



**53. ročník**

**2016/2017**

**KRAJSKÉ KOLO**

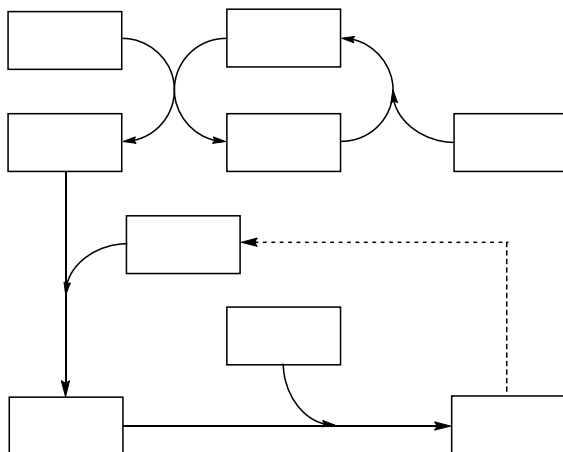
**kategorie A a E**

**ZADÁNÍ TEORETICKÉ ČÁSTI: 60 BODŮ**

**časová náročnost: 120 minut**

**ANORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Katalytická výroba kyseliny sírové****6 bodů**

Kyselina sírová se vyrábí tzv. kontaktním procesem. Je to další katalytický děj, jehož podstatu vyjadřuje následující schéma:



1. Do schématu doplňte vzorce reagujících složek (jeden vzorec se ve schématu opakuje 2×):



2. Proč vznikající  $\text{SO}_3$  nereaguje přímo s vodou?
3. Vstupní surovina – oxid siřičitý – se může vyrábět alternativně pražením sulfidických rud. Napište rovnici pražení galenitu (sulfidu olovnatého) v nadbytku vzduchu (1).
4. Pokud by se pražení galenitu provádělo s omezeným přístupem vzduchu a v určitém okamžiku se přívod vzduchu uzavřel, budou dále reagovat složky obsahující olovo a výsledkem bude jiný produkt. Jaký?

**Úloha 2 Palladium jako katalyzátor****6,5 bodu**

Palladium vyloučené na povrchu nosiče – aktivního uhlí – je účinným katalyzátorem pro hydrogenace a dehydrogenace. Hydrogenační katalyzátor se připravuje přímo v reakční směsi. Do suspenze aktivního uhlí v roztoku chloridu palladnatého se zavádí vodík (1).

1. Napište rovnici (1) vzniku palladia.

Katalyzátor pro dehydrogenace je možné připravit redukcí palladnaté soli tetrahydridoboritanem v alkalickém prostředí opět v přítomnosti aktivního uhlí (2).

2. Napište iontovou rovnici (2) vzniku palladia.

Jednou z nadějných sloučenin, která může být využita pro výrobu vodíku např. pro vodíkové články, je amoniakát boranu  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ . Vodný roztok této sloučeniny je stabilní, k hydrolyze za vývoje vodíku dochází pouze za katalýzy nanočásticemi palladia.

3. Napište úplnou rovnici hydrolyzy  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  (3) pokud víte, že druhý produkt obsahuje stejný anion, jako vzniká reakcí (2).

Nanočástice palladia se podobně jako v předchozím případě připravují přímo v reakční směsi.

4. Napište iontovou rovnici vzniku palladia (**4**) redukcí palladnaté soli amoniakátem boranu.
5. Nanočástice palladia jsou aktivní mj. díky svému obrovskému povrchu. Předpokládejte, že máte 10 g palladia ve formě (i) krychličky, (ii) ve formě nanočástic o poloměru 15 nm. Vypočítejte v obou případech povrch materiálu (i) v  $\text{cm}^2$ , (ii) v  $\text{m}^2$ .  $\rho(\text{Pd}) = 12,0 \text{ g cm}^{-3}$

### Úloha 3 Oxidativní adice

3,5 bodu

Velkou skupinou látek, které nespĺňují 18-tielektronové pravidlo, jsou čtvercové komplexy iontů přechodných kovů s konfigurací  $d^8$ . Učebnicovými příklady jsou komplexy platnaté nebo iridné.

1. Uveďte ještě alespoň dva další ionty, které preferují čtvercové uspořádání z důvodů elektronové konfigurace  $d^8$ .

Příkladem katalyticky aktivního čtvercového komplexu  $\text{Ir}^+$  tzv. Vaskův komplex. Jedná se o komplex *trans*-chlorido-karbonyl-bis(trifenylfosfan)iridný (**A**).

2. Nakreslete strukturu Vaskova komplexu (fenyly uvádějte jako Ph).

Čtvercové komplexy často podléhají tzv. oxidativní adici – tj. přistoupení dvou ligandů (nebo jednoho bidentátního ligandu) a vzniku částice s oktaedrickou geometrií, která splňuje 18-tielektronové pravidlo. Oxidativní adice často probíhá jako reakce s neutrální molekulou, která je při zachycení homolyticky štěpena na dva ligandy. V důsledku tohoto mechanismu zaujímají oba nové ligandy vzájemnou polohu *cis*-. Vaskův komplex umí tímto způsobem reverzibilně vázat molekulu vodíku, ale podobně váže i molekulu kyslíku.

3. Nakreslete strukturní vzorce částic (**B** a **C**) vznikajících reakcí Vaskova komplexu s molekulou vodíku, a částice vznikající reakcí Vaskova komplexu s molekulou kyslíku. Pokud neznáte strukturu Vaskova komplexu (viz otázka 2), můžete o ni požádat pedagogický dozor a ten vám ji za bodovou ztrátu 0,75 bodu sdělí.
4. Jaké je oxidační číslo iridia v uvedených oktaedrických komplexech?

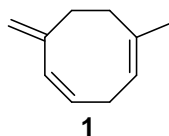
## ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

## Úloha 1 1-Methyl-6-methylidencyklookta-1,4-dien

5 bodů

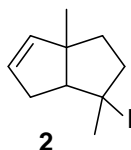
Podívejme se na jednu sloučeninu, která je z pohledu organického chemika přímo fascinující – 1-methyl-6-methylidencyklookta-1,4-dien (**1**).



Uvažujme adici 1 ekvivalentu HI na sloučeninu **1**. Teoreticky mohou vzniknout celkem čtyři adukty, u kterých reakce probíhá přes karbokation allylového typu.

1. Uveďte struktury těchto čtyř produktů. U každého uveďte, jestli se jedná o 1,2- nebo 1,4-adukt.
2. Která z látek z otázky 1 bude hlavním produktem, provedeme-li reakci při  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?
3. Když provedeme uvažovanou adici při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , můžeme očekávat primárně směs dvou produktů z úkolu 1. Které to jsou?

Při reakci za podmínek z otázky 3 vzniká v reakční směsi také malé množství látky **2**.

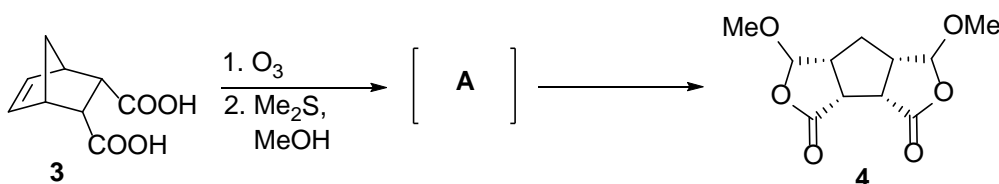


4. Napište mechanismus vzniku látky **2** (nezapomeňte na zahnuté šipky naznačující přesuny elektronových párů).

## Úloha 2 Norbornendikarboxylová kyselina

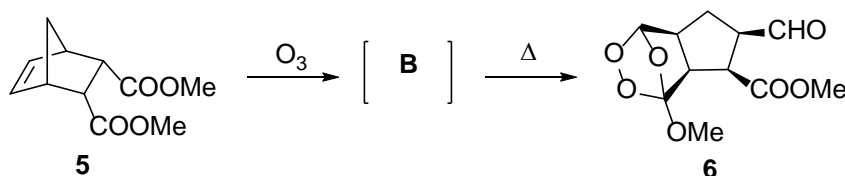
5 bodů

Ozonolýzou *cis*-norbornendikarboxylové kyseliny **3** a následným redukčním zpracováním dimethylsulfidem vzniká lakton **4**. Důležitým meziproduktem této přeměny je látka **A**.



1. Napište mechanismus ozonolýzy alkenu **3**, kterým vysvětlíte přeměnu výchozí látky **3** na intermediát **A**.

Ozonolýzou esteru *cis*-norbornendikarboxylové kyseliny **5** vzniká mimořádně reaktivní intermediát **B**.



2. Napište strukturu intermediátu **B** (derivát 1,2,4-trioxolanu) spolu s mechanismem jeho přeměny na heterocyklickou sloučeninu **6**.

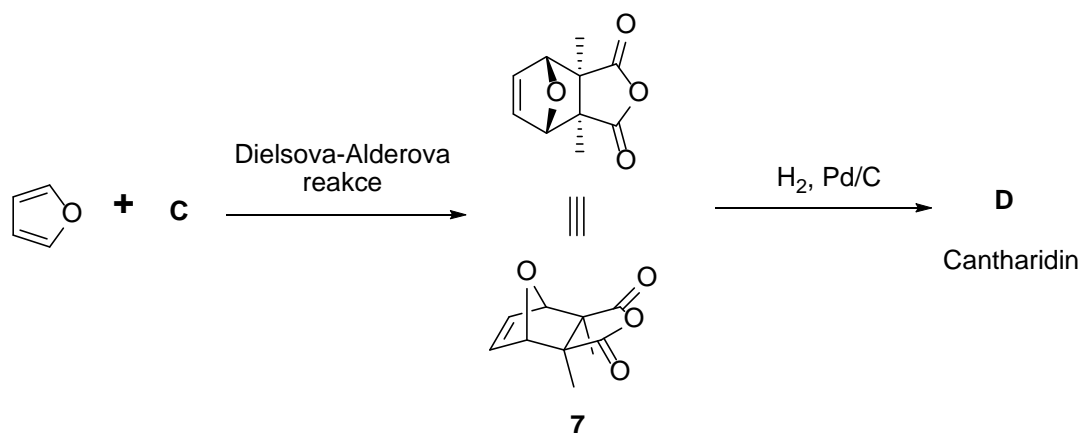
*Nápověda:* Látka **6** je, podobně jako intermediát **B**, derivát 1,2,4-trioxolanu. Vzniká však dipolární cykloadicí jedné z esterových funkčních skupin namísto aldehydické skupiny.

### Úloha 3 Cantharidin

6 bodů

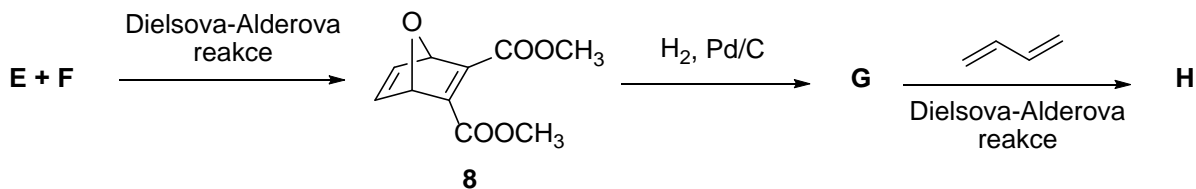
Cantharidin je diterpen produkovaný brouky z čeledi majkovitých (*meloidae*). Při styku s kůží způsobuje vznik nepříjemných puchýřů. Při vhodném dávkování ale vykazuje příznivé účinky pro některé typy leishmaniózy, proto snadno přitáhl pozornost nejen chemiků.

Na první pohled by mělo být možné cantharidin (**D**) připravit jednoduchou dvoukrokovou syntézou zahrnující Dielsovu-Alderovu reakci a následnou hydrogenaci:



1. Uveďte strukturu dienofilu **C** a cantharidinu **D**.
2. Uvedená Dielsova-Alderova reakce však probíhá obtížně a vratně. Navíc, teorie předpovídá, že i kdyby se podařilo danou cykloadici provést, nevznikal by produkt **7**, ale jeho diastereomer. Uveďte strukturu tohoto diastereomeru a stručně zdůvodněte, proč by jeho vznik měl být preferenční.

Z výše uvedených příčin vyžaduje totální syntéza cantharidinu mnohem více reakčních kroků. Jedna z navržených syntéz začíná sérií dvou Dielsových-Alderových reakcí mezi které je včleněn hydrogenační krok.



3. Uveďte struktury dienu **E** a dienofilu **F**.
4. Látka **8** obsahuje dvě dvojné vazby  $C=C$ . Při hydrogenaci dochází k selektivní redukci jedné z nich. Identifikujte produkt hydrogenace **G**. Zdůvodněte, proč je jedna z dvojných vazeb málo reaktivní vůči adici  $H_2$ .
5. Dienofil **G** reaguje v další Dielsově-Alderově reakci s butadienem za vzniku tricyklické molekuly **H**. Uveďte její strukturu včetně správné stereochemie.

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Ropný teploměr****3 body**

Se změnou teploty mění kapaliny svůj objem, čehož se často využívá v kapalinových teploměrech. Objemové změny  $\Delta V$  lze přibližně popsat vztahem  $\Delta V = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$ , kde  $\alpha$  je koeficient objemové roztažnosti. Mějme lihový teploměr s kapilárou kruhového průřezu o průměru 0,3 mm. Při 20 °C jsme vyměnili lihovou náplň teploměru ropou (postup výměny ponechme stranou) tak, že teploměr ukazoval správnou teplotu. Při dalším měření teploměr ukazoval 24,5 °C, ačkoli okolní teplota byla 25 °C.

1. Jakou teplotu bude ropný teploměr ukazovat při 37 °C?

**Úloha 2 MTBE****9 bodů**

Celosvětová produkce methyl-terc-butyl etheru (MTBE) je podle odhadů  $2 \cdot 10^7$  tuna rok<sup>-1</sup>, což odpovídá přibližně trojnásobku produkce čokolády. Na rozdíl od čokolády se MTBE přidává do pohonných hmot, neboť zvyšuje jejich oktanové číslo podobně jako tetraethyl olovo, které se ale od 80. let kvůli své toxicitě příliš nepoužívá. Na přelomu milénia se však zjistilo, že MTBE může unikat z nádrží a znečišťovat podzemní vody. Jako slibná metoda k jejich čištění se ukázala tzv. metoda *air stripping*, tedy přenos těkavých látek do nosného plynu.

V našem přiblížení budeme pracovat s tzv. vsádkovou metodou. Budeme čistit 100 dm<sup>3</sup> odpadních vod, kde koncentrace MTBE dosáhla 0,04 mol dm<sup>-3</sup>. Použijeme extrakční kontejner o objemu 1 m<sup>3</sup> a vzduch plně nasycený vodní parou. Typický postup jednoho extrakčního kroku vypadá takto:

- Do kontejneru, který obsahuje 100 dm<sup>3</sup> odpadních vod, se přivede vzduch plně nasycený vodní parou.
- Ustanoví se rovnováha mezi plynnou a kapalnou fází (část MTBE přejde do plynné fáze).
- Vzduch nasycený MTBE se odebere a nahradí čistým vzduchem, který je taktéž plně nasycen vodní parou.

Celý krok můžeme následně opakovat.

Data potřebná k této úloze:

$$\rho_{\text{směs}} = 997 \text{ kg m}^{-3}$$

$$T = 25 \text{ °C}$$

$$K_H(\text{MTBE}) = 3,704 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

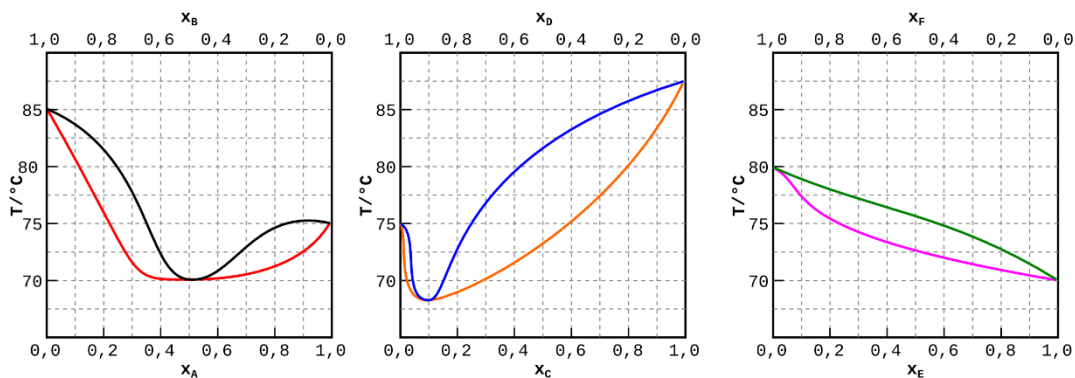
$$M(\text{MTBE}) = 88,15 \text{ g mol}^{-1}$$

1. Jaký je molární zlomek MTBE ve vzorku odpadní vody před extrakcí?
2. MTBE se rozdělí mezi parní a kapalnou fází podle Henryho zákona. Za předpokladu, že se koncentrace MTBE v roztoku během dosahování rovnováhy nezmění, vypočítejte parciální tlak MTBE v extrakčním kontejneru. (Pokud jste nespočítali otázku 1, použijte  $x_{\text{MTBE}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ ).
3. Jaké bude látkové množství MTBE ve vzorku po jednom kroku takové extrakce? Uvažujte ideální chování. (Pokud jste nespočítali otázku 1 či 2, použijte  $p_{\text{MTBE}} = 3 \text{ kPa}$ ).
4. Náš původní předpoklad, že během extrakce se množství rozpuštěného MTBE nemění, je mylný. Nutno podotknout, že našťastí. Jinak bychom se mohli snažit sebevíc a vodu bychom nevyčistili. Spočítejte skutečné rovnovážné složení kapalně a plynně MTBE vyjádřené molárním zlomkem, resp. parciálním tlakem MTBE. Předpokládejte, že se plynně MTBE chová ideálně.
5. Kolikrát musíme extrakci opakovat, abychom snížili koncentraci MTBE pod 5 μg dm<sup>-3</sup>, použijeme-li po každém kroku čistý, vodní parou nasycený vzduch?

## Úloha 3 Binární směsi

4 body

Na obrázku 1 jsou fázové diagramy tří binárních směsí látek **A**, **B**, **C**, **D**, **E** a **F**. Zodpovězte následující otázky.



Obrázek 1: Fázové diagramy tří směsí **A+B** (vlevo), **C+D** (uprostřed) a **E+F** (vpravo).

1. Jaká je teplota varu látky **D**?
2. Jaké je složení azeotropní směsi látek **A** a **B**?
3. Jaké je složení azeotropní směsi látek **C** a **D**?
4. Jaké je složení azeotropní směsi látek **E** a **F**?
5. Jaké složení budou mít první kapičky kondenzátu získaného zahříváním směsi o pokojové teplotě látek **C** a **D** smíchané v molárním poměru 4:1?
6. Určete interval teplot, v němž budou směsi **A+B** ( $x_B = 0,2$ ) a **E+F** ( $x_F = 0,2$ ) nad teplotou kondenzace a zároveň směs **C+D** ( $x_D = 0,2$ ) pod teplotou varu?

**BIOCHEMIE****12 BODŮ****Úloha 1 Pivo****12 bodů**

Při výrobě piva se nechá ječmen (případně pšenice u pšeničných piv) naklíčit, pak se usuší, odstraní se klíčky („sladový květ“), tento slad se zahřeje ve vodě postupně na dvě různé teploty, pak se po dalším zahřátí přidá chmel a zfiltrovaná mladina se načerpá do kvasných kádí na spilce, kde probíhá hlavní kvašení. Po sedimentaci kvasinek se pivo nechá dozrát v ležáckých tancích.

1. Proč se nechává obilí naklíčit?
2. Škrob je zásobní polysacharid, který je směsí dvou strukturně poněkud odlišných typů polysacharidů. Jak se jmenují a jak se liší?
3. Teplotní optimum jakých dvou enzymů je při dvou teplotách, na které se postupně slad s vodou ohřívá? Jak se tyto enzymy liší?
4. Napište rovnici kvašení disacharidu, který je konečným produktem fáze popsané v otázce 3, na ethanol (sumárními vzorci). Jak se tento disacharid jmenuje?
5. Mladina obsahovala  $120 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  disacharidu, který je konečným produktem fáze popsané v otázce 3. Kolik ethanolu (v objemových procentech) bude obsahovat pivo, které vznikne prokvašením mladiny do 60 %? Objemovou změnu při kvašení zanedbejte. (Zadané hodnoty:  $A_r(\text{C}) = 12$ ,  $A_r(\text{H}) = 1$ ,  $A_r(\text{O}) = 16$ , hustota ethanolu  $0,789 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .)
6. Jaká je kalorická hodnota mladiny (v kJ na litr) a jaká piva podle podoúloze 5? Srovnajte s doporučeným kalorickým příjmem člověka  $8400 \text{ kJ}\cdot\text{den}^{-1}$ . (Zadané hodnoty: kalorická hodnota disacharidu  $1680 \text{ kJ}/100 \text{ g}$ , kalorická hodnota lihu  $2315 \text{ kJ}/100 \text{ ml}$ .)
7. Cukernatost i obsah ethanolu se měří moštoměrem, resp. lihoměrem na stejném principu. Jakém?
8. Objemová změna kapaliny při kvašení je minimální, přestože značná část hmoty unikne jako oxid uhličitý. Proč?
9. Proč má černé pivo bílou pěnu?



## 10. VZOREČKOVNÍK FYZIKÁLNÍ CHEMIE

stavová rovnice ideálního plynu	$pV = nRT = NkT$
Van der Waalsova stavová rovnice	$(p + \frac{an^2}{V^2}) \cdot (V - nb) = nRT$
Clausiova-Clapeyronova rovnice	$\ln(p_2) - \ln(p_1) = -\frac{\Delta H_v}{R} \cdot (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$
Antoineova rovnice	$\ln(p^S) = A + \frac{B}{T-C}$
Raoultův zákon	$p_1 = p_1^S \cdot x_1$
Henryho zákon	$p_1 = K_H \cdot x_1$
Daltonův zákon	$p_{\text{celkový}} = p_1 + p_2$
změna vnitřní energie	$\Delta U = Q + W$
změna entalpie	$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$
V následujících třech vztazích $X$ značí vnitřní energii či entalpii	
Laplaceův-Lavoisierův zákon	$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = -\Delta X_{2 \rightarrow 1}$
Hessův zákon	$\Delta X_{1 \rightarrow 3} = \Delta X_{1 \rightarrow 2} + \Delta X_{2 \rightarrow 3}$
Kirchhoffův zákon	$\Delta X(T_2) = \Delta X(T_1) + c_{x,m}(T_2 - T_1)$
teplo za konstantního objemu	$\Delta U = Q = n \cdot c_{v,m} \cdot \Delta T$
teplo za konstantního tlaku	$\Delta H = Q = n \cdot c_{p,m} \cdot \Delta T$
práce plynu za konstantního tlaku	$W = -p\Delta V = -p \cdot (V_2 - V_1)$
různé formy Poissonova zákona	$pV^\gamma = \text{konstanta}$
	$TV^{\gamma-1} = \text{konstanta}$
	$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{konstanta}$

práce plynu při obecném adiabatickém ději [ $Q = 0$ ]

$$\Delta U = W = n \cdot c_{v,m} \cdot \Delta T$$

práce plynu při vratném adiabatickém ději

$$\Delta U = W = p_1 V_1^\gamma \cdot \frac{(V_2^{\gamma-1} - V_1^{\gamma-1})}{1-\gamma}$$

účinnost děje

$$\eta = \frac{\text{odebraná energie}}{\text{dodaná energie}}$$

rozdělovací koeficient

$$P^{O/V} = \frac{c_O}{c_V}$$

Vztlaková síla

$$F_{vz} = V \cdot (\rho_{kapalina} - \rho_{těleso}) \cdot g$$

Tíhová síla

$$F_g = m \cdot g$$

objem koule

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

povrch koule

$$S = 4\pi r^2$$

obvod kruhu

$$O = 2\pi r$$

obsah kruhu

$$S = \pi r^2$$

kvadratická rovnice

$$a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$$

diskriminant kvadratické rovnice

$$D = b^2 - 4ac$$

kořeny kvadratické rovnice

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{D}}{2a}$$

$$x_2 = \frac{-b - \sqrt{D}}{2a}$$

### Fyzikální konstanty:

$$g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$N_{Av} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\pi = 3,1416$$



**53. ročník**

**2016/2017**

**KRAJSKÉ KOLO**

**kategorie A a E**

**ZADÁNÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI: 40 BODŮ**

**časová náročnost: 120 minut**

**Úloha 1 Chelatometrické stanovení obsahu niklu v katalyzátoru 40 bodů**

Výroba vodíku z methanu je založena na (i) parním reformování, (ii) suchém reformování či (iii) parciální oxidaci.



Společným rysem těchto reakcí je využití katalyzátorů na bázi niklu. Jejich velkou slabinou je zanášení uhlíkem, a tím snižování aktivity katalyzátoru. V současnosti se vědci snaží o modifikaci Ni katalyzátorů tak, aby se tomuto nechtěnému procesu zabránilo, a to například přípravou směsných katalyzátorů Cu/Ni na nosiči z oxidu zirkoničitého<sup>1</sup>.

Vaším úkolem je stanovit obsah niklu (hm. %) v neznámém katalyzátoru chelatometricky. Před samotným stanovením provedete standardizaci roztoku olovnatých iontů pomocí standardního roztoku Chelatonu 3.

Pro analýzu bylo naváženo 2,935 g katalyzátoru typu Cu/Ni-ZrO<sub>2</sub>. Postupným rozpouštěním a srážením byl kvantitativně oddělen nikl od ostatních složek katalyzátoru. Nikl byl rozpuštěn v kyselině dusičné a vzorek pro analýzu byl připraven úpravou pH a naředěním destilovanou vodou (vzorek Ni).

**Úkol:**

- Proveďte standardizaci odměrného roztoku olovnatých iontů pomocí standardního roztoku Chelatonu 3.
- Stanovte chelatometricky obsah niklu v neznámém katalyzátoru. Výsledek uveďte v hm. %.

**Pomůcky:**

- 3× pipeta 10 ml
- 2× byreta 25 ml
- 3× kádinka 100 ml
- odměrný válec 100 ml
- odměrná baňka 250 ml (se vzorkem)
- 3× titrační baňka 250 ml
- skleněná tyčinka
- stříčka
- 2× nálevka

**Chemikálie:**

- roztok Chelatonu 3,  $c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (přesnou koncentraci uvedou organizátoři)
- roztok Pb<sup>2+</sup>,  $c \approx 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- vzorek Ni (v odměrné baňce 250 ml)
- urotropin (hexamethylentetraamin)
- xylenolová oranž
- destilovaná voda

$$A(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

<sup>1</sup> Kitla, A.; Safonova, V.O.; Föttinger K., Infrared Studies on Bimetallic Copper/Nickel Catalysts supported on Zirconia and Ceria/Zirconia, *Catal. Lett.* **2013**, 143, 517–530.

### Pracovní postup:

#### a) Standardizace odměrného roztoku $\text{Pb}^{2+}$

- Do titrační baňky odpipetujte 20,0 ml odměrného roztoku  $\text{Pb}^{2+}$  a odměrným válcem přidejte 30 ml destilované vody. Přidejte na špičku kopistky indikátor xylenolovou oranž a promíchejte.
- Pak přidávejte po malých dávkách urotropin do trvalého červenofialového zbarvení roztoku.
- Připravený roztok titrujte standardním roztokem Chelatonu 3 do čistě žlutého zbarvení.
- Přidejte další malé množství urotropinu. Pokud nedochází ke změně odstínu, je titrace dokončena, v případě že dojde ke změně barvy roztoku (na oranžovou až fialovou), pokračujte v titraci do čistě žlutého zbarvení. Pokud dochází během titrace pouze k pozvolné změně barvy roztoku do červeného odstínu, přidejte urotropin již v průběhu titrace.
- Titraci proveďte alespoň třikrát, spotřeby zapište do pracovního listu.

#### b) Stanovení obsahu Ni ve vzorku

- Vzorek Ni v odměrné baňce doplňte po rysku destilovanou vodou.
- Do titrační baňky odpipetujte 10,0 ml takto naředěného vzorku, 10,0 ml standardního roztoku Chelatonu 3 a odměrným válcem přidejte 30 ml destilované vody.
- Přidejte malou lžičku urotropinu a na špičku kopistky indikátor xylenolovou oranž (roztok se zbarví citrónově žlutě).
- Titrujte odměrným roztokem  $\text{Pb}^{2+}$  do čistě fialového zbarvení (při větším množství xylenolové oranže je barva červeno-fialová).
- Titraci proveďte alespoň třikrát, spotřeby zapište do pracovního listu.

### Otázky a úkoly (odpovězte do pracovního listu):

1. Vypočítejte koncentraci odměrného roztoku  $\text{Pb}^{2+}$  v  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
2. Vypočítejte obsah niklu v původním pevném vzorku katalyzátoru v hm. % Ni.
3. Během stanovení jste ke vzorku Ni přidali známé množství roztoku Chelatonu 3 a jeho nadbytek titrovali roztokem vhodných iontů ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Jak se nazývá tento typ titrace?
4. Proč není možné s použitým indikátorem titrovat vzorek Ni přímo roztokem Chelatonu 3?
5. Jak se nazývají indikátory, které mění svojí barvu při vazbě iontů kovů?

**PRACOVNÍ LIST (40 BODŮ)**

Soutěžní číslo:

body celkem

**Úloha 1 Chelatometrické stanovení obsahu niklu v katalyzátoru****40 bodů****a) Standardizace odměrného roztoku  $\text{Pb}^{2+}$** 

číslo stanovení	1.	2.	3.	4.	5.	Průměr
spotřeba [ml]						

body

**b) Stanovení obsahu Ni ve vzorku**

číslo stanovení	1.	2.	3.	4.	5.	Průměr
spotřeba [ml]						

body

**Otázky a úkoly:**

1. Vypočítejte koncentraci odměrného roztoku  $\text{Pb}^{2+}$ .

Opište přesnou koncentraci roztoku Chelatonu 3:  $c(\text{Chelaton 3}) =$  mol·dm<sup>-3</sup>

Výpočty:

 $c(\text{Pb}^{2+}) =$  mol·dm<sup>-3</sup>

body

2. Vypočítejte obsah niklu v původním pevném vzorku katalyzátoru v hm. % Ni.

$$A(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Opište původní navážku pevného vzorku: $m(\text{katalyzátor}) =$	g
<i>Výpočty:</i>	
Látkové množství Ni v titrační baňce:	
Hmotnost Ni v odměrné baňce (250 ml) se vzorkem:	$n(\text{Ni}) =$ mol
Hmotnostní zlomek Ni v katalyzátoru:	$m(\text{Ni}) =$ g
	$w(\text{Ni}) =$ % hm.

body

3. Během stanovení jste ke vzorku Ni přidali známé množství roztoku Chelatonu 3 a jeho nadbytek titrovali roztokem vhodných iontů ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Jak se nazývá tento typ titrace?

Typ titrace:
--------------

body

4. Proč není možné s použitým indikátorem titrovat vzorek Ni přímo roztokem Chelatonu 3?

Zdůvodnění:

body

5. Jak se nazývají indikátory, které mění svoji barvu při vazbě iontů kovů?

Název indikátorů:

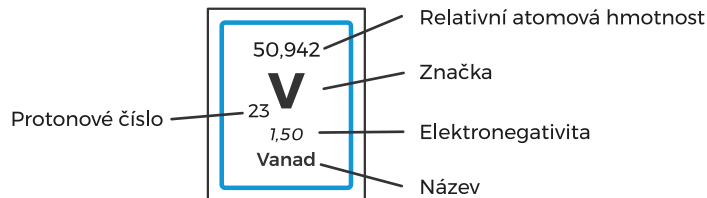
body





# PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A	2 II. A	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A												
1 1 1,00794 <b>H</b> Vodík	2 4 9,0122 <b>Be</b> Beryllium											5 10,811 <b>B</b> Bor	6 12,011 <b>C</b> Uhlík	7 14,007 <b>N</b> Dusík	8 15,999 <b>O</b> Kyslík	9 18,998 <b>F</b> Fluor	10 20,179 <b>Ne</b> Neon												
2 3 6,941 <b>Li</b> Lithium	4 9,0122 <b>Be</b> Beryllium											13 26,982 <b>Al</b> Hliník	14 28,085 <b>Si</b> Křemík	15 30,974 <b>P</b> Fosfor	16 32,06 <b>S</b> Síra	17 35,453 <b>Cl</b> Chlor	18 39,948 <b>Ar</b> Argon												
3 11 22,990 <b>Na</b> Sodík	12 24,305 <b>Mg</b> Hořečík											19 39,098 <b>K</b> Draslík	20 40,078 <b>Ca</b> Vápník	21 44,956 <b>Sc</b> Skandium	22 47,867 <b>Ti</b> Titan	23 50,942 <b>V</b> Vanad	24 51,996 <b>Cr</b> Chrom	25 54,938 <b>Mn</b> Mangan	26 55,845 <b>Fe</b> Želeno	27 58,933 <b>Co</b> Kobalt	28 58,693 <b>Ni</b> Nikl	29 63,546 <b>Cu</b> Měď	30 65,38 <b>Zn</b> Zinek	31 69,723 <b>Ga</b> Gallium	32 72,61 <b>Ge</b> Germanium	33 74,922 <b>As</b> Arzen	34 78,971 <b>Se</b> Selen	35 79,904 <b>Br</b> Brom	36 83,798 <b>Kr</b> Krypton
4 19 39,098 <b>K</b> Draslík	20 40,078 <b>Ca</b> Vápník	21 44,956 <b>Sc</b> Skandium	22 47,867 <b>Ti</b> Titan	23 50,942 <b>V</b> Vanad	24 51,996 <b>Cr</b> Chrom	25 54,938 <b>Mn</b> Mangan	26 55,845 <b>Fe</b> Želeno	27 58,933 <b>Co</b> Kobalt	28 58,693 <b>Ni</b> Nikl	29 63,546 <b>Cu</b> Měď	30 65,38 <b>Zn</b> Zinek	31 69,723 <b>Ga</b> Gallium	32 72,61 <b>Ge</b> Germanium	33 74,922 <b>As</b> Arzen	34 78,971 <b>Se</b> Selen	35 79,904 <b>Br</b> Brom	36 83,798 <b>Kr</b> Krypton												
5 37 85,468 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,62 <b>Sr</b> Stroncium	39 88,906 <b>Y</b> Yttrium	40 91,224 <b>Zr</b> Zirkonium	41 92,906 <b>Nb</b> Niob	42 95,95 <b>Mo</b> Molybden	43 -98 <b>Tc</b> Technecium	44 101,07 <b>Ru</b> Ruthenium	45 102,91 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,42 <b>Pd</b> Palladium	47 107,87 <b>Ag</b> Stříbro	48 112,41 <b>Cd</b> Kadmium	49 114,82 <b>In</b> Indium	50 118,71 <b>Sn</b> Cín	51 121,75 <b>Sb</b> Antimon	52 127,60 <b>Te</b> Tellur	53 126,90 <b>I</b> Jod	54 131,29 <b>Xe</b> Xenon												
6 55 132,91 <b>Cs</b> Cesium	56 137,33 <b>Ba</b> Baryum		72 178,49 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,95 <b>Ta</b> Tantal	74 183,84 <b>W</b> Wolfram	75 186,21 <b>Re</b> Rhenium	76 190,23 <b>Os</b> Osmium	77 192,22 <b>Ir</b> Iridium	78 195,08 <b>Pt</b> Platina	79 196,97 <b>Au</b> Zlato	80 200,59 <b>Hg</b> Rtuť	81 204,38 <b>Tl</b> Thallium	82 207,20 <b>Pb</b> Olovo	83 208,98 <b>Bi</b> Bismut	84 -209 <b>Po</b> Polonium	85 -210 <b>At</b> Astat	86 -222 <b>Rn</b> Radon												
7 87 -223 <b>Fr</b> Francium	88 226,03 <b>Ra</b> Radium		104 261,11 <b>Rf</b> Rutherfordium	105 262,11 <b>Db</b> Dubnium	106 263,12 <b>Sg</b> Seaborgium	107 262,12 <b>Bh</b> Bohrium	108 270 <b>Hs</b> Hassium	109 268 <b>Mt</b> Meitnerium	110 281 <b>Ds</b> Darmstadtium	111 280 <b>Rg</b> Roentgenium	112 277 <b>Cn</b> Kopernicium	113 -287 <b>Nh</b> Nihonium	114 289 <b>Fl</b> Flerovium	115 -288 <b>Mc</b> Moskovium	116 -289 <b>Lv</b> Livermorium	117 -291 <b>Ts</b> Tennessin	118 293 <b>Og</b> Oganesson												



6 LANTHANOIDY	57 138,91 <b>La</b> Lanthan	58 140,12 <b>Ce</b> Cer	59 140,91 <b>Pr</b> Praseodym	60 144,24 <b>Nd</b> Neodym	61 -145 <b>Pm</b> Promethium	62 150,36 <b>Sm</b> Samarium	63 151,96 <b>Eu</b> Europium	64 157,25 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,93 <b>Tb</b> Terbium	66 162,50 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,93 <b>Ho</b> Holmium	68 167,26 <b>Er</b> Erbium	69 168,93 <b>Tm</b> Thulium	70 173,04 <b>Yb</b> Ytterbium	71 174,97 <b>Lu</b> Lutecium
7 AKTINOIDY	89 227,03 <b>Ac</b> Aktinium	90 232,04 <b>Th</b> Thorium	91 231,04 <b>Pa</b> Proaktinium	92 238,03 <b>U</b> Uran	93 237,05 <b>Np</b> Neptunium	94 {244} <b>Pu</b> Plutonium	95 -243 <b>Am</b> Americium	96 -247 <b>Cm</b> Curium	97 -247 <b>Bk</b> Berkelium	98 -251 <b>Cf</b> Kalifornium	99 -252 <b>Es</b> Einsteinium	100 -257 <b>Fm</b> Fermium	101 -258 <b>Md</b> Mendělevium	102 -259 <b>No</b> Nobelium	103 -260 <b>Lr</b> Lawrencium



**53. ročník**

**2016/2017**

**KRAJSKÉ KOLO**

**kategorie A a E**

**ŘEŠENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI: 60 BODŮ**

**časová náročnost: 120 minut**

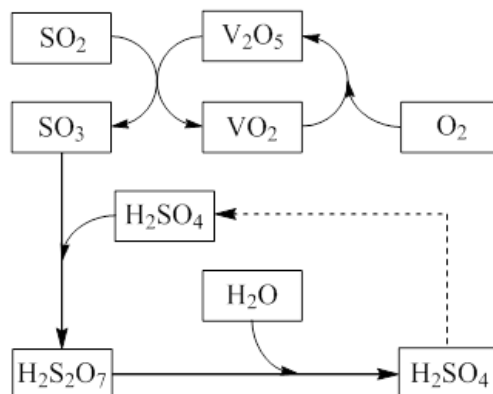
## ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

## Úloha 1 Katalytická výroba kyseliny sírové

6 bodů

1.



za každé správně doplněné políčko 0,5 bodu, celkem 4,5 bodu

2. Protože se jedná o velmi exotermickou reakci, jejíž zvládnutí by působilo technologické problémy (vznik mlhy, přehřívání). Proto se využívá méně prudká absorpce  $\text{SO}_3$  do koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , resp. do olea.

0,25 bodu vysvětlení (exotermická, prudká reakce), celkem 0,25 bodu

3. Rovnice (1)  $2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$  celkem 1 bod

4. Složky obsahující olovo jsou  $\text{PbS}$  a  $\text{PbO}$ , které v žáru bez přístupu vzduchu budou reagovat takto:  $\text{PbS} + 2 \text{PbO} \longrightarrow 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$ , produktem bude olovo<sup>1</sup>.

0,25 bodu za olovo, rovnice se nehodnotí, celkem 0,25 bodu

## Úloha 2 Palladium jako katalyzátor

6,5 bodu

1. Úplná rovnice (1):  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Pd} + 2 \text{HCl}$

Uznávat i:  $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 + \text{C}_{\text{uhlí}} \longrightarrow \text{Pd-C}_{\text{uhlí}} + 2 \text{HCl}$  apod.

celkem 1 bod

2. Iontová rovnice (2):  $4 \text{Pd}^{2+} + [\text{BH}_4]^- + 8 \text{OH}^- \longrightarrow 4 \text{Pd} + [\text{B}(\text{OH})_4]^- + 4 \text{H}_2\text{O}$

opět uznávat i smysluplné zahrnutí aktivního uhlí, celkem 1 bod

3. Rovnice (3):  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Pd}} \text{NH}_4[\text{B}(\text{OH})_4] + 3 \text{H}_2$

Pd nad šipkou se nehodnotí, celkem 1 bod

4. Rovnice (4):  $3 \text{Pd}^{2+} + \text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{Pd} + [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{NH}_4^+ + 6 \text{H}^+$

celkem 1 bod

5. (i)  $a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho}} = \sqrt[3]{\frac{10}{12,0}} = 0,941 \text{ cm}$   $S = 6a^2 = 6 \cdot 0,941^2 = 5,31 \text{ cm}^2$

0,75 bodu

<sup>1</sup> Jedná se o tzv. pražně-reakční způsob výroby olova. Podobně se vyrábí i měď.

(ii) 1 kulička ( $r = 15 \text{ nm}$ ) má hmotnost  $m = V\rho = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho = 1,70 \cdot 10^{-19} \text{ kg}$

a povrch  $S = 4\pi r^2 = 2,83 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ .

Kuliček je tedy  $\frac{0,01}{1,70 \cdot 10^{-19}} = 5,88 \cdot 10^{16}$

a jejich celkový povrch je  $5,88 \cdot 10^{16} \cdot 2,83 \cdot 10^{-15} = \mathbf{166 \text{ m}^2}$

1,75 bodu

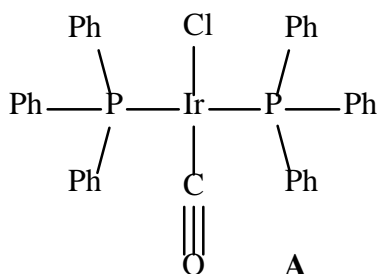
### Úloha 3 Oxidativní adice

3,5 bodu

1. K iontům tvořícím výhradně čtvercové komplexy patří  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Au}^{3+}$ . V případě sloučenin s ligandy tvořícími silné ligandové pole tvoří čtvercové komplexy ještě ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

za každý ze dvou požadovaných iontů 0,25 bodu, celkem nejvýše 0,5 bodu

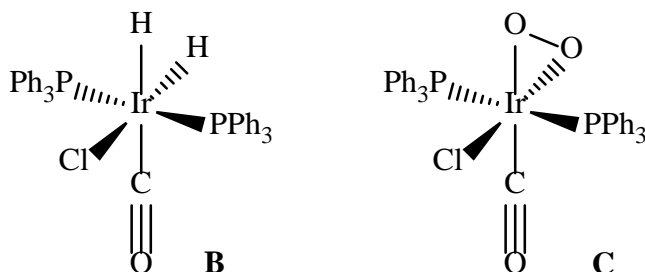
2.



Fosfan je možno uvádět jako  $\text{PPh}_3$ , oxid uhelnatý jako CO

celkem 0,75 bodu

3.



Podstatné je, že mezi atomy vodíku již není vazba, zatímco mezi atomy kyslíku je zachována jednoduchá vazba.

každá struktura 0,75 bodu, celkem 1,5 bodu

4. Oxidační číslo: +III

Jedná se o oxidativní adici, kdy se v důsledku adice dvou formálně záporně nabitých ligandů musí oxidační číslo centrálního atomu zvýšit o 2 jednotky.

0,75 bodu za určení oxidační čísla, vysvětlení se nehodnotí, celkem 0,75 bodu

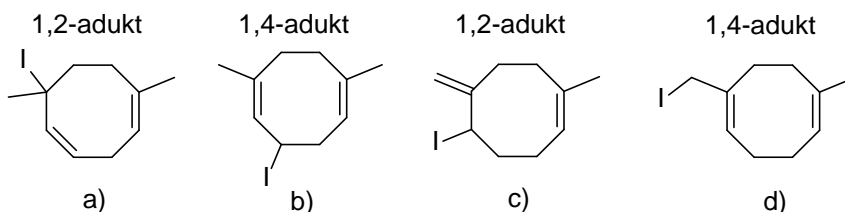
**ORGANICKÁ CHEMIE**

**16 BODŮ**

**Úloha 1 1-Methyl-6-methylidencykloookta-1,4-dien**

**5 bodů**

1.



0,25 bodu za každou strukturu, 0,25 bodu za každé označení 1,2-/1,4-adukt, celkem 2 body

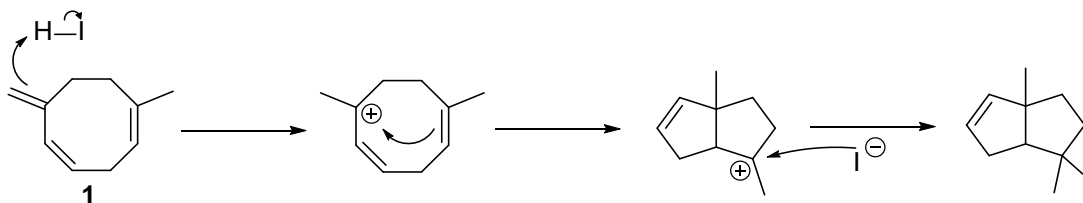
2. Kinetickým produktem je látka a), viz řešení otázky 1.

celkem 0,5 bodu

3. Termodynamickými produkty budou b) a d), viz řešení otázky 1.

2 x 0,5 bodu

4.

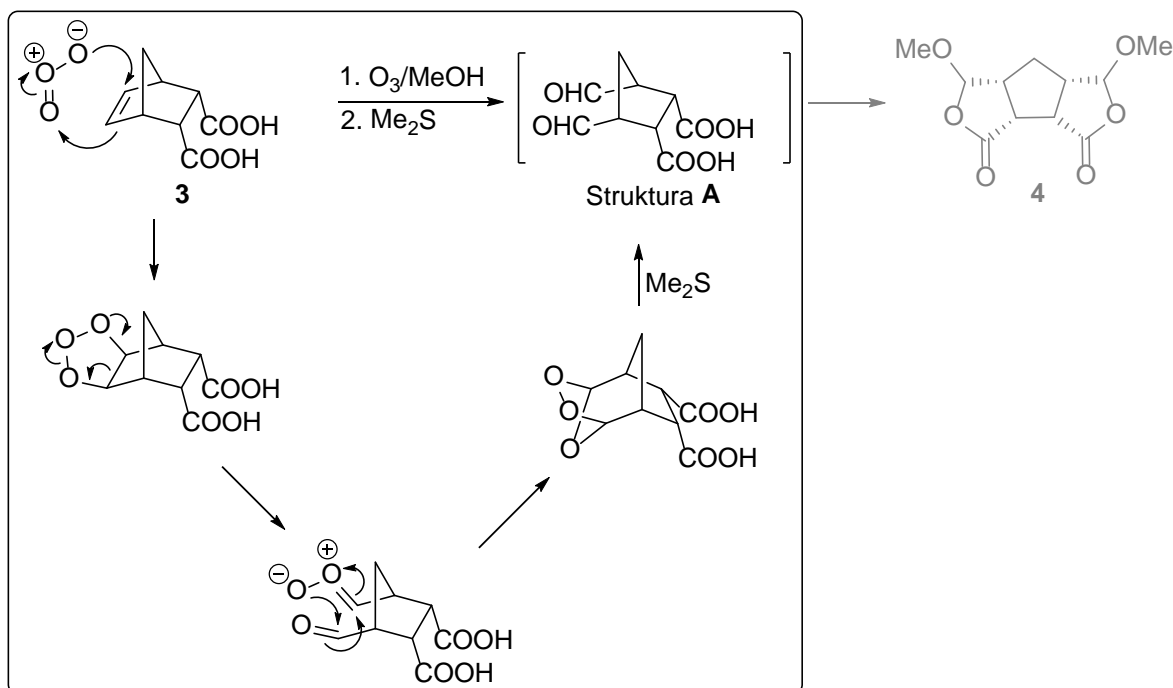


0,5 bodu za každý meziprodukt, 0,5 bodu za správně zahnuté šipky, celkem 1,5 bodu

**Úloha 2 Norbornendikarboxylová kyselina**

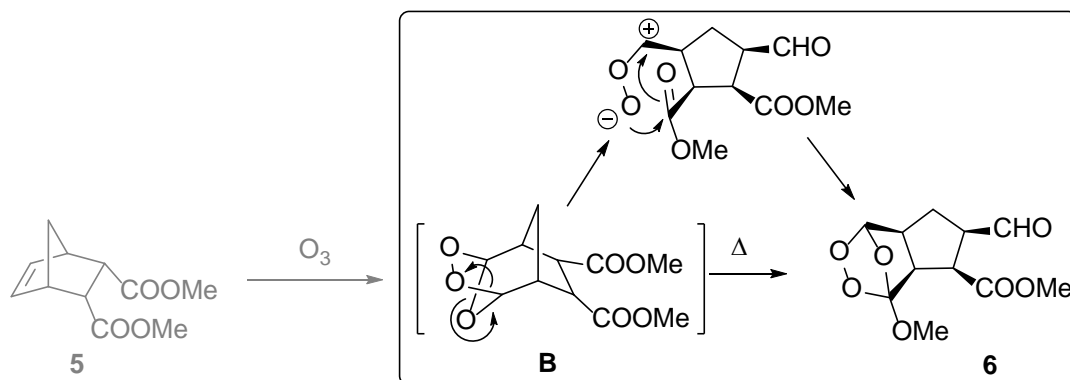
**5 bodů**

1.



za strukturu A 1 bod; 0,5 bodu za každý ze tří meziproduktů v mechanismu, 0,5 bodu za správně zahnuté šipky, celkem 3 body

2.

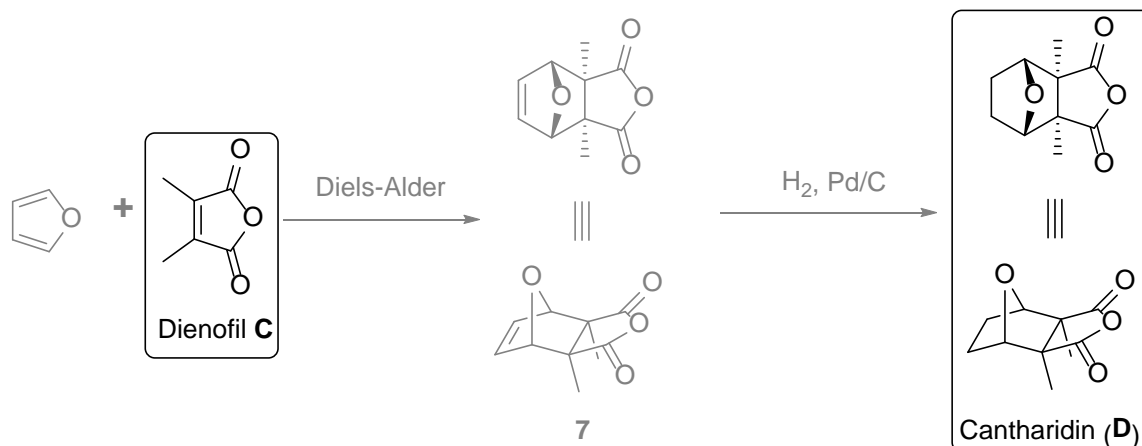


1 bod za strukturu **B**, 0,5 bodu za meziprodukt v mechanismu, 0,5 bodu správně zahnuté šipky, celkem 2 body

### Úloha 3 Cantharidin

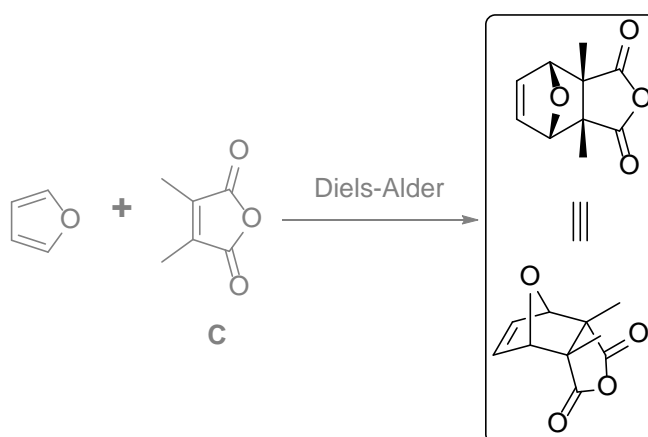
6 bodů

1.



0,5 bodu za každou strukturu, celkem 1 bod

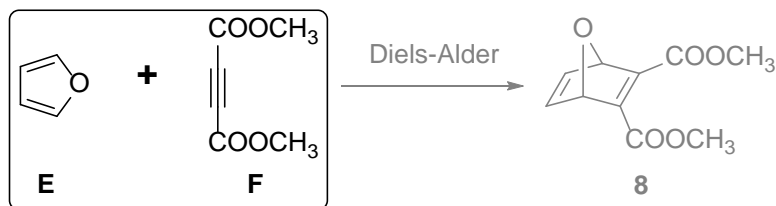
2. Struktura diastereomeru:



Jedná se o *endo*-izomer (dostačující odpověď). Ten vzniká preferenčně na základě dodatečné stabilizace tranzitního stavu díky orbitalovým interakcím mezi karbonylovými skupinami dienofilu a  $\pi$ -orbitály dienu.

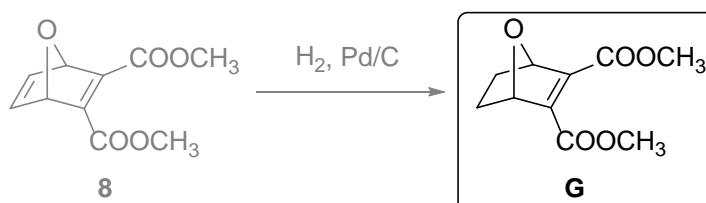
0,5 bodu za strukturu, 0,5 bodu za zdůvodnění, celkem 1 bod

3.

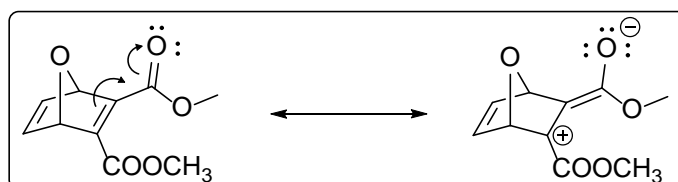


0,5 bodu za každou strukturu, celkem 1 bod

4.

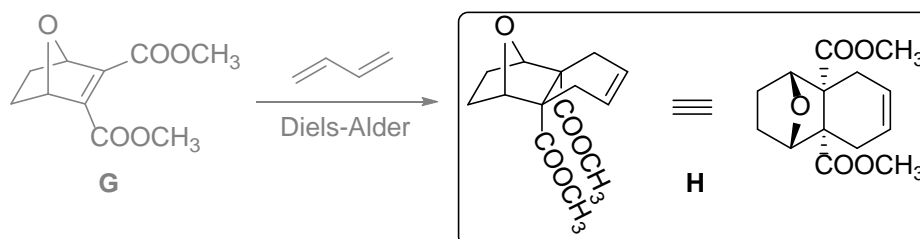


Méně reaktivní dvojná vazba má sníženou elektronovou hustotu, tím pádem sníženou nukleofilitu, díky konjugaci se dvěma elektronakceptorními esterovými skupinami. Methoxykarbonylové funkce rovněž stericky brání přístupu reagentu ke dvojně vazbě. Stačí kterákoliv z výše uvedených slovních odpovědí (nemusí být uvedeny obě) nebo stručně okomentovaný náčrt s naznačením konjugace.



1 bod za strukturu, 1 bod za zdůvodnění, celkem 2 body

5.



strhnout 0,5 bodu za nesprávnou stereochemii, celkem 1 bod

## FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

## Úloha 1 Ropný teploměr

3 body

1. Díky lineární závislosti zúčastněných veličin lze problém řešit trojčlenkou.

Reálná změna teploty naměřená lihovým teploměrem:

$$\Delta T_1 = T_1 - T_0 = 25 \text{ [}^\circ\text{C]} - 20 \text{ [}^\circ\text{C]} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$$

Zdánlivá změna teploty (označená čárkou) naměřená ropným teploměrem:

$$\Delta T_1' = T_1' - T_0 = 24,5 \text{ [}^\circ\text{C]} - 20 \text{ [}^\circ\text{C]} = 4,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

Pro dotazovanou teplotu:

$$\Delta T_2 = T_2 - T_0 = 37 \text{ [}^\circ\text{C]} - 20 \text{ [}^\circ\text{C]} = 17 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2' = \frac{\Delta T_2 \cdot \Delta T_1'}{\Delta T_1} = \frac{17 \text{ [}^\circ\text{C]} \cdot 4,5 \text{ [}^\circ\text{C]}}{5 \text{ [}^\circ\text{C]}} = 15,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_2' = T_0 + \Delta T_2' = 20 \text{ [}^\circ\text{C]} + 15,3 \text{ [}^\circ\text{C]} = 35,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

Alternativní postup:

$V_0$  je konstanta a při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  je ze zadání stejná pro líh i ropu. Změna objemu  $\Delta V$  se na kapiláře o průřezu  $S$  projeví jako změna výšky sloupce  $\Delta h$

$$\Delta V = S \cdot \Delta h.$$

Dále se také změna objemu dá vyjádřit skrze koeficient objemové roztažnosti  $\alpha$

$$\Delta V = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T.$$

Spojením těchto rovnic získáme

$$S \cdot \Delta h = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T,$$

kde proměnné jsou  $\Delta h$ ,  $\alpha$  a  $\Delta T$ .

Z textu můžeme vyčíst, že v lihovém teploměru zvýšení teploty o  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  povede ke zvýšení hladiny o 5 teplotních dílků, kdežto u ropného pouze o 4,5. Tento fakt můžeme zapsat následujícími rovnicemi

$$S \cdot 5 = V_0 \cdot \alpha_{\text{lih}} \cdot 5,$$

$$S \cdot 4,5 = V_0 \cdot \alpha_{\text{ropa}} \cdot 5.$$

Otázka zní, jakou teplotu bude ukazovat (kolik bude  $\Delta h_r$ ) ropný teploměr při  $\Delta T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$ , což lze zapsat následovně

$$S \cdot \Delta h_r = V_0 \cdot \alpha_{\text{ropa}} \cdot 17.$$

Podělením rovnic, ve kterých vystupuje  $\alpha_{\text{ropa}}$  získáme

$$\frac{\Delta h_r}{4,5} = \frac{17}{5},$$

z čehož zjistíme, že pro ropný teploměr bude platit  $\Delta h_r = \Delta T_r = 15,3 \text{ K}$ . Výsledná teplota, kterou bude ukazovat ropný teploměr je tedy **35,3 °C**

*maximálně 2 body za sestavení rovnic nebo úvahu, 1 bod za numerický výsledek a správnou jednotku (nelze dále dělit), pokud výsledná teplota chybí, pak lze udělit 0,5 bodu za správné  $\Delta T_r$  a jednotku, celkem 3 body*



**Úloha 2 MTBE**

**9 bodů**

1. V jednom  $\text{dm}^3$  odpadní vody je 0,04 mol MTBE. Jeden  $\text{dm}^3$  vody je 55,388 mol.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} \rightarrow n = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{997,0 [\text{kg m}^{-3}] \cdot 0,001 [\text{m}^3]}{0,018 [\text{kg mol}^{-1}]} = 55,389 \text{ mol}$$

Molární zlomek MTBE v odpadních vodách  $x_{\text{MTBE}}$  je tedy

$$x_{\text{MTBE}} = \frac{n_{\text{MTBE}}}{n_{\text{MTBE}} + n_{\text{voda}}} = \frac{4,0 [\text{mol}]}{4,0 [\text{mol}] + 5538,9 [\text{mol}]} = 7,22 \cdot 10^{-4}$$

*1 bod za numerický výsledek (nelze dále dělit), celkem 1 bod*

2. Z Henryho zákona plyne, že parciální tlak MTBE v extrakčním kontejneru  $p_{\text{MTBE}}$  bude úměrný Henryho konstantě  $K_{\text{H}}$  a molárnímu zlomku MTBE v odpadních vodách  $x_{\text{MTBE}}$

$$p_{\text{MTBE}} = K_{\text{H}} \cdot x_{\text{MTBE}} = 3,704 \cdot 10^6 [\text{Pa}] \cdot 7,220 \cdot 10^{-4} = 2674,3 \text{ Pa}$$

Alternativně za použití  $x_{\text{MTBE}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$  (Při nespočítání otázky 2.)

$$p_{\text{MTBE}} = K_{\text{H}} \cdot x_{\text{MTBE}} = 3,704 \cdot 10^6 [\text{Pa}] \cdot 3,0 \cdot 10^{-4} = 1111,2 \text{ Pa}$$

*1 bod za numerický výsledek (nelze dále dělit), celkem 1 bod*

3. Původní množství MTBE  $n_0$  v  $100 \text{ dm}^3$  odpadních vod se zmenší o to, co přejde do plynné fáze ( $n_{\text{G}}$ ) o objemu  $V = 0,9 \text{ m}^3$  a tedy konečné množství MTBE v odpadních vodách po jednom kroku extrakce  $n$  bude

$$n = n_0 - n_{\text{G}} = c_0 \cdot V_0 - \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 0,04 [\text{mol dm}^{-3}] \cdot 100 [\text{dm}^3] - \frac{2674,3 [\text{Pa}] \cdot 0,9 [\text{m}^3]}{8,314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15 [\text{K}]} = 3,029 \text{ mol.}$$

Alternativně při použití  $p_{\text{MTBE}} = 3 \text{ kPa}$  (Při nespočítání otázky 1. či 2.)

$$n = n_0 - n_{\text{G}} = c_0 \cdot V_0 - \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 0,04 [\text{mol dm}^{-3}] \cdot 100 [\text{dm}^3] - \frac{3000,0 [\text{Pa}] \cdot 0,9 [\text{m}^3]}{8,314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15 [\text{K}]} = 2,911 \text{ mol.}$$

*maximálně 1 bod za sestavení rovnice nebo úvahu, 0,5 bodu za numerický výsledek a správnou jednotku (nelze dále dělit), celkem 1,5 bodu*

4. Celkové množství MTBE ( $n_0$ ) se rozdělí mezi kapalnou ( $n_{\text{L}}$ ) a plynnou fází ( $n_{\text{G}}$ )

$$n_0 = n_{\text{L}} + n_{\text{G}}$$

Dále platí Henryho zákon

$$p_{\text{MTBE}} = K_{\text{H}} \cdot x_{\text{MTBE}} = K_{\text{H}} \cdot \frac{n_{\text{L}}}{n_{\text{L}} + n_{\text{voda}}},$$

kde parciální tlak MTBE můžeme vyjádřit skrze stavovou rovnici ideálního plynu

$$p_{\text{MTBE}} = \frac{n_{\text{G}} \cdot R \cdot T}{V}.$$

Nyní máme tři rovnice pro tři neznámé. Vyjádřením například  $n_L$  získáme rovnici

$$K_H \cdot \frac{n_L}{n_L + n_{\text{voda}}} = \frac{(n_0 - n_L) \cdot R \cdot T}{V},$$

kde jediná neznámá je  $n_L$ . Jelikož v součtu  $n_L + n_{\text{voda}}$  je  $n_{\text{voda}}$  značně větší, tak  $n_L$  můžeme zanedbat, což vede k

$$n_L = \frac{n_{\text{voda}} \cdot n_0 \cdot R \cdot T}{K_H \cdot V + n_{\text{voda}} \cdot R \cdot T},$$

$$n_L = \frac{5538,8[\text{mol}] \cdot 4,0[\text{mol}] \cdot 8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15[\text{K}]}{3,704 \cdot 10^6[\text{Pa}] \cdot 0,9[\text{m}^3] + 5538,8[\text{mol}] \cdot 8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15[\text{K}]} = 3,2185 \text{ mol.}$$

Lze už snadno dopočítat

$$n_G = n_0 - n_L = 4,0[\text{mol}] - 3,2185[\text{mol}] = 0,7815 \text{ mol,}$$

$$p_{\text{MTBE}} = \frac{n_G \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,7815[\text{mol}] \cdot 8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15[\text{K}]}{0,9[\text{m}^3]} = 2152,4 \text{ Pa,}$$

$$x_{\text{MTBE}} = \frac{n_{\text{MTBE}}}{n_{\text{MTBE}} + n_{\text{voda}}} = \frac{3,2185[\text{mol}]}{3,2185[\text{mol}] + 5538,8[\text{mol}]} = 5,82 \cdot 10^{-4}.$$

Alternativně lze příklad řešit bez zanedbání  $n_L$  ve jmenovateli, což vede ke kvadratické rovnici

$$n_L^2 + n_L \cdot \left( \frac{K_H \cdot V}{R \cdot T} + n_{\text{voda}} - n_0 \right) - n_0 \cdot n_{\text{voda}} = 0,$$

$$n_L^2 + n_L \cdot \left( \frac{3,704 \cdot 10^6[\text{Pa}]}{8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15[\text{K}]} + 5538,8[\text{mol}] - 4,0[\text{mol}] \right) - 4,0[\text{mol}] \cdot 5538,8[\text{mol}] = 0,$$

$$n_L^2 + n_L \cdot 6879,6 - 22155,2 = 0.$$

Kořeny této rovnice jsou  $n_{L1} = 3,2189 \text{ mol}$  a  $n_{L2} = -6882,9 \text{ mol}$ . Fyzikální smysl má pouze první řešení. Stejným způsobem dopočítáme

$$n_G = 0,7811 \text{ mol,}$$

$$p_{\text{MTBE}} = 2151,3 \text{ Pa,}$$

$$x_{\text{MTBE}} = 5,81 \cdot 10^{-4}.$$

*maximálně 1,5 bodu za sestavení rovnic nebo úvahu, 0,5 bodu za molární zlomek v kapalně fázi (nelze dále dělit), 0,5 bodu za parciální tlak a správnou jednotku (nelze dále dělit), celkem 2,5 bodu*

5. V předešlé úloze jsme si odvodili, že

$$n_L = \frac{n_{\text{voda}} \cdot n_0 \cdot R \cdot T}{K_H \cdot V + n_{\text{voda}} \cdot R \cdot T}$$

což při  $n_L = n_1$  se dá přepsat do tvaru

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{n_{\text{voda}} \cdot R \cdot T}{K_H \cdot V + n_{\text{voda}} \cdot R \cdot T} = n_0 \cdot q,$$

kde jsme zavedli označení

$$q = \frac{n_{\text{voda}} \cdot R \cdot T}{K_H \cdot V + n_{\text{voda}} \cdot R \cdot T},$$

$$q = \frac{5538,8[\text{mol}] \cdot 8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15[\text{K}]}{3,704 \cdot 10^6[\text{Pa}] \cdot 0,9[\text{m}^3] + 5538,8[\text{mol}] \cdot 8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 298,15[\text{K}]} = 0,8046$$

Můžeme postupovat dále

$$n_2 = n_1 \cdot q,$$

$$n_3 = n_2 \cdot q,$$

...

Takže k-tá extrakce má tvar

$$n_k = n_0 \cdot q^k.$$

Zlogaritmováním vyjádříme k

$$k = \frac{\log\left(\frac{n_k}{n_0}\right)}{\log(q)}.$$

Cílové látkové množství  $n_k$  které chceme dosáhnout je

$$n_k = \frac{c \cdot V_0}{M} = \frac{5 \cdot 10^{-6}[\text{g dm}^{-3}] \cdot 100[\text{dm}^3]}{88,15[\text{g mol}^{-1}]} = 5,672 \cdot 10^{-6} \text{ mol}.$$

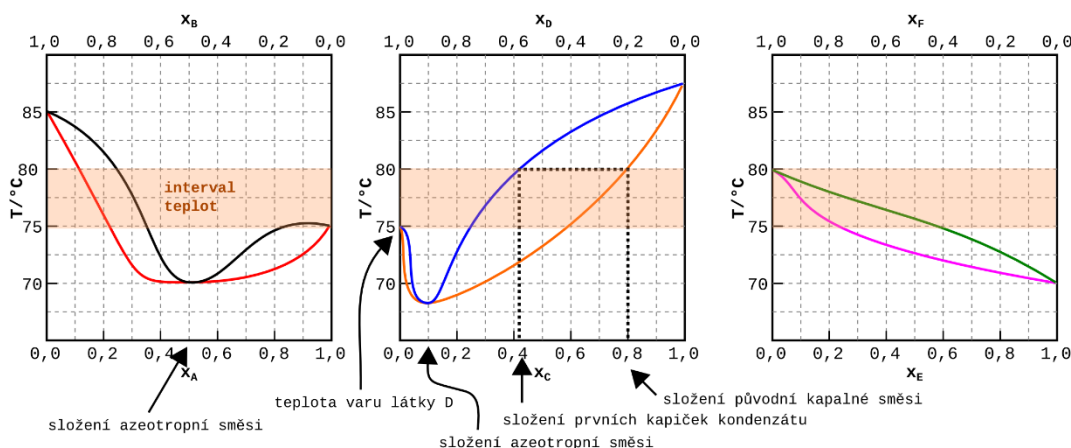
Dosazením do předchozí rovnice získáme

$$k = \frac{\log\left(\frac{n_k}{n_0}\right)}{\log(q)} = \frac{\log\left(\frac{5,672 \cdot 10^{-6}[\text{mol}]}{4,0[\text{mol}]}\right)}{\log(0,8046)} = 61,94 \sim 62 \text{ extrakcí}.$$

maximálně 2 body za sestavení rovnic nebo úvahu, maximálně 1 bod za numerický výsledek, pokud počet extrakcí chybí, lze udělit 0,5 bodu za numerický výsledek cílového látkového množství  $n_k$  a správnou jednotku (nelze dále dělit), celkem 3 body

### Úloha 3 Binární směsi

4 body



Obrázek Ř1: Pomocný obrázek k řešení otázek 1–5 úlohy 3 Binární směsi.

1. Viz obrázek Ř1. Správná odpověď je 75 °C.

0,5 bodu za numerický výsledek (nelze dále dělit)

2. Viz obrázek Ř1. Správná odpověď je  $x_A = x_B = 0,5$ .  
*0,5 bodu za numerický výsledek (nelze dále dělit)*
3. Viz obrázek Ř1. Správná odpověď je  $x_C = 0,1$ ;  $x_D = 0,9$ .  
*0,25 bodu za  $x_C$  (nelze dále dělit), 0,25 bodu za  $x_D$  (nelze dále dělit), celkem 0,5 bodu*
4. Viz obrázek Ř1. Látky E a F netvoří azeotropní směs.  
*celkem 0,5 bodu, nelze dále dělit*
5. Viz obrázek Ř1.  
kapalná fáze:  $x_C = \frac{4}{5} = 0,8$ ;  $x_D = \frac{1}{5} = 0,2$   
plynná fáze (z prostředního grafu):  $x_C \sim 0,4$ ;  $x_D \sim 0,6$   
*0,5 bodu za  $x_C$  (nelze dále dělit), 0,5 bodu za  $x_D$  (nelze dále dělit), celkem 1 bod*
6. Viz obrázek Ř1.  
Porovnáním grafů v místech  $x_B = 0,2$ ,  $x_F = 0,2$  a  $x_D = 0,2$  (horní osy x) je interval shora omezen oranžovou křivkou a zdola omezen černou nebo zelenou křivkou, přibližně tedy 75–80 °C. Lze uznat i (70, 85) °C.  
*za uzavřený, nebo shora či zdola uzavřený interval srážka 0,5 bodu, dolní a horní mez se může lišit o  $\pm 2$  °C, celkem 1 bod*

**BIOCHEMIE****12 BODŮ****Úloha 1 Pivo****12 bodů**

1. Klíčením se v obilce naindukuje tvorba amyláz, které rozkládají škrob (který není přímo zkvásitelný) na maltózu.

*celkem 0,5 bodu*

2. Amylóza (prakticky nevětvená), amylopektin (vysoce větvený).

*celkem 1 bod*

3.  $\alpha$ -Amyláza (endoamyláza, štěpí polysacharid uprostřed řetězce na dextriny),  $\beta$ -amyláza (exoamyláza, odštěpuje maltózové disacharidové jednotky od neredukujícího konce polysacharidového řetězce).

*celkem 1 bod*

4. Rovnice:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 4 C_2H_6O + 4 CO_2$

*0,5 bodu*

Disacharid: D-maltóza

*1 bod*

5. V 1 litru je 120 g disacharidu maltózy, který zkvásí z 60 %, tj. zkvásí  $0,60 \cdot 120 \text{ g} = 72 \text{ g}$ . Molekulové hmotnosti: maltóza  $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ethanol  $46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tj. ze 72 g maltózy vznikne  $72 \cdot 4 \cdot 46 / 342 = 38,7 \text{ g}$  ethanolu, což je při hustotě ethanolu  $0,789 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  je  $38,7 / 0,789 \text{ ml} = 49,1 \text{ ml}$ . Pivo tedy obsahuje **4,91 obj. % ethanolu**.

*celkem 2 body*

6. Kalorická hodnota mladiny je  $1,2 \cdot 1680 = 2016 \text{ kJ}\cdot\text{l}^{-1}$ , tj.  $2016 / 8400 \cdot 100 = 24 \%$  doporučeného denního příjmu energie.

*0,5 bodu*

Pivo obsahuje jednak ethanol (kalorická hodnota  $49,1 / 100 \cdot 2315 \text{ kJ} = 1137 \text{ kJ}$ ) a jednak zbytkový cukr (kalorická hodnota  $(120 - 72) / 100 \cdot 1680 \text{ kJ} = 806 \text{ kJ}$ ), tj. celková **kalorická hodnota piva je 1943 kJ·l<sup>-1</sup>**.

*2 body*

- 1 l piva tedy odpovídá  $1943 / 8400 \cdot 100 \% = \mathbf{23,1 \%}$  doporučeného denního příjmu energie

*0,5 bodu*

7. Princip: měření hustoty.

*celkem 1 bod*

8. Zdůvodnění: poklesne hustota, roztok ethanolu má menší hustotu než roztok cukru.

*celkem 1 bod*

9. Zdůvodnění: rozptyl světla na optické heterogenitě s jiným indexem lomu světla na bublinách.

*celkem 1 bod*



**53. ročník**

**2016/2017**

**KRAJSKÉ KOLO**

**kategorie A a E**

**ŘEŠENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI: 40 BODŮ**

**časová náročnost: 120 minut**

**PRACOVNÍ LIST (40 BODŮ)**

Soutěžní číslo:

body celkem

**Úloha 1 Chelatometrické stanovení obsahu niklu v katalyzátoru****40 bodů**

Hodnocení spotřeby – obě titrace se hodnotí stejně podle následující tabulky:

odchylka:	počet bodů:
0,0 – 0,3 ml	14
0,3 – 1,3 ml	$14 \times (1,3 - \text{odchylka [ml]})$
$\geq 1,3$ ml	0

Odchylka se udává v absolutní hodnotě v ml od hodnoty **experimentálně** zjištěné organizátory soutěže, body se uvádí s přesností na 0,25 bodu. každá titrace nejvýše 14 bodů, celkem nejvýše za průměrné spotřeby 28 bodů.

**Otázky a úkoly:**

1.

Výpočet koncentrace odměrného roztoku  $\text{Pb}^{2+}$  – příklad výpočtu vychází z modelových hodnot.

průměrná spotřeba:

$$V_1(\text{Chelaton 3}) = 10,0 \text{ cm}^3$$

koncentrace standardního roztoku:

$$c(\text{Chelaton 3}) = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{c(\text{Chelaton 3}) \cdot V_1(\text{Chelaton 3})}{V_1(\text{Pb}^{2+})} = \frac{0,020 \cdot 10,0}{20,0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \mathbf{0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

celkem 3 body

body  
**3**

2.

Výpočet obsahu niklu v původním pevném vzorku katalyzátoru – příklad výpočtu vychází z modelových hodnot.

průměrná spotřeba:

$$V_2(\text{Pb}^{2+}) = 15,0 \text{ cm}^3$$

koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$ 

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Látkové množství Ni v titrační baňce:

$$\begin{aligned} n(\text{Ni}) &= c(\text{Chelaton 3}) \cdot V_2(\text{Chelaton 3}) - c(\text{Pb}^{2+}) \cdot V_2(\text{Pb}^{2+}) = \\ &= (0,020 \cdot 0,010 - 0,010 \cdot 0,015) \text{ mol} = \mathbf{0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \end{aligned}$$

3 body

Hmotnost Ni v odměrné baňce (250 ml) se vzorkem:

$$m(\text{Ni}) = 25 \cdot A(\text{Ni}) \cdot n(\text{Ni}) = (25 \cdot 58,69 \cdot 0,05 \cdot 10^{-3}) \text{ g} = \mathbf{0,0734 \text{ g}}$$

2 body

Hmotnostní zlomek Ni v katalyzátoru: $w(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{m(\text{katalyzátor})} = 0,025$ $w(\text{Ni}) = \mathbf{2,5 \% \text{ hm.}}$		<i>1 bod</i>
<i>celkem 6 bodů</i>		body <b>6</b>

3. Během stanovení jste ke vzorku Ni přidali známé množství roztoku Chelatonu 3 a jeho nadbytek titrovali roztokem vhodných iontů ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Jak se nazývá tento typ titrace?

Typ titrace: zpětná titrace.		
<i>celkem 1 bod</i>		body <b>1</b>

4. Proč není možné s použitým indikátorem titrovat vzorek Ni přímo roztokem Chelatonu 3?

Zdůvodnění: Nikelnaté ionty tvoří s xylenolovou oranží příliš pevný komplex, který brání reakci stanovovaných iontů s Chelatonem 3. Alternativně lze uznávat, že reakce s Chelatonem 3 je příliš pomalá, což vyžaduje značnou pozornost při titraci před dosažením bodu ekvivalence.		
<i>celkem 1 bod</i>		body <b>1</b>

5. Jak se nazývají indikátory, které mění svojí barvu při vazbě iontů kovů?

Název indikátorů: metalochromní indikátory		
<i>celkem 1 bod</i>		body <b>1</b>



## POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

### Pomůcky pro přípravu:

- Navažovací lodička
- Lžička
- Kádinky
- Odměrné baňky
- Pipeta 10 ml

### Chemikálie pro přípravu:

- $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$  (dihydrát disodné soli EDTA)
- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- $Pb(NO_3)_2$

### Přibližné množství odměrných roztoků na studenta:

- Chelaton 3,  $c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (přesnou koncentraci uvést soutěžícím), 100 ml
- $Pb(NO_3)_2$ ,  $c \approx 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 150 ml
- Vzorek Ni, 250 ml odměrná baňka s 20 ml vzorku

### Příprava roztoku Chelatonu 3 o koncentraci přibližně $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Např.: Pro přípravu 1 l odměrného roztoku Chelatonu 3 navážíme 7,44 g dihydrátu EDTA- $Na_2$  ( $372,24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), kvantitativně převedeme do 1 l odměrné baňky a doplníme po rysku destilovanou vodou. Přesný titr Chelatonu 3 určí organizátor (např. postup úloha 1a domácího kola).

### Příprava roztoku $Pb(NO_3)_2$ o přibližné koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Např.: Pro přípravu 1 l roztoku  $Pb(NO_3)_2$  navážíme 3,312 g  $Pb(NO_3)_2$  ( $331,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Navážený vzorek kvantitativně převedeme do 1 l odměrné baňky a doplníme po rysku destilovanou vodou.

### Příprava neznámého vzorku Ni

Pro vzorové řešení, kdy je ve vzorku obsaženo 0,073 g Ni, je třeba pro jednoho studenta 20 ml vzorku s obsahem 0,3617 g  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Např.: Pro přípravu 500 ml vzorku navážíme 9,04 g  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ( $290,79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), kvantitativně převedeme do 500 ml odměrné baňky a doplníme po rysku destilovanou vodou.