



**55. ročník**

**2018/2019**

**TEST ŠKOLNÍHO KOLA**

**Kategorie E**

**ŘEŠENÍ**

## Úloha 1 Vlastnosti sloučenin manganu a chromu

8 bodů

1) Elektronová konfigurace:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ *Za správně zapsanou úplnou elektronovou konfiguraci vhodným způsobem 1,00 bodu.*2) Elektronová konfigurace:  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ *Za správně zapsanou zkrácenou elektronovou konfiguraci vhodným způsobem 1,00 bodu.*

3) Vysvětlení:

Energie d-orbitalu, který je zcela nebo z poloviny zaplněný, je nižší než energie nejbližšího s-orbitalu. Proto v případě  $d^4$  a  $d^9$  prvků dochází k přeskoky jednoho elektronu z s-orbitalu do orbitalu typu d. Např. elektronová konfigurace chromu je:  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ , nikoliv  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ .

*Za správné vysvětlení 1,00 bodu.*

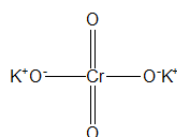
4) Počet nepárových elektronů: 6.

*Za správný počet nepárových elektronů 0,50 bodu.*5) Elektronová konfigurace:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$ **Odověď:** paramagnetický**Zdůvodnění:** Obsahuje nepárové elektrony, které se orientují v magnetickém poli souhlasně s orientací pole.*Za elektronovou konfiguraci 0,50 bodu.**Za správnou volbu 0,50 bodu.**Za správné zdůvodnění na základě existence nepárových elektronů 0,50 bodu.**Celkem 1,50 bodu.*

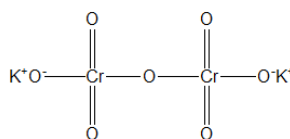
6) Oxidační stav: VI

*Za správný oxidační stav 1,00 bodu.*

7) Strukturální vzorec chromanu draselného:



**Strukturní vzorec dichromanu draselného:**



*Za každou správnou strukturu (nehodnotit geometrii) 1,00 bodu.*

*Celkem 2,00 bodu.*

## Úloha 2 Manganometrie

**8 bodů**

### 1) Výpočet:

Hmotnost navážky získáme jako:

$$m_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{KMnO}_4} = c_{\text{KMnO}_4} \cdot V \cdot M_{\text{KMnO}_4}$$
$$m_{\text{KMnO}_4} = 0,0200 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 158,03 \text{ g mol}^{-1} = 1,58 \text{ g}$$

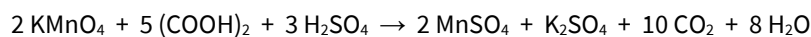
**Hmotnost:** 1,58 g.

*Za jakýkoliv správný postup výpočtu 0,50 bodu.*

*Za numericky správný výsledek 0,50 bodu.*

*Celkem 1,00 bodu.*

### 2) Chemická rovnice:



**Oxidační činidlo:**  $\text{KMnO}_4$ .

**Redukční činidlo:**  $(\text{COOH})_2$

*Za správně sestavenou rovnici (reaktanty a produkty) 1,00 bodu.*

*Za správné vyčíslení rovnice 1,00 bodu.*

*Za oxidační a redukční činidlo po 0,25 bodu.*

*Celkem 2,50 bodu.*

### 3) Výpočet:

Z poměru látkového množství si vyjádříme hmotnost navážky kyseliny šťavelové:

$$\frac{n_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{n_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5}{2} \rightarrow n_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{2} \cdot n_{\text{KMnO}_4} \rightarrow \frac{m_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5}{2} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

$$m_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = M_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{5}{2} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

$$m_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,07 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{5}{2} \cdot 0,0200 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,158 \text{ g}$$

**Navážka:** 0,158 g.

*Za látkovou bilanci 0,50 bodu.*

*Za jakýkoliv správný postup výpočtu navážky 1,00 bodu.*

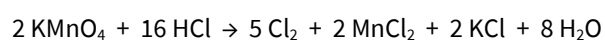
*Za numericky správný výsledek 0,50 bodu.*

*Celkem 2,00 bodu.*

**4) Vysvětlení:**

Manganistan draselný jako silné oxidační činidlo způsobuje oxidaci kyseliny chlorovodíkové na chlor. HCl by tak falešně zvyšovala spotřebu  $\text{KMnO}_4$ .

**Chemická rovnice:**



*Za správné vysvětlení obsahující oxidaci HCl 0,50 bodu.*

*Za správně sestavenou rovnici 1,00 bodu.*

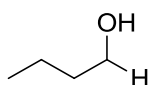
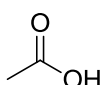
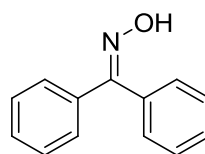
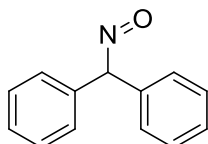
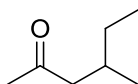
*Za správné vyčíslení rovnice 1,00 bodu.*

*Celkem 2,50 bodu.*

**Použité zkratky**

LDA – lithiumdiisopropylamid

DIBAL-H – diisobutylaluminium hydrid

**Úloha 1 Dopln produkt nebo reakční podmínky****10 bodů****1) Doplnění:****A:****B:****C:****D:****E:****F:**

1. EtMgBr
2. H<sup>+</sup>

**G:**CH<sub>3</sub>Li**H:**

LDA

**CH:**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, KOH**I:**

DIBAL-H

Lze uznat i jiné varianty.

F: 1. EtLi, 2. H<sup>+</sup>H: Jakákoliv jiná báze schopna odštěpit proton v  $\alpha$  pozici vůči karbonylu; neměla by být však dobrým nukleofilem (NaH; *tert*-butoxid apod.)CH: Možná i Clemmensenova redukce (Zn (Hg) + HCl) či H<sub>2</sub> (za vhodné katalýzy).I: Jakékoliv jiné redukční činidlo redukující karboxylovou kyselinu pouze na aldehyd (LiAlH(O*t*-Bu)<sub>3</sub>). Taktéž použití H<sub>2</sub> + Pd/BaSO<sub>4</sub> (Rosenmundova redukce) je možné.

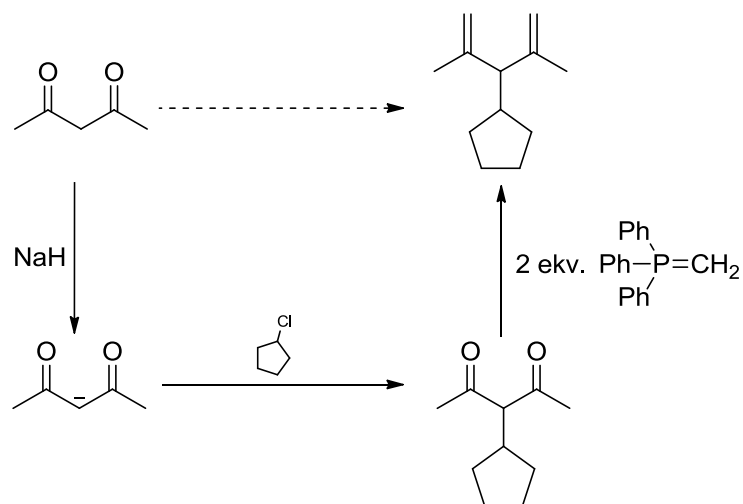
Za každou správnou odpověď 1,00 bodu.

Celkem 10,00 bodu.

## Úloha 2 Vícekrokové syntetické plánování

6 bodů

### 1) Návrh syntézy



Lze uznat i jiné varianty.

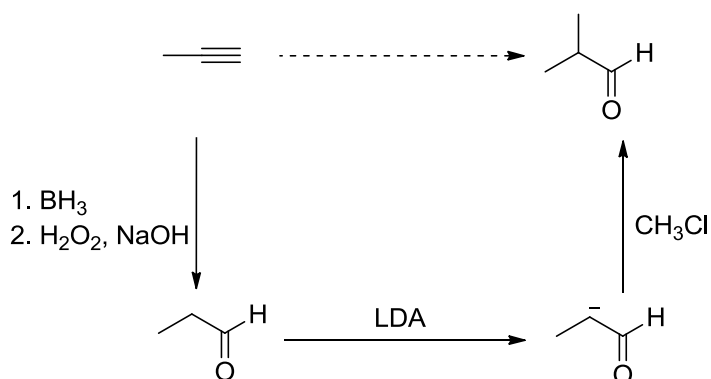
V prvním kroku jakákoliv jiná báze schopna odštěpit proton v  $\alpha$  pozici vůči karbonylu; neměla by být však dobrým nukleofilem (LDA; *terc*-butoxid apod.)

Ve druhém kroku lze použít jiný halogenderivát.

*Za každý správný meziprodukt 0,60 bodu.  
Za každé správné činidlo v jednotlivém kroku 0,60 bodu.*

*Celkem 3,00 bodu.*

### 2) Návrh syntézy:



Lze uznat i jiné varianty.

Ve druhém kroku jakákoliv jiná báze schopna odštěpit proton v  $\alpha$  pozici vůči karbonylu; neměla by být však dobrým nukleofilem (NaH; *terc*-butoxid apod.)

Ve třetím kroku lze použít jiný halogenderivát.

*Za každý správný meziprodukt 0,60 bodu.  
Za každé správné činidlo v jednotlivém kroku 0,60 bodu.*

*Celkem 3,00 bodu.*

**Úloha 1 Plamenové zkoušky draslíku a kobaltové sklo**

**6 bodů**

1) **Elektronová konfigurace draslíku:**  $K(19e^-): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

**Elektronová konfigurace draselného iontu:**  $K^+(18e^-): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

*Za každou správnou elektronovou konfiguraci 0,50 bodu.*

*Celkem 1,00 bodu.*

2) **Barva:** fialová.

*Za správnou odpověď 0,50 bodu.*

3) **Výpočet:**

Rozdíl energie odpovídá vlnové délce podle vztahu:

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}$$

Číselně pak vychází:

$$\lambda_1 = \frac{h \cdot c}{\Delta E_1} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1}}{3,066 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 404,4 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = \frac{h \cdot c}{\Delta E_2} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1}}{3,064 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 404,7 \text{ nm}$$

**Vlnové délky:** 404,4 nm a 404,7 nm.

*Za správný postup výpočtu 0,50 bodu.*

*Za každou numericky správnou vlnovou délku 0,50 bodu.*

*Celkem 1,50 bodu.*

4) **Zdůvodnění:** Intenzita emise záření sodíku je řádově vyšší, než emise draslíku. Intenzivní žlutá barva sodíku tak překrývá fialový plamen draslíku, a ten se těžko identifikuje.

*Za správné zdůvodnění 0,50 bodu.*

5) **Vlnová délka absorpčního maxima:** 590 nm.

**Absorbovaná barva:** žlutá.

**Barva skla:** Modrá.

*Za každou správnou odpověď 0,50 bodu. U vlnové délky tolerovat odchylku 5 nm.*

*Celkem 1,50 bodu.*

- 6) **Vysvětlení:** Kobaltové sklo značně absorbuje žlutou barvu, kterou emituje sodík. Při pohledu skrze kobaltové sklo tak vynikne jinak skrytá emise draslíku, která se skrze kobaltové sklo projeví světlým plamenem.

*Za vysvětlení 1,00 bodu.*

## Úloha 2 Spektrofotometrická tabulka

**3 body**

### 1) Výpočty:

Veškerá pole se vypočítají dle vztahů:

$$A = -\log T = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

#### Doplnění tabulky:

$c_{\text{analyt}} / \text{mol dm}^{-3}$	$A / 1$	$T / \%$	$\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\ell / \text{cm}$
$1,40 \cdot 10^{-4}$	<b>0,157</b>	<b>69,7</b>	1120	1,00
<b><math>7,51 \cdot 10^{-4}</math></b>	0,563	<b>27,4</b>	750	1,00
$2,56 \cdot 10^{-4}$	0,225	<b>59,6</b>	440	<b>2,00</b>
$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,167	<b>68,1</b>	<b>21,5</b>	5,00
<b><math>8,46 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>0,478</b>	33,3	565	1,00
$4,35 \cdot 10^{-3}$	<b>0,674</b>	21,2	1550	<b>0,10</b>

*Za každou správně doplněnou hodnotu 0,25 bodu.*

*Celkem 3,00 bodu.*

## Úloha 3 Kyselina fosforečná v Coca-Cole II: Fosfor v moči.

**9 bodů**

- 1) **Funkce:** Redukční činidlo.

*Za uvedení redukčního činidla 0,50 bodu.*

### 2) Výpočet:

Vzhledem k tomu, že se jedná o značně zředěný roztok, budeme uvažovat, že 1 dm<sup>3</sup> roztoku má hmotnost 1000 g. Hmotnostní zlomek fosforu v dihydrogenfosforečnanu sodném je:

$$w_{\text{P/NaH}_2\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{P}}}{M_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}} = \frac{30,97 \text{ g mol}^{-1}}{119,98 \text{ g mol}^{-1}} = 0,2581$$

V roztoku požadujeme koncentraci 10 ppm hm. P, tedy  $10 \cdot 10^{-6}$  g v 1 g roztoku, tedy  $10 \cdot 10^{-3}$  g v 1000 g roztoku. Požadovaná hmotnost fosforu v roztoku je tedy 0,010 g. Tuto hmotnost obdržíme rozpuštěním



$$m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = \frac{m_P}{w_{P/\text{NaH}_2\text{PO}_4}} = \frac{0,010 \text{ g}}{0,2581} = 0,039 \text{ g}$$

**Hmotnost:** 0,039 g.

*Za jakýkoliv správný postup výpočtu 1,50 bodu.  
Za numericky správný výpočet navážky 0,50 bodu.*

*Celkem 2,00 bodu.*

### 3) Výpočet:

V následujícím výpočtu použijeme značení:  $V_{\text{vz}}$  pro pipetovaný objem vzorku,  $V_{\text{std}}$  pro pipetovaný objem standardu,  $V_b$  pro objem baňky, ve které jsou vzorky ředěny. Vzhledem k tomu, že koncentrace P jsou nízké, budeme uvažovat, že jejich hustota je  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ .

Absorbance vzorku a vzorku s přidavkem standardu jsou:

$$A_{\text{vz}} = \epsilon \cdot \ell \cdot \left( c_{\text{vz}} \cdot \frac{V_{\text{vz}}}{V_b} \right)$$

$$A_{\text{vz+std}} = \epsilon \cdot \ell \cdot \left( \frac{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}} + c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{V_b} \right)$$

Podělením rovnic obdržíme:

$$\frac{A_{\text{vz}}}{A_{\text{vz+std}}} = \frac{\epsilon \cdot \ell \cdot \left( c_{\text{vz}} \cdot \frac{V_{\text{vz}}}{V_b} \right)}{\epsilon \cdot \ell \cdot \left( \frac{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}} + c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{V_b} \right)} = \frac{c_{\text{vz}} \cdot \frac{V_{\text{vz}}}{V_b}}{\frac{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}} + c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{V_b}} = \frac{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}}}{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}} + c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}$$

$$\frac{A_{\text{vz+std}}}{A_{\text{vz}}} = \frac{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}} + c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}}} = 1 + \frac{c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}}} \rightarrow \frac{c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}}} = \frac{A_{\text{vz+std}}}{A_{\text{vz}}} - 1$$

$$\frac{c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{vz}}}{c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}} = \frac{1}{\frac{A_{\text{vz+std}}}{A_{\text{vz}}} - 1} \rightarrow c_{\text{vz}} = \frac{1}{V_{\text{vz}}} \cdot c_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}} \cdot \frac{1}{\frac{A_{\text{vz+std}}}{A_{\text{vz}}} - 1}$$

$$c_{\text{vz}} = \frac{1}{1 \text{ cm}^3} \cdot 10,0 \text{ ppm} \cdot 5 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1}{\frac{0,830}{0,625} - 1} = 152 \text{ ppm}$$

Obsah fosforu v moči za den obdržíme úvahou: Pokud je v moči 152 ppm hm. P, pak v  $1 \text{ dm}^3$ , tj. 1000 g moči je přítomno 152 mg P. Potom celková hmotnost vyloučeného fosforu je:

$$m_P = c_{\text{vz}} \cdot V_{\text{moč,total}} = 152 \text{ mg dm}^{-3} \cdot 1,270 \text{ dm}^3 = 0,193 \text{ g}$$

**Koncentrace P v moči:** 152 ppm hm.

**Hmotnost vyloučeného P za 1 den:** 0,193 g.

*Za jakýkoliv správný postup výpočtu 2,50 bodu.  
Za numericky správný výsledek koncentrace P v moči 0,50 bodu.  
Za numericky správný výsledek hmotnosti P 0,50 bodu.*

*Pokud je výpočet správný na základě špatného vstupního údaje, udělit 0,50 bodu.*

*Celkem 3,50 bodu.*

#### 4) Výpočet:

Korektní metoda řešení spočívá v rigorózním vyjádření rovnovážných koncentrací jak hydrogenfosforečnanu tak dihydrogenfosforečnanu:

$$c_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Vyjádření pomocí species, která nás zajímají, je:

$$c_{\text{total}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_{a1}} + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + \frac{K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$c_{\text{total}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{K_{a2}} + [\text{HPO}_4^{2-}] + \frac{K_{a3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Tedy:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{c_{\text{total}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a3} \cdot K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{c_{\text{total}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

Příslušný poměr je pak:

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{\frac{c_{\text{total}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a3} \cdot K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}}{\frac{c_{\text{total}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}} = \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{\frac{10^{-2 \cdot \text{pH}}}{10^{-\text{p}K_{a1}} \cdot 10^{-\text{p}K_{a2}}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} + 1 + \frac{10^{-\text{p}K_{a3}}}{10^{-\text{pH}}}}{\frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_{a1}}} + 1 + \frac{10^{-\text{p}K_{a2}}}{10^{-\text{pH}}} + \frac{10^{-\text{p}K_{a3}} \cdot 10^{-\text{p}K_{a2}}}{10^{-2 \cdot \text{pH}}}}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{\frac{10^{-2 \cdot 6,50}}{10^{-2,15} \cdot 10^{-7,20}} + \frac{10^{-6,50}}{10^{-7,20}} + 1 + \frac{10^{-12,32}}{10^{-6,50}}}{\frac{10^{-6,50}}{10^{-2,15}} + 1 + \frac{10^{-7,20}}{10^{-6,50}} + \frac{10^{-12,32} \cdot 10^{-7,20}}{10^{-2 \cdot 6,50}}} = 5,01$$

Podstatě elegantnější způsob spočívá v úvaze, že pH moči ovládá v zásadě fosforečnanový pufr. Předpokládáme tedy směs hydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu jako jediné existující složky ve směsi a použijeme výraz pro druhou disociační konstantu:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} = \frac{10^{-6,50}}{10^{-7,20}} = 5,01$$

**Molární poměr  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ : 5,01.**

*Za jakýkoliv správný postup výpočtu 2,50 bodu.*

*Udělit dílčí body za vyjádření koncentrace jednotlivých species po 0,50 bodu.*

*Udělit plný počet bodů za správný výpočet na základě pH pufru.*

*Za numericky správný výsledek 0,50 bodu.*

*Celkem 3,00 bodu.*