

KATEGORIE B

Autoři

doc. Mgr. Hana Cídllová, Ph.D. (anorganická chemie, cidlova@ped.muni.cz)
Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Masarykovy univerzity v Brně

RNDr. Jiří Kroutil, Ph.D. (organická chemie, kroutil@natur.cuni.cz)
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Katedra organické a jaderné chemie

doc. RNDr. Přemysl Lubal, Ph.D. (praktická část, lubal@chemi.muni.cz)
Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykovy univerzity v Brně

Recenzenti

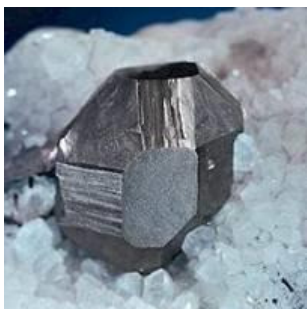
RNDr. Jan Rohovec, Ph.D. (odborná recenze)
Geologický ústav, AV ČR

prof. Ing. František Liška, CSc. (odborná recenze)
Pedagogická fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Katedra chemie a didaktiky chemie

doc. RNDr. Pavel Coufal, Ph.D. (odborná recenze)
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha

RNDr. Jiřina Svobodová (pedagogická recenze)
Gymnázium J. Heyrovského, Praha 13, Mezi Školami

Anorganická chemie – úvod

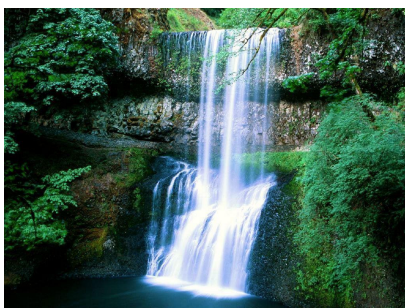


V tomto ročníku se v anorganické chemii zaměříme na téměř typickou vlastnost anorganických sloučenin – schopnost tvořit krystaly. Popisem vzhledu krystalů se zabývají samostatné vědní obory – mineralogie a krystalografie. Mnohé látky mají schopnost krystalizovat ve více krystalografických soustavách, přičemž různé krystalové struktury téže látky mají odlišné fyzikální



i chemické vlastnosti. Zmíněnou problematikou se zabývá např. vědní obor nazývaný krystalochemie.

Při vypracování soutěžních úloh se podíváte do světa údajně nejkrásnějších krystalů světa (diamant), odlišíte od sebe jednotlivé alotropické modifikace vybraných prvků, naučíte se odhadnout některé fyzikální vlastnosti látek pouze na základě znalosti jejich chemického složení a krystalové struktury, při výpočtech souvisejících s krystalovou strukturou si zopakujete geometrii a procvičíte si svou prostorovou představivost. Kromě toho se trochu netradičním pohledem podíváte na nejcennější kapalinu světa vodu.



No, a abychom nezapomněli, na kontrolní test školního kola si s sebou vezměte nůžky a průhlednou lepicí pásku, budete je potřebovat!

Mnoho krásných chvil při studiu a úspěch v soutěži hlavně radost z poznání nového vám přeje autorka.

Doporučené studijní materiály

V uvedených materiálech nastudujte části týkající se alotropických modifikací uhlíku, fosforu, síry, arsenu, selenu a telluru. Dále nastudujte části týkající se vody a hydrátů. Kromě toho se naučte pracovat s fázovými diagramy jednosložkových soustav.

1. H. Cídllová: Laboratorní cvičení z anorganické chemie. [online]. 2005 [cit. 2009-01-10]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/anorglab/zacit-zde.htm>>.
2. J. Gažo et. al.: Všeobecná a anorganická chémia. 3. vyd. Alfa, Bratislava 1981. (pozn. případě libovolné vydání).
3. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie prvků, Svazek 1. 1. vyd., Informatorium, Praha 1993, ISBN 80-85427-38-9.
4. R. B. Heslop, K. Jones: Anorganická chemie, Průvodce pro pokročilé studium, 1. vyd., SNTL, Praha 1982.
5. J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský: Obecná a anorganická chemie, 2. nezm. vyd., SNTL, Praha 1989, (pozn. případě libovolné vydání).
6. J. Vacík et al.: Přehled středoškolské chemie, 3. dopl. vyd., SPN, Praha 1995. ISBN: 80-85937-08-5. (pozn. případě libovolné vydání).
7. J. Vacík: Obecná chemie, 1. vyd., SPN, Praha 1986.

Další použité informační zdroje

1. A. D. Fortes: Research Interests: Water Ices [online], 17. října 2007 [cit. 2009-01-10], Dostupné z World Wide Web: <http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucfbanf/water_ice.htm>.
2. B. Gobin, C. Gobin: Mineralsweb.com: Worldwide Fine Minerals [online]. 9. 12. 2008 [cit. 2009-01-10]. Dostupné z World Wide Web: <<http://www.mineralsweb.com/>>.
3. Wikipedia: Synthetic Diamond [online]. 6. ledna 2009 [cit. 2009-01-10]. Dostupné z World Wide Web: <http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_diamond>.

Organická chemie – úvod

V letošním ročníku se zaměříme na strukturu, výskyt a zajímavé reakce kladně nabitých částic uhlíku – tzv. karbokationtů.

Karbokationty vznikají v řadě reakcí alkoholů, alkenů, halogenderivátů a jiných sloučenin a obvykle komplikují tyto reakce nežádoucími bočními transformacemi. Navíc karbokationty podléhají velmi často přesmykům uhlíkatého řetězce (tzv. H- a C-shifts), kdy se transformují do své stabilnější formy. Z uvedeného vyplývá, že vznik karbokationtu představuje v organické syntéze komplikaci vedoucí k různorodému produktovému složení. Je proto nutné porozumět vlastnostem karbokationtů a možnostem jejich transformace, abychom byli schopni nastavit takové podmínky reakce při nichž karbokationty reagují předvídatelně a poskytují minimum vedlejších produktů.

Konkrétně se v tomto ročníku budeme zabývat následujícími organickými reakcemi:

- a) kysele katalyzované přesmyky alkenů,
- b) Friedelova-Craftsova alkylace,
- c) reakce aminů s kyselinou dusitou,
- d) adiční reakce alkenů s halogeny a halogenvodíky,
- e) dehydratace alkoholů,
- f) nukleofilní substituce a eliminace halogenderivátů.

Z obecných principů si nastudujte tvar karbokationtů, jejich hybridizaci a elektronové efekty ovlivňující jejich stabilitu. Dále bude užitečné znát Markovnikovovo pravidlo, Zajcevovo pravidlo, vliv polarity rozpouštědla na stabilitu karbokationtů, elektronové efekty substituentů

(indukční resp. induktivní a mesomerní), Meerweinovy-Wagnerovy přesmyky, pravidla pro popis absolutní konfigurace (na asymetrickém atomu uhlíku) a pravidla názvosloví dle Doporučení IUPAC.

Doporučená literatura

1. J. McMurry: Organická chemie, VUTIUM, Brno 2007, str. 169-246, 275-289, 343-378, 535-539, 892-921.
2. Červinka, V. Dědek, M. Ferles: Organická chemie, SNTL, Praha 1970, str. 129-146, 220, 259-289.
3. J. Pacák: Stručné základy organické chemie, SNTL, Praha 1975, (vybrané partie týkající se tématiky)
4. Internetové odkazy (kompletní seznam odkazů lze nalézt na webu chemické olympiády nebo na mých webových stránkách – www.natur.cuni.cz/orgchem/kroutil)

Praktická část

Letošní teoretická část Chemické olympiády je orientována na mineralogii a praktická část na ni tématicky navazuje. Velkou skupinu tvoří boráty a uhličitany alkalických kovů a alkalických zemin, takže si pečlivě nastudujte chemii těchto prvků, protože se budete zabývat jak jejich kvalitativní, tak zejména kvantitativní analýzou. Také si proto prostudujte v doporučené literatuře příslušné kapitoly týkající se těchto pasáží chemie a seznamte se se základními chemickými výpočty.

V seznamu literatury je uvedeno několik doporučených možností, avšak veškeré základní pojmy naleznete v jakékoliv vysokoškolské učebnici analytické, resp. anorganické chemie.

Doporučená literatura

1. Ch. Pelant: Horniny a minerály, Knižní klub, Praha 2005, str. 98 – 109.
2. A. Okáč: Analytické reakce, Nakladatelství ČSAV, Praha 1965, str. 102 – 129, 202 – 220.
3. M. Bartoš, J. Šrámková, V. Staněk, F. Renger, J. Kalous: Analytická chemie I, Katedra analytické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice 2004, str. 47 – 49, 54, 60 – 106: (<http://genesis.upce.cz/priloha/kalch-analchem1-skripta>)
4. Berka, L. Feltl, I. Němec: Příručka k praktiku z analytické chemie, SNTL/Alfa Praha 1985, str. 49 – 96.
5. J. Zýka (Ed.): Analytická příručka I, SNTL Praha 1988, str. 325 – 344.
6. L. Sommer: Základy analytické chemie I, VUTium Brno 1998, str. 126 – 156.
7. L. Sommer, Z. Šimek, P. Voznica: Základy analytické chemie II, VUTium Brno 2000, str. 301 – 305, 317 – 318.

Libovolné další učebnice nebo sbírky příkladů pojednávající o kvantitativní analytické chemii (kapitoly o kvalitativní analýze a acidobazických titracích)

1. Z. Holzbecher, J. Churáček, J. a kol.: Analytická chemie, SNTL/ALFA Praha 1987.
2. J. Garaj, D. Bustín, Z. Hladký: Analytická chémia, ALFA Bratislava 1987.

TEORETICKÁ ČÁST (60 bodů)

Úloha 1

12,25 bodů

Nastudujte elementární krystalové buňky.

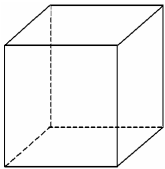
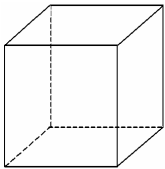
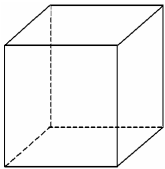
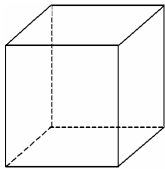
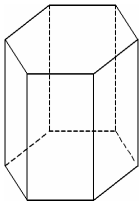
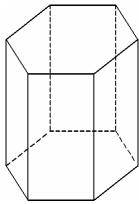
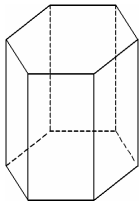
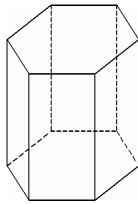
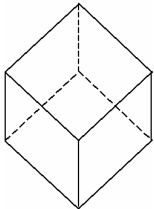
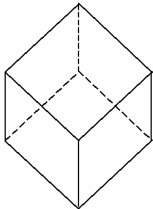
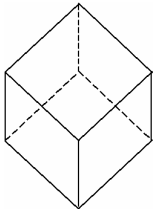
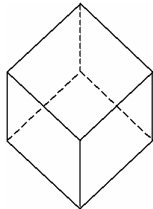
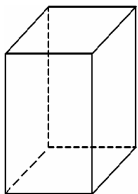
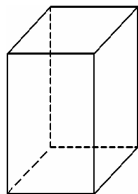
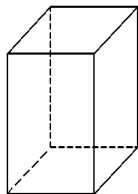
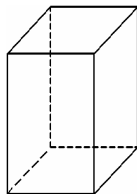
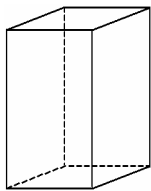
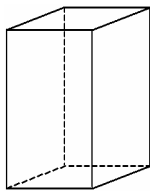
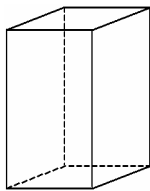
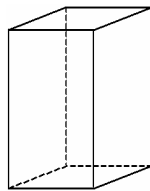
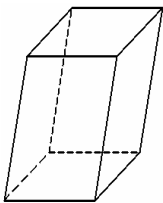
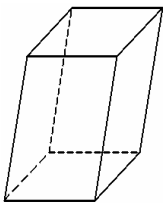
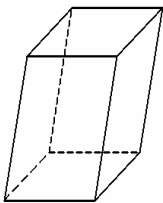
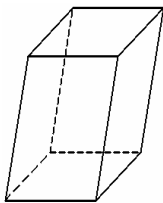
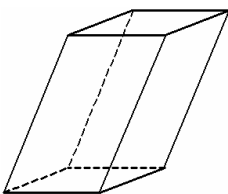
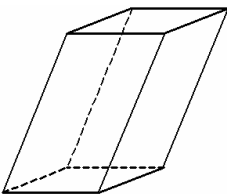
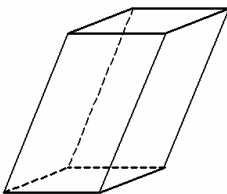
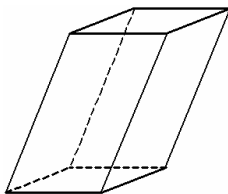
Úkoly:

1. Zjistěte, ve které krystalografické soustavě existují které ze čtyř základních typů Bravaisových buněk (buňka jednoduchá neboli prostá, buňka tělesně centrovaná, buňka plošně centrovaná, buňka bazálně centrovaná). Do připravené tabulky napište „+“ v případě existence buňky a „0“ v případě neexistence buňky.

soustava / Bravaisova buňka	jednoduchá (prostá)	tělesně centrovaná	plošně centrovaná	bazálně centrovaná
krychlová				
šesterečná				
klencová				
čtverečná				
kosočtverečná				
jednoklonná				
trojklonná				

2. Do předkreslených schémat zakreslete pro všech 14 Bravaisových buněk jejich osazení atomy. Pozor, ke každé krystalografické soustavě máte nachystáno schéma pro všechny čtyři Bravaisovy buňky (buňky), avšak zakreslete jen ty, které v dané krystalografické soustavě existují. Přebývajícím schémata škrtněte. Schémata je následující straně!
3. Pro každou buňku vypočítejte počet celistvých atomů, které náleží jedné elementární buňce. Uveďte celý výpočet, nejen výsledné hodnoty (např. $8(1/8) + 1 = 2$).

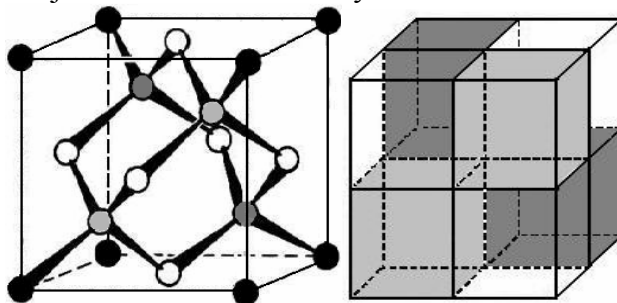
soustava / Bravaisova buňka	jednoduchá (prostá)	tělesně centrovaná	plošně centrovaná	bazálně centrovaná
krychlová				
šesterečná				
klencová				
čtverečná				
kosočtverečná				
jednoklonná				
trojklonná				

Bravaisova buňka jednoduchá (prostá)	Bravaisova buňka tělesně centrovaná	Bravaisova buňka plošně centrovaná	Bravaisova buňka bazálně centrovaná
soustava krychlová			
			
soustava šesterečná			
			
soustava klencová			
			
soustava čtverečná			
			
soustava kosočtverečná			
			
soustava jednoklonná			
			
soustava trojklonná			
			

Úloha 2

14 bodů

Na obrázku vidíte strukturu jedné elementární buňky diamantu.



Obrázek 1

Vlevo: Krystalová buňka diamantu. Atomy uhlíku umístěné v rozích elementární buňky jsou znázorněny černě, atomy uhlíku umístěné ve středech stěn jsou znázorněny bíle. Atomy uhlíku znázorněné šedě leží uvnitř buňky, a to ve středech krychliček označených souhlasnou barvou na pomocném obrázku vpravo.

Vpravo: Pomocný obrázek znázorňující pomyslné rozdělení elementární buňky diamantu na 8 shodných krychlí. Barvy krychliček jsou shodné s barvami vnitřních atomů na levém obrázku.

Úkoly:

1. Ve které krystalografické soustavě krystaluje diamant?
2. Kolik celých atomů uhlíku připadá na jednu elementární buňku (obrázek vlevo) diamantu? Uveďte celý výpočet.
3. Jaká je průměrná hmotnost jednoho atomu uhlíku? Molární hmotnost přírodního uhlíku je $12,011 \text{ g mol}^{-1}$. Avogadrova konstanta má hodnotu $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
4. Pomocí výsledků úkolů 1. – 3. vypočítejte hmotnost atomů náležících do jedné elementární buňky (tj. celá krychle znázorněná na obrázku vlevo). Počítejte pouze ty části atomů, které jsou uvnitř buňky. Výsledek uveďte v gramech.
5. Délka hrany elementární buňky diamantu je $356,68 \text{ pm}$. Vypočítejte objem elementární buňky diamantu. Výsledek uveďte v jednotkách cm^3 .
6. Výsledky úkolů 4. a 5. využijte k určení hustoty diamantu v jednotkách g cm^{-3} .
7. Hustotu diamantu najděte v tabulkách. Přesně uveďte, ve kterých tabulkách (i na které straně) jste hustotu našli.
8. Vypočítejte, o kolik procent se liší výsledek Vašeho výpočtu v úkolu 6. od tabulkového údaje. Za správný pokládejte údaj z tabulek.

Úloha 3

1,75 bodů

V jedné z vysokoškolských učebnic anorganické chemie uvedených v seznamu literatury doporučené k přípravě na chemickou olympiádu je uveden následující text týkající se výroby a použití přírodního diamantu. V textu vyberte z nabídek správné údaje, případně doplňte chybějící slova. Počet obdélníků označuje počet chybějících písmen.

Diamanty se nacházejí v prastarých vulkanických jámách, uložené v relativně

TVRDÝCH / MĚKKÝCH, SVĚTLÉ / TMAVÉ zbarvených horninách, nazývaných modrý

základ nebo podle města v Jižní Africe,

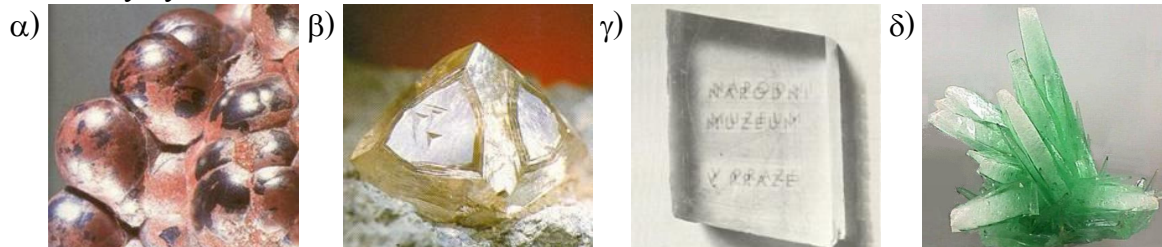
kde byly tyto jámy v roce 1670 / 1770 / 1870 / 1970 poprvé objeveny.

Podíl diamantů v typické jámě je mimořádně malý,

1 : 1 500 / 15 000 / 150 000 / 1 500 000 / 15 000 000 a minerál musí být izolován mechanicky

drcením, vyplavováním a vedením materiálu přes namaštěné pásy, do kterých se diamanty zapíchají. Cena za gram surového diamantu činila v roce 1974 asi stokrát / tisíckrát / milionkrát více než cena vložkového diamantu. Hmotnost diamantů se obvykle uvádí v karátech. 1 karát je roven 0,01 / 0,02 / 0,05 / 0,1 / 0,2 / 0,5 gramu.

Mezi obrázky vyberte obrázek diamantu.



Úloha 4

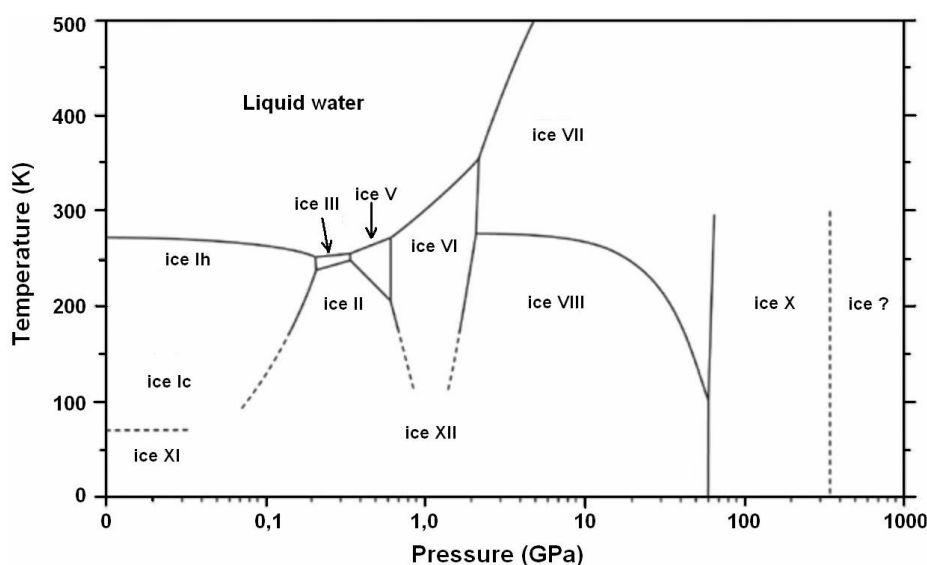
2 body

V učebnicích chemie pro střední školy se většinou tvrdí, že existují tři alotropické modifikace fosforu. To jsou ovšem jen ty nejčastější a nejznámější, ve skutečnosti jich existuje víc. Podobná situace je i u jiných prvků a sloučenin.

Úkoly:

V doporučené literatuře najděte a zde uveďte názvy:

1. Alespoň 6 alotropických modifikací fosforu.
2. Alespoň 6 alotropických modifikací síry.
3. Alespoň 6 alotropických modifikací uhlíku.
4. Z následujícího fázového diagramu vody zjistěte, zda může led při normálním atmosférickém tlaku krystalovat kromě hexagonální (šesterečné) soustavy (Ih) také v soustavě kubické (krychlové, Ic).
5. Z následujícího fázového diagramu vody zjistěte, zda může led při teplotě $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ krystalovat ve formě Ice II (v překladu „Led II“). Případně potřebný překlad termínů vyhledejte v anglicko-českém slovníku.



Obrázek 2: T/p diagram vody.

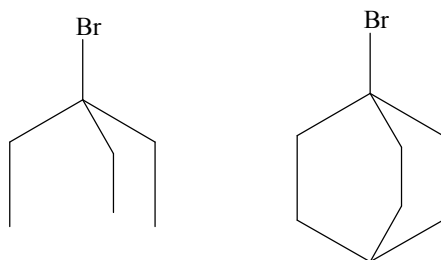
Úloha 5 Tvar karbokationtů**10 bodů**

Karbokationty v organické syntéze často vznikají tzv. heterolýzou vazby uhlík-halogen. Tento rozklad je usnadňována v polárních rozpouštědlech (jako jsou voda, alkoholy) které dobře solvují (stabilizují) vznikající kladný náboj. Ovšem ne všechny strukturní typy mohou takto karbokation vytvořit.

Úkoly:

Pokuste se odpovědět na následující otázky:

1. Jaká je hybridizace atomu uhlíku v nasycených halogenderivátech typu R_3C-X ?
2. Jaká je hybridizace atomu uhlíku a tvar molekuly v okolí kladně nabitého atomu uhlíku pro karbokationty typu R_3C^+ ?
3. Který z uvedených bromderivátů prakticky netvoří karbokation heterolýzou vazby C-Br? Vysvětlete!



Obrázek 3: Diskutované bromderiváty.

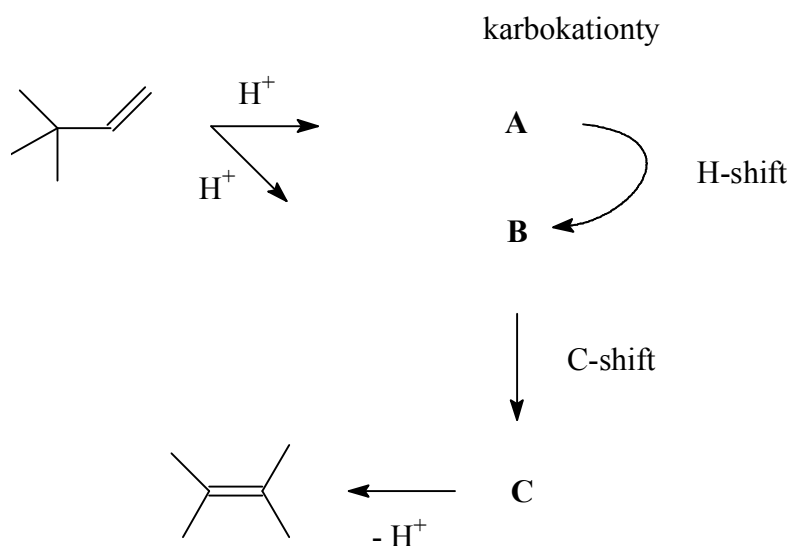
Úloha 6 Přesmyky alkenů**10 bodů**

Řada alkenů může v prostředí koncentrované kyseliny sírové podlehnout transformaci, kdy dvojná vazba migruje do jiných poloh uhlíkatého řetězce. Obvykle vznikají směsi různých (i rozvětvených) alkenů ve kterých převažuje ten konstituční izomer, který představuje nejstabilnější alken podle Zajcevova pravidla. Meziprodukty těchto izomerizací jsou samozřejmě karbokationty a jejich přesmyky do nejstabilnější formy představují hybnou sílu těchto reakcí.

Úkoly:

1. Sestavte pořadí stability nasycených karbokationtů obsahujících pouze atomy uhlíku a vodíku (tj. typu $R_xH_yC^+$) a zdůvodněte vaše pořadí na základě elektronových vlastností alkylových substituentů.

3,3-Dimethylbut-1-en izomerizuje v prostředí konc. H_2SO_4 na směs alkenů jejichž hlavní složkou je 2,3-dimethylbut-2-en („tetramethylethylen“). Izomerizace probíhá přes trojici karbokationtů A, B a C. A je primární, B sekundární a C terciární karbokation.



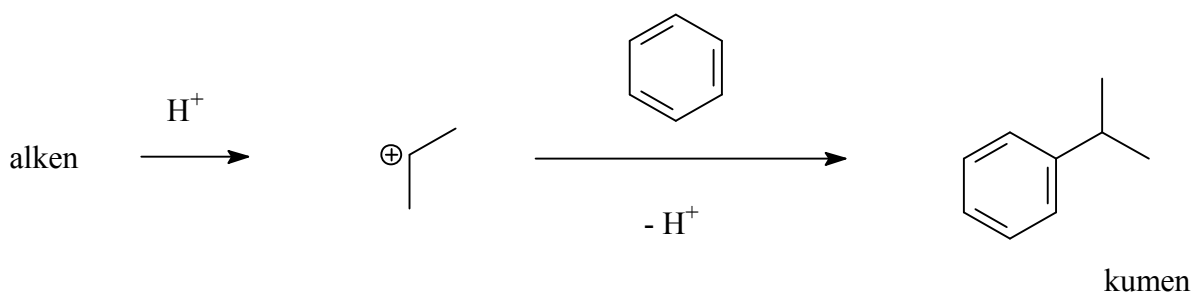
2. Nakreslete strukturu karbokationtů A, B a C.
3. Označte v karbokationtu B tu část molekuly, která podlehe migraci C-C vazby (tzv. C-shift) za vzniku karbokationtu C.
4. Napište strukturní vzorec alternativního alkenu, který může vzniknout z karbokationtu C a vysvětlete, proč prakticky nevzniká.

Úloha 7 Friedelova-Craftsova alkylace

10 bodů

Důležitým produktem chemického průmyslu je kumen. Spotřebovává se především na výrobu fenolu, jedné ze složek umělých hmot. Aby byla jeho produkce co nejlevnější, používá se k jeho tvorbě modifikovaná Friedelova-Craftsova alkylace.

Na rozdíl od klasického postupu alkylace halogenderiváty se využívá tvorby elektrofilu adicí protonu na dvojnou vazbu. Elektrofilem je tedy karbokation.



Úkoly:

1. Jaký alken se využívá ve výše uvedené reakci?
2. Jaký je název kumenu podle Doporučení IUPAC?
3. Uveďte schéma klasické Friedelovy-Craftsovy alkylace při které vznikne kumen.