



58. ročník

2021/2022

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie B

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE**30 BODŮ****Úloha 1 Neznámý prvek X****12,00 bodu**

Prvek **X** je měkký a má světlou barvu. V přírodě se nevyskytuje jako ryzí, ale bývá ve stopových množstvích přimísen ve sfaleritu a v bauxitu. Má nízkou teplotu tání (30 °C), čistý prvek se tedy roztaví, pokud jej zahříváme v dlaních. Jeho typickým oxidačním číslem je +III, stejně jako v případě dalších prvků z jeho skupiny, které se nachází nad ním. Je pojmenován po rodné zemi objevitele, kterým byl chemik Lecoq de Boisbaudran (narozen roku 1838 v obci Cognac v dnešní provincii Nová Akvitánie).

1) Identifikujte daný prvekPrvek **X**: gallium, Ga**body:****1,00 bodu.**

Prvek **X** shoří na vzduchu na oxid **A** (**reakce 1**), který má amfoterní vlastnosti; reakcí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou poskytne sloučeninu **B** (**reakce 2**), zatímco ve vodném roztoku hydroxidu sodného vzniká sloučenina **C** (**reakce 3**). Reakcí oxidu **A** s prvkem **X** vzniká oxid **D**, ve kterém je oxidační stav prvku **X** o dvě jednotky nižší než v oxidu **A** (**reakce 4**). Oxid **D** je silným redukčním činidlem a redukuje kyselinu sírovou za vzniku sulfanu a síranu **E** (**reakce 5**).

2) Identifikujte látky A–E.Látka **A**: Ga₂O₃Látka **B**: GaCl₃Látka **C**: Na[Ga(OH)₄]Látka **D**: Ga₂OLátka **E**: Ga₂(SO₄)₃**body:**

*Za každou správně určenou sloučeninu 1,00 bodu. V případě látky **C** identifikované jako hydroxidokomplex s jinou stechiometrií (např. Na₃[Ga(OH)₆] jen 0,50 bodu).*

Celkem 5,00 bodu.

3) Napište vyčíslené rovnice reakcí 1–5.

<p>Reakce 1: $4 \text{ Ga} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Ga}_2\text{O}_3$</p> <p>Reakce 2: $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ GaCl}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$</p> <p>Reakce 3: $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2 \text{ NaOH} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$</p> <p>Reakce 4: $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4 \text{ Ga} \rightarrow 3 \text{ Ga}_2\text{O}$</p> <p>Reakce 5: $2 \text{ Ga}_2\text{O} + 7 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ H}_2\text{S} + 6 \text{ H}_2\text{O}$</p>	body:
---	--------------

Za uvedení všech produktů v jednotlivých reakcích po 0,50 bodu, za správné vyčíslení každé z reakcí po 0,50 bodu. Reakci 3 hodnotit plným počtem bodů i v případě, že bude jako produkt uveden hydroxidokomplex s jinou stechiometrií (konzistentně s otázkou 2).

Celkem 5,00 bodu.

Prvek **X** tvoří binární sloučeniny **F** a **G** s prvky patnácté skupiny. Tyto sloučeniny se používají jako polovodiče – strukturně (i elektronově) jsou příbuzné křemíku, tj. na jeden atom v těchto sloučeninách připadají v průměru 4 valenční elektrony. Sloučenina **F** obsahuje kromě prvku **X** také nejlehčí prvek 15. skupiny, sloučenina **G** obsahuje prvek 15. skupiny ze čtvrté periody tabulky.

4) Napište vzorce sloučenin **F** a **G** a nazvěte je.

<p>Látka F</p> <p>Vzorec: GaN</p> <p>Název: nitrid gallitý</p>	<p>Látka G</p> <p>Vzorec: GaAs</p> <p>Název: arzenid gallitý</p>	body:
---	---	--------------

Za každý správný vzorec po 0,25 bodu, za každý správný název po 0,25 bodu.

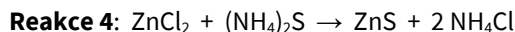
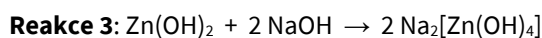
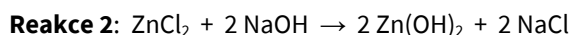
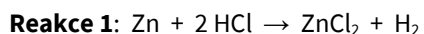
Celkem 1,00 bodu.

Úloha 2 Umění na plechu**10,00 bodu**

Na půdě starého domu byla nalezena půvabná historická rytina na destičce ze stříbrolesklého plechu. Podle všeho se jednalo buď o cín, ocel, zinek, olovo, nebo stříbro. Autorovi rytiny se s danou destičkou pracovalo zjevně dobře – bez problémů do ní lze rýpnout běžným hřebíkem. Odštípnutý růžek plechu byl poté podroben analýze: nejprve byl v peci zahříván na 300 °C, přičemž toto přestál bez úhony. Analyzovaný kov se dále velmi ochotně a bouřlivě rozpouštěl v kyselině chlorovodíkové (**reakce 1**). Vzniklý roztok byl rozdělen na dvě části. První část byla postupně neutralizována přídavkem NaOH – nejprve vznikala bílá houbovitá sraženina (**reakce 2**), která se dalším přídavkem NaOH rozpustila (**reakce 3**). K druhé části byl přidán roztok sulfidu amonného, a vyloučil se sulfid bílé barvy (**reakce 4**).

1) O jaký kov se jedná? Napište jeho název a značku.

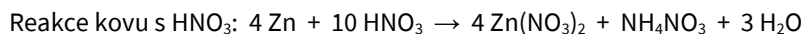
Neznámý kov: Zn

body:**1,00 bodu.****2) Napište vyčíslené rovnice reakcí 1–4.****body:**

Za uvedení všech produktů v jednotlivých reakcích po 0,50 bodu, za správné vyčíslení každé z reakcí po 0,50 bodu. V případě **reakce 3** uznávat hydroxidokomplex s jinou stechiometrií za 0,25 bodu, za správné vyčíslení 0,50 bodu.

Celkem 4,00 bodu.

Při rozpouštění tohoto kovu v kyselině dusičné překvapivě nevzniká vodík, ale dochází k redukci atomu dusíku až na oxidační číslo –III.

3) Napište vyčíslenou rovnici rozpouštění neznámého kovu v kyselině dusičné.**body:**

Za uvedení všech produktů 1,00 bodu, za správné vyčíslení 1,00 bodu.

Celkem 2,00 bodu.

Někteří rytci si pro zvýraznění kontrastu výsledné rytiny výchozí plech povrchově upravují galvanickým pokovením barevně odlišným kovem. Typicky se tak např. ocelové tabulky pomědňují.

- 4) Jak dlouho musí probíhat oboustranné elektrolytické poměďování plechu o rozměru 20,0×10,0 cm a tloušťce 1,0 mm při použití proudu o hodnotě 0,200 A, pokud má být vyloučená vrstva mědi silná 80 μm? Plech se poměďuje z obou stran, plochu hrany (tloušťku) zanedbejte.

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \rho(\text{Cu}) = 8,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$V(\text{Cu}) = S \cdot v = 2(\text{pokovování z obou stran}) \cdot 20,0 \text{ cm} \cdot 10,0 \text{ cm} \cdot 0,008 \text{ cm} = 3,2 \text{ cm}^3$$

$$m(\text{Cu}) = \rho(\text{Cu}) \cdot V(\text{Cu}) = 8,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 3,2 \text{ cm}^3 = 26,7 \text{ g}$$

$$n(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) = 26,7 \text{ g} / 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,420 \text{ mol}$$

$$n(e^-) = 2 \cdot n(\text{Cu}) = 0,840 \text{ mol}$$

$$Q = n(e^-) \cdot F = 0,840 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 81047 \text{ C}$$

$$t = Q / I = 81047 \text{ C} / 0,200 \text{ A} = 405235 \text{ s} \approx 6753,9 \text{ min} \approx 112,6 \text{ h} \approx 4 \text{ dny } 16 \text{ h } 34 \text{ min}$$

Doba elektrolýzy: 113 h

body:

Za výpočet objemu mědi 0,50 bodu (v případě opomenutí pokovení z obou stran 0,25 bodu), za výpočet hmotnosti mědi 0,50 bodu, za výpočet látkového množství mědi 0,50 bodu, za výpočet prošlého náboje 0,50 bodu, za výpočet času 1,00 bodu. V případě chyby v parciálním výpočtu hodnotit následující výpočet plným počtem bodů, pokud je proveden správně. Hodnotit i jiné správné postupy (např. s využitím spojeného Faradayova zákona $m = M \cdot I \cdot t / (z \cdot F)$ atp.) a drobné odchylky vzniklé zaokrouhlováním mezivýpočtů maximálním počtem bodů.

Celkem 3,00 bodu.

Úloha 3 Výroba a vlastnosti kovů**8,00 bodu**

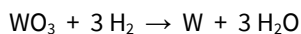
Redukčním činidlem pro přípravu některých kovů může být hliník. Ze směsi oxidů železa a vanadu, resp. železa a niobu, se tak redukcí vyrábějí materiály označované jako ferrovanad a ferroniob, které se dále používají jako legovací příměsi do ocelí.

1) Jak se jmenuje tento způsob přípravy či výroby kovů?

Název procesu: aluminotermie

body:**0,50 bodu.****2) Napište vyčíslenou rovnici redukce manganu z oxidu manganičitého (burelu).**Reakce burelu s hliníkem: $3 \text{MnO}_2 + 4 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Mn} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ **body:***Za uvedení obou produktů 0,50 bodu, za správné vyčíslení 0,50 bodu.***Celkem 1,00 bodu.**

Velmi čisté kovy se připravují redukcí jejich oxidů plynným vodíkem. To je případ i např. wolframu, který se vyrábí redukcí oxidu wolframového.

3) Kolik vodíku se spotřebuje při přípravě 5,00 g wolframu? Výsledek uveďte v gramech. $M(\text{W}) = 183,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$n(\text{W}) = m(\text{W}) / M(\text{W}) = 5,00 \text{ g} / 183,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0272 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 3 \cdot n(\text{W}) = 0,0816 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) = 0,0816 \text{ mol} \cdot 2,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,165 \text{ g}$$

Hmotnost vodíku: 0,165 g

body:*Za výpočet látkového množství wolframu 0,50 bodu, za výpočet látkového množství vodíku 1,00 bodu, za výpočet hmotnosti vodíku 0,50 bodu.***Celkem 2,00 bodu.**

Oxid uhličitý je opravdu velmi málo reaktivní, až tak, že se nezřídka využívá jako inertní atmosféra. Nicméně pokud je do zkumavky naplněné oxidem uhličitým vhozen kovový sodík, začne se pokrývat bílou hmotou s patrnými černými skvrnami.

4) Napište vyčíslenou rovnici reakce sodíku s oxidem uhličitým.

Reakce sodíku s oxidem uhličitým: $4 \text{Na} + 3 \text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$

Alternativně lze uvažovat i vznik oxidu: $4 \text{Na} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + 2 \text{Na}_2\text{O}$

body:

Za uvedení obou produktů v jedné z reakcí 0,50 bodu, za správné vyčíslení 0,50 bodu.

Celkem 1,00 bodu.

5) Jaká je role sodíku v popsané reakci?

Odpověď: Sodík je redukčním / oxidačním činidlem. (Nehodící se škrtněte.)

body:

0,50 bodu.

Trojmocné ionty běžného kovu, z nějž se vyrábí např. také hřebíky nebo výztuže staveb z betonu, reagují s aniontem složeným ze síry, uhlíku a dusíku za vzniku krvavě rudého komplexu (**reakce 1**). Po přidání nadbytku fluoridu sodného ale dojde k odbarvení roztoku (**reakce 2**). Zabarvení ale můžeme obnovit přidáním kamence (síranu hlinito-draselného (**reakce 3**)).

6) Napište vyčíslené rovnice reakcí 1–3 v iontovém tvaru.

Reakce 1: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

(alternativně též $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$)

Reakce 2: $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 6 \text{F}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-} + 5 \text{H}_2\text{O} + \text{SCN}^-$

(alternativně též $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + 6 \text{F}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-} + \text{SCN}^-$)

Reakce 3: $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-} + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + [\text{Al}(\text{F})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

(alternativně též $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-} + \text{Al}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + [\text{Al}(\text{F})_6]^{3-}$)

body:

Za uvedení všech produktů v jednotlivých reakcích po 0,50 bodu, za správné vyčíslení každé z reakcí po 0,50 bodu.

V reakcích uznávat i jiné stechiometrie $\text{Fe}^{3+}:\text{SCN}^-$ v komplexní částici za plný počet bodů.

Celkem 3,00 bodu.

ORGANICKÁ CHEMIE

30 BODŮ

Úloha 1 Rozcvička

8,00 bodu

1) Vyberte vždy z dané skupiny nejkyselější látku. (Správnou odpověď zakroužkujte.)

a) Kyselina octová – kyselina mravenčí – kyselina šťavelová

b) Voda – ethanol – diethylether

c) Ethanol – diethylamin – ethanthiol

d) Fenol – trinitrotoluen – kyselina benzensulfonová

2) Vyberte vždy z dané skupiny nejbazičtější látku. (Správnou odpověď zakroužkujte.)

a) Amoniak – ethylamin – diethylamin

b) Hydroxid sodný – methanolát sodný – terc-butylalkoholát sodný

c) Octan sodný – šťavelan sodný – mravenčan sodný

d) Butyllithium – 2-fenylacetylid sodný – cyklopentandienyllithium

Za každou správně vybranou sloučeninu 1,00 bodu.

Celkem 8,00 bodu.

Úloha 2 Hammettova korelace

13,00 bodu

Ve školním kole jste odvodili Hammettovu korelaci, která umožňuje spočítat různé vlastnosti (například rychlost bazické hydrolýzy) různě substituovaných esterů benzoové kyseliny pomocí jejich konstant kyselosti. Pro připomenutí je zde odvozená rovnice v obecném tvaru uvedena:

$$\log(k^R) = \log(k^H) + \rho \cdot \sigma$$

Konstanta ρ je specifická pro každou sérii derivátů, pro disociaci derivátů benzoové kyseliny při 25 °C ve vodě se rovná jedné.

Konstanta σ zde zastupuje logaritmus podílu disociačních konstant K_A substituované (K_A^R) a nesubstituované (K_A^H) benzoové kyseliny. Hodnoty σ jsou specifické pro každý substituent v *meta*- či *para*- poloze, a jsou pro běžné substituenty tabelovány. Konstanta pro substituenty v *meta*- poloze vůči karboxylové skupině je označena jako σ_m , zatímco pro substituenty v *para*- poloze σ_p (Tabulka 1). Tyto hodnoty se pak přímo dosazují do rovnice Hammetovy korelace.

Tabulka 1. Vybrané hodnoty konstant σ pro Hammetovy korelace.

Substituent	σ_m	σ_p
-H	0	0
-CH ₃	-0,06	-0,14
-NH ₂	-0,09	-0,57
-OCH ₃	0,10	-0,28
-Cl	0,37	0,22
-N(CH ₃) ₂	-0,10	-0,63
-NO ₂	0,71	0,81

V následujících úkolech budete některé hodnoty z Tabulky 1 potřebovat, stejně jako hodnotu pK_A kyseliny benzoové, která činí 4,20.

- 1) **Vysvětlete, proč se hodnoty konstant σ_m a σ_p pro ten samý substituent v některých případech výrazně liší (obzvláště je to markantní u methoxyskupiny, -OCH₃).**

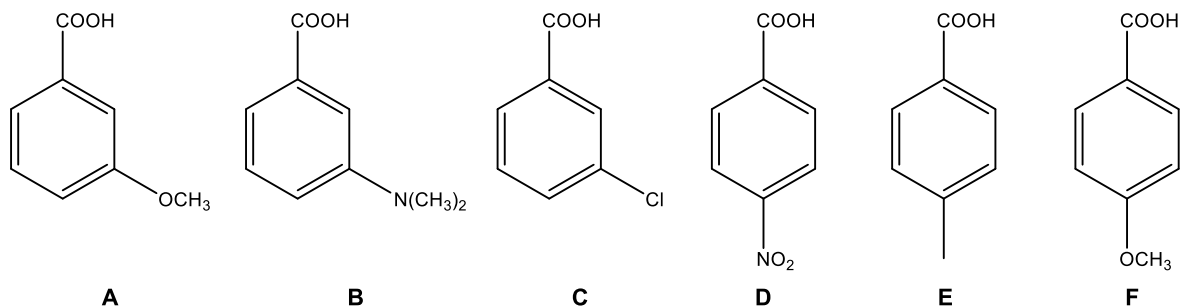
Nápověda: Nakreslete si rezonanční struktury jednotlivých derivátů.

Odpověď: Hodnota konstanty σ_m zhruba odpovídá pouze indukčnímu efektu, σ_p pak zahrnuje jak indukční, tak mezomerní efekt. Mezomerní efekt se v *meta*- poloze neprojevuje.

body:

1,00 bodu.

- 2) Přiřadte k následujícím kyselinám A-F hodnoty konstant pK_A 1-6. Pro správné přiřazení je vhodné využít zadané konstanty σ_m a σ_p pro jednotlivé substituenty na jádře (Tabulka 1).



Hodnotu pK_A zjistíme z definice konstanty σ :

$$\sigma = \log \frac{(K_A^R)}{(K_A^H)}$$

Po matematických úpravách dostáváme:

$$-\log(K_A^R) = -\log(K_A^H) - \sigma$$

Což lze přepsat jako:

$$pK_A^R = pK_A^H - \sigma$$

Hodnoty pK_A^R pro každý ze substrátů pak dostaneme dosazením příslušných konstant σ_m , resp. σ_p .

Hodnota pK_A	4,48	4,30	4,10	4,34	3,39	3,83
Kyselina	F	B	A	E	D	C

body:

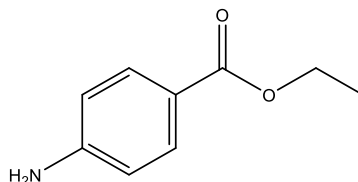
Za každou správně přiřazenou sloučeninu 1,00 bodu.

Celkem 6,00 bodu.

Benzokain, systematicky ethylester kyseliny 4-aminobenzoové, je široce používán jako lokální anestetikum.

- 3) Nakreslete strukturální vzorec benzokainu.

Benzokain:



body:

1,00 bodu.

Rychlostní konstanta bazické hydrolyzy ethyl-benzoátu je $k(\text{ethyl-benzoát}) = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Hodnota ρ pro hydrolyzu ethylesterů benzoových kyselin činí $\rho = 2$.

4) Vypočítejte rychlostní konstantu bazické hydrolyzy benzokainu.

$$\log[k(\text{benzokain})] = \log[k(\text{ethyl-benzoát})] + \rho \cdot \sigma$$

$$\log[k(\text{benzokain})] = \log(0,027) + 2 \cdot (-0,57) = -2,709$$

$$k(\text{benzokain}) = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

body:

Za odvození 1,00 bodu, za správný numerický výpočet 1,00 bodu.

Celkem 2,00 bodu.

5) Vypočítejte pK_A hydrolyzou vzniklé 4-aminobenzoové kyseliny. Neuvažujte přitom protonaci aminoskupiny.

Postup je shodný s řešením otázky 2), pouze využijeme hodnotu konstanty σ_p pro aminoskupinu.

$$pK_A^R = pK_A^H - \sigma$$

$$pK_A^R = 4,77$$

Ve skutečnosti je to poněkud komplikovanější. Aminoskupina na aromatickém jádře je mírně bazická a může být též protonovaná. Vzájemné ovlivňování těchto dvou skupin pak má vliv i na celkovou kyselost COOH skupiny. Experimentální hodnota pK_A je tedy poněkud odlišná, činí 4,86.

$$pK_A(\text{4-aminobenzoová kyselina}) = 4,77$$

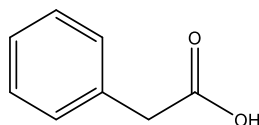
body:

1,00 bodu.

Hammetova korelace je použitelná i pro zkoumání jiných látek než derivátů kyseliny benzoové. Jednou z takovýchto kyselin, pro jejíž deriváty platí Hammetova korelace, je například kyselina fenylactová.

6) Nakreslete strukturální vzorec kyseliny fenylactové.

Kyselina fenylactová:



body:

1,00 bodu.

Vzhledem k tomu, že vzdálenost aromatického jádra od karboxylové skupiny je větší, bude i kyselost derivátů fenylactové kyseliny méně ovlivněna polárními efekty substituentů na aromatickém jádře než v případě derivátů benzoové kyseliny. To bude mít za následek odlišnou hodnotu konstanty ρ .

- 7) Vyberte, které z následujících hodnot konstanty ρ připadají v úvahu pro deriváty fenylactové kyseliny. (Správnou odpověď zakroužkujte.)

$\rho_1 = 0,0$	<u>$\rho_2 = 0,5$</u>	$\rho_3 = 1,0$	$\rho_4 = 1,5$	$\rho_5 = 2,0$	$\rho_6 = 2,5$
					body:

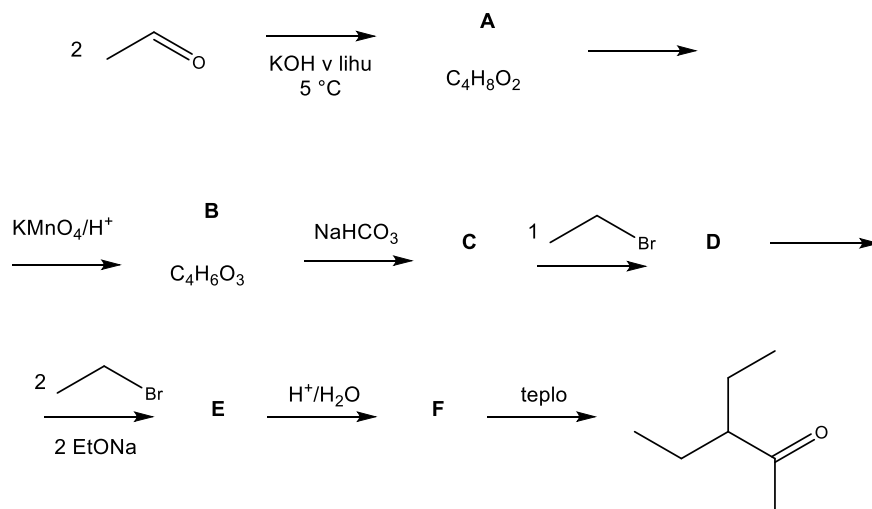
V úvahu připadá pouze hodnota $\rho_2 = 0,5$, která jako jediná vyjadřuje, že fenylactová kyselina je méně citlivá na změny elektronové hustoty na aromatickém jádře než kyselina benzoová. Hodnoty ρ vyšší než 1 by znamenaly větší citlivost na substituenty na jádře, hodnota $\rho_1 = 0,0$ by zase říkala, že zkoumané vlastnosti derivátů fenylactové kyseliny nejsou elektronovou hustotou na jádře ovlivněny vůbec.

1,00 bodu.

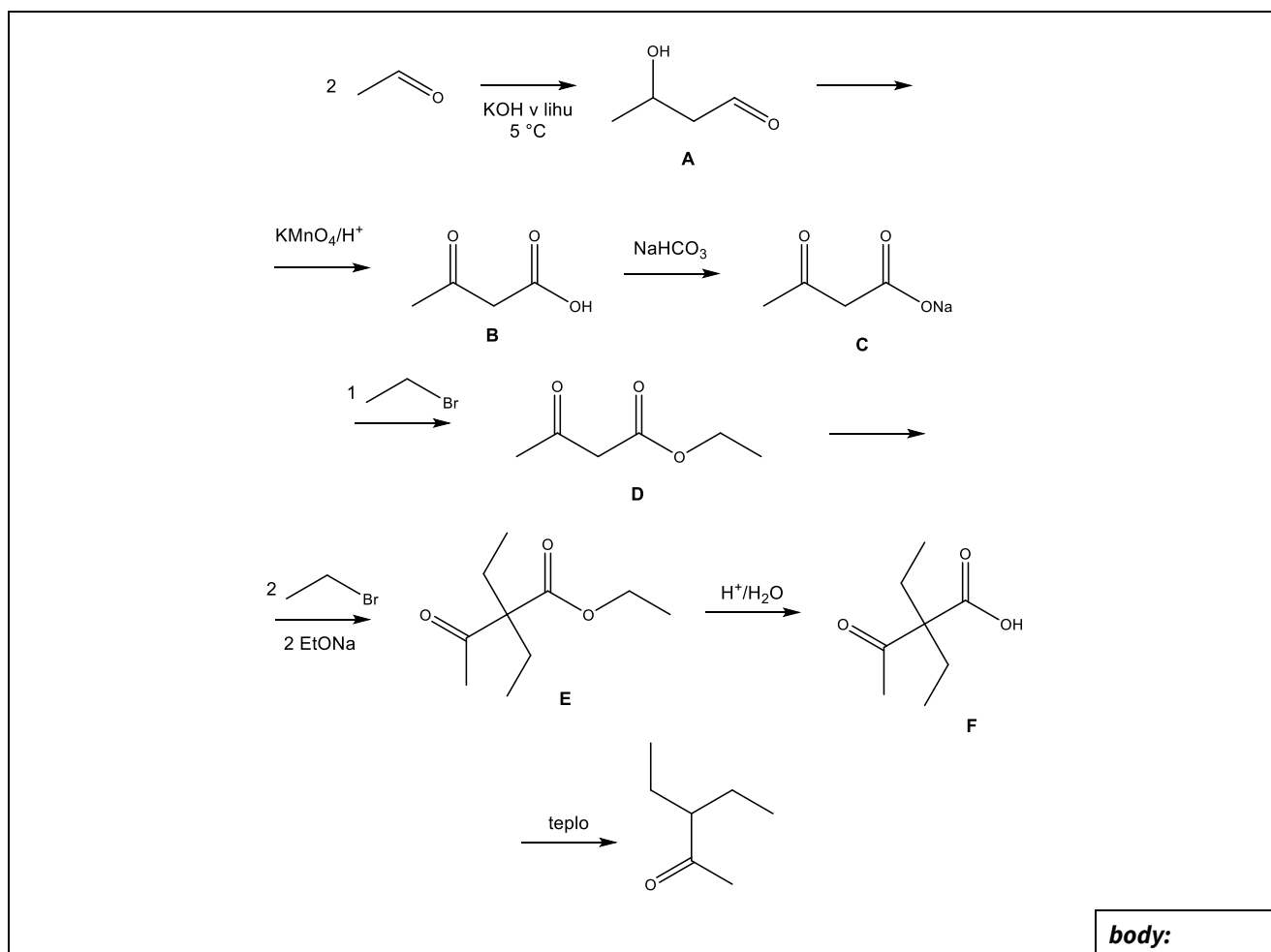
Úloha 3 Příběh jednoho ketonu

9,00 bodu

3-ethylpentan-2-on lze připravit mj. i následující reakční sekvencí:



1) Nakreslete struktury látek A až F.

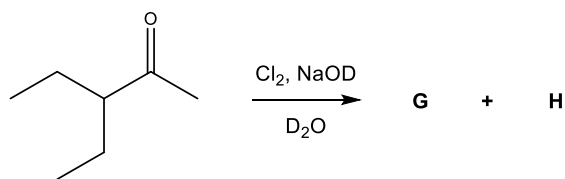


body:

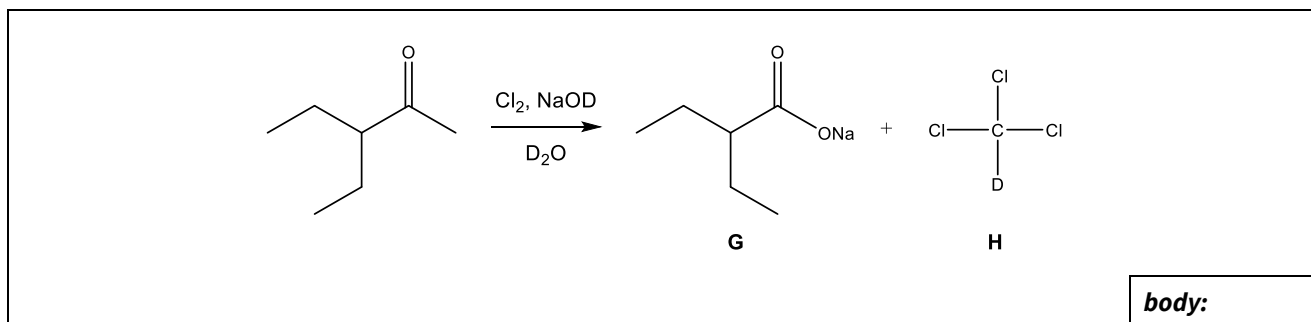
Za každou správně určenou sloučeninu 1,00 bodu.

Celkem 6,00 bodu.

Výsledný 3-ethylpentan-2-on patří mezi methylketony, které mohou podléhat Liebenově haloformové reakci. Při reakci s elementárním chlorem v bazickém prostředí vzniká sůl **G** a kapalina těžší než voda **H**.



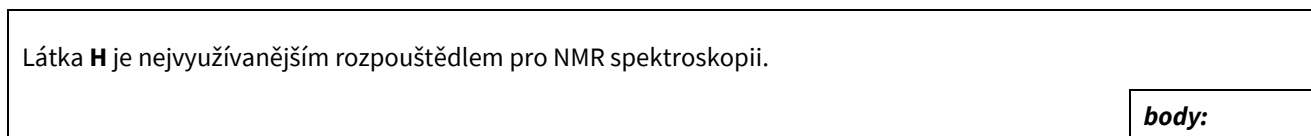
2) Nakreslete struktury látek **G** a **H**. Buďte přitom specifičtí při uvádění izotopů vodíku.



Za každou správně určenou sloučeninu 1,00 bodu.

Celkem 2,00 bodu.

3) Látka **H** má v moderní organické chemii jedno zásadní využití, které souvisí s tím, že neobsahuje ani jeden atom vodíku ^1H . Napište, k čemu ji organický chemik rutinně využívá.



1,00 bodu.