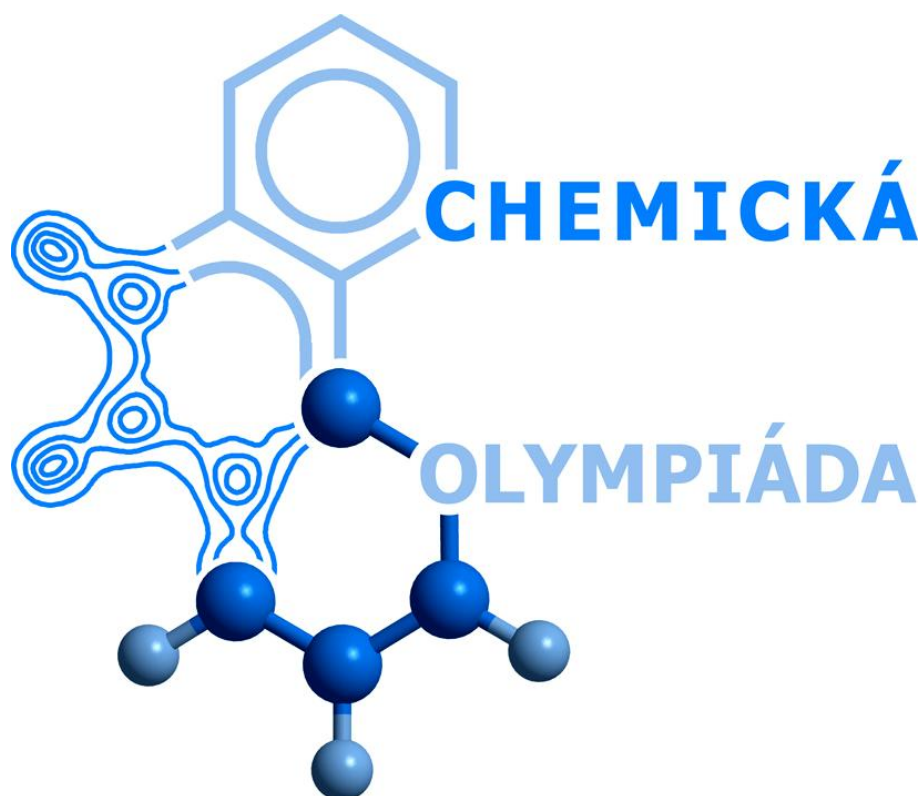


Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy
Ústřední komise Chemické olympiády



47. ročník
2010/2011

NÁRODNÍ KOLO
kategorií A a E

ŘEŠENÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

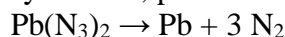
TEORETICKÁ ČÁST (60 bodů)

Anorganická chemie

Úloha 1 Dusík a fosfor

8,5 bodu

1. Do rozbušek se používají azidy těžkých kovů, především $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

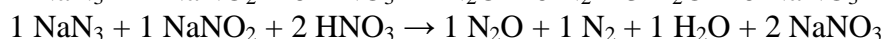
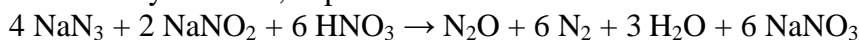


Rozklad azidů alkalických kovů se špatně iniciuje, vlastní průběh reakce lze velmi obtížně kontrolovat.

uvedení příkladu 0,25 bodu, rovnice 0,25 bodu, vysvětlení 0,5 bodu; celkem 1 bod

2. Azidy jsou jedovaté. Dále hrozí nebezpečí tvorby azidů s materiálem potrubí, nebezpečí exploze při nárazu. 0,5 bodu

3. Více možných řešení, např.

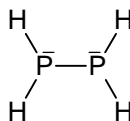
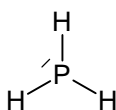


1 bod

4. $2 \text{Na} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$; $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\left[\text{N}^{\ominus}=\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus} \right]$

za každou rovnici 0,5 bodu, strukturní elektronový vzorec 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu

5.



1 bod

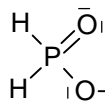
6. $\text{P}_4 + 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{PH}_3 + 2 \text{HPO}_3^{2-}$

1 bod

7. Samozápalnost způsobuje difosfan.

0,25 bodu

8. $\text{P}_4 + 3 \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{PH}_3$;



Kyselina fosforová je jednosytnou kyselinou.

rovnice 0,3 bodu, strukturní vzorec 0,3 bodu, sytnost 0,15 bodu; celkem 0,75 bodu

9. $Q = n \cdot z \cdot F = \frac{0,5}{58,69} \cdot 2 \cdot 96485 = 1643,98 \text{ C}$

1,5 bodu

Úloha 2 Procházka chemií chloru

7,5 bodu

1. Anoda: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$



V anodovém prostoru zůstává solanka a uniká plyný chlór, případně dochází k jeho rozpouštění v roztoku. V katodovém prostoru vzniká roztok NaOH a uniká plyný vodík.

za uvedení každé rovnice 0,75 bodu, za správné uvedení všech produktů v daném prostoru 2x 0,25 bodu; celkem 2 body

2. $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (za studena, zředěný roztok NaOH)
 $6 \text{NaOH} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO}_3 + 5 \text{NaCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (za horka, přibližně 20% roztok)

2x 0,5 bodu; celkem 1 bod

3. Chloristan sodný NaClO_4

0,5 bodu

4. Oxid chloričitý ClO_2 ; lomený tvar; $\text{O}^{\ominus} \text{---} \text{Cl}^{\bullet} \text{---} \text{O}^{\ominus}$

elektronový strukturní vzorec 1 bod, určení plynu a tvaru 2x 0,5 bodu; celkem 2 body

5. $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

1 bod

6. chloritan sodný, $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NaClO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

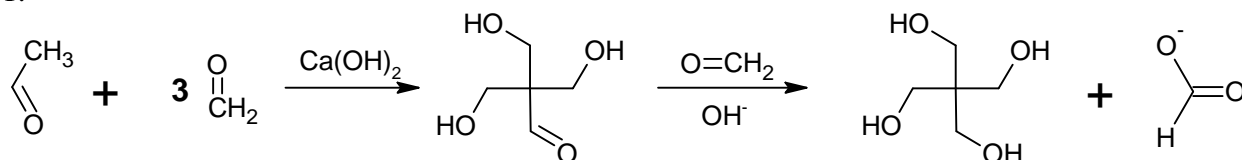
určení látky 0,25 bodu, rovnice 0,75 bodu; celkem 1 bod

Organická chemie

Úloha 1 Pentrit, pentaerythritol-tetranitrát

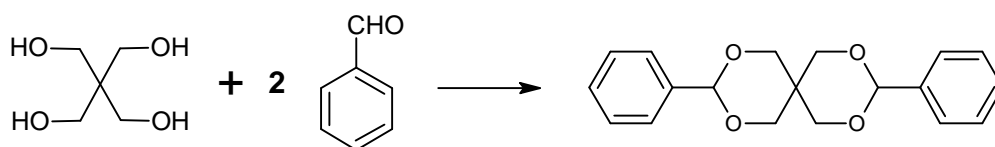
9 bodů

1.



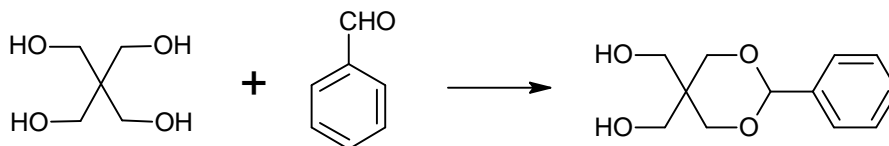
za uvedení celé reakce výroby pentaerythritolu 3 body

2. Při kondenzaci pentaerythritolu s benzaldehydem v molárním poměru 1:2 vzniká:



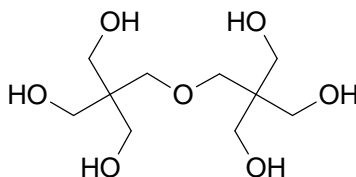
3,9-diphenyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undekan

V molárním poměru 1:1:



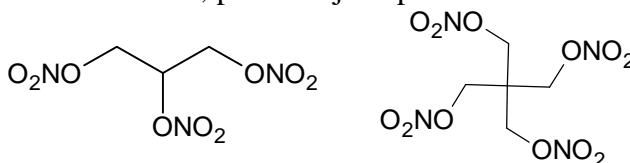
za každou rovnici 1,5 bodu; celkem 3 body

3. Dipentaerythritol:



1 bod

4. Používá se k léčbě onemocnění věnčitých tepen, které způsobuje poruchy prokrvení srdečního svalu (ICHS – ischemické choroby srdeční, anginy pectoris). Z molekuly pentritu se v cévní stěně uvolňuje oxid dusnatý, který rozšiřuje cévy (věnčité tepny) a tím umožňuje lepší zásobení srdečního svalu. Lze uznat odpovědi související s léčbou srdce. Nitroglycerin je ve skutečnosti ester glycerinu s kyselinou dusičnou, podobně jako pentritu.

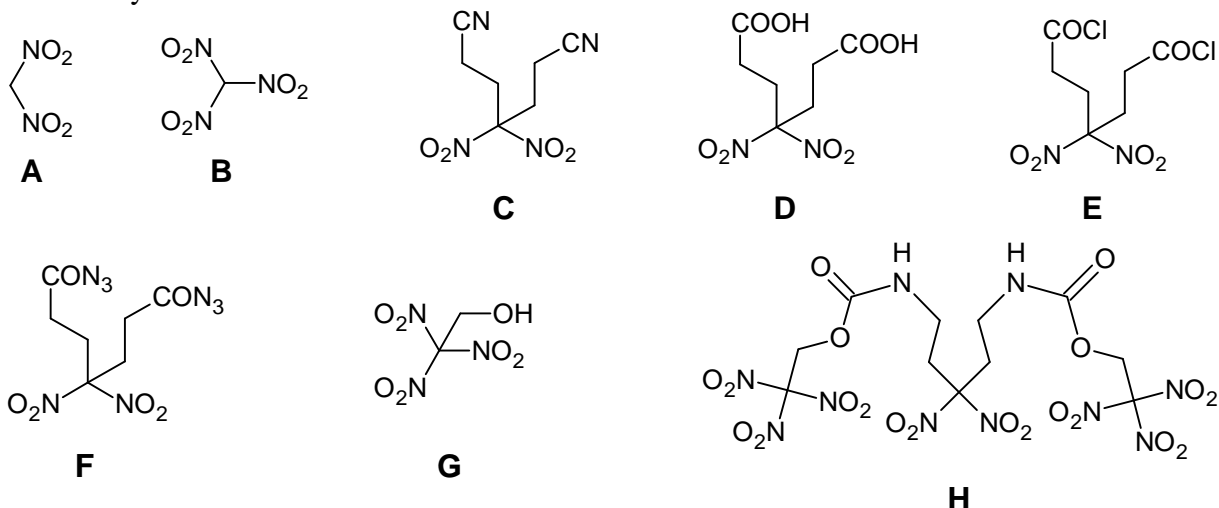


za každý vzorec 0,5 bodu, za použití 0,5 bodu, za uvedení esterové vazby 0,5 bodu; celkem 2 body

Úloha 2 Nitroskupin není nikdy dost...

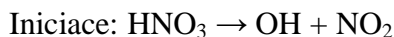
7 bodů

1. Struktury:



produkty A a B každý 0,25 bodu, produkt C 1 bod, produkt D, E, F a G každý 0,5 bodu, produkt H za 1,5 bodu; celkem 5 bodů

2. Mechanismus:

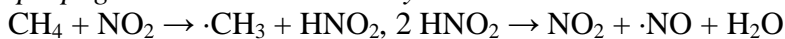


0,25 bodu



0,25 + 0,25 bodu

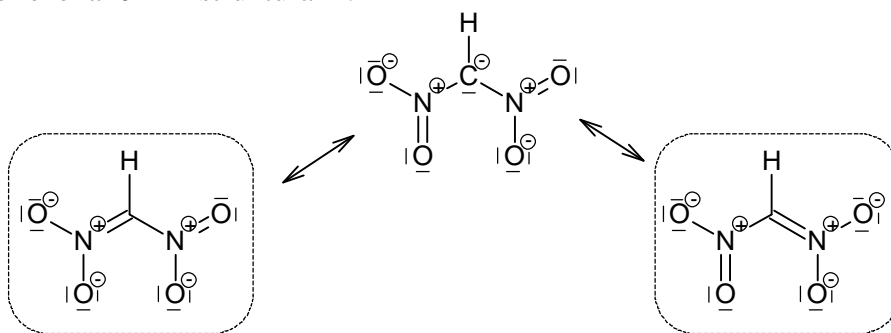
alternativně může propagační krok obsahovat i tyto reakce:



Terminace:

za jakýkoliv správně napsaný terminační krok 0,25 bodu, max. 0,25 bodu
za otázku číslo 2 celkem 1 bod

3. Stabilizace rezonančními strukturami:



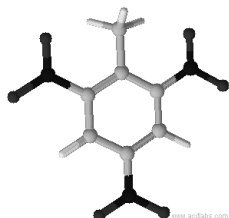
za každou vyznačenou rezonanční strukturu 0,5 bodu, maximálně 1 bod

Fyzikální chemie

Úloha 1 Trinitrololuen alias TNT

11 bodů

1. Žluté zabarvení krystalů je způsobeno navázanými NO_2 skupinami v molekule (zejména na centru aromaticity, benzenovém jádře). Takové části molekul nebo molekuly jsou nazývány chromofory. 0,5 + 0,5 bodu; celkem 1 bod



2. energii E ve formě elektromagnetického záření je možné vyjádřit:

$$E = hn = \frac{hc}{l}$$

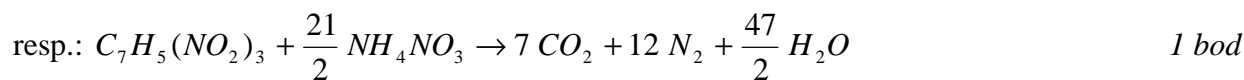
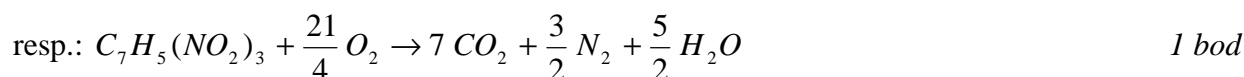
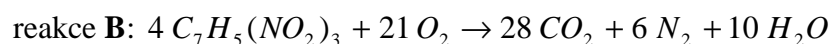
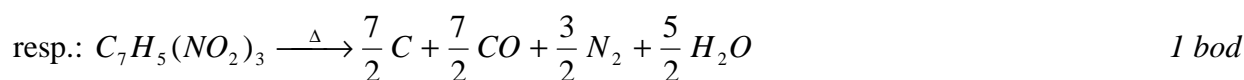
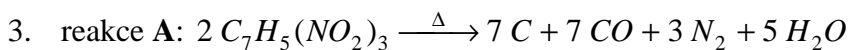
Dopočítá se vlnová délka. Zde je nutný přepočet na 1 molekulu TNT pomocí Avogadrova čísla.

$$l = \frac{hc}{E} = \frac{hcN_A}{E_A} = 854,4 \text{ nm}$$

1 bod

Záření patří do blízké IR (infračervené) oblasti elektromagnetického záření.

0,5 bodu
celkem 1,5 bodu



celkem 3 body

$$4. \quad \Delta H_{A,r}^{\circ} = \sum_i n_i \Delta H_{i,sl.}^{\circ} = \frac{7}{2} \Delta H_{C(s),sl.}^{\circ} + \frac{7}{2} \Delta H_{CO(g),sl.}^{\circ} + \frac{3}{2} \Delta H_{N_2(g),sl.}^{\circ} + \frac{5}{2} \Delta H_{H_2O(g),sl.}^{\circ} - \Delta H_{TNT(s),sl.}^{\circ} =$$

$$= -928,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0,5 \text{ bodu}$$

$$\Delta H_{B,r}^{\circ} = \sum_i n_i \Delta H_{i,sl.}^{\circ} = 7 \Delta H_{CO_2(g),sl.}^{\circ} + \frac{3}{2} \Delta H_{N_2(g),sl.}^{\circ} + \frac{5}{2} \Delta H_{H_2O(g),sl.}^{\circ} - \Delta H_{TNT(s),sl.}^{\circ} - \frac{21}{4} \Delta H_{O_2(g),sl.}^{\circ} =$$

$$= -3296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0,5 \text{ bodu}$$

$$\Delta H_{C,r}^{\circ} = \sum_i n_i \Delta H_{i,sl.}^{\circ} = 7 \Delta H_{CO_2(g),sl.}^{\circ} + 12 \Delta H_{N_2(g),sl.}^{\circ} + \frac{47}{2} \Delta H_{H_2O(g),sl.}^{\circ} - \Delta H_{TNT(s),sl.}^{\circ} - \frac{21}{2} \Delta H_{NH_4NO_3(s),sl.}^{\circ} =$$

$$= -4534 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0,5 \text{ bodu}$$

Změna energie za standardních podmínek je ΔU_r° :

$$\Delta U_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} + W$$

Pokud uvažujeme jen objemovou práci, ideální chování plynů a ireversibilní provedení děje (což tepelný rozklad a výbuch jsou):

$$W = -p_{ok}(V_2 - V_1) = -p_{ok} \Delta V_{reakce} = -\Delta n R T$$

kde p_{ok} je okolní tlak.

$$\Delta U_{A,r}^{\circ} = \Delta H_{A,r}^{\circ} - \frac{7+3+5}{2} R T = -928,1 - 18,59 = -946,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{C,r}^{\circ} = \Delta H_{C,r}^{\circ} - \left(7 + 12 + \frac{47}{2} \right) R T = -4639 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Větší změna energie provází reakci **C**.

1 bod; celkem 2,5 bodu

5. Teplo uvolněné reakcí (spálení TNT) ΔH_{rx}° při izobarickém provedení je rovno teplu kalorimetrem (teplo přijaté kalorimetrickou vodou a samotnou konstrukcí kalorimetru) přijaté.

$$-\Delta H_{rx}^{\circ} = C(T_2 - T_1) + n C_p (T_2 - T_1) = C(T_2 - T_1) - \frac{r_{H_2O} \cdot V}{M} C_p (T_2 - T_1) = 7,800 + 125,55 = 133,3 \text{ kJ}$$

1 bod

Látkové množství spáleného TNT je vypočítáno pomocí reakčního tepla reakce **B** z předcházející úlohy, molární výparné enthalpie vody a tepla uvolněného z reakce:

$$n_{TNT} = \frac{\Delta H_{rx}^{\circ}}{\Delta H_{B,r}^{\circ} - \frac{5}{2} \Delta H_{H_2O(l \rightarrow g)}^{\circ}} = 0,03914 \text{ mol}$$

0,5 bodu

Hmotnost TNT, který v kalorimetru shořel je ($M_{TNT} = 227,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$m_{TNT} = n_{TNT} \cdot M_{TNT} = 8,888 \text{ g}$$

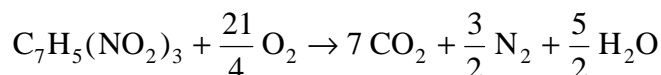
Množství aditiv a nečistot je m_+ :

$$m_+ = m - m_{TNT} = 1,112 \text{ g}$$

V TNT je 0,812 g aditiv a nečistot, což je 11,12 %.

0,5 bodu

Spálením 1 molu TNT se uvolní 7 molů CO_2 , 1,5 molu N_2 a 2,5 molu kapalné H_2O a spotřebuje se 5,25 molů O_2 podle reakce:



Počet molekul plynu měnící se při reakci je N :

$$N = n N_A = \left(7 + \frac{3}{2} - \frac{21}{4} \right) N_A = 1,957 \times 10^{24} \text{ molekul plynu}$$

0,5 bodu

Přepočet na látkové množství TNT v kalorimetru:

$$\Delta N = N \cdot n_{\text{TNT}} = 1,957 \times 10^{24} \cdot 0,03914 = 7,660 \times 10^{22} \text{ molekul}$$

Při hoření TNT v kalorimetru přibýlo $7,660 \times 10^{22}$ molekul plynu.

0,5 bodu

celkem 3 body

Úloha 2 Reálný plyn a stavová rovnice ideálního plynu

5 bodů

- Kompresibilní faktor Z může být (a také často je) vyjádřen jako poměr molárního objemu reálného V_m a ideálního plynu V_m^{id} . Pokud by se plyn choval ideálně, tak bude tento poměr rovný jedné, z čehož vyjdeme při řešení této úlohy. $Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{id}}}$

0,5 bodu

Molární objem reálného plynu V_m získáme z viriálové stavové rovnice řešením kvadratické rovnice:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} \right)$$

$$V_m^2 - \frac{RT}{p} V_m - \frac{BRT}{p} = 0$$

0,5 bodu

Hodnoty jednotlivých objemů jsou uvedeny v tabulce.

| plyn | N_2 | CO_2 | CO | O_2 | H_2O |
|--|--------------|---------------|-------------|--------------|----------------------|
| $V_m / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | 0,024482 | 0,024568 | 0,024485 | 0,024488 | 0,024660 |
| Z | 1,0007 | 1,0042 | 1,0009 | 1,0010 | 1,0080 |
| Pořadí | 1. | 4. | 2. | 3. | 5. |

A molární objem ideálního plynu V_m^{id} je vypočítán ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$V_m^{\text{id}} = \frac{RT}{p} = 0,02446 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

0,5 bodu

Ideálnímu chování se za daných podmínek nejvíce blíží dusík a nejvíce se odchyluje plynná voda. Pořadí je uvedeno v tabulce.

2,5 bodu za hodnoty Z + 0,5 bodu za seřazení plynů
celkem 4,5 bodu

2. Při Boyleově teplotě je možné chování plynu přesně popsat stavovou rovnicí ideálního plynu. Je to taková teplota, při které je parametr $B(T)$ ve viriálové stavové rovnici nulový (ostatní parametry jsou zanedbatelné). 0,5 bodu

Biochemie

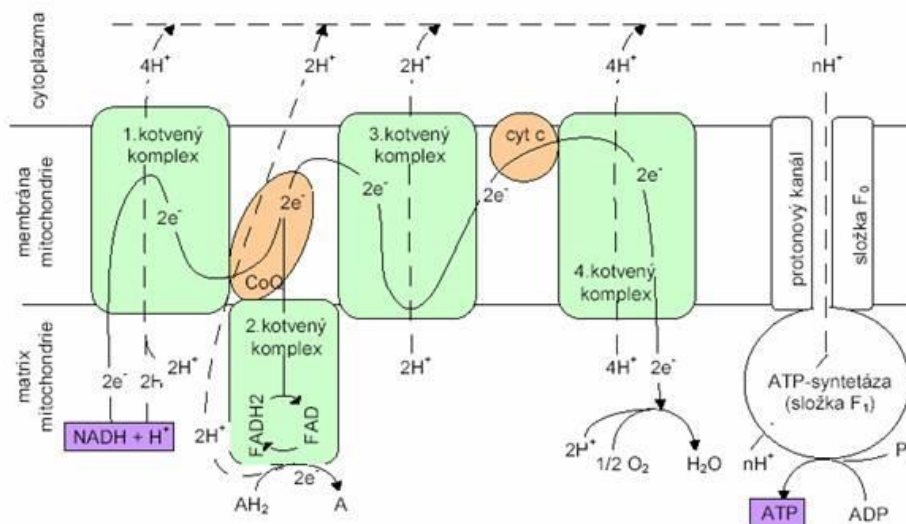
Úloha 1

8 bodů

1.
 - a) přeměna isocitrátu na 2-oxoglutarát, přeměna 2-oxoglutarátu na sukcinyl-CoA, přeměna malátu na oxalacetát
 - b) přeměna sukcinátu na fumarát

2 body

2.



4 body

3. 129 molekul ATP (vytvoří se 131 molekul ATP, ale 2 molekuly se spotřebují na aktivaci mastné kyseliny) 2 body

Úloha 2

4 body

1. $\Delta G^\circ = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(Dva body budou přiděleny i tomu řešiteli, který vyjádří změnu Gibbsovy energie jako mínus kJ/mol, tj. že ví, že je to exergonický děj a s touto hodnotou = obecným parametrem, pak vy počítává i další hodnoty, tzn. v otázce 2.) 2 body

2. postup výpočtu:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

(U této otázky lze akceptovat i pouze obecné řešení, tj. vztah pro výpočet ΔG .)

- a) $-30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, b) $-47,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, c) $-53,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2 body

PRAKTICKÁ ČÁST (40 bodů)**Úloha 1 Stanovení kyseliny peroxooctové a peroxidu vodíku v přípravku PERSTERIL®**
30 bodů*a) Standardizace odměrných roztoků*

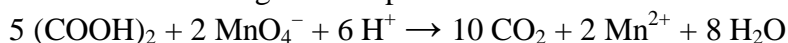
Bodové hodnocení je třeba spočítat pro průměrnou spotřebu příslušného odměrného roztoku jednotlivých standardizací, a to dle následující tabulky:

| Průměrná odchylka | Počet bodů |
|-------------------|---|
| 0,0 – 0,2 ml | 4 |
| 0,2 ml – 0,6 ml | $4 \times (1,5 - 2,5 \times \text{odchylka})$ |
| $\geq 0,7$ ml | 0 |

Odchylka se udává v absolutní hodnotě (v ml) od hodnoty experimentálně zjištěné organizátory, body se uvádí s přesností na 0,5 bodu.

za každou průměrnou spotřebu při standardizaci max. 4 body; celkem 8 bodů

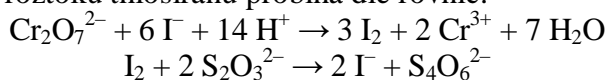
Standardizace odměrného roztoku manganistanu probíhá dle rovnice:



Pro přesnou koncentraci odměrného roztoku manganistanu platí:

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{2 \times c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \times V(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{5 \times V(\text{MnO}_4^-)}$$

Standardizace odměrného roztoku thiosíranu probíhá dle rovnic:



Pro přesnou koncentraci odměrného roztoku thiosíranu platí:

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{6 \times c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}$$

za správný postup výpočtu každé standardizace 1 bod;

celkem za výpočty přesných koncentrací odměrných roztoků 2 body

b) Stanovení peroxidu vodíku

Bodové hodnocení je třeba spočítat pro průměrnou spotřebu odměrného roztoku KMnO_4 , a to dle následující tabulky:

| Průměrná odchylka | Počet bodů |
|-------------------|------------------------------------|
| 0,0 – 0,3 ml | 8 |
| 0,3 ml – 1,3 ml | $8 \times (1,3 - \text{odchylka})$ |
| $\geq 1,3$ ml | 0 |

Odchylka se udává v absolutní hodnotě (v ml) od hodnoty experimentálně zjištěné organizátory, body se uvádí s přesností na 0,5 bodu.

celkem za spotřeby 8 bodů

Na základě rovnice uvedené v zadání platí pro vztah mezi H_2O_2 a odměrným roztokem MnO_4^- stechiometrický poměr 5:2, tedy pro látkové množství stanovovaného peroxidu platí:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times c(\text{MnO}_4^-) \times V(\text{MnO}_4^-)$$

kde $c(\text{MnO}_4^-)$ je látková koncentrace odměrného roztoku manganistanu a $V(\text{MnO}_4^-)$ je jeho spotřeba při stanovení.

Pro hmotnost peroxidu vodíku v původní 100 ml odměrné baňce platí vztah:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2) \times M_r(\text{H}_2\text{O}_2) \times F_{zř}$$

kde M_r je relativní molekulová hmotnost H_2O_2 a $F_{zř}$ je poměr mezi celkovým objemem vzorku a objemem vzorku použitým pro jednu titraci, tj. v tomto případě je $F_{zř} = 10$.

Po dosazení hodnot do výše uvedených vztahů platí sumární rovnice:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times c(\text{MnO}_4^-) \times V(\text{MnO}_4^-) \times M_r(\text{H}_2\text{O}_2) \times F_{zř}$$

za správný postup výpočtu 2 body

c) Stanovení kyseliny peroxooctové

Bodové hodnocení je třeba spočítat pro průměrnou spotřebu odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a to dle následující tabulky:

| Průměrná odchylka | Počet bodů |
|-------------------|------------------------------------|
| 0,0 – 0,3 ml | 8 |
| 0,3 ml – 1,3 ml | $8 \times (1,3 - \text{odchylka})$ |
| $\geq 1,3$ ml | 0 |

Odchylka se udává v absolutní hodnotě (v ml) od hodnoty experimentálně zjištěné organizátory, body se uvádí s přesností na 0,5 bodu.

celkem za spotřeby max. 8 bodů

Dle rovnice uvedené v zadání platí pro stechiometrický poměr mezi stanovovanou kyselinou peroxooctovou a odměrným roztokem thiosíranu poměr 1:2. Vzhledem k tomu, že se jedná o nepřímou titraci, lze látkové množství stanovované kyseliny vypočítat dle vztahu:

$$n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3) = \frac{1}{2} \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

kde $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ je látková koncentrace odměrného roztoku thiosíranu a $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ je jeho spotřeba při stanovení.

Hmotnost stanovené kyseliny peroxooctové v původní 100 ml odměrné baňce je dána vztahem:

$$m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3) = n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3) \times M_r(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3) \times F_{zř}$$

kde M_r je relativní molekulová hmotnost $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ a $F_{zř}$ je poměr mezi celkovým objemem vzorku a objemem vzorku použitým pro jednu titraci, tj. v tomto případě je $F_{zř} = 10$.

Po dosazení hodnot do výše uvedených vztahů pro množství $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ v mg ve 100 ml odměrné baňce platí:

$$m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3) = 0,5 \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times 76,05 \times 10$$

Do výpočtů je třeba spotřeby odměrných roztoků dosazovat v ml, koncentrace v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Hmotnost hledané sloučeniny pak vyjde v mg.

za správný postup výpočtu 2 body

Úloha 2 Kontrolní otázky

10 bodů

1.

- a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$ nebo lépe
 $\text{R-CHO} + 2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{R-COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ popř.
 $\text{R-CHO} + 2 \text{Cu}^{2+} + 5 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{R-COO}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
 kde R je zbytek sloučeniny tvořící glukosu (cukr ze skupiny aldohexos), tedy sumárně
 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$
- b) $5 \text{HCOOH} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 4 \text{I}_2 + 10 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 8 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{HCHO} + \text{I}_2 + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$

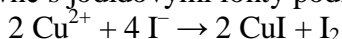
za každou vyčíslenou rovnici 0,5 bodu, celkem 2 body

2.

- a) *teplotou* – např. standardizace MnO_4^- na kyselinu šťavelovou, kdy tato reakce je autokatalyzována vznikajícími Mn^{2+} ionty, přičemž tato reakce je možná díky překonání aktivační energie v důsledku zahřátí roztoku, nebo bromatometrické stanovení Sb^{3+} , které rovněž vyžaduje zvýšenou teplotu
- b) *pH* – např. oxidace arsenitanu jodem na arseničnan probíhá kvantitativně jen v slabě alkalickém prostředí ($\text{pH} = 8,0$), zatímco v kyselém prostředí probíhá reakce zcela obráceně, tj. arseničnan oxiduje kvantitativně jodid na jod
- c) *přídavkem komplexotvorného činidla*, které váže jednu z forem redoxního páru do komplexu a tím mění poměr oxidované a redukované formy příslušného redoxního páru – např. přídavek Reinhardtova-Zimmermanova roztoku ke vzorku při manganometrickém stanovení Fe^{2+} iontů, kdy přítomná kyselina fosforečná váže vznikající ionty Fe^{3+} do bezbarvého komplexu $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$

za alespoň jeden způsob ovlivnění rychlosti oxidačně-redukčních reakcí 2 body

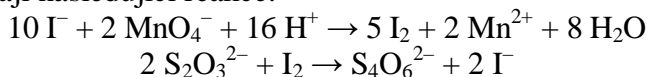
3. Měďnaté ionty reagují kvantitativně s jodidovými ionty podle rovnice:



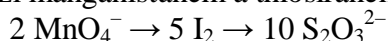
Standardní redoxní potenciál systému $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ má sice negativnější hodnotu než potenciál systému I_2/I^- , ale protože jodid měďný je málo rozpustný, je potenciál systému $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ pozitivnější než systému I_2/I^- , takže uvedená reakce probíhá zleva doprava. Hodnoty redoxního potenciálu I_2/I^- lze měnit změnou koncentrace (resp. aktivity) jodu nebo jodidu.

za vysvětlení průběhu reakce 2 body

4. Při stanovení probíhají následující reakce:



Pro stechiometrický poměr mezi manganistanem a thiosíranem tedy platí:



tj. poměr 1 : 5

Látkové množství stanoveného manganistanu lze vypočítat dle vztahu:

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5} \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

a koncentrace analyzovaného zásobního roztoku manganistanu je určena vztahem:

$$c(\text{MnO}_4^-) = n(\text{MnO}_4^-) / V(\text{MnO}_4^-)$$

Po dosazení hodnot do výše uvedených vztahů platí:

$$c(\text{MnO}_4^-) = (1/5 \times 0,1203 \times 17,8) / 10 = 0,0428 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1} = \underline{0,0428 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

za výpočet a výsledek 3 body, za vyčíslené rovnice dohromady 1 bod; celkem 4 body

Úloha 3 Analýza neznámých vzorků (doplňková úloha pro kat. E)

40 bodů

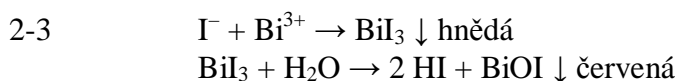
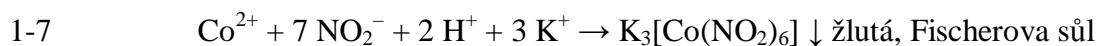
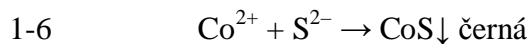
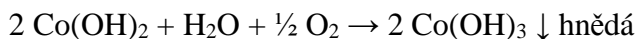
Jednotlivé zkumavky obsahují následující soli:

1. 5% Chlorid kobaltnatý
2. 5% Jodid draselný
3. 5% Dusičnan bizmutitý
4. 5% Fosforečnan sodný
5. 4% Jodičnan draselný
6. 5% Sulfid sodný
7. 20% Dusitan draselný
8. 2% Nitroprussid sodný
9. 7,5% Molybdenan amonný
10. 5% Síran kademnatý

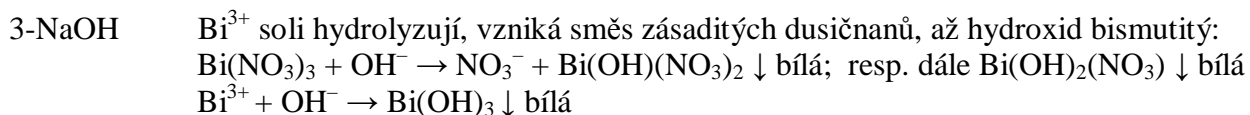
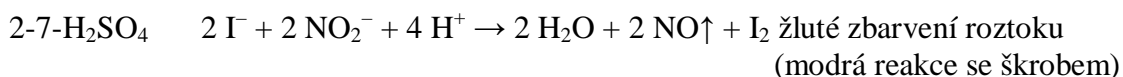
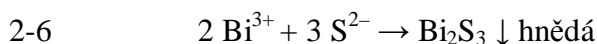
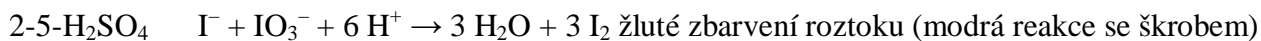
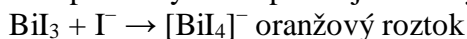
Řešení – důkazové reakce:

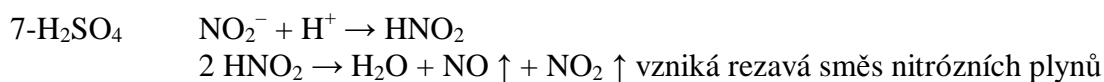
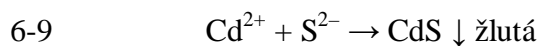
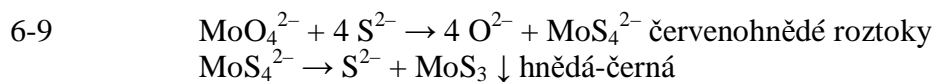
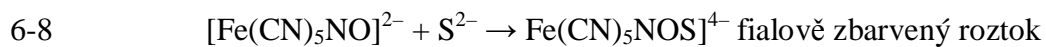
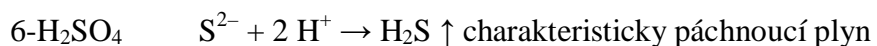
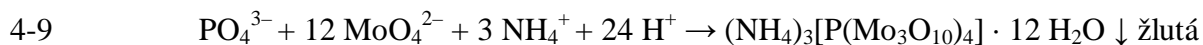


Sraženina se na vzduchu oxiduje podle rovnice:



Oba produkty se rozpouštějí v nadbytku jodidu na jodobismutitany:





*správné určení obsahu zkumavky 2 body, celkem 20 bodů
správná, vyčíslená rovnice 0,5 bodu, celkem 9 bodů
popis vzniklého produktu reakce 0,5 bodu, celkem 9 bodů
přehlednost pracovního listu 2 body*

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Úloha 1 a 2

Pomůcky:

- 2x zábrusová kuželová baňka 250 ml se zátkou
- 2x titrační baňka 250 ml
- 2x byreta 25 ml
- pipeta 5 ml a 10 ml
- odměrný válec 10 ml a 25 ml
- kádinka 50 a 250 ml
- váženka, lžička
- kahan, trojnožka, síťka, teploměr (do 100 °C)
- stříčka s destilovanou vodou

Chemikálie:

- odměrný roztok KMnO_4 ($c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- odměrný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- indikátor škrobový maz
- H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- kostky ledu (destilovaná voda)
- roztok KI ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, roztok 5 % hm.
- zásobní roztok $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- zásobní roztok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- KI – p.a.
- vzorek přípravku PERSTERIL[®] v odměrné baňce 100 ml

Příprava 0,02 M odměrného roztoku KMnO_4

Pro přípravu odměrného roztoku manganistanu je třeba přibližně 3,5 g KMnO_4 p.a. rozpustit v přibližně 1 litru redestilované nebo kvalitní destilované vody a roztok nechat v tmavé láhvi odstát cca 2 týdny. Po této době, kdy dojde k ustálení koncentrace roztoku KMnO_4 je třeba jeho přesnou koncentraci určit titrací zásobního roztoku kyseliny šťavelové přesné koncentrace.

Příprava 0,1 M odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Navážku cca 25,0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpustit v destilované vodě obsahující přibližně 0,1 g uhličitanu sodného (stabilizátor) a doplnit destilovanou vodou na objem 1000 ml. Přesnou koncentraci je třeba určit titrací zásobního roztoku dichromanu draselného přesné koncentrace.

Příprava škrobového mazu:

Přibližně 4 g rozpustného škrobu (pro konzervaci lze přidat 0,01 g HgI_2) v třecí misce rozetřít s malým množstvím destilované vody na kaši, tu po částech převést horkou destilovanou vodou do přiměřené nádoby a doplnit na objem 1000 ml.

Příprava 2 M H_2SO_4

Je třeba rozpustit cca 112 ml kyseliny sírové p.a. (96 %, $\rho = 1,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) v přiměřeném množství destilované vody (cca 750 ml) a po zchladnutí vše doplnit na 1000 ml.

Příprava 0,1 M roztoku KI

Pro přípravu roztoku KI o přibližné koncentraci 0,1 M je třeba na 1 litr roztoku navážít cca 16,6 g jodidu draselného čistoty p.a.

Příprava zásobního roztoku 0,05 M kyseliny šťavelové

Kyselina šťavelová má charakter základní látky. Pro přípravu 1 litru zásobního roztoku je třeba s přesností na 4 desetinná místa cca 6,3050 g dihydrátu kyseliny šťavelové, což je hmotnost odpovídající koncentraci přesně 0,0500 M. Skutečnou koncentraci zásobního roztoku je pak třeba spočítat ze skutečné navážky.

Příprava zásobního roztoku 0,05 M dichromanu draselného

Dichroman draselný má charakter základní látky. Pro přípravu 1 litru zásobního roztoku je třeba s přesností na 4 desetinná místa cca 14,7050 g dichromanu draselného, což je hmotnost odpovídající koncentraci přesně 0,0500 M. Skutečnou koncentraci zásobního roztoku je pak třeba spočítat ze skutečné navážky.

Příprava vzorku z přípravku PERSTERIL[®]

Při přípravě vzorku pro soutěžící je třeba do 100 ml odměrné baňky odměřit cca 50 ml ledové vody, přidat 1–2 ml přípravku PERSTERIL[®] a důkladně promíchat. Z důvodu stability je třeba vzorky připravit bezprostředně před započítáním soutěže.

Úloha 3

Pomůcky:

- stojánek na zkumavky
- zkumavky 15 ks
- kartáček na zkumavky
- držák na zkumavky
- pipetky (12 ks)
- kahan
- zápalky
- stříčka s destilovanou vodou

Známá činidla:

- 1% roztok škrobu
- 2M NaOH
- 15% H_2SO_4

Jednotlivé očíslované zkumavky obsahují neznámé vzorky následujících solí:

1. 5% Chlorid kobaltnatý (okyselit kyselinou octovou, nasytit KCl)
2. 5% Jodid draselný
3. 5% Dusičnan bizmutitý (okyselit kyselinou dusičnou, podléhá hydrolýze)
4. 5% Fosforečnan sodný
5. 4% Jodičnan draselný
6. 5% Sulfid sodný
7. 20% Dusitan draselný
8. 2% Nitroprussid sodný
9. 7,5% Molybdenan amonný
(7,5 g molybdenanu rozpustit v 50 ml dest. vody za tepla, pak přilít do 50 ml konc. HNO_3)
10. 5% Síran kademnatý