



53. ročník
2016/2017

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ZADÁNÍ TEORETICKÉ ČÁSTI: 60 BODŮ

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 bodů

Autoři

RNDr. Petr Holzhauser, Ph.D.

Ústav anorganické chemie

Katedra učitelství a humanitních věd

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

doc. RNDr. Jan Kotek, Ph.D.

Katedra anorganické chemie

Přírodovědecká fakulta UK v Praze

Recenze

doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc. (odborná recenze)

Katedra anorganické chemie, PřF UK Praha

RNDr. Vladimír Vít (pedagogická recenze)

Gymnázium Ostrov nad Ohří

Milí soutěžící,

vítejte při řešení úloh nového ročníku Chemické olympiády kategorie A/E. Letošním téma, které se bude táhnout všemi obory i úlohami jednotlivých kol, nakousne průmyslovou chemii – vždyť Národní kolo se bude poprvé konat nikoliv na půdě nějaké vysoké školy, ale v chemických závodech – v Unipetrolu. V anorganické části se tak potkáme s využitím kovů při průmyslových reakcích – seznámíme se s funkcí katalyzátorů. Uvidíme, že katalyzátor není sprosté slovo, které nemá v běžném životě místo – naopak, ukážeme si, kde všude používáme katalyzátory i při našich každodenních činnostech. Pro pochopení základních katalytických cyklů je nutné si osvěžit základní pojmy z koordinační chemie. Bude řeč hlavně o tzv. organokovových sloučeninách, kdy se na centrální atom vážou ligandy přes atom uhlíku. Narazíme také na tzv. klastry – vícejaderné komplexy, ve kterých se uplatňuje vazba kov–kov. Vypadají komplikovaně, ale ve skutečnosti můžeme jejich struktury odvodit s využitím „prstové“ matematiky. Pravda, do výpočtů podle 18-tielektronového pravidla musíme zapojit i prsty na nohou...

Pro řešení úloh bude užitečné rozumět pojmům 18-tielektronové pravidlo, oxidativní adice, reduktivní eliminace a katalytický cyklus. Pozornost bude věnována i nejznámějším vzácným kovům v roli katalyzátorů různých chemických reakcí. Připomeňte si princip výrob těch nejdůležitějších anorganických sloučenin. Ze všeobecných znalostí se neobejdete bez názvosloví, vyčíslování rovnic všeho druhu a stechiometrických výpočtů.

Přejeme vám, ať si řešení letošních úloh náležitě užijete. Hodně zdaru!

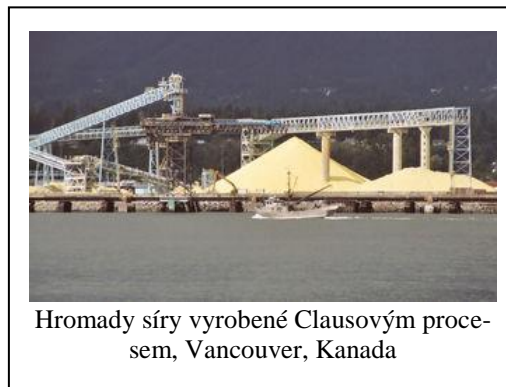
Autoři

Doporučená literatura:

1. Středoškolské učebnice, kapitoly a pasáže týkající se katalýzy, základních anorganických výrob a pojmů uvedených v úvodu.
2. Internetové vyhledávače, klíčová slova – pojmy uvedené v úvodu.
3. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: Anorganická chemie, VŠCHT Praha 2014, str. 534–535, 539, 560–561, 763, 875–876, 884–886, 915–920, 940–943.
4. W. L. Jolly: Modern inorganic chemistry, McGraw-Hill, Inc., 1991, kapitola 16, str. 407–410 (18-tielektronové pravidlo, dostupné z https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/8a/fe/8afe8251-6b9a-4e18-8434-125bbe2651e2/53a_ach_jolly_clanek.pdf).

Úloha 1 Clausův proces**4 body**

Síra je klíčovou surovinou, ze které se vyrábí kyselina sírová. Přibližně od roku 2000 se naprostá většina síry získává odsířením fosilních paliv a částečnou oxidací sulfanu – tzv. Clausovým procesem. Tato metoda, kterou vypracoval v roce 1880 CARL FRIEDRICH CLAUS, má dva kroky. V prvním kroku se sulfan spaluje s definovaným množstvím vzduchu při teplotě 850 °C. Větší část sulfanu se přemění na síru (1), část shoří na oxid siřičitý (2). Druhý krok je katalyzován materiálem na bázi Al_2O_3 a dochází k synproporcionaci zbývajících sulfanu a oxidu siřičitého (3) postupně při teplotách 300 °C a 170 °C.



Hromady síry vyrobené Clausovým procesem, Vancouver, Kanada

1. Do roku 2000 se významné množství síry těžilo i tzv. Fraschovým procesem. Jaký je jeho princip?
2. Pomocí rovnic¹ (1) – (3) popište princip Clausova procesu.
3. V moderních ekologických provozech dochází ke konverzi až 99 %. Která rovnice popisuje sumárně celou výrobu?
4. V roce 2000 se v USA vyrobilo Clausovým procesem asi $9 \cdot 10^6$ tun síry. Jakou výšku by měla hromada, kdybychom všechnu tuto síru navršili ve vancouverském přístavu do tvaru jedné homole? Předpokládejte, že (i) se jedná o nejstabilnější alotropickou modifikaci síry, (ii) sypná hustota materiálu je 25 % skutečné hustoty síry, (iii) výška homole je stejná jako poloměr její základny.

Úloha 2 Vynález profesora Döbereinera**5,5 bodů**

V roce 1823 vyvinul prof. JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER zařízení, které ho proslavilo do té míry, že se spolu s ním objevil na známce vydané v roce 1980 v DDR.

1. Co znamená zkratka DDR?
2. Jak se toto zařízení nazývá?

Zařízení funguje tak, že po stlačení páčky začne probíhat chemická reakce (1) generující plyn **A**. Ten uniká tryskou ven a v kontaktu s materiálem **B** se na vzduchu vznítí (2).

3. Napište rovnice reakcí (1) a (2).
4. Jak se nazývá materiál **B**? Jaký vztah má k reakci (2)?
5. Po uvolnění páčky přestane plyn z trysky unikat a po chvíli ustane díky důmyslné konstrukci i jeho vývoj. Na stejném principu pracuje jiné historické zařízení sloužící k přípravě plynů. Jak se jmenuje?



Materiál **B** se v práškové podobě používá i v současnosti. Připravit se dá ve dvou krocích. Tavením směsi hexachloridoplaticitanu amonného a dusičnanu sodného při 500 °C (3) uniká bílý dým, červenohnědý plyn a bezbarvý plynný prvek. Z taveniny je možno vyloučením a filtrací oddělit oxid

¹ V rovnicích uvádějte síru jednoduše jako S, nikoliv S_8 .

platičtý. V druhém kroku se se tento oxid zahřívá v proudu plynu **A** a vzniká požadovaný produkt **B** (4).

6. Napište rovnice reakcí (3) a (4).

7. Jaké je nejznámější použití materiálu **B**:
 a) v anorganické technologii?
 b) v organické chemii?
 c) v elektrochemii?

Úloha 3 18-tielektronové pravidlo

6,5 bodů

Významná část průmyslových katalyzátorů obsahuje přechodný kov (d-kov) v podobě koordinační sloučeniny. V roli ligandů zde často nacházíme tzv. C-donory, jednoduché organické nebo anorganické molekuly navázané atomy uhlíku. Struktura těchto tzv. organokovových komplexů se řídí jednoduchým 18-tielektronovým pravidlem, které je analogické oktetovému pravidlu pro p-prvky¹. Pravidlo říká, že stabilní budou takové komplexy, kdy je v „elektronovém“ okolí centrálního atomu právě 18 elektronů (sčítáme „vlastní“ elektrony d-kovu a donorové elektrony od ligandů).

1. Určete, které z následujících komplexních částic splňují 18-tielektronové pravidlo:

Komplexní částice	splňuje 18-e ⁻ pravidlo (ANO/NE)
[Ni(CO) ₄]	
[Co(Cl)(CO) ₄]	
[Mo(CO) ₆]	
[W(CO) ₇]	
[Ni(η ⁵ -Cp) ₂]	
[Cr(η ⁶ -benzen)(CO) ₃]	
[Cu(CO) ₄] ⁺	
[Mn(CO) ₆] ⁻	
[Ir(CO) ₆] ³⁺	
[Mo(η ⁶ -benzen)(Br)(CO) ₂] ⁻	

Cp = cyklopentadienylový anion, (C₅H₅)⁻

Úvahou můžeme platnost 18-tielektronového pravidla rozšířit i na předpověď struktur vícejaderných komplexních částic, ve kterých se uplatňuje vazba kov–kov (tj. klastrů). Nedostatek elektronů totiž může struktura kompenzovat vytvořením vazby M–M, kdy v elektronovém okolí obou zúčastněných atomů kovu přibude jeden sdílený elektron. Počet vazeb M–M v kovových klastrech tak lze určit podle celkového počtu valenčních elektronů chybějících v dané vícejaderné komplexní částici k tomu, aby měl každý z atomů kovu elektronovou „osmnáctku“:

$$\text{počet vazeb M–M} = \frac{18 \times N - V - L}{2},$$

kde N je počet atomů kovu, V počet valenčních elektronů dodaných atomy kovů a L počet elektronů dodaných ligandy.

¹ Oktetové pravidlo vychází z toho, že p-prvky mají k dispozici $1 \times s + 3 \times p = 4$ valenční orbitály, které pojmu 8 elektronů, tedy oktet, a dosáhnou tak konfigurace uzavřené elektronové slupky. U d-kovů se ukazuje, že je opět výhodné mít zaplněné všechny valenční orbitály, které jsou k dispozici: $1 \times s + 5 \times d + 3 \times p = 9$ orbitalů = 18 elektronů.

2. Na základě předchozí úvahy určete, jaká je struktura následujících klastrů (tj. jaký útvar tvoří atomy kovů):

klastr	struktura	
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}(\text{CN})_2]$	trojúhelník	lineární
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$	tetraedr	čtverec
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{16}]$	čtverec	motýl ¹
$[\text{Ir}_2\text{Os}_2(\text{CO})_{14}]$	motýl ¹	tetraedr
$[\text{OsRh}_4(\eta^6\text{-benzen})(\text{CO})_{12}]$	trigonální bipyramida	tetragonální pyramida

Jednou z klíčových meziproductů organické technologie je kyselina octová. Ocet, který znáte z kuchyně, je biogenního původu a vzniká z ethanolu při octovém kvašení. V průmyslovém měřítku se však kyselina octová vyrábí katalyzovanou reakcí methanolu a oxidu uhelnatého. Jako katalyzátor se používá *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ nebo analogická sloučenina iridia (výroby jsou nazývané obvykle jako procesy MONSANTO, resp. CATIVA).

- Jaký je oxidační stav rhodia a iridia v *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$?
- Jaký je počet valenčních elektronů v „elektronovém“ okolí centrálního iontu v tomto katalyzátoru?
- Prvním krokem katalytického cyklu výroby kyseliny octové je oxidativní adice jodmethanu na uvedenou komplexní částici. Proč může docházet k oxidativní adici? Nakreslete strukturu produktu.

¹ Motýl = 2 trojúhelníky sdílející společnou stranu

ORGANICKÁ CHEMIE**16 bodů****Autor****Mgr. Tomáš Fiala***Department of Chemistry, Columbia University,
New York, USA***doc. Ing. Tomáš Tobrman, Ph.D.***Ústav organické chemie, VŠCHT, Praha***Ing. Ondřej Šimůnek***Ústav organické chemie, VŠCHT, Praha***Recenze****prof. Ing. Jaroslav Kvíčala, CSc.** (odborná recenze)*Ústav organické chemie, VŠCHT, Praha***Ing. Petra Ménová, Ph.D.** (odborná recenze)*Max Planck Institute of Colloids and Interphases,
Potsdam, Spolková republika Německo***RNDr. Vladimír Vít** (pedagogická recenze)*Gymnázium Ostrov*

Milí přírodovědečtí nadšenci!

Následujících několik měsíců budete mít díky organickým úlohám ChO A plnou hlavu alkenů a konjugovaných dienu. V každé sérii Vás čeká úloha zaměřená na **1,2- a 1,4-adice na konjugované dieny**; dále Vás bude obtěžovat řada reagentů, kterými se dají **alkeny oxidovat**, především ozon (O_3); na závěr vždy potkáte nějakou tu **pericyklickou reakci** pojmenovanou po Otto Dielsovi a Kurtu Alderovi. Pokud si chcete ze všech kol odnášet nemalá množství bodů, bude dobré, když porozumíte **mechanismům** uvedených reakcí a seznámíte se s **formalismem zahnutých šipek**, který se pro zápisy mechanismů organických reakcí používá. Pro letošní ročník byste rovněž měli rozumět problematice **stability karbokationtů**, **hyperkonjugaci** a souvisejícímu **indukčnímu efektu**; cizí by Vám neměly být ani pojmy **kinetický a termodynamický produkt**, **relativní a absolutní konfigurace**, **enantiomery a diastereomery**, a **endo a exo isomery**. Rovněž Vám neuškodí se orientovat i v dalších organických přeměnách, kde figurují alkeny, zmiňme například **dehydrohalogenace**, **hydrogenace**, **oxymerkurace (hydroxymerkurace)** a **hydroborace**.

Hlavní zdroj informací, který Vám doporučíme, je učebnice od Johna McMurryho. Kapitoly 6 a 7 se věnují výhradně alkenům a jejich chemii, konjugovaným dienu je věnována zvláště kapitola 14. Obecné vysvětlení mechanismů organických reakcí a jejich zápis je k nalezení v kapitole 5., Dielsova-Alderova reakce je vysvětlena v kapitole 30.

Nezbývá než popřát Vám mnoho zdaru a hodně radosti a úspěchů spojených hlavně s chemickou olympiádou!

Doporučená literatura:

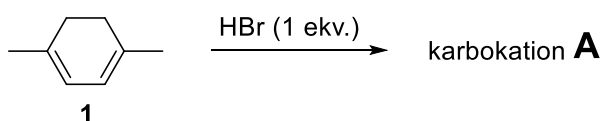
- McMurry, J. *Organická chemie*, 1. vydání.; VŠCHT Praha a VUTIUM: Praha, 2007, kapitoly 5 (mechanismy), 6 a 7 (alkeny), 14 (konjugované dieny) a 30 (pericyklické reakce).
- Učebnice středoškolské chemie, např. Mareček, A.; Honza, J. *Chemie pro čtyřletá gymnázia* - 3. díl, 3. vydání, Olomouc: Olomouc 2000.
- Vhodným pomocníkem pro potřeby domácího kola může být Wikipedie. Doporučujeme spíše anglickou verzi <http://en.wikipedia.org>.

Úloha 1 Dimethylcyklohexadien

6 bodů

1,4-Dimethylcyklohexa-1,3-dien (**1**) není z praktického hlediska příliš zajímavá látka. Organickým chemikům se ale může zdát atraktivní díky své reaktivitě v elektrofilních adicích. Nám nyní poslouží pro ilustraci 1,2- a 1,4-adičních reakcí. Z domácího studia byste měli vědět, že 1,2-adice většinou probíhá s kinetickým řízením reakce na méně stabilní produkt reakce, zatímco 1,4-adice obvykle probíhá s termodynamickým řízením za vzniku stabilnějšího produktu. Je však třeba si uvědomit, že tato tvrzení nejsou dogmatická a neplatí bezvýhradně.

Uvažujme nejprve reakci látky **1** s jedním ekvivalentem HBr (ve tmě a v nepřítomnosti radikálových iniciátorů – v takovém případě poběží reakce iontovým mechanismem). Prvním elementárním krokem reakce je regioselektivní protonace jedné dvojné vazby za vzniku karbokationtu **A**.



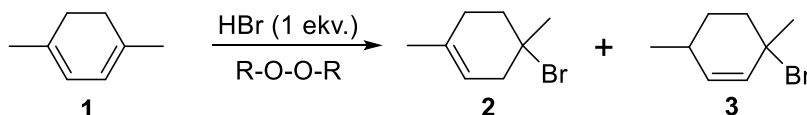
1. Nakreslete všechny rezonanční struktury karbokationtu **A**.
2. Která z těchto rezonančních struktur přispívá více ke skutečné struktuře karbokationtu **A**? Jinými slovy, na kterém atomu uhlíku je větší hustota kladného náboje? Svou odpověď zdůvodněte.

Druhým elementárním krokem iontové hydrobromace dienu **1** je připojení bromidového aniontu ke karbokationtu **A**. Ten se může adovat do dvou různých poloh za vzniku produktů **B** a **C**.



3. Produkt **B** vzniká rychleji než produkt **C** (**B** je kinetický produkt reakce). Uveďte strukturu **B** a zdůvodněte, proč produkt **B** vzniká rychleji.
4. Když reakce dospěje do chemické rovnováhy, je v reakční směsi přítomno více produktu **C** než produktu **B** (**C** je termodynamický produkt reakce). Uveďte strukturu **C** a zdůvodněte, proč je produkt **C** termodynamicky stabilnější než produkt **B**.
5. Který z produktů (**B** nebo **C**) bude preferován za následujících reakčních podmínek?
 - a. krátký reakční čas
 - b. dlouhý reakční čas
 - c. nízká teplota
 - d. vysoká teplota

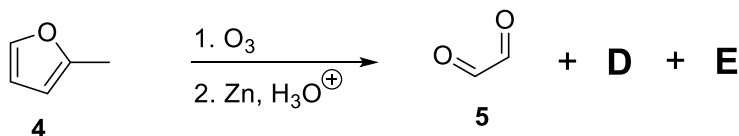
Hydrobromaci dienu **1** můžeme provést i za přítomnosti peroxidů, avšak reakce pak probíhá radikálovým mechanismem za vzniku produktů (**2** a **3**).



6. Nakreslete obě rezonanční struktury organického radikálu, který vzniká z látky **1** v průběhu uvedené reakce.
7. Který z produktů (**2** nebo **3**) je termodynamický a který kinetický produkt reakce?

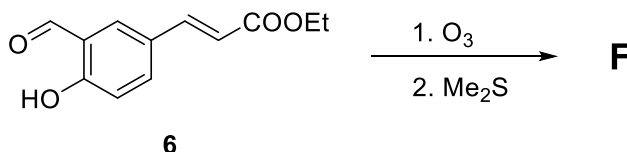
Úloha 2 Oxidujeme organické molekuly poprvé**5 bodů**

Ozonolýzou 2-methylfuranu (**4**) a následným redukčním zpracováním reakční směsi vzniká glyoxal (**5**) spolu se dvěma karboxylovými kyselinami – **D** a **E**.



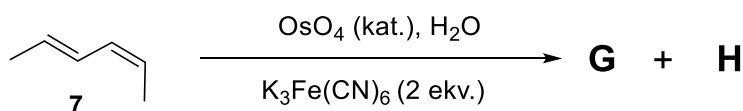
1. Určete strukturu karboxylových kyselin **D** a **E**.

Ethyl-3-(3-formyl-4-hydroxyfenyl)prop-2-enoát (**6**) je příklad funkcionalizovaného alkenu, u kterého probíhá chemoselektivní ozonolýza pouze jedné dvojné vazby.



2. Napište strukturu produktu **F** (menší fragment vzniklý při ozonolýze ignorujte).

Dihydroxylace konjugovaného dienu **7** poskytuje dva odlišné racemické dioly **G** a **H**.



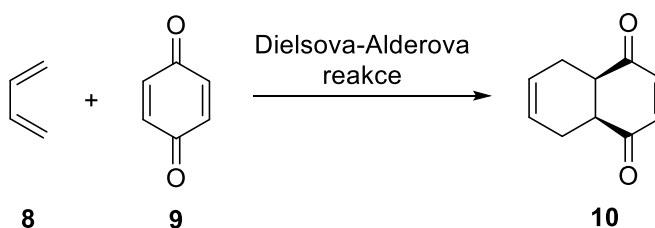
3. Napište strukturu vzniklých diolů **G** a **H**. Uveďte rovněž mechanismus části reakce, která zahrnuje OsO_4 (nezapomeňte na zahnuté šipky znázorňující přesun elektronových párů).

4. Vysvětlete, jaká je funkce $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Úloha 3 Seznamte se, Otto Diels a Kurt Alder**5 bodů**

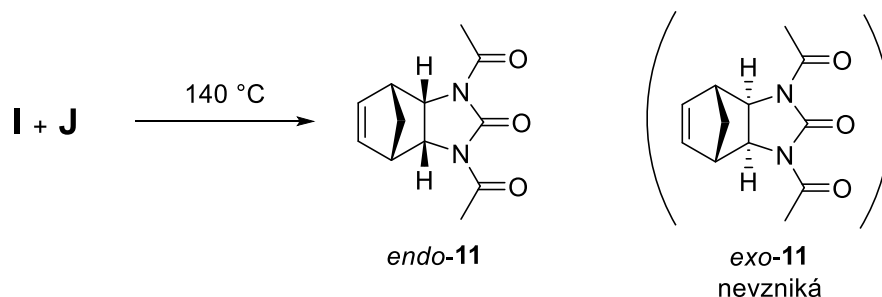
Dielsova-Alderova reakce patří mezi tzv. pericyklické reakce. Otto Paul Hermann Diels a Kurt Alder ji objevili v roce 1928 a v roce 1950 jim tato reakce přinesla Nobelovu cenu za chemii. Jedná se o reakci mezi alkadienem, ve kterém jsou obě násobné vazby v konjugaci, a dienofilem, což je alken nebo alkyne. Dien s dienofilem spolu začnou pericyklizovat, pokud jim dodáme energii zahřátím na vysokou teplotu nebo do reakční směsi přimícháme Lewisovu kyselinu (např. AlCl_3 nebo ZnCl_2) jako katalyzátor. Reakce probíhá lépe, pokud jsou k dienu připojené elektrondonorní skupiny a k dienofilu skupiny elektronakceptorní. Produktem je substituovaný cyklohexen nebo cyklohexadien (to v případě, že dienofilem byl alkyne). Pusťme se nyní do konkrétních Dielsových-Alderových reakcí.

1. V níže uvedené Dielsově-Alderově reakci identifikujte látku, která reaguje jako dien, a tu, která reaguje jako dienofil.

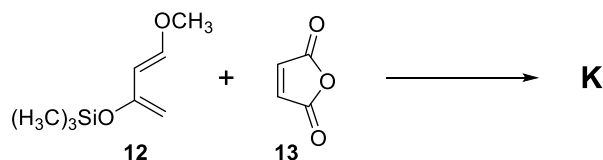


Při použití substituovaného dienu i dienofilu mohou v Dielsově-Alderově reakci teoreticky vznikat dva diastereomerní produkty, tzv. *exo* a *endo*. Obvykle je preferovaným produktem *endo*-izomer.

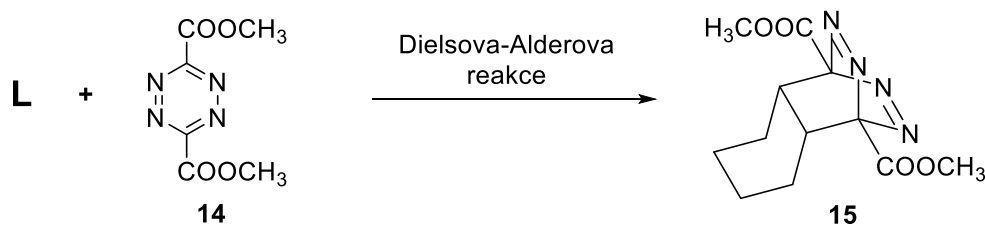
2. Napište výchozí látky (dien **I** a dienofil **J**) následující stereoselektivní Dielsovy-Alderovy reakce.



3. Následující reakce rovněž probíhá podle *endo*-pravidla. Napište strukturu produktu **K**, včetně správné stereochemie.



V Dielsově-Alderově reakci mohou reagovat i látky s násobnými vazbami nejen mezi dvěma uhlíkovými atomy. Příkladem může být použití tetrazinu **14** jako dienu.



4. Jaký dienofil **L** reaguje v následující reakci?

Produkt **15** může následně podléhat tzv. retro-Dielsově-Alderově reakci (reakce probíhající přesně obráceným směrem, než klasická Dielsova-Alderova reakce). Při této reakci je eliminován dusík N_2 .



5. Nakreslete strukturu produktu **M**.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE**16 bodů****Autor****RNDr. Michal H. Kolář Ph.D.***Ústav Maxe Plancka pro biofyzikální chemii, Gotinky,
Spolková republika Německo***Mgr. Ing. Vladimír Palivec***Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Praha
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha***Recenze****prof. RNDr. et Bc. Petr Slavíček, Ph.D.** (odborná recenze)*Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha***RNDr. Vladimír Vít** (pedagogická recenze)*Gymnázium Ostrov*

Když někde uslyšíte šplouchat ropu, zřejmě poblíž bude syčet i zemní plyn. S úlohami o vlastnostech plynů se proto v letošním ročníku fyzikálně-chemické části olympiády setkáte s vysokou četností. Ale jelikož jsme zastánci teze, že všestrannost je ctnostní fyzikálního chemika, řada úloh se bude více či méně od plynného skupenství odklánět. Troufáme si tvrdit, že mnoho úloh lze vyřešit bystrým úsudkem bez znalosti pro někoho možná složitých rovnic.

Co víc, vzorce, vztahy a rovnice uvádíme v tzv. vzorečkovníku (viz strana 19,). Některé vybočují ze středoškolského rozsahu chemie, všechny však mohou sloužit jako odrazový můstek při domácí přípravě. Vzorečkovník bude k dispozici ve všech kolech olympiády, proto není potřeba si jeho obsah pamatovat. Je ovšem nabílední, že kdo pochopí smysl rovnic a vzorců, bude mít v soutěži navrch. Toho lze dosáhnout např. studiem doporučené literatury [1-3]. Podle nás však existují i příjemnější, vzhledem k letošnímu ročníku již bohužel nedostupné způsoby [4]. Mimo to nabízíme krátký exkurz do metod numerického řešení komplikovaných rovnic [5], na které během letošního ročníku zlehka narazíte.

Závěrem si dovolueme doporučit absolventský film Jana Svěráka [6], který může svou lehce ropnou tematikou vhodně doplnit přípravu k úlohám domácí části, či navodit atmosféru před některým z vyšších kol soutěže.

Přejeme spoustu zábavy. V a M

Doporučená literatura:

1. Atkins, P. W.; de Paula. J. *Fyzikální chemie*, 1. vydání, VŠCHT Praha: Praha 2013, kapitoly 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 4.1, 4.2.2, 5.1.3, 5.3.1, 5.3.2.1, 5.3.2.2.
2. Moore, W. J. *Fyzikální chemie*, 1. vydání, SNTL Praha: Praha 1979, kapitoly 1.11-1.14, 1.18, 1.20-1.25, 2.1-2.5, 2.7, 2.8, 2.12-2.15, 2.19, 3.1, 6.7, 6.8, 6.10, 7.1, 7.5, 7.7, 7.9-7.12, 7.16, 7.17.
3. Malijevský, A.; Novák, J. P.; Labík, S.; Malijevská I. *Breviář fyzikální chemie*, 1. vydání, VŠCHT Praha: Praha 2000, kapitoly 1, 2, 3.1, 3.2, 3.5, 4.1, 4.2, 4.3, 5, 7.1, 7.4-7.8. Dostupný online z www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf
4. www.bestvina.cz
5. Kolář, M. H.; Palivec, V. *Nebojte se složitých rovnic*. Dostupné online z https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/87/6d/876d14f6-44b0-4cfc-9498-a90c7d8579f3/53a_fch_nebojte_se_slozitych_rovnic.pdf
6. Ropáci (1988), režie a scénář: Jan Svěrák, dostupné online na www.youtube.com

Úloha 1 **BTX****6 bodů**

Ne, teď nebude řeč o Bildschirmtext z 80. let. Máme na mysli směs benzen (B), toluenu (T) a xylenu (X). Tyto látky, naprosto stěžejní pro chemický průmysl, se získávají frakční destilací ropy, a právě destilace je předmětem této úlohy. Abychom si situaci zbytečně nekomplikovali, budeme se zabývat směsí pouhých dvou látek, a to toluenu a *p*-xylenu. Tady by mohlo dojít k pomýlení třeba s japonským Tsukuba expresem TX.

Tlaky nasycených par těchto látek jsou dány Antoineovou rovnicí, kde teplota je v jednotkách kelvin a tlak v jednotkách bar.

toluen:

$$\log_{10}(p^S) = 4,0783 - \frac{1343,9429}{T - 53,7731}$$

p-xylen:

$$\log_{10}(p^S) = 4,1114 - \frac{1450,6885}{T - 58,1617}$$

1. Při jaké teplotě začnou vřít čisté složky, je-li okolní tlak 99872 Pa?
2. Za jaké teploty začne vřít směs 60,5 % (mol.) toluenu a 39,5 % (mol.) *p*-xylenu? Pozn. zřejmě budete muset hledat řešení numericky, k čemuž by se vám mohl hodit přípravný text (viz doporučená literatura). Stručně vysvětlete, jak jste k numerickému výsledku dospěli.
3. Načrtněte závislost celkového tlaku a parciálních tlaků obou složek na molárním zlomku toluenu v kapalně fázi při teplotě 350 K (obrázek 1). Použijte Raoultův zákon a předpokládejte ideální chování plynné i kapalně směsi.



Obrázek 1: Závislost celkového tlaku a parciálních tlaků obou složek na složení směsi toluenu a *p*-xylenu.

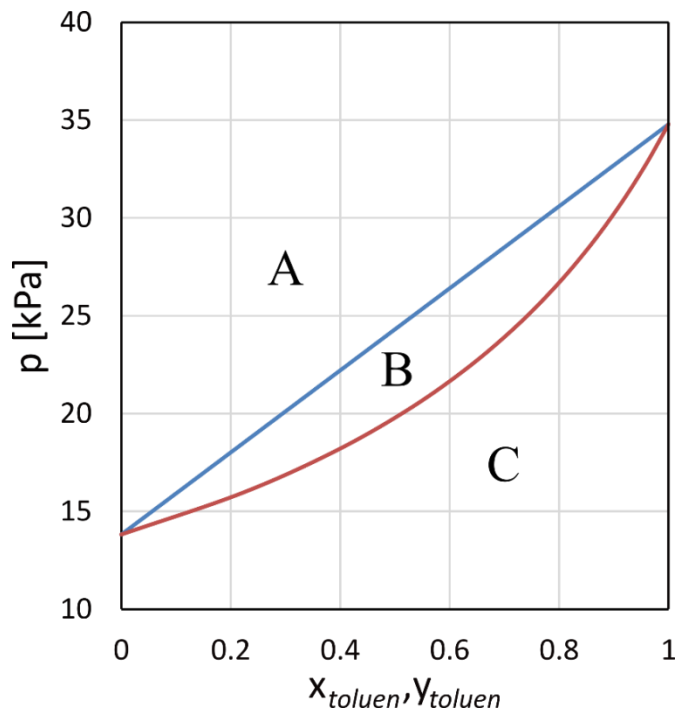
Jak je vidět z výsledků, nebo se lze dočíst v učebnicích fyzikální chemie, složení kapalně a plynně fáze, které jsou v rovnováze, nemusí být totožné.

4. Vyjádřete závislost molárního zlomku toluenu v plynně fázi y_{toluen} na molárním zlomku toluenu v kapalně fázi x_{toluen} .

Na obrázku 2 je znázorněna závislost celkového tlaku na složení kapalně a plynně fáze při teplotě 350 K.

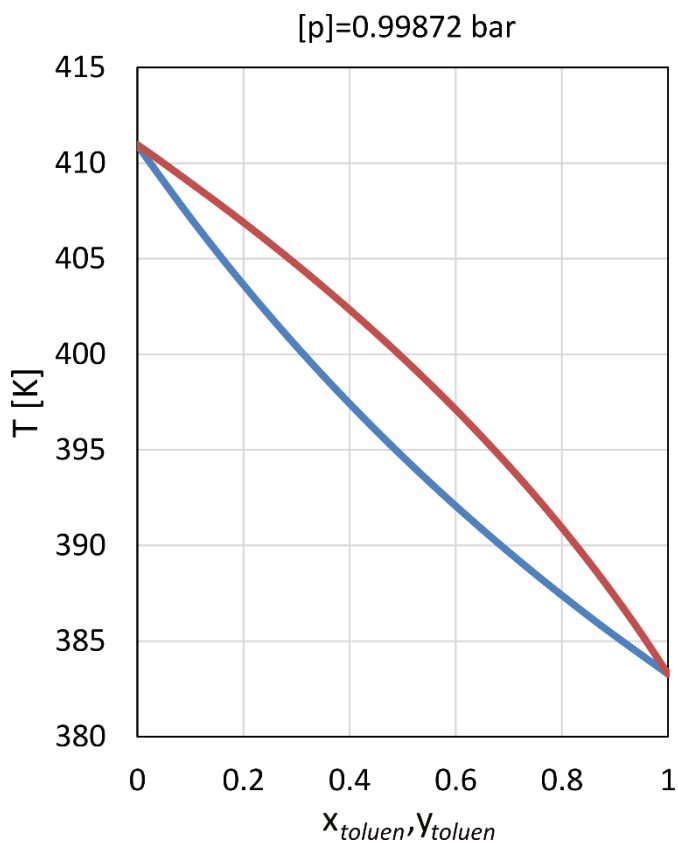
5. Vysvětlete, co každá křivka znázorňuje.
6. Dvě křivky rozdělují graf na tři oblasti označené A, B, a C. Vysvětlete, jaké vlastnosti má směs v každé z oblastí.

7. V jakém skupenství bude směs 60,5 % (mol.) toluenu a 39,5 % (mol.) *p*-xylynu při tlaku 15,0 kPa? Co se stane při dosažení tlaku 21,5 kPa jeho postupným zvyšováním?
8. Jaké složení bude mít zmíněná směs při tlaku 25,0 kPa?



Obrázek 2. Závislost tlaku na složení směsi toluenu a xylenu.

Podobný typ informací nám může poskytnout graf závislosti teploty na složení kapalně a plynné fáze za konstantního tlaku (obrázek 3).



Obrázek 3: Závislost teploty varu a teploty rosných bodů na složení směsi toluenu a xylenu.

9. Do obrázku 3 vyznačte, kde se nachází oblast plynné a kde kapalné fáze.
10. V obrázku 3 dále označte křivku rosných bodů a křivku teplot varů.
11. Kolik teoretických pater kolony je potřeba pro dosažení 95% (mol.) čistoty toluenu, vycházíme-li z kapalné směsi o $x_{toluen} = 0,605$?

Úloha 2 LTO

3 body

Lehké topné oleje (LTO) jsou ropné produkty, jež se v Československu a České republice proslavily díky rozsáhlým daňovým podvodům v 90. letech. Na rozdíl od chemicky téměř totožné motorové nafty nepodléhaly zdanění, proto „podnikatelé“ vydávající naftu za LTO ušetřili na daních nemalou částku. Odhaduje se, že celkově stát tehdy přišel o desítky miliard korun.

Lehké topné oleje neboli topná nafta se značkují sloučeninou Solvent Yellow 124 (SY124) v koncentraci 6 mg dm^{-3} . SY124 se v kyselém prostředí rozpadá, mění barvu z oranžové na červenou, stává se polární a lze ji extrahovat do roztoku HCl. Toho se využívá při odhalování trestné činnosti spojené s LTO. Tímto postupem lze stanovit až 0,35 ppm (hmot.) značkovací sloučeniny ve vzorku.

$$\rho_{LTO} = \rho_{nafta} = \rho_{směs} = 830 \text{ kg m}^{-3} \text{ (při } 15 \text{ }^\circ\text{C)}$$

1. Určete hmot. zlomek značeného LTO v motorové naftě, který jsme schopni odhalit.

Rozdělovací poměr značkovací sloučeniny v systému organická/vodná fáze $P_{O/V}$ je vyjádřen logaritmem

$$\log_{10}(P_{O/V}) = \log_{10}\left(\frac{c_O}{c_V}\right) = -2,52,$$

kde c_O značí koncentraci v SY124 v pančované naftě a c_V koncentraci v SY124 v roztoku HCl. Pro zjednodušení předpokládejte, že SY124 se vyskytuje pouze v jedné (polární) formě a že voda a ropná směs jsou vzájemně nemísitelné.

2. Jaký objem roztoku HCl bychom potřebovali, abychom 100 dm^3 motorové nafty pančované v poměru 1:1 (hmot.) značeným LTO extrakcí vyčistili pod detekovatelnou mez v jednom kroku extrakce?

Úloha 3 Dřevoplyn

3 bodů

V 1. polovině 20. století byly populární automobily spalující dřevoplyn - plyn vznikající řízenou přeměnou (zplyňováním) organického materiálu. Jejich součástí byl generátor dřevoplynu, proto lze bez nadsázky tvrdit, že taková vozidla jezdila na dřevo. Dřevoplyn se skládá přibližně z 51 % N_2 , 27 % CO , 14 % H_2 , 4,5 % CO_2 , 3 % CH_4 a 0,5 % O_2 (objemově). Potřebné termochemické údaje jsou následující:

- standardní spalná entalpie H_2 : -286 kJ mol^{-1}
- standardní slučovací entalpie CO : -111 kJ mol^{-1}
- standardní spalná entalpie C : -394 kJ mol^{-1}
- standardní slučovací entalpie CH_4 : -75 kJ mol^{-1}

1. Určete hmotnostní zlomky jednotlivých složek dřevoplynu. Předpokládejte, že směs plynů se chová ideálně.

Plyn podobného složení je produkován v zažívacím traktu vyšších organismů včetně člověka. Skládá se z 59 % N_2 , 21 % H_2 , 9 % CO_2 , 7 % CH_4 , 4 % O_2 (objemově) a stopových množství jiných

plynů zodpovědných mimo jiné za charakteristický zápach směsi. Příležitostné uvolnění nahromaděného plynu se odborně nazývá flatulence.

2. Jak se tento děj lidově označuje?
3. Ze zadaných termochemických údajů vypočítejte entalpii spojenou se spálením jednoho molu dřevního a střevního plynu za atmosférického tlaku 1 atm a teploty 25 °C.

Úloha 4 LPG

4 body

Zkapalněný ropný plyn (angl. *liquified petroleum gas* – LPG) je směsí několika plynů, z nichž butan má nejvyšší zastoupení. LPG se využívá jako palivo jak při vaření nebo vytápění, tak pro zážehové motory. Mějme 2,3 kg čistého butanu v lahvi o objemu 20 dm³ při teplotě 27 °C.

1. Spočítejte tlak v lahvi za předpokladu, že se butan za daných podmínek chová ideálně a je všechen v plynné fázi.

Věrohodněji popisuje chování butanu viriálová stavová rovnice. Závislost druhého viriálního koeficientu B (v jednotkách cm³ mol⁻¹) na teplotě lze v intervalu 500-1200 K popsat rovnicí

$$B = -733,229 + 1,327 \cdot T - 5,463 \cdot 10^{-4} \cdot T^2.$$

2. Určete Boyleovu teplotu. Vysvětlete, jaké vlastnosti má reálný plyn při Boyleově teplotě.

Pro reálné použití je důležité si uvědomit (už třeba jen z názvu komodity), že v lahvi bude koexistovat kapalná a plynná fáze. Antoineova rovnice pro tlak nasycených par p^S v jednotkách bar a teplotu T v jednotkách kelvin má tvar

$$\log_{10}(p^S) = 4,356 - \frac{1175,580}{T - 2,070}.$$

3. Určete, jaké množství butanu (s přesností jednotek gramů) bude v lahvi o objemu 20 dm³ v kapalném stavu při teplotě 27 °C, pokud celková hmotnost butanu v lahvi je 10 kg a hustota kapalného butanu je 580 kg m⁻³? Pro zjednodušení předpokládejte, že se mezi kapalinou a plynem ustanoví rovnováha, při které se plyn chová ideálně.
4. Kolik kg LPG by se do lahve vešlo, pokud by se skutečně choval jako ideální plyn? Proč zrovna tolik? Předpokládejte nekonečně pevnou láhev.

BIOCHEMIE**12 bodů****Autor****Mgr. Martin Hrubý***Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.***Recenze****RNDr. Ondřej Vaněk, PhD.** (odborná recenze)*Katedra biochemie, PřF UK Praha***RNDr. Vladimír Vít** (pedagogická recenze)*Gymnázium Ostrov*

Milí přírodovědečtí nadšenci!

V biochemické části se dozvíte mnoho zajímavého o kvasných biotechnologiích. Kvasné biotechnologie využívající mikroorganismy provázejí lidstvo od úsvitu dějin, například pivo prokazatelně vařili už staří Sumerové. Dnes jsou kvasné biotechnologie klíčovými součástmi výroby celé řady produktů, například pečiva, mléčných výrobků a dalších potravin, alkoholických nápojů, léčiv a vitamínů, bioplynu a jiných biopaliv, speciálních chemikálií a plastů, ale jsou využívány i k dekontaminaci.

V letošním ročníku chemické olympiády si nastudujte ethanolové kvašení, výrobu piva, vína, kyseliny octové, mléčné a citronové, strukturu kyselin přítomných v ovoci (citronová, jablečná, vinná, atd.) a dále pak struktury nejdůležitějších mono-, di-, oligo- a polysacharidů.

Jako zdroj informací využijte libovolné Vám dostupné tištěné nebo online vysokoškolské učebnice: Biochemie; Potravinářské chemie a technologie; Biotechnologie. V literatuře hledejte pasáže týkající se ethanolového kvašení, mléčného kvašení, malolaktického kvašení, octového kvašení, kyseliny octové, kyseliny jablečné, kyseliny citronové, kyseliny vinné, kyseliny mléčné, glukózy, fruktózy, sacharózy, maltózy, dextrinu, škrobu, metabolismu ethanolu, glykolýzy, Krebsova cyklu a důkazů sacharidů v biologickém materiálu. Z biotechnologií si nastudujte výrobu piva, vína, kyseliny citronové a efedrinu. Hlavně ale použijte „zdravý selský rozum“.

Hodně zdaru ☺!

Doporučená literatura:

1. Velíšek J., Hajšlová J. *Chemie potravin I a II*, 1. vydání, Osis: Tábor 2009.
2. Vhodným pomocníkem pro potřeby domácího kola může být Wikipedie. Doporučujeme spíše anglickou verzi <http://en.wikipedia.org>

Úloha 1 Kvašení sacharidů

10 bodů

Jednou z historicky i v současnosti nejpoužívanějších kvasných biotechnologií je kvašení sacharidických substrátů kvasinkou *Saccharomyces cerevisiae*, kde hlavním produktem je ethanol.

1. Nakreslete vzorec D-sacharózy.
2. Napište, z jakých monosacharidických jednotek je D-sacharóza složena.
3. Jakou vazbou jsou tyto monosacharidické jednotky vzájemně vázány?
4. Co znamená, že nějaký mono- nebo oligosacharid je redukující a jaký strukturní motiv za to může?
5. Je D-sacharóza redukující sacharid? Jak byste to dokázali? Uveďte alespoň jedno činidlo + chemický princip příslušného důkazu (slovně).
6. Hlavním žádaným produktem kvašení *Saccharomyces cerevisiae* je obvykle ethanol. Je však jedna potravinářská technologie, která naopak využívá druhý hlavní produkt tohoto kvašení. Jaký je tento produkt a co je to za technologii?
7. Napište rovnici kvašení D-glukózy *Saccharomyces cerevisiae* (sumárním vzorcem).
8. Zatímco kvašení ovocné šťávy obsahující D-sacharózu, D-glukózu nebo D-fruktózu je možné provést přímo, u škrobnatých surovin (např. výroba piva nebo bramborového lihu) je třeba provést ještě jednu operaci. Kterou a proč?
9. Častým problémem vinařů je usazování tzv. vinného kamene na stěnách sudů, může ale vykrytalovat i v lahvích. Co je to za sloučeninu?

Úloha 2 Kyselina citronová

2 body

Kyselina citronová je průmyslově vyráběna fermentací sacharidických substrátů organismem *Aspergillus niger*.

1. Napište rovnici výroby kyseliny citronové z D-glukózy (sumárními vzorci).
2. Popište postup izolace kyseliny citronové z fermentačního média.

VZOREČKOVNÍK FYZIKÁLNÍ CHEMIE

stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT = NkT$$

Van der Waalsova stavová rovnice

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\ln(p_2) - \ln(p_1) = -\frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

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

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ZADÁNÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI: 40 BODŮ

Autoři

Ing. Marek Lanč

Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

RNDr. Petr Holzhauser, Ph.D.

Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha

Katedra učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha

Recenze

doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc. (odborná recenze)

Katedra anorganické chemie, PřF UK Praha

RNDr. Vladimír Vít (pedagogická recenze)

Gymnázium Ostrov nad Ohří

Milí soutěžící,

i v praktické části letošního ročníku kategorií A a E budeme pronásledovat katalyzátory, resp. přechodné kovy, které jsou jejich aktivní složkou. Budeme zjišťovat jejich složení a na pomoc si vezmeme chelatometrii⁴. To je titrační metoda, která pro odměrné stanovení i indikaci bodu ekvivalence využívá vznik komplexů mezi stanovovanými ionty a speciálními činidly (chelatony¹ a indikátory). Aby vás nic nepřekvapilo, seznamte se základními pojmy v libovolné učebnici analytické chemie nebo skriptech, ve kterých je princip chelatometrie vysvětlen. Abyste uspěli, měli byste také ovládat správnou laboratorní praxi při titraci a stechiometrické výpočty, které jsou potřeba pro zpracování výsledků.

Klíčová slova: odměrný roztok, základní látka, standardní roztok, standardizace, titrace, bod ekvivalence, spotřeba, EDTA, Chelaton 3, metalochromní indikátor, přímá a zpětná titrace, maskování.

Poněkud netradičně je letos zařazena nehodnocená demonstrační úloha 2. Ta je můstkem mezi teoretickou a praktickou částí letošních úloh. Můžete se na vlastní oči vyzkoušet jednu z nejdůležitějších katalytických reakcí průmyslu v efektním provedení a ještě se o zážitek podělit se svými spolužáky!

Přesné výsledky a spoustu zábavy přeji,

autoři

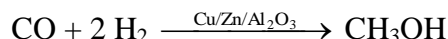
Doporučená literatura:

1. Libovolná učebnice/skripta pojednávající o základních principech a využití chelatometrie.
2. Internetové vyhledávače, klíčová slova uvedená v úvodu.
3. A. Berka, L. Feltl, I. Němec: Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie, SNTL/ALFA, Praha 1985, str. 49–54, str. 174–180.
4. J. Komínková a kol.: Stanovení niklu v pevném vzorku (aktualizace textu J. Fogl: Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie I, VŠCHT, Praha 2000), str. 12–15, 17–20, on-line dostupné z: http://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/1_Gr%20Chel_2012-03.pdf.
5. P. Coufal a kol.: Seminář z analytické chemie, teorie, příklady, cvičení, Nakladatelství Karolinum, Praha 2003, str. 40–47.
6. R. Přibíl: Komplexometrie, SNTL 1977, str. 20–27, 31–35, 39–73.
7. R. Přibíl: Komplexony v chemické analýze, Nakladatelství ČSAV, Praha 1957, str. 248–252, 258–260, 263–267.

⁴ Pojmy *chelatometrie* a *komplexometrie* jsou synonyma, stejně jako *chelaton* a *komplexon*.

Úloha 1 Chelatometrické stanovení obsahu mědi v katalyzátoru 40 bodů

Výroba metanolu z oxidu uhelnatého a vodíku probíhá za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi:



Mezi používané katalyzátory patří směsné katalyzátory Cu/ZnO/Al₂O₃ či měď na řadě jiných oxidických nosičů. Vaším úkolem je stanovit obsah mědi (hm. %) v neznámém katalyzátoru chelatometricky. Před samotným stanovením provedete standardizaci odměrného roztoku chelatonu pomocí standardního roztoku olovnatých iontů.

Pro analýzu bylo naváženo 0,8501 g katalyzátoru typu Cu/ZnO/Al₂O₃. Postupným rozpouštěním a srážením byla kvantitativně oddělena měď od ostatních složek katalyzátoru. Měď byla rozpuštěna v koncentrované kyselině dusičné a vzorek pro analýzu byl připraven úpravou pH a naředěním destilovanou vodou (vzorek Cu).

Úkol:

- Proveďte standardizaci odměrného roztoku Chelatonu 3 ($c \approx 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) pomocí standardního roztoku olovnatých iontů.
- Stanovte chelatometricky obsah mědi v neznámém katalyzátoru. Výsledek uveďte v hm. %.

Pomůcky:

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

Chemikálie:

- Chelaton 3, $c \approx 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$
- Pb²⁺, $c = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ (přesnou koncentraci uvedou organizátoři)
- vzorek Cu (v odměrné baňce 100 ml)
- urotropin (hexamethylentetraamin)
- xylenolová oranž
- murexid
- amonný pufr
- destilovaná voda

$$A_r(\text{Cu}) = 63,55$$

Pracovní postup:**a) Standardizace odměrného roztoku Chelatonu 3**

- Do titrační baňky odpipetujte 10,0 ml standardního roztoku Pb²⁺ a odměrným válcem přidejte 50 ml destilované vody. Přidejte na špičku kopistky indikátor xylenolovou oranž a promíchejte.
- Pak přidávejte po malých dávkách urotropin do trvalého červenofialového zabarvení roztoku.
- Připravený roztok titrujte odměrným roztokem Chelatonu 3 do čistě žlutého zabarvení.
- 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 запиšte do pracovního listu.

b) Stanovení obsahu Cu ve vzorku

- Vzorek Cu v odměrné baňce doplňte po rysku destilovanou vodou.
- Do titrační baňky odpipetujte 10,0 ml takto naředěného vzorku a odměrným válcem přidejte 40 ml destilované vody.
- Upravte pH roztoku pomocí amonného pufru – přidávejte opatrně po kapkách amonný pufr do prvního čirého modrého zbarvení. Přidejte na špičku kopistky indikátor murexid (roztok se zbarví do našedivělého odstínu zeleno-žluté).
- Titrujte odměrným roztokem Chelatonu 3 do čistě fialového zbarvení.
- Titraci proveďte alespoň třikrát, spotřeby запиšte do pracovního listu.

Otázky a úkoly (odpovězte do pracovního listu):

1. Jaký je při chelatometrické titraci stechiometrický poměr mezi stanovovaným kovem a chelačným činidlem?
2. Vypočítejte skutečnou koncentraci odměrného roztoku Chelatonu 3.
3. Vypočítejte obsah mědi v původním pevném vzorku katalyzátoru v hm. % Cu.
4. Z jakého důvodu je potřeba standardizovat roztok Chelatonu 3?
5. Proč se před titrací přidává urotropin?

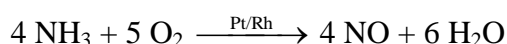
Úloha 2 Katalytická oxidace amoniaku – dobrovolný demonstrační experiment

Katalytická oxidace amoniaku vzdušným kyslíkem je prvním krokem Ostwaldova procesu syntézy kyseliny dusičné. Ta představuje jednu z tělních tekutin moderního chemického průmyslu. Její produkce je vázána na Haber-Boschovu syntézu amoniaku z prvků. Technologické zvládnutí těchto průmyslových procesů vyústilo nejen k udělení několika Nobelových cen, ale doslova ovlivnilo moderní historii v globálním měřítku.

Tato praktická úloha je dobrovolná. Dává ti příležitost ukázat spolužákům krásný chemický experiment, který modeluje jednu z nejdůležitějších chemických výrob a ukazuje, jak chemie ovlivnila chod dějin.

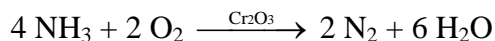
Princip:

Katalytické procesy v průmyslu využívají takových katalyzátorů, které při svojí ceně a požadovaných pracovních parametrech vedou k ekonomickému optimu, tedy co nejlevnější výrobě příslušného produktu. Pro katalytickou oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem se využívají síta ze slitiny platiny s 10 % rhodia:



Oxidaci amoniaku vzdušným kyslíkem katalyzována řadou dalších látek. Např. zelený oxid chromitý, za laboratorní teploty nereaktivní zelený prášek, který se používá jako zelený pigment. Po zahřátí do červeného žáru se však stává účinným katalyzátorem oxidace amoniaku! Ve školní laboratoři se dá sehnat určitě snáz, než slitina platiny a rhodia. V ideálním případě ho má váš učitel chemie v lahvičce. Pokud ne, mohl by mít k dispozici dichroman amonný, ze kterého se dá jiným efektním

experimentem připravit⁵. Jeho výhodou pro demonstrační účely je i to, že místo jedovatého oxidu dusnatého vzniká neškodný dusík⁶:



Pokyny:

1. Všichni řešitelé ChO kategorie A se ve třídě domluvíte, jak experiment provedete, kdo bude předvádět, kdo bude povídat.
2. Experiment si ve spolupráci s učitelem chemie vyzkoušejte několikrát předem, ať máte jistotu, že se všechno povede. *Dbejte jeho pokynů týkajících se bezpečnosti práce!*
3. Připravte si minipřednášku, kde stručně a poutavě vysvětlíte:
 - a) obrovský význam syntézy amoniaku a kyseliny dusičné, co všechno se z těchto látek vyrábí (hnojiva, barviva, léčiva a výbušniny),
 - b) jak zvládnutí Haber-Boschovy syntézy ovlivnilo průběh 1. světové války,
 - c) jak produkce umělých dusíkatých hnojiv vedla nejprve k nakrmení a následně přelidnění naší planety.
4. Proveďte experiment před vaší třídou. Ideální je pozdější hodina, kdy už bude trochu šero, nebo pokud můžete, využijte zatemnění.
5. Vysvětlíte podstatu experimentu, co bylo vidět a čím to bylo způsobené.
6. V případě úspěchu zopakujte experiment ještě jednou 😊

Pomůcky:

- velká baňka s kulatým dnem a zátka nebo 3l láhev od okurek s víčkem
- spalovací lžička
- plynový kahan a sirky
- nehořlavá podložka
- ochranné brýle

Chemikálie:

- koncentrovaný roztok amoniaku
- oxid chromitý (nebo dichroman amonný)

Pracovní postup:

1. Do baňky nebo do láhve od okurek nalijte asi 10 ml koncentrovaného roztoku amoniaku. Baňku/láhev zazátkujte/zavíčkujte a točte s ní tak, aby se roztok rozlil po stěnách a došlo k nasycení nádoby amoniakem.
2. Na spalovací lžičku naberte trochu oxidu chromitého a v plameni kahanu ho rozpalte do rudého žáru. Jednou rukou otevřete nádobu s amoniakem a druhou rukou vsuňte do nádoby lžičku s rozpaleným oxidem – pozorujte efektní chemickou reakci!

⁵ Zeptejte se ho, je to známý pokus „sopka“ – tepelný rozklad dichromanu amonného na potřebný oxid chromitý, dusík a vodní páru.

⁶ *J. Chem. Educ.* **2000**, 77 (2), 177, dostupné z https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/8a/fe/8afe8251-6b9a-4e18-8434-125bbe2651e2/53a_ach_jolly_clanek.pdf.

PRACOVNÍ LIST (40 BODŮ)

Soutěžní číslo:

body celkem

Úloha 1 Stanovení obsahu mědi v katalyzátoru**40 bodů****a) Standardizace odměrného roztoku Chelatonu 3**

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

body:

b) Stanovení obsahu Cu ve vzorku

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

body:

Otázky a úkoly:

1. Jaký je při chelatometrické titraci stechiometrický poměr mezi stanovovaným kovem a chelatačním činidlem?

$$n(M^{n+}) : n(\text{Chelaton 3}) = \quad :$$

body:

2. Vypočítejte koncentraci odměrného roztoku Chelatonu 3.

Opište přesnou koncentraci standardního roztoku: $c(\text{Pb}^{2+}) =$ mol·dm⁻³

Výpočty:

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

body:

3. Vypočítejte obsah mědi v původním pevném vzorku katalyzátoru v hm. % Cu.

$$A_r(\text{Cu}) = 63,55$$

Opište původní navážku pevného vzorku: $m(\text{katalyzátor}) =$ g

Výpočty:

$$w(\text{Cu}) = \quad \% \text{ hm.}$$

body:

4. Z jakého důvodu je potřeba standardizace roztoku Chelatonu 3?

body:

5. Proč se před titrací přidává urotropin?

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 1,00794 H 1 2,20 Vodík																	2 4,0026 He Helium
2 6,941 Li 3 0,97 Lithium	4 9,0122 Be 4 1,50 Beryllium											5 10,811 B 5 2,00 Bor	6 12,011 C 6 2,50 Uhlík	7 14,007 N 7 3,10 Dusík	8 15,999 O 8 3,50 Kyslík	9 18,998 F 9 4,10 Fluor	10 20,179 Ne Neon
3 22,990 Na 11 1,00 Sodík	12 24,305 Mg 12 1,20 Hořčík											13 26,982 Al 13 1,50 Hliník	14 28,085 Si 14 1,70 Křemík	15 30,974 P 15 2,10 Fosfor	16 32,06 S 16 2,40 Síra	17 35,453 Cl 17 2,80 Chlor	18 39,948 Ar Argon
4 39,098 K 19 0,91 Draslík	20 40,078 Ca 20 1,00 Vápník	21 44,956 Sc 21 1,30 Skandium	22 47,867 Ti 22 1,30 Titan	23 50,942 V 23 1,50 Vanad	24 51,996 Cr 24 1,60 Chrom	25 54,938 Mn 25 1,60 Mangan	26 55,845 Fe 26 1,60 Želeno	27 58,933 Co 27 1,70 Kobalt	28 58,693 Ni 28 1,70 Nikl	29 63,546 Cu 29 1,70 Měď	30 65,38 Zn 30 1,70 Zinek	31 69,723 Ga 31 1,80 Gallium	32 72,61 Ge 32 2,00 Germanium	33 74,922 As 33 2,20 Arzen	34 78,971 Se 34 2,50 Selen	35 79,904 Br 35 2,70 Brom	36 83,798 Kr Krypton
5 85,468 Rb 37 0,89 Rubidium	38 87,62 Sr 38 0,99 Stroncium	39 88,906 Y 39 1,10 Yttrium	40 91,224 Zr 40 1,20 Zirkonium	41 92,906 Nb 41 1,20 Niob	42 95,95 Mo 42 1,30 Molybden	43 -98 Tc 43 1,40 Technecium	44 101,07 Ru 44 1,40 Ruthenium	45 102,91 Rh 45 1,40 Rhodium	46 106,42 Pd 46 1,30 Palladium	47 107,87 Ag 47 1,40 Stříbro	48 112,41 Cd 48 1,50 Kadmium	49 114,82 In 49 1,50 Indium	50 118,71 Sn 50 1,70 Cín	51 121,75 Sb 51 1,80 Antimon	52 127,60 Te 52 2,00 Tellur	53 126,90 I 53 2,20 Jod	54 131,29 Xe Xenon
6 132,91 Cs 55 0,86 Cesium	56 137,33 Ba 56 0,97 Baryum		72 178,49 Hf 72 1,20 Hafnium	73 180,95 Ta 73 1,30 Tantal	74 183,84 W 74 1,30 Wolfram	75 186,21 Re 75 1,50 Rhenium	76 190,23 Os 76 1,50 Osmium	77 192,22 Ir 77 1,50 Iridium	78 195,08 Pt 78 1,40 Platina	79 196,97 Au 79 1,40 Zlato	80 200,59 Hg 80 1,40 Rtuť	81 204,38 Tl 81 1,40 Thallium	82 207,20 Pb 82 1,50 Olovo	83 208,98 Bi 83 1,70 Bismut	84 -209 Po 84 1,80 Polonium	85 -210 At 85 1,90 Astat	86 -222 Rn Radon
7 -223 Fr 87 0,86 Francium	88 226,03 Ra 88 0,97 Radium		104 261,11 Rf 104 1,20 Rutherfordium	105 262,11 Db 105 1,20 Dubnium	106 263,12 Sg 106 1,20 Seaborgium	107 262,12 Bh 107 1,20 Bohrium	108 270 Hs 108 1,20 Hassium	109 268 Mt 109 1,20 Meitnerium	110 281 Ds 110 1,20 Darmstadtium	111 280 Rg 111 1,20 Roentgenium	112 277 Cn 112 1,20 Kopernicium	113 -287 Nh 113 1,20 Nihonium	114 289 Fl 114 1,20 Flerovium	115 -288 Mc 115 1,20 Moskovium	116 -289 Lv 116 1,20 Livermorium	117 -291 Ts 117 1,20 Tennessin	118 293 Og 118 1,20 Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box for Vanadium (V):

- 50,942: Relativní atomová hmotnost
- V: Značka
- 23: Protonové číslo
- 1,50: Elektronegativita
- Vanad: Název

6 LANTHANOIDY	57 138,91 La 57 1,10 Lanthan	58 140,12 Ce 58 1,10 Cer	59 140,91 Pr 59 1,10 Praseodym	60 144,24 Nd 60 1,10 Neodym	61 -145 Pm 61 1,10 Promethium	62 150,36 Sm 62 1,10 Samarium	63 151,96 Eu 63 1,00 Europium	64 157,25 Gd 64 1,10 Gadolinium	65 158,93 Tb 65 1,10 Terbium	66 162,50 Dy 66 1,10 Dysprosium	67 164,93 Ho 67 1,10 Holmium	68 167,26 Er 68 1,10 Erbium	69 168,93 Tm 69 1,10 Thulium	70 173,04 Yb 70 1,10 Ytterbium	71 174,97 Lu 71 1,10 Lutecium
7 AKTINOIDY	89 227,03 Ac 89 1,00 Aktinium	90 232,04 Th 90 1,10 Thorium	91 231,04 Pa 91 1,10 Proaktinium	92 238,03 U 92 1,20 Uran	93 237,05 Np 93 1,20 Neptunium	94 {244} Pu 94 1,20 Plutonium	95 -243 Am 95 1,20 Americium	96 -247 Cm 96 1,20 Curium	97 -247 Bk 97 1,20 Berkelium	98 -251 Cf 98 1,20 Kalifornium	99 -252 Es 99 1,20 Einsteinium	100 -257 Fm 100 1,20 Fermium	101 -258 Md 101 1,20 Mendělevium	102 -259 No 102 1,20 Nobelium	103 -260 Lr 103 1,20 Lawrencium



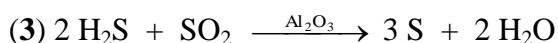
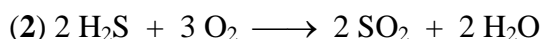
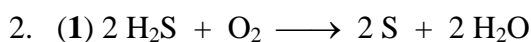
53. ročník
2016/2017

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ŘEŠENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI: 60 BODŮ

ANORGANICKÁ CHEMIE**16 BODŮ****Úloha 1 Clausův proces****4 body**

1. Do geologické vrstvy obsahující síru se po navrtání pod tlakem pouští koaxiální dvojité trubici přehřátá vodní pára. Roztavená síra je vytlačena vnějším pláštěm na povrch k dalšímu zpracování. *celkem 0,5 bodu*



za každou rovnici 0,75 bodu, celkem 2,25 bodu

3. Rovnice (1). *celkem 0,25 bodu*

4. Hustota nejstabilnější rhombické modifikace α je $2\,070 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, sypaná hustota tedy $517,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Celková hmotnost $9\cdot 10^9 \text{ kg}$ má tedy objem

$$V = \frac{9\cdot 10^9}{517,5} = 17,39\cdot 10^6 \text{ m}^3$$

Výška kužele v je rovna poloměru základny, pak ze vztahu pro objem kužele:

$$v = \sqrt[3]{\frac{3\cdot V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot 17,39\cdot 10^6}{\pi}} = 255 \text{ m}$$

za správný výpočet objemu 0,5 bodu, za správný výsledek 0,5 bodu, celkem 1 bod

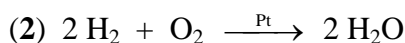
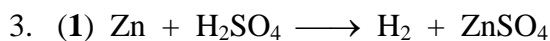
Úloha 2 Vynález profesora Döbereinera**5,5 bodů**

1. DDR = Deutsche Demokratische Republik = Německá demokratická republika

celkem 0,25 bodu

2. Döbereinerův zapalovač, Döbereinerova lampa

celkem 0,25 bodu



za každou rovnici 0,75 bodu, celkem 1,5 bodu

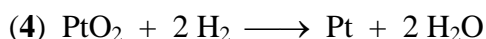
4. Materiál **B** je platinová houba (též platinová čerň),¹ funguje jako katalyzátor.

za název B 0,25 bodu, za vztah k reakci 0,25 bodu, celkem 0,5 bodu

5. Kippův přístroj.

celkem 0,25 bodu

¹ V tomto případě nestačí uvést pouze platina, je třeba uvést formu materiálu, tedy Pt houba nebo čerň. Masivní platina nemá dostatečné katalytické vlastnosti a nefungovala by.



za každou rovnici 1 bod, celkem 2 body

7. Anorganická technologie – Ostwaldův proces (katalytické spalování amoniaku)

Organická chemie – katalyzátor pro hydrogenace a dehydrogenace

Elektrochemie – Pt elektroda (konstrukce standardní vodíkové elektrody)

uznat i další správné katalytické děje, 3 × 0,25 bodu, celkem 0,75 bodu

Úloha 3 18-tielektronové pravidlo

6,5 bodů

1. Vyplněná tabulka:

komplexní částice	splňuje 18-e ⁻ pravidlo (ano/ne)
[Ni(CO) ₄]	ano
[Co(Cl)(CO) ₄]	ano
[Mo(CO) ₆]	ano
[W(CO) ₇]	ne
[Ni(η ⁵ -Cp) ₂]	ne
[Cr(η ⁶ -benzen)(CO) ₃]	ano
[Cu(CO) ₄] ⁺	ano
[Mn(CO) ₆] ⁻	ne
[Ir(CO) ₆] ³⁺	ano
[Mo(η ⁶ -benzen)(Br)(CO) ₂] ⁻	ano

Cp = cyklopentadienylový anion, (C₅H₅)⁻

za správnou odpověď 0,25 bodu, celkem 2,5 bodu

2. Určené struktury:

klastr	struktura	
[Os ₃ (CO) ₁₂ (CN) ₂]	trojúhelník	lineární
[Ir ₄ (CO) ₁₂]	tetraedr	čtverec
[Ru ₄ (CO) ₁₆]	čtverec	motýl
[Ir ₂ Os ₂ (CO) ₁₄]	motýl	tetraedr
[OsRh ₄ (η ⁶ -benzen)(CO) ₁₂]	trigonální bipyramida	tetragonální pyramida

za správně určenou strukturu 0,5 bodu, celkem 2,5 bodu

3. +I

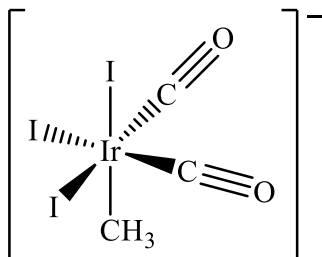
celkem 0,25 bodu

4. 16 (8 z Rh⁺ nebo Ir⁺, 2×2 ze dvou molekul CO a 2×2 ze dvou jodidových aniontů)

celkem 0,5 bodu

5. Jedná se o koordinačně i elektronově nenasycený komplex (pouze 16 valenčních elektronů, viz otázka 4), takže snadno dochází ke koordinaci dalších dvou formálně aniontových ligandů za současné oxidace centrálního atomu na +III.

Struktura:



za vysvětlení 0,5 bodu, za strukturu (včetně náboje částice) 0,25 bodu, celkem 0,75 bodu

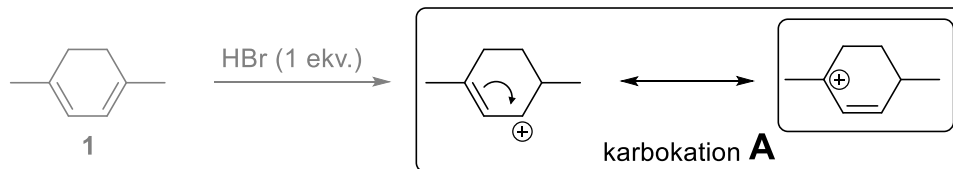
Organická chemie

16 bodů

Úloha 1 Dimethylcyklohexadien

6 bodů

1.

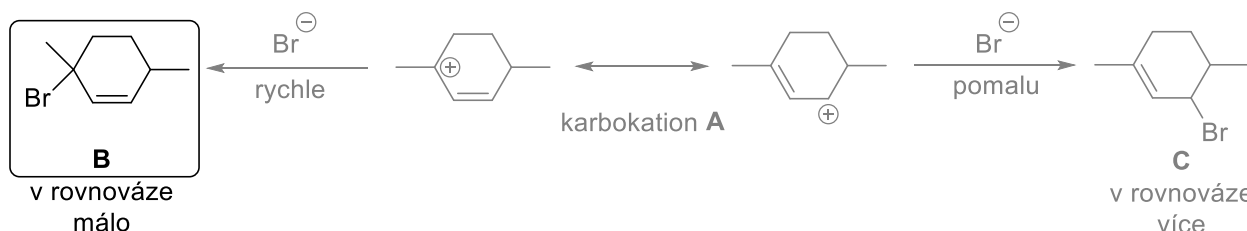


0,5 bodu za každou rezonanční strukturu, celkem 1 bod

2. Zarámovaná rezonanční struktura (viz výše) přispívá více, jelikož se jedná o terciární karbokation, který je více stabilizován (hyperkonjugací, indukčním efektem) než karbokation sekundární.

0,25 bodu za označení struktury, 0,25 bodu za zdůvodnění, celkem 0,5 bodu

3.



Bromidový anion se rychleji připojí na uhlík s větší hustotou kladného náboje. Zjednodušeně se dá říci, že reaguje s více přispívající rezonanční strukturou karbokationtu **A**.

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

4.



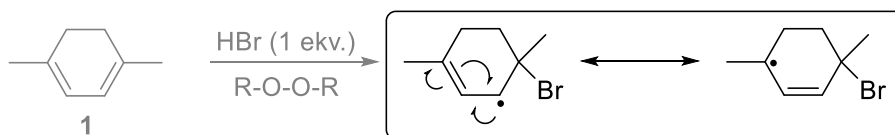
Více substituované alkeny jsou obvykle stabilnější. Látka **C** má trisubstituovanou dvojnou vazbu, zatímco látka **B** pouze disubstituovanou. (dostačující odpověď). Důvodem je hyperkonjugace mezi π -systémem alkenů a σ -orbitály sousedních C–C či C–H vazeb.

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

5. Který z produktů (**B** nebo **C**) bude preferován za následujících reakčních podmínek?

- krátký reakční čas – preference kinetického produktu (**B**)
- dlouhý reakční čas – preference termodynamického produktu (**C**)
- nízká teplota – preference kinetického produktu (**B**)
- vysoká teplota – preference termodynamického produktu (**C**)

0,25 bodu za každou podmínku, celkem 1 bod



6.

0,5 bodu za každou rezonanční strukturu, celkem 1 bod

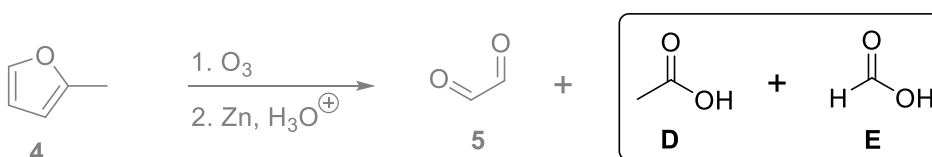
7. **2** = termodynamický produkt; **3** = kinetický produkt

0,25 bodu za každé správné přiřazení, celkem 0,5 bodu

Úloha 2 Oxidujeme organické molekuly poprvé

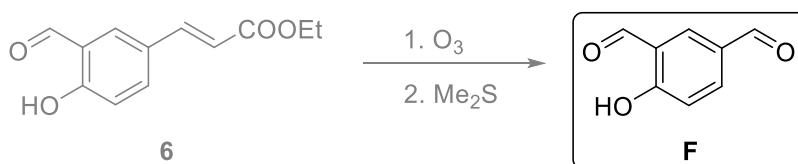
5 bodů

1.



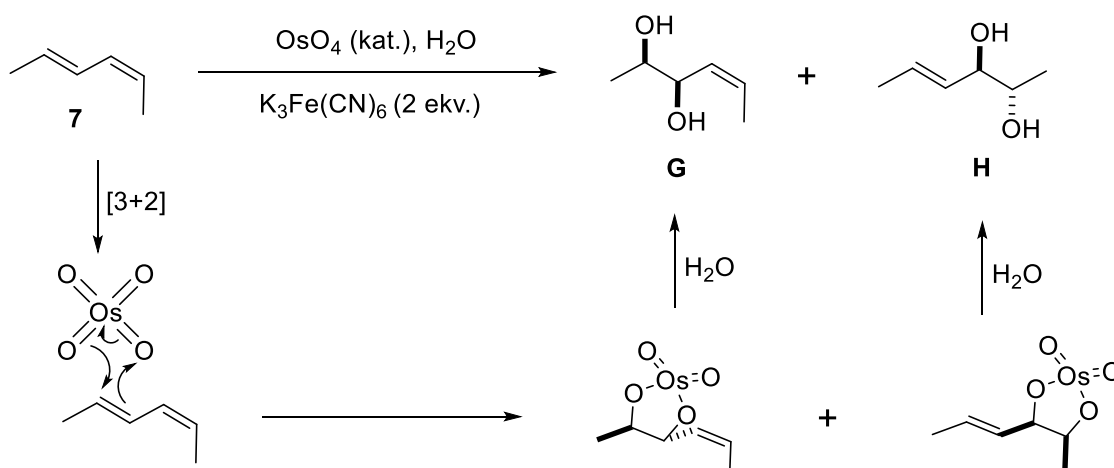
0,5 bodu za každou strukturu, celkem 1 bod

2.



celkem 1 bod

3. Označení **G** a **H** je možné zaměnit.



0,5 bodu za strukturu **G** a 0,5 bodu za strukturu **H** (uznat jakýkoliv zápis látek **G** a **H** se správnou **relativní konfigurací**), 1,5 bodu za mechanismus (struktury aduktů po 0,5 bodu a správně zakreslené zahnuté šipky 0,5 bodu), celkem 2,5 bodu

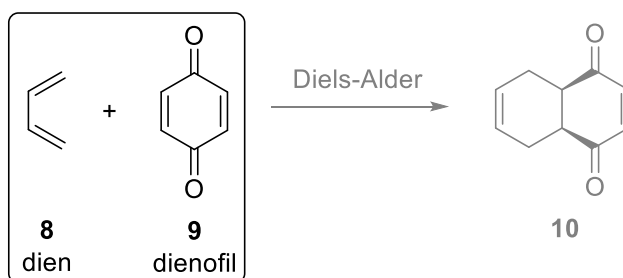
4. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ je využíván pro reoxidaci katalyzátoru (je to stechiometrický oxidant v této reakci).

celkem 0,5 bodu

Úloha 3 Seznamte se, Otto Diels a Kurt Alder

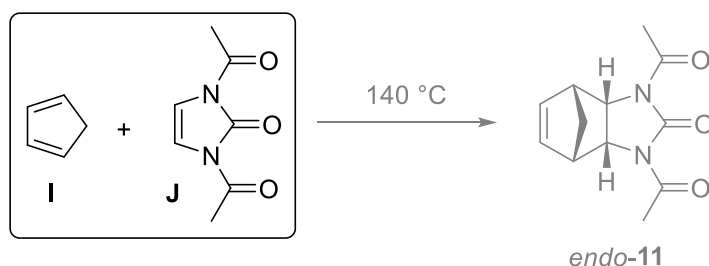
5 bodů

1.



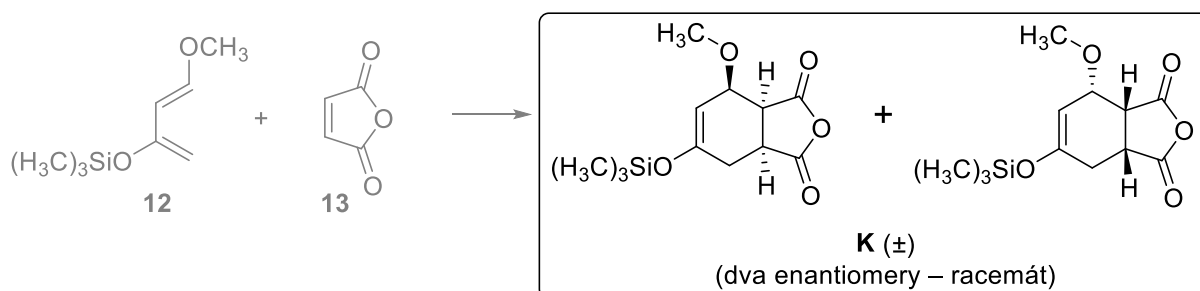
za dien 0,25 bodu, za dienofil 0,25 bodu, celkem 0,5 bodu

2.



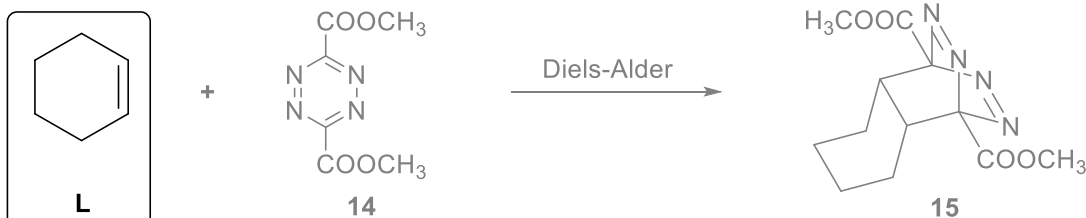
za každou strukturu 1 bod, celkem 2 body

3. Netřeba kreslit oba enantiomery. Stačí nakreslit jednu správnou strukturu a naznačit, že vzniká racemická směs produktů (racemát, (\pm), (+)-enantiomer, apod.).



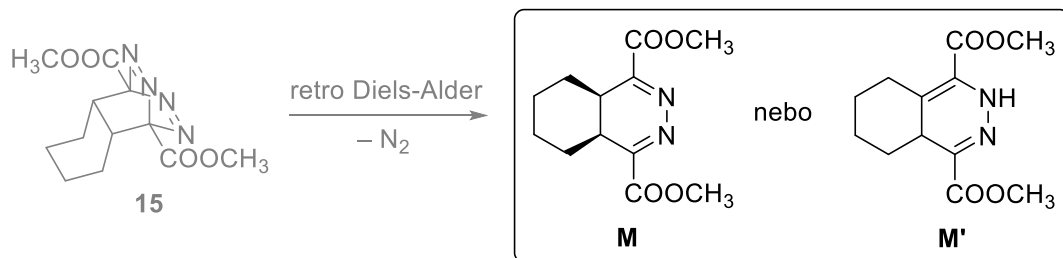
za jednu správnou strukturu (0,5 bodu), za naznačení vzniku racemické směsi produktů (0,5 bodu), celkem 1 bod

4.



celkem 0,5 bodu

5. V této reakci může docházet k izomerizaci produktu **M** na tautomer **M'**. Uvažujte kteroukoliv z těchto látek jako správné řešení.



1 bod za správný tautomer, celkem 1 bod

Fyzikální chemie

16 bodů

Úloha 1 BTX

6 bodů

1. Teplota varu je teplota T_V , při níž tlak sytých par vyrovná okolní tlak.

$$\log_{10}(p^S) = A + \frac{B}{T_V + C}$$

Upravením rovnice získáme

$$T_V = \frac{B}{\log_{10}(p^S) - A} - C$$

Dosazením číselných hodnot získáme pro toluen:

$$T_V = \frac{-1343,9429}{\log_{10}(0,99872 \text{ bar}) - 4,0783} + 53,7731 = 383,3 \text{ K},$$

a pro *p*-xylen:

$$T_V = \frac{-1450,6885}{\log_{10}(0,99872 \text{ bar}) - 4,1114} + 58,1617 = 411,0 \text{ K}.$$

0,25 bodu za numerický výsledek a správnou jednotku pro každou čistou složku (nelze dále dělit), celkem 0,5 bodu

2. Při použití Raoultova a Daltonova zákona dostaneme:

$$p_{\text{toluen}} = p^S_{\text{toluen}} \cdot x_{\text{toluen}}$$

$$p_{\text{xylen}} = p^S_{\text{xylen}} \cdot x_{\text{xylen}}$$

$$p_{\text{celk}} = p_{\text{toluen}} + p_{\text{xylen}} = p^S_{\text{toluen}} \cdot 0,605 + p^S_{\text{xylen}} \cdot 0,395$$

$$p_{\text{celk}} = 99872 \text{ Pa}$$

Zadáním rovnice např. do služby <https://www.wolframalpha.com>:

„0.99872=0.605*10^(4.0783-1343.9429/(T-53.7731))+0.395*10^(4.1114-1450.6885/(T-58.1617))
while T=0..1000“

dostaneme výsledek $T = 391,934 \text{ K}$.

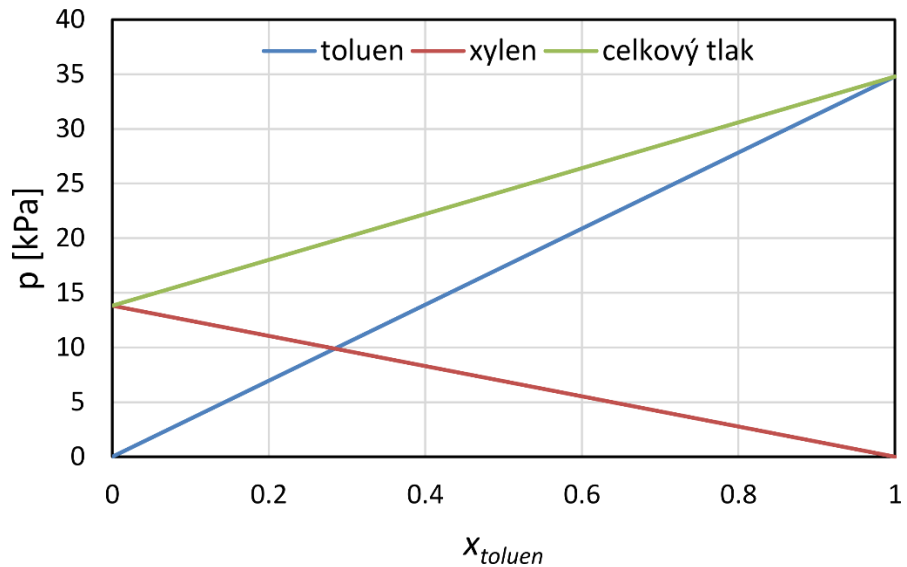
Jakákoliv jiná metoda výpočtu (i pokus-omyl) vedoucí ke správnému výsledku je přípustná, je-li řádně vysvětlena/okomentována.

1 bod za numerický výsledek a správnou jednotku (nelze dále dělit), celkem 1 bod

3.

$$p_{toluen}^S = 34,8 \text{ kPa};$$

$$p_{xylen}^S = 13,8 \text{ kPa}$$



Obrázek Ř1: Závislost celkového tlaku a parciálních tlaků obou složek na složení směsi toluenu a *p*-xylenu.

0,25 bodu za správný výsledek pro tlaky nasycených par čistých složek p^S , 0,25 bodu za správně načrtnuté závislosti jak parciálních tlaků, tak celkového tlaku, celkem 0,5 bodu

4. Z Raoultova zákona plyne, že parciální tlaky v plynné fázi jsou následující

$$p_{toluen} = x_{toluen} p_{toluen}^S$$

$$p_{xylen} = x_{xylen} p_{xylen}^S$$

a že celkový tlak p_{celk} je (Daltonův zákon)

$$p_{celk} = p_{toluen} + p_{xylen} = x_{toluen} p_{toluen}^S + x_{xylen} p_{xylen}^S$$

A tedy molární zlomek toluenu/*p*-xylenu v plynné fázi y_{toluen} vyjádřený skrze molární zlomky v kapalně fázi je

$$y_{toluen} = \frac{p_{toluen}}{p_{celk}} = \frac{x_{toluen} p_{toluen}^S}{x_{toluen} p_{toluen}^S + x_{xylen} p_{xylen}^S}; \quad y_{xylen} = \frac{p_{xylen}}{p_{celk}} = \frac{x_{xylen} p_{xylen}^S}{x_{toluen} p_{toluen}^S + x_{xylen} p_{xylen}^S}$$

0,5 bodu za finální vzorec (nelze dále dělit), celkem 0,5 bodu

5. modrá - složení kapalně fáze za určitého tlaku p (lze také tlaky bodů varu či tlak nasycených par v závislosti na složení); červená - složení plynně fáze za určitého tlaku p (lze také tlaky rosných bodů)

0,25 bodu za správné označení obou křivek (nelze dále dělit), celkem 0,25 bodu

6. Nad modrou křivkou [za vysokých tlaků] nalezneme směs pouze jako kapalinu (oblast A); pod červenou křivkou nalezneme směs jako páru (oblast C), kdežto mezi křivkami se nachází dvoufázová oblast - směs páry a kapaliny (oblast B).

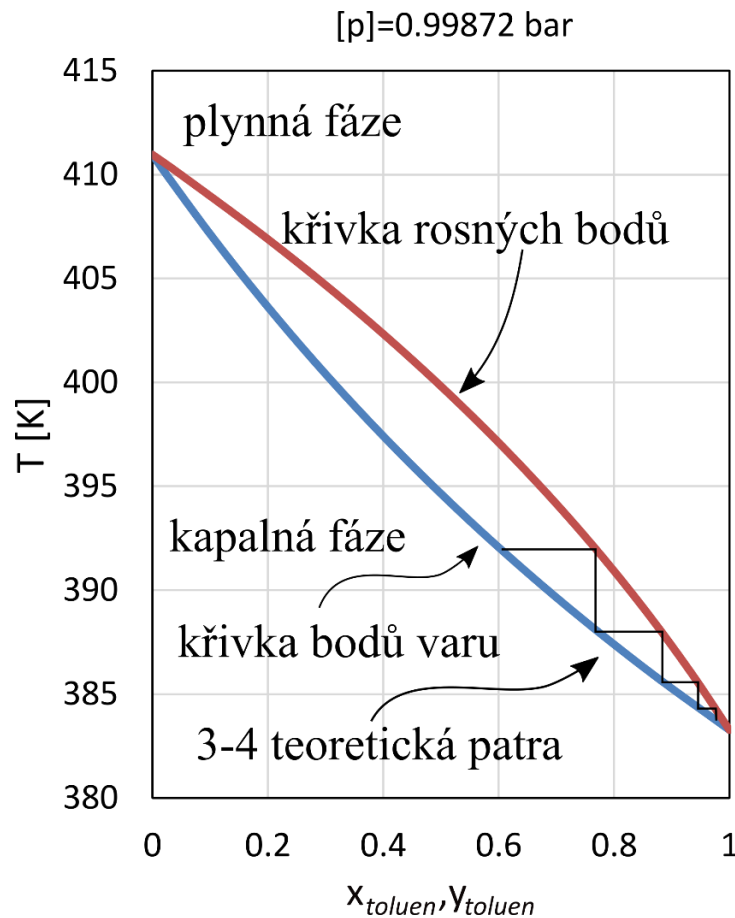
0,25 bodu za správné označení všech oblastí (nelze dále dělit), celkem 0,25 bodu

7. Při tlaku 15,0 kPa bude směs celá v plynném skupenství. Při dosažení tlaku 21,5 kPa se začnou objevovat první kapičky kapaliny o složení $x_{toluen} \sim 0,38$ (lze akceptovat výsledek $\pm 0,06$). Následně bude kondenzovat více a více plynně fáze až při tlaku $\sim 26,3$ kPa (lze akceptovat výsledek $\pm 0,6$ kPa) parní fáze úplně vymizí.

0,25 bodu za správné skupenství při tlaku 15,0 kPa (nelze dále dělit), 0,75 bodu za správný popis prvních kapiček při 21,5 kPa a vymizení parní fáze při 26,3 kPa (nelze dále dělit), celkem 1 bod

8. Směs se bude nacházet v kapalném skupenství o složení $x_{toluen} = 0,53$ (lze akceptovat výsledek $\pm 0,06$) a v plynném skupenství o složení $y_{toluen} = 0,73$ (lze akceptovat výsledek $\pm 0,06$).

celkem 1 bod



Obrázek Ř2: Závislost teploty varu a teploty rosných bodů na složení směsi toluenu a xylenu.

9. Oblast grafu nad červenou křivkou (tj. za vysokých teplot) popisuje parní fázi, zatímco oblast pod modrou křivkou (tj. za nízkých teplot) popisuje fázi kapalnou (viz obrázek Ř2).

celkem 0,25 bodu

10. Viz obrázek Ř2.

celkem 0,25 bodu

11. Jsou třeba 3-4 teoretická patra, viz obrázek Ř2.

celkem 0,5 bodu

Úloha 2 LTO

3 body

1. V 1,0 kg vzorku jsme schopni odhalit $0,35 \cdot 10^{-6} \text{ kg} = 0,35 \text{ mg SY124}$.
V 830,0 g LTO je 6,00 mg SY124.

Proto 0,35 mg SY124 najdeme v $830,0 \text{ [g]} \cdot \frac{0,35 \text{ [mg]}}{6,00 \text{ [mg]}} = 48,4 \text{ g LTO}$.

Hmotnostní zlomek 48,4 g LTO v 1 kg vzorku je $w_{LTO} = 0,0484$

maximálně 0,5 bodu za sestavení rovnic nebo úvahu, 0,5 bodu za numerický výsledek (nelze dělit), celkem 1 bod

2. 100 dm^3 obsahuje 41,5 kg LTO, ve kterém je $6,00 \text{ [mg dm}^{-3}] \cdot 50,00 \text{ [dm}^3] = 300,00 \text{ mg SY}$

Detekovatelná mez je 0,35 ppm, což odpovídá $0,35 \cdot 10^{-6} \cdot 83,0 \text{ kg} = 29,05 \text{ mg}$. To může zůstat v organické fázi. Do vodné fáze musí přejít 270,50 mg.

Z definice $P_{O/V}$ můžeme vyjádřit potřebný objem vodné fáze V_V (roztok HCl)

$$P_{O/V} = 10^{-2,52} = \frac{c_O}{c_V} = \frac{\frac{n_O}{V_O}}{\frac{n_V}{V_V}} = \frac{\frac{m_O}{M \cdot V_O}}{\frac{m_V}{M \cdot V_V}} = \frac{\frac{m_O}{V_O}}{\frac{m_V}{V_V}},$$

$$V_V = \frac{P_{O/V} \cdot m_V \cdot V_O}{m_O} = \frac{10^{-2,52} \cdot 270,50 \text{ [mg]} \cdot 100,0 \text{ [dm}^3\text{]}}{29,05 \text{ [mg]}} = 2,81 \text{ dm}^3,$$

kde M značí molekulovou hmotnost SY124, c_O koncentraci v SY124 v pančované naftě, c_V koncentraci v SY124 v roztoku HCl, n_O látkové množství SY124 v pančované naftě, n_V látkové množství v SY124 v roztoku HCl, m_O hmotnost SY124 v pančované naftě, m_V hmotnost SY124 v roztoku HCl, V_O objem pančované nafty, V_V objem extrakčního roztoku HCl.

maximálně 1 bod za sestavení rovnic nebo úvahu, 1 bod za numerický výsledek a správnou jednotku (nelze dále dělit), celkem 2 body

Úloha 3 Dřevoplyn

3 bodů

1. Pro ideální plyny platí přímá úměrnost mezi látkovým množstvím a objemem.

Z molárních zlomků plyne, že ve 100 molech dřevoplynu je:

$$51 \text{ molů N}_2 \text{ odpovídajících } 51 \cdot 28 = 1428 \text{ g}$$

$$27 \text{ molů CO odpovídajících } 27 \cdot 28 = 756 \text{ g}$$

$$14 \text{ molů H}_2 \text{ odpovídajících } 14 \cdot 2 = 28 \text{ g}$$

$$4,5 \text{ molu CO}_2 \text{ odpovídajících } 4,5 \cdot 44 = 198 \text{ g}$$

$$3 \text{ moly CH}_4 \text{ odpovídajících } 3 \cdot 16 = 48 \text{ g}$$

$$0,5 \text{ molu O}_2 \text{ odpovídajících } 0,5 \cdot 32 = 16 \text{ g}$$

$$m = m_{N_2} + m_{CO} + m_{H_2} + m_{CO_2} + m_{CH_4} + m_{O_2} = 1428 \text{ [g]} + 756 \text{ [g]} + 28 \text{ [g]} + 198 \text{ [g]} + 48 \text{ [g]} + 16 \text{ [g]} = 2474 \text{ g}$$

$$w_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{m} = \frac{1428 \text{ [g]}}{2474 \text{ [g]}} = 0,577$$

$$w_{CO} = \frac{m_{CO}}{m} = \frac{756 \text{ [g]}}{2474 \text{ [g]}} = 0,306$$

$$w_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m} = \frac{28 \text{ [g]}}{2474 \text{ [g]}} = 0,011$$

$$w_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m} = \frac{198 \text{ [g]}}{2474 \text{ [g]}} = 0,080$$

$$w_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{m} = \frac{48 \text{ [g]}}{2474 \text{ [g]}} = 0,019$$

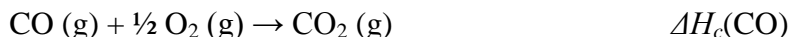
$$w_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m} = \frac{16 \text{ [g]}}{2474 \text{ [g]}} = 0,006$$

0,2 bodu za každý správný hmotnostní zlomek, celkem 1,2 bodu

2. Větry, prdění, pšoukání, atp. Lze i jiné (např. regionálně rozšířené) varianty.

celkem 0,3 bodu

3. Spalitelné složky dřevního plynu jsou CO, H₂ a CH₄. Z 1 molu směsi lze spálit 0,27 molu CO, 0,14 molu H₂ a 0,03 molu CH₄ (odpovídá objemovým zlomkům). Spalná entalpie CO odpovídá reakční entalpii reakce:

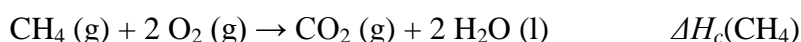


Kterou jsme schopni spočítat užitím Hessova zákona a reakcí



$$\text{Jako } \Delta H_c(\text{CO}) = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -394 \text{ [kJ mol}^{-1}] + 111 \text{ [kJ mol}^{-1}] = -283 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Spalná entalpie CH₄ odpovídá reakční entalpii reakce:



Kterou jsme schopni spočítat užitím Hessova zákona a reakcí



$$\text{Jako } \Delta H_c(\text{CH}_4) = \Delta H_3 - \Delta H_4 + 2 \cdot \Delta H_5 = -394 \text{ [kJ mol}^{-1}] + 75 \text{ [kJ mol}^{-1}] + 2 \cdot (-286 \text{ [kJ mol}^{-1}])$$

$$\Delta H_c(\text{CH}_4) = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Spálení 1 molu dřevního plynu je spojeno s entalpií:

$$\Delta H_{\text{dřevní plyn}} = x_{\text{CO}} \cdot \Delta H_c(\text{CO}) + x_{\text{H}_2} \cdot \Delta H_c(\text{H}_2) + x_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_c(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_{\text{dřevní plyn}} = 0,27 \cdot (-283 \text{ [kJ mol}^{-1}]) + 0,14 \cdot (-286 \text{ [kJ mol}^{-1}]) + 0,03 \cdot (-891 \text{ [kJ mol}^{-1}])$$

$$\Delta H_{\text{dřevní plyn}} = -143,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Spalitelné složky střevního plynu jsou H₂ a CH₄. Z 1 molu směsi lze spálit 0,21 molu H₂ a 0,07 molu CH₄.

Spálení 1 molu střevního plynu je spojeno s entalpií:

$$\Delta H_{\text{střevní plyn}} = x_{\text{H}_2} \cdot \Delta H_c(\text{H}_2) + x_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_c(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_{\text{střevní plyn}} = 0,21 \cdot (-286 \text{ [kJ mol}^{-1}]) + 0,07 \cdot (-891 \text{ [kJ mol}^{-1}]) = -122,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

Úloha 4 LPG

4 body

1. $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58,12 \text{ g mol}^{-1}$

Ze stavové rovnice ideálního plynu

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{2,3 \text{ [kg]} \cdot 8,314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \cdot 300,15 \text{ [K]}}{0,05812 \text{ [kg mol}^{-1}] \cdot 0,02 \text{ [m}^3]} = 4,938 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 4,938 \text{ MPa}$$

0,25 bodu za sestavení rovnic či úvahu, 0,25 bodu za numerické řešení a správné jednotky, celkem 0,5 bodu

2. Boyleova teplota je definována jako teplota, při které druhý viriální koeficient B nabývá nulové hodnoty. Reálný plyn se za této teploty chová jako ideálním ve velikém rozmezí tlaků.

Řešení kvadratické rovnice pro teplotu T

$$0 = -733,229 + 1,327 \cdot T - 5,463 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

získáme 2 kořeny a to

$T_1 = 850,0$ K a $T_2 = 1579,1$ K. V intervalu platnosti rovnice se nachází pouze první řešení $T_1 = 850,0$ K.

0,25 bodu za vysvětlení, 0,25 bodu za sestavení rovnice, 0,5 bodu za numerické řešení a jednotku, srážka 0,25 bodu, pokud není uvedeno, který kořen rovnice je správný, celkem 1 bod

3. Nejprve je třeba spočítat tlak nasycených par použitím Antoineovy rovnice

$$\log_{10}(p^S) = 4,356 - \frac{1175,580}{T - 2,070} = 4,356 - \frac{1175,580}{300,15 - 2,070}$$

Z Antoineovy rovnice získáme

$$p^S = 258321 \text{ Pa.}$$

Dále je třeba bilancovat množství butanu v plynné (L) a kapalně fázi (G).

objemová bilance:

$$V_0 = V_L + V_G$$

látková bilance:

$$m_0 = m_L + m_G$$

stavová rovnice ideálního plynu pro plynnou fázi:

$$p^S \cdot V_G \cdot M = m_G \cdot R \cdot T$$

vztah mezi objemem kapalně fáze a hmotností kapalně fáze

$$\rho \cdot V_L = m_L$$

Z těchto rovnic vyjádříme m_L jako:

$$m_L = \frac{V_0 - \frac{m_0 \cdot R \cdot T}{M \cdot p^S}}{\frac{1}{\rho} - \frac{R \cdot T}{M \cdot p^S}} = \frac{20 \cdot 10^{-3} [\text{m}^3] - \frac{10,0 [\text{kg}] \cdot 8,314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 300,15 [\text{K}]}{0,05812 [\text{kg mol}^{-1}] \cdot 258321 [\text{Pa}]}}{\frac{1}{580 [\text{kg m}^{-3}]} - \frac{8,314 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \cdot 300,15 [\text{K}]}{0,05812 [\text{kg mol}^{-1}] \cdot 258321 [\text{Pa}]}} = 9,9832 \text{ kg.}$$

Alternativně lze řešit zanedbáním m_G v rovnici

$$m_0 = m_L + m_G,$$

což následně vede k rovnici

$$p^S \cdot \left(V_0 - \frac{m_0}{\rho} \right) = m_G \cdot R \cdot T.$$

Až na m_G jsou vše konstanty a řešením tedy je

$$m_G = 0,0166 \text{ kg.}$$

Následně už jen dopočítáme hmotnost kapalně fáze

$$m_L = m_0 - m_G = 10,0 - 0,0166 = 9,9833 \text{ kg.}$$

maximálně 1,5 bodu za sestavení rovnic, 0,5 bodu za numerický výsledek a jednotku (nelze dále dělit), celkem 2 body

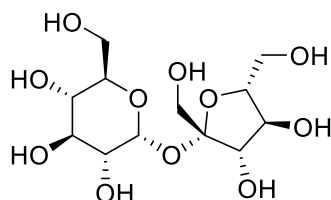
4. Nekonečně mnoho za předpokladu nekonečně pevné láhve.

V definici modelu ideálního plynu je zahrnuta absence mezičásticových sil. Pokud se částice vzájemně neodpuzují, lze jich na libovolné místo v prostoru umístit nekonečně mnoho.

0,25 bodu za nekonečné množství LPG, 0,25 bodu za vysvětlení zahrnující vliv odpudivých sil nebo, ekvivalentně, nulového objemu částic, celkem 0,5 bodu

Biochemie**12 bodů****Úloha 1 Kvašení sacharidů****10 bodů**

1. Uznávat i správný vzorec v jiné projekci.

*celkem 1 bod*

2. D-glukóza, D -fruktóza. *za každou správnou jednotku 0,5 bodu, celkem 1 bod*
3. glykosidickou (acetalovou) vazbou *celkem 1 bod*
4. Znamená to, že sacharid má volný aldehydický, respektive poloacetalový konec, který může být oxidován na karboxylovou kyselinu na účet redukce jiného substrátu.

celkem 1 bod

5. D-sacharóza není redukující sacharid.

Důkaz činidlem Fehlingovým (vinanový komplex měďnaté soli v alkalickém prostředí, redukce na oranžovočervenou sraženinu oxidu měďného - Cu_2O) nebo Tollensovým (amoniakální roztok diamminstříbrného iontu - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, redukce na kovové stříbro - Ag).

1 bod určení redukující/neredukující, 1 bod činidlo a princip důkazu, celkem 2 body

6. oxid uhličitý - CO_2

kynutí těsta při výrobě pečiva, případně sycení perlivých nápojů.

0,5 bodu za každou správnou odpověď, celkem 1 bod

7. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2 \text{CO}_2$ *celkem 1 bod*
8. Hydrolýzu škrobu (např. naklíčením - slad), kvasinky nemají amylázu degradující škrob na zkvasitelné menší sacharidy.

celkem 1 bod

9. hydrogenvinan draselný *celkem 1 bod*

Úloha 2 Kyselina citronová**2 body**

1. $2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4 \text{H}_2\text{O}$ *celkem 1 bod*
2. Kyselina citronová se vysráží vápenatými ionty jako nerozpustný komplexní citran vápenatý, který se po odfiltrování smísí s vypočteným množstvím vodné kyseliny sírové, která citran vápenatý rozloží na nerozpustný síran vápenatý (který se odstraní opětovnou filtrací) a vodný roztok kyseliny citronové, který se pak zahustí ke krystalizaci a nechá se z něj vykrystalovat kyselina citronová.

celkem 1 bod



53. ročník
2016/2017

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ŘEŠENÍ PRAKTICKÉ ČÁSTI: 40 BODŮ

Úloha 1 Stanovení obsahu mědi v katalyzátoru

40 bodů

Hodnocení spotřeby – obě titrace (standardizace i stanovení) 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, za průměrné spotřeby celkem nejvýše 28 bodů

Otázky a úkoly:

1. Při všech chelatometrických titracích platí: $n(\text{M}^{n+}) : n(\text{Chelaton 3}) = 1 : 1$ celkem 1 bod

2. Výpočet koncentrace odměrného roztoku Chelatonu 3 – příklad výpočtu vychází z modelových hodnot:

$$\text{průměrná spotřeba: } V_1(\text{Chelaton 3}) = 12,5 \text{ cm}^3$$

$$\text{koncentrace standardního roztoku } c(\text{Pb}^{2+}) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Chelaton 3}) = \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot V(\text{Pb}^{2+})}{V_1(\text{Chelaton 3})} = \frac{10,0 \cdot 0,025}{12,5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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

3. Výpočet obsahu mědi v původním pevném vzorku katalyzátoru – příklad výpočtu vychází z modelových hodnot:

$$\text{průměrná spotřeba: } V_2(\text{Chelaton 3}) = 12,0 \text{ cm}^3$$

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

Látkové množství Cu v titrační baňce:

$$n(\text{Cu}) = c(\text{Chelaton 3}) \cdot V_2(\text{Chelaton 3}) = 0,020 \cdot 0,012 = 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$$

Hmotnost Cu v odměrné baňce (100 ml) se vzorkem:

$$m(\text{Cu}) = 10 \cdot A_r(\text{Cu}) \cdot n(\text{Cu}) = 10 \cdot 63,55 \cdot 0,24 \cdot 10^{-3} = 0,153 \text{ g}$$

Hmotnostní zlomek Cu v katalyzátoru:

$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{katalyzátor})} = \frac{0,153}{0,8501} = 0,179$$

$$w(\text{Cu}) = \mathbf{17,9 \% \text{ hm.}} \quad \text{celkem 6 bodů}$$

4. Chelaton 3 je označení pro dihydrát disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové. Obsah vody kolísá s okolní vlhkostí, Chelaton 3 tedy není standardní látkou a jeho roztoky se musí standardizovat. celkem 1 bod

5. Urotropin slouží k úpravě (a následně pufrování) pH do slabě kyselé oblasti. celkem 1 bod

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Pomůcky pro přípravu:

- navažovací lodička
- lžička
- kádinky
- odměrné baňky
- vaříč

Chemikálie pro přípravu:

- $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (dihydrát disodné soli EDTA)
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- $Pb(NO_3)_2$, p.a. ()
- NH_4Cl
- NH_3 konc.
- HNO_3

Přibližné množství odměrných roztoků na studenta:

- roztok Chelatonu 3, $c \approx 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, 150 ml
- roztok Pb^{2+} , $c = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ (Přesnou koncentraci zadá asistent), 100 ml
- vzorek Cu, 100 ml odměrná baňka s 20 ml vzorku

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

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

Příprava roztoku $Pb(NO_3)_2$ o koncentraci $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$

Např.: Pro přípravu 0,5 l standardního roztoku navážíme 4,14 g $Pb(NO_3)_2$ ($331,21 \text{ g mol}^{-1}$). Není potřeba navažovat s analytickou přesností na 4 desetinná místa, pouze je třeba studentům uvést analytickou koncentraci s touto přesností, např. $0,0253 \text{ mol dm}^{-3}$. Navážený vzorek spláchneme do 500ml kádinky, doplníme přibližně na 350 ml destilovanou vodou, přidáme několik kapek HNO_3 . Následně kvantitativně převedeme do 1 l odměrné baňky a doplníme po rysku destilovanou vodou. Alternativně můžeme použít $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ($379,33 \text{ g mol}^{-1}$), navážka na 0,5 l roztoku je pak 4,74 g.

Příprava neznámého vzorku Cu

Pro vzorové řešení, kdy je ve vzorku obsaženo 0,153 g Cu je třeba pro jednoho studenta 20 ml vzorku s obsahem 0,601 g modré skalice.

Např.: Pro přípravu 500 ml vzorku navážíme 15,03 g modré skalice ($249,69 \text{ g mol}^{-1}$), kvantitativně převedeme do 500 ml odměrné baňky a doplníme destilovanou vodou.

Příprava Amonného pufru

Amonný pufr (pH přibližně 10) se připraví z 54 g NH_4Cl , 350 ml konc. NH_3 a doplněním na 1 l destilovanou vodou.