



57. ročník

2020/2021

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie B

Teoretická část – Zadání

20 bodů



ANORGANICKÁ CHEMIE

10 BODŮ

Autoři a recenze

Vojtěch Laitl

VŠCHT Praha, Fakulta chemicko-inženýrská Ústav fyzikální chemie
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.,

David Král Lesný

VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie, Ústav organické chemie

Petr Linhart

VŠCHT Praha, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyzikální chemie

Jakub Štěpánek

VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie, Ústav anorganické chemie

doc. RNDr. Jan Kotek, Ph.D.

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, katedra anorganické chemie

Letošní úlohy z anorganické chemie budou zaměřeny na chemické rovnováhy, zvláště pak na rovnováhy acidobazické, a dále též na rovnováhy srážecí a trochu i komplexotvorné. Nevyhneme se ani troše systematické chemie. Bude nás zajímat chování nekovů p-bloku (zvláště N, P, S a halogenů), ale maličko zabrousíme i do chemie známějších přechodných kovů (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag). Pro usnadnění přípravy na řešení úloh je zadání teoretické části Školního kola doprovázeno delším slovním úvodem, který shrnuje užitečné znalosti z chemických rovnováh.

Doporučená literatura:

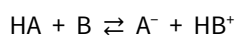
- 1) Běžné středoškolské učebnice.
- 2) Wikipedie (preferenčně anglická) a jiné důvěryhodné stránky (přednášky z univerzit apod.) zabývající se zmíněnými tématy.
- 3) Pro bližší podrobné studium lze doporučit i rozsáhlejší učebnice, např. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: *Anorganická chemie*, překlad 4. vydání, VŠCHT Praha, 2014, kap. 7 (str. 201–234) a pasáže týkající se vyjmenovaných přechodných kovů v kap. 21 a 22.



Acidobazické rovnováhy

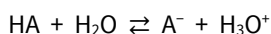
Na acidobazické reakce lze nahlížet očima Svanta Augusta Arrhenia (1887), pro něhož byly kyseliny látky odštěpující ve vodných roztocích proton, barvicí lakmusový indikátor na červenou a chutnající kyselou, zatímco zásady byly látky odštěpující hydroxidový ion, lakmus barvil na modro a chutnaly hořce. Nebo lze využít pohledů Johannea Nicolauda Brønsteda a také Thomase Martina Lowryho (byť jméno druhého vědce často nebývá v učebnicích zmiňováno, 1923), kteří sice na kyselinu nahlíželi obdobně jako Arrhenius (tj. látka odštěpující proton), ale zásadou pro ně byla sloučenina, která mohla proton do své molekuly přijmout – navázat jej na volný elektronový pár pomocí donor-akceptorové vazby. Obecnější pohled přinesl ve stejné době Gilbert Newton Lewis (1923), pro kterého byla kyselina látka elektronově deficitní a zásada látka disponující volným elektronovým párem. Neutralizací v Lewisově pojetí je tak vznik donor-akceptorové (tj. koordinačně-kovalentní) vazby, tedy i vznik koordinační sloučeniny (komplexu). Všechny tyto přístupy k dělení kyselin a bází jsou probírány v rámci běžného středoškolského učiva a měly by vám být známy. Nebývá to ale případ nejmladšího přístupu ke kyselinám a bázím, kterým je zobecnění Lewisovy teorie přinesené Ralphem Pearsonem (1963) – takzvaná teorie tvrdých a měkkých kyselin/bází (hard/soft acids/bases, HSAB). Díky rozdělení kationtů („kyselin“) na tvrdé (podobné protonu, tj. s malým poloměrem a velkou hustotou náboje, např. Fe^{3+} či Ti^{4+}) a měkké (se zcela opačnými vlastnostmi, tj. velké a málo nabitě kationty, např. Hg^+ nebo Au^+) a analogickému rozdělení aniontů („bází“; tvrdá báze má vysokou hustotu záporného náboje a připomíná svým chováním hydroxidový ion, např. F^- , zatímco měkká báze je velká a má tudíž malou hustotu náboje, např. I^- nebo Se^{2-}) je možné predikovat, jaká kombinace „kyselina“–„báze“ z iontů přítomných v roztoku bude přednostně vznikat. Lze totiž dovodit, že stabilní adukty tvoří kombinace tvrdých částic (tvrdá kyselina + tvrdá báze, které spolu velmi silně interagují elektrostaticky) nebo měkkých částic (měkká kyselina + měkká báze, jejichž interakce je převážně kovalentní). Oproti tomu, kombinace tvrdé kyseliny s měkkou bází nebo měkké kyseliny s tvrdou bází nevede ke vzniku stabilní vazby, a takové adukty (sloučeniny) spolu drží jen do doby, než potkají vhodnějšího partnera. Vzhledem široké škále iontových poloměrů kationtů a aniontů je pochopitelné mezi oběma limitními kategoriemi „velmi tvrdá“–„velmi měkká“ plynulý přechod, nicméně i pro nevyhraněné kyseliny a báze lze vysledovat alespoň základní trendy, např. čtyřmocná platina má velkou afinitu k fluoridovým iontům, zatímco platnatý ion se velmi pevně váže např. s fosfinovými ligandy. Přístup HSAB tak dokáže pomoci odhadnout, jaké koordinační sloučeniny (komplexy) jsou stálé a jaké budou snadno podléhat např. substitučním reakcím.

V úlohách se budeme zabývat hlavně Brønstedovým-Lowryho pojetím kyselosti a zásaditosti, tedy protolytickými reakcemi. Reakci kyseliny odštěpující H^+ (protogenní látky) s protofilní zásadou můžeme zobecnit jednoduchou rovnicí:



Je zřejmé, že anion A^- získává zásaditý charakter (lze jej opětovně protonovat), zatímco protonovaná zásada HB^+ má kyselý charakter (může přijatý proton odštěpit). Páry HA/A^- a B/HB^+ označujeme jako konjugované. HA je kyselinou, a anion A^- je její konjugovanou zásadou, zatímco B je zásadou, a kation HB^+ je její konjugovanou kyselinou.

Ve vodném roztoku se pro kyselinu stává bází voda – ta přijímá proton za vzniku oxoniového iontu. Rovnice disociace (deprotonace) kyseliny pak vypadá následovně:





Míru, s jakou dochází k disociaci, lze popsat rovnovážnou konstantou – tzv. disociační konstantou kyseliny (někdy označovanou jako konstanta acidity), K_A :

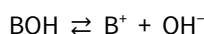
$$K_A = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})},$$

kde veličina „ a “ reprezentuje tzv. aktivitu dané látky a souvisí s množstvím částic, které jsou dostupné chemickým interakcím. Aktivita lze ve zředěných roztocích velmi dobře aproximovat relativní molární koncentrací, což vede k tzv. koncentrační disociační konstantě:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ve jmenovateli vztahu této rovnovážné konstanty chybí aktivita vody – ta je ve zředěných roztocích jednotková (molární koncentrace vody ve vodě se rozpuštěním malého množství nějaké látky prakticky nemění, aktivita „čisté“ fáze je rovna jedné). Hranaté závorky pak reprezentují tzv. relativní koncentraci, tedy číselnou hodnotu koncentrace, která odpovídá hodnotě v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ale je bezrozměrná. Důsledné odvození těchto vztahů vyžaduje rigoróznější fyzikálně-chemický aparát, nicméně pro naše další praktické úvahy nám stačí pouze přijmout výše zmíněné jako fakt.

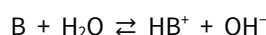
Arrheniovo pojetí báze umožnilo analogicky definovat i disociační konstantu báze (konstantu bazicity) pro reakci:



ve formátu:

$$K_B = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

Brønstedovo pojetí bazicity vychází z reakce:

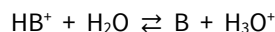


a vede k formálně velmi analogické konstantě bazicity:

$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$



Oproti Arrheniovu pojetí umožňuje Brønstedův přístup definovat pro vodné roztoky bázi disociační konstantu konjugované kyseliny, tj. rovnovážnou konstantu pro reakci:



ve tvaru:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{HB}^+]},$$

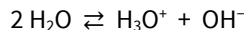
což usnadňuje chemikům život – není třeba pátrat v paměti nad různými definicemi a v tabulkách je vše uváděno jednotně.

Vzhledem k tomu, že většina hodnot K_A jsou poměrně malá nebo naopak velmi velká čísla, jsou konstanty acidity často tabelovány v logaritmické škále jako $-\log(K_A) = \text{p}K_A$.

Je vidět, že podle Brønstedovy teorie pro protonovatelnou bázi B platí:

$$K_A \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}]}{[\text{HB}^+]} \cdot \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Součin koncentrací oxoniových a hydroxidových iontů je formálně rovnovážnou konstantou popisující autoprotolýzu vody:



Rovnovážná konstanta autoprotolýzy vody se nazývá též iontový součin vody, označuje se K_w a má hodnotu (při 25 °C a standardním tlaku) 10^{-14} (koncentrace vody v ní opět nevystupuje, neboť aktivita vody ve vodě je jednotková, viz poznámka výše):

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$



Máme-li čistou vodu, tak nepochybně platí, že $[H_3O^+] = [OH^-]$. Důvodem je jak mechanismus vzniku jednotlivých iontů (viz rovnice výše), tak i celková elektroneutralita kapaliny (což je obecně platné – z žádného roztoku přece nešlehají blesky, takže množství náboje kationtů musí být vždy vyváženo přítomnými anionty). Aby byla splněna podmínka daná iontovým součinem, tak platí:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}.$$

Odtud je to jen krůček k nejběžnějšímu vyjádření kyselosti či zásaditosti roztoku pomocí veličiny pH. Její hodnotou je záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových iontů:

$$pH = -\log[H_3O^+],$$

který má v čisté vodě hodnotu $pH = 7$. Je-li hodnota pH roztoků různých látek nižší než 7, mluvíme o roztocích kyselých (převažuje koncentrace H_3O^+ nad koncentrací OH^-). Oproti tomu, je-li pH vyšší než 7, mluvíme o roztocích bazických (navrch má koncentrace OH^- nad H_3O^+).

Pro samotné řešení acidobazické rovnováhy v roztoku využíváme několika základních principů, ze kterých sestavujeme soustavu rovnic. Základem je určení částic, které jsou a mohou být v roztoku přítomny. Následně provedeme tzv. látkovou bilanci, kdy analytické koncentraci vybrané sloučeniny přiřadíme součty rovnovážných koncentrací jednotlivých forem dané látky. Taktéž provedeme nábojovou bilanci – součet celkového náboje kationtů (tj. suma koncentrací kationtů vynásobených jejich nábojem) musí být rovna celkovému náboji nesenému anionty. Se znalostí disociačních konstant a iontového součinu vody pak dostáváme soustavu rovnic, kterou lze matematicky řešit.

Můžeme si uvést jednoduchý příklad, kdy určíme hodnotu pH roztoku kyseliny octové (AcOH) o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. V takovém roztoku budou přítomny ionty H_3O^+ , OH^- , AcO^- a nedisociovaná kyselina AcOH.

Lze napsat vztahy pro:

Látkovou bilanci: analytická koncentrace $c(\text{AcOH}) = c = 0,01 = [\text{AcOH}] + [\text{AcO}^-]$.

Nábojovou bilanci: $[H_3O^+] = [OH^-] + [AcO^-]$.

Iontový součin vody: $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$.

Disociační konstantu: $K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [AcO^-]}{[AcOH]}$,

pro kterou v tabulkách najdeme, že:

$$pK_A(\text{AcOH}) = 4,76,$$

a tedy

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [AcO^-]}{[AcOH]} = 10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$



Z této soustavy čtyř nezávislých rovnic pro čtyři neznámé ($[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[AcOH]$, $[AcO^-]$) jsme principiálně schopni získat řešení. Rigorózní úpravy nás po chvilce hraní si s tužkou a papírem dovedou ke kubické rovnici:

$$[H_3O^+]^3 + K_A \cdot [H_3O^+]^2 - (K_w + K_A \cdot c) \cdot [H_3O^+] - K_A \cdot K_w = 0,$$

jejíž řešení ale není úplně triviální. Máme-li k dispozici vhodný program, můžeme zjistit, že:

$$[H_3O^+] = 4,09 \cdot 10^{-4} \text{ a } pH = 3,39.$$

Nicméně, aparát pro řešení kubických rovnic není úplně běžný, a proto je vhodné se nad bilancemi v roztoku zamyslet, a provést drobná zanedbání.

Předně – roztok bude kyselý, takže $[OH^-]$ bude v porovnání s ostatními ionty velmi malá. Při tomto zanedbání platí, že:

$$[H_3O^+] \doteq [AcO^-]$$

Po úpravách soustavy rovnic dostaneme již pouze kvadratickou rovnici, která lze řešit mnohem snadněji:

$$[H_3O^+]^2 + K_A \cdot [H_3O^+] - K_A \cdot c = 0,$$

a jejím řešením pomocí diskriminantu dostáváme:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4 \cdot K_A \cdot c}}{2} = 4,09 \cdot 10^{-4},$$

a

$$pH = 3,39.$$

Vidíme tedy, že výsledek se v rámci zaokrouhlení na tři platné číslice neliší od výsledku získaného rigorózním výpočtem.

Ve zjednodušení problému lze jít ještě dál – protože jde o slabou kyselinu (disociační konstanta je $1,74 \cdot 10^{-5}$), disociuje se jen málo a koncentrace $[AcO^-]$ je tak oproti $[AcOH]$ zanedbatelná. Lze tak psát:

$$c \doteq [AcOH],$$

a tedy

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [AcO^-]}{[AcOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{c}.$$



Odtud:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A \cdot c} = 4,17 \cdot 10^{-4}$$

a

$$\text{pH} = 3,38.$$

Z podobnosti vypočtených hodnot je vidět, že i druhé zanedbání bylo celkem oprávněné.

Z hlediska schopnosti disociovat lze rozdělit kyseliny a báze na tzv. silné (ve vodném roztoku dochází k jejich téměř úplné disociaci; nedisociovaná forma se v roztoku takřka nevyskytuje) a slabé (ty se ve vodném roztoku disociují jen málo; nedisociovaná forma je proto v roztoku významně majoritní). Škála síly kyselin a bází je ale samozřejmě plynulá – kromě označení kyselin/bází jako silných a slabých proto můžeme v učebnicích často číst i pojmy jako velmi silná, středně silná, velmi slabá apod. Rozdělení na tyto podkategorie se často vztahuje k hodnotám $\text{p}K_A$ – velmi silné kyseliny mají hodnoty $\text{p}K_A$ dosti zápornou, silné kyseliny kolem nuly, středně silné kyseliny mírně kladnou, slabé kyseliny pak mají $\text{p}K_A$ kolem hodnot 3–7, a velmi slabé kyseliny mají hodnoty $\text{p}K_A$ ještě vyšší.

Důležitým pojmem z oblasti acidobazických rovnovah je tzv. pufr (označovaný též jako „tlumivý roztok“). Jde buď o roztok slabé kyseliny částečně zneutralizované nějakou bází (protože je v takovém roztoku nadbytek kyseliny, jedná se o kyselý pufr), nebo o roztok slabé báze částečně zneutralizované nějakou kyselinou (v tomto případě je

výsledná směs bazická díky přítomnému nadbytku báze). „Tlumivá“ vlastnost pufru způsobí, že se při přidavku kyseliny nebo báze do roztoku pufru pH výsledné směsi příliš nezmění od počáteční hodnoty. Tato vlastnost je dána současnou přítomností Brønstedova konjugovaného páru – např. v kyselém pufru jsou vedle sebe přítomny srovnatelné koncentrace nedisociované kyseliny HA a její konjugované zásady A^- . Přídavek malého množství silné báze do tohoto roztoku pouze podpoří další disociaci kyseliny HA za vzniku částice A^- . Podobně, přídavek malého množství silné kyseliny vede k protonaci konjugované báze A^- za vzniku nedisociované kyseliny HA. Podíváme-li se na vztah definující disociační konstantu:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

a provedeme-li jeho zlogaritmování:

$$\log(K_A) = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

vynásobením mínus jedničkou a drobnou úpravu:

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

je vidět, že pokud se poměr koncentrací $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ v pufru přidavkem kyseliny či báze nějak dramaticky nezmění, zůstává hodnota pH celkem konstantní. Samozřejmě, přídavek kyseliny či báze k roztoku pufru musí být malý

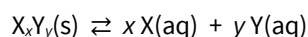


vzhledem ke koncentraci jednotlivých složek pufru. Zároveň je vidět, že nejvyšší tlumivou schopnost má roztok, ve kterém je poměr $[A^-]/[HA]$ roven jedné (tehdy je logaritmičtý člen roven nule, a tedy $pH = pK_A$). V takovém případě má totiž přidavek kyseliny či báze nejmenší vliv na změnu poměru $[A^-]/[HA]$. Mimochodem, danou rovnici můžete najít v učebnicích a analytických příručkách jako rovnici Hendersonovu-Hasselbalchovu.

Srážecí rovnováhy

Je-li řeč o nerozpustných sloučeninách, máme na mysli jejich velmi malé rozpustnosti (žádná sloučenina není úplně nerozpustná). Rozpouštění pevných iontových látek je samo o sobě zajímavým procesem. Dochází při něm k narušení vzájemných interakcí iontů v krystalových mřížkách a jejich převodu do roztoku. Pro rozpuštění je tak nutné, aby energie interakce iontů s molekulami rozpouštědla (například vody) převážila energii elektrostatických interakcí mezi ionty srovnanými v krystalové mřížce. V opačném případě se bude naopak z roztoku obsahujícího vhodnou kombinaci kationtů a aniontů vylučovat (srážet) nerozpustná sůl.

Rozpouštění a srážení ale není statická záležitost. Ve směsi pevné látky a rozpouštědla neustále dochází k převodu pevné látky do roztoku a ke krystalizaci rozpuštěné látky z roztoku. Ustavuje se tak rozpouštěcí rovnováha, při které se rychlosti obou dějů sobě rovnají. Mějme tedy sůl obecného vzorce X_xY_y . Popsaný proces lze zapsat rovnovážnou reakcí:



(náboje iontů nejsou pro přehlednost uvedeny, výrazy (s) a (aq) značí, zda se daná látka nachází v pevném skupenství nebo v roztoku).

Přestože nejde v pravém slova smyslu o chemický děj, můžeme pro něj definovat rovnovážnou konstantu podobně, jako je tomu zvykem u rovnovážných chemických reakcí. Obecně má její vyjádření tvar:

$$K_S = \frac{a(X)^x \cdot a(Y)^y}{a(X_xY_y)}$$

Jak je řečeno v části věnované acidobazickým rovnováhám, veličina a se nazývá aktivita dané látky/iontu a souvisí s množstvím částic, které jsou v dané fázi dostupné chemickým i jiným interakcím. Pro zředěné roztoky má aktivita hodnotu velmi blízkou molární koncentraci a lze ji tedy touto veličinou nahradit. Pevná látka X_xY_y je čistá

homogenní fáze, kde k interakcím s případnými reakčními partnery nemůže docházet. Aktivita takovýchto čistých látek je smluvně definována jako jedna. Rovnovážná konstanta pak přechází na tvar:

$$K_S = [X]^x \cdot [Y]^y,$$

nazývá se součinem rozpustnosti a je tedy pro danou látku (za dané teploty a tlaku) fyzikální konstantou.

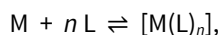
Součín rozpustnosti se tabeluje obvykle pro látky málo rozpustné, mívá tudíž nízké hodnoty, a proto se občas udává v podobě svého záporného logaritmu, např. $K_S(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $-\log\{K_S(\text{AgCl})\} = pK_S(\text{AgCl}) = 9,7$.



Rozpustnost se však může udávat i pomocí jiných veličin. Např. molární rozpustnost označovaná obvykle S je molární koncentrací nasyceného roztoku. Nasyceným roztokem rozumíme roztok, který je (za dané teploty a tlaku) v rovnováze s pevnou fází rozpuštěné látky.

Komplexotvorné rovnováhy

Vznik komplexní sloučeniny o obecném vzorci $[M(L)_n]$ probíhá podle obecné rovnice:



kde M je tzv. centrální atom, L je ligand, a n je koordinační číslo. Stabilitu vzniklého komplexu lze popsat celkovou konstantou stability komplexu β , která odpovídá rovnovážné konstantě pro obecnou reakci probíhající podle výše uvedené rovnice:

$$\beta = \frac{[M(L)_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

(hranaté závorky značí koncentraci; závorky ve vzorci komplexní částice byly pro přehlednost vynechány). Čím je hodnota konstanty stability vyšší, tím více (a obvykle i ochotněji) komplex vzniká.

Pokud může centrální ion kovu nebo ligand podléhat v systému jiným chemickým přeměnám (např. centrální ion kovu se může vázat do sraženiny nebo může tvořit hydroxidokomplex, ligand se může protonovat, atp.), budou koncentrace „volných“ M a L dostupných pro vznik komplexu menší než jejich analytické koncentrace a komplexní sloučenina bude vznikat obtížněji.

**Úloha 1 Je libo kyselé? Nebo hořké?****2,0 bodů**

Uvažujte slabou jednosytnou bázi.

- 1) **Sestavte soustavu čtyř rovnic, které popisují vztahy mezi částicemi v roztoku: iontový součin vody K_w , disociační konstantu konjugované kyseliny dané slabé báze $K_A(\text{HB}^+)$, látkovou bilanci (analytická koncentrace báze je $c(\text{B})$) a nábojovou bilanci (rovnost látkového množství kladného a záporného náboje všech iontů přítomných v roztoku).**
- 2) **Vhodnými matematickými úpravami odvodte kubickou rovnici vzhledem k $[\text{H}_3\text{O}^+]$.**
- 3) **Rozmyslete si, vliv které z částic lze ve výchozích rovnicích zanedbat, je-li koncentrace báze rozumně velká (vyšší než cca $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), a sestavte odpovídající kvadratickou rovnici.**
- 4) **Roztok amoniaku ve vodě má $\text{pH} = 9,19$. Pomocí rovnice odvozené v otázce 3 vypočítejte analytickou koncentraci amoniaku. $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+) = 9,27$.**

Při listování ve starých analytických tabulkách, které jste objevili pod vrstvou prachu na babiččině půdě, jste našli hodnotu $\text{p}K_B = 3,3$, zjištěnou při 25 °C. Myši bohužel ohlodaly hřbet knížky, takže pouze víte, že danou sloučeninou byl nějaký „...ylamin“. Sáhli jste tedy po moderních tabulkách, ve kterých jste našli pro několik běžných aminů hodnoty $\text{p}K_A$.

- 5) **Který z těchto aminů mohl být zmíněn v tabulkách z babiččiny půdy?**

$\text{p}K_A$: methylamin 10,6, ethylamin 10,8, diethylamin 11,0, triethylamin 10,7

Základní rovnovážnou reakcí, bez které by acidobazické reakce nefungovaly, je autoprotolýza vody. Běžně se uvádí, že její rovnovážná konstanta – iontový součin vody – má hodnotu 10^{-14} , z čehož pro čistou vodu plyne $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ a po zavedení $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7$. Ačkoli s touto hodnotou běžně počítáme, je toto vše pravda pouze přibližně. Hodnota rovnovážné konstanty autoprotolýzy vody totiž není magicky přesně 10^{-14} . Navíc je průběh autoprotolytické reakce vody ovlivněn teplotou, rovnovážná konstanta je tedy závislá na teplotě. Pro teplotu 25 °C má přibližně udávanou hodnotu, přesněji $1,008 \cdot 10^{-14}$. Při teplotě lidského těla (36,5 °C) tato konstanta činí $2,38 \cdot 10^{-14}$.

- 6) **Vypočítejte hodnotu pH neutrálního roztoku při teplotě lidského těla.**
- 7) **Z výše zmíněných hodnot iontového součinu vody při různých teplotách určete, zda je disociace vody na ionty procesem exotermickým, nebo endotermickým.**

**Úloha 2 Silná nebo slabá?****2,8 bodů**

Podívejme se na hodnoty pK_A halogenovodíkových kyselin shrnuté v následující tabulce.

kyselina	pK_A
HF	+3,5
HCl	-7
HBr	-9
HI	-11

1)

- Která z halogenovodíkových kyselin je nejsilnější?
- Čím je tento trend způsoben?
- Čím je způsoben velký skok mezi hodnotami pK_A HF a HCl?

Nyní se zaměříme na oxokyseliny. Následující tabulka shrnuje hodnoty pK_{A1} (tj. v případě vícesytných kyselin jde o disociační konstanty jejich prvního stupně) vybraných kyslíkatých kyselin.

kyselina	pK_{A1}	kyselina	pK_{A1}	kyselina	pK_{A1}
HNO ₂	3,2	H ₂ SO ₃	1,9	HClO	7,2
HNO ₃	-1,4	H ₂ SO ₄	-2,8	HClO ₂	2,0
H ₃ PO ₂	1,2	H ₂ SeO ₃	2,5	HClO ₃	-2,7
H ₃ PO ₃	1,8	H ₂ SeO ₄	-3,0	HClO ₄	-10
H ₃ PO ₄	2,1				
H ₃ AsO ₃	9,2				
H ₃ AsO ₄	2,2				

Pro **hrubý odhad** pK_{A1} oxokyselin byl odvozen empirický vztah $pK_{A1} = 8 - 5 \cdot p$. Existence takového pravidla naznačuje, že jedna z vlastností kyslíkatých kyselin vyjádřená parametrem „ p “ převažuje nad ostatními.

2) **O jakou vlastnost se jedná? Vyberte správnou odpověď.**

- Celkový počet atomů vodíku v molekule kyseliny.
- Pozice prvku centrálního atomu v periodické tabulce.
- Rozdíl počtu atomů kyslíku a vodíku v molekule kyseliny.
- Počet terminálních atomů kyslíku v molekule kyseliny.
- Celkový počet atomů kyslíku v molekule kyseliny.
- Oxidační číslo centrálního atomu v molekule kyseliny.



- 3) U špatných odpovědí navržených v otázce 2 vyberte dvojici kyselin, které mají stejnou diskutovanou vlastnost a významně se liší svou silou (tj. uveďte příklad, z kterého je zřejmé, proč jste danou možnost zavrhlí).

Správnou odpověď na otázku 2 nám pomohou vysvětlit Lewisovy vzorce a rezonanční efekt, který znáte spíše z organické chemie.

- 4) Na příkladu kyseliny seleničité a kyseliny selenové vysvětlete, proč má právě zvolený parametr z odpovědi na otázku 2 tak zásadní význam pro sílu kyselin. Nakreslete všechny rezonanční struktury aniontů $(\text{SeO}_3)^{2-}$ a $(\text{SeO}_4)^{2-}$ a na základě toho rozhodněte, který ze dvou aniontů je v roztoku stabilnější. Co to znamená pro sílu kyseliny, ze které pochází?

Jiný kraj – jiný mrav. Zatímco v našich končinách máčíme hranolky v majonéze, tatarské omáčky nebo v kečupu, v Anglii se tato příloha tradičního pokrmu „fish & chips“ konzumuje pocákaná octem. Pravda, kořeněným různými dalšími přísadami, ale přece jenom octem...

- 5) Vypočítejte pH 8% vodného roztoku kyseliny octové (AcOH). Hustota octa je $1,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{p}K_A = 4,76$.
- 6) Jaké pH bude mít roztok, který vznikne naředěním 10 ml octa vodou na celkový objem 1000 ml?

Hodnota pH roztoků silných kyselin se na rozdíl od slabých kyselin vypočítá obvykle velmi snadno – jedná-li se o silnou kyselinu, lze přibližně počítat s tím, že je zcela disociovaná, a tedy $c(\text{HA}) = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ (pro rozumně koncentrované roztoky lze zanedbat vliv autoprotolýzy vody a iontů OH^-). Máme-li tedy roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, je $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01$ a pH je tedy rovno 2.

- 7) Jaké pH bude mít roztok vzniklý smísením 1 ml 0,01M roztoku HCl s 35 ml vody? Objemové změny zanedbejte.
- 8) Jaké by bylo pH směsi, kdybychom 1 ml 0,01M roztoku HCl smíchali s 35 ml acetátového pufru, ve kterém jsou koncentrace AcOH i koncentrace AcONa stejné a činí $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- 9) A jaké pH bude mít roztok vzniklý smícháním 1 ml 0,01M roztoku HCl s $1,000 \text{ m}^3$ vody?
- 10) Jaké pH bude mít 0,1M roztok AcONa?

**Úloha 3 (Ne)rozpuštění****1,6 bodů**

- 1) **Odvoďte obecný vztah pro přepočítání součinu rozpustnosti K_s na molární rozpustnost S pro sůl obecného vzorce X_xY_y .**

Záporné dekadické logaritmy součinů rozpustností vybraných obtížně rozpustných stříbrných solí jsou při 25 °C následující: $pK_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 16,1$; $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,9$; $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$ ($M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 418,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- 2) **Která ze zmíněných solí má nejvyšší molární rozpustnost? Kolik činí?**
- 3) **Která ze solí diskutovaných v otázce 2 má největší rozpustnost v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$? Kolik činí?**

Rozpustnost látek dobře rozpustných se udává kromě molární koncentrace (molarity) např. též v jednotkách molality (tj. v molech látky v 1 kg rozpouštědla), ale i v jednotkách hmotnostního zlomku (tj. v gramech látky ve 100 g roztoku), nebo v gramech látky ve 100 ml rozpouštědla, případně v gramech látky rozpuštěné na 100 ml roztoku. K převodu jednotek je pak někdy nutné znát i hustotu daného roztoku.

Do žíhacího kelímku bylo při 25 °C napipetováno 5,00 ml nasyceného vodného roztoku neznámé látky **X**. Hmotnost roztoku činila 6,45 g. Poté byla voda odpařena a zbytek byl vyžehán při teplotě 600 °C. Hmotnost vyžehaného odparku činila 1,63 g.

- 4) **Srovnáním s následujícími možnostmi určete, o kterou látku patrně šlo.**

$x(\text{Na}_2\text{SO}_4)$:	$27,9 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$;	$M(\text{Na}_2\text{SO}_4)$:	$142,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$x(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:	$29,6 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$;	$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:	$106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$x(\text{Li}_2\text{SO}_4)$:	$34,2 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$;	$M(\text{Li}_2\text{SO}_4)$:	$109,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$x(\text{MgSO}_4)$:	$36,3 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$;	$M(\text{MgSO}_4)$:	$120,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Navážka hydrátu neznámé látky **X** z experimentu výše (tedy nyní už určené na základě její rozpustnosti) o hmotnosti 0,250 g byla žíhána při 600 °C. Hmotnostní úbytek činil 35 mg ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- 5) **Určete, o jaký hydrát látky **X** šlo. Výsledek uveďte v podobě $X \cdot n\text{H}_2\text{O}$.**
- 6) **Vypočítejte rozpustnost látky **X** v gramech jejího hydrátu $X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na 100 ml roztoku.**
- 7) **Určete molaritu nasyceného roztoku látky **X**.**
- 8) **Určete molalitu nasyceného roztoku látky **X**.**

**Úloha 4 (Ne)známé sloučeniny stříbra****1,6 bodů**

Přechodné kovy jsou typické svou schopností tvořit širokou škálu koordinačních sloučenin. Nejinak je tomu i u vzácných, chcete-li mincovních kovů, jako je například stříbro. Jeho sloučeniny jsou však také dobře známy v anorganické a analytické chemii srážecích rovnovah, protože tento prvek tvoří také nemalý počet nerozpustných iontových sloučenin. Mezi jinými lze jako příklad uvést AgCl, AgBr, AgI, AgSCN, Ag₂CrO₄ nebo Ag₂SO₄. Podstatnou vlastností důležitou pro klasickou i instrumentální analýzu je barva těchto sraženin, pojďme se na ni podívat podrobněji.

O řadě sloučenin stříbra se v literatuře dočteme, že jsou bílé, nejde však o univerzální vlastnost.

1) Z uvedeného seznamu vyberte sloučeninu, pro které toto tvrzení neplatí (možno více správných odpovědí).

- a) AgCl
- b) AgBr
- c) AgI
- d) AgSCN
- e) Ag₂CrO₄
- f) Ag₂SO₄

I sloučeniny, které lze v čistém stavu připravit jako bílé látky, delším stáním na světle tmavnou až černají. Důvodem je jejich fotolýza, jež z termodynamického hlediska ochotně probíhá díky stabilizaci ušlechtilého kovu v jeho elementárním stavu.

2) Zapište úplnou rovnici fotolýzy bromidu stříbrného.

Součin rozpustnosti K_s pro AgCl, AgBr a AgI činí: AgCl: $1,8 \cdot 10^{-10}$, AgBr: $5,4 \cdot 10^{-13}$, AgI: $8,5 \cdot 10^{-17}$.

3) Který z halogenidů stříbrných je nejméně rozpustný?

Halogenidy stříbrné lze od sebe alespoň částečně separovat – AgCl a AgBr jsou rozpustné v roztoku amoniaku za vzniku diamminstříbrného kationtu, AgI nikoliv. AgI je (stejně jako AgCl a AgBr) rozpustný v roztoku thiosíranových iontů za vzniku bis(thiosulfáto)stříbrnanového aniontu. Oba komplexy mají kolem centrálního stříbrného iontu lineární uspořádání.

4) Zapište v iontovém tvaru rovnici, kterou popíšete chemické rozpouštění AgCl ve vodném roztoku amoniaku.

5) Zapište v iontovém tvaru rovnici, kterou popíšete chemické rozpouštění AgI ve vodném roztoku thiosíranu.

6) Nakreslete strukturní vzorec obou zmíněných komplexních iontů. Jakým atomem se koordinuje thiosíranový anion a proč?



Směs AgCl, AgBr a AgI o hmotnosti 1,00 g byla důkladně promyta roztokem amoniaku. Z filtrátu bylo nadbytkem NaI vysráženo 1,12 g jodidu stříbrného. Hmotnost AgI v původní směsi, který se v amoniaku nerozpustil, činila 0,20 g.

7) **Vypočítejte hmotnosti AgCl a AgBr v původním vzorku. $M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{AgBr}) = 187,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{AgI}) = 234,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.**

V příkladech výše jsme uvažovali reakce pevných fází halogenidů stříbrných se dvěma komplexotvornými činidly, s amoniakem a s thiosíranovým aniontem.

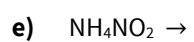
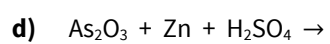
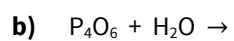
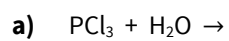
8) **Na základě textu výše vyberte správné tvrzení o zmíněných komplexních iontech (možno více správných odpovědí):**

- a) Bis(thiosulfáto)stříbrnanový anion má vyšší konstantu stability než diamminstříbrný kation.
- b) Diamminstříbrný kation má vyšší konstantu stability než bis(thiosulfáto)stříbrnanový anion.
- c) Vznik bis(thiosulfáto)stříbrnanového aniontu je pH-dependenční, v zásaditém prostředí probíhá obtížněji.
- d) Vznik diamminstříbrného kationtu je pH-dependenční, v prostředí o nízkém pH probíhá obtížněji.
- e) Vznik ani jednoho z obou komplexních iontů nezávisí na pH prostředí.
- f) Nelze jednoznačně určit, jaký z komplexních iontů má vyšší konstantu stability.

Úloha 5 Trocha systematiky

0,5 bodů

1) Doplňte a vyčíslete rovnice následujících reakcí:



**Úloha 6 Kov sloučenin mnoha barev****1,5 bodů**

Jak už z názvu úlohy trochu plyne, budeme se zabývat chromem, který své pojmenování získal právě z důvodu velké pestrosti svých sloučenin. Chrom se průmyslově vyrábí z minerálu zvaného chromit, který se řadí mezi spinely – minerály obecného vzorce $A^{\text{II}}B^{\text{III}}_2O_4$. Jeho zpracování následně může probíhat dvěma cestami – buď se přímo redukuje uhlíkem za vzniku slitiny dvou kovů (reakce I), a nebo se zvolí složitější postup, na jehož konci je čistý chrom. Tato druhá alternativa začíná alkalickým tavením s KOH v přítomnosti kyslíku (reakce II). Produktem tavení je následně chroman, který se dále redukuje za vysoké teploty koksem za vzniku oxidu chromitého (reakce III). Z oxidu chromitého lze kovový chrom získat aluminotermicky (reakce IV).

- 1) Napište vzorec chromitu a systematicky jej pojmenujte.**
- 2) Na základě popisu v textu napište a vyčíste chemické reakce I–IV.**
- 3) Vypočítejte, jaké maximální množství rudy obsahující 58 % chromitu a 42 % hematitu lze efektivně zpracovat s 10 kilogramy hydroxidu draselného. Jaké množství chromu by bylo možné teoreticky získat?**

Běžnou sloučeninou chromu, se kterou se můžeme potkat v laboratoři, je dichroman draselný.

- 4) Nakreslete strukturní elektronový vzorec dichromanového aniontu.**

Z dichromanu draselného lze snadno připravit chroman draselný.

- 5) Napište vyčíslenou rovnici této reakce.**

Z dichromanu draselného lze snadno připravit i sloučeniny chromité. Jednou z běžných sloučenin je kamenec chromito-draselný, který lze připravit redukcí ethanolem v prostředí kyseliny sírové. Ethanol je při dané reakci oxidován na acetaldehyd.

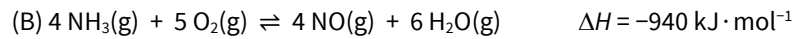
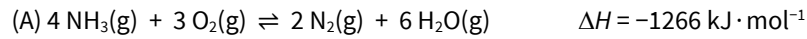
- 6) Napište vyčíslenou rovnici této reakce.**

Ačkoliv je šestimocný chrom velmi toxický a potenciálně karcinogenní, jedna jeho sloučenina je hojně používaná pro předvedení efektní chemické sopky.

- 7) O kterou sloučeninu jde? Napište vyčíslenou rovnici jejího termického rozkladu.**



Reakcí popsanou v otázce 7 lze připravit oxid chromu, který je schopen katalyzovat oxidaci amoniaku. Tento proces nejlépe vystihují dvě rovnice:



Tyto reakce probíhají při zvýšené teplotě (cca 600 °C) souběžně v poměru cca 2:1 (A:B).

8)

- a) Zvýšíme-li tlak v reakční nádobě, na jakou stranu se posune rovnováha reakce?
- b) Snížíme-li teplotu, na jakou stranu se posune rovnováha reakce?

**ORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Garant****Ing. Ondřej Šimůnek, Ph.D.***Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha
Gymnázium, Praha 2, Botičská 1***Autorský a recenzní tým****Martin Brokeš***Ústav organické chemie, VŠCHT Praha***Olga Ryparová***Olinium***Jan Řeháček***Ústav organické chemie, VŠCHT Praha***Ing. Petra Ménová, Ph.D.***Ústav organické chemie a Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha*

Milí studenti, letošní ročník chemické olympiády je zaměřen na chemii alkanů a alkenů, a to především na následující aspekty:

- 1) Názvosloví alkanů, cykloalkanů a alkenů.
- 2) Isomerie organických látek (řetězová, polohová, geometrická, optická).
- 3) Číslo nenasycenosti, jeho výpočet a význam.
- 4) Faktory ovlivňující stabilitu cykloalkanů (konformace, pnutí) a alkenů.
- 5) Chiralita (identifikace chirálních látek, určování absolutní konfigurace).
- 6) Radikálová substituce (selektivita, homolytické štěpení, radikálové iniciátory).
- 7) Příprava alkenů (eliminace).

Doporučená literatura:

- 1) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia – 2. díl, Nakladatelství Olomouc 1998, str. 110–113, 115–116, 124–147, 153–154, 156–158, 200–210.
- 2) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia – 3. díl, Nakladatelství Olomouc 2011, str. 118–120.
- 3) J. McMurry: Organická chemie, český překlad 8. vydání, VUTIUM 2015, str. 12–19, 67–78, 157–159, 193–201, 294–299, 338–343, 345–347
- 4) O. Červinka, V. Dědek, M. Ferles: Organická chemie, SNTL/Alfa 1982, str. 40–47, 54, 60–75, 95–97, 103–106, 110–113, 134–138, 183–193.
- 5) Khanova akademie (cs.khanacademy.org), Master Organic Chemistry (www.masterorganicchemistry.com) a další důvěryhodné internetové zdroje.

**Úloha 1 Isomery pentanu****3,3 bodu**

- 1) Nakreslete strukturální vzorce všech alkanů se sumárním vzorcem C_5H_{12} a uveďte jejich systematické názvy.
- 2) Seřadte všechny isomery z bodu 1 podle vzrůstající teploty varu a jejich pořadí odůvodněte.
- 3) Pro každý z isomerů uvedených v bodě 1 nakreslete strukturální vzorce všech produktů jeho radikálové chlorace do prvního stupně. Všechny uvedené monochlororderiváty systematicky pojmenujte.
- 4) Na jednom z produktů z bodu 3 demonstруйте mechanismus jeho vzniku z výchozích látek. (Nezapomínejte uvádět nepárové elektrony. Znázorňovat posun elektronů pomocí šipek není nutné.)
- 5) Relativní reaktivita skupin $CH_3 : CH_2 : CH$ je při radikálové chloraci 1 : 4 : 5. Pro každý z produktů uvedených v bodě 3 určete jeho relativní zastoupení v reakční směsi, získané radikálovou chlorací příslušného uhlovodíku z bodu 1.
- 6) Nakreslete strukturální vzorce všech možných alkenů získaných eliminací konstitučních isomerů se sumárním vzorcem $C_5H_{11}Cl$ a uveďte jejich systematické názvy. Geometrické isomery považujte za dvě různé látky.
- 7) Z odpovědi v bodě 6 vyberte ten alken, který má nejnižší teplo hydrogenace.

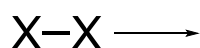
**Úloha 2 Elektron sem, elektron tam****3,7 bodu**

Mají elektrony barvu? Zajímavý dotaz, na který se dá odpovědět možná jednodušeji, než by se na první pohled dalo čekat. V organické chemii se hojně využívají radikálové reakce, jejichž podstatou je vznik relativně stabilních organických molekul, které vykazují paramagnetismus (mají tedy jeden nebo více nepárových elektronů). Reakční směsi při některých redukcích vykazují navenek modrou barvu, která je přisuzována právě volným elektronům.



V této části se ale nebudeme věnovat redukcím, nýbrž radikálům jako celku, speciálně jejich vlastnostem, způsobům vzniku a stabilitě.

- 1) **Mějme molekulu halogenu X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Znázorněte homolytické štěpení vazby $X-X$ pomocí zahnutých šipek a stechiometrickým doplněním reakčního schématu. Rovněž vyznačte všechny volné elektronové páry.**



- 2) **Takovéto reakce ale neprobíhají samovolně. Jsou zapotřebí speciální podmínky nebo přítomnost konkrétních látek. Z následujících možností vyberte ty, které by byly dostatečné pro homolytické rozštěpení vazby $X-X$:**
- a) UV záření
 - b) IČ záření
 - c) Chlazení suchým ledem
 - d) Radikálový iniciátor (např. AIBN)
 - e) Oxidační činidlo (KMnO_4)
 - f) Redukční činidlo (NaBH_4)
 - g) Vysoká teplota ($1000\text{ }^\circ\text{C}$)
 - h) Inertní atmosféra argonu



3) Z nabízených podmínek vyberte ty, za nichž bude homolytické štěpení vazby v molekule Cl_2 probíhat snáze, a svůj výběr zdůvodněte.

- a) Vysoká teplota a vysoký tlak
- b) Vysoká teplota a nízký tlak

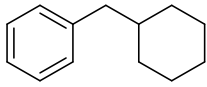
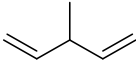


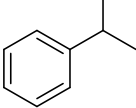
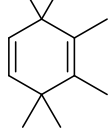
Praktické použití radikálových reakcí na komplikovanější organické molekuly poněkud pokulhává za teorií. Reakční podmínky nutné k proběhnutí reakce mohou někdy vést k úplné degradaci výchozí látky, či v ní podnítit nechtěnou nevratnou změnu (např. molekulární přesmyk). Taktéž je těžké řídit regioselektivitu takové reakce, obzvlášť když se v molekule nachází hned několik potenciálně reaktivních míst.

4) Následující tabulka uvádí výchozí látky, které byly podrobeny radikálové chloraci do prvního stupně. Relativní reaktivita skupin CH_3 : CH_2 : CH je při radikálové chloraci 1 : 4 : 5.

- a) Ve struktuře každé z nich vyznačte atom, na němž bude k radikálové chloraci docházet přednostně.
- b) Jednotlivé majoritní produkty radikálové chlorace systematicky pojmenujte (v proškrtnutých buňkách není zapotřebí uvádět názvy).



- c) Ke každé z výchozích látek dále uveďte jeden vedlejší produkt radikálové chlorace do 1. stupně, který by mohl v reakční směsi minoritně vznikat.

Struktura výchozí látky (+ vyznačení primárně reagujícího uhlíku)	Název majoritního produktu	Struktura minoritního produktu
		
		
	/	
	/	
		
		



Úloha 3 Polycyklické uhlovodíky

3 body

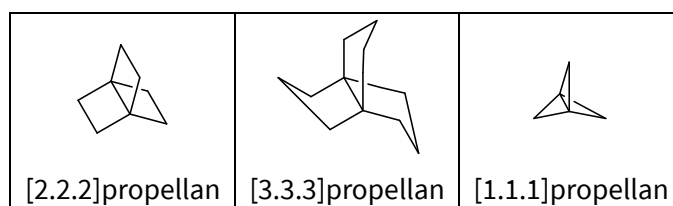
Látka **X** je bezbarvá krystalická látka s velmi zajímavou strukturou. Má také nezanedbatelnou historickou spojitost s VŠCHT Praha. Jako vůbec první ji roku 1932 izoloval z hodonínské ropy kolektiv pracovníků pod vedením prominentního chemika slovenského původu Stanislava Landy právě na půdě VŠCHT Praha. První úspěšnou syntézu látky **X** uskutečnil roku 1941 Vladimír Prelog, absolvent VŠCHT Praha a laureát Nobelovy ceny za chemii (1975), a to s celkovým výtěžkem 0,16 %.

Látka **X** je tricyklický alkan se sumárním vzorcem $C_{10}H_{16}$, jehož strukturu můžeme popsat jako cyklohexan v židličkové konformaci, který má v polohách 1, 3 a 5 methylenové zbytky vázané k jednomu dalšímu společnému atomu uhlíku. Kolmý průmět tohoto vrcholového atomu uhlíku do roviny cyklohexanu leží přímo v těžišti židličky.

- 1) **Nakreslete strukturální vzorec látky X a uveďte její triviální název.**
- 2) **Kolik primárních, sekundárních a terciárních atomů uhlíku látka X obsahuje?**
- 3) **Uvažujte radikálovou chloraci látky X do prvního stupně. Relativní reaktivita skupin $CH_3 : CH_2 : CH$ je při radikálové chloraci 1 : 4 : 5.**
 - a) Zapište reakční schéma této radikálové chlorace. V něm uveďte všechny možné monochlororderiváty, které z látky **X** mohou vzniknout.
 - b) Z produktů v bodě a vyberte ten, který bude v reakční směsi nejvíce zastoupen.
- 4) **Jaký nejmenší počet atomů chloru by bylo potřeba na molekulu látky X navázat, aby byl produkt stejně symetrický jako výchozí látka X? Strukturu takto chlorovaného produktu nakreslete.**

Propellany jsou syntetické tricyklické uhlovodíky, které připomínají vrtulku (anglicky *propeller* – *vrtule*). Propellany se mezi sebou liší počtem atomů uhlíku v jednotlivých cyklech.

- 5) **Seřadte [1.1.1]propellan, [2.2.2]propellan a [3.3.3]propellan podle rostoucí stability a jejich pořadí zdůvodněte.**



Další zajímavou řadou syntetických uhlovodíků jsou Platónské uhlovodíky. Jejich uhlíkové atomy jsou uspořádány do tvaru Platónských těles. Kuban, který odpovídá krychli, je uvedený na obrázku:



- 6) **Na základě sumárního vzorce kubanu vypočítejte jeho stupeň nenasycenosti. Uveďte celý výpočet.**
- 7) **Podle odpovědi z bodu 6 rozhodněte, z kolika čtyřčlenných cyklů se struktura kubanu skládá.**