



58. ročník

2021/2022

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie E

Teoretická část – Zadání

40 bodů, 120 minut



Tabulka vlnočtů vibračních skupin pozorovatelných IR spektroskopií			
Druh vazby	Název funkční skupiny	Struktura funkční skupiny	Vlnočet vibrace / cm⁻¹
Jednoduchá vazba s atomem vodíku	Uhlovodík	sp ³ -C-H	2960–2850
	Amin	-N-H	3500–3200
	Alkohol ¹	-O-H	3600–3200 (široký)
Dvojně vazby a podobné	Alken	-C=C-	1680–1620
	Enon	-C=C-C=O	1640–1590
	Aromát	-	1600, 1580, 1500
	Nitro	-NO ₂	1560, 1390
Látky obsahující karbonylovou skupinu	Keton ²	R ¹ -C(O)-R ²	1715 ± 10
	Aldehyd	-CHO	+ 15
	Karboxylová kyselina	-COOH	+ 0
	Acylchlorid	-COCl	+ 85
	Ester	-COOR	+ 25
	Anhydrid	(RCO) ₂ O	+ 35, + 110
	Amid	-CONH ₂	- 65
	Aryl keton	Ar-C(O)-R	- 25
	Enon	-C=C-C=O	- 35

¹ Pík hydroxy skupiny v IR spektru je obvykle široký.

² Pro výpočet vlnočtu vibrace funkční skupiny obsahující karbonylovou skupinu se vlnočet vibrace ketonu bere jako základní hodnota, ke které se přičítá či odečítá hodnota uvedená u dané funkční skupiny. Například vlnočet pro vibraci esteru je (1715 + 25) ± 10, tedy 1750–1730 cm⁻¹.



Vzorečkovník

Definice p(čehokoliv):

$$p(\text{čehokoliv}) = -\log(\text{čehokoliv})$$

Aktivita:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

Relativní koncentrace:

$$c_i = \frac{c_{\text{mol},i}}{c_{\text{ref}}} = [i]$$

Iontová síla:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_{\text{mol},i} z_i^2$$

Rovnovážná konstanta:

$$K = \prod_i a_i^{v_i}$$

Debye-Hückelova rovnice:

$$-\log_{10} \gamma_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 3,3 \cdot \alpha_i \cdot \sqrt{I}}$$

Debye-Hückelův limitní zákon pro zředěné roztoky:

$$-\log_{10}(\gamma_i) = A z_i^2 \sqrt{I}$$

$$A = 0,509 \text{ dm}^3/2 \text{ mol}^{1/2}$$

Langmuirova izoterma:

$$c_s = c_{s,\text{max}} \cdot \frac{K \cdot c_m}{1 + K \cdot c_m}$$

Stavová rovnice ideální ho plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Krychle:

$$A = 6 \cdot a^2 \qquad V = a^3$$

Válec:

$$A = 2\pi \cdot r^2 + 2\pi \cdot r \cdot h \qquad V = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

Koule:

$$A = 4\pi \cdot r^2 \qquad V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$$

Termodynamická teplota:

$$T/\text{K} = T/^\circ\text{C} + 273,15$$

Avogadrova konstanta:

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

Molární plynová konstanta:

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

--

ANORGANICKÁ CHEMIE**12 BODŮ****Úloha 1 Křemík vs. uhlík a jejich (an)organická chemie****6 bodů**

Vzhledem k tomu, že uhlík s křemíkem leží ve stejné skupině, nabízí se, že jejich reaktivita a reaktivita jejich sloučenin bude velmi podobná. Pojďme se na problematiku podobnosti těchto prvků detailněji podívat.

1) Zapište zkrácenou elektronovou konfiguraci atomu uhlíku a atomu křemíku.

Elektronová konfigurace:

<i>body:</i>

2) Proč v tabulkách fyzikálních vlastností těchto prvků nenalezneme hodnotu kovového poloměru?

Důvod:

<i>body:</i>

3) Víte-li, že vazebná energie C-C (stejně tak C-H) je podstatně větší, než energie Si-Si (stejně tak Si-H), určete, které sloučeniny s těmito vazbami budou reaktivnější. Zdůvodněte.

Rozhodnutí:

Zdůvodnění:

<i>body:</i>



4) Na základě předchozí odpovědi vyhodnoťte, zda jsou méně termicky stabilní alkanany nebo silany.

Rozhodnutí:

body:

5) Uvažujeme-li pouze nerozvětvené řetězce těchto sloučenin, bude teplota varu akanů obecně vyšší nebo nižší než silanů? Zdůvodněte.

Rozhodnutí:

Zdůvodnění:

body:

6) Zapište rovnici samovznícení/explozivního vzplanutí silanu/methanu na vzduchu za laboratorní teploty s ohledem na jejich reaktivitu.

Rovnice:

body:

Při výrobě silanu (SiH_4) se vychází z práškového křemíku, který reaguje za vysoké teploty s bezkyslíkatou kyselinou **A** za tvorby křemíkatého analoga chloroformu **B**. Průchodem přes katalyzátor je **B** přeměněn na silan a SiCl_4 .

7) Zapište vzorce sloučenin **A**, **B** a následně rovnice vedoucí k výrobě silanu.

A =

B =

Rovnice:

body:



- 8) Na základě elektronových konfigurací rozhodněte, jak bude CCl_4 a SiCl_4 podléhat hydrolyze. Napište příslušné rovnice totální hydrolyzy.

Rovnice:

body:

- 9) *À propos.* Jaké uspořádání zaujímá silan jako SiH_4 ? Nakreslete, pojmenujte a vyznačte přibližnou velikost úhlu v této molekule.

Tvar molekuly:

Obrázek s vyznačeným úhlem:

body:

**Úloha 2 Hliník a krystalová mřížka****5 bodů**

Hliník je jedním z kovů, které uplatňuje ve svých sloučeninách oxidační číslo +III, existuje však i několik sloučenin s ox. stavem +I (AlCl) nebo +II (AlO). Samotný hliník krystaluje v kubické plošně centrované mřížce (označovanou jako FCC). Řada typů sloučenin, které hliník vytváří, krystalují v různých soustavách.

- 1) Kvalitativně nakreslete kubickou plošně centrovanou mřížku, vyznačte, kde budou jednotlivé atomy hliníku ležet.**

Obrázek:

body:

- 2) Určete ze znalosti struktury buňky počet atomů hliníku v jedné buňce. Víte-li, že mřížkový parametr hliníku ve výše zmíněné mřížce odpovídá hodnotě 0,405 nm a hliník má hustotu 2,70 g cm⁻³, ověřte, že počet atomů v jedné buňce opravdu odpovídá číslu, které jste určili ze struktury.**

Kvalifikovaný odhad počtu atomů Al včetně zdůvodnění:

Výpočet:

Vypočtený počet atomů:

body:



- 3) Vypočtete poloměr atomu hliníku v této buňce, pokud mřížkový parametr s hodnotou 0,405 nm zůstává zachován.

Výpočet:

Poloměr atomu Al:

body:

- 4) Vypočtete procentuálně zaplněný prostor v buňce atomy hliníku, uvažujte stále uspořádání FCC.

Výpočet:

Zaplnění prostoru:

body:



5) Jaká další dvě kubická uspořádání buněk znáte? Jak je to s jejich zaplněním prostoru? Kvalitativně odhadněte, nepočítejte.

Další uspořádání:

Zaplnění prostoru: menší/větší než u FCC

body:

**Úloha 3 Trocha technologie na závěr****1 bod**

Sloučeniny křemíku a hliníku, které jsou mnohdy průmyslově vyráběny ve velkém množství, se často využívají k další průmyslové výrobě jiných prvků/sloučenin. Jedno z využití při průmyslové výrobě bílého fosforu je i SiO_2 . Za velmi vysoké teploty v obloukové elektrické peci dochází k reakci mezi fosforečnanem vápenatým a právě oxidem křemičitým za tvorby (mimo jiné) jednoho oxidu fosforu (dimerní forma). Ten je následně redukován koksem za tvorby bílého fosforu.

1) Napište obě rovnice reakcí popsaných výše.

Rovnice:

body:**2) Jak se nazývá v průmyslu vedlejší produkt první fáze výroby bílého fosforu, který zpravidla plave na tavenině?**

Název:

body:

Hliník je zase možno využít při výrobě odlehčených betonových cihel (Ytong).

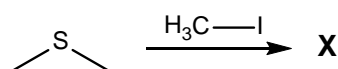
3) Zapište rovnici výroby Ytong, pokud víte, že se vyrábí z hašeného vápna a hliníku (pro jednoduchost nebudeme uvažovat přítomnost písku a cementu a budeme uvažovat bezvodé podmínky).

Rovnice:

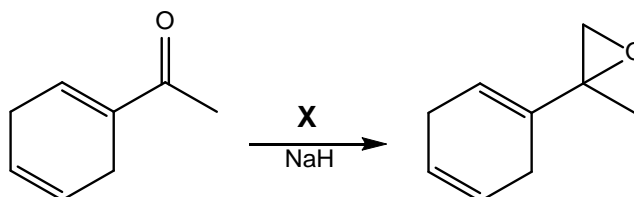
body:

**ORGANICKÁ CHEMIE****12 BODŮ****Úloha 1 Syntéza epoxidů s využitím organických sloučenin síry****4 body**

Jak již bylo ukázáno v domácím kole, dimethylsulfid lze v laboratoři použít jako účinné redukční činidlo při ozonolýze. Další využití nachází při přípravě epoxidů z karbonylových sloučenin. Prvním krokem takové syntézy je příprava reakčního činidla obsahujícího síru (viz reakční schéma), kdy dochází k nukleofilnímu ataku methyljodidu volným elektronovým párem z atomu síry a tvorbě organické soli.



Po odstranění nečistot a rozpouštědla se čistý produkt rozpustí v bezvodém roztoku silné báze, například hydridu sodného, a následně se přidá reaktant obsahující karbonylovou sloučeninu. Takto dochází k deprotonaci činidla **X**, a poté k 1,2-adici na karbonylovou skupinu výchozí látky.



- 1) Pomocí zahnutých šipek запиšte reakční mechanismus přípravy organické soli obsahující síru a následnou tvorbu epoxidu.

Mechanismus:

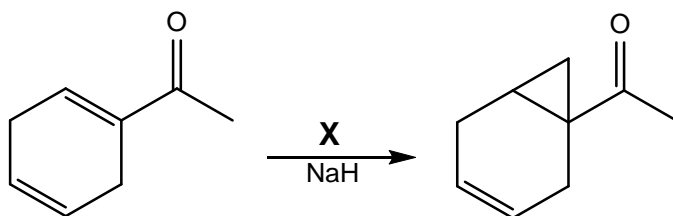
body:



- 2) Napište systematický název produktu reakce dimethylsulfidu s methyljodidem (látka 1) a produktu reakce látky X se silnou bazí (látka 2). Náповěda: obě látky obsahují atom síry.

Látka 1:	
Látka 2:	
	body:

Dojde-li však ke změně reakčních podmínek, například ke změně teploty, může dojít k 1,4-adici deprotonovaného činidla na dvojnou vazbu výchozí látky. Takto nedochází k tvorbě epoxidů, ale ke vzniku cyklopropanového cyklu.



- 3) Jaký je alternativní název pro 1,4-adici?

Alternativní název:	
	body:

- 4) Napište reakční mechanismus 1,4-adice deprotonovaného činidla a tvorby cyklopropanového cyklu.

Reakční mechanismus:	
	body:

--

5) Výchozí látka obsahuje dvě dvojně vazby. Z jakého důvodu nedochází k reakci na druhé dvojně vazbě?

Zdůvodnění:

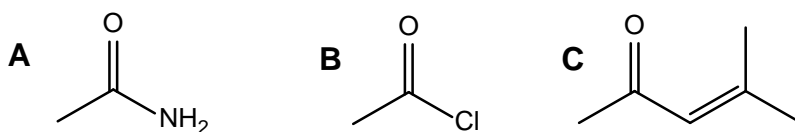
<i>body:</i>



Chemik Erik prováděl přípravu výše zmíněné prenolu. Při analýze produktů IR spektroskopii se mu připletly pod ruce další 3 látky (látky **A-C**), u kterých také změřil IR spektrum. Pomozte Erikovi správně označit spektra, jestliže znáte struktury látek (viz níže) a všechny důležité píky ve spektrech:

- Spektrum **1**: 3350 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} .
- Spektrum **2**: 2940 cm^{-1} , 1805 cm^{-1} .
- Spektrum **3**: 2960 cm^{-1} a 2940 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} .

(Poznámka: Pokud je mezi hodnotami spojka „a“, pak se jedná o stejnou funkční skupinu. Například 1590 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} ; hodnoty pro skupinu $-\text{NO}_2$.)



2) Ke strukturám A-C přiřadte spektra 1-3.

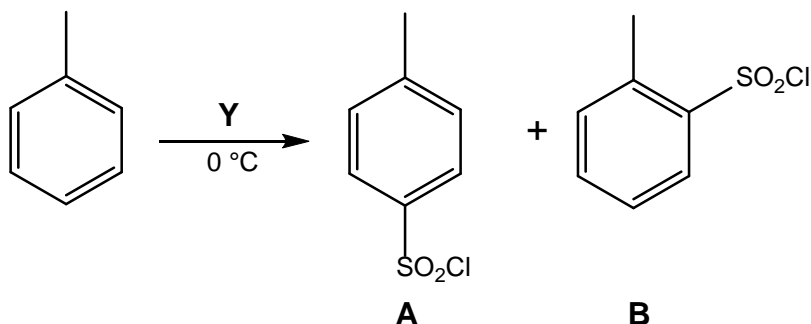
A:	B:	C:	body:
----	----	----	--------------

3) Proč jsou ve spektru látky A dvě hodnoty pro vibraci skupiny $-\text{NH}_2$?

Zdůvodnění:	body:
-------------	--------------

**Úloha 3 Chlorsulfonace toluenu****3 body**

Chlorsulfonace aromatických sloučenin je často používanou alternativou sulfonace, jelikož produktem jsou sloučeniny obsahující reaktivnější sírné funkční skupiny. Průmyslově důležitou reakcí je chlorsulfonace toluenu nadbytkem činidla **Y** za nízkých teplot, přičemž produktem jsou sloučeniny **A** a **B**. Schematicky zapsáno:



1) Uvedte, jaká sloučenina je ve schématu označená jako činidlo **Y**?

Činidlo **Y**:**body:**

2) Uvedte triviální název látky **A**.

Triviální název **A**:**body:**

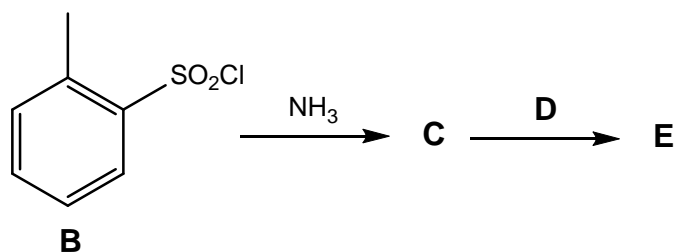
3) Jmenujte alespoň jedno využití látky **A** v organické syntéze.

Využití:

body:



Po ukončení reakce jsou produkty **A** a **B** odděleny vymražením. Čistý produkt **B** následně podléhá amonolýze koncentrovaným vodným roztokem amoniaku za vzniku produktu **C**, který je dále oxidován látkou **D** v bazickém prostředí na průmyslově i potravinářsky významný finální produkt **E**.



4) Uvedte vzorce látek, které jsou označeny pod písmeny C–E.

C:	D:	E:
body:		

5) Jaký je neznámější triviální název látky E? Jaké je primární využití látky E?

Název:	
Využití:	
body:	

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Sulfan a rozpustnost****5 bodů**

Sulfan lze použít jako kvantitativní srážecí činidlo, protože lze pomocí pH regulovat koncentraci sulfidových aniontů v roztoku v rozsahu 10^{-22} až $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

- 1) Sulfan může disociovat do prvního a druhého stupně. Zapište rovnicemi obě reakce disociace a vztahy pro jednotlivé disociační konstanty (aktivitní koeficienty všech látek můžete v tomto případě považovat za jednotkové).

Rovnice disociace:

 $K_{a1} =$ $K_{a2} =$ **body:**

Předpokládejme, že při pokojové teplotě je rovnovážná koncentrace nedisociovaného sulfanu v jeho nasyceném roztoku $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1$ a disociační konstanty jsou: $\text{p}K_{a1} = 7,02$ a $\text{p}K_{a2} = 13,89$.

- 2) Vyjádřete závislost koncentrace sulfidových aniontů $[\text{S}^{2-}]$ v nasyceném roztoku sulfanu jako funkci koncentrace oxoniových (= hydroniových) iontů, koncentrace nedisociovaného sulfanu a jeho disociačních konstant.

Odvození:

body:



V roztoku se nachází železnaté, olovnaté a thallné ionty: $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{Tl}^+) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Všechny tři tvoří málo rozpustné sulfidy. $pK_s(\text{FeS}) = 18,1$; $pK_s(\text{PbS}) = 27,5$; $pK_s(\text{Tl}_2\text{S}) = 21,2$

3) V jakém pořadí se budou ionty vylučovat, pokud budeme postupně zvyšovat koncentraci sulfidových aniontů?

Orientační výpočet:

Pořadí:

body:

4) Při jakém pH se začnou srážet thallné ionty, pokud k jejich srážení použijeme nasycený roztok sulfanu?

Výpočet:

pH =

body:



Chtěli bychom tyto ionty kvantitativně rozdělit pomocí postupného srážení sulfanem. Nejprve nastavíme koncentraci sulfidových iontů, tak abychom vysráželi 99,9 % prvního kationtu. Sraženinu odfiltrujeme a celý postup opakujeme pro zbylé dva ionty.

5) Vypočítejte, při jaké koncentraci sulfidových iontů se vysráží 99,9% množství jednotlivých kationtů.

Výpočet:

Koncentrace sulfidových iontů pro vysrážení 99,9% Pb^{2+} :

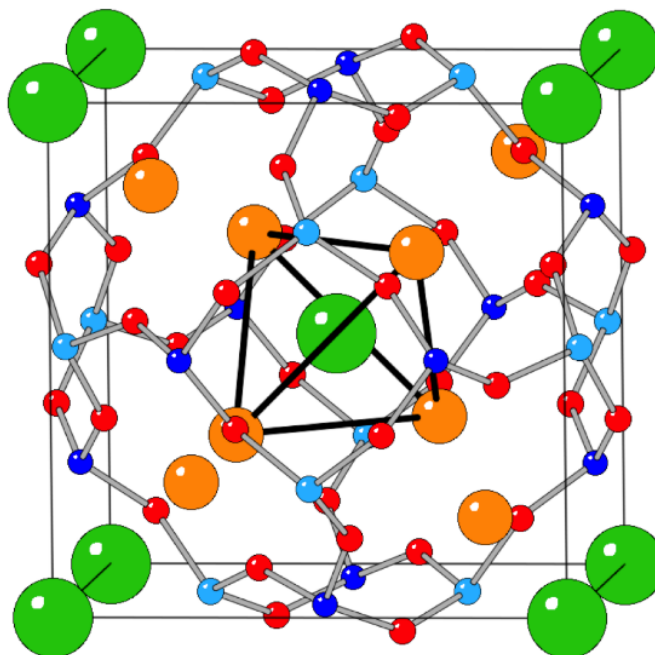
Koncentrace sulfidových iontů pro vysrážení 99,9% Fe^{2+} :

Koncentrace sulfidových iontů pro vysrážení 99,9% Tl^+ :

body:

**Úloha 2 Zeolity a čištění odpadních vod****9 bodů**

I v přírodě najdeme volně se vyskytující iontoměničce, jsou to nejčastěji minerály odvozené od oxidů hliníku a křemíku. V této úloze se budeme zabývat jedním z nich, nesoucí název sodalit. Sodalit má sumární vzorec $\text{Na}_6\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Cl}_6\text{O}_{24}$. Na Obrázku 1 je struktura jeho elementární buňky (krychle o délce hrany $L = 8,9 \text{ \AA}$).



Obrázek 1: Elementární buňka sodalitu (Na=oranžová, Si=tmavě modrá, Al=světle modrá, Cl=zelená, O=červená)

- 1) Určete hodnoty stechiometrických koeficientů a , b , c , d a sumární vzorec sodalitu. Napovíme, že všechny atomy křemíku a hliníku leží ve stěně krychle a všechny atomy sodíku uvnitř.

Výpočet:

Sumární vzorec:

body:

(V případě, že nebudete schopni vyřešit tento příklad, obraťte se na organizátory, kteří vám za bodovou ztrátu sdělí sumární vzorec sodalitu.)

**2) Vypočítejte hustotu sodalitu.**

Výpočet:

Hustota sodalitu:

body:

(V případě, že nespočítáte hustotu, použijte pro další výpočty alternativní hodnotu $2,50 \text{ g cm}^{-3}$.)

Pro popis kapacity iontoměniče se občas zavádí veličina ekvivalentního množství (eq), vyjadřuje ekvivalentní molární množství iontů s jednotkovým nábojem (např. $1 \text{ mol Na}^+ = 1 \text{ eq}$, $1 \text{ mmol Ca}^{2+} = 2 \text{ meq}$). Kapacita iontoměniče se pak udává jako ekvivalentní množství, které dokáže iontoměnič vázat, vztažené na hmotnost iontoměniče q_s (eq kg^{-1} , meq g^{-1}), či na jeho objem c_s (meq cm^{-3} , eq dm^{-3}).

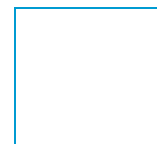
3) Spočítejte maximální kapacitu iontoměniče sodalitu v meq g⁻¹ a příslušnou ekvivalentní koncentraci v eq dm⁻³. Jedná se o katex či anex?

Výpočet:

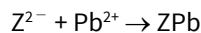
Kapacita $q_s / \text{meq g}^{-1} =$ Koncentrace $c_s / \text{eq dm}^{-3} =$

Druh iontoměniče (nehodící se škrtněte): ANEX × KATEX

body:



Zeolity dokáží selektivně vázat kationty těžkých kovů a používají se v průmyslu při zpracování odpadních vod. Selektivní adsorpci lze aproximovat pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy, to znamená, že můžeme zanedbat vliv koncentrace dalších iontů a proces popsat pomocí následující rovnováhy:



4) Zapište vztah pro rovnovážnou konstantu reakce K pomocí rovnovážných koncentrací (např. $[Pb^{2+}]$). Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné.

$K =$

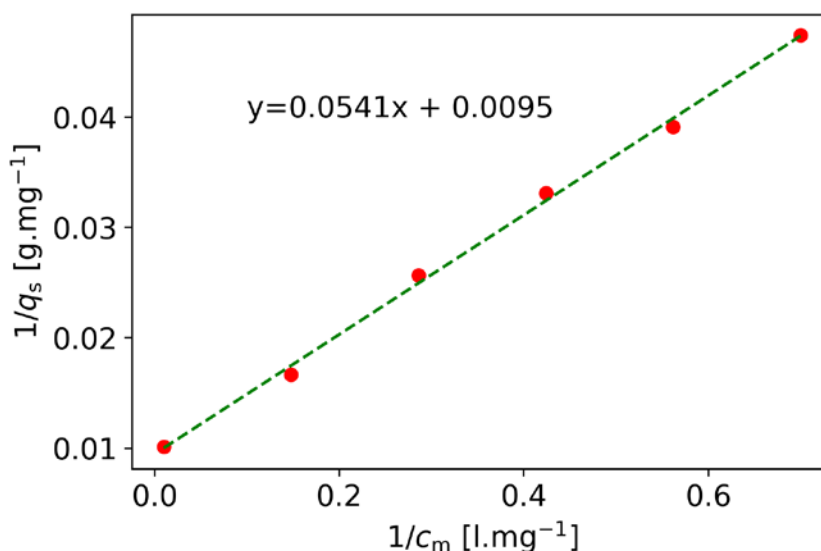
body:

Rovnice Langmuirovy adsorpční izotermy zní:

$$c_s = c_{s,\max} K \frac{c_m^{\text{mol}}}{1 + K c_m^{\text{mol}}} \rightarrow c_s = c_{s,\max} \left(\frac{K}{M} \right) \frac{c_m^{\text{hm}}}{1 + \left(\frac{K}{M} \right) c_m^{\text{hm}}}$$

Kde c_s je molární koncentrace olovnatých iontů vázaných v zeolitu, $c_{s,\max}$ je maximální možná molární koncentrace Pb^{2+} v zeolitu a c_m^{mol} je molární koncentrace olovnatých iontů v roztoku, c_m^{hm} jejich hmotnostní koncentrace a K je rovnovážná konstanta adsorpce olovnatých iontů do zeolitu.

Experimentálně byla zjištěna závislost rovnovážné **hmotnostní** koncentrace olovnatých iontů vázaných v sodalitu $q_s^{\text{hm}} / \text{mg g}^{-1}$ na rovnovážné **hmotnostní** koncentraci olovnatých iontů $c_m^{\text{hm}} / \text{mg dm}^{-3}$ v roztoku.





- 5) Rovnici Langmuirovy izotermy upravte do vhodného tvaru a porovnáním s rovnicí regrese experimentálních dat určete rovnovážnou konstantu K (v $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) a maximální kapacitu iontoměniče pro olovnaté ionty $q_{s,\text{max}}^{\text{hm}}$.

Výpočty:

$K =$

$q_{s,\text{max}} =$

body:



Pro účely čištění olovnaté vody byla testována poloprovozní adsorpční jednotka s kruhovým průřezem 0,1 m a délkou 0,5 m. Drť sodalitu nasypaná do kolony tvořila 60 % celkového objemu kolony. Předpokládejte, že adsorpce je rovnovážná, tedy že se rovnováha ustálí okamžitě. Navíc zanedbáme případné promíchávání vody v axiálním směru při průchodu kolonou. Předpokládejte, že $K = 36500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $q_{s,\text{max}}^{\text{hm}} = 100 \text{ mg g}^{-1}$.

6) Určete, kolik m^3 odpadní vody o koncentraci $c(\text{Pb}^{2+}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ je možné maximálně zpracovat v této koloně tak, aby byla voda zbavena iontů Pb^{2+} ?

Výpočet:

Objem zpracované odpadní vody:

body:

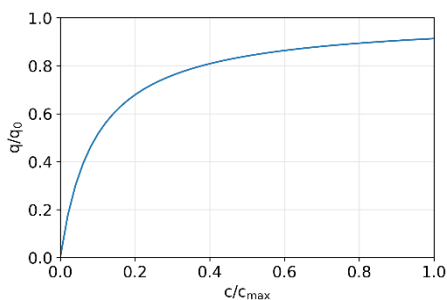
7) Jak lze kolonu nasycenou olovnatými ionty zregenerovat?

Regenerace:

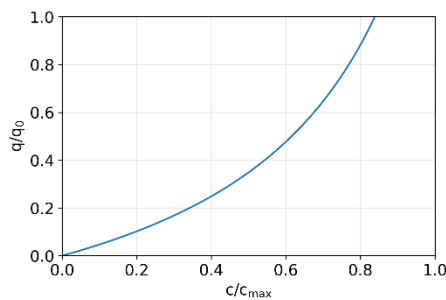
body:

**Úloha 3 Adsorpční izotermy****2 body**

Podle tvaru adsorpční izotermy lze předpovědět průběh adsorpce v koloně. Na obrázcích A a B jsou průběhy dvou různých adsorpčních izoterm, které udávají rovnovážnou závislost mezi koncentrací látky v roztoku mobilní fáze (c/c_{\max}) a koncentrací látky vázané v pevném sorbentu (q/q_{\max}). V tomto případě c_{\max} udává



Obrázek 1: Izoterma A



Obrázek 2: Izoterma B

maximální testovanou koncentrací a q_{\max} maximální kapacitu sorbentu.

Předpokládejme nyní rovnovážný průběh adsorpce a desorpce v koloně bez promíchávání kapalně fáze v axiálním směru.

- 1) Která z izoterm A/B je výhodnější pro adsorpci, která pro desorpci. Zdůvodněte proč. Pozn.: Běžné provozní koncentrace v mobilní fázi dosahují maximálně 60 % maximální testované koncentrace.

Odpověď:

body:



2) Která z izoterm A/B je Langmuirova?

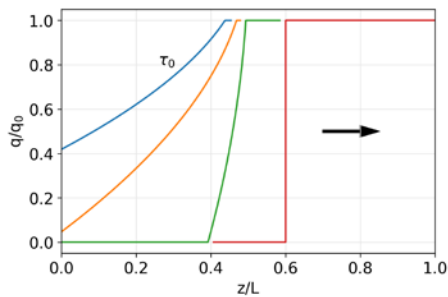
Odpověď:

body:

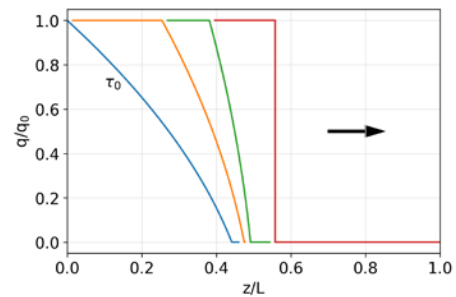
3) Přiřadte následující koncentrační profily v koloně k jednotlivým izotermám (A/B) a napište, zda popisují adsorpci, či desorpci. Odpovědi zakroužkujte.

Na obrázcích: z je prostorová souřadnice, L je celková délka kolony, τ_0 udává první čas, ve kterém byl určen koncentrační profil a následující křivky vyjadřují jeho vývoj v čase. Šipka vyjadřuje směr proudění mobilní fáze. Dobře si rozmyslete, co jednotlivé koncentrační profily znamenají.

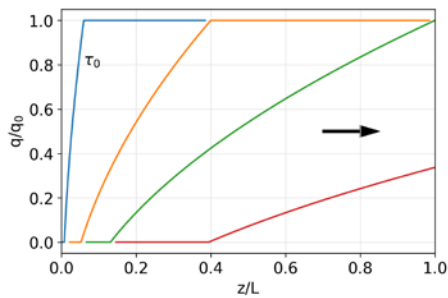
I) Izoterma: A \times B, Adsorpce \times Desorpce



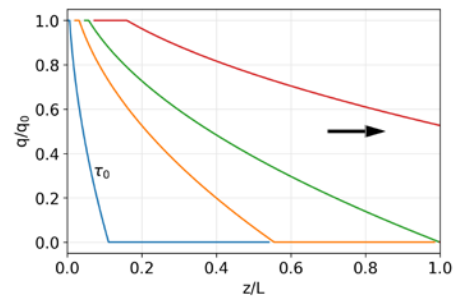
II) Izoterma: A \times B, Adsorpce \times Desorpce



III) Izoterma: A \times B, Adsorpce \times Desorpce



IV) Izoterma: A \times B, Adsorpce \times Desorpce



body: