte rýchlostnú konštantu v jednotkách $\text{mol H}_2 (\text{mol dm}^{-3})^{-a} \text{g}^{-b} \text{min}^{-1}$. Vodík považujte za stavovo ideálny plyn.

1.3 Vypočítajte, za aký čas v pokuse **A** za daných podmienok (pri 25 °C a tlaku 1 bar) vznikne 1 liter vodíka, ak sa použilo 50 ml roztoku NaBH_4 . Predpokladajte, že reakcia bude stále prebiehať počiatočnou rýchlosťou.

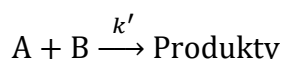
1.4 Zopakujte výpočet z otázky 1.3, pričom uvažte postupný pokles rýchlosti reakcie v dôsledku spotreby NaBH_4 . Pomôcka: počiatočnú rýchlosť vzniku H_2 nahradzte aritmetickým priemerom počiatočnej a konečnej rýchlosti.

1.5 V heterogénnej katalýze je reakčná rýchlosť často priamo úmerná veľkosti povrchu katalyzátora. Odvodte vzťah pre veľkosť povrchu katalyzátora s hmotnosťou m a hustotou ρ , ktorý je tvorený guľovitými časticami s priemerom d .

1.6 Vypočítajte hmotnosť katalyzátora tvoreného guľovitými časticami s priemerom 2 μm , pri ktorej sa dosiahne rovnaká rýchlosť vzniku vodíka ako pri použití 0,500 g častíc s priemerom 5 μm .

Úloha 2 (3 body)

Pri štúdiu kinetiky reakcií je niekedy výhodné použiť jeden z reaktantov vo veľkom nadbytku. V dôsledku toho sa koncentrácia tohto reaktanta v čase prakticky nebude meniť a v rýchlostnej rovnici bude vystupovať ako konštanta, ktorú môžeme spojiť s rýchlostnou konštantou. Napríklad pri reakcii druhého poriadku

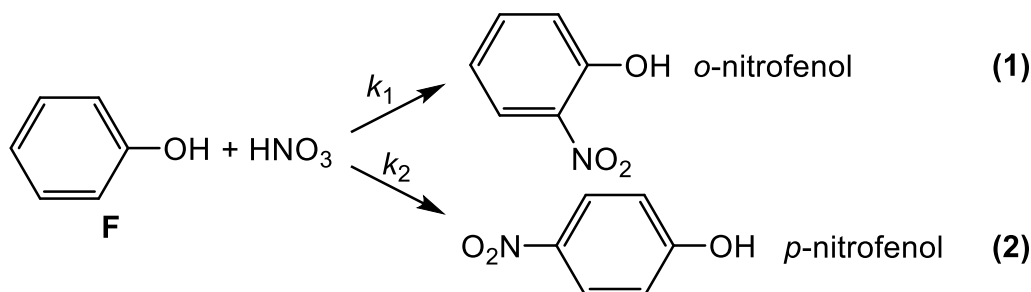


ak je zložka B vo veľkom nadbytku, potom pre rýchlostnú rovnicu môžeme napísať

$$\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -k' c_A c_B \approx -k' c_A c_{0B} = -k c_A$$

kde $k = k' c_{0B}$ je rýchlostná konštanta tzv. *pseudoprvého* poriadku. Riešenie tejto rýchlostnej rovnice sa už nelíši od skutočného prvého poriadku, $c_A = c_{0A} e^{-kt}$.

Pri teplote 40 °C prebieha nitrácia fenolu (**F**) vo veľkom nadbytku zriedenej kyseliny dusičnej ako dve paralelné reakcie pseudoprvého poriadku:



2.1 Napíšte rýchlostnú rovnicu pre zánik fenolu pri veľkom nadbytku HNO_3 v tvare

$$\frac{\Delta c_F}{\Delta t} = \dots$$

Riešenie rýchlostnej rovnice paralelných reakcií (pseudo)prvého poriadku sa takmer nelíši od prípadu, kedy by prebiehala jedna reakcia prvého poriadku:

$$c_F = c_{0F} e^{-kt}$$

avšak k je tu *súčet* rýchlostných konštánt (pseudo)prvého poriadku všetkých prebiehajúcich reakcií. Vcelku intuitívnym záverom je, že v prípade rovnakej stechiometrie všetkých paralelných reakcií vznikajú produkty v rovnakom látkovom pomere, v akom sú rýchlostné konštanty reakcií ich vzniku.

2.2 Za prvých 5 min od začiatku reakcie zreagovalo 14 % z počiatočného množstva fenolu a pomer koncentrácií produktov (*orto/para*) bol 0,75. Vypočítajte hodnoty rýchlostných konštánt pseudoprvého poriadku k_1 a k_2 .

Teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty obvykle vystihuje Arrheniova rovnica

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

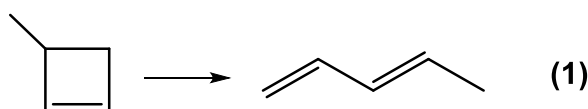
kde A je tzv. predexponenciálny faktor, E je aktivačná energia (energetická bariéra reakcie) a R je molárna plynová konštanta. Predexponenciálny (frekvenčný) faktor A možno interpretovať aj ako $A = PZ$, kde Z je úmerné frekvencii bimolekulových zrážok a P je tzv. *stérický faktor* – podiel zrážok s geometriou vhodnou pre uskutočnenie reakcie.

2.3 Pre reakcie **(1)** a **(2)** platí $A_{orto} = n \cdot A_{para}$. Určte hodnotu n a stručne zdôvodnite.

2.4 Vypočítajte rozdiel medzi aktivačnými energiami ($E_{orto} - E_{para}$) reakcií **(1)** a **(2)** pri teplote 40 °C.

Úloha 3 (4 body)

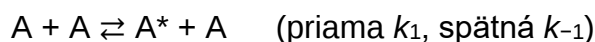
Reakcie prvého poriadku typu $A(g) \rightarrow B(g)$ sú len zriedka elementárne. Príčinou je, že skoro žiadne molekuly A nemajú dostatok energie na prekonanie aktivačnej energie reakcie. Uvažujme izomerizáciu 3-metylcyklobuténu ($M = 68,1 \text{ g mol}^{-1}$)



3.1 Vypočítajte aktivačnú energiu a predexponenciálny faktor reakcie **(1)**, ak sa stanovili hodnoty rýchlostných konštánt prvého poriadku $k_{123^\circ\text{C}} = 0,139 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $k_{148^\circ\text{C}} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

3.2 Vypočítajte minimálnu rýchlosť $v_{\min}$ molekuly 3-metylcyklobuténu, ktorej kinetická energia postačuje na prekonanie aktivačnej energie z predchádzajúcej otázky.

Z kinetickej teórie ideálneho plynu vyplýva, že rýchlosť aspoň $v_{\min}$ má pri uvedených teplotách menej než 5 molekúl z 10^{16} . S čiastočným vysvetlením tohto paradoxu prišiel Lindemann (1921). V prvom kroku nastáva výmena kinetickej energie zrážkou dvoch molekúl A za vzniku „aktivovanej“ molekuly A^* , ktorá už ďalej spontánne reaguje



3.3 Odvodte rýchlostnú rovnicu pre vznik B v tvare $\Delta p_B / \Delta t = \dots$. Pomôcka: Predpokladajte, že tlak medziproduktu A^* sa rýchlo ustáli na konštantnej hodnote, $\Delta p_{A^*} / \Delta t = 0$. Z tejto podmienky odvodte výraz pre p_{A^*} , ktorý dosadíte do rýchlostnej rovnice pre vznik B.

3.4 Za akých podmienok bude reakcia $A(g) \rightarrow B(g)$ sledovať kinetiku prvého poriadku?

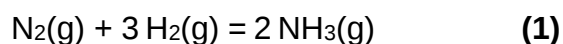
$$(a) k_1 \ll k_2 \quad (b) k_{-1} \gg k_2 \quad (c) k_{-1}p_A \gg k_2 \quad (d) k_{-1}p_A \ll k_2$$

3.5 Napíšte vzťah medzi pozorovanou rýchlostnou konštantou k prvého poriadku a konštantami k_1 , k_{-1} a k_2 za podmienok určených v otázke 3.4.

3.6 Aký poriadok reakcie budeme pozorovať pri veľmi nízkych tlakoch reaktanta?

Úloha 4 (5 bodov)

Ak by sme mali zostaviť rebríček chemických reakcií, ktoré najviac ovplyvnili modernú civilizáciu, s istotou by v ňom bol Haberov–Boschov proces výroby amoniaku



ktorý predstavuje „vstupnú bránu“ dusíka do mnohých priemyselných výrob. Z termodynamického hľadiska je výhodné reakciu (1) vykonávať pri nízkych teplotách, keďže s rastúcou teplotou hodnota rovnovážnej konštanty klesá.

4.1 Pri teplote 25 °C absolútna hodnota reakčnej entalpie reakcie (1) $|\Delta_r H^\ominus|$ je 92,3 kJ mol⁻¹; absolútna hodnota reakčnej entropie $|\Delta_r S^\ominus|$ je 199 J K⁻¹ mol⁻¹. Určte znamienka pre $\Delta_r H^\ominus$ a $\Delta_r S^\ominus$.

4.2 Napíšte výraz pre K_p reakcie (1) a vypočítajte hodnotu $K_p(25^\circ\text{C}, p^\ominus = 1 \text{ bar})$.

4.3 Vypočítajte teplotu, pri ktorej $K_p(25^\circ\text{C}, p^\ominus = 1 \text{ bar}) = 1$ za predpokladu, že $\Delta_r H^\ominus$ a $\Delta_r S^\ominus$ nezávisia od teploty.

4.4 Pre nasledujúce tvrdenia rozhodnite, či ide o pravdu (P) alebo nepravdu (N)

- (a) Reakcia **(1)** prebieha samovoľne zľava doprava iba ak $K_p > 1$.
- (b) Hodnota $K_p > 1$ značí, že v rovnovážnej sústave bude mólový zlomok produktu vždy vyšší, než je mólový zlomok reaktantov.
- (c) Ukazovateľom smeru samovoľného priebehu reakcie **(1)** je znamienko $\Delta_r G$.
- (d) Zvýšením celkového tlaku stlačením reakčnej sústavy zvýšime rovnovážny výťažok amoniaku.
- (e) Zvýšením celkového tlaku prídavkom argónu do reakčnej sústavy pri konštantnom objeme zvýšime rovnovážny výťažok NH_3 .
- (f) Celkový tlak nemá vplyv na výťažok NH_3 lebo hodnota K_p od tlaku nezávisí.

V praxi sa reakcia **(1)** uskutočňuje pomocou tuhého katalyzátora na báze Fe pri teplotách okolo $450\text{ }^\circ\text{C}$ a tlakoch do 250 bar. V experimente do reaktoru vstupuje dusík a vodík v látkovom pomere 1:4 pri teplote $450\text{ }^\circ\text{C}$ a celkovom tlaku 250 bar, ktorý sa udržiaval konštantný. Rovnovážny stupeň premeny dusíka bol 53,7 %.

4.5 Vypočítajte hodnotu $K_p(450\text{ }^\circ\text{C}, p^\ominus = 1\text{ bar})$ a zloženie rovnovážnej zmesi v mólových zlomkoch.

4.6 Akým smerom by v uvedenom reaktore prebiehala reakcia **(1)** v prípade ekvimolárnej zmesi dusík:vodík:amoniak? Odpoveď doložte výpočtom.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

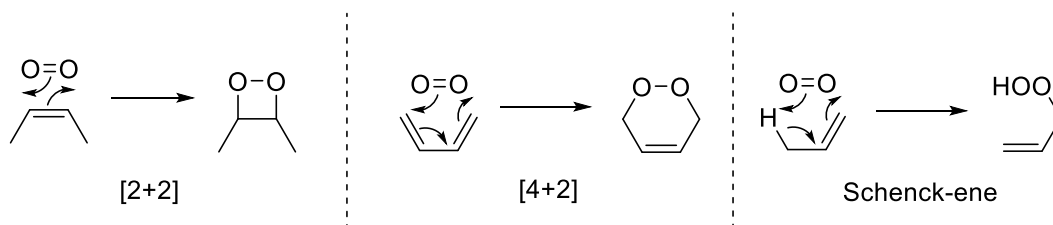
Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – školský rok 2025/26
Domáce kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov

Úvod

Okrem tradičných tém úloh organickej chémie kategórie A chemickej olympiády sa v tomto ročníku zameriame na reakcie kyslíku s organickými molekulami. Bežný kyslík, ktorý sa nachádza v atmosfére, je tzv. tripletový kyslík – t. j. má dva nespárené elektróny a chová sa ako (bi)radikál. Ako radikál je tripletový kyslík schopný reagovať s inými radikálmi, či štiepiť homolyticky labilnejšie väzby C–H. Najznámejšia reakcia tohto typu je oxidácia kuménu na jeho hydroperoxid – ktorý sa následne v mierne kyslom prostredí štiepi na acetón a fenol. Touto metódou sa v priemysle syntetizuje väčšina acetónu a fenolu. O niečo väčšiu energiu než má tripletový kyslík má singletový kyslík – t. j. molekula kyslíka, ktorá má spárené všetky elektróny. Singletový kyslík je veľmi reaktívny a poskytuje tri bežné typy reakcií: [2+2] cykloadície, [4+2] cykloadície a Schenckovu-énovú reakciu. Okrem toho dokáže oxidovať heteroatómy ako P alebo S na oxidy.



Vzniknuté peroxidy a hydroperoxidy sú veľmi reaktívne, často aj explozívne, a je nutné ich pred ďalším použitím spracovať oxidačne alebo redukčne na stabilnejšie produkty. Typicky sa redukujú na alkoholy pomocou činidiel ako sú siričitany, fosfány, či LiAlH_4 .

Odporúčaná literatúra

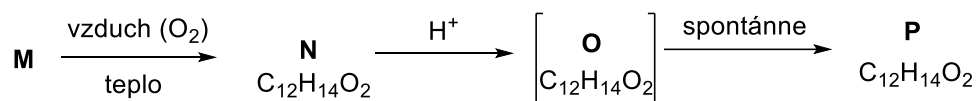
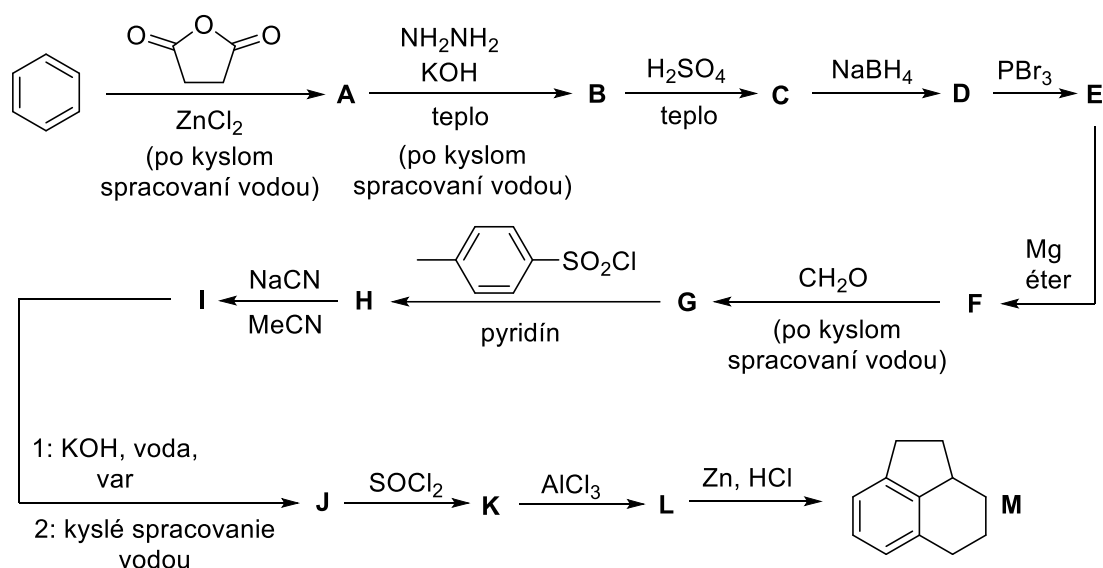
1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. M. Mečiarová, P. Zahradník: *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015, alebo nové vydanie 2020.
3. J. McMurry: *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM, 2007.

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 (4,2 bodov)

Látka **M** podlieha zaujímavej reakcii so vzdušným kyslíkom už za mierneho zahriatia.

Avšak **M** nie je komerčne dostupná – musíme si ju najskôr pripraviť:

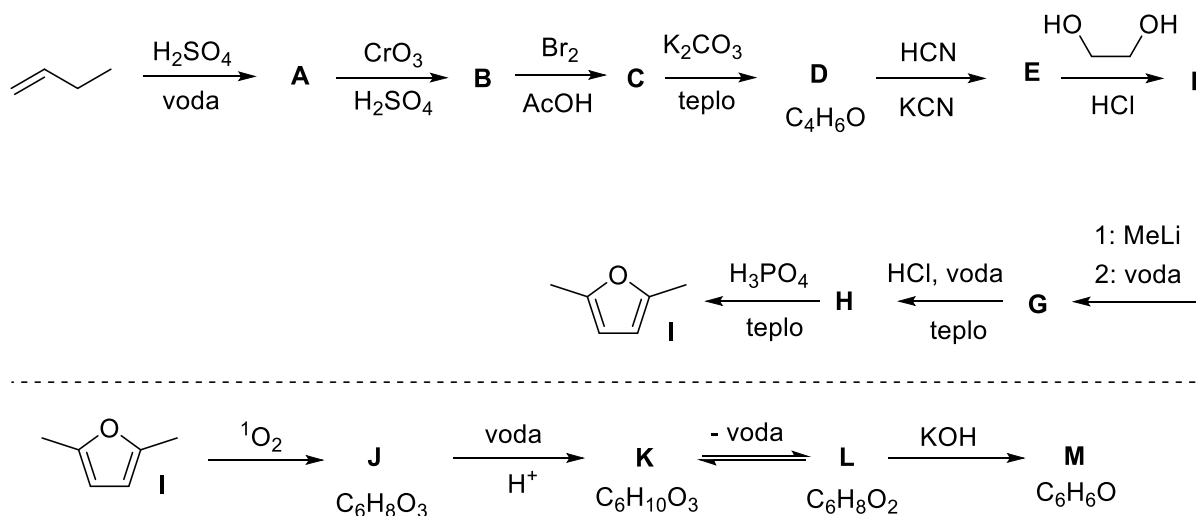


a) Doplňte intermediáty **A – L**.

- b) Pri premene **D** na **E** sme sa pokúsili namiesto PBr_3 použiť HBr . Došlo však k neočakávanej reakcii a vznikol nežiadúci produkt **Q**, ktorý odfarboval brómovú vodu. Aká je jeho štruktúra?
- c) Nakreslite diagram MO kyslíka, ktorý je zodpovedný za premenu **M** na **N**.
- d) Premena **M** na **N** prebieha cez dva radikálové intermediáty **R** a **S**. Aká je ich štruktúra?
- e) Látka **N** sa v kyslom prostredí mení na nestabilný produkt **O**, ktorý sa spontánne mení na stabilný produkt **P**. Aká je štruktúra týchto látok? Viete, že všetky látky **N**, **O**, **P** mali v IČ silný a veľmi široký pás pri 3500 cm^{-1} , ale iba látka **O** mala v IČ silný a úzky pás pri 1710 cm^{-1} .

Úloha 2 (3,8 bodov)

Deriváty furánu sú veľmi elektrónovo bohaté a poskytujú tak reakcie s elektrónovo chudobnými molekulami, ako napríklad so singletovým kyslíkom:



- a) Doplňte štruktúru medziproduktov **A – H**.
- b) Nakreslite mechanizmus premeny **H** na **I**.
- c) Ako by ste pripravili singletový kyslík potrebný na transformáciu **I** na **J**?
- d) Nakreslite diagram MO singletového kyslíka.
- e) Látka **J** nie je stabilná; ide o výbušnú látku. Avšak v okyslenej vode podlieha premene na látku **K**, ktorá už výbušná nie je. Látka **K** je vo vodnom roztoku v rovnováhe s látkou **L**. Viete, že látka **K** má v IČ silný a veľmi široký pás pri 3500 cm^{-1} , pričom tento pás u látok **J** a **L** absentuje. Naopak, látka **L** má v IČ

silný a veľmi široký pás pri 1690 cm^{-1} , pričom tento pás u látok **J** a **K** absentuje.
Navrhnite štruktúru látok **J – M**.

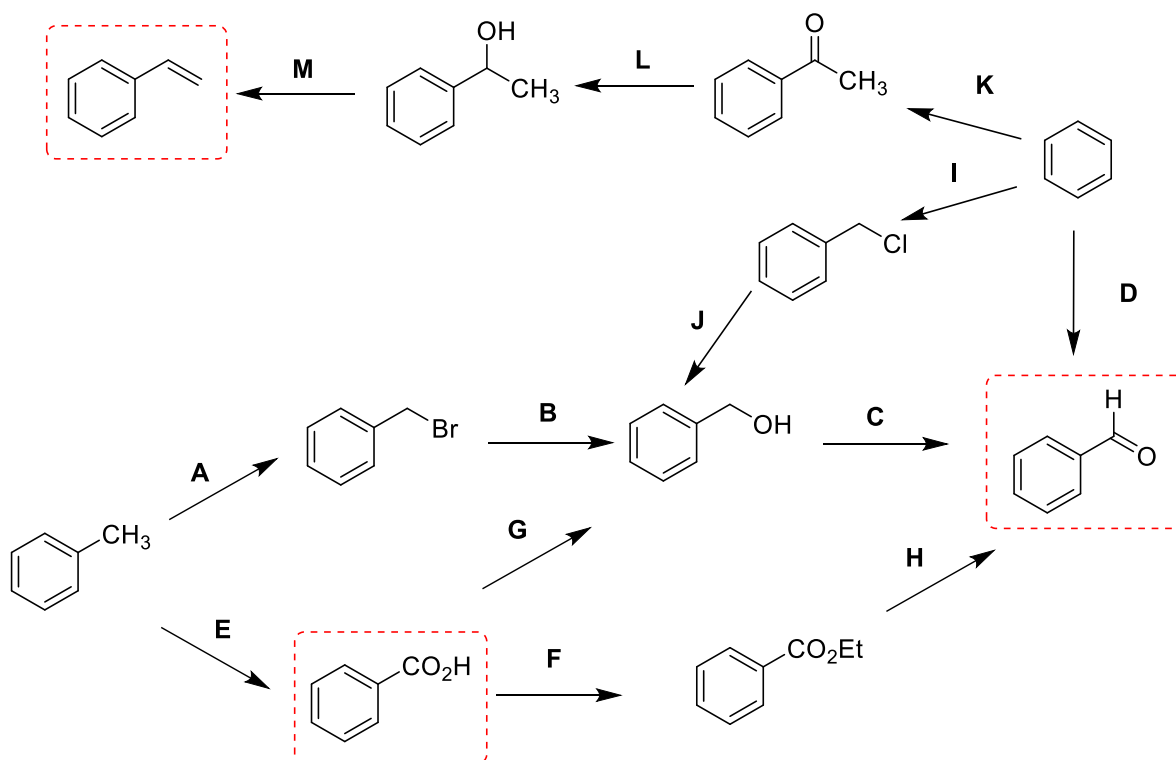
Úloha 3 (1,8 bodov)

Navrhnite syntézu *p*-fluóranilínu z benzénu. Pri syntéze môžete využiť akékoľvek anorganické reaktanty. Z organických reagensí môžete využiť acetanhydrid, ktorý sa vám môže hodiť na ochránenie jednej zo skupín pri syntéze.

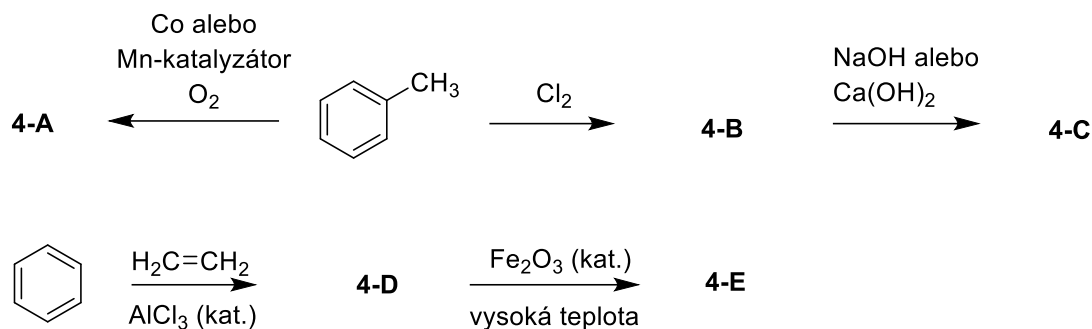
Úloha 4 (3,6 bodov)

Deriváty benzénu sú najviac zastúpené aromatické zlúčeniny a zároveň patria aj k najbežnejším a najčastejšie používaným organickým zlúčeninám vôbec. Okrem samotného benzénu sú dôležité aj ďalšie deriváty benzénu ako napríklad toluén, etylbenzén, styrén (vinylbenzén), benzaldehyd alebo kyselina benzoová. Určite bude pre vás, ako skúsených organických syntetikov, hračkou napísať syntézy týchto zlúčenín z benzénu. V tejto úlohe však pôjdeme ďalej a pozrieme sa aj na zaujímavé spôsoby, akými sa tieto dôležité suroviny vyrábajú v priemysle.

a) Pre laboratórne syntézy styrénu, benzaldehydu a kyseliny benzoovej budeme vychádzať z benzénu alebo toluénu. Doplňte vhodné činidlá a potrebné reakčné podmienky pre uskutočnenie nasledovných reakcií.



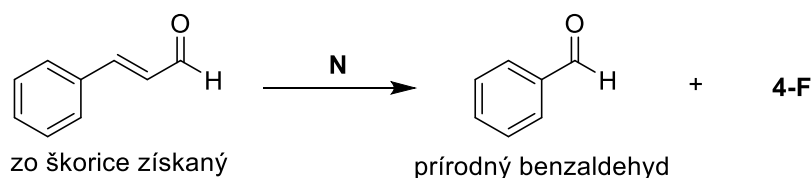
- b) Pre priemysel je kritická efektivita syntéz a teda čo najmenej krokov a jednoduché východiskové suroviny. Určte produkty doleuvedených reakcií vychádzajúcich z benzénu a toluénu.



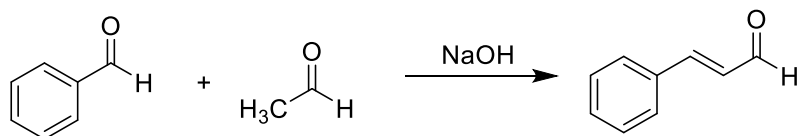
Úloha 5 (1,4 bodov)

Pri produkcii potravín je pre niektorých zákazníkov dôležitý pôvod použitých surovín, vrátane aditív. V tejto úlohe sa pozrieme na syntézu tzv. prírodného benzaldehydu. Prírodné zlúčeniny môžu byť chemicky modifikované, ale ich uhlíky musia pochádzať z prírodných zdrojov. Takže prírodný benzaldehyd sa získava zo škoricového aldehydu (cinnamaldehyd), ktorý sa veľkom množstve nachádza v škoricovej kôre.

- a) Navrhňte vhodné činidlo **N** pre uskutočnenie retro-aldolovej reakcie ako aj štruktúru vedľajšieho produktu **4-F**.



- b) Samozrejme ako správni organickí syntetici by sme mali podotknúť, že škoricový aldehyd sa oveľa ľahšie ako izoláciou získa chemickou syntézou práve z benzaldehydu. Napíšte mechanizmus aldolovej reakcie z benzaldehydu a acetaldehydu.

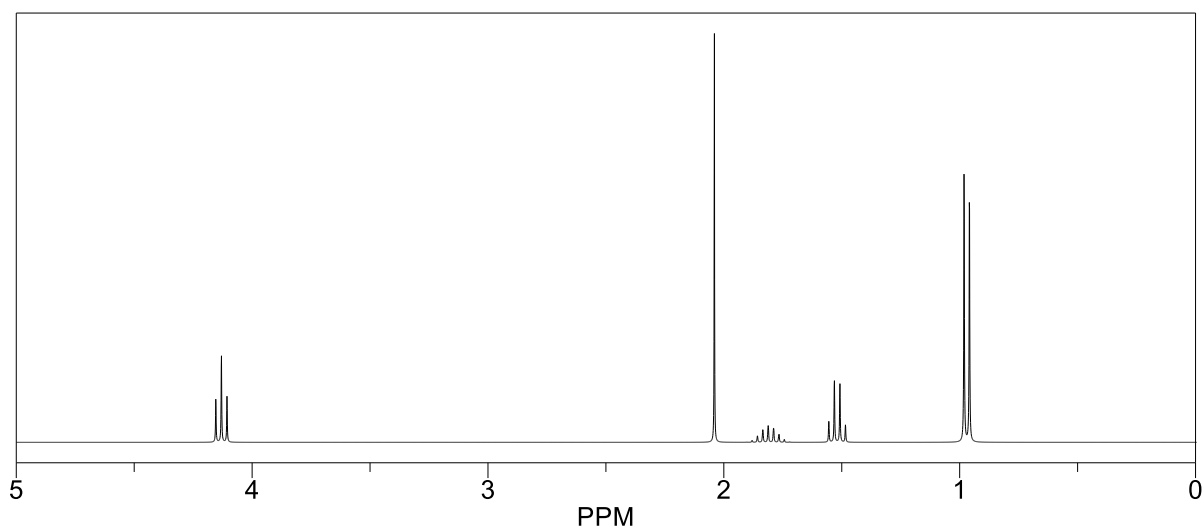


- c) Z benzaldehydu, či už prírodného alebo syntetického, môžeme získať aj ďalšiu prírodnú zlúčeninu tejto skupiny **5-A**, ktorá sa vyskytuje v rôznych rastlinách. Vzniká reakciou benzaldehydu a anhydridu kyseliny octovej za prítomnosti octanu sodného. Určte štruktúru zlúčeniny **5-A** a pomenujte ju systematickým názvom.

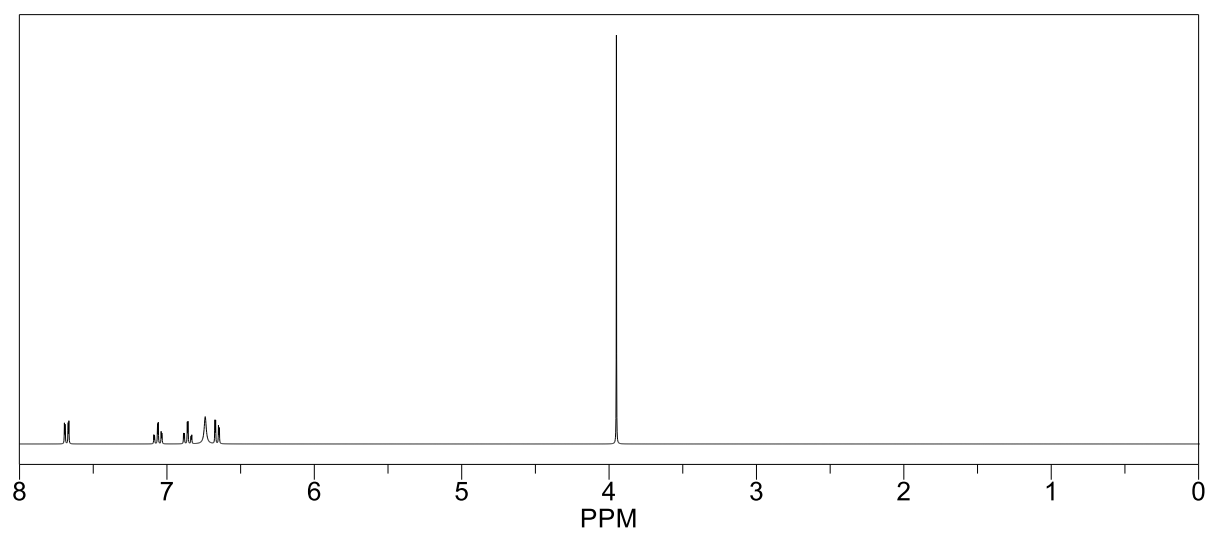
Úloha 6 (2,2 bodov)

V dávnejších dobách, pred rozvojom spektrálnych metód ako sú NMR, IČ alebo hmotnostná spektrometria, boli chemici odkázaní len na svoje zmysly pri charakterizácii zlúčenín. Okrem obvyklého vizuálneho pozorovania vzhľadu, látky ovoniavali alebo dokonca chutnali, čo ako uznáte mohlo byť často dosť nebezpečné. V súčasnosti to už nemusíme robiť, zlúčeniny vieme spoľahlivo identifikovať pomocou spektroskopických údajov. (Poznámka: Ochutnávať v laboratóriu za žiadnych okolností nič nesmieme!) Zlúčenina **A**, ktorá má príjemnú vôňu pripomínajúcu banány a hrušky, má nasledujúce ^1H NMR spektrum (vyobrazené nižšie); δ^{H} : 0,97 (d, 6H), 1,52 (q, 2H), 1,81 (m, 1H), 2,04 (s, 3H), 4,13 (t, 2H) ppm. V hmotnostnom spektre sa pozoruje molekulový pík pri m/z 130,1. V IČ spektre zlúčeniny **A** sú charakteristické signály pri 1744, 1246, a 1057 cm^{-1} . Ďalšou zaujímavou prírodnou zlúčeninou, ktorá sa nachádza v grapefruitoch je zlúčenina **B** ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$). Jej ^1H NMR spektrum je nasledovné, δ^{H} : 3,95 (s, 3H), 6,66 (d, 1H), 6,74 (br s, 2H), 6,84 (t, 1H), 7,06 (t, 1H), 7,68 (d, 1H) ppm; v IČ sú významné signály 3475, 3300, a 1700 cm^{-1} . Určte štruktúry zlúčenín **A** a **B**, priradte signály ^1H NMR a IČ spektier.

^1H NMR zlúčenina **A**



^1H NMR zlúčenina **B**



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – šk. rok 2025/26
Domáce kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

ÚVOD

Úlohy z biochémie tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na sacharidy. V rámci prípravy na biochemickú časť chemickej olympiády sa zamerajte na nasledujúce okruhy:

- biologická funkcia sacharidov (pentózy, hexózy, disacharidy, polysacharidy),
- štruktúra hexóz (glukóza, galaktóza, fruktóza, manóza) – Fischerove vzorce, Haworthove projekcie, α/β -anoméry, epiméry, mutarotácia,
- štruktúra disacharidov (laktóza, maltóza, sacharóza) a polysacharidov (škrob, glykogén, celulóza, chitín, peptidoglykán),
- redukujúce a neredukujúce sacharidy (monosacharidy, oligosacharidy aj polysacharidy),
- oxidácia sacharidov na aldónové, urónové a aldárové kyseliny, redukcia sacharidov na alkoholy,
- hydrolýza sacharidov v roztokoch zriedených minerálnych kyselín, enzýmy katalyzujúce hydrolýzu glykozidových väzieb,
- rovnica vzniku glukózy v rámci fotosyntézy, oxidácia glukózy na CO_2 a H_2O ,
- výpočty z chemických rovníc.

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.

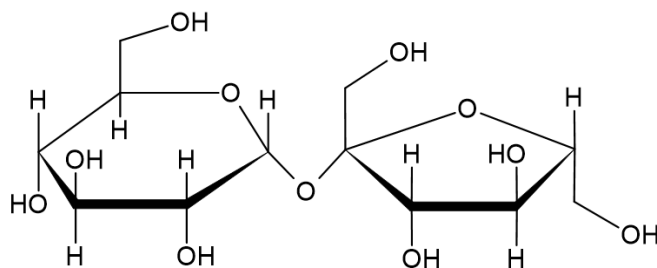
Čurda, M.; Mašterová, V. *Biochémiá*, 3. vydanie, Rokus, 2020.

Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitola 11).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitola 7).

Murray, R. K.; Granner, D. K.; Mayes, P. A.; Rodwell, V. W. *Harper's Illustrated Biochemistry*, 26th edition, McGraw-Hill Medical, 2003 (kapitola 13).

1. Napíšte názov a nakreslite vzorec najjednoduchšej aldózy a ketózy vo Fischerovej projekcii. Uved'te, či sú tieto látky opticky aktívne a ak áno, v príslušnom vzorci vyznačte hviezdičkou stereogénne centrum.
2. Na obrázku je znázornený štruktúrny vzorec sacharózy.
 - a) Napíšte názvy monosacharidov, z ktorých sacharóza pozostáva. U oboch monosacharidov určte, či ide o α -anomér alebo β -anomér.
 - b) Nakreslite Fischerove vzorce oboch D-monosacharidov z podúlohy (a).
 - c) Vysvetlite, prečo sacharóza neposkytuje pozitívnu reakciu s Fehlingovým činidlom. Zmení sa výsledok testu, ak sacharózu necháme najskôr povariť v prítomnosti zriedenej minerálnej kyseliny, napríklad HCl? Vašu odpoveď zdôvodnite.
 - d) Enzým, ktorý môže hydrolyzovať glykozidovú väzbu v molekule sacharózy, patrí medzi (vyberte správnu možnosť/správne možnosti):
 - a. α -glukozidázy
 - b. β -glukozidázy
 - c. α -fruktozidázy
 - d. β -fruktozidázy



Obrázok: Štruktúrny vzorec sacharózy

3. Škrob predstavuje zásobný polysacharid rastlín.
 - a) Z ktorých dvoch zložiek sa skladá škrob?
 - b) Napíšte názov monosacharidu, ktorý tvorí monomérnu podjednotku škrobu.
 - c) Vysvetlite princíp dôkazu škrobu pomocou roztoku I_2 v KI (Lugolov roztok).
Prečo neposkytuje roztok škrobu pozitívny výsledok testu, keď ho zahrejeme?
 - d) Ako sa nazýva enzým prítomný v slinách, ktorý štiepi škrob na kratšie oligosacharidové reťazce?

4. Glukóza predstavuje základný zdroj energie pre človeka, ktorá sa uvoľňuje pri jej oxidácii.
 - a) Napíšte rovnicu oxidácie glukózy kyslíkom za vzniku CO_2 .
 - b) Vypočítajte hmotnosť CO_2 v gramoch, ktorý vznikne úplnou oxidáciou 1,2 g glukózy. Pri výpočte vychádzajte z rovnice reakcie v podúlohe (a).
 $M(CO_2) = 44 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{glukóza}) = 180 \text{ g mol}^{-1}$

Autori: Martin Brokeš, doc. RNDr. Šimon Budzák, PhD., Ing. Tibor Dubaj, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Pavol Štefík, PhD.

Recenzenti: Mgr. Jela Nociarová, PhD., Adam Kleman, doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD., Mgr. Barbora Zahradníková

Slovenská komisia Chemickej olympiády

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