



56. ročník

2019/2020

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie E

Teoretická část – Zadání

50 bodů

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Autoři

Vojtěch Musil

VŠCHT Praha

Recenze

RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.

Gymnázium Brno, Křenová, p. o.

Milé soutěžící, milí soutěžící,

v letošním ročníku anorganické chemie a technologie se budeme zabývat metalurgií. Nebudeme se však zabývat pouze průmyslem, ale podíváme se i do laboratoře. Určitě se vyplatí mít obecné povědomí o průmyslových operacích a znalost významných průmyslových procesů jistě usnadní řešení letošních úloh. Z části se budeme také zabývat elektrochemií, která je neodmyslitelnou součástí mnoha průmyslových výrob. K výpočtům bude kromě logického uvažování většinou stačit znalost zákona zachování hmotnosti a stechiometrických výpočtů, neobejdete se tedy bez znalosti vyčíslování rovnic. Při technologických výpočtech s plynou fází budeme uvažovat chování dle stavové rovnice ideálního plynu a složení vzduchu 21 % kyslíku a 79 % dusíku. Také se Vám bude hodit základní chemické názvosloví.

Přejeme Vám při řešení letošních úloh hodně zdaru!

Doporučená literatura:

1. Středoškolské učebnice chemie, například: A. Mareček, J. Honza, Chemie pro čtyřletá gymnázia
2. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie prvků; kapitoly o kovech
3. Jako zdroj informací může dobře posloužit i wikipedie, doporučujeme však si informace z ní ověřit.
4. Velmi přínosným zdrojem informací mohou být i krátká dokumentární videa o průmyslu, jako například minisérie od Royal Society Of Chemistry „Industrial Chemistry“, dostupné na:
https://www.youtube.com/playlist?list=PLLnAFJxOjzZs8uuljB_7T4otrip_evaVz

Úloha 1 Železo, od rudy až k oceli**8 bodů**

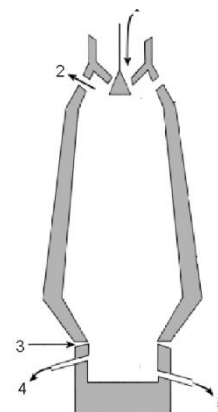
Železo je bezesporu jedním z nejdůležitějších kovů současnosti. Ačkoliv kovové železo získávali již starověcí Egypťané z meteoritů, výrobu z rudy ovládli až Chetitové přibližně 1500 let před Kristem. Dnešní výroba železa se provádí především ve vysokých pecích redukcí oxidů koksem. Mezi nejběžnější rudy železa patří magnetit, křevel a siderit.



Obrázek 1: Bývalá vysoká pec v hutě Františka Josefa, Moravský kras

- 1) **Vypočítejte procentuální obsah železa v uvedených rudách a seřadte je dle obsahu železa.**
- 2) **Jako zdroj železa lze použít i pyrit, avšak je nutno jej před vstupem do vysoké pece upravit, popište tento děj vyčíslenou chemickou rovnicí a příslušnými poloreakcemi oxidace a redukce.**
- 3) **Proč je tato úprava nezbytná?**
- 4) **Přiřadte do nákresu vysoké pece vstupy a výstupy**

- surové železo
- kychtový plyn
- vstup pevných surovin
- struska
- předehřátý vzduch



- 5) **Jak se při výrobě oceli zpracovává surové železo?**
- 6) **Při výrobě surového železa z 650 kg horniny obsahující značné množství pyritu bylo při úpravě z otázky 2 využito 4478 m³ vzduchu za standardních podmínek (řídí se stavovou rovnicí ideálního plynu, složení 21 % obj. kyslík a 79 % obj. dusík). Vzduchu byl použit trojnásobek stechiometrického množství. Jaký byl hmotnostní zlomek pyritu v hornině? Kolik kg surového železa bylo získáno zpracováním ve vysoké peci, jestliže surové železo obsahuje 6 % uhlíku a 1 % nečistot?**
- 7) **Napište alespoň dvě metody přípravy elementárního železa s výrazně vyšší čistotou než železo z vysokých pecí.**

Úloha 2 Výroba hliníku a Bayerův proces

8 bodů

Hliník se v přírodě vyskytuje nejčastěji ve formě bauxitu, který kromě oxidu hlinitého obsahuje také oxid železitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý a další minoritní složky. Výroba hliníku z oxidu je kvůli jeho neušlechtilosti technologicky a energeticky náročná, nejdříve je však potřeba oxid hlinitý separovat od zbytku oxidů. K tomu se využívá Bayerova procesu. Bauxit se částečně rozpouští v roztoku hydroxidu sodného o pH 12 za vzniku rozpustné komplexní sloučeniny.

- 1) **Napište rovnici reakce oxidu hlinitého s hydroxidem sodným.**
- 2) **Který/které oxidy z výše zmíněných se ještě rozpouští v roztoku hydroxidu sodného?**
- 3) **Jakým způsobem se před druhou filtrací odstraňuje/odstraňují rozpuštěný/rozpuštěné oxid/oxidy z roztoku rozpuštěného oxidu hlinitého?**

Získaný hydroxid hlinitý se suší a kalcinuje. Samotná výroba hliníku poté probíhá elektrolýzou, tzv. electrowinningem.

- 4) **Napište poloreakce probíhající na katodě a anodě, odhořívání grafitu z elektrody neuvažujte.**
- 5) **Samotný oxid hlinitý má teplotu tání vyšší než 2000 °C, což činí elektrolýzu taveniny velmi technologicky náročnou, v průmyslu se však využívá způsobu, jak tento problém „obejít“. Najděte v literatuře nebo na internetu tento způsob řešení a krátce ho popište.**
- 6) **Jaká ekologická úskalí tento způsob oproti elektrolýze taveniny oxidu hlinitého přináší?**

ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Autoři

Petr Palivec

VŠCHT Praha

Ing. Ondřej Šimůnek

Ústav organické chemie, VŠCHT Praha

Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha

Recenze

Mgr. Marek Šima

*Střední průmyslová škola chemická akademika Heyrovského,
Ostrava*

Organická část letošního ročníku je zaměřena na aromatické sloučeniny se zvláštním důrazem na nitroderiváty, jejich reakce a použití. Při studiu literatury se zaměřte především na:

- Reakce probíhající na aromatických jádrech (elektrofilní a nukleofilní aromatická substituce), typické reakční podmínky, reakční mechanismy a regioselektivitu
- Přípravu aromatických nitroderivátů, jejich fyzikální a chemické vlastnosti
- Reakce typické pro nitroderiváty (Henryho reakce, oxidace a redukce dusíkatých látek)
- Další reakce typické pro aromáty a jejich funkční deriváty (redoxní reakce benzenových jader, reakce v postranních řetězcích, např. aldolová kondenzace, Cannizzarova reakce, Hoffmannovo odbourávání amidů, Claisenův přesmyk, aza-Claisenův přesmyk, radikálová substituce a další)
- Průmyslové využití aromatických nitroderivátů (léčiva, barviva, výbušniny)

Doporučená literatura:

1. A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia – 2. díl, Nakladatelství Olomouc 1998, str. 120–123, 167–183.
2. A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia – 3. díl, Nakladatelství Olomouc 2011, str. 31–33, 49–50, 91–95, 97, 99–100.
3. J. McMurry: Organická chemie, český překlad 8. vydání, VUTIUM 2015, str. 481–514, 531, 551, 579, 639, 775–780, 818–819.
4. O. Červinka, V Dědek, M. Ferles: Organická chemie, SNTL/Alfa 1982, str. 209–233, 373, 419–445, 452, 458–461, 465, 468–470, 474–475, 505–509, 514.
5. Booth, G. Nitro compounds, Aromatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. vydání, Wiley-VCH 2011, str. 301–317, 339–341.

Úloha 1 Reakce na aromátech**7 bodů**

V první úloze se zaměříme na to, jaké reakce na aromátech mohou probíhat. Zapište rovnici reakce a produkt reakce pojmenujte:

- 1) **Benzenu s kyselina dusičnou (65%) a kyselinou sírovou (96%) v poměru kyselin 1:3.**
- 2) **Benzenu s 1-brom-2-methylpropanem za přítomnosti katalytického množství AlBr_3 .**
- 3) **Benzenu s chlorem za působení UV záření a za atmosférického tlaku.**
- 4) **Toluenu s chlorem za působení UV záření a za atmosférického tlaku.**
- 5) **Toluenu s acetylchloridem v přítomnosti AlCl_3 .**
- 6) **Toluenu s bromem za přítomnosti katalytického množství AlBr_3 .**
- 7) **Nitrobenzenu s methyljodidem za přítomnosti katalytického množství AlCl_3 .**
- 8) **Naftalenu s koncentrovanou kyselinou sírovou za teploty 180 °C.**

V případě, že vznikají dva hlavní produkty, uveďte oba. Pokud reakce neprobíhá, napište „neprobíhá“. Uvažujte průběh reakcí pouze do prvního stupně.

Úloha 2 Henryho reakce**4 body**

Nitroaldolová reakce, známá také jako *Henryho reakce*, je reakce kde *karbonylová skupina* reaguje s *nitroalkanem* v prostředí slabé báze za vzniku β -*nitroalkoholu*. Nutnou podmínkou je, aby nitroalkan měl na uhlíku sousedícím s nitroskupinou alespoň jeden vodík, který je díky nitroskupině kyselý a je možné jej působením báze odštěpit. Vznikající anion se dále aduje na karbonylovou skupinu za vzniku β -nitroalkoholátu, který následně přijímá proton za vzniku β -nitroalkoholu. Tento produkt však není příliš stabilní a při zahřátí probíhá eliminace vody za vzniku nitroalkenu. V případě, že reakci provádíme včetně eliminace vody, nazýváme reakci *Henryho kondenzace*.

Zapište následující reakce a uveďte produkty Henryho kondenzace:

- 1) **butan-2-onu s nitromethanem.**
- 2) **cyklohex-3-en-1-onu s 2-nitropropanem.**
- 3) **benzaldehydu s nitroethanem.**
- 4) **7-methoxynaftalen-2-karbaldehydu s 2-fenyl-1-nitroethanem.**

U každé z reakcí uveďte jak strukturu vznikajícího β -nitroalkoholu, tak strukturu produktu jeho dehydratace.

Úloha 3 Nehoda ve skladu**5 bodů**

Ve skladu chemikálií došlo k nehodě. Láhev s acetonem v polici praskla a rozpouštědlo nateklo do bedny ve spodní polici a zničilo etikety na všech nádobách s chemikáliemi. Na krabici byl však naštěstí nalepený lísteček, na kterém byly napsány tyto informace o obsahu krabice:

- | | | |
|---------------|--------------------|-----------------|
| • Fenol | • Cinnamaldehyd | • Benzylchlorid |
| • Benzen | • Kyselina pikrová | • Benzoan sodný |
| • Benzaldehyd | • Anilin | |

Neznámé chemikálie jste si označili a podrobili sérii testů. Zjistili jste následující informace:

- První lahev obsahovala bezbarvou kapalinu s nepříjemným dráždivým zápachem. Kapalina s vodou vytvářela dvě nemísitelné fáze, avšak po přidání hydroxidu sodného a povaření směsi se dvě fáze smísily, nepříjemný zápach zmizel a objevil se poměrně příjemný nasládlý zápach. Teplota varu látky **A** se pohybovala okolo 180 °C.
- Kapalina v Lahvi **B** měla nažloutlou barvu, byla špatně rozpustná ve vodě a silně voněla po skořici. Při měření teploty varu jste zjistili, že látka se začala vařit až při 249 °C.
- Třetí zkoumaná látka byla pevná a tvořila žluté lupínkovité krystaly. Po vhození pár krystalů do zkumavky s vodou se voda okamžitě zbarvila do jasně žluté barvy, nicméně látka zůstala převážně nerozpuštěná. K rozpuštění došlo až po zahřátí zkumavky na teplotu varu. Při práci jste také zjistili, že látka barví kůži a žluté skvrny od ní jdou velice špatně umýt. Látka **C** po zahřátí začala tát okolo teploty 120 °C. Po zahřátí na vyšší teplotu látka začala prudce hořet a vznikala černý dým.
- Tato látka byla čirá kapalina s nasládlým zápachem. Po smíchání s vodou v poměru 1:1 vznikly dvě kapalné fáze, přičemž látka **D** tvořila horní fázi. Teplota varu látky **D** se pohybovala okolo 80 °C.
- Látka **E** v další lahvi byla rovněž bezbarvá kapalina. V malé koncentraci látka voněla příjemně po mandlích, při vyšších koncentracích se zápach stal nepříjemný až dráždivý. S vodou byla látka špatně mísitelná, avšak po přidání hydroxidu sodného a povaření směsi vůně mandlí zmizela a objevila se stejná vůně jako při reakci látky **A** s hydroxidem sodným.
- Láhev, která obsahovala látku **F**, byla lahev určená na kapaliny a vyrobená z tmavého skla, avšak látka v ní byla tuhá. Po zahřátí lahve v lázni s vroucí vodou obsah roztál. Z Lahve jste do baňky odlili kapalinu narůžovělé barvy a provedli destilaci. Teplota par při destilaci se pohybovala okolo 180 °C. Destilát byla čirá kapalina, která po ochlazení na laboratorní teplotu zatuhla. Vzorek vzniklého destilátu byl za laboratorní teploty špatně rozpustný ve vodě. Po zahřátí na teplotu 40 °C krystalky roztály a vytvořily s vodou dvě fáze. Tyto dvě fáze se při dalším zvyšování teploty spojily v jednu. Vodný roztok měl kyselé pH.
- Chemikálie **G** byla bílá, krystalická látka, poměrně dobře rozpustná ve vodě. Její vodný roztok byl zásaditý a po přidání minerální kyseliny k nasycenému roztoku této látky se vytvořila bílá staženina.
- Poslední láhev byla obalená hliníkovou fólií a obsahovala kapalinu hnědé barvy a nepříjemného rybího zápachu. Destilací jste získali bezbarvou kapalinu. Teplota par při destilaci se pohybovala okolo 185 °C. Vzniklý destilát byl špatně mísitelný s vodou a pH směsi bylo zásadité. Po přidání roztoku kyseliny chlorovodíkové se veškerá látka **H** ve vodě rozpustila.

- 1) **Identifikujte látky A až H. Uvažte také, že látky mohly být staré a podléhat např. oxidaci se vzdušným kyslíkem.**
- 2) **Proč měly látky F a H před destilací jinou barvu než po destilaci? Zapište rovnici děje vysvětlující postupnou změnu zbarvení u látky F.**

FYZIKÁLNÍ CHEMIE**18 BODŮ****Autoři****Erik Kalla**

*Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita v Brně
Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně*

Mgr. Pavla Fialová

RECETOX, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita v Brně

Recenze**Mgr. Radek Matuška**

Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p. o.

Milí soutěžící,

v letošním ročníku chemické olympiády kategorie E v sekci fyzikální a analytická chemie si prohloubíte znalosti o fázových přechodech, fázových rovnováhách a v neposlední řadě fázových diagramech. Proto, abychom zdůraznili významnost této problematiky, jsme zařadili do některých kol i environmentální úlohy ze všedního života zaměřené právě na fázové rovnováhy. Při pečlivé přípravě na domácí a další kola z fyzikální chemie si tedy nezapomeňte nastudovat zejména níže uvedené body, které byste do vyšších kol měli bezpečně ovládat.

- Fázové přechody látek a základní pojmy související s tímto pojmem + termodynamické aspekty včetně Clausiovy a Clausiovy-Clapeyronovy rovnice
- Fázové diagramy pro jednosložkový i vícesložkový systém, nezapomeňte na pojem azeotrop, eutektikum, fázový diagram pevných látek a slitin, diagramy nemísitelných kapalin a pákové pravidlo
- Jednoduché směsi, chemické potenciály kapalin, Raoultův a Henryho zákon
- Kryoskopie, ebullioskopie
- Fázové rovnováhy v životním prostředí s důrazem na pochopení souvislostí v rámci environmentální chemie

I když se možná zdá obsáhlost letošní fyzikální chemie značná, nemusíte se příliš bát. Jednotlivé kapitoly nebudete muset znát až příliš do hloubky a rozhodně po vás nebudeme chtít přesné definice, spíše se při studování zaměřte na pochopení podstaty. Naučte se správně interpretovat fázové diagramy a určitě si zopakujte matematiku. Nebudete však potřebovat derivovat ani integrovat.

Ke všem vyšším kolům olympiády doporučujeme nosit pravítko, při interpretacích a čtení z diagramů se vám bude dost hodit.

Hodně zdaru a nadšení při řešení všech úloh vám přeje celý kolektiv autorů.

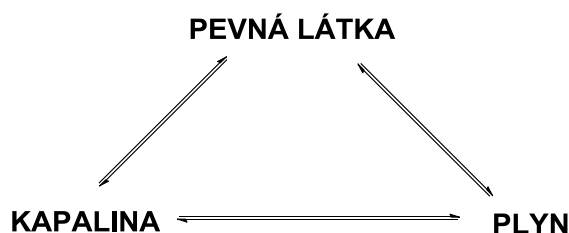
Doporučená literatura

1. P. W. Atkins, J. De Paula, Fyzikální chemie, 9. vydání, VŠCHT Praha 2013, kapitoly 4 a 5
2. A. Malijecký a kolektiv, Breviář fyzikální chemie, 1. vydání, VŠCHT Praha 2000, kapitola 7
3. P. Anděl, Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring, 1. vydání, Evernia 2011, kapitola 3
4. Jakékoliv další internetové nebo knižní zdroje zaměřené na problematiku fázových rovnováh

Úloha 1 Úvod \rightleftharpoons fáze \rightleftharpoons přechod**6 bodů**

K tomu, abyste v pozdějších kolech mohli řešit problémové úlohy, je potřeba nejprve vybudovat velmi pevné základy. Je potřeba začít s těmi nezákladnějšími pojmy. Pokud se chceme bavit o fázových rovnováhách, musíte bezpečně ovládat už fázové přechody a pojmy s těmito přechody spojenými. Pro jednoduchost se budeme bavit o změnách skupenství. Níže máte uvedené schéma.

- 1) **Doplňte jednotlivé používané pojmy, které znázorňují přechod z jedné fáze do druhé, celkově tedy 6 pojmů, a jasně zvýrazněte, k jakému přechodu se vztah pojí.**



K tomu, aby mohlo docházet k jednotlivým fázovým přeměnám je zapotřebí vždy buď odebírat, nebo naopak dodávat teplo.

- 2) **K jednotlivým změnám skupenství vždy doplňte, jestli je při dané přeměně potřeba teplo dodávat, nebo odebírat.**

Pro výše uvedená skupenství se často používají jednopísmenné zkratky.

- 3) **Uvedte tyto zkratky v kulatých závorkách a napište, z jakých anglických slov vychází.**

Pojem související s těmito změnami je bezesporu i var. Ten nastává, pokud se tlak nasycené páry kapaliny vyrovná okolnímu tlaku.

- 4) **Vysvětlete rozdíl mezi varem a fázovou přeměnou, kdy se kapalina mění na plyn.**

- 5) **Vysvětlete pojmy nasycená pára, chemický potenciál, fugacita.**

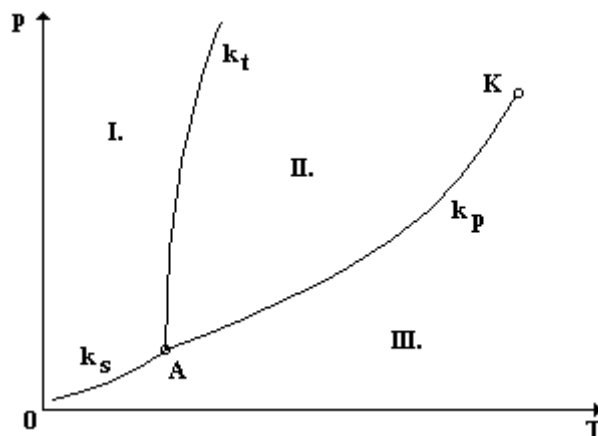
Některé výše uvedené pojmy nyní využijete pro početní příklad.

- 6) **Vypočtete, jaký bude mít vliv zvýšení tlaku o 100 kPa na kapalnou a pevnou fázi oxidu uhličitého ($M = 44,0 \text{ g mol}^{-1}$), které jsou ve vzájemné rovnováze, přičemž jejich hustoty jsou $2,35 \text{ g cm}^{-3}$ a $2,50 \text{ g cm}^{-3}$). Uvedte výpočty a slovní odpověď, jaká fázová přeměna bude preferována.**

Úloha 2 Diagram a H₂O

7,5 bodů

Ted, když už máte alespoň menší povědomí o fázových přechodech, se můžeme posunout zase o kousek dál. V další úloze budete řešit fázový diagram jedné ze základních sloučenin na Zemi – vody. Níže máte zobrazen fázový diagram vody (nejsou zde pro jednoduchost a přehlednost popsány jednotlivá skupenství ledu):



- 1) Jednotlivé římské číslice I, II, III znázorňují fáze. U každé římské číslice uveďte, o kterou fázi se jedná.
- 2) Co označují křivky k_t , k_s , k_p ?
- 3) V grafu jsou 2 význačné body A, K. Vysvětlete, co tyto body popisují a jak se běžně označují.

S pojmem fázový diagram se pojí i spojení fázové pravidlo. Toto pravidlo definoval americký chemik a fyzik J. W. Gibbs. Můžeme říci, že pravidlo udává kritérium rovnováhy v soustavě, tedy přesněji počet parametrů, které lze nezávisle měnit, aniž by byl ovlivněn (aniž by se změnil) počet fází v rovnováze.

- 4) Formulujte rovnici Gibbsovo pravidlo fází a napište, které veličiny/pojmy se ve vzorci vyskytují.
- 5) Uvažujte bod A ve fázovém diagramu vody. Dle fázového pravidla vypočtete počet stupňů volnosti v tomto bodě (postup, výpočet, odpověď). Co z toho plyne pro bod A z hlediska rovnováhy (zkuste pracovat s pojmem nezávislé veličiny)? Pokud uvažujeme bod s jedním stupněm volnosti, jak by se situace z hlediska rovnováhy změnila?

O tom, jak mohou dvě fáze existovat v rovnováze vedle sebe se „starají“ koexistenční křivky. Pokud jsou dvě fáze v rovnováze, pak platí, že jejich chemické potenciály jsou stejné. Pokud uvažujeme směrnici koexistenční křivky jako dp/dT , pak několika úpravami dojdeme až ke vztahu, který označujeme jako Clapeyronova rovnice. Pro koexistenční křivku kapalina-pára po aproximacích dostáváme rovnici Clausiovy-Clapeyronovu.

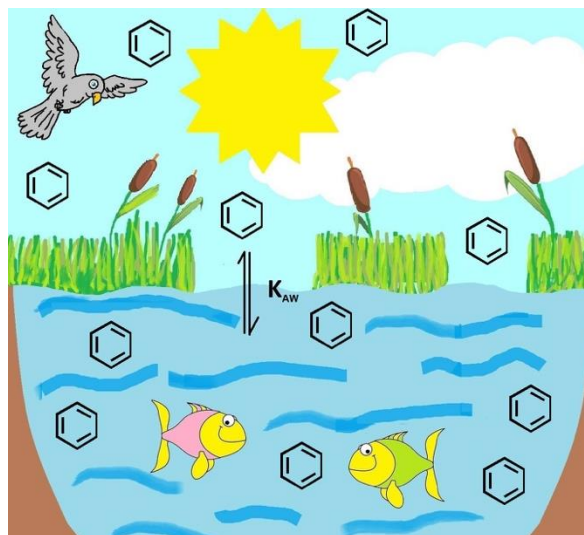
Voda má výparnou enthalpii $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ a bod varu za normálních podmínek $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 6) S použitím integrované Clausiovy – Clapeyronovy rovnice vypočtete tlak nasycených par při $42 \text{ }^\circ\text{C}$ a výsledek uveďte v jednotkách mm rtuňového sloupce.

Úloha 3 Fázové rovnováhy v prostředí

4,5 bodů

S fázovými rovnováhami se můžete setkat běžně v přírodě. Environmentální chemie studuje výskyt a distribuci látek v prostředí, což zahrnuje i fázové přechody látek mezi složkami prostředí. Jelikož jsou přírodní systémy složité, používají se k popisu základních vlastností rozdělovací koeficienty. Rozdělovací koeficient udává rozdělení látky mezi fázemi v rovnováze. Jeden ze stěžejních rozdělovacích koeficientů je rozdělovací koeficient *n*-oktanol–voda, označovaný K_{ow} , který nám poskytuje informaci o lipofilitě (hydrofobicitě) látek.



- 1) Napište vztah pro výpočet K_{ow} s použitím koncentrací.
- 2) Proč se jako organická fáze používá zrovna *n*-oktanol? Jakou fázi v prostředí *n*-oktanol simuluje?
- 3) Máte zadané hodnoty $\log K_{ow}$ (3,72; -9,38; -0,53; 1,21) pro látku X. U jednotlivých koeficientů určete, zdali se bude daná látka vyskytovat převážně v *n*-oktanolu nebo vodě.
- 4) Dalším důležitým rozdělovacím koeficientem je rozdělovací koeficient vzduch–voda (K_{AW}), jehož hodnota pro benzen je 0,22 při 25 °C. V rybníku je koncentrace benzenu $c_w = 300 \mu\text{g m}^{-3}$, v ovzduší $c_A = 40 \mu\text{g m}^{-3}$. Pokuste se určit směr, kterým se benzen bude pohybovat při výměně mezi vzduchem a vodou. Výsledek podložte výpočtem.