

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

62. ročník, školský rok 2025/26

Kategória A

Celoštátne kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Martin Brokeš, Šimon Budzák

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 70 minút

Úloha 1 – Fidget spinel (13 bodov)

Okrem jednoduchých kryštálových štruktúr, ako sú plošne centrovaná kubická mriežka (FCC), alebo priestorovo centrovaná kubická mriežka (BCC) existujú aj zložitejšie štruktúry. V prvej úlohe sa venujeme spinelom, ktorých všeobecný vzorec je AB_2O_4 , pričom ich pomenovanie pochádza z minerálu spinel ($MgAl_2O_4$).

1. Atómy A/B sú vždy kovy. Koľko možných kombinácií oxidačných čísel A/B existuje? Vypíšte ich. Predpokladajme, že každý prvok môže mať iba jedno, kladné a celočíselné oxidačné číslo.

Jedným takýmto spinelom je látka AB_2O_4 . Syntéza tohto spinelu vychádzala z hydrátov dusičnanov **C** a **D** dvoch prechodných kovov **A**, **B** zo 4. periódy PSP. Oba dusičnany obsahujú rovnaký počet molekúl vody, iónov kovov a dusičnanových aniónov. Návažok 29,746 g soli **C** bol zmiešaný s 58,202 g soli **D** a po zahrievaní ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) sa získalo 24,724 g čistého produktu AB_2O_4 . Počas tejto reakcie dochádzalo k oxidácii kovu **B** a pri tejto teplote vznikali tri plynné látky. Elementárnou analýzou spinelu sa zistilo, že obsahuje 6,538 g kovu **A** a 11,786 g kovu **B**.

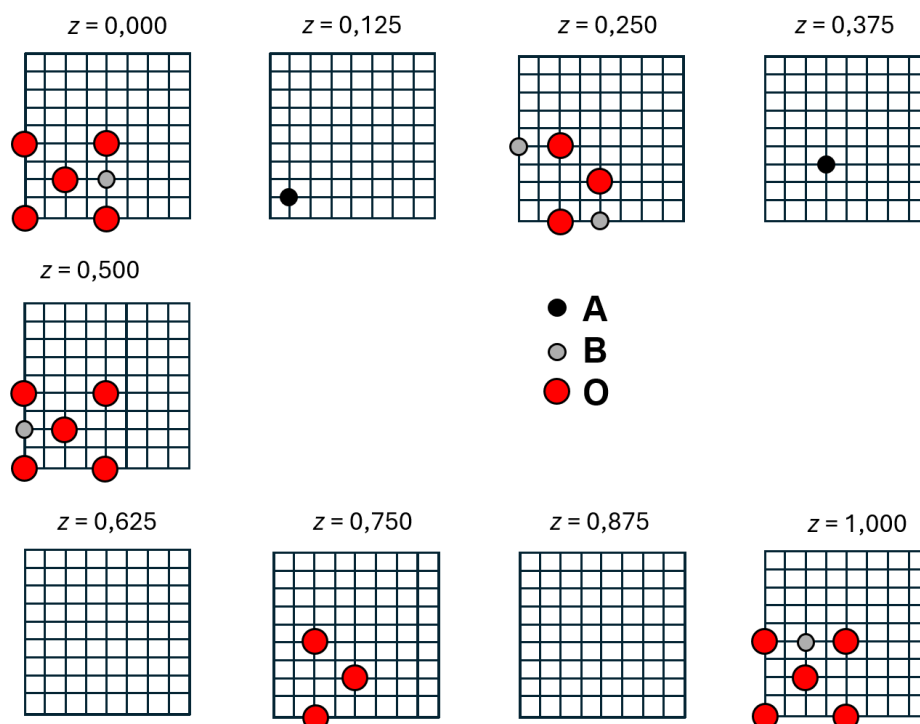
2. Výpočtom určte vzorce dusičnanov **C** a **D**.
3. Zapište chemickou rovnicou v stavovom tvare premenu zmesi **C** a **D** na AB_2O_4 .

Základná bunka spinelov sa skladá z ôsmich (8) opakujúcich sa podjednotiek FCC kryštálových štruktúr. Štruktúra FCC je zložená z aniónov, zatiaľ čo katióny obsadzujú niektoré tetraédrické a oktaédrické diery. Pomocou röntgenovej difrakcie spinelu AB_2O_4 sa zistilo, že dĺžka hrany základnej bunky je $a = 8,085\text{ Å}$.

4. Vypočítajte hustotu spinelu AB_2O_4 .

Pre potreby kryštalografických rezov sa pre zjednodušenie budeme venovať iba jednej štvrtine celej základnej bunky (Obr. 1).

5. V štruktúre chýbajú atómy kyslíka a šesť katiónov kovov. Dokreslite atómy kyslíka a katióny do štruktúry na správne pozície.



Obrázok 1: Kryštalografické rezy pre jednu štvrtinu základnej bunky spinelu.

Umiestnenie katiónov je ovplyvnené silou kryštálového poľa okolo daného katiónu a iónovým polomerom koordinovaného katiónu. V skúmanom spineli sa oba katióny nachádzajú v nízko-spinovom stave, teda ich konfigurácia rešpektuje výstavbový princíp a Hundovo pravidlo.

6. Nakreslite štiepenie d orbitálov obidvoch katiónov v oktaédrickom a tetraédrickom poli a priradte k nim typ diery, ktorý budú obsadzovať. Svoju voľbu zdôvodnite pomocou stabilizačnej energie kryštálového poľa (CFSE).
7. Pre magnetické vlastnosti je dôležitá interakcia katiónov **A** a **B**. Vypočítajte, aká je najmenšia vzdialenosť medzi **A** a **B** v študovanom spineli.

Aby sa ďalej zlepšili magnetické vlastnosti, je možné spinel dopovať kationmi prechodných kovov, ako je napríklad Ni^{2+} . Pri procese dopovania dochádza k zavedeniu katiónu Ni^{2+} do oktaédrických dier, čo spôsobuje zmenu magnetického momentu spinelu o hodnotu μ_{eff} . Ten je možné vypočítať zo spinového magnetického momentu nikelnatého katiónu (μ_{spin})

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{spin}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha \lambda}{\Delta}\right)$$

Konštanta α odzrkadľuje degeneráciu štiepených d orbitálov Ni^{2+} . Nadobúda dve hodnoty – pre nedegenerovaný základný stav 4, inak 2. Hodnota konštanty λ je pre Ni^{2+} rovná -315 cm^{-1} a Δ zodpovedá energii štiepenia katiónu Ni^{2+} ($\Delta = 11500 \text{ cm}^{-1}$).

8. Vypočítajte hodnotu magnetického momentu spinelu dopovaného Ni^{2+} (μ_{eff}).

Po kvantitatívnom dopovaní spinelu oxidom nikelnatým došlo k inkorporácii NiO do štruktúry. Výsledný dopovaný spinel teda obsahoval len **A**, **B**, Ni a O a jeho hmotnosť narástla o 0,747 g. Vypočítaný magnetický moment (μ_{eff}) je úzko spätý s hodnotou molárnej magnetickej susceptibility materiálu ($\chi_m [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$) vzťahom

$$\mu_{\text{eff}} = 0,7977 \cdot \sqrt{\chi_m T}$$

kde T je termodynamická teplota v jednotkách Kelvin.

9. Vypočítajte zmenu magnetickej susceptibility po dopovaní spinelu oxidom nikelnatým pri teplote 25°C .

Tabuľka 1. Atómové hmotnosti prvkov 4. periódy PSP, kyslíka a dusíka.

Prvok	N	O	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A_r	14,01	16,00	44,96	47,87	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69	63,55	65,38

Úloha 2 – More than Nickelback (5 bodov)

Nikel, paládium a platina tvoria komplexy so širokým spektrom využitia, vrátane medicínskeho. Boli pripravené komplexné zlúčeniny platiny obsahujúce celkovo 4 ligandy typu $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{X}_2]$, pričom py označuje pyridín interagujúci s centrálnym atómom niklu cez atóm dusíka. X označuje halogenidové anióny: Cl^- , Br^- , I^- , pričom každý komplex obsahuje len jeden typ halogenidových aniónov. Experimentálne sa podarilo pripraviť dva stereoizoméry pre každý z týchto komplexov. Pri ich štúdiu sa objavili výrazné odlišnosti v infračervenom spektre v oblasti 400 až 150 cm^{-1} , pričom tieto oblasti pokrývajú Pt–X a Pt–N vibrácie. V každom komplexe sú dve väzby Pt–X, preto očakávame existenciu symetrických a antisymetrických vibrácií, podobne ako v prípade oxidu uhličitého.

1. Aký je tvar komplexu $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{X}_2]$?
2. Načrtnite všeobecnú štruktúru oboch izomérov komplexu $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{X}_2]$. Použite všeobecné označenie halogenidového ligandu X. Označte každý izomér.
3. K nameraným vlnočtom v nasledovnej tabuľke priradte sumárne vzorce pripravených komplexov, vrátane správneho označenia, o ktorý izomér ide.

Tabuľka 2. Vlnočty významných aktívnych vibrácií v spektre komplexov $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{X}_2]$.

Komplex	Vlnočty vibrácií Pt–N a Pt–X [cm^{-1}]
	259, 230, 216, 208
	345, 331, 258, 231
	257, 231, 176, 165
	290, 179
	291, 212
	344, 289

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

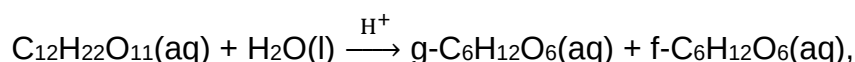
Chemická olympiáda – kategória A – 62. ročník – školský rok 2025/26
Celoštátne kolo

Tibor Dubaj

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (4,5 bodu)

V roku 1940 navrhol Pallmann z ETH v Zürichu metódu na meranie priemernej teploty pôdy, ktorá nevyžaduje zdroj elektrickej energie ani záznamové zariadenie. Jej princíp spočíval vo využití teplotnej závislosti rýchlosti vhodne zvolenej „termometrickej“ reakcie, konkrétne hydrolýzy sacharózy na glukózu a fruktózu (tzv. inverzia)



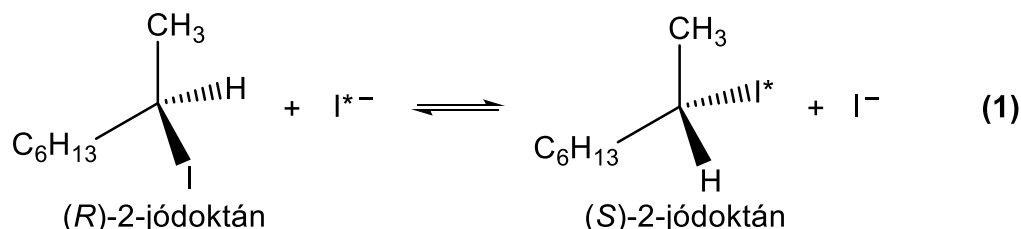
ktorá je prvého poriadku voči sacharóze aj voči katalyzátoru (H^+). Kinetika inverzie vodného roztoku sacharózy s $\text{pH} = 2,9$ sa merala pri dvoch teplotách, objem reakčnej zmesi bol vždy 100 cm^3 .

$T/^\circ\text{C}$	$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})/\text{g}$		
	$t = 0$	$t = 10 \text{ dní}$	$t = 100 \text{ dní}$
12,5	36,24	–	31,55
32,9	36,24	24,29	–

- 1.1 Vypočítajte rýchlostnú konštantu pseudoprvého poriadku pri oboch teplotách.
- 1.2 Vypočítajte predexponenciálny faktor a aktivačnú energiu inverzie sacharózy.
- 1.3 Do pôdy sa uložila ampulka obsahujúca vodný roztok sacharózy s $\text{pH} = 2,9$. Po 30 dňoch hydrolyzovalo 18 % z pôvodného množstva sacharózy. Vypočítajte priemernú teplotu pôdy. Predpokladajte, že teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty opisuje Arrheniova rovnica.

Úloha 2 (6,5 bodu)

Jeden z prvých experimentálnych dôkazov inverzie stereogénneho centra pri bimolekulovej nukleofilnej substitúcii (S_N2) bol založený na reakcii 2-jódoktánu s izotopicky značeným jódom (I^*) podľa reakcie



resp. schematicky $(R)\text{-}C_8H_{17}I + I^{*-} \rightleftharpoons (S)\text{-}C_8H_{17}I^* + I^-$.

Predpokladáme, že (R) a (S) izoméry tu majú identické chemické vlastnosti. Podobne aj I^{*-} a I^- sa chemicky a kineticky nelíšia. Reakcia **(1)** je v oboch smeroch celkovo druhého poriadku: prvého poriadku voči jódoktánu aj voči jodidu.

2.1 Rýchlostná konštanta reakcie **(1)** v priamom smere (k_1) má pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $0,04\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$. Vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty spätnej reakcie (k_{-1}), ak pre reakciu **(1)** je $\Delta_r G^\ominus = 0$.

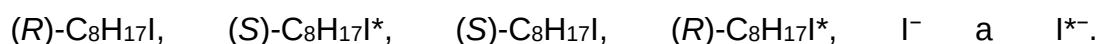
Pre protismerné reakcie *prvého poriadku* typu $A \rightleftharpoons B$ (ak $c_{0B} = 0$) má rýchlostná rovnica nasledujúci integrovaný tvar

$$\ln \frac{\alpha_{A\infty}}{\alpha_{A\infty} - \alpha_A} = (k'_1 + k'_{-1})t$$

kde k'_1 a k'_{-1} sú rýchlostné konštanty (*pseudo*)*prvého poriadku* priamej a spätnej reakcie, α_A je stupeň premeny v čase t a $\alpha_{A\infty}$ je stupeň premeny v rovnováhe.

2.2 Pri teplote $25\text{ }^\circ\text{C}$ počiatočná koncentrácia $(R)\text{-}C_8H_{17}I$ bola $0,080\text{ mol dm}^{-3}$ a počiatočná koncentrácia NaI^* bola $0,12\text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítajte stupeň premeny (R) izoméru 2-jódoktánu na (S) izomér v čase 10 min od začiatku reakcie. Pomôcka: Uvedomte si, že vznikajúci I^- sa chemicky a kineticky správa rovnako, ako I^{*-} . Stupeň premeny v rovnováhe ľahko získate z hodnoty rovnovážnej konštanty.

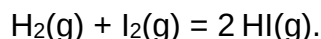
Keďže každá výmena I za I^* , aj opačná, vedie k $(R)/(S)$ inverzii 2-jódoktánu a reakcia **(1)** prebieha v oboch smeroch, v rovnovážnej zmesi sa budú nachádzať všetky nasledujúce častice:



2.3 Vypočítajte koncentrácie všetkých uvedených častíc v rovnováhe pokusu opísaného v otázke **2.2**. Pomôcka: Molekuly 2-jódoktánu napokon dosiahnu štatisticky náhodné rozdelenie $(R)/(S)$ a I^-/I^{*-} , môžete preto využiť znalosti zo základov teórie pravdepodobnosti.

Úloha 3 (6 bodov)

Uvažujme jednoduchú rovnováhu pri syntéze jodovodíka z prvkov



Na začiatku sa vodík a jód zmiešali v pomere 2 mol : 1 mol. Keď sa ustálila rovnováha pri teplote T a celkovom tlaku 1 bar, počet molekúl produktu bol rovnaký, ako celkový počet molekúl reaktantov.

3.1 Vypočítajte rovnovážnu konštantu $K_p(T, p^\ominus = 1 \text{ bar})$.

3.2 Do tejto rovnovážnej sústavy sme pridali jeden mól jódu. Vypočítajte pomer počtu molekúl produktu k počtu molekúl reaktantov po opätovnom ustálení rovnováhy pri nezmenenej teplote T .

Definujme výťažok reakcie η nasledovne

$$\eta = \frac{n_{\text{eq}}(\text{HI})}{n_{\text{max}}(\text{HI})}$$

kde $n_{\text{eq}}(\text{HI})$ je rovnovážne látkové množstvo HI a $n_{\text{max}}(\text{HI})$ je maximálne stechiometricky dosiahnuteľné množstvo HI. Uvažujme, že sa zmiešali $\text{H}_2(\text{g})$ a $\text{I}_2(\text{g})$ v látkovom pomere $x \text{ mol} : 1 \text{ mol}$. Odpovedzte na nasledujúce otázky (postačujú logické úvahy, vzťahy nie je potrebné odvádzať):

3.3 Pri akej hodnote x má hodnota η lokálny extrém? Ide o minimum alebo maximum?

3.4 K akým hodnotám sa blíži η v prípade (a) $x \rightarrow 0$, resp. (b) $x \rightarrow \infty$?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

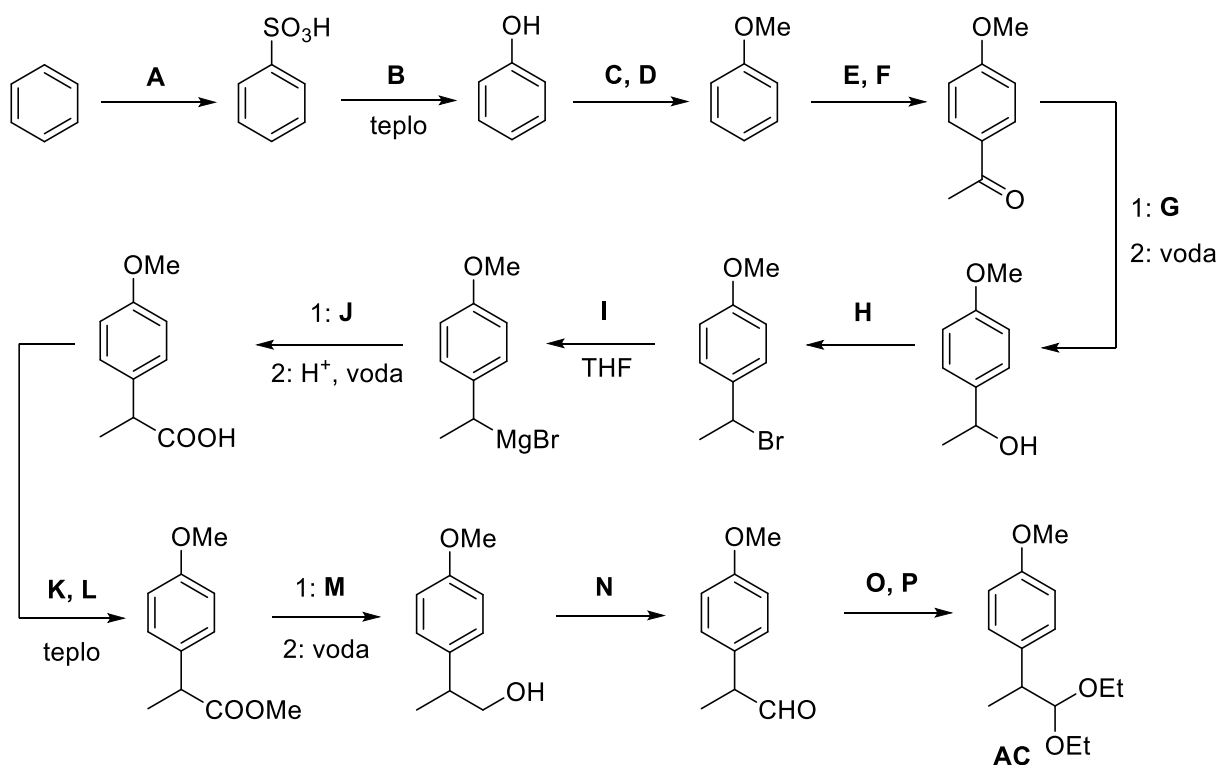
Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (8 bodov)

Látka **AC** je stabilná látka, ktorá sa dá ľahko premeniť na zmes nestabilných geometrických izomérov **IN1** a **IN2**, ktoré ľahko podliehajú reakcii so singletovým kyslíkom za vzniku odlišných produktov **PR1** a **PR2**.

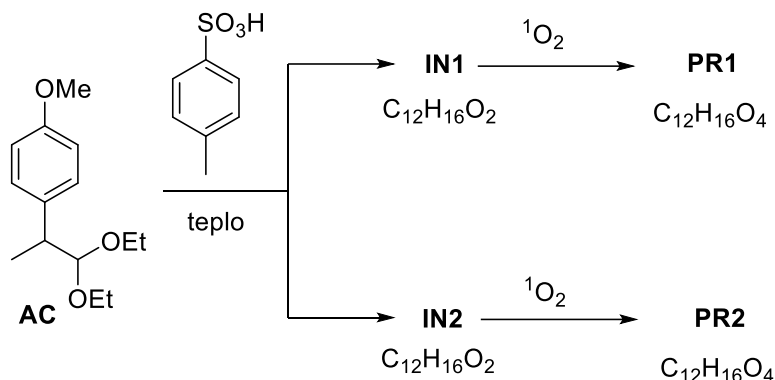
a) Doplňte reagenty **A – P**.



b) Aká je štruktúra intermediátov **IN1** a **IN2**?

c) Identifikujte štruktúru produktov **PR1** a **PR2**. Látka **PR1** obsahuje jeden signál v ^1H NMR spektre, ktorý zanikne, keď sa ku vzorke pridá ťažká voda. Spektrum látky **PR2** sa po prídavku ťažkej vody nezmení.

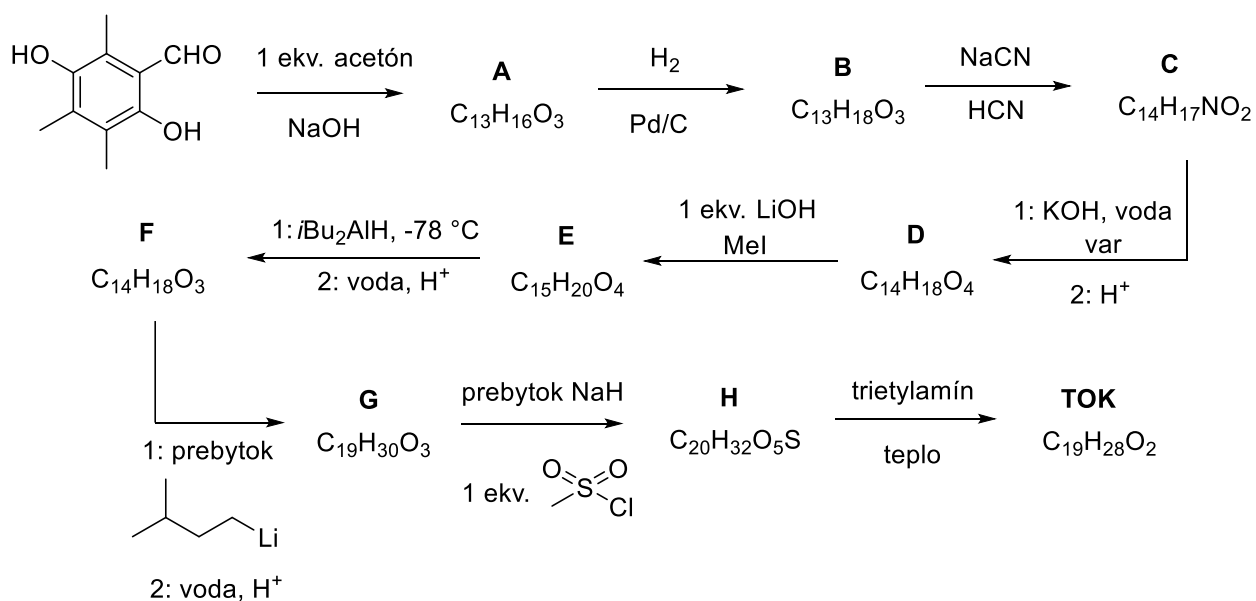
- d) Priradte signály produktu **PR2**: 7.30 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H); 6.44 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H); 6.10 (s, 1H); 4.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H); 4.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H); 3.91 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H); 3.80 (s, 3H); 1.83 (s, 3H); 1.15 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H).



Úloha 2 (4 body)

Tokoferol – vitamín E slúži v organizme na ochranu pred oxidačným stresom. Derivát **TOK** je mu štruktúrne podobný a vykazuje rovnakú reaktivitu s reaktívnymi formami kyslíka.

- a) Doplňte intermediáty a produkty **A – TOK**.

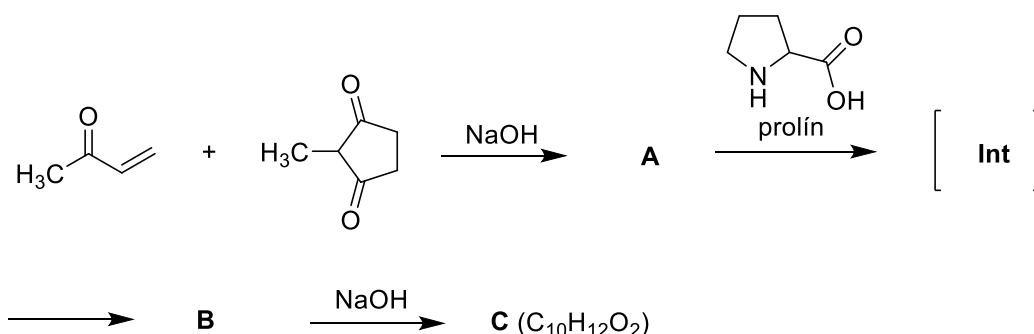


- b) Aká je štruktúra stabilného radikálu **R**, ktorý vznikne reakciou látky **TOK** s hydroperoxidovým radikálom $\text{ROO}\cdot$?

Úloha 3 (2,4 bodov)

Keď bola v roku 2021 udelená Nobelova cena za chémiu Benjaminovi Listovi Davidovi MacMillanovi za objavy v katalýze pomocou malých organických molekúl ako sú napríklad aminokyseliny, bola už asymetrická organokatalýza známa asi 20 rokov. Pri pozornejšom štúdiu literatúry však zistíme, že prvá prolínom katalyzovaná reakcia bola publikovaná už v roku 1971 a je teda právom nazývaná po pôvodných autoroch ako Hajosova-Parrishova-Ederova-Sauerova-Wiechertova reakcia. Táto fascinujúca transformácia začína reakciou metyl(vinyl)ketónu s 2-metyl-1,3-cyklopentadiónom v bázičkom prostredí. Vzniknutý produkt **A** potom za katalýzy prolínom poskytuje najprv produkt **B**, ktorý v bázičkom prostredí prechádza na finálnu zlúčeninu **C**.

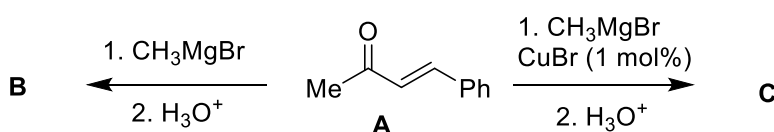
a) Nakreslite štruktúry zlúčenín **A – C**.



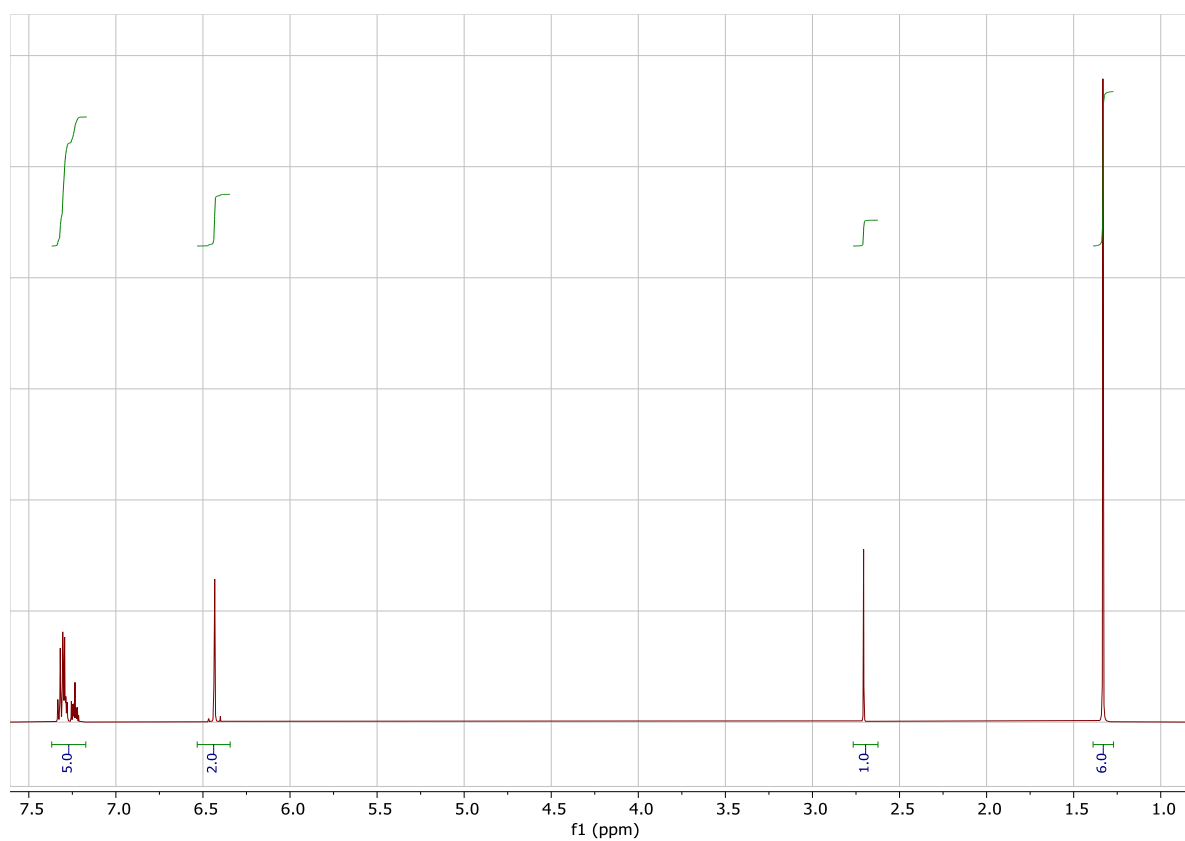
- b) Pri reakcii **A** s prolínom najprv vzniká kľúčový intermediát **Int**. Určte jeho štruktúru.
- c) Táto reakcia je enantioselektívna a s prírodným (*S*)-enantiomérom prolínu vzniká, zhodou okolností, (*S*)-enantiomér produktu **C**. Nakreslite vzorec (*S*)-prolínu a (*S*)-**C**, s využitím stereoväzieb.

Úloha 4 (2,6 bodov)

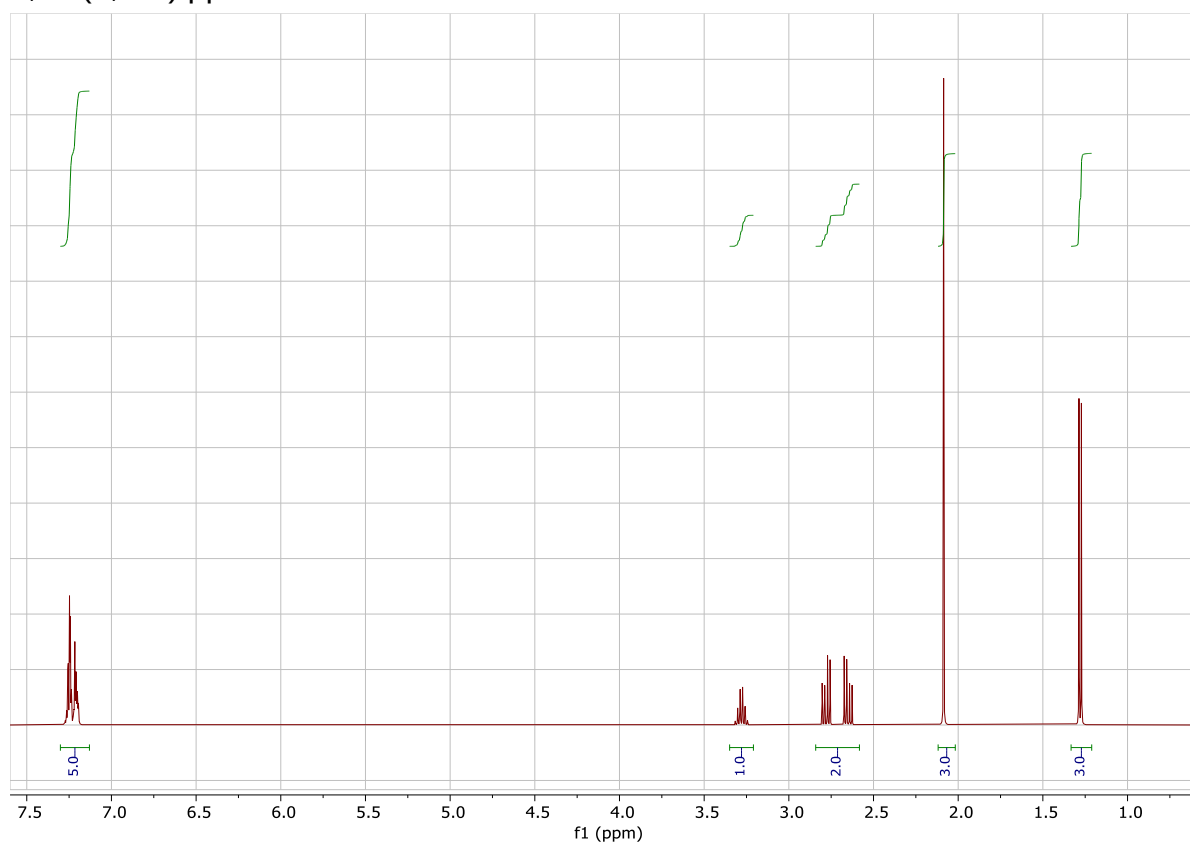
V tejto úlohe nám spektrálne metódy pomôžu so selektivitou chemických reakcií. Ak na zlúčeninu **A** budeme pôsobiť $MeMgBr$ a následne vodou, tak dostaneme zlúčeninu **B**. V prípade, že do reakcie s Grignardovým činidlom pridáme 1 mol % $CuBr$, tak dostaneme zlúčeninu **C**. 1H NMR spektrá **B** a **C** sú zobrazené nižšie. Určte štruktúry zlúčenín **B** a **C** a priradte signály ich 1H NMR spektier.



Spektrum **B**; δ^H : 7,35-7,20 (m, 5H), 6,47-6,40 (m, 2H), 2,71 (s, 3H), 1,33 (s, 6H) ppm.



Spektrum **C**; δ^H : 7,30-7,18 (m, 5H), 3,28 (sext, 1H), 2,81-2,62 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 1,28 (d, 3H) ppm.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

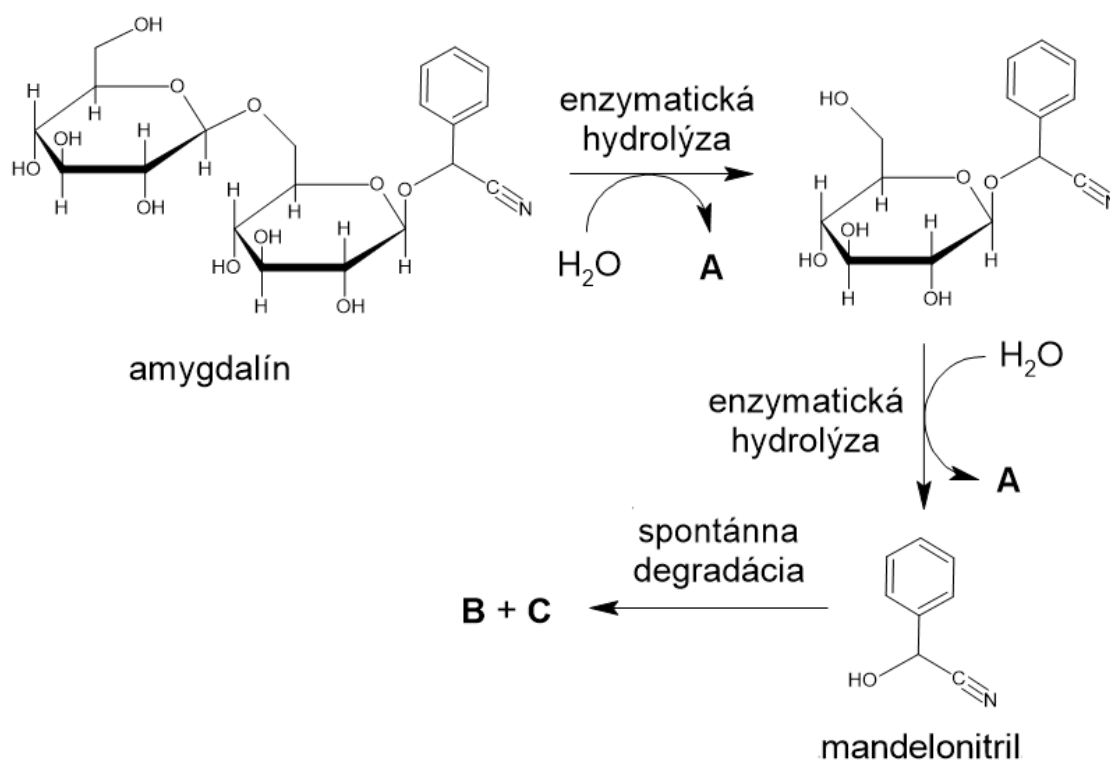
Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 30 minút

1. Amygdalín je glykozid prirodzene sa vyskytujúci napríklad v semenách horkých mandlí, marhúľ, sliviek alebo čerešní. Jeho nadmerný príjem má toxické účinky. V organizme sa amygdalín metabolizuje najskôr enzymatickou hydrolýzou sacharidových jednotiek **A** za vzniku mandelonitrilu, ktorý sa ďalej spontánne rozkladá na plynnú látku **B** a aldehyd **C** (obrázok).

a) Napíšte názvy látok **A**, **B** a **C**.

b) Nakreslite vzorec látky **A** vo Fischerovej projekcii.

c) Z uvedených možností vyberte enzým, ktorý bude katalyzovať hydrolýzu glykozidovej väzby medzi sacharidovými jednotkami v amygdalíne:
 α -glukozidáza, β -glukozidáza, α -galaktozidáza, β -galaktozidáza



Obrázok: metabolická premena amygdalínu v ľudskom tele

2. Napíšte triviálne názvy zlúčenín, ktoré vzniknú z D-glukózy oxidáciou:
- C1 aldehydovej skupiny na karboxylovú skupinu
 - C6 alkoholovej skupiny na karboxylovú skupinu
 - C1 aldehydovej skupiny a C6 alkoholovej skupiny na karboxylovú skupinu
3. Rozhodnite, či sú nasledujúce tvrdenia pravdivé (P) alebo nepravdivé (N):
- Sacharidová zložka molekuly DNA je tvorená 2-deoxy-D-ribulózou.
 - Celulóza je v prírode najviac rozšíreným polysacharidom.
 - Škrob pozostáva z dvoch polysacharidov – amylázy a amylopektínu.
 - Všetky sacharidy sú opticky aktívne látky.
 - D-glukóza a D-manóza predstavujú epiméry.
 - Ketózy nepatria medzi redukujúce sacharidy.
 - Na dôkaz škrobu je možné použiť roztok jódu v jodide draselnom.
 - Spontánna premena α -anoméru sacharidu na β -anomér a naopak sa označuje ako mutarotácia.
4. Na stanovenie množstva redukujúcich sacharidov bolo vyvinutých viacero metód. Jedna z nich využíva kyselinu 3,5-dinitrosalicylovú ($C_7H_4N_2O_7$), ktorá sa v ich prítomnosti redukuje na kyselinu 3-amino-5-nitrosalicylovú ($C_7H_6N_2O_5$), ktorej koncentráciu v roztoku je možné stanoviť pomocou spektrofotometrie. Rovnica reakcie kyseliny 3,5-dinitrosalicylovej s glukózou ($C_6H_{12}O_6$), resp. fruktózou ($C_6H_{12}O_6$), je nasledovná
- $$3 C_6H_{12}O_6 + C_7H_4N_2O_7 + H_2O = 3 C_6H_{12}O_7 + C_7H_6N_2O_5$$
- 10 miligramov sacharózy sa rozpustilo v roztoku zriedenej HCl s výsledným objemom 10 mL a roztok sa nechal zahrievať 10 minút. Predpokladajte, že pri zahrievaní sa objem roztoku nezmenil. Následne sa z reakčnej zmesi odobralo 100 μ L, ktoré sa zmiešali s 1,9 mL roztoku, ktorý obsahoval nadbytok kyseliny 3,5-dinitrosalicylovej. Po priebehu uvedenej reakcie sa v tomto roztoku stanovila koncentrácia kyseliny 3-amino-5-nitrosalicylovej, ktorá bola 50 μ mol L^{-1} .
- Vypočítajte, koľko percent pôvodného množstva sacharózy sa zhydrolyzovalo v prítomnosti zriedenej HCl. Pri výpočte si dajte pozor na to, koľko ekvivalentov redukujúcich sacharidov vznikne hydrolyzou jedného ekvivalentu sacharózy. Molárna hmotnosť sacharózy je 342 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, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2026