



60. ročník

2023/2024

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie B

Teoretická část – Zadání

60 bodů, 180 minut

**ANORGANICKÁ CHEMIE****30 BODŮ****Úloha 1 Abeceda sírová****10,25 bodu**

- Při reakci kyseliny sírové s bezbarvým plynem **A** zapáchajícím jako zkažená vejce se vylučuje síra a vzniká plyn **B**.
- Plyn **B** se získává také pražením sulfidu měkkého, těžkého a toxického kovu **C** v nadbytku kyslíku. Kov **C** dobře stíní rentgenové záření.
- Pražení sulfidu kovu **C** musí probíhat v nadbytku kyslíku. Pokud by byl přístup kyslíku omezen, složky reakční směsi z reakce b) by spolu reagovaly za vzniku kovu **C** a plynu **B**.
- Reakce horké kyseliny sírové s oxidem manganičitým vede ke vzniku plynu **D**.
- Reakcí kyseliny sírové s ve vodě prakticky nerozpustným fosforečnanem vápenatým dochází ke vzniku rozpustné soli **E** obsahující fosfor, která se využívá jako hnojivo.
- Přidáním kyseliny sírové k roztoku chromanu draselného vzniká oranžová sůl **F**.
- Reakcí vodného roztoku **F** se síranem železnatým a kyselinou sírovou vzniká sůl **G** obsahující železo.
- V reakční směsi obsahující koncentrovanou kyselinu sírovou, fluorid vápenatý a oxid boritý dochází ke vzniku bezbarvého plynu **H**.

1) Zapište vzorce sloučenin A–H.

Vzorec A:	Vzorec B:
Vzorec C:	Vzorec D:
Vzorec E:	Vzorec F:
Vzorec G:	Vzorec H:
body:	



2) Vyčíslenými chemickými rovnicemi popište reakce a–h. Pozor, v textu nejsou vždy uvedeny všechny produkty, které při reakci vznikají. Pro přehlednost je zadání uvedeno i na následující straně.

- Při reakci kyseliny sírové s bezbarvým plynem **A** zapáchajícím jako zkažená vejce se vylučuje síra a vzniká plyn **B**.
- Plyn **B** se získává také pražením sulfidu měkkého, těžkého a toxického kovu **C** v nadbytku kyslíku. Kov **C** dobře stíní rentgenové záření.
- Pražení sulfidu kovu **C** musí probíhat v nadbytku kyslíku. Pokud by byl přístup kyslíku omezen, složky reakční směsi z reakce b) by spolu reagovaly za vzniku kovu **C** a plynu **B**.
- Reakce horké kyseliny sírové s oxidem manganičitým vede ke vzniku plynu **D**.

Reakce a:

Reakce b:

Reakce c:

Reakce d:

body:



- e) Reakcí kyseliny sírové s ve vodě prakticky nerozpustným fosforečnanem vápenatým dochází ke vzniku rozpustné soli **E** obsahující fosfor, která se využívá jako hnojivo.
- f) Přidáním kyseliny sírové k roztoku chromanu draselného vzniká oranžová sůl **F**.
- g) Reakcí vodného roztoku **F** se síranem železnatým a kyselinou sírovou vzniká sůl **G** obsahující železo.
- h) V reakční směsi obsahující koncentrovanou kyselinu sírovou, fluorid vápenatý a oxid boritý dochází ke vzniku bezbarvého plynu **H**.

Reakce e:

Reakce f:

Reakce g:

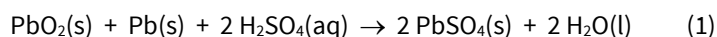
Reakce h:

body:

**Úloha 2 A zase ten olověný akumulátor – H₂SO₄ jako elektrolyt****8,00 bodů**

S využitím vodného roztoku kyseliny sírové jako elektrolytu v olověných akumulátorech jste se seznámili již v předchozích kolech tohoto ročníku Chemické olympiády. Tzv. akumulátorová kyselina sírová v plně nabitém akumulátoru obsahuje obvykle 38 hm. % H₂SO₄ a při vybíjení koncentrace tohoto elektrolytu klesá. Akumulátor dále obsahuje dvě elektrody – v nabitém stavu tvoří jednu oxid olovičitý a druhou olovo. Vybíjením se aktivní hmota obou elektrod přeměňuje na síran olovnatý.

Reakci probíhající při vybíjení akumulátoru můžeme zapsat celkovou rovnicí (1):



- 1) Zapište rovnice redoxních poloreakcí probíhajících na obou elektrodách (anodě a katodě) při vybíjení olověného akumulátoru. Vzhledem k větší koncentraci iontů HSO₄⁻ v elektrolytu zapište tyto rovnice tak, aby v nich jako reaktant figuroval právě anion HSO₄⁻ (nikoliv anion SO₄²⁻).

Anoda (olovo) – rovnice poloreakce:

Katoda (oxid olovičitý) – rovnice poloreakce:

body:



- 2) Nabitý olovený akumulátor obsahuje 1000 cm^3 38,0% vodného roztoku H_2SO_4 s hustotou $1,29 \text{ g cm}^{-3}$. Tentýž olovený akumulátor obsahuje po vybití 15,0% roztok H_2SO_4 s hustotou $1,10 \text{ g cm}^{-3}$. Vypočítejte rozdíl v objemu elektrolytu (tedy rozdíl v objemu roztoku H_2SO_4) mezi nabitým a vybitým oloveným akumulátorem.

Výpočet:

Objem elektrolytu ve vybitém akumulátoru: cm^3

Rozdíl v objemu elektrolytu mezi nabitým a vybitým akumulátorem: cm^3

body:

**Úloha 3 Karel a soli železa****11,75 bodu**

Student Karel dostal v laboratoři anorganické chemie za úkol připravit zelenou skalici ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). K dispozici měl 2,00 g práškového železa, které nasypal do baňky. Poté měl Karel do baňky dle předepsaného postupu přilít stechiometrické množství 5,0% H_2SO_4 s hustotou $1,032 \text{ g cm}^{-3}$. Karel byl při čtení postupu nepozorný, udělal ve výpočtu chybu a do baňky postupně nalil celkem 60,0 ml 5,0% H_2SO_4 . Baňku s reakční směsí začal následně zahřívat na vodní lázni. Po nějakém čase Karel zelený roztok přefiltroval a do filtrátu za stálého míchání přidal dvojnásobný objem ethanolu. Vyloučenou pevnou látku poté odsál a vysušil mezi listy filtračního papíru. Poté Karel neopatrnou manipulací s produktem většinu připravených krystalků vysypal do výlevky. Karel tedy zvažil zbývající produkt, aby mohl spočítat svůj výtěžek a zjistil, že mu zůstalo pouze 1,204 g zelené skalice.

- 1) Vypočítejte hmotnost zelené skalice, kterou mohl Karel svým postupem (tedy reakcí 2,00 g železa s 60,0 ml 5,0% H_2SO_4) teoreticky připravit.**

Výpočet:

Teoretický výtěžek (hmotnost) zelené skalice dle Karlova postupu: g

body:



- 2) Vypočítejte praktický výtěžek (v %), kterého Karel se svým produktem o hmotnosti 1,204 g dosáhl vzhledem k předepsanému postupu (tj. vzhledem k reakci 2,00 g železa se stechiometrickým množstvím 5,0% H_2SO_4). Nečistoty ve výchozím práškovém železe neuvažujte. Předpokládejte, že zelená skalice je jediná sloučenina obsahující železo, která reakcí vznikla.

Výpočet:

Karlův praktický výtěžek zelené skalice vzhledem k předepsanému postupu: %

body:



Karel přemýšlel, jakým způsobem by bylo možné zelenou skalici zcela dehydratovat a co by se stalo, kdyby začal bezvodý síran železnatý tepelně rozkládat v evakuované nádobě.

- 3) **Vypočítejte celkovou hustotu směsi plynů, která by teoreticky vznikla v uzavřené evakuované nádobě o objemu 100,0 cm³ tepelným rozkladem bezvodého síranu železnatého vzniklého dehydratací 1,204 g zelené skalice, kterou Karel připravil. Objem pevného FeSO₄ zanedbejte. Vycházejte z předpokladu, že rozklad proběhl kvantitativně a nedošlo k úniku plynu z nádoby. Předpokládejte ideální chování plynů.**

Výpočet:

Hustota směsi plynů:..... g cm⁻³, tj..... kg m⁻³

body:



Dle dalšího laboratorního postupu měl Karel část připraveného produktu rozpustit ve vodě, roztok zahřát a poté postupně přidat koncentrovanou kyselinu sírovou a koncentrovanou kyselinu dusičnou (**reakce 1**). Poté měl Karel směs odpařit, ochladit a získat krystalky látky **Y**.

4) Doplňte a vyčíslete rovnici reakce 1. Zapište vzorec látky Y.

Rovnice **reakce 1**: $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$

Vzorec **látky Y**:

body:

Karel je přesvědčen, že kyselina sírová, se kterou během experimentu pracoval, je ve své koncentrované podobě tou nejsilnější existující kyselinou. Karel ale zapomíná na tzv. superkyseliny, tj. takové látky, které jsou silnějšími kyselinami než právě zmiňovaná H_2SO_4 . Mezi superkyseliny patří např. kyselina chloristá.

5) Zapište rovnici reakce čisté kyseliny sírové s kyselinou chloristou (reakce 2).

Rovnice **reakce 2**:

body:



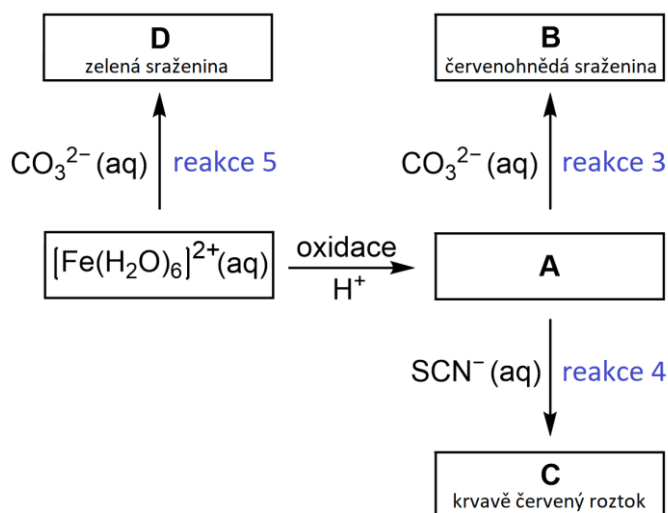
Karel dostal od vedoucího laboratoře zadání testu, jehož řešení musí odevzdat spolu s připraveným produktem. Zadání testu je následující:

Vodný roztok železnaté soli, kde nejsou přítomny žádné konkurenční ligandy, obsahuje bezprostředně po rozpuštění soli komplexní částici $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. V kyselém prostředí (pH ~ 1) dochází k oxidaci $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ v roztoku za vzniku komplexní částice **A**.

Reakce 3: Bezprostředně po zvýšení pH přidáním roztoku uhličitanu sodného reaguje **A** za vzniku hnědočervené sraženiny **B**.

Reakce 4: Reakcí **A** s roztokem thiokyanatanu draselného dochází ke vzniku krvavě červené komplexní částice **C**, která zůstává rozpuštěná v roztoku.

Reakce 5: Přidáním roztoku uhličitanu sodného k roztoku železnatých iontů $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dojde ke vzniku zelené sraženiny **D**.



- 6) Pomozte Karlovi s vypracováním testu. Zapište vzorce sloučenin/komplexních částic A–D ze schématu. Všechny tyto sloučeniny/komplexní částice obsahují železo. Pro přehlednost je zadání uvedeno i na následující straně.

Vzorec A:	Vzorec B:
Vzorec C:	Vzorec D:
body:	

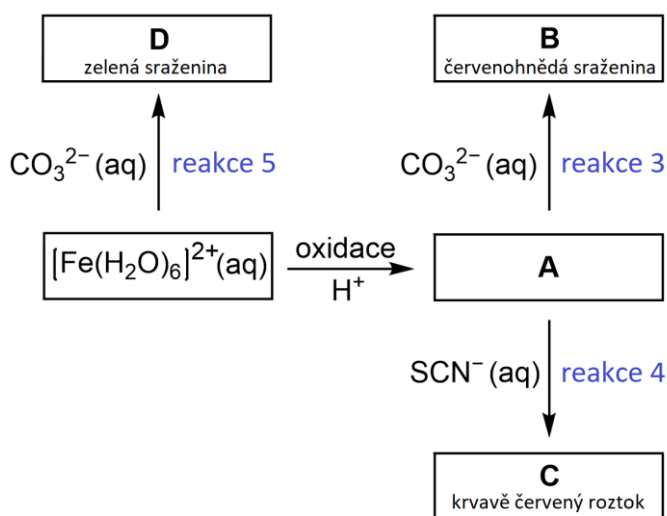


Vodný roztok železnaté soli, kde nejsou přítomny žádné konkurenční ligandy, obsahuje bezprostředně po rozpuštění soli komplexní částici $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. V kyselém prostředí (pH ~ 1) dochází k oxidaci $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ v roztoku za vzniku komplexní částice **A**.

Reakce 3: Bezprostředně po zvýšení pH přidáním roztoku uhličitanu sodného reaguje **A** za vzniku hnědočervené sraženiny **B**.

Reakce 4: Reakcí **A** s roztokem thiokyanatanu draselného dochází ke vzniku krvavě červené komplexní částice **C**, která zůstává rozpuštěná v roztoku.

Reakce 5: Přidáním roztoku uhličitanu sodného k roztoku železnatých iontů $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dojde ke vzniku zelené sraženiny **D**.



7) Vyčíslenými rovnicemi v iontovém tvaru popište reakce 3–5.

Reakce 3:

Reakce 4:

Reakce 5:

body:



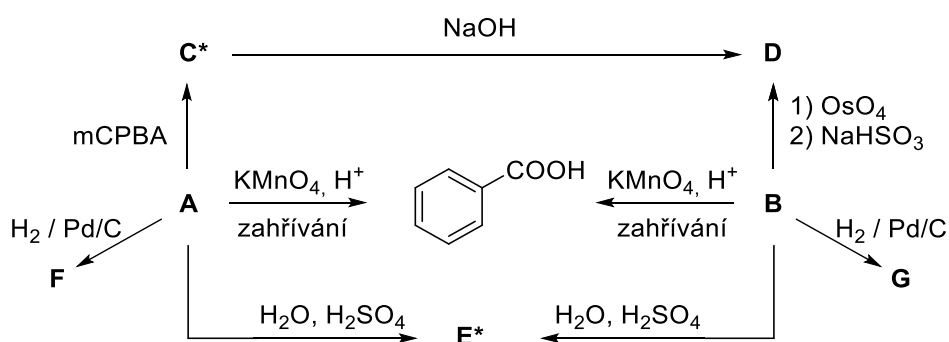
ORGANICKÁ CHEMIE

30 BODŮ

Úloha 1 Izomerní schéma

11,00 bodů

Následující schéma zobrazuje reakce dvou izomerů, látek **A** a **B**. Oba izomery obsahují ve své struktuře dva benzenové kruhy. Látka **A** je stabilní pevná látka s bodem tání 122 °C, v případě látky **B** naopak jde o relativně nestálou kapalinu s bodem tání 5 °C. Níže je uvedeno reakční schéma, které porovnává reaktivitu obou izomerů. Produkty, které vznikají jako racemáty, jsou označeny hvězdičkou.



- 1) **Doplňte struktury látek A–G. Obsahuje-li struktura látek A–G stereogenní centra, znázorněte pomocí klínekových vzorců jejich relativní konfiguraci. Vzniká-li směs stereoizomerů, uveďte jen jeden z nich.**

Struktura A :	Struktura B :
Struktura C* :	Struktura D :
Struktura E* :	Struktura F :
Struktura G :	

body:



2) Je možné uskutečnit přeměnu izomeru B na látku D také reakcí s manganistanem draselným v bazickém prostředí a za snížené teploty? Vyberte správnou odpověď a zřetelně ji označte.

- a) Ano, touto reakcí vzniká látka D.
- b) Ne, touto reakcí vzniká diastereomer látky D.
- c) Ne, touto reakcí vzniká jiný produkt, který není izomerem látky D.
- d) Ne, látka B za těchto podmínek nereaguje.

body:

3) Porovnejte strukturu látek F a G. Označte jejich vzájemný vztah.

identické látky – konstituční izomery – konformační izomery - konfigurační izomery

body:

4) Látky F' a G' byly připraveny analogickým způsobem jako látky F a G ve schématu. Při reakci však nebyl použit vodík, ale jeho izotop, deuterium. Porovnejte strukturu látek F' a G'. Označte jejich vzájemný vztah.

identické látky – konstituční izomery – konformační izomery - konfigurační izomery

body:

5) O jaký typ izomerie se jedná v případě látek A a B?

polohová – řetězová - funkční – geometrická

body:

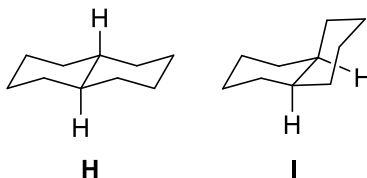
6) Vysvětlete na základě struktury rozdíl ve stabilitě izomerů A a B.

Odpověď:

body:

**Úloha 2 Bicykly a jiné****10,00 bodů**

Začne-li organický chemik mluvit o bicyklech, nemá většinou na mysli jízdní kola, ale bicyklické sloučeniny. V jednotném čísle je rozdíl jasně patrný – bicykl není bicyklus. My se nejprve blíže podíváme na bicyklickou sloučeninu dekalín. Je složkou ropy a může tvořit *cis*- a *trans*-izomer. Níže jsou uvedeny konformace obou izomerů.



- 1) Použijte připravené vzorce dekalínu a znázorněte relativní konfiguraci vodíkových atomů, které jsou zvýrazněné v konformačních vzorcích výše, pomocí prostorových vazeb (klínek). Přiřadte stereoizomerům stereodeskriptory *cis/trans*.

Izomer H	Izomer I
stereodeskriptor:	stereodeskriptor:
body:	

- 2) Porovnejte stabilitu obou izomerů dekalínu. Zdůvodněte.

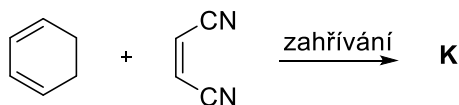
Stabilnější je <input type="checkbox"/> izomer H <input type="checkbox"/> izomer I	
Zdůvodnění:	
body:	

- 3) K přípravě bicyklických sloučenin můžeme použít několik syntetických přístupů. Reakcí cyklohexenu s diiodmethanem v přítomnosti slitiny zinku a mědi vzniká bicyklická látka J. Nakreslete její strukturu.

Struktura J:	
body:	



Další možností přípravy bicyklických sloučenin je využít Dielsovu–Alderovu reakci, buď v bimolekulární, nebo v intramolekulární variantě. Nejprve se podíváme na první možnost.



- 4) **Nakreslete strukturální vzorec produktu K. Pomocí prostorových vazeb (klínek) znázorněte vzájemnou polohu nitrilových (CN) skupin. Je látka K chirální? Svou odpověď zdůvodněte.**

Struktura **K**:

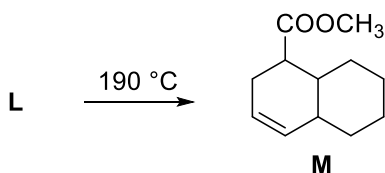
Je **K** chirální? ANO

NE

Zdůvodnění:

body:

- 5) **Obsahuje-li výchozí látka ve své struktuře dien i dienofil, může proběhnout Dielsova–Alderova reakce i intramolekulárně. Bicyklický produkt M vzniká zahříváním látky L. Nakreslete vzorec látky L. Porovnejte struktury výchozí látky a produktu. Jde o izomery? Svou odpověď zdůvodněte.**



Struktura **L**:

Výchozí látka **L** a produkt **M** jsou izomery: ANO

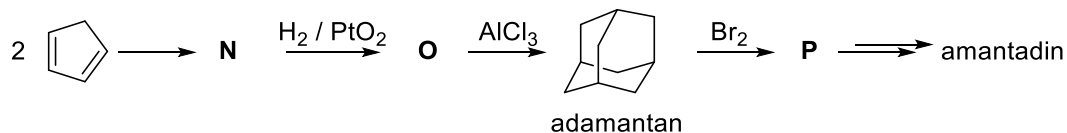
NE

Zdůvodnění:

body:



Bicyklické sloučeniny jsou jen podskupinou polycyklických sloučenin. Adamantan je uhlovodík, který má v historii výraznou československou stopu. Byl totiž objeven a izolován z hodonínské ropy profesorem Stanislavem Landou. Deriváty adamantanu najdete např. mezi léčivými. Amantadin se používá jako antivirotikum a k léčbě Parkinsonovy choroby. Podíváme se nyní blíže na syntézu adamantanu a amantadinu.



Syntéza začíná Dielsovou–Alderovou reakcí dvou molekul cyklopentadienu za vzniku meziprojektu **N**, který je dále hydrogenován na produkt **O**. Izomerizací sloučeniny **O** za přítomnosti chloridu hlinitého vzniká adamantan. Adamantan pak reaguje s bromem radikálovou substitucí za vzniku sloučeniny **P**. V následujících několika krocích je pak dosaženo náhrady bromového atomu za aminoskupinu a získá se amantadin.

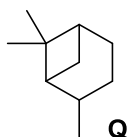
6) Nakreslete struktury látek N–P. Při kreslení vzorce sloučeniny P využijte předkreslenou strukturu adamantanu.

Struktura **N**:Struktura **O**:Struktura **P**:**body:**

**Úloha 3 Terpeny a ozonolýza****9,00 bodů**

Struktura terpenů byla pro chemiky na začátku dvacátého století velký oříšek. Bez moderních spektroskopických metod měli tehdejší chemici jen omezené možnosti určování struktury látek. Leopold Ruzicka, chorvatsko-švýcarský nositel Nobelovy ceny s českými kořeny, se zabýval zkoumáním struktury terpenů a rozvinul využití ozonolýzy pro tento účel. V této úloze si to můžete sami vyzkoušet.

- 1) Pinen je monoterpenický uhlovodík s bicyklickou strukturou, který se vyskytuje v silicích jehličnanů, zejména borovic. Má dva izomery – α -pinen a β -pinen. Hydrogenací obou izomerů na palladiovém katalyzátoru vzniká stejný produkt, látka Q. Látka Q má několik stereogenních center. Označte je hvězdičkou.

**body:**

Učebnice uvádějí, že chirální látky mohou tvořit 2^n stereoizomerů, kde n je počet stereogenních center. Existují však výjimky, kdy je možných stereoizomerů méně.

- 2) Látka Q mezi tyto výjimky patří. Kolik stereoizomerů může skutečně tvořit látka Q? Zdůvodněte proč. Nakreslete vzorce dvou stereoizomerů látky Q, které vzájemně nejsou zrcadlovými obrazy.

Skutečný počet stereoizomerů látky Q:

Zdůvodnění:

Strukturní vzorce stereoizomerů látky Q:

body:



- 3) Ozonolýzou α -pinenu vzniká derivát cyklobutanu se sumárním vzorcem $C_{10}H_{16}O_2$. Obsahuje ve své struktuře aldehydovou skupinu a ketoskupinu. Nakreslete strukturu α -pinenu.

Struktura α -pinenu:

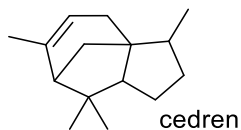
body:

- 4) Ozonolýzou β -pinenu vzniká mimo jiné produkt se sumárním vzorcem $C_9H_{14}O$. Nakreslete strukturu β -pinenu.

Struktura β -pinenu:

body:

- 5) Jehličnany jsou zdrojem mnoha dalších zajímavých terpenických uhlovodíků. Cedren byl izolován z cedrového oleje. Určete stupeň nenasycenosti cedrenu.



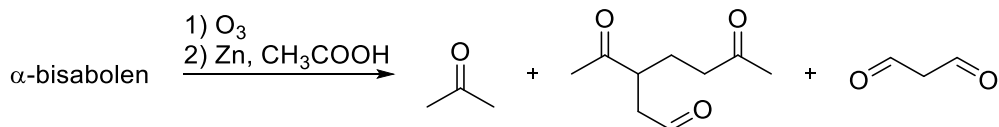
Stupeň nenasycenosti:

body:



Vzpomenete si, že Tři králové přinesli jako dary zlato, myrhu a kadidlo? Myrha je vonná pryskyřice, která byla ve starověku velmi vzácnou a vysoce ceněnou surovinou. Obsahuje bisaboleny, terpenické uhlovodíky se sumárním vzorcem $C_{15}H_{24}$.

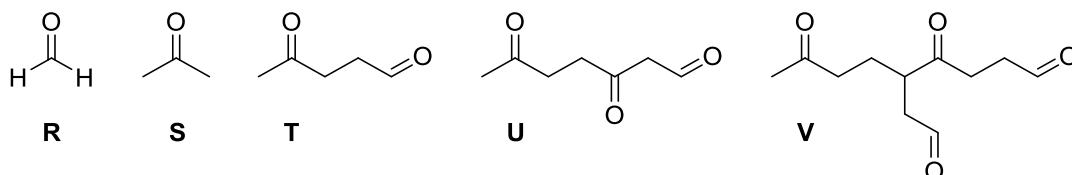
- 6) **Všechny bisaboleny ve své struktuře obsahují šestičlenný cyklus. Ozonolýzou α -bisabolenu byly získány tři produkty. Nakreslete strukturu α -bisabolenu.**



α -bisabolen:

body:

- 7) **Ozonolýzou směsi β -bisabolenu a γ -bisabolenu bylo získáno pět produktů R-V. Určete, které produkty vznikly z β -bisabolenu a které z γ -bisabolenu. Produkt R pochází z β -bisabolenu. Některé z produktů mohou vznikat z obou látek.**



Z β -bisabolenu vzniká: **R**

Produkty:

Z γ -bisabolenu vzniká:

Produkty:

body: