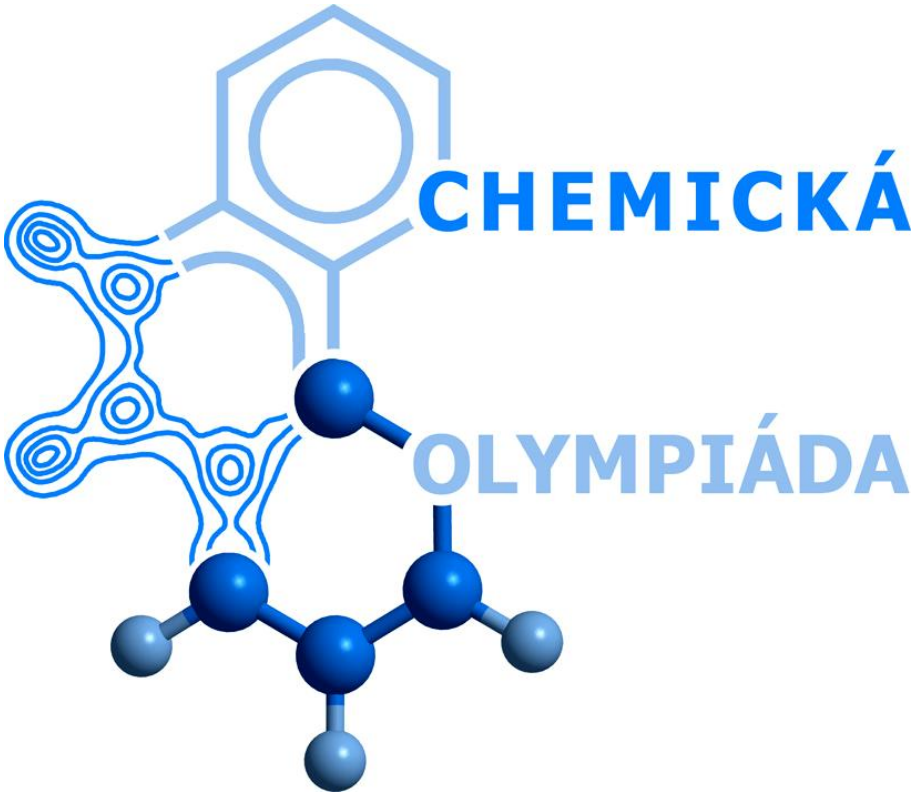
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Ústřední komise Chemické olympiády

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE



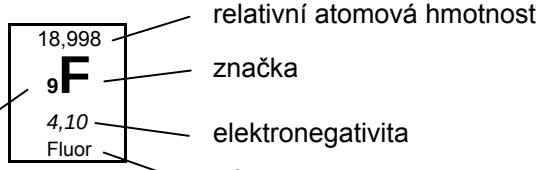
50. ročník

2013/2014

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

SOUTĚŽNÍ ÚLOHY TEORETICKÉ ČÁSTI
časová náročnost: 120 minut

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 1H *2,20* Vodík																	4,003 2He Helium
2	6,941 3Li *0,97* Lithium	9,012 4Be *1,50* Beryllium											10,811 5B *2,00* Bor	12,011 6C *2,50* Uhlík	14,007 7N *3,10* Dusík	15,999 8O *3,50* Kyslík	18,998 9F *4,10* Fluor	20,179 10Ne Neon
3	22,990 11Na *1,00* Sodík	24,305 12Mg *1,20* Hořčík											26,982 13Al *1,50* Hliník	28,086 14Si *1,70* Křemík	30,974 15P *2,10* Fosfor	32,060 16S *2,40* Síra	35,453 17Cl *2,80* Chlor	39,948 18Ar Argon
4	39,10 19K *0,91* Draslík	40,08 20Ca *1,00* Vápník	44,96 21Sc *1,20* Skandium	47,88 22Ti *1,30* Titan	50,94 23V *1,50* Vanad	52,00 24Cr *1,60* Chrom	54,94 25Mn *1,60* Mangan	55,85 26Fe *1,60* Železo	58,93 27Co *1,70* Kobalt	58,69 28Ni *1,70* Nikl	63,55 29Cu *1,70* Měď	65,38 30Zn *1,70* Zinek	69,72 31Ga *1,80* Gallium	72,61 32Ge *2,00* Germanium	74,92 33As *2,20* Arsen	78,96 34Se *2,50* Selen	79,90 35Br *2,70* Brom	83,80 36Kr Krypton
5	85,47 37Rb *0,89* Rubidium	87,62 38Sr *0,99* Stroncium	88,91 39Y *1,10* Yttrium	91,22 40Zr *1,20* Zirconium	92,91 41Nb *1,20* Niob	95,94 42Mo *1,30* Molybden	~98 43Tc *1,40* Technecium	101,07 44Ru *1,40* Ruthenium	102,91 45Rh *1,40* Rhodium	106,42 46Pd *1,30* Palladium	107,87 47Ag *1,40* Stříbro	112,41 48Cd *1,50* Kadmium	114,82 49In *1,50* Indium	118,71 50Sn *1,70* Cín	121,75 51Sb *1,80* Antimon	127,60 52Te *2,00* Tellur	126,90 53I *2,20* Jod	131,29 54Xe Xenon
6	132,91 55Cs *0,86* Cesium	137,33 56Ba *0,97* Barium		178,49 72Hf *1,20* Hafnium	180,95 73Ta *1,30* Tantal	183,85 74W *1,30* Wolfram	186,21 75Re *1,50* Rhenium	190,20 76Os *1,50* Osmium	192,22 77Ir *1,50* Iridium	195,08 78Pt *1,40* Platina	196,97 79Au *1,40* Zlato	200,59 80Hg *1,40* Rtuť	204,38 81Tl *1,40* Thallium	207,20 82Pb *1,50* Olovo	208,98 83Bi *1,70* Bismut	~209 84Po *1,80* Polonium	~210 85At *1,90* Astat	~222 86Rn Radon
7	~223 87Fr *0,86* Francium	226,03 88Ra *0,97* Radium		261,11 104Rf Rutherfordium	262,11 105Db Dubnium	263,12 106Sg Seaborgium	262,12 107Bh Bohrium	270 108Hs Hassium	268 109Mt Meitnerium	281 110Ds Darmstadtium	280 111Rg Roentgenium	277 112Cn Copernicium	~287 113Uut Ununtrium	289 114Uuq Ununquadium	~288 115Uup Ununpentium	~289 116Uuh Ununhexium	~291 117Uus Ununseptium	293 118Uuo Ununoctium

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

grafické zpracování © Ladislav Nádherný, 4/2010

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE — *16 BODŮ*

Úloha 1 Hustota „těžkého“ ledu — 3 body

Skutečnost, že led plave na vodě (a má tedy nižší hustotu) je všeobecně známá, odborně se jí říká *hustotní anomálie vody* a známe ji už ze školního kola.
Vodík má však dva stabilní izotopy, z nichž těžší – deuterium – ^2H = D, má značné využití v jaderných technologiích a v některých speciálních fyzikálně-chemických metodách a procesech (např. při měření NMR spekter). Z tohoto důvodu se v ohromném měřítku vyrábí tzv. těžká voda, D_2O. Chemicky je téměř nerozlišitelná od vody normální, „lehké“, H_2O; v pevném stavu má dokonce identickou strukturu ledu s téměř shodnými mřížkovými parametry. Za předpokladu, že jsou mřížkové parametry ledu z „lehké“ i z „těžké“ vody stejné, určete, zda led z těžké vody plave na lehké vodě.
r(led, 0 °C) = 917 kg·m^{-3}, r(voda, 0 °C) = 1000 kg·m^{-3}, A_r(H) = 1,00; A_r(D) = 2,00; A_r(O) = 16,00

Vypočítejte hustotu „těžkého“ ledu a rozhodněte, jestli plave na lehké vodě.

Úloha 2 Hydrolýza Grignardových sloučenin — 6 bodů

Přítomnost vody vadí řadě organokovových sloučenin. Této vlastnosti lze využít i při stanovení jejich koncentrace:

25,0 ml roztoku methylmagnesiumbromidu v diethyletheru bylo hydrolyzováno nadbytkem vody. Vzniklý plyn byl jímán v eudiometru – reakcí vzniklo 552 cm^3 plynu (za podmínek v laboratoři při teplotě 26,5 °C a tlaku 99,7 kPa).

1. Jaký je plynný produkt při hydrolýze methylmagnesiumbromidu? Uvědomte si, jaká je polarita vazby uhlík–kov!

2. Napište rovnici hydrolýzy methylmagnesiumbromidu.

3. Vypočítejte koncentraci výchozího Grignardova činidla v jednotkách mol·dm^{-3}.

Úloha 3 Syntéza značených sloučenin — 7 bodů

Navrhněte přípravu následujících izotopově značených sloučenin. Jako zdroj deuteria uvažujte těžkou vodu, D_2O. Pro každou látku napište vyčíslenou rovnici navrhované přípravy:

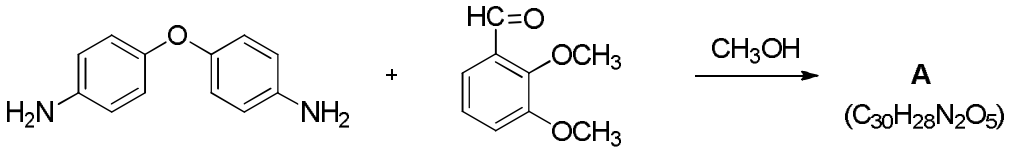
(1) NaOD **(2)** ND_3 **(3)** D_3PO_3
(4) CH_3OD **(5)** D_2SO_4 **(6)** C_6H_5D (monodeuterovaný benzen)
(7) C_2D_2

ORGANICKÁ CHEMIE — *16 BODŮ*

Úloha 1 Dusíkaté deriváty — 6 bodů

Amoniak a jeho deriváty představují širokou škálu nukleofilů, které se mohou adovat na karbonylovou skupinu.

1. Na rozcvičení doplňte následující reakci. Kolik signálů byste očekávali v ^{1}H NMR spektru látky **A**?



Adice aminů obvykle vyžaduje kyselou katalýzu. Nicméně se musí pracovat opatrně, prostředí nesmí být příliš kyselé.

2. Jakou roli hraje kyselina v mechanismu?

3. Co by se stalo, pokud by reakční prostředí bylo příliš kyselé?

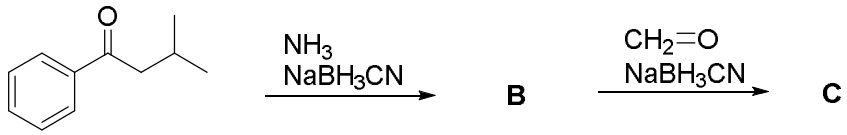
Iminy bývají nestabilní a rychle se rozkládají na výchozí látky. Výjimkou jsou iminy, ve kterých je na dusíku vázána nějaká elektronegativní skupina. Typickými zástupci takových sloučenin jsou oximy, hydrazony a semikarbazony.

4. Napište chemické rovnice reakce cyklohexanonu s hydroxylaminem, 2,4-dinitrofenylhydrazinem a semikarbazidem.

5. Jaký význam (spíše historický) měly 2,4-dinitrofenylhydrazony?

6. Také sekundární aminy mohou reagovat s karbonylovými sloučeninami jako nukleofily. Napište rovnici kysele katalyzované reakce cyklohexankarbaldehydu s pyrrolidinem a napište, jak se nazývá třída sloučenin, kam produkt reakce patří.

7. Doplňte následující schéma:

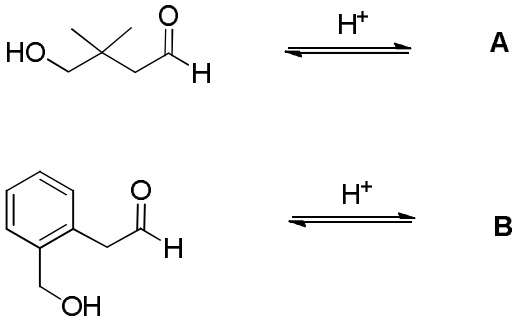


Úloha 2 Acetaly podruhé — 6 bodů

1. Napište rovnici popisující vznik hemiacetalu a následně acetalu z cyklohexanonu a ethylenglykolu.

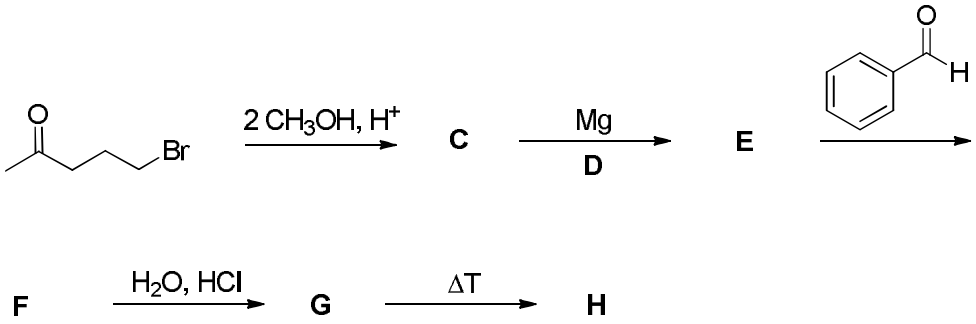
2. Vysvětlete, proč ethylester pyrohroznové kyseliny ($CH_3COCOOEt$) tvoří acetal rychleji než aceton.

3. Doplňte produkty následujících reakcí.



Acetaly jsou stabilní v zásaditém prostředí. Této jejich vlastnosti se využívá při chránění karbonylové skupiny pro reakce prováděné za bazických podmínek.

4. Doplňte následující schéma:



5. Proč je nezbytné chránění karbonylové skupiny v této reakční sekvenci?

Úloha 3 Acetoacetátová syntéza 4 body

Acetoacetátová syntéza využívá reaktivity ethyl-acetoacetátu (ethyl-3-oxobutanoátu) a umožňuje syntézu alkylketonů z vhodných alkylhalogenidů.

1. Napište rovnici reakce ethyl-acetoacetátu s ethoxidem sodným v ethanolu. Nakreslete rezonanční struktury produktu této reakce.

2. Využijte principu acetoacetátové reakce a navrhněte přípravu 2-ethylcyklopentanonu z diethylhexandioátu.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE — *16 BODŮ*

Úloha 1 Moře — 9 bodů

Země je pokryta z více než 70 % moři a oceány, jež jsou tvořeny převážně vodou. Jsme tomu rádi, neboť voda má abnormálně vysokou specifickou tepelnou kapacitu (4,15 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$), a na povrchu planety se tak udržuje celkem konstantní teplota. Uvažujme, že na Zemi dopadá záření o intenzitě 680 $W \cdot m^{-2}$, přičemž třetina dopadajícího záření se odrazí.

1. Kolik procent dopadající sluneční energie bude pohlceno vodou do hloubky 1 m pod hladinu?

2. Jak se změní teplota svrchní vrstvy vody o tloušťce 1 m po 1 hodině vystavení slunečnímu svitu? Výměnu tepla s okolím zanedbejme. Pokud jste nevyřešili úlohu z bodu 1., vyřešte tuto úlohu s předpokladem, že se do 1 m pohltí veškerá neodražená sluneční energie.

3. Vysoká tepelná kapacita kapalné vody je způsobena:

   a) Lomeným tvarem molekuly vody
   b) Kvantovou povahou atomu vodíku
   c) Vodíkovými vazbami
   d) Přítomností ledových krystalků v kapalné vodě, které ji ochlazují

   Potřebná data: hustota vody při teplotě 25 °C $\rho_{H2O} = 997\ kg \cdot m^{-3}$, extinkční koeficient vody pro vlnovou délku 580 nm $\varepsilon_{580} = 2 \cdot 10^{-5}\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Hluboko v moři je kromě nedostatku světla i vysoký tlak a člověk se tam může podívat jen s patřičným vybavením (vzpomeňme režiséra Jamese F. Camerona a jeho návštěvu Mariánského příkopu ponorkou). Za určité teploty a tlaku koexistuje voda s plyny ve formě klatrátů – krystalických látek připomínajících led. Klatrát methanu tvoří krystaly, v jejichž elementární buňce (tzv. struktura II, kubická mříž s hranou délky 1730 pm) je 24 molekul CH_4 a 136 molekul H_2O.

4. Napište dva filmy, které James F. Cameron režíroval.

5. Jaký objem by zaujímal veškerý plynný methan uvolněný z 1 kg klatrátu II při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar?

6. Na základě tabulky určete pravdivost tvrzení.

	O_2	**CH_4**	**He**
K_H / [atm]	$4{,}25 \cdot 10^4$	$4{,}31 \cdot 10^4$	$50 \cdot 10^5$
Mol. obsah ve vzduchu při stand. tlaku	20,9 %	2 ppm	5 ppm

a) Při dané teplotě a tlaku vzduchu je ve vodě rozpuštěno víc helia než methanu.
PRAVDA NEPRAVDA

b) Při dané teplotě a tlaku vzduchu je ve vzduchu více atomů helia než atomů methanu.
PRAVDA NEPRAVDA

c) Při stejných parciálních tlacích kyslíku a methanu je ve vodě rozpuštěno víc kyslíku.
PRAVDA NEPRAVDA

d) Při stejných parciálních tlacích bude ve vodě rozpuštěno stejné množství helia, methanu i kyslíku.
PRAVDA NEPRAVDA

7. Jaká je hustota klatrátu II? Plave na vodě?

8. Klatrát I má odlišnou strukturu a stechiometrii než klatrát II. Z termodynamických údajů měřených při 273,15 K určete, kolik molekul vody připadá na jednu molekulu methanu v klatrátu I.
aq – roztok
g – plynná fáze
l – kapalná fáze
s – pevná fáze
k – klatrát

(1) CH_4 (aq) ⇄ CH_4 (g) $\quad \Delta H_{R,1} = 19{,}25\ \text{kJ·mol}^{-1}$
(2) $CH_4.nH_2O$ (k) ⇄ $n\ H_2O$ (l) + CH_4 (g) $\quad \Delta H_{R,2} = 53{,}68\ \text{kJ·mol}^{-1}$
(3) $CH_4.nH_2O$ (k) ⇄ $n\ H_2O$ (l) + CH_4 (aq) $\quad \Delta H_{R,3} = 34{,}43\ \text{kJ·mol}^{-1}$
(4) $CH_4.nH_2O$ (k) ⇄ $n\ H_2O$ (s) + CH_4 (g) $\quad \Delta H_{R,4} = 19{,}05\ \text{kJ·mol}^{-1}$

entalpie tání ledu: $6{,}01\ \text{kJ·mol}^{-1}$

Úloha 2 Voda-líh 7 bodů

Voda někdy překáží a je třeba se jí zbavit. Příkladem je směs vody s ethanolem. Při kvašení cukrů vzniká tato směs (ve které jsou ještě další složky, na což teď zapomeňme) s koncentrací ethanolu asi 14 obj. %. Ten můžeme částečně oddělit dobře známou destilací nebo méně známým vymražováním. Na obrázcích níže jsou fázové diagramy pro tuto směs pro rovnováhu kapalina-pára (Obrázek 1) a kapalina-pevná látka (Obrázek 2). Uvažujte hustotu vody $997\ \text{kg·m}^{-3}$ a hustotu ethanolu $785\ \text{kg·m}^{-3}$.

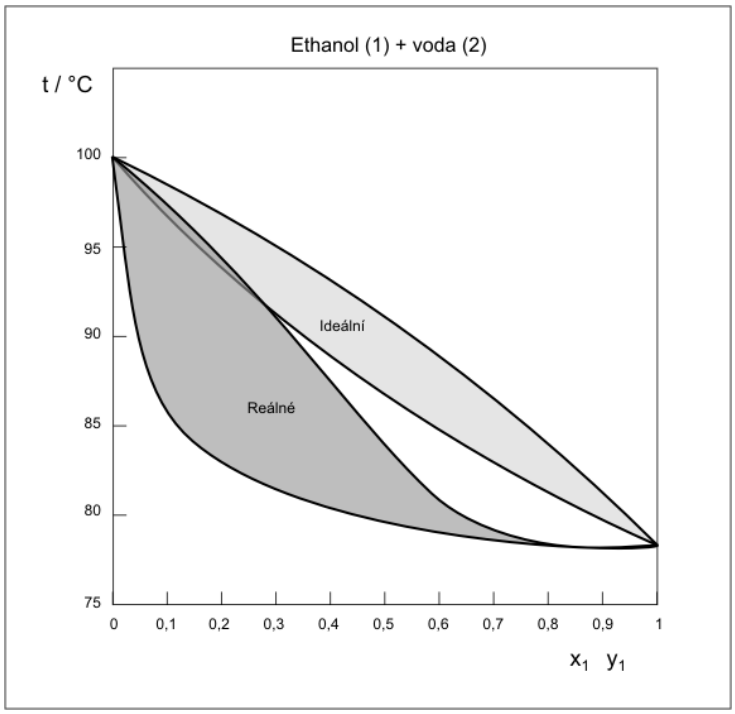
1. Jaký je molární a hmotnostní zlomek ethanolu v kvasu?

2. Jaký bude hmotnostní zlomek ethanolu v prvních kapičkách destilátu?

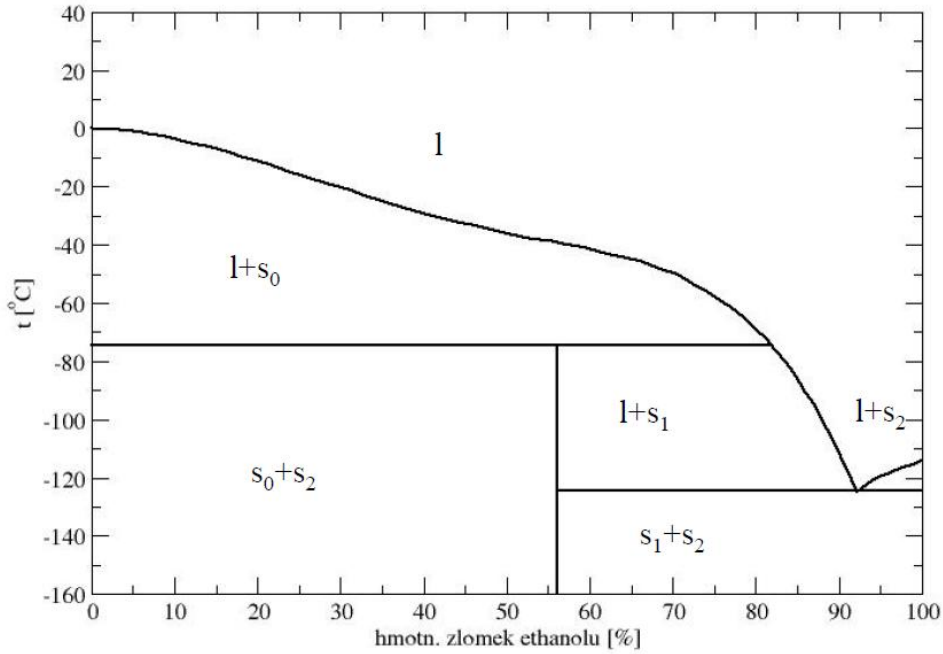
3. Jaký bude hmotnostní zlomek ethanolu v kapalné fázi po vymražení na −40 °C?

4. Kolik vymraženého, zkoncentrovaného alkoholu získáme ze 100 kg kvasu zamraženého na −40 °C?

5. Sektor označený jako $l+s_1$ představuje klatrát ethanolu v rovnováze s kapalinou. Jaká je stechiometrie pevné fáze?



Obrázek 1: Fázový diagram soustavy voda-ethanol pro rovnováhu kapalina pára. x_1 označuje molární zlomek kapané fáze, y_1 označuje molární zlomek parní fáze.



Obrázek 2: Fázový diagram soustavy voda-ethanol.

Vzorečkovník netriviálních vztahů:

Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\ln \frac{p_2^{\mathrm{S}}}{p_1^{\mathrm{S}}} = \frac{\Delta H_{\mathrm{fp}}}{\mathrm{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Clapeyronova rovnice

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta H_{\mathrm{fp}}}{T \cdot \Delta V_{\mathrm{m}}}$$

van't Hoffova rovnice

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_{\mathrm{R}}}{\mathrm{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Osmotický tlak

$$p = c \cdot R \cdot T$$

Lambertův-Beerův zákon

$$A = -\log \frac{l}{l_0} = -\log T = e \cdot c \cdot l$$

$$\ln \frac{l_0}{l} = s \cdot N \cdot l$$

Henryho zákon

$$p \cdot y_2 = x_2 \cdot K_{\mathrm{H}}$$

Raoultův zákon

$$p \cdot y_i = x_i \cdot p^{\mathrm{S}}$$

Objem koule

$$V = \frac{4}{3} p \cdot r^3$$

Povrch koule

$$S = 4 \cdot p \cdot r^2$$

Obvod kruhu

$$o = 2 \cdot p \cdot r$$

Obsah kruhu

$$S = p \cdot r^2$$

Hessův zákon

$$\Delta H_{\mathrm{R}} = \sum_{i=1}^{k} n_i \cdot \Delta H_{\mathrm{m}\,i}^{\mathrm{sl}}$$

Hydrostatický tlak

$$p = r \cdot g \cdot h$$

Stavová rovnice ideálního plynu

$$p \cdot V = n \cdot \mathrm{R} \cdot T$$

Molární objem

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{V}{n} = \frac{M}{r}$$

Snížení teploty tání roztoku

$$\Delta T_{\mathrm{t}} = T_{\mathrm{t}}(\text{rozpouštědlo}) - T_{\mathrm{t}}(\text{roztok}) = K_{\mathrm{K}} \cdot b$$

Kryoskopická konstanta

$$K_{\mathrm{K}} = \frac{\mathrm{R} \cdot T_{NBT,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\mathrm{m1,\,tání}}}$$

Antoineova rovnice

$$\log p^{\mathrm{s}} = A - \frac{B}{C + t}$$

Rovnovážná konstanta

$$\mathrm{aA} + \mathrm{bB} \rightleftarrows \mathrm{rR} + \mathrm{sS}$$

$$K = \frac{[R]^{\mathrm{r}} \cdot [S]^{\mathrm{s}}}{[A]^{\mathrm{a}} \cdot [B]^{\mathrm{b}}}$$

Teplo dodané systému při zvýšení teploty za stálého tlaku

$$Q = n \cdot c_{\mathrm{pm}} \cdot \Delta T = m \cdot c_{\mathrm{p,spec}} \cdot \Delta T$$

Relativní vlhkost vzduchu

$$f = \frac{p_{H_2O}}{p^s}$$

Definice pH

$$p\mathrm{H} = -\log\left[H_3O^+\right]$$

Fyzikální konstanty:

g = 9,81 m·s^{-2}
R = 8,314 J·K^{-1}·mol^{-1}
k = 1,38·10^{-23} J·K^{-1}
N_{Av} = 6,022·10^{23} mol^{-1}
p^{st} = 101325 Pa
m_u = 1,66·10^{-27} kg

BIOCHEMIE — 12 BODŮ

Úloha 1 pH vně a uvnitř buněk — 5 bodů

1. Bakterii *Escherichia coli* lze aproximovat jako válec o průměru 1 mikrometr a délce 3 mikrometry. Jaké je nejvyšší pH uvnitř této bakterie, které ještě má z definice ($pH = -\log[H^+]$) fyzikální smysl? Bodovaným mezivýsledkem je objem bakteriální buňky v litrech.

   Je tato hodnota biologicky možná pro živou bakterii? Proveďte úvahu o tom, proč nelze ani teoreticky přesně nastavit libovolné pH v takto malých objemech.

Acylpyrin (kyselina acetylsalicylová), 2,4-dinitrofenol a některé další látky se chovají jako tzv. ionofory pro H^+ ionty, tj. pronášejí protony přes membránu (cytoplazmatickou, mitochondriální atd.).

2. Proč není vhodné podávat acylpyrin lidem s poškozenou žaludeční sliznicí (např. při žaludečních vředech)?

3. Průvodním jevem otravy 2,4-dinitrofenolem je horečka a hubnutí. Proč?

Úloha 2 Karbonáthydratáza, CO_2 a pH — 7 bodů

Karbonáthydratáza je enzym obsahující v aktivním centru kation zinku a katalyzující reakci oxidu uhličitého s vodou na kyselinu uhličitou.

1. V destilované vodě je v rovnováze se vzduchem rozpuštěno 10 μmol CO_2 na litr. Jaké je pH takové vody? Předpokládejte, že všechen CO_2 je ve vodě rozpuštěn jako kyselina uhličitá a hydrogenuličitan. Zanedbejte autoprotolýzu vody, disociaci do druhého stupně a úbytek kyseliny uhličité disociací, $pK_1(H_2CO_3) = 6{,}35$.

2. Mějme destilovanou vodu v rovnováze se vzduchem z hlediska obsahu oxidu uhličitého (viz otázka 1). Přidáme karbonáthydratázu. Jak se změní pH (roztok se okyselí – pH zůstane stejné – roztok se zalkalizuje) a proč? Uvažujte jen katalytické působení karbonáthydratázy.

3. Karbonáthydratáza je ve velkém množství obsažena v krvi a metabolicky aktivních tkáních. Jakou má funkci?

4. Rybník Hluboš na Chrudimsku (Železné hory) považujte poněkud optimisticky a idealisticky za nádrž čisté vody (přítomnost CO_2 atd. v tomto případě zanedbejte) o objemu 10 000 m^3. Kápneme do něj 0,05 mL kapku 98 % kyseliny sírové (hustota 1,85 g/cm^3, relativní molekulová hmotnost 98) a následně dojde k promísení v celém objemu. Myslíte si, že se pH změní a proč? Jaké bude jeho pH na celá čísla?

5. Ve skutečnosti naměříme poněkud kyselé pH kvůli rozpuštěnému CO_2. Kolik kg CO_2 (relativní molekulová hmotnost 44) je v rovnováze rozpuštěno v Hluboši?

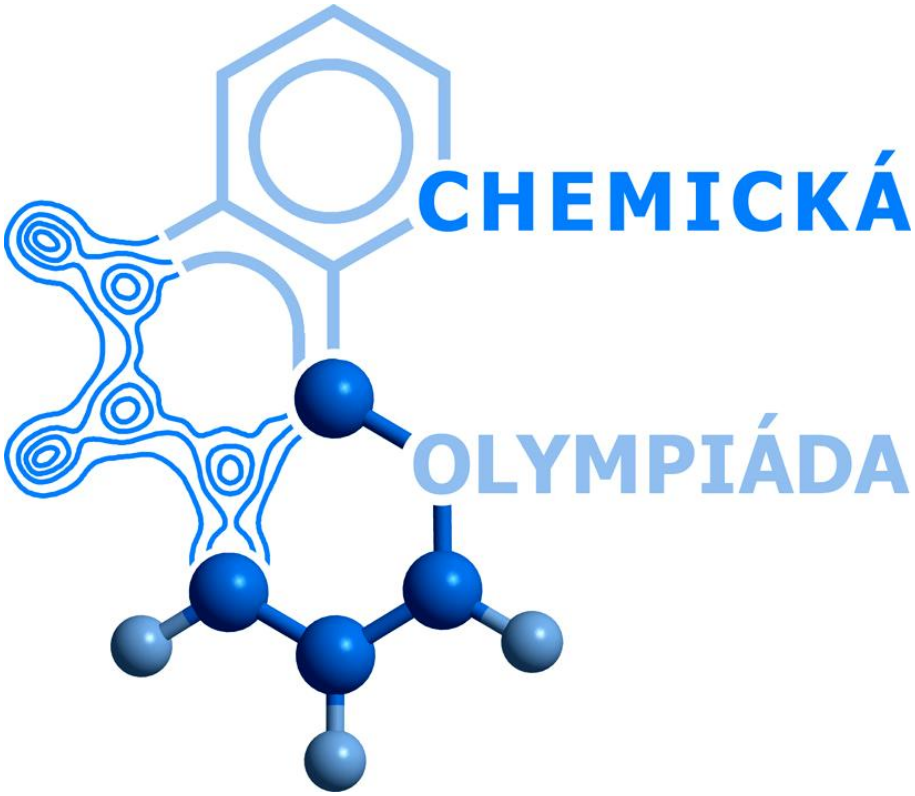
6. Kolik kg sodíku ($A_r = 23$) je možné naházet do rybníku Hluboš, aniž by se příliš změnilo pH (tak, aby se zneutralizovalo max. 10 procent přítomného CO_2 na hydrogenuhličitan). Zanedbejte pufrační kapacitu rybničního kalu (která je zde klíčová, ale je velmi obtížné ji přesně kvanti-

fikovat vzhledem k diskutabilnímu množství kalu v rybníce a jeho proměnlivé iontovýměnné kapacitě, pozn. aut.).

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Ústřední komise Chemické olympiády

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE



50. ročník

2013/2014

KRAJSKÉ KOLO
kategorie A a E

SOUTĚŽNÍ ÚLOHY PRAKTICKÉ ČÁSTI
časová náročnost: 120 minut

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)

Úloha 1 Stanovení chloridů v mořské vodě 40 bodů

Mořská voda (někdy též nazývána slaná) je voda obsažená v oceánech, mořích a některých jezerech. V mořské vodě je rozpuštěná celá řada různých chemických látek, které způsobují její slanost (salinitu). Kromě různých plynů, jako je např. oxid uhličitý, kyslík či dusík, jsou v mořské vodě rozpuštěné sírany, uhličitany a chloridy celé řady kovů. Majoritní podíl na složení mořské vody má z výše jmenovaných látek chlorid sodný.

Chlorid sodný rozpuštěný v mořské vodě lze stanovit argentometricky. Při argentometrii se jako titrační činidlo používá odměrný roztok dusičnanu stříbrného. Při argentometrické titraci se roztokem dusičnanu stříbrného v titrovaném roztoku srážejí chloridové anionty ve formě chloridu stříbrného dle následující titrační rovnice.

$$Cl^-(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

Jako indikátor při argentometrických titracích lze použít fluorescein a tato titrace se označuje jako titrace podle Fajanse. Princip indikace dle Fajanse spočívá v adsorpční povrchové aktivitě vznikající sraženiny chloridu stříbrného. Sraženina chloridu stříbrného vznikající během titrace adsorbuje na svém povrchu chloridové anionty, kterých je před bodem ekvivalence v titrovaném roztoku přebytek. Záporně nabitý povrch sraženiny odpuzuje anionty fluoresceinu, který je slabou organickou kyselinou v titrovaném roztoku disociovanou. Před bodem ekvivalence propůjčují volné anionty fluoresceinu titrovanému roztoku zelenožluté fluoreskující zabarvení. Po ztitrování a tedy i vysrážení veškerých chloridů nabije první nadbytek odměrného roztoku dusičnanu stříbrného povrch sraženiny v titrovaném roztoku kladně adsorbujícími se stříbrnými kationty. Na takto kladně nabitý povrch sraženiny se elektrostaticky váží anionty fluoresceinu z titrovaného roztoku, které ztratí svoji fluorescenci a změní své zabarvení na růžové až červené, čímž indikují konec titrace.
V tomto experimentálním úkolu stanovíte obsah NaCl v mořské vodě argentometricky podle Fajanse. Před vlastní titrací mořské vody si budete nejprve standardizovat odměrný roztok $AgNO_3$ na primární standard NaCl dle následující titrační rovnice.

$$NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Pomůcky:

- stojan s klemou na uchycení byrety
- 25ml byreta
- 10ml nedělená pipeta
- 50ml odměrný válec
- 250ml titrační baňka
- 100ml odměrná baňka
- malá nálevka
- 2× kádinka (100 ml) na doplňování byrety a odpadní roztoky
- kapátko
- pipetovací nástavec nebo balónek
- střička s destilovanou vodou
- ochranné latexové rukavice
- ochranné brýle

Chemikálie:

- 0,05 mol·dm^{-3} odměrný roztok $AgNO_3$
- 0,1000 mol·dm^{-3} roztok NaCl jako primární standard
- 0,2% roztok fluoresceinu jako indikátor
- vzorek mořské vody

Pracovní postup:

Standardizace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného

1. Odměrný roztok dusičnanu stříbrného lze standardizovat na chlorid sodný. Pro standardizaci odměrného roztoku dusičnanu stříbrného odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 ml roztoku 0,1000 mol·dm^{-3} chloridu sodného do 250ml titrační baňky a přidejte odměrným válcem zhruba 40 ml destilované vody a **pouze 2 kapky** roztoku fluoresceinu jako indikátoru.

2. Roztok v titrační baňce titrujte 0,05 mol·dm^{-3} odměrným roztokem $AgNO_3$, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu titrovaného roztoku ze zelenožlutého fluoreskujícího na růžové nefluoreskující zabarvení, nejlépe patrné na vznikající sraženině.

3. Titraci proveďte celkem třikrát a ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku dusičnanu stříbrného na čtyři desetinná místa. Výslednou látkovou koncentraci vyjádřete jako aritmetický průměr tří paralelních měření.

Stanovení NaCl v kapalném vzorku titrací podle Fajanse

1. Ze vzorku mořské vody odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 ml do 100ml odměrné baňky, doplňte po rysku destilovanou vodou a baňku řádně promíchejte.

2. Z takto připraveného zředěného vzorku mořské vody odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 ml do titrační baňky, přidejte asi 40 ml destilované vody a pouze 2 kapky roztoku fluoresceinu jako indikátoru.

3. Vzniklý roztok titrujte 0,05 mol·dm^{-3} standardním odměrným roztokem $AgNO_3$ až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu titrovaného roztoku ze zelenožlutého fluoreskujícího na růžové nefluoreskující zabarvení, nejlépe patrné na vznikající sraženině.

4. Titraci proveďte třikrát a ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení NaCl v kapalném neředěném vzorku mořské vody (o hustotě 1,0 g·ml^{-1}) v hmotnostních procentech. M_r(NaCl) = 58,45.

Otázky a úkoly:

1. Ze získaných spotřeb titračního činidla při standardizaci dusičnanu stříbrného vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku dusičnanu stříbrného na čtyři desetinná místa.

2. Ze získaných spotřeb titračního činidla a výše určené molární koncentrace titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení NaCl v kapalném neředěném vzorku mořské vody (o hustotě 1,0 g·ml^{-1}) v hmotnostních procentech. Na základně zjištěné hmotnostní koncentrace rozhodněte, ze kterého moře by mohl analyzovaný vzorek mořské vody pocházet. Na výběr máte čtyři níže uvedené možnosti.
   a) Rudé moře – 42 g/l
   b) Středozemní moře – 38 g/l
   c) Černé moře – 19 g/l
   d) Baltické moře – 4 g/l

3. Při titraci podle Mohra lze titrovat rozpustné chloridy. Jako indikátor se do titrovaného roztoku přidává roztok K_2CrO_4. Při této titraci se přidávaným titračním činidlem $AgNO_3$ nejprve sráží chloridové anionty, jejichž stříbrná sůl je bílá. Po jejich vysrážení se dalším přídavkem odměrného roztoku $AgNO_3$ překročí součin rozpustnosti Ag_2CrO_4, který se vysráží a jeho červenohnědé zabarvení indikuje konec titrace. Napište a stechiometricky vyčíslete rovnici srážecí reakce mezi odměrným roztokem dusičnanu stříbrného a indikátorem chromanem draselným a pro vzniklý chroman stříbrný napište vztah pro součin rozpustnosti.

Kromě argentometrických titrací se můžeme v případě srážecích titrací setkat též s merkurimetrickými titracemi. Uveďte název odměrného roztoku používaného při merkurimetrických titracích.

Praktická část krajského kola 50. ročníku ChO kategorie A

PRACOVNÍ LIST

soutěžní číslo: ☐

body celkem:

Úloha 1 Stanovení chloridu sodného v mořské vodě — 40 bodů

1. Standardizace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného

Číslo stanovení	1. titrace	2. titrace	3. titrace	
Spotřeba $AgNO_3$ [ml]				Průměr
Koncentrace $AgNO_3$ [mol·dm^{-3}]				

Výpočet koncentrace připraveného roztoku dusičnanu stříbrného:

Body za provedení titrací: ☐

Body za správný výpočet: ☐

2. Stanovení obsahu chloridu sodného v mořské vodě:

Číslo stanovení	1. titrace	2. titrace	3. titrace	
Spotřeba $AgNO_3$ [ml]				Průměr
Procentuální zastoupení NaCl v hm. %				

Procentuální zastoupení NaCl v neředěném kapalném vzorku …… hm. %.

Vzorek mořské vody může pocházet z …… moře.

Výpočet hmotnostního zastoupení NaCl v mořské vodě:

Body za provedení titrací:	
Body za správný výpočet obsahu NaCl:	
Body za správné vyjádření hm. % a určení odhadu:	

3. Rovnice srážecí reakce mezi dusičnanem stříbrným a chromanem draselným, vztah pro součin rozpustnosti chromanu stříbrného:

Body za správně vyčíslenou rovnici:	
Body za vyjádření součinu rozpustnosti:	

4. Odměrný roztok používaný při merkurimetrických titracích:

Body za správnou odpověď: