

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

63. ročník, školský rok 2026/27

Kategória A

Domáca príprava

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 63. ročník – školský rok 2026/27
Domáca príprava

Šimon Budzák, Matej Škubla

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku Chemickej olympiády budú teoretické úlohy z anorganickej a analytickej chémie zamerané na dva okruhy tém, ktoré sa často objavujú v medzinárodných súťažiach.

Prvým okruhom je systematická anorganická chémia. Úlohy tejto časti budú koncipované vo forme opisov reaktivity zlúčenín vybraných prvkov, pričom sa zameriame na p prvky periodickej sústavy prvkov. V úlohách sa môžu vyskytnúť aj s prvky ako katióny solí obsahujúcich p prvky. Táto časť bude prepájať znalosti o štruktúre a reaktivite s informáciami o fyzikálno-chemických vlastnostiach zlúčenín, akou je napríklad ich farebnosť, rozpustnosť alebo skupenstvo. Pre úspešné riešenie je potrebná znalosť bežných laboratórnych výpočtov, zápisu chemických reakcií a úpravy stechiometrických koeficientov. Určite sa budeme pýtať aj na Lewisove štruktúrne vzorce látok.

Druhým tematickým okruhom budú kovovo-organické siete (Metal-Organic Frameworks – MOF). Tieto materiály v posledných dvoch desaťročiach hýbu moderným chemickým výskumom a majú obrovský potenciál v katalýze, uskladňovaní plynov a separácii zmesí. Tieto unikátne vlastnosti vyplývajú z ich 3D periodickej štruktúry, ktorá v sebe ukrýva obrovské vnútorné priestory. Očakávame, že úspešní riešitelia budú mať prehľad o priestorovom usporiadaní MOF a dokážu zo znalosti základnej bunky odvodiť niektoré ich makroskopické vlastnosti. Úlohy domáceho kola sú zostavené tak, aby verne reprezentovali oba tieto tematické okruhy, aj keď niečo si nechávame na ďalšie kolá.

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

Odporúčaná literatúra

1. *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejovičová, 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 s a p prvkov, 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

Odporúčame príslušné kapitoly LibreTexts Chemistry (<https://chem.libretexts.org/>, Coordination Frameworks a kapitoly venované *p* prvkom). Stále dobrým zdrojom je *Wikipedia*, resp. anglická verzia, ktorá je obsiahlejšia a spoľahlivejšia. Pri internetových zdrojoch overujte fakty a konfrontujte rôzne zdroje. Ak pri príprave používajte 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. Pri riešení úloh o MOF je dôležité získať predstavu o ich 3D usporiadaní. Odporúčame navštíviť webstránky Cambridge Crystallographic Data Centre (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/?area=%20>), ChemTube3D (<https://www.chemtube3d.com/>), Core MOF DB (<https://mof-db.pusan.ac.kr/Search>) a vyhľadať/vizualizovať si svoj MOF (napr. UiO-66).

Úloha 1 Eko-rakety (9 bodov)

Rozvoj moderných raketových palív je poháňaný snahou nahradiť doteraz najpoužívanjšie, no vysoko toxické a karcinogénne zmesi na báze hydrazínu. Súčasný výskum sa orientuje na takzvané „zelené“ raketové palivá, ktoré poskytujú vysoký špecifický impulz, no ich manipulačné riziko je nízke a produkty rozkladu nezaťažujú životné prostredie. Medzi najperspektívnejšie alternatívy patrí soľ **A**, keďže sa rozkladá za vzniku plyných produktov, ktoré sú všetky neškodné pre životné prostredie.

Presne 1 g soli **A** sa vložil do nádoby s objemom 10 dm³ naplnenej argónom ($p_0 = 100$ kPa, $t_0 = 25$ °C). Nádoba sa uzavrela a začala zahrievať. Počas zahrievania sa najprv pozorovalo tavenie soli **A**, až sa napokon úplne rozložila na plyné produkty pri 127 °C (**reakcia 1**). V tomto okamihu dosiahol tlak v nádobe hodnotu 147,6 kPa. Obsah nádoby sme následne začali ochladzovať na konečnú teplotu –60 °C, pričom sa postupne pozoroval vznik kondenzátu, ktorý napokon stuhol. Pri tejto teplote bol tlak v nádobe 75,78 kPa.

Zvyšný plyný obsah nádoby pri –60 °C sa viedol cez kolónu naplnenú práškovým železom pri 300 °C. Hmotnosť kolóny po prechode plynov stúpila o 0,2579 g.

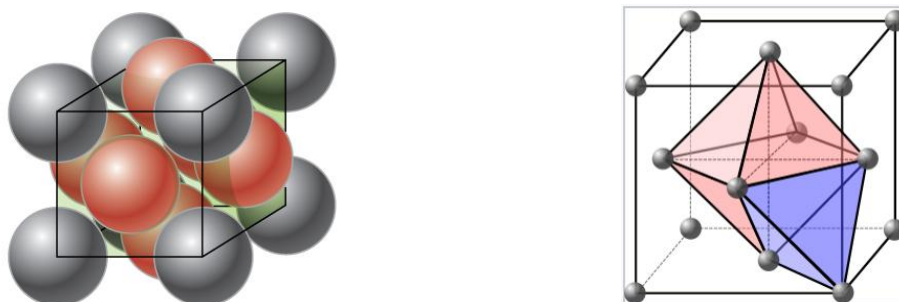
Celý experiment sa zopakoval, no tentoraz sa zvyšný plyný obsah po schladení viedol cez kolónu naplnenú rozžeraveným horčikom (**reakcie 2 a 3**). Hmotnosť kolóny stúpila o 0,7096 g. V kolóne (okrem nezreagovaného horčíka) ostala zmes bielej a žltej tuhej látky, ktorá pri kontakte s vodou šumela (**reakcia 4**), pričom unikajúci plyn farbíl navlhčený pH papierik namodro.

Anión soli **A** obsahuje dva prvky, pričom hmotnostné percento jedného z nich je 39,6 %. Štruktúra tohto aniónu je izoelektrónová so štruktúrou (elektricky neutrálneho) oxidu prvku **X**, v ktorom sa hmotnostný zlomok **X** rovná 25,9 %.

1. Napíšte sumárny vzorec soli **A**, ak viete, že obsahuje spolu 12 atómov.
2. Nakreslite Lewisovu štruktúru aniónu a katiónu v soli **A**.
3. Zapište vyčíslené rovnice **reakcií 1 – 4** v stavovom tvare.
4. Pri prechode zvyšných plynov cez kolónu s horúcim železom môžu teoreticky vznikať až 3 produkty. Identifikujte ich a napíšte vyčíslené rovnice ich vzniku v stavovom tvare.

Úloha 2 Zlatý UiO (9 bodov)

Rýdze zlato je ušľachtilý kov, ktorý kryštalizuje v plošne centrovanej kubickej mriežke (fcc – *face-centered cubic*). Hoci sú atómy zlata v mriežke tesne vedľa seba, priestor nie je zaplnený dokonale. Medzi atómami ostávajú prázdne miesta – tzv. medzimriežkové (intersticiálne) pozície dvoch typov: oktaédrické a tetraédrické (Obrázok 1).



Obrázok 1. (vľavo) Plošne centrovaná kubická mriežka kovového zlata, atómy majú rôzne farby iba pre ľahšiu čitateľnosť; (vpravo) oktaédrické (červená) a tetraédrické (modrá) intersticiálne priestory v mriežke.

Predpokladajme, že atómy zlata sú nestlačiteľné gule s polomerom 144 pm a mriežkový parameter a je 407,3 pm.

1. Vypočítajte polomer najväčšej gule, ktorá sa zmestí do oktaédrickej a tetraédrickej pozície v mriežke zlata.
2. Aký je pomer počtu atómov zlata, oktaédrických a tetraédrických dutín v základnej bunke zlata? Svoju odpoveď zdôvodnite.
3. Na základe predchádzajúcich výpočtov zhodnoťte, či sa atóm hélia (Van der Waalsov polomer 140 pm) môže umiestniť v oktaédrickej alebo tetraédrickej dutine zlata za štandardných podmienok.

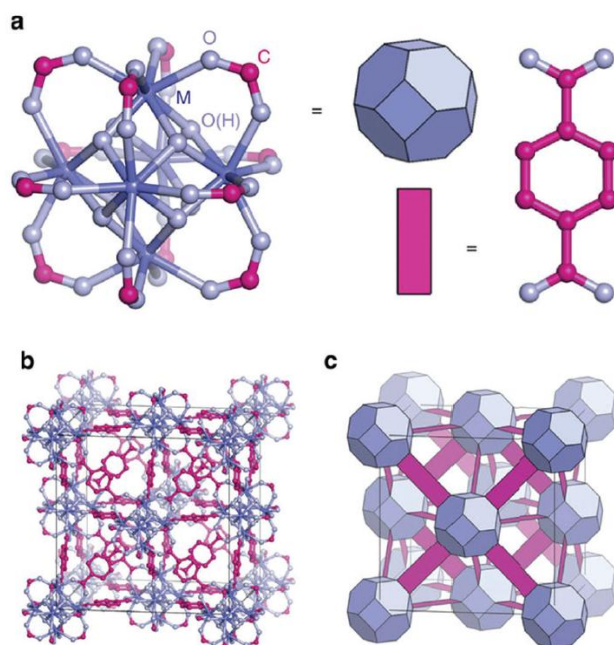
Kovovo-organické siete (Metal-Organic Frameworks, MOFs) sú v súčasnosti aktívne sa rozvíjajúcou oblasťou anorganickej a materiálovej chémie. V nasledujúcej časti budeme štruktúru jedného MOF opisovať zjednodušeným geometrickým modelom: môžeme ho vnímať ako „molekulárnu zväčšeninu“ kovovej mriežky. Tam, kde má zlato jednotlivé atómy, má MOF veľké anorganické klastre, a miesta, kde sa atómy zlata dotýkajú, sú nahradené organickými linkerami. Najznámejším zástupcom tejto rodiny je UiO-66 (Universitetet i Oslo, Obrázok 2). Jeho uzly tvoria klastre

[Zr₆O₄(OH)₄] prepojené tereftalátovými aniónmi (odvodené od kyseliny benzén-1,4-dikarboxylovej).

4. Aké je koordinačné číslo (počet najbližších susedných uzlov) jedného klastra v ideálnej, plne koordinovanej sieti UiO-66?

5. UiO-66 má mriežkový parameter $a = 2,074$ nm, určte jej hustotu.

Predpokladajte ideálnu, plne koordinovanú štruktúru UiO-66. Zloženie a počet uzlov v základnej bunke určte zo štruktúry na Obrázku 2.



Obrázok 2: Štruktúrna charakteristika UiO-66. (a) Klaster kovu a organický linker, (b-c) plná a zjednodušená reprezentácia štruktúry. Prevzaté z: M. J. Cliffe et al., *Nat. Commun.* 2014, 5, 4176.

Štruktúra klastra [Zr₆O₄(OH)₄] sa dá opísať ako osemsten s vrcholmi tvorenými atómami zirkónia, ktorý sa priestorovo pretína s kockou tvorenou O/OH skupinami

6. Určte formálny náboj izolovaného anorganického jadra [Zr₆O₄(OH)₄]. Ako je tento náboj kompenzovaný v plne koordinovanej štruktúre UiO-66?

7. Koľko atómov zirkónia prepája jeden atóm kyslíka alebo jedna OH skupina v klasteri [Zr₆O₄(OH)₄]? Krátko zdôvodnite.

Každá karboxylová skupina je smerovaná na jednu hranu Zr-oktaédra. Atómy uhlíka pochádzajúce z karboxylových skupín vytvárajú pravidelný symetrický útvar.

8. Koľko stien má útvar s vrcholmi na pozíciách atómov uhlíka karboxylových skupín viažucich sa na jeden Zr-klaster? Svoju odpoveď zdôvodnite.

Obrovský vnútorný priestor MOF predurčuje na sorpciu plynov, katalýzu a separáciu zmesí. UiO-66 obsahuje dva typy vnútorných dutín: menšie tetraédrické a väčšie oktaédrické priestory. Pre účely jednoduchého odhadu ich aproximujeme guľami s priermi 0,8 nm a 1,1 nm.

9. Odhadnite celkový objem voľného priestoru v jednej základnej bunke UiO-66.
10. Vypočítajte, aký podiel objemu základnej bunky predstavuje tento voľný priestor.
11. Aké obmedzenia má použitý guľový model výpočtu vnútorného priestoru UiO-66? Navrhňte aspoň jeden iný spôsob, ako by sa dal voľný objem MOF odhadnúť presnejšie.

Obrovský vnútorný priestor MOF je však využiteľný iba ak je prístupný. Kinetiku prieniku plynov do UiO-66 limitujú vstupné priestory.

12. Aký tvar má vstupný priestor, teda okno do oktaédrickej dutiny UiO-66? Ktorým vzdialenostiam zodpovedajú jednotlivé dĺžky strán tohto útvaru?
13. Aký pohyb v štruktúre môže spôsobovať, že sa veľkosť tohto vstupného priestoru mení, hoci sú klastre v MOF pevne prepojené?

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 63. ročník – školský rok 2026/27

Domáca príprava

Tibor Dubaj

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 63. ročníka ChO budú venované asi najstaršej oblasti fyzikálnej chémie – chemickej termodynamike. Klasická (tzv. fenomenologická) termodynamika zažila najväčší rozmach v 19. storočí a práve z tohto obdobia pochádza aj mnoho dodnes používaných vzťahov, resp. zákonov. Vďaka jej axiomatickým základom (štyri zákony termodynamiky) a matematicky rigoróznemu prístupu je možné termodynamiku použiť aj na riešenie úloh týkajúcich sa sústav a procesov, ktoré pri jej rozvoji neboli ešte známe. Keďže termodynamika predstavuje veľmi širokú oblasť, v úlohách sa zameriame predovšetkým na tieto témy:

- termodynamika galvanických, resp. palivových článkov;
- entalpické bilancie – výpočty s reakčnou entalpiou, kalorimetrické výpočty;
- chemická rovnováha – určovanie smeru priebehu chemickej reakcie, vplyv teploty a tlaku na rovnováhu.

Odporúčaná literatúra

REGULI, J. *Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie*. Trnava: PdF TU, 2020. 428 s.

Dostupné na <https://pdf.truni.sk/download?e-skripta/reguli-zufch-2020.pdf>

REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. 2. vydanie. Trnava : Typi Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 s. ISBN 978-80-568-0017-1.

SIROTA, A. *The competition problems from the International Chemistry Olympiads*.

Dostupné na <https://icho.sk/competition-problems/>.

Úloha 1 (4 body)

Amoniak ($M = 17,0 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = -33 \text{ °C}$, $T_k = 132 \text{ °C}$) je možné použiť ako lepšie skladovateľnú alternatívu vodíka ($T_v = -253 \text{ °C}$, $T_k = -240 \text{ °C}$). Jednou z možností využitia vodíka aj amoniaku je ich použitie v tzv. palivovom článku.

Palivový článok je špeciálnym typom galvanického článku, konštrukčne prispôsobeným na produkciu veľkého množstva elektrickej energie.

1.1 Uvažujme palivový článok spaľujúci plyný amoniak kyslíkom. Napíšte anódovú a katódovú polreakciu, ak prostredie anódy aj katódy je zásadité a článok produkuje iba kvapalnú vodu a plyný dusík.

1.2 Napíšte stechiometricky vyrovnanú celkovú reakciu prebiehajúcu v palivovom článku. Pomocou hodnôt $\Delta_f G^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -237,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ (teplota 298 K, štandardný tlak 10^5 Pa) vypočítajte štandardné elektromotorické napätie tohto článku.

Elektromotorické napätie galvanického článku závisí od teploty podľa vzťahu

$$\left(\frac{\Delta E^\ominus}{\Delta T}\right)_p = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$$

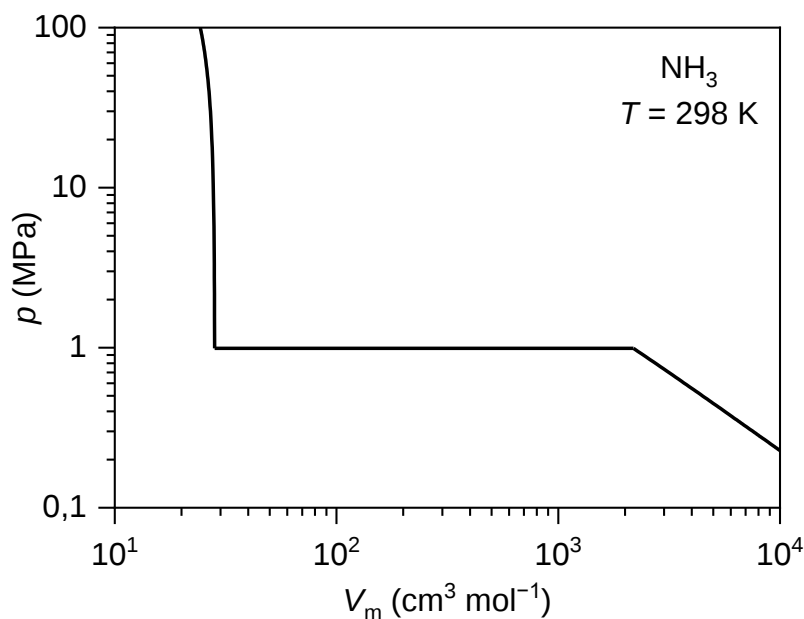
kde $(\Delta E^\ominus/\Delta T)_p$ je tzv. teplotný koeficient galvanického článku – zmena štandardného napätia pri jednotkovej zmene teploty a pri konštantnom tlaku a $\Delta_r S^\ominus$ je reakčná entropia článkovej reakcie.

1.3 Akú hodnotu, resp. znamienko očakávame pre $(\Delta E^\ominus/\Delta T)_p$ amoniakového palivového článku? Výber stručne zdôvodnite.

- (a) $(\Delta E^\ominus/\Delta T)_p = 0$ (c) $(\Delta E^\ominus/\Delta T)_p < 0$
(b) $(\Delta E^\ominus/\Delta T)_p > 0$ (d) Nedá sa z týchto údajov určiť.

1.4 Na obrázku je p – V_m diagram amoniaku pri teplote 298 K. V akom skupenstve sa nachádza 10 kg amoniaku pri tejto teplote v nádrži s objemom 50 litrov? Výber doložte krátkym výpočtom.

- (a) Iba $\text{NH}_3(\text{g})$. (c) Zmes $\text{NH}_3(\text{g})$ a $\text{NH}_3(\text{l})$.
(b) Iba $\text{NH}_3(\text{l})$. (d) Nedá sa z týchto údajov určiť.



- 1.5** Ak sa v nádrži z predchádzajúcej úlohy nachádza aj plyn NH_3 , aký je v nej tlak? Ako sa zmení tlak v nádrži pri spotrebovaní polovice amoniaku?
- 1.6** Vypočítajte maximálnu elektrickú prácu, ktorú môžeme získať z 1 kg paliva (amoniaku), ak článok pracuje pri štandardných podmienkach.

Úloha 2 (6 bodov)

Vo vode sa kyselina sírová správa ako dvojsýtna kyselina, ktorej disociáciu do prvého stupňa, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$, môžeme aj v pomerne koncentrovaných roztokoch považovať za úplnú s $K_{a1} \approx 10^2$. Disociácia HSO_4^- je už podstatne miernejšia a disociačná konštanta reakcie $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

je o niekoľko rádov nižšia. V tejto úlohe preskúmame možnosť kalorimetrického stanovenia hodnoty K_{a2} . V tabuľkách je možné nájsť nasledujúce údaje:

	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	$\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{KOH}(\text{s})$	$\text{KOH}(\text{aq}, 1:100)$
$\Delta_f H^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$	-814,0	-886,5	-909,3	0,0	-424,8	-481,6

Vo všetkých výpočtoch budeme tepelnú kapacitu roztokov považovať za rovnakú ako má čistá voda, $c_p = 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{g}^{-1}$.

V prvom kroku je potrebné stanoviť tepelnú kapacitu kalorimetra. Tá sa stanovila rozpustením KOH vo vode tak, aby pomer látkových množstiev KOH:H₂O vo

výslednom roztoku bol 1:100. Do kalorimetra sa preto nalialo také množstvo vody a odvážilo sa toľko hydroxidu, aby náplň kalorimetra po zmiešaní tvorilo 200 g roztoku.

2.1 Vypočítajte hmotnosti vody a KOH na stanovenie tepelnej kapacity kalorimetra.

Potrebné údaje: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{KOH}) = 56,11 \text{ g mol}^{-1}$.

Vypočítané množstvo vody sa nalialo do adiabatického kalorimetra. Počiatočná teplota kalorimetra a tuhého KOH sa ustálila na $24,27^\circ\text{C}$. Po rozpustení naváženého KOH sa teplota kalorimetra zvýšila na $30,60^\circ\text{C}$.

2.2 Vypočítajte tepelnú kapacitu (C) kalorimetra s jeho náplňou.

Na ďalšie meranie sa do prázdneho kalorimetra nalialo 195,00 g vody a odvážilo sa 5,00 g čistej kyseliny sírovej ($M = 98,08 \text{ g mol}^{-1}$). Teplota pred zmiešaním sa ustálila na hodnote $24,81^\circ\text{C}$ a po prídavku kyseliny a zmiešaní na hodnote $28,68^\circ\text{C}$.

2.3 Za predpokladu úplnej disociácie H_2SO_4 do prvého stupňa vypočítajte hodnotu $K_{a,2}$. Celkový objem vzniknutého roztoku bol 197 cm^3 .

Úloha 3 (4,5 bodu)

V prvej úlohe sme amoniak „spaľovali“ prostredníctvom palivového článku. Existujú však aj prototypy (najmä lodných) motorov, ktoré priamo spaľujú amoniak vzduchom, ako je to bežné pri fosílnych palivách. Termodynamické údaje pre túto úlohu sú:

	$\Delta_f H^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$	$C_p (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
$\text{N}_2(\text{g})$	0	29,1
$\text{O}_2(\text{g})$	0	29,4
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,2	35,1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	37,4

3.1 Napíšte stechiometricky vyrovnanú rovnicu spaľovania amoniaku a vypočítajte jej reakčnú entalpiu pri 298 K.

3.2 Vypočítajte objemovú hustotu energie amoniaku (v kJ dm^{-3}) vo forme plynu (298 K, 10^5 Pa) a vo forme kvapaliny ($\rho = 600 \text{ kg m}^{-3}$). Za energiu tu považujte teplo získané spálením za vzniku plynných produktov pri konštantnej teplote a tlaku.

Pri termodynamických výpočtoch niekedy využívame zjednodušenie, ktoré by sa dalo zhrnúť nasledovne: „každý dostatočne rýchly dej môžeme považovať za *adiabatický*“.

3.3 Vypočítajte konečnú teplotu a zloženie adiabatisko-izobarickej sústavy (v mólových zlomkoch), v ktorej sa dokonale spálil amoniak stopercentným nadbytkom vzduchu. Vzduch považujte za zmes s $x(\text{O}_2) = 0,20$ a $x(\text{N}_2) = 0,80$ a tepelné kapacity za nezávislé od teploty. Počiatočná teplota sústavy bola 298 K.

Úloha 4 (2,5 bodu)

Oxid strieborný tvorí katódu galvanických článkov typu $\text{Zn(s)} \mid \text{OH}^-(\text{aq}) \mid \text{Ag}_2\text{O(s)}$. Jednou z limitácií týchto článkov je, že Ag_2O sa pri zohrievaní rozkladá na prvky.

Pomocou údajov nižšie vypočítajte teplotu, pri ktorej sa oxid strieborný bude *samovoľne* rozkladať na vzduchu (21 % mol. O_2) pri atmosférickom tlaku (10^5 Pa). Predpokladajte, že reakčné veličiny sú nezávislé od teploty. Potrebné údaje (pri teplote 298 K a štandardnom tlaku 10^5 Pa):

	Ag(s)	O ₂ (g)	Ag ₂ O(s)
$\Delta_f H^\ominus \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0	0	-31,05
$S^\ominus \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	42,55	205,14	121,30

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

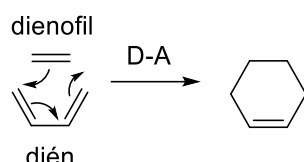
Chemická olympiáda – kategória A – 63. ročník – školský rok 2026/27
Domáca príprava

Michal Májek, Radovan Šebesta

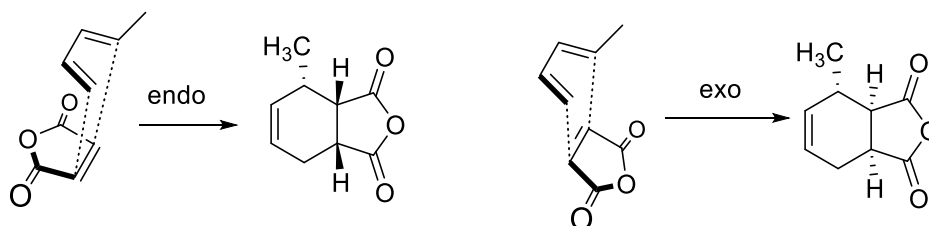
Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

Okrem tradičných tém úloh organickej chémie kategórie A chemickej olympiády sa v tomto ročníku zameriame na Dielsove-Alderove reakcie. Zo zbierky reakcií, ktoré poznáte je len niekoľko z nich vhodných na vytváranie nových kruhov. Dielsova-Alderova reakcia je však práve pre takýto typ chémie veľmi účinná – dochádza totiž naraz k tvorbe dvoch nových väzieb:



Dielsova-Alderova reakcia je reakciou diénu (konjugovaného diénu) a dienofilu. Dienofilom môže byť obvykle alkén alebo alkín. Dielsova-Alderova reakcia, aká je na obrázku hore – butadiénu a etylénu – by bola veľmi pomalá. Na to, aby takáto reakcia prebehla rýchlo, potrebujeme obvykle elektrónovo bohatý dién a elektrónovo chudobný dienofil (existujú aj reakcie elektrónovo chudobných diénov a elektrónovo bohatých dienofilov – takýmto reakciám sa hovorí D-A reakcie s inverznými elektrónovými požiadavkami). Polarizácia diénu a dienofilu nám umožňuje predpovedať regioselektivitu reakcie (reagujú spolu kladne a záporne nabité konce). Dielsove-Alderove reakcie prebiehajú v ideálnom prípade v jednom kroku – obe nové väzby sa tvoria naraz. To znamená, že dokážeme určiť geometriu novo vzniknutých väzieb v produkte.



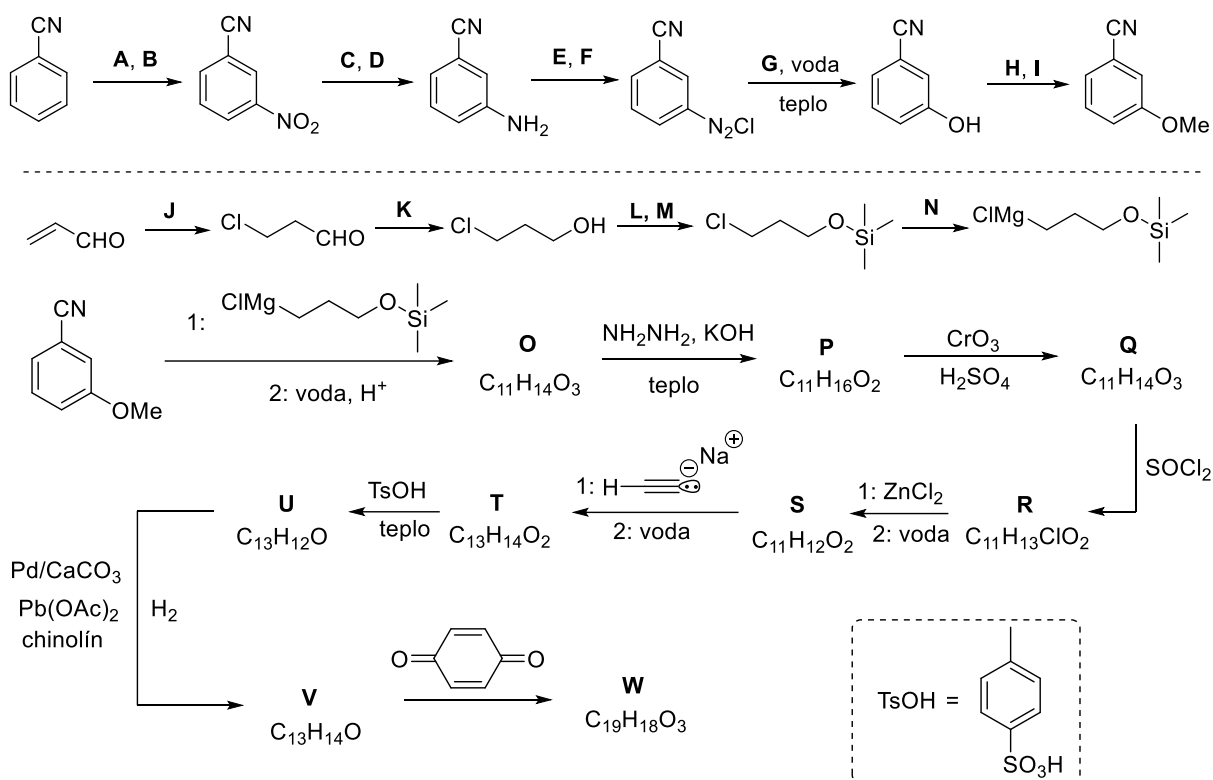
Selektivitú Dielsovej-Alderovej reakcie riadi ešte jedna zákonitosť – ak dienofil obsahuje skupiny, ktoré môžu interagovať s π -systémom diénu (ako napríklad karbonyl), dôjde prednostne k *endo*-ataku dienofilu na dién, pretože takáto interakcia stabilizuje tranzitný stav (na rozdiel od *exo*-ataku, kde takáto interakcia nie je možná).

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, L. 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 (6,12 bodov)

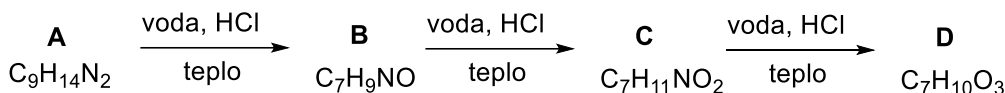
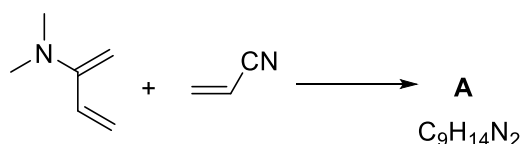
Steroidy sú látky, ktoré sa bežne vyskytujú v živých organizmoch a väčšinou sa prejavujú silnou biologickou aktivitou. Chémia steroidov bola horúcou témou v polovici 20. storočia. Steroidy sú totiž pomerne komplikované látky – obsahujú viacero kondenzovaných jadier a majú viacero stereogénnych centier. Štúdium štruktúry a totálna syntéza steroidov boli preto podkladom pre viacero Nobelových cien. Jedna z elegantných metód pre konštrukciu steroidných a podobných systémov je Dielsova-Alderova reakcia.



- Doplňte reagenty **A – L**.
- Pri redukcii 3-nitrobenzonitrilu, ak ako reagenty **C, D** použijeme vodík za katalýzy Pd/C, nedostaneme očakávaný produkt, ale inú látku. Akú?
- Doplňte produkty **O – W**.
- Pri premene **R** na **S** vzniká okrem očakávaného produktu aj jeho izomér **S-ISO**. Látka **S** má v ^1H NMR v aromatickej oblasti 3 signály – 2 dublety a jeden singlet. Látka **S-ISO** má v ^1H NMR v aromatickej oblasti 3 signály – 2 dublety a jeden triplet. Aká je štruktúra látky **S-ISO**?
- Nakreslite všetky stereoizoméry, ktoré vzniknú pri premene **V** na **W**, ak viete, že táto reakcia prebieha v jednom kroku. V zmesi produktov budú výrazne prevažovať dva stereoizoméry z nich. Aká je ich štruktúra?

Úloha 2 (2,72 bodov)

V tejto úlohe sa pozrieme na reakciu, o ktorej ste možno ešte nepočuli. Ak ste náhodou vynechali úvod, odporúčame ho predsa len prečítať.



- Nakreslite rezonančné štruktúry diénu a dienofilu, ktoré reagujú za vzniku látky **A**.
- Doplňte štruktúru produktu **A**.
- Látka **A** nie je stabilná vo vodnom kyslom prostredí a postupne sa mení na stabilnú látku **D**, cez medziprodukty **B** a **C**. Aká je štruktúra látok **B – D**?
- Aký je mechanizmus premeny látky **A** na **B**?
- Nakreslite všetky stereoizoméry látky, v ktorých existuje látka **D**.
- Látka **D** má v IČ veľmi široký pás pri $3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ a dva silné pásy pri 1719 a 1703 cm^{-1} . Priradte k akým funkčným skupinám patria tieto signály.

Úloha 3 (1,36 bodov)

Alkíny sú východiskovými surovinami pre prípravu mnohých dôležitých zlúčenín. Napríklad vinylacetát (etenyl ester kyseliny octovej) je jednou z najdôležitejších priemyselne vyrábaných organických molekúl. Slúži napríklad pri výrobe polymérov na báze polyvinylacetátu, ktoré sú súčasťou mnohých lepidiel. Vinylacetát možno pripraviť z acetylénu (etínu).

- Napíšte reakciu prípravy vinylacetátu z etínu, doplňte ďalšie potrebné činidlá a naznačte aj mechanizmus reakcie.
- Napíšte tiež sekvenciu polyvinylacetátu pozostávajúcu z aspoň 2 monomérnych jednotiek.
- Zaujímavý polymér je tiež polyvinylalkohol, ktorý sa vyrába z polyvinylacetátu. Navrhnite vhodnú reakciu vzniku polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu.
- Prečo nemožno pripravovať polyvinylalkohol priamo polymerizáciou zodpovedajúceho vinylalkoholu? Napíšte produkt premeny vinylalkoholu na stabilnejší produkt.

Úloha 4 (2,992 bodov)

Kyselinu salicylovú a jej najznámejší derivát, kyselinu acetylsalicylovú, teda aspirín, poznáte. Tieto zlúčeniny sú cenné pre ich protizápalové účinky, ako aj tlmenie bolesti a horúčky a majú využitie aj v dermatológii. Avšak aj ďalšie deriváty z tejto triedy zlúčenín majú dôležité medicínske účinky. Napríklad fenyl-4-aminosalicylát (fenyl ester kyseliny 4-amino-2-hydroxybenzoovej) sa používa ako liečivo proti tuberkulóze.

- Navrhnete prípravu fenyl esteru kyseliny 4-amino-2-hydroxybenzoovej z kyseliny 4-nitrosalicylovej.
- Prečo nie je možné použiť na prípravu kyseliny 4-nitrosalicylovej priamu nitráciu kyseliny salicylovej? Napíšte, čo vznikne.
- Kyselinu 4-nitrosalicylovú možno pripraviť napríklad z o-toluidínu (2-aminotoluén). Navrhnete prípravu.
- Zaujímavou zlúčeninou je aj metyl ester kyseliny salicylovej, ktorý je obsiahnutý v niektorých olejoch rastlín a má zaujímavé využitie v medicíne a kozmetike. Navrhnete prípravu metyl esteru kyseliny salicylovej z kyseliny salicylovej.
- Na záver si ešte pripomeňme syntézu aspirínu (kyselina 2-acetoxybenzoová) z fenolu.

Úloha 5 (1,632 bodov)

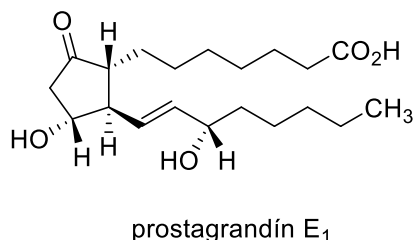
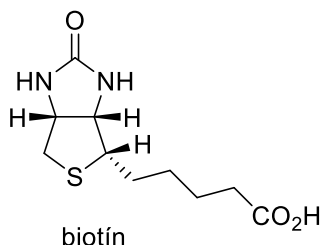
Poľský básnik Julian Tuwim povedal, že „symetria je estetika idiotov“. My chemici s tým ochotne súhlasíme pri pohľade na nepreberné množstvo krásnych „asymetrických“, teda chirálnych zlúčenín. Potešme sa teda v tejto úlohe premýšľaním nad chiralitou a chirálnymi zlúčeninami.

Zaujímavý je tiež fakt, že mnohé 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.
 - 2-Metyl-5-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-2-én-1-ón: (R)-karvón (mäta) / (S)-karvón (rasca)

- 1-Metyl-4-(prop-1-én-2-yl)cyklohex-1-én: (*R*)-limonén (citrusové ovocie) / (*S*)-limonén (borovicová, terpentínová vôňa)
- (*R*)-3-merkaptohexanal (citrusové ovocie) / (*S*)-3-merkaptohexanal (guma)

b) Biotín a prostaglandín E₁ sú príklady biologicky aktívnych chirálnych molekúl. Priradte každému stereogénnemu centru konfiguráciu *R* alebo *S*.

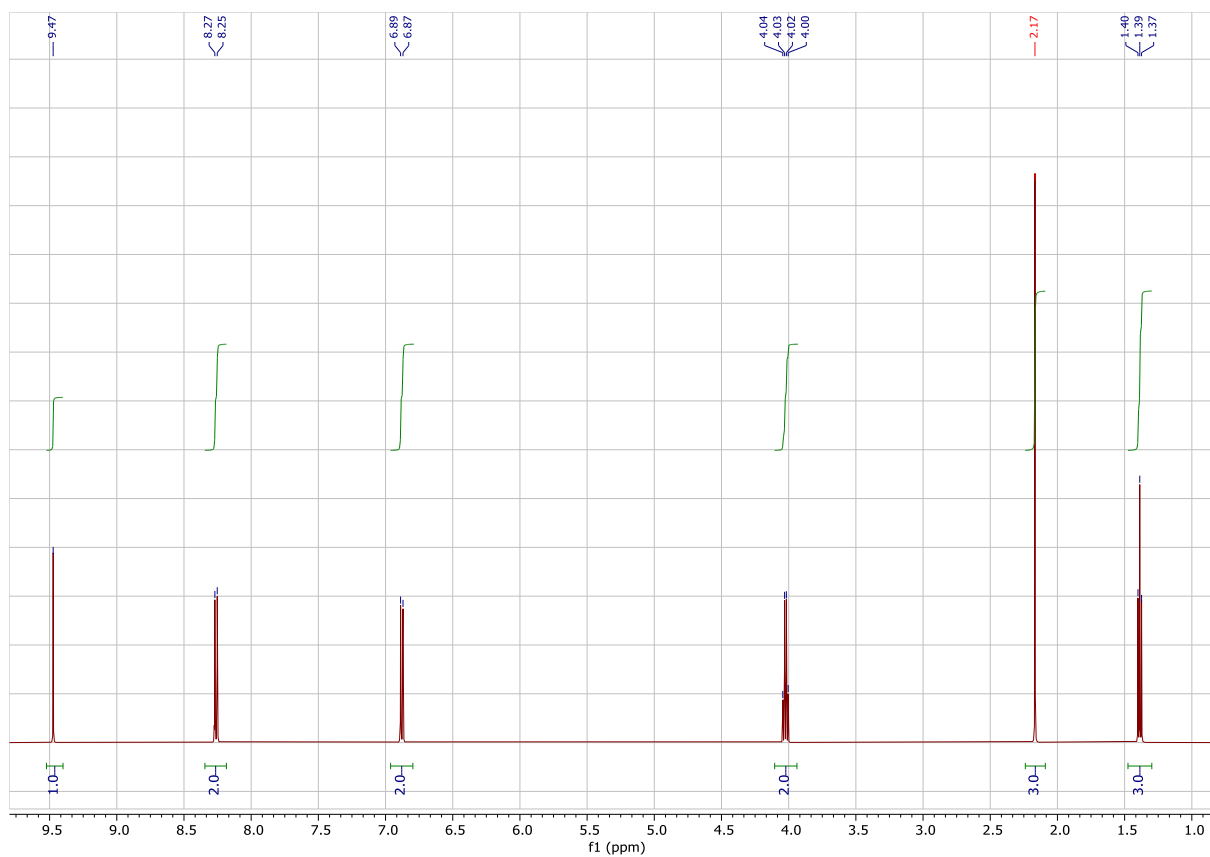


c) Pomenujte prostaglandín E₁ systematickým názvom.

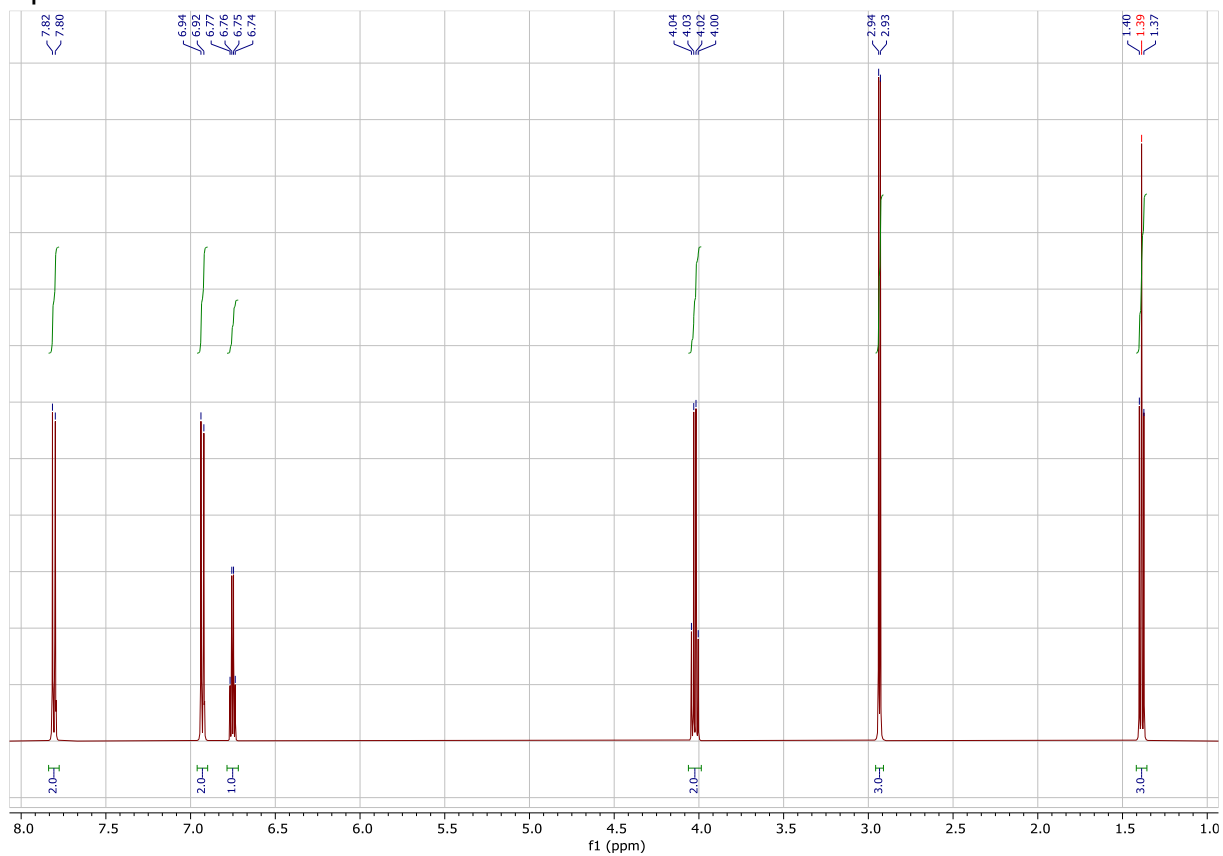
Úloha 6 (2,176 bodov)

Jedného dňa chemik Ivan priviedol do laboratória aj svoju mladšiu sestru Ivanu. S vedou, určite nám dáte za pravdu, treba začať skoro. Ako zaniatený experimentátor mal Ivan na svojom laboratórnom stole množstvo vzorne označených baniek s produktmi reakcií. Ivanku zaujali zvláštne, fixkou popísané nádoby so zlúčeninami. Po chvíli si Ivan všimol, že viaceré banky majú zotreté označenia. Samozrejme nebola to vina sestry Ivany, ale toho, že fixka nebola až taká nezmazateľná ako mala byť. Neostalo teda, len opäť určiť štruktúru zlúčenín. Ivan si pamätal, že látky **A** a **B** sú amidy, a že majú rovnaký sumárny vzorec C₁₀H₁₃NO₂. Pre presné potvrdenie ich štruktúry, ako už správne tušíte, použil ¹H NMR spektroskopiu. Pomocou ¹H NMR dát určte štruktúry zlúčenín **A** a **B**. Priradte signály v NMR spektrách.

Spektrum A



Spektrum B



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 63. ročník – školský rok 2026/27
Domáca príprava

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

ÚVOD

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

- štruktúra a reaktivita proteínogénnych aminokyselín, esenciálne aminokyseliny
- acidobázické vlastnosti proteínogénnych aminokyselín – izoelektrický bod, titračná krivka, príprava tlmivých roztokov, Henderssonova-Hasselbachova rovnica
- primárna štruktúra peptidov, určenie primárnej štruktúry peptidov pomocou Edmanovho odbúravania, reakcia aminokyselín so Sangerovým činidlom
- kyslá a bázická hydrolýza peptidov, hydrolýza prostredníctvom proteáz (chymotrypsín, trypsín, karboxypeptidáza C a i.), štiepenie peptidovej väzby kyanogénbromidom
- dôkaz aminokyselín ninhydrínom, tenkovrstvová chromatografia

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. *Biochémi*a, 3. vydanie, Rokos, 2020.

Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitola 3).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 4, 5).

Murray, R. K.; Granner, D. K.; Mayes, P. A.; Rodwell, V. W. *Harper's Illustrated Biochemistry*, 26th edition, McGraw-Hill Medical, 2003 (kapitoly 3, 4).

Z exotického pavúka bol izolovaný dekapeptid so zaujímavými biologickými účinkami. Dekapeptid bol podrobený nasledovným analýzám. Zastúpenie aminokyselín bolo určené nasledovne (aminokyseliny v zátvorkách sú uvedené v náhodnom poradí):

- štiepenie kyanogénbromidom – štiepi peptidy na C-konci metionínu:
 - fragment 1: (Trp, Tyr, Asp, Ala, Phe, Lys, Val)
 - fragment 2: (Ala, Met, Asn)
- štiepenie trypsínom – štiepi peptidy na C-konci arginínu a lyzínu, ak za nimi bezprostredne nenasleduje prolín:
 - fragment 1: (Asp, Trp, Tyr, Ala)
 - fragment 2: (Lys, Phe, Met, Val, Ala, Asn)
- štiepenie chymotrypsínom – štiepi peptidy na C-konci tryptofánu, fenylalanínu a tyrozínu, ak za nimi bezprostredne nenasleduje prolín:
 - fragment 1: (Ala, Met, Phe, Val, Asn)
 - fragment 2: (Asp, Tyr, Lys)
 - fragment 3: (Trp, Ala)
- krátka inkubácia s karboxypeptidázou C – z peptidu odštiepi C-koncovú aminokyselinu s výnimkou prolínu:
 - analýza preukázala prítomnosť tryptofánu vo vzorke
- reakcia so Sangerovým činidlom
 - analýza preukázala prítomnosť N-(2,4-dinitrofenyl)alanínu vo vzorke

- a) Na základe poskytnutých informácií určte primárnu štruktúru dekapektidu, t. j. poradie aminokyselín od N-konca po C-koniec.
- b) Napíšte názvy všetkých esenciálnych aminokyselín, ktoré sú prítomné v dekapektide.
- c) Aký náboj bude mať molekula dekapektidu pri pH = 7?
- d) Aký je izoelektrický bod dekapektidu?
- e) Napíšte všetky proteínogénne aminokyseliny, vrátane ich mólového pomeru, ktoré budú prítomné v reakčnej zmesi po skončení:
 - i. kyslej hydrolýzy – 6 mol L⁻¹ HCl, 110 °C, 24 hodín, inertná atmosféra
 - ii. bázikkej hydrolýzy – 6 mol L⁻¹ NaOH, 110 °C, 24 hodín, inertná atmosféra

Leucín je esenciálna aminokyselina, ktorá spomedzi všetkých proteínogénnych aminokyselín dokáže v najväčšej miere stimulovať proteosyntézu v bunke. Práve z tohto dôvodu sú u športovcov obľúbené výživové doplnky s obsahom BCAA, teda rozvetvených aminokyselín (z angl. branched-chain amino acids).

- f) Vypočítajte hmotnosť leucínu ($M_w(\text{Leu}) = 131,17 \text{ g mol}^{-1}$), ktorý je potrebný na prípravu 200 mL vodného roztoku s koncentráciou 0,1 mol L⁻¹. Aké pH bude mať tento roztok? Použite údaje z tabuľky 1.
- g) Vypočítajte objem (v μL) 10 % vodného roztoku NaOH (hustota 1,109 g cm⁻³, $M_w(\text{NaOH}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$), ktorý je potrebné pridať k roztoku v podúlohe f), aby hodnota pH roztoku bola rovná 7. Zmenu objemu roztoku v dôsledku prídavku 10 % NaOH môžete zanedbať.
- h) Nakreslite štruktúrny vzorec leucínu vo Fischerovej projekcii ako L-izomér a vo forme zwitteriónu. Určte absolútnu konfiguráciu (R/S) na stereogénnom centre.

Tabuľka 1: Informácie k proteínogénnym aminokyselinám

Aminokyselina	Kód	pK _a C ^α -COOH	pK _a C ^α -NH ₃ ⁺	pK _a bočný reťazec
Alanín	Ala	2,34	9,69	
Arginín	Arg	2,17	9,04	12,48
Asparagín	Asn	2,02	8,8	
Cysteín	Cys	1,71	10,78	8,33
Fenylalanín	Phe	1,83	9,13	
Glutamín	Gln	2,17	9,13	
Glycín	Gly	2,34	9,6	
Histidín	His	1,82	9,17	6
Izoleucín	Ile	2,36	9,6	
Kyselina asparágová	Asp	2,09	9,82	3,86
Kyselina glutámová	Glu	2,19	9,67	4,25
Leucín	Leu	2,36	9,6	
Lyzín	Lys	2,18	8,95	10,79
Metionín	Met	2,28	9,21	
Prolín	Pro	1,99	10,6	
Serín	Ser	2,21	9,15	
Treonín	Thr	2,09	9,1	
Tryptofán	Trp	2,43	9,44	
Tyrozín	Tyr	2,2	9,11	10,07
Valín	Val	2,32	9,62	

Autori: doc. RNDr. Šimon Budzák, PhD., Ing. Tibor Dubaj, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Matej Škubla, 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