

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

62. ročník, školský rok 2025/2026

Kategória B

Domáca príprava

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY ZO VŠEOBECNEJ A ANORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 62. ročník – školský rok 2025/2026

Domáca príprava

Mgr. Henrich Kabzan

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 30 bodov

Čas riešenia: neobmedzený

Súťažné úlohy 62. ročníka CHO pre kategóriu B zo všeobecnej a anorganickej chémie budú zamerané na prvky 13. skupiny, predovšetkým na bór a hliník. Prvky 13. skupiny nazývame aj p^1 -prvky, keďže ich atómy majú na valenčnej vrstve tri elektróny, z toho v p -orbitáli iba 1 elektrón.

Pre atómy bóru a hliníka je typickým oxidačným číslom v zlúčeninách III. V rámci 13. skupiny klesá s rastúcim protónovým číslom preferencia oxidačného čísla III voči oxidačnému číslu I. Centrálné atómy v molekulách typu MX_3 ($M = B, Al$) majú však len elektrónový sextet, a tak môžu prijať elektrónový pár od inej častice (v prípade AlX_3 aj tri elektrónové páry, lebo pri atómoch prvkov 3. periódy už nemusí byť splnené oktetové pravidlo). Takýmto akceptorom elektrónového páru hovoríme Lewisove kyseliny a časticiam, ktoré sú donorom elektrónového páru Lewisove zásady.

Bór je polokov vyznačujúci sa vysokou tvrdosťou blížiacou sa diamantu. Elementárny bór sa používa ako prímes do ocelí na zlepšenie ich mechanických vlastností. Využíva sa tiež v regulačných tyčiach v jadrových reaktoroch na absorpciu neutrónov. V kryštalickej forme sa vyskytuje vo viacerých modifikáciách obsahujúcich vzájomne pospájané ikozaedrické jednotky B_{12} . Amorfný bór sa vďaka charakteristickej zelenej farbe plameňa využíva v pyrotechnike.

Hliník patrí medzi najrozšírenejšie prvky v zemskej kôre – je to zároveň najrozšírenejší kov. Je kujný, ťažný, je výborným vodičom tepla a jedným z najlepších vodičov elektriny. Môžeme ho vyvalcovať na tenkú fóliu – alobal. Vo forme zliatin je odolnejší, tvrdší a má vyššiu teplotu topenia, vďaka čomu sa zliatiny hliníka využívajú ako konštrukčné materiály v letectve, kozmonautike či stavebníctve.

Úlohy budú zamerané na okruhy:

- Významné zlúčeniny bóru a hliníka – ich vlastnosti, výroba a využitie.
- Názvoslovie zlúčenín prvkov 13. skupiny (vrátane triviálnych a mineralogických názvov) a elektrónové štruktúrne vzorce ich molekúl a iónov.
- Základné chemické výpočty (výpočty podľa chemických rovníc, stechiometria chemických zlúčenín, výpočty zloženia roztokov vrátane roztokov hydrátov).
- Základy chemickej rovnováhy, súčin rozpustnosti.
- Základy koordinačnej chémie (názvoslovie koordinačných zlúčenín a základné pojmy)

Literatúra:

1. J. Kmeťová, P. Silný, M. Medveď, M. Vydrová: *Chémia pre 1. ročník gymnázií*, Bratislava, Expol Pedagogika, 2010.
2. V. Fajnor, P. Schwendt, J. Tatiersky: *Všeobecná a anorganická chémia pre biológov*, Bratislava, Univerzita Komenského, 2020.
3. J. Kmeťová, M. Skoršepa, P. Mäčko: *Chémia pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Bratislava, Expol Pedagogika, 2012.
4. J. Tatiersky: *Základné chemické výpočty*, Bratislava, Univerzita Komenského, 2021.
5. M. Galamboš, J. Tatiersky, L. Krivosudský, O. Roszkopfová, J. Levická: *Názvoslovie anorganických látok*, Bratislava, Univerzita Komenského, 2021.
6. Ľ. Ulická, L. Ulický: *Príklady zo všeobecnej a anorganickej chémie*, Bratislava/Praha, Alfa/SNTL, 1987.

Úloha 1 (11,5 b)

V roku 1888 vynášiel rakúsko-maďarský chemik Carl Josef Bayer metódu získavania oxidu hlinitého z horniny *bauxitu* – Bayerova metóda. Bayer pracoval v textilnom priemysle kde sa oxid hlinitý používal na fixáciu farby pri farbení bavlny. Z oxidu hlinitého sa následne dal získať hliník. Táto metóda má enormný význam pre priemysel, lebo zefektívnila výrobu hliníka, vďaka čomu jeho cena klesla až o 80 %. *Bauxit* pozostáva najmä z hydroxidu hlinitého a $\text{AlO}(\text{OH})$, ale obsahuje aj ílové minerály, zlúčeniny železa a iné látky.

a) Napíšte chemický názov zlúčeniny $\text{AlO}(\text{OH})$.

Použitím Bayerovej metódy sa z *bauxitu* pôsobením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného uvoľňujú zlúčeniny hliníka vo forme roztoku tetrahydroxidohlinitanu sodného, ktorý sa oddelí od nerozpustných látok (nazývaných červený kal pre prítomnosť Fe_2O_3).

b) Ako sa nazýva oddeľovacia (separačná) metóda, ktorou vieme oddeliť roztok hlinitanu od nerozpustných prímiesí?

Zriedením roztoku prípadne zavádzaním oxidu uhličitého do roztoku tetrahydroxidohlinitanu sodného sa vyzráža hydroxid hlinitý.

c) Aké dva vedľajšie produkty vznikajú zavádzaním oxidu uhličitého do roztoku tetrahydroxidohlinitanu sodného (napíšte ich vzorce)?

Zahrievaním hydroxidu hlinitého vzniká oxid hlinitý, ktorý má však veľmi vysokú teplotu topenia (2045°C). Z tohto dôvodu sa hliník získava elektrolýzou taveniny zo zmesi oxidu hlinitého s hexafluorido-hlinitanom sodným (znižuje teplotu topenia oxidu hlinitého na 900°C).

d) Napíšte vzorec a mineralogický názov hexafluorido-hlinitanu sodného.

e) Na elektrolýzu sa používajú grafitové elektródy, pričom hliník sa vylučuje na, zatiaľ čo kyslík na, pričom jeho reakciou s elektródou vzniká oxid uhoľnatý.

Hliník patrí medzi kovy, ktoré reagujú s neoxidujúcimi kyselinami za vzniku príslušnej soli a vodíka.

f) Ako nazývame takéto kovy?

g) Napíšte rovnicu reakcie hliníka s kyselinou chlorovodíkovou.

h) Vypočítajte koľko gramov vodíka vznikne, ak s kyselinou chlorovodíkovou zreaguje 1,40 kg hliníka. $M(\text{H}) = 1,0079 \text{ g/mol}$; $M(\text{Al}) = 26,982 \text{ g/mol}$ (do postupu písať aj medzivýsledky, konečný výsledok zaokrúhliť na 1 desatinné miesto).

Ako tretí najrozšírenejší prvok v zemskej kôre vytvára hliník mnohé minerály. V geológii sa niekedy na vyjadrenie chemického zloženia minerálov používa oxidový vzorec, ktorý sa získa rozčlenením vzorca (napr. podvojného oxidu) na vzorce jednoduchých oxidov. Napríklad minerál spinel (MgAl_2O_4 , oxid dihlinito-horečnatý) má oxidový vzorec $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Zelený smaragd a modrý akvamarín sú najznámejšie drahokamové odrody významného minerálu hliníka so vzorcom $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

i) Napíšte mineralogický názov uvedeného významného minerálu a jeho oxidový vzorec.

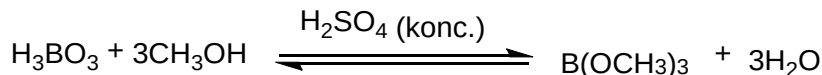
j) Vypočítajte hmotnostný zlomok hliníka v tomto mineráli. $M(\text{Si}) = 28,086 \text{ g/mol}$; $M(\text{Al}) = 26,982 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 15,999 \text{ g/mol}$; $M(\text{Be}) = 9,012 \text{ g/mol}$ (výsledok uviesť v tvare percenta a zaokrúhlený na 2 desatinné miesta).

Úloha 2 (10 b)

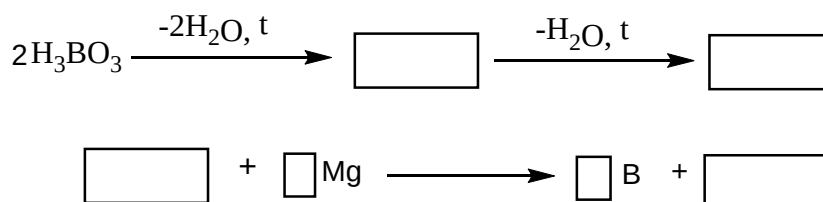
Bór sa v prírode vyskytuje napríklad vo forme minerálu *sassolit*; z hľadiska chemického zloženia je to kyselina trihydrogenboritá, ktorá vytvára lesklé šupinkovité kryštálky. Je to veľmi slabá kyselina ($\text{p}K_a = 9,25$). Pri rozpúšťaní vo vode sa správa ako Lewisova kyselina, pričom viaže hydroxidový anión z vody. Vodný roztok tejto kyseliny ($w = 3,00 \%$) sa využíva na povrchovú dezinfekciu kože a označuje sa ako bórová voda (solutio acidi borici).

- a) Napíšte rovnicu reakcie kyseliny trihydrogenboritej s vodou.
 b) Vypočítajte hmotnosť kyseliny trihydrogenboritej (v gramoch) a objem vody (v mililitroch), ktoré sú potrebné na prípravu 0,380 dm³ bórovej vody ($\rho(R) = 1010 \text{ kg/m}^3$; $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$) (výsledky zaokrúhliť na 1 desatinné miesto).

Reakciou kyseliny trihydrogenboritej s metanolom v prostredí koncentrovanej kyseliny sírovej vzniká trimetyléster kyseliny trihydrogenboritej a voda.



- c) Ako nazývame tento typ reakcie?
 d) Aký efekt by malo použitie zriedeného roztoku kyseliny sírovej namiesto koncentrovaného?
 e) Doplňte do textu chemické názvy medziproduktov a iné slovné odpovede: Z kyseliny trihydrogenboritej sa zahrievaním na teplotu približne 100 až 155 °C uvoľňuje voda za vzniku Tento chemický proces sa nazýva Vzniknutá zlúčenina ďalším zahrievaním (pri teplote okolo 800 °C) poskytuje ako produkt Tento produkt slúži ako východisková surovina na výrobu elementárneho bóru, ktorý sa z nej získava reakciou s využitím vhodných redukovadiel, napríklad horčíka. Ako vedľajší produkt pri tejto reakcii vzniká.....
 f) Do vynechaných miest doplňte vzorce zlúčenín a stechiometrické koeficienty:



Medzi prvky 13. skupiny patrí aj tálium, ktorého atómy na rozdiel od bóru a hliníka nadobúdajú v zlúčeninách častejšie oxidačné čísla I než III. Rozpustné tálne zlúčeniny sú prudko jedovaté. Pre halogenidy (s výnimkou TlF), ako aj niektoré ďalšie tálne soli, je typická malá rozpustnosť vo vode.

- g) Na základe hodnôt súčinnov rozpustnosti zoradte nasledujúce tálne soli od najviac po najmenej rozpustnú: TlCl ($2,0 \cdot 10^{-4}$), TlBr ($3,9 \cdot 10^{-6}$), TlI ($5,8 \cdot 10^{-8}$), TlIO₃ ($3,1 \cdot 10^{-6}$), TlSCN ($1,6 \cdot 10^{-4}$).
 h) Napíšte chemický názov zlúčeniny TlSCN.
 i) Vypočítajte koncentráciu aniónov SCN⁻ v nasýtenom roztoku TlSCN (výsledok zaokrúhliť na 1 desatinné miesto).

Úloha 3 (8,5 b)

Atómy prvkov 13. skupiny môžu vystupovať ako centrálné atómy v komplexoch. Za klasický komplex považujeme časticu (molekulu alebo ión), v ktorej je koordinačné číslo centrálného atómu vyššie než absolútna hodnota jeho oxidačného čísla. Koordinčné číslo je počet atómov bezprostredne viazaných na centrálny atóm.

- a) Nakreslite štruktúrne vzorce všetkých uvedených častíc (pri komplexoch nie je nutné kresliť voľné elektrónové páry):
 bromid boritý, tetrahydridoboritanový anión, hexaakvahlinový kation, hexafluoridogalitanový anión, kyselina trihydrogenboritá.
 b) Zo súboru častíc vyberte tie, ktoré môžeme zaradiť medzi klasické komplexy.

Meerweinova soľ – $[\text{O}(\text{CH}_3)_3][\text{BF}_4]$ – sa využíva v organickej syntéze ako silné metylačné činidlo.

- c) Pomenujte kation $[\text{O}(\text{CH}_3)_3]^+$ a určte oxidačné a koordinačné číslo atómu kyslíka.
 d) Je tento kation klasický komplex? Odpoveď zdôvodnite.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória B – 62. ročník – školský rok 2025 / 2026

Domáca príprava

Mgr. Peter Šramel, PhD.,¹ Ing. Juraj Malinčík, PhD.

¹Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Maximálne 30 bodov

Doba riešenia: neobmedzená

Súťažné úlohy v tomto školskom roku budú zamerané na štruktúru, vlastnosti a základné reakcie (radikálové substitúcie, oxidácia / horenie) nasýtených uhľovodíkov (alkánov) a ich halogénderivátov. Pre úspešné riešenie úloh sa vyžaduje aj znalosť názvoslovia príslušných uhľovodíkov a ich halogénderivátov.

Literatúra:

1. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN, Bratislava, 2004.
2. P. Zahradník, V. Lisá: *Organická chémia I (učebnica pre gymnáziá)*, SPN, Bratislava, 2006.
3. P. Zahradník, M. Kollárová: *Prehľad chémie 2*, SPN, Bratislava, 1996.

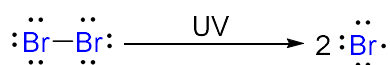
Úloha 1 (21,75 b)

Alkány sú nasýtené uhľovodíky obsahujúce sp^3 -hybridizované atómy uhlíka. Väzby C–C (0,154 nm) a C–H (0,111 nm) nachádzajúce sa v alkánoch sú σ -väzby. Uhlíkový reťazec alkánov môže byť lineárny, rozvetvený alebo cyklický.

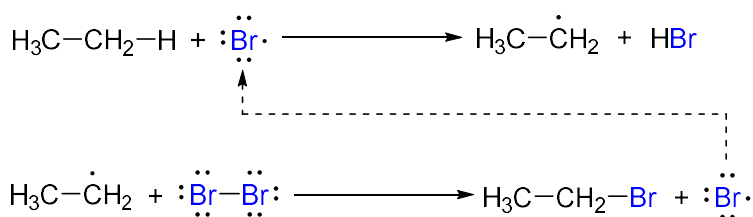
Rozdiel medzi elektronegativitou C a H je nepatrný, preto je malá pravdepodobnosť polárneho štiepenia väzieb. Do úvahy prichádza štiepenie väzieb C–H alebo C–C vplyvom radikálu (napr. Br·), ktorý je v reakčnej zmesi generovaný dodaním značného množstva energie a to buď vo forme tepla (300 °C a viac) alebo pomocou ultrafialového žiarenia (UV).

Najznámejšou reakciou nenasýtených uhľovodíkov je **radikálová substitúcia**. Pri tejto reakcii dochádza k nahradeniu atómu vodíka iným atómom alebo skupinou atómov. Radikálová substitúcia prebieha vo viacerých stupňoch, ktoré si vysvetlíme na reakcii etánu s brómom (radikálovej halogenácii).

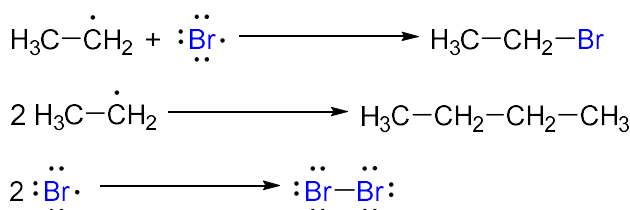
Prvým stupeň reakcie sa nazýva *iniciácia*. V rámci nej dochádza po dodaní energie (teplo alebo svetlo) k homolytickému štiepeniu molekuly halogénu na dva radikály.



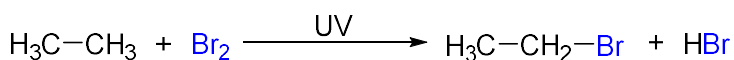
V druhom stupni reakcie, ktorú nazývame *propagácia*, radikál brómu odtrhne z molekuly etánu vodík pričom sa homolyticky štiepi väzba C–H a vzniká HBr a radikál na uhlíku. Uhlíkový radikál potom reaguje s ďalšou molekulou brómu, pričom vznikne brómetán a radikál brómu.



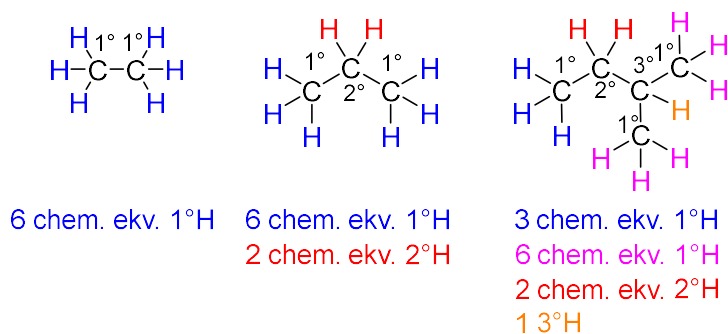
Po vyčerpaní jednej z reagujúcich zložiek (etánu alebo brómu) alebo ochladení reakčnej zmesi dôjde k ukončeniu reakcie rekombináciou radikálov. Tento reakčný stupeň sa nazýva **terminácia**.



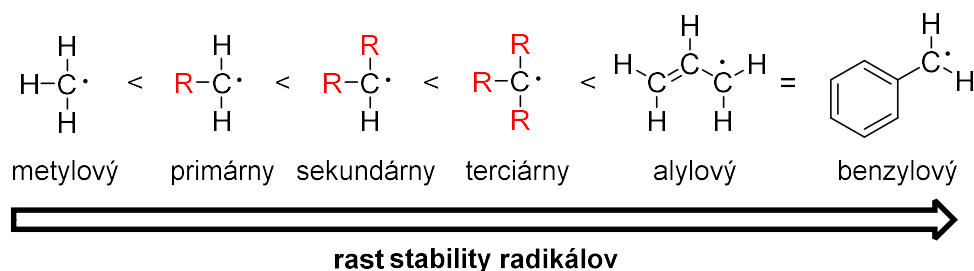
Súhrnne možno radikálovú bromáciu zapísať nasledovne:



Vyššie uvedený príklad radikálovej halogenácie vychádza zo štruktúrne jednoduchého symetrického alkánu – etánu, obsahujúceho 6 chemicky ekvivalentných vodíkov naviazaných na 2 primárne uhlíky (označených 1°H). (Chemicky ekvivalentné vodíky sú vodíky s rovnakým chemickým okolím. Nahradením ktoréhokoľvek z nich iným atómom alebo skupinou atómov, prostredníctvom chemickej reakcie, dostaneme tú istú zlúčeninu. Napríklad v prípade etánu náhradou ktoréhokoľvek vodíka za bróm dostaneme tú istú zlúčeninu – brómetán.) V prípade zložitejších východiskových alkánov obsahujúcich vodíky naviazané nie len na primárne, ale aj sekundárne a terciárne uhlíky, reakcia prebieha **regioselektívne**. Platí, že **abstrakcia vodíka prebieha prednostne z terciárnych, potom sekundárnych uhlíkov**.



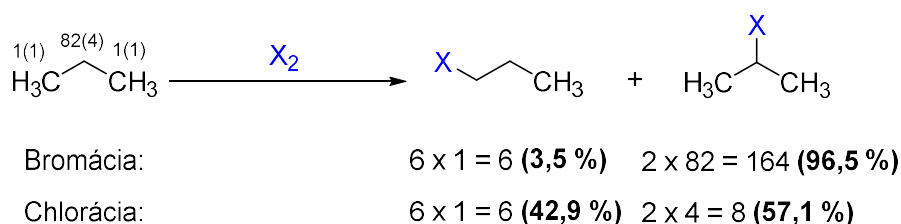
Vysvetlenie tohto javu naznačujú hodnoty disociačných energií väzieb, z ktorých je zrejmé, že C–H väzby na terciárnom uhlíku (390 kJ.mol⁻¹) sú slabšie ako C–H väzby na sekundárnom (401 kJ.mol⁻¹), ktoré sú zase slabšie ako C–H väzby na primárnom uhlíku (420 kJ.mol⁻¹). Z toho vyplýva, že stabilita vzniknutých uhlíkových radikálov stúpa v poradí: metylový < primárny < sekundárny < terciárny. Stabilitu radikálov a tým aj selektivitu halogenácie ovplyvňujú aj mezomérmé efekty, preto ešte stabilnejšie ako terciárne alkylové radikály sú radikály alylového alebo benzylového typu.



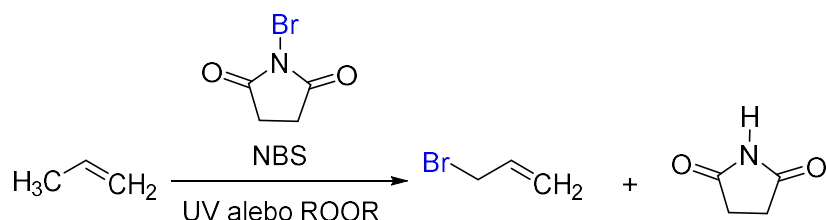
Radikálová halogenácia alkánov má praktické využitie len v prípade bromácie a chlorácie. **Radikálová bromácia je oproti chlorácii podstatne pomalšou reakciou, preto prebieha s výrazne vyššou regioselektivitou.** Dôvodom je väčšia stabilita brómového radikálu oproti chlóróvému.

Selektivita sa dá vyjadriť pomocou **relatívnej reaktivity** jednotlivých väzieb. Napr. pre bromáciu uhlíkovodíkov za určitých podmienok je poradie relatívnej reaktivity C–H väzieb podľa typu uhlíka nasledovné: 1 (primárny), 82 (sekundárny) a 1600 (terciárny). Pre chloráciu sú rozdiely v relatívnych reaktivitách omnoho menšie: 1 (primárny), 4 (sekundárny), 5 (terciárny).

Ďalším dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje pomer vzniknutých produktov pri radikálovej halogenácii je počet C–H väzieb, resp. atómov vodíka určitého typu (**štatistický faktor**). Napr. v molekule propánu sa vyskytujú dva typy vodíkov – 6 chemicky ekvivalentných vodíkov naviazaných na primárnych uhlíkoch a 2 vodíky naviazané na sekundárnom uhlíku. Znamená to, že pravdepodobnosť abstrakcie vodíka z primárneho, resp. zo sekundárneho uhlíka je v pomere 6 : 2. Ak štatistický faktor vynásobíme príslušnou relatívnou reaktivitou, môžeme odhadnúť pomer vznikajúcich monohalogenovaných produktov.



V prípade radikálovej bromácie alylových, resp. benzylových substrátov sa namiesto Br₂ používa činidlo **NBS (N-brómsukcínimid)**, ktoré umožňuje kontrolované a postupné uvoľňovanie radikálov Br· v reakcii. Takým to spôsobom sa napr. u alylových substrátov predchádza priebehu neželanej elektrofilnej adície brómu na dvojtitú väzbu. K radikálovému štiepeniu molekuly NBS dochádza buď vplyvom UV žiarenia, alebo tiež po pridaní iniciátora radikálového štiepenia, napr. vhodnej peroxokyseliny.



Radikálovou bromáciou etylcyklopentánu vzniká ako hlavný produkt 1-bróm-1-ethylcyklopentán.

a) napíšte reakčnú schému tejto reakcie (včítane reakčných podmienok),

b) nakreslite všetky radikálové intermediáty, ktoré pri tejto reakcii môžu abstrakciou jedného atómu vodíka vzniknúť a určite ich charakter (t.j. primárny, sekundárny alebo terciárny); na základe porovnania stability týchto intermediátov zdôvodnite vysokú selektivitu reakcie.

Vypočítajte percentuálne zastúpenie všetkých možných produktov radikálovej monohalogenácie 3-metylpentánu:

c) za prítomnosti Cl_2 pri $300\text{ }^\circ\text{C}$, ak relatívne reaktivity C–H väzieb podľa typu uhlíkov sú: 1 (primárny), 4 (sekundárny), 5 (terciárny),

d) za prítomnosti Br_2 a UV žiarenia, ak relatívne reaktivity C–H väzieb podľa typu uhlíkov sú: 1 (primárny), 16 (sekundárny), 3200 (terciárny).

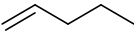
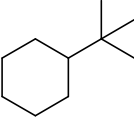
Napište reakčné schémy pre príslušné reakcie a jednotlivé produkty pomenujte.

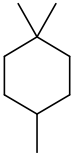
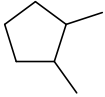
Pozn.: 1. Nezabudnite vziať do úvahy, že 3-metylpentán obsahuje dva typy chemicky neekvivalentných atómov vodíka viazaných na primárnych uhlíkoch. 2. Výpočet percentuálneho zastúpenia jednotlivých produktov zaokrúhlite na jedno desatinné miesto v prípade úlohy c) a na dve desatinné miesta v prípade úlohy d).

Doplňte nasledujúcu tabuľku:

e) uveďte chýbajúci názov, resp. štruktúrny vzorec jednotlivých východiskových látok,

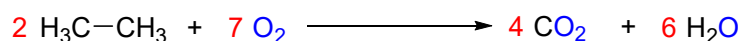
f) napíšte štruktúry a názvy dominantných monohalogenovaných produktov vznikajúcich za daných reakčných podmienok.

Názov východiskovej látky	Štruktúra východiskovej látky	Reakčné podmienky	Názov a štruktúra dominantného produktu
		NBS / ROOR	
3-metylheptán		Br_2 / UV	
		Br_2 / UV	
2,2,4,4-tetrametyl-pentán		Br_2 / UV	

		Br ₂ / UV	
izopentylbenzén		Br ₂ / UV	
		Br ₂ / UV	

Úloha 2 (8,25 b)

Ďalšou radikálovou reakciou alkánov je reakcia s kyslíkom – **oxidácia**. Ide o exotermickú reakciu, pri ktorej sa časť energie spotrebuje na štiepenie väzieb uhľovodíkového reťazca a jej zvyšok sa uvoľní v podobe tepla. Produktami sú oxid uhličitý a voda. Reakcia je princípom horenia uhľovodíkov. Ako príklad uvádzame horenie etánu:



Napište chemické rovnice dokonalého horenia nasledujúcich alkánov (včítane stechiometrických koeficientov):

a) 2-metylpropán b) cyklopropán c) 4-metylheptán d) 2,4-dimetylpentán e) etylcyklohexán

f) Aký objem CO₂ vznikne spálením 2,5 kg oktánu? $M(\text{oktán}) = 114,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, V_m (objem 1 mólu ideálneho plynu za štandardných podmienok) = $22,41 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Autori: Mgr. Henrich Kabzan, Mgr. Peter Šramel PhD., Ing. Juraj Malinčík, PhD.

Recenzenti: Ing. Simona Herdová, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.

Vydal: NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2025.