



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády

Soutěžní číslo:



63. ROČNÍK

2026/2027

ŠKOLNÍ KOLO

KATEGORIE B

TEORETICKÁ ČÁST

ZADÁNÍ

20 BODŮ



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A	2 II. A																18 VIII. A
1 1,00794 H 1 2,20 Vodík																	2 4,0026 He Helium
2 6,941 Li 3 0,97 Lithium	4 9,0122 Be 4 1,50 Beryllium																
3 22,990 Na 11 1,00 Sodík	12 24,305 Mg 12 1,20 Hořčík																
		3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B						
4 39,098 K 19 0,91 Draslík	20 40,078 Ca 20 1,00 Vápník	21 44,956 Sc 21 1,30 Skandium	22 47,867 Ti 22 1,30 Titan	23 50,942 V 23 1,50 Vanad	24 51,996 Cr 24 1,60 Chrom	25 54,938 Mn 25 1,60 Mangan	26 55,845 Fe 26 1,60 Železo	27 58,933 Co 27 1,70 Kobalt	28 58,693 Ni 28 1,70 Nikl	29 63,546 Cu 29 1,70 Měď	30 65,38 Zn 30 1,70 Zinek	31 69,723 Ga 31 1,80 Galium	32 72,61 Ge 32 2,00 Germanium	33 74,922 As 33 2,20 Arzen	34 78,971 Se 34 2,50 Selen	35 79,904 Br 35 2,70 Brom	36 83,798 Kr 36 Krypton
5 85,468 Rb 37 0,89 Rubidium	38 87,62 Sr 38 0,99 Stroncium	39 88,906 Y 39 1,70 Yttrium	40 91,224 Zr 40 1,20 Zirkonium	41 92,906 Nb 41 1,20 Niob	42 95,95 Mo 42 1,30 Molybden	43 ~98 Tc 43 1,40 Technecium	44 101,07 Ru 44 1,40 Ruthenium	45 102,91 Rh 45 1,40 Rhodium	46 106,42 Pd 46 1,30 Palladium	47 107,87 Ag 47 1,40 Stříbro	48 112,41 Cd 48 1,50 Kadmium	49 114,82 In 49 1,50 Indium	50 118,71 Sn 50 1,70 Cín	51 121,75 Sb 51 1,80 Antimon	52 127,60 Te 52 2,00 Tellur	53 126,90 I 53 2,20 Jod	54 131,29 Xe 54 Xenon
6 132,91 Cs 55 0,86 Cesium	56 137,33 Ba 56 0,97 Baryum		72 178,49 Hf 72 1,20 Hafnium	73 180,95 Ta 73 1,30 Tantal	74 183,84 W 74 1,30 Wolfram	75 186,21 Re 75 1,50 Rhenium	76 190,23 Os 76 1,50 Osmium	77 192,22 Ir 77 1,50 Iridium	78 195,08 Pt 78 1,40 Platina	79 196,97 Au 79 1,40 Zlato	80 200,59 Hg 80 1,40 Rtuť	81 204,38 Tl 81 1,40 Thallium	82 207,20 Pb 82 1,50 Olovo	83 208,98 Bi 83 1,70 Bismut	84 ~209 Po 84 1,80 Polonium	85 ~210 At 85 1,90 Astat	86 ~222 Rn 86 Radon
7 ~223 Fr 87 0,86 Francium	88 226,03 Ra 88 0,97 Radium		104 261,11 Rf 104 Rutherfordium	105 262,11 Db 105 Dubnium	106 263,12 Sg 106 Seaborgium	107 262,12 Bh 107 Bohrium	108 270 Hs 108 Hassium	109 268 Mt 109 Meitnerium	110 281 Ds 110 Darmstadtium	111 280 Rg 111 Roentgenium	112 277 Cn 112 Kopernicium	113 ~287 Nh 113 Nihonium	114 289 Fl 114 Flerovium	115 ~288 Mc 115 Moskovium	116 ~289 Lv 116 Livermorium	117 ~291 Ts 117 Tennessin	118 293 Og 118 Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box (Vanadium, V) and its associated data:

- Relativní atomová hmotnost: 50,942
- Značka: V
- Elektronegativita: 1,50
- Název: Vanad
- Protonové číslo: 23

6 LANTHANOIDY

57 138,91 La 7,10 Lanthan	58 140,12 Ce 7,10 Cer	59 140,91 Pr 7,10 Praseodym	60 144,24 Nd 7,10 Neodym	61 ~145 Pm 7,10 Promethium	62 150,36 Sm 7,10 Samarium	63 151,96 Eu 7,10 Europium	64 157,25 Gd 7,10 Gadolinium	65 158,93 Tb 7,10 Terbium	66 162,50 Dy 7,10 Dysprosium	67 164,93 Ho 7,10 Holmium	68 167,26 Er 7,10 Erbium	69 168,93 Tm 7,10 Thulium	70 173,04 Yb 7,10 Ytterbium	71 174,97 Lu 7,10 Lutecium
--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	--	---

7 AKTINOIDY

89 227,03 Ac 1,00 Aktinium	90 232,04 Th 1,10 Thorium	91 231,04 Pa 1,10 Proaktinium	92 238,03 U 1,20 Uran	93 237,05 Np 1,20 Neptunium	94 {244} Pu 1,20 Plutonium	95 ~243 Am 1,20 Americium	96 ~247 Cm 1,20 Curium	97 ~247 Bk 1,20 Berkelium	98 ~251 Cf 1,20 Kalifornium	99 ~252 Es 1,20 Einsteinium	100 ~257 Fm 1,20 Fermium	101 ~258 Md 1,20 Mendělevium	102 ~259 No 1,20 Nobelium	103 ~260 Lr 1,20 Lawrencium
---	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	--

VZOREČKOVNÍK

Gibbsova energie a elektrochemický potenciál	Gibbsova energie a rovnovážná konstanta
$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$	$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$
Přepočet mezi logaritmy	Přepočet mezi logaritmy
$\ln x = \log x \cdot \ln 10 \doteq 2,303 \cdot \log x$	$\log x = \ln x \cdot \log e \doteq 0,434 \cdot \ln x$

VYBRANÉ KONSTANTY A PŘEVODNÍ VZTAHY

Avogadrova konstanta	Boltzmannova konstanta
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Atomová hmotnostní konstanta	Elektronvolt
$m_u = 1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Faradayova konstanta	Planckova konstanta
$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Rychlost světla ve vakuu	Molární plynová konstanta
$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Termodynamická teplota	Atmosférický tlak
$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$	$p_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
Standardní tlak	Standardní teplota
$p^\circ = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$	$T^\circ = 298,15 \text{ K}$
Standardní koncentrace	
$c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$	

ANORGANICKÁ CHEMIE

10 bodů

Autor / Autoři

RNDr. Alan Liška, Ph.D.
Heyrovského ústav AV ČR, v.v.i.
(Oddělení molekulární elektrochemie a katalýzy)

Odborná recenze

prof. RNDr. Jan Kotek, Ph.D.
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
(Katedra anorganické chemie)

Pedagogická recenze

Ing. Ondřej Šimůnek, Ph.D.
Ústav učitelství chemie a humanitních věd, VŠCHT Praha
Gymnázium, Praha 2, Botičská 1

Ústřední téma letošního ročníku Chemické olympiády jsou halogeny ve všech jejich podobách. Anorganické úlohy tak čerpají ze tří širších okruhů, které se navzájem propojují a doplňují.

Prvním z nich je **systematická chemie prvků 17. skupiny** periodického systému a jejich sloučenin. Zajímát nás budou vlastnosti reprezentativních, převážně binárních a ternárních sloučenin halogenů včetně jejich reakcí a přeměn.

Aby příprava na tuto část nebyla jen snahou naučit se co nejvíc empirických poznatků nazpaměť, jako druhá část nás čeká exkurze do **obecné a fyzikální chemie** aplikované na jevy, se kterými se setkáváme v chemii všeobecně, tedy ani halogeny nevyjímaje. Nevyhneme se úvahám o elektronové struktuře atomů a molekul, elektronegativitě a polaritě vazby. Zaměříme se na kyselost a redoxní vlastnosti, protože s důsledky těchto dvou konceptů se musí počítat při objasňování většiny pozorovaných dějů na molekulární úrovni.

Třetí typ úloh bude inspirován **analytickou chemií** sloučenin halogenů. Procvičíme si kvalitativní důkazové reakce jednotlivých iontů, zdůrazníme u nich podobnosti a rozdíly. Nevynecháme ani kvantitativní volumetrická stanovení, jejich princip a varianty.

Hlavní nástroje výbavy úspěšného řešitele představuje periodická tabulka a údaje v ní obsažené, dovednost provádět rychle a bezchybně základní chemické výpočty, trochu učebnicových znalostí a také schopnost logického myšlení.

K tomu Vám přeji také hodně štěstí a příznivých okolností, aby pro Vás řešení úloh bylo příjemnou a poučnou zábavou.

Autor

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) Housecroft, C., Sharpe, A.G.: *Anorganická chemie*. VŠCHT, Praha **2014**, kapitoly 2 (str. 30 – 57), 7, 8 (str. 201 – 259), 17 (str. 577 – 608).
Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: *Chemie prvků* (svazek I). Informatorium, Praha **1993**, str. 72 – 77, 522 – 528.
Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: *Chemie prvků* (svazek II), Informatorium, Praha **1993**, str. 965 – 1101.
Muck, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. Academia, Praha **2006**, str. 71 – 75, 156 – 181, 333 – 334.
Heslop, R.B., Jones, K.: *Anorganická chemie*. SNTL, Praha **1982**, str. 101 – 146, 163 – 165, 235 – 266, 523 – 564.
- 2) Büchner, W., Schliebs, R., Winter, G., Büchel, K.H.: *Průmyslová anorganická chemie*. SNTL, Praha **1991**.
- 3) Renger, F., Kalous, J.: *Analytická chemie I*. Univerzita Pardubice, Pardubice **2004**.
(dostupné na https://www.chesapeake.cz/chemie/download/skripta/vs/analyticka_chemie_I.pdf)

Úloha 1 Halogeny nejen v záporných oxidačních číslech**4 body**

Na rozdíl od snad nejběžnějších sloučenin halogenů, v nichž nabývá fluor, chlor, brom nebo jod záporné oxidační číslo, a jsou tudíž přítomny typicky jako anionty, se v této úloze podíváme na jiné typy sloučenin, v nichž bývá oxidační stav halogenu nezřídka kladný.

Začneme nejelektronegativnějším halogenem, tedy fluorem. Vzhledem k poloze fluoru v periodické tabulce se nedá předpokládat jeho vyšší vaznost než 1. Nicméně i to by stačilo, aby se fluor mohl angažovat ve struktuře kyseliny fluorné.

1) Načrtněte elektronový vzorec kyseliny fluorné. Určete tvar této molekuly.

Otázka přesné elektronové distribuce v rámci této molekuly není v kontextu chemického názvosloví úplně jednoznačná. Pokusme se tento zádrhel obejít kvalitativně s využitím symbolů "+", "-" a "0".

2) Přiřaďte uvedené symboly atomům přítomným ve struktuře kyseliny fluorné.

Kromě kovalentních vazeb se tak ve struktuře kyseliny fluorné uplatňuje i významná elektrostatická interakce mezi dvěma konkrétními atomy.

3) O které dva atomy jde? Jak tato interakce ovlivňuje vazebný úhel?

O tom, že kyselina fluorná je pozoruhodná molekula, není pochyb. Mohlo by nás tedy zajímat, jak ji lze připravit.

4) Uveďte vyčíslenou rovnici vzniku kyseliny fluorné z elementárního fluoru. Pro zjednodušení předpokládejte, že vedlejším produktem reakce je fluorovodík. Jakou pracovní teplotu byste zvolili?

Kyselina fluorná rozhodně nepatří ke stálým látkám. Je velmi těkává, vře při teplotě $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v plynném stavu je hodně reaktivní.

5) Napište vyčíslenou rovnici samovolného rozkladu plynné kyseliny fluorné, který probíhá s poločasem zhruba 30 min.

Kyselina fluorná reaguje i s vodou.

6) Napište a vyčíslete rovnici příslušné reakce.

Těžší halogeny (od chloru níže) se vyznačují podstatně širší nabídkou existujících sloučenin s kyslíkem, než tomu je u fluoru. Ačkoliv jde vesměs o látky reaktivní díky jejich oxidačním účinkům, lze najít podmínky, za nichž jsou bezpečně skladovatelné a definované použitelné.

Kromě oxidů a oxokyselin těžších halogenů existuje zajímavá skupina binárních sloučenin, ve kterých vystupují vždy pouze dva různé halogeny. Zejména pokud jde o dva sousední prvky v periodické soustavě, výsledné fyzikální a chemické vlastnosti takových sloučenin často odpovídají průměru vlastností zúčastněných elementárních halogenů podle poměru zastoupení.

7) Jak se souhrnně označují binární sloučeniny dvou různých halogenů?

Z principu je jasné, že se bude jednat o látky reaktivní (podobně jako výchozí elementární halogeny) a že půjde o látky kovalentní.

8) Které vlastnosti byste u takových sloučenin očekávali? U následujících tvrzení označte, která jsou správná a která jsou chybná.

- a) velmi vysoké body varu ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) bez rozkladu
- b) snadná hydrolyzovatelnost

- c) radikálový charakter (přítomen nepárový elektron)
- d) absence zbarvení (obsahují jen p-prvky)
- e) schopnost tvořit polyhalogenidové ionty

Mějme tři různé prvky, halogeny **X**, **Y** a **Z**. Látka **A** vzniká z halogenů X_2 a Y_2 při laboratorní teplotě a představuje tmavě červenou krystalickou látku s teplotou tání $41\text{ }^\circ\text{C}$. Látka **A** nicméně již při $20\text{ }^\circ\text{C}$ disociuje z 8 % na výchozí halogeny X_2 a Y_2 . Reaguje-li halogen Y_2 s halogenem Z_2 v plynném stavu při 250 až $300\text{ }^\circ\text{C}$, vzniká látka **B**, která reaguje s oxidem křemičitým, a tudíž napadá sklo. Sloučenina **B** je citlivá také na vlhkost. Řízená reakce mezi halogeny X_2 a Z_2 při $20\text{ }^\circ\text{C}$ poskytuje slámově žlutou kapalnou látku **C** s bodem tuhnutí $9\text{ }^\circ\text{C}$. Analogická reakce mezi plynným chlorem a halogenem Z_2 uskutečněná při 200 až $300\text{ }^\circ\text{C}$ vede ke vzniku bezbarvé plynné sloučeniny **D**, která je ze všech látek v této úloze nejreaktivnější a je schopna zapalovat např. dřevo nebo azbest. V průběhu 2. světové války byla nasazena Němci při bojích ve Velké Británii v podobě zápalných pum.

Látková množství X_2 a Y_2 vzniklých samovolnou disociací sloučeniny **A** jsou stejná.

9) Určete název a vzorec látky A, napište vyčíslenou rovnici její přípravy.

Tvar molekuly **B** je pentagonální bipyramida. Při reakci s vzdušnou vlhkostí reaguje nejprve v molárním poměru $1 : 1$. Sloučenina **C** se používá v analytické chemii ke stanovení obsahu kyslíku v oxidech nebo oxoaniontech. Látka **D** má stejnou stechiometrii jako sloučenina **C** a obě tyto molekuly mají tvar „T“. Sloučenina **D** nachází uplatnění v procesu obohacování uranu pro jaderné zbraně nebo atomovou energetiku, během kterého je potřeba převést kovový uran na těžavější látku **E** s přezdívkou „hex“, jejíž molekula má tvar oktaedru. Vedlejším produktem této reakce je jiná binární sloučenina **F** odvozená od halogenu Z , obsahující 65,1 hm. % chloru.

10) Identifikujte látku B chemickým názvem a vzorcem. Napište rovnici naznačeného počátečního rozkladu sloučeniny B vodou (jedním molem H_2O) a dále také rovnici úplného rozkladu látky B ve vodě.

11) Identifikujte sloučeninu C vzorcem a názvem. Napište vyčíslenou rovnici reakce látky C s oxidem boritým.

12) Napište vzorec a název látky D a vyčíslenou rovnici její přípravy.

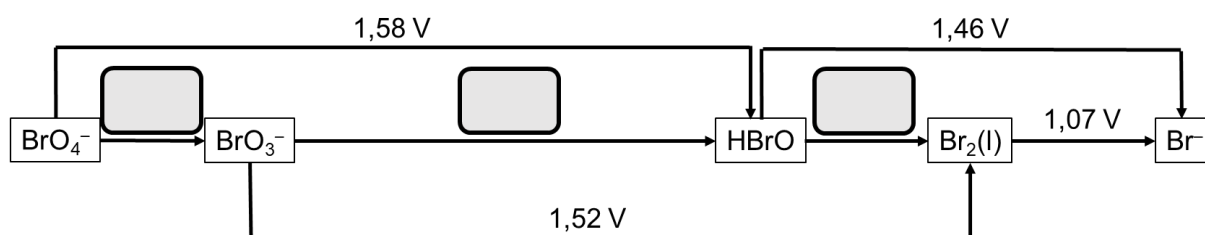
13) Identifikujte sloučeninu E názvem a vzorcem, napište vyčíslenou rovnici jejího vzniku. Podobně objasněte identitu (název a vzorec) látky F.

Úloha 2 Redoxní vlastnosti halogenů

3,5 bodu

Chemické částice odvozené od halogenů skýtají nemalé možnosti redoxních reakcí. Ve většině případů vystupují vůči jiným látkám jako oxidační činidla. Pro odhalení rovňav v rámci různých oxidačních stavů jednoho prvku je vhodné konstruovat některý z diagramů stability reprezentantů jednotlivých oxidačních stavů, z nichž nejjednodušší jsou Latimerovy diagramy.

1) Vypočítejte a doplňte v naznačeném Latimerově diagramu bromu (platném pro kyselý roztok, pH 0) chybějící standardní redoxní potenciály.



Jedna z poloreakcí, která se využívá v odměrné analýze, zahrnuje redoxní pár $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$. Odměrná metoda se nazývá bromatometrie a vedle řady organických analytů je vhodná také pro stanovení anorganických iontů z p-bloku schopných dvouelektronové oxidace. Vizuální kontrola bodu ekvivalence je umožněna přidávkem indikátoru, např. methylčerveně, který se přitom ireverzibilně přeměňuje na bromovaný derivát s odlišným zbarvením.

- 2) Aby mohlo dojít k bromaci indikátoru, musí na konci titrace vznikat brom. Vysvětlete, odkud se vezmou potřebné reaktanty pro vznik bromu, a uveďte, v jakém prostředí k této reakci dochází. Následně vše zapíšte vyčíslenou chemickou rovnicí této reakce (v iontovém tvaru).

K posouzení, jestli je určitá reakce vhodná pro analytické stanovení, je třeba vyhodnotit nejprve termodynamické hledisko. Jak standardní redoxní potenciál E° , tak logaritmus rovnovážné konstanty ($\ln K$ nebo $\log K$) jsou ekvivalenty změny standardní Gibbsovy energie ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Pro zjednodušení můžeme předpokládat, že chyba stanovení daná odečtem spotřeby z byrety může při velmi pečlivé práci činit zhruba 0,05 ml na 25,00 ml. Nezreagovaný podíl titračního činidla k jeho celkové spotřebě by neměl tuto chybu převyšovat.

- 3) Uvažujte obecný redoxní pár typu $\text{M}^{(n+2)+}/\text{M}^{n+}$. Napište vyčíslenou rovnici reakce s bromičnanovými anionty v kyselém prostředí za vzniku bromidových iontů jako produktu. Určete celkový počet vyměněných elektronů.
- 4) Vypočítejte pro rovnováhu z bodu 3 minimální hodnotu $\log K$, aby reakce proběhla kvantitativně, tj. aby poměr množství nezreagovaného činidla k jeho spotřebě nebyl větší než výše uvedená chyba odečtu z byrety. Předpokládejte, že stanovení probíhá v roztoku o konstantním $\text{pH} = 0$, rozdíl mezi aktivitami a rovnovážnými koncentracemi nezhledňujte. Pro zjednodušení zanedbejte nezreagované množství bromičnanových iontů v součtu množství výchozích bromičnanů a vzniklých bromidů.
- 5) Přepočítejte hodnotu $\log K$ z bodu 4 na minimální rozdíl redoxních potenciálů ΔE° .
- 6) Posuďte, které analyty z nabídky jsou z termodynamického hlediska bromatometricky stanovitelné při $\text{pH} = 0$ a které ne. Hodnota E° pro redoxní pár $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ je 1,44 V. Pozn.: u těch částic, jejichž struktura v daném prostředí není úplně jasná, jsou uvedena oxidační čísla, nikoliv náboje.

Analyt	Redoxní pár	E° / V	Odpověď (ANO / NE)
Sn^{II}	$\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$	0,14	
As^{III}	$\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}^+/\text{H}_3\text{AsO}_3$	0,56	
Sb^{III}	$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$	0,75	
Tl^+	$\text{Tl}^{\text{III}}/\text{Tl}^+$	1,26	
Au^{I}	$\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}$	1,36	
Rh^{IV}	$\text{Rh}^{\text{VI}}/\text{Rh}^{\text{IV}}$	1,46	
Pb^{2+}	$\text{Pb}^{\text{IV}}/\text{Pb}^{2+}$	1,66	

Úloha 3 Zamčená skříňka s chemikáliemi

2,5 bodu

A konečně se našel... co? No přece klíč od té zapomenuté, před lety nalezené skříňky s chemikáliemi. Tak pojďme na to, podívejme se, co je uvnitř. Pro jistotu jsme umístili tento poklad do zapnuté digestoře, člověk nikdy neví. Jak ji právě otevíráme, nevypadá to tak zle. Ten, kdo do ní vzorky ukládal, dbal na pořádek. Obsahuje krabičku s nápisem

„NaX“ obsahující čtyři pečlivě uzavřené lékovky, ze kterých přes čiré průhledné sklo vyhlížejí bezbarvé krystalické prášky. Vedle krabičky ještě čtyři další prachovnice, také s bezbarvým obsahem. Průsvih je, že vzorce byly napsány na nálepky nejspíš lihovým popisovačem, a ten po čase vybledl. Na prachovnicích je patrné pouze něco jako „NO₃“ a to ještě s velkou fantazií. Nezbyvá než se pustit do kvalitativní analýzy. Lékovky z krabičky byly vyjmuty a označeny písmeny **A, B, C, D**. Podobně byly popsány prachovnice písmeny **E, F, G, H**. Ve zkumavkách byly ze všech látek připraveny 5% vodné roztoky. Všechny látky jsou tedy ve vodě dobře rozpustné.

- 1) Čím měl vzorce na nálepky autor sbírky chemikálií napsat, aby byly čitelné i po dlouhé době?
- 2) Objasněte identitu klíčových iontů sloučenin **A–H** s využitím informací z kvalitativní analýzy v následující tabulce a nápovědách pod tabulkou. Veškeré popsání chemické reakce dokumentujte vyčíslenými rovnicemi v iontovém tvaru.

	A	B	C	D
E	žlutá sraženina, nerozpustná v konc. NH ₃	–	nažloutlá sraženina nerozp. v konc. NH ₃	bílá sraženina nerozp. v konc. NH ₃
F	žlutá sraženina, nerozpustná v konc. NH ₃	–	nažloutlá sraženina rozp. v konc. NH ₃	bílá sraženina rozp. ve zř. NH ₃
G	–	bílá rosolovitá sraženina	–	–
H	zlatožlutá sraženina	bílá sraženina	bílá sraženina	bílá sraženina

Nápovědy k tabulce (na nápovědy neodpovídejte):

Políčka s pomlčkou označují případy, kdy nedošlo k pozorovatelné změně.

Ionty ve sloučeninách **A–D** jsou jednoduché halogenidy X[–] (X = F, Cl, Br, I). Kation Na⁺ byl prokázán plamenovou zkouškou jako žlutooranžové zbarvení.

Kation v soli **E** zbarvuje nesvítivý plamen zeleně, ion **F** se v plameni neprojevuje, ion **G** barví plamen cihlově červeně, ion **H** nevýrazně do modra. Anion ve vzorcích **E–H** je skutečně NO₃[–], prokázáný kroužkovou reakcí s FeSO₄ a konc. H₂SO₄.

Na uzávěrech nádob se solemi **B, E, H** byl vyražen symbol lebky se zkříženými hnáty.

Náš hrdina si ještě při práci s obsahem předmětné skříňky všiml několika dalších detailů. Pokuste se je vysvětlit.

- 3) Krystalky soli v lékovce **A** byly v těsném okolí uzávěru nažloutlé s charakteristickým "lékařským" dezinfekčním zápachem. Identifikujte látku způsobující zápach názvem, doložte proces reakce soli **A** s vlhkým vzduchem vyčíslenou chemickou rovnicí.
- 4) Podobně si šlo povšimnout v případě lékovky **B** slabě bílého náletu těsně poblíž uzávěru, který nebylo možné z jinak čirého skla odstranit ani vlhkým hadříkem, ani mechanickým leštěním. (Odhadněte podstatu bílého depozitu na skle názvem, předpokládejte binární sloučeninu. Za využití aproximativního vzorce běžného sodno-vápenatého skla Na₂O·CaO·6SiO₂ se pokuste zformulovat vyčíslenou rovnicí soli se sklem za přístupu vzdušné vlhkosti.)
- 5) Zbytky roztoku soli **F** v podobě zaschlých kapek na filtračním papíru pokrývajícím pracovní stůl se působením světla po čase začaly zbarvovat do šeda. Identifikujte látku zodpovědnou za zžednutí názvem.

ORGANICKÁ CHEMIE

10 bodů

Autor / Autoři

Matěj Pěnička

VŠCHT Praha

Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v. v. i., Praha

Václav Verner

VŠCHT Praha

Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v. v. i., Praha

Odborná recenze

prof. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.

VŠCHT Praha

Ing. Ivana Gergelitsová, Ph.D.

VŠCHT Praha

Gymnázium a základní škola T. G. Masaryka Mnichovice

Pedagogická recenze

Ing. Ondřej Šimůnek, Ph.D.

VŠCHT Praha

Gymnázium Praha 2, Botičská 1

Milé řešitelky, milí řešitelé,

v letošním ročníku chemické olympiády se zaměříme na základy chemie karbonylových sloučenin. Nejprve se budeme věnovat tomu, co to karbonylové sloučeniny jsou, jejich tautomerům a hydratovaným formám. Seznámíte se s pojmem kondenzace, na což naváže studium reaktivity karbonylových sloučenin.

Začneme nukleofilními atakami na samotnou karbonylovou skupinu i na α,β -nenasycený systém. Podrobněji se zaměříme na reakce s Grignardovými činidly a na využití Weinrebova amidu. Dále se budeme věnovat reaktivitě enolů a enolátů s elektrofilami a zmíníme také syntézu pinakolu a jeho přesmyk.

To celé doplní reakce enolátů s další karbonylovou sloučeninou, konkrétně aldolová adice a kondenzace, Michaelova adice, Claisenova kondenzace a malonesterová syntéza. V závěru se zaměříme i na analogické sloučeniny, například na reaktivitu nitroalkanů v Henryho reakci.

V domácím kole budete primárně řešit jednotlivé reakce (reakce látek s činidly z ostatních příkladů mohou sloužit jako vhodné procvičení). V následujících kolech pak mnohé z těchto reakcí využijete při syntézách výrazně složitějších molekul; proto se vám může hodit schopnost přehledně překreslovat i rozsáhlejší struktury.

Věříme, že si z této olympiády odnesete řadu znalostí, které využijete při dalším studiu i při práci v organické laboratoři.

Hodně úspěchů v chemické olympiádě i mimo ni přejí

autoři

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) Vybrané kapitoly středoškolských učebnic zabývající se problematikou karbonylových sloučenin.
- 2) McMurry, J.: *Organická chemie*, VUTIUM Brno **2015**:
Přehledný úvod ke karbonylovým sloučeninám (str. 605 – 612),
Kapitoly **19.1 – 19.10, 19.13**: Aldehydy a ketony: nukleofilní adiční reakce (str. 615 – 636, 640 – 644),
Kapitola **22**: Substituční reakce v α -poloze karbonylové skupiny (str. 745 – 763),
Kapitola **23**: Aldolizace karbonylových sloučenin (str. 775 – 796).
- 3) Tautomerie:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Tautomerie>
- 4) Rezonanční struktury:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Rezonan%C4%8Dn%C3%AD_struktura
- 5) Kondenzace jako chemická reakce:
[https://cs.wikipedia.org/wiki/Kondenzace_\(chemie\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Kondenzace_(chemie))
- 6) Aldolová reakce (aldolová adice):
https://cs.wikipedia.org/wiki/Aldolov%C3%A1_reakce
- 7) Aldolová kondenzace:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Aldolov%C3%A1_kondenzace
- 8) Nukleofilní konjugovaná adice:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Nukleofiln%C3%AD_konjugovan%C3%A1_adice
- 9) Michaelova adice:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Michaelova_reakce
- 10) Claisenova kondenzace:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Claisenova_kondenzace
- 11) Pinakolový přesmyk:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Pinakolov%C3%BD_p%C5%99esmyk
- 12) Malonesterová syntéza:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Synt%C3%A9za_malon%C3%A1tov%C3%BDch_ester%C5%AF
- 13) Henryho reakce:
https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_reaction
- 14) Weinrebova syntéza:
https://en.wikipedia.org/wiki/Weinreb_ketone_synthesis

Úloha 1 Hola hola, keton volá!**2,00 bodu**

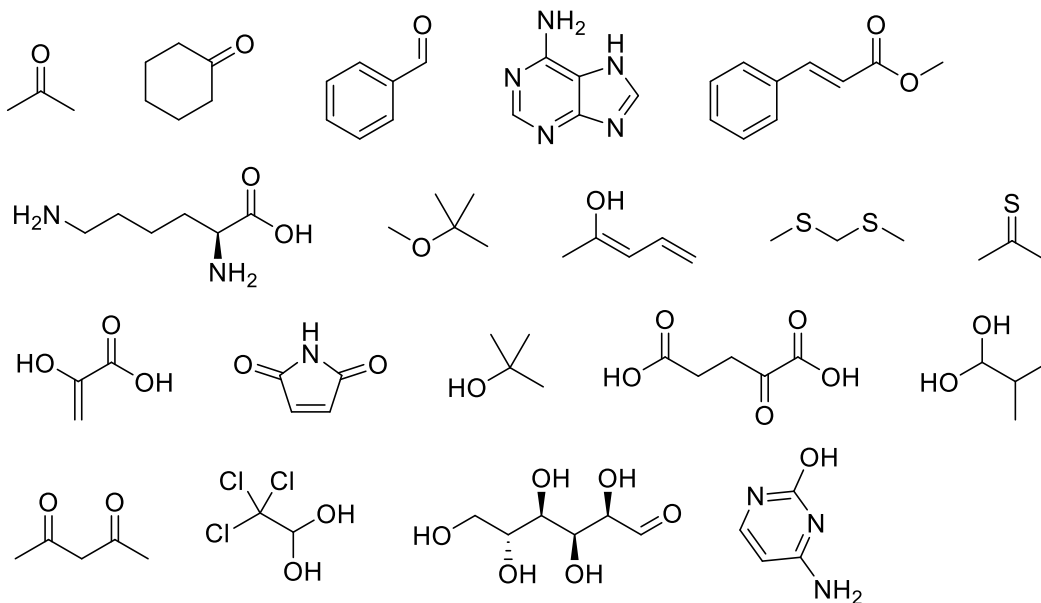
Jak jste se dočetli v úvodním textu, budeme se věnovat karbonylovým sloučeninám. Abychom se však mohli něčemu věnovat, musíme nejprve vědět, co to je.

- 1) Ze struktur uvedených pod otázkou 2) vyberte ty, které by šlo zařadit mezi karbonylové sloučeniny a určete, zda se jedná o aldehyd, keton, karboxylovou kyselinu, nebo její funkční derivát.**

(Poznámka: zde hledáme pouze karbonyly, které jsou karbonyly v uvedené formě, na ostatní se zaměříme v další otázce)

Dvojná vazba C=O je energeticky velmi výhodná, proto se můžeme setkat s mnoha strukturami, které samovolně přesmykají, případně odštěpují malou molekulu (nejčastěji vodu) právě za vzniku dvojné vazby C=O.

- 2) Z uvedených struktur vyberte ty, které budou spontánně přesmykat nebo odštěpovat vodu za vzniku karbonylové sloučeniny, pojmenujte strukturní motiv (geminální diol nebo enol), ze kterého bude karbonylová skupina vznikat a nakreslete vznikající strukturu.**

**Úloha 2 Má plechovej hrnek a pár zlatejch zrnek a nad hrobem polární vazby.****3,70 bodu**

Dvojná vazba mezi uhlíkem a kyslíkem je bezesporu polární, bavíme se zde o rozdílu elektronegativit kolem 1. Díky tomu může karbonylová sloučenina právě na atomu uhlíku reagovat s nukleofilem.

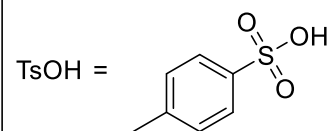
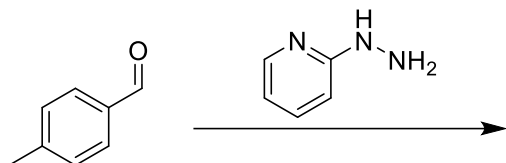
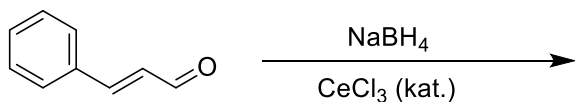
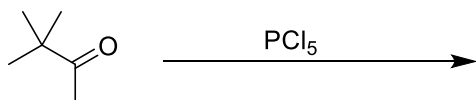
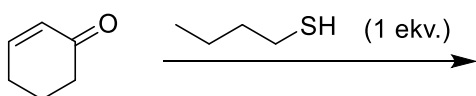
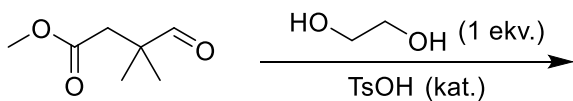
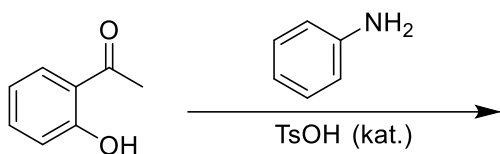
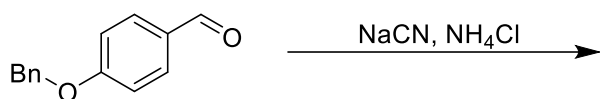
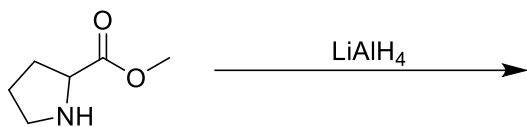
Mnohdy je však polarita vazby nedostatečná, a proto musíme karbonyl aktivovat. Nejčastěji se používají kyseliny (Bronstedovské i Lewisovské).

- 1) Nakreslete dvě rezonanční struktury protonovaného acetonu a tři rezonanční struktury protonovaného but-2-enalu (krotonaldehydu).**

Teď, když jsme si ukázali, jak na karbonylové sloučenině najdeme „plus“, pojďme ho spojit s nějakým „minus“.

- 2) Nakreslete struktury organických produktů následujících reakcí karbonylových sloučenin s nukleofily. Zvažte možnost reakce do dalšího stupně. Intermediáty, které v reakci vznikají a spontánně reagují dále**

budou hodnoceny parciálními body. Uvádějte vždy produkty po zpracování vodou (např. pokud vzniká alkoholát, uveďte alkohol).

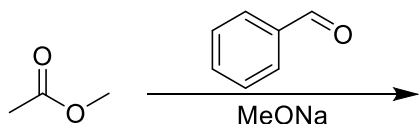
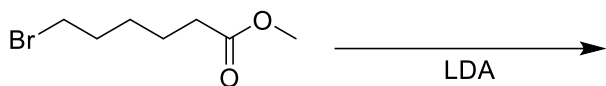
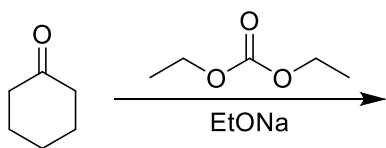
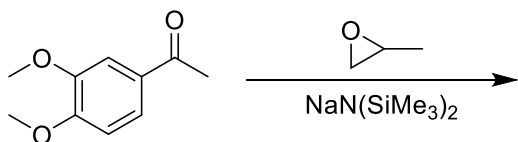
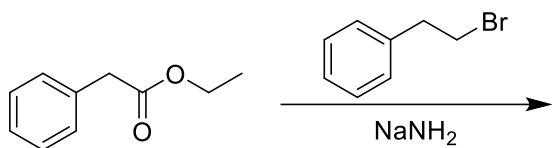


Úloha 3 Jak to myslíš kyselý? Od profesora Ketona z Bubenče nemohou být kyselé!**4,30 bodu**

Karbonylové sloučeniny a jejich deriváty patří mezi nejběžnější zástupce takzvaných C-kyselin. To znamená, že mají slabě kyselý vodík navázaný na uhlíku.

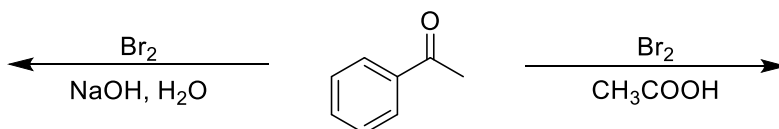
- 1) Na molekule acetaldehydu označte, na kterém atomu uhlíku se nachází kyselý vodík a nakreslete dvě rezonanční struktury aniontu vzniklého deprotonací acetaldehydu.
- 2) Nakreslete struktury organických produktů reakcí karbonylových sloučenin s elektrofilem v přítomnosti báze (zde uvedena vždy pod šipkou – znalost jejich vlastností se po vás nepožaduje). Vždy uvažujte pouze reakci do prvního stupně. Opět uvádějte produkty po vodném zpracování.

(Poznámka: reakce se typicky provádí tak, že se postupně přidává karbonylová sloučenina do roztoku báze, tím dojde k deprotonaci, a nakonec se přidá elektrofil.)

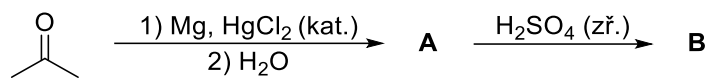


Některé substráty, například halogeny, jsou pro reakci s enolátem moc reaktivní, a proto se nechávají reagovat s enolem, jehož vznik je katalyzován kyselé.

- 3) Nakreslete struktury produktů reakce 1-fenylethanonu (acetofenonu) s bromem v kyselém a bazickém prostředí



Na závěr domácího kola se po elektrofilních a nukleofilních reakcích podíváme na jednu radikálovou a tzv. pinakolový přesmyk.



4) **Nakreslete struktury látek A a B.**