



58. ročník

2021/2022

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie E

Teoretická část – Zadání

40 bodů, 180 minut

Tabulka vlnočtů vibrací funkčních skupin pozorovatelných IR spektroskopii			
Druh vazby	Název funkční skupiny	Struktura funkční skupiny	Vlnočet vibrace / cm^{-1}
Jednoduchá vazba s atomem vodíku	Uhlovodík	sp^3 -C-H	2960-2850
	Amin	-N-H	3500-3200
	Alkohol ¹	-O-H	3600-3200 (široký)
Dvojně vazby a podobné	Alken	-C=C-	1680-1620
	Enon	-C=C-C=O	1640-1590
	Aromát	-	1600, 1580, 1500
	Nitro	-NO ₂	1560, 1390
Látky obsahující karbonylovou skupinu	Keton ²	R ¹ -C(O)-R ²	1715 ± 10
	Aldehyd	-CHO	+ 15
	Karboxylová kyselina	-COOH	+ 0
	Acylochlorid	-COCl	+ 85
	Ester	-COOR	+ 25
	Anhydrid	(RCO) ₂ O	+ 35, + 110
	Amid	-CONH ₂	- 65
	Aryl keton	Ar-C(O)-R	- 25
	Enon	-C=C-C=O	- 35

¹ Pík hydroxy skupiny v IR spektru je obvykle široký.

² Pro výpočet vlnočtu vibrace funkční skupiny obsahující karbonylovou skupinu se vlnočet vibrace ketonu bere jako základní hodnota, ke které se přičítá či odečítá hodnota uvedená u dané funkční skupiny. Například vlnočet pro vibraci esteru je $(1715 + 25) \pm 10$, tedy $1750\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$.

Vzorečkovník

Definice p(čehokoliv):	$p(\text{čehokoliv}) = -\log(\text{čehokoliv})$	
Aktivita:	$a_i = \gamma_i \cdot c_i$	
Relativní koncentrace:	$c_i = \frac{c_{\text{mol},i}}{c_{\text{ref}}} = [i]$	
Iontová síla:	$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_{\text{mol},i} z_i^2$	
Rovnovážná konstanta:	$K = \prod_i a_i^{v_i}$	
Debye-Hückelova rovnice:	$-\log_{10} \gamma_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 3,3 \cdot \alpha_i \cdot \sqrt{I}}$	
Debye-Hückelův limitní zákon pro zředěné roztoky:	$-\log_{10}(\gamma_i) = A z_i^2 \sqrt{I}$ $A = 0,509 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{1/2}$	
Langmuirova izoterma:	$c_s = c_{s,\text{max}} \cdot \frac{K \cdot c_m}{1 + K \cdot c_m}$	
Stavová rovnice ideálního ho plynu:	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	
Krychle:	$A = 6 \cdot a^2$	$V = a^3$
Válec:	$A = 2\pi \cdot r^2 + 2\pi \cdot r \cdot h$	$V = \pi \cdot r^2 \cdot h$
Koule:	$A = 4\pi \cdot r^2$	$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$
Termodynamická teplota:	$T/\text{K} = T/^\circ\text{C} + 273,15$	
Avogadrova konstanta:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
Molární plynová konstanta:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	

**ANORGANICKÁ CHEMIE****12 BODŮ****Úloha 1 Spinely****6 bodů**

Pozn. autora: Pokud bude v textu napsáno spinel, míní se tím obecný spinel. Pokud bude uvedeno *Spinel* (kurzíva + velké S), jedná se o právě jednu sloučeninu.

Jednou skupinou sloučenin hliníku existující v pevné fázi jsou tzv. spinely. Zde vystupuje hliník spolu s kyslíkem a dalším prvkem ve stechiometrickém poměru AB_2O_4 . Jedním ze základních spinelů je tzv. *Spinel*, kde dalším prvkem mimo hliník je prvek z 2. skupiny. Dalšími zástupci jsou *gahnit* nebo *hercynit*. Jejich elementární buňka obsahuje 8 vzorcových jednotek s motivem nejtěsnějšího kubického (FCC) uspořádání.

1) Napište obecný vzorec spinelu, který popisuje celou buňku (tj. z 8 vzorcových jednotek).

Vzorec:

body:

2) Znáte-li obecný stechiometrický vzorec spinelu a víte, že *Spinel* obsahuje 17,09 % hm. A, 37,94 % hm. B a 44,97 % hm. O, určete, jaký prvek (mimo hliník a kyslík) *Spinel* obsahuje.

Výpočet:

Další prvek:

body:



3) Uveďte, zdali atom **A** odpovídá hliníku, či prvku Vámi identifikovanému a napište vzorec *Spinelu*.

Odpověď:	
Vzorec:	
	body:

Spinely jsou uspořádány tak, že atomy **A** leží v tetraedrických mezerách (tj. místech, kde je atom tetraedricky koordinovaný), **B** pak v oktaedrických mezerách (tj. místech, kde je atom oktaedricky koordinovaný) krystalové mřížky. Naproti tomu však existují i tzv. inverzní spinely, kde polovina atomů **B** je umístěna v tetraedrických mezerách, druhá polovina v oktaedrických a atomy **A** jsou umístěny v mezerách oktaedrických.

4) Kolik tetraedrických a kolik oktaedrických mezer obsahuje jedna základní buňka běžných spinelů (tj. buňka obsahující 8 vzorcových jednotek AB_2O_4)?

Počet tetraedrických mezer:	
Počet oktaedrických mezer:	
	body:

5) Nakreslete základní buňku s oktaedrickými dutinami, tetraedrické dutiny pro přehlednost vynechte. Zakreslete, který atom leží v oktaedrických dutinách, a který ve vrcholech FCC motivů v případě *Spinelu*.

Obrázek:	
	body:



6) Jaké je koordinační číslo atomů ve vrcholech FCC s atomy v oktaedrických dutinách? Krátce okomentujte rozhodnutí.

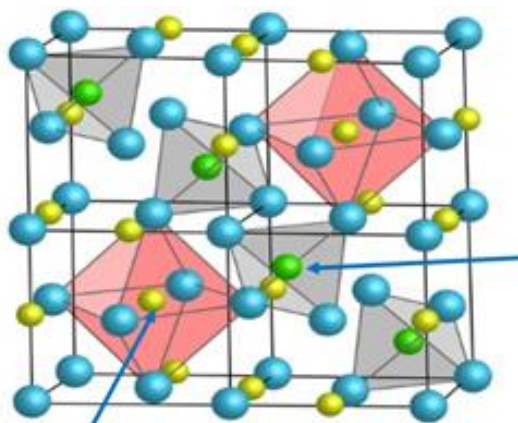
Koordinační číslo(a): Zdůvodnění:	body:
--	--------------

7) Jaké je koordinační číslo atomů, které leží v tetraedrických dutinách?

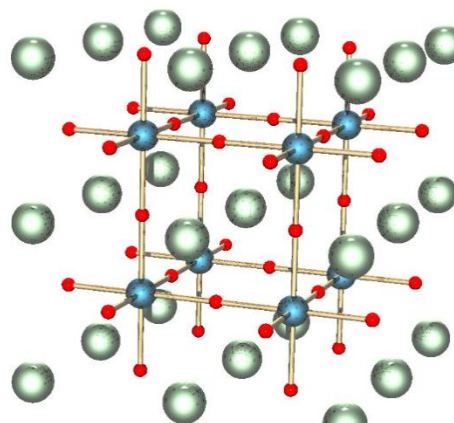
Koordinační číslo:	body:
--------------------	--------------

8) Na základě dosavadních informací určete u krystalových mříží A/B níže, zda se jedná o

- a) spinel
- b) inverzní spinel
- c) jinou krystalickou mřížku



A



B

A =	B =	body:
-----	-----	--------------



9) Mimořádně, spinely jsou z chemického a názvoslovného hlediska jaké sloučeniny? Demonstrujte například na *Spinelu* – uveďte tedy chemický systematický název.

Druh sloučenin:
Systematický název:
body:

Magnetit je příkladem tzv. feritového magnetu. Tyto sloučeniny mají také strukturu spinelu.

10) Napište vzorec a systematický název magnetitu a zkuste vysvětlit, proč u magnetitu hovoříme o uspořádání spinel/inverzní spinel.

Systematický název:
Vzorec:
Zdůvodnění:
body:

Minerál hausmannit je analogií magnetitu, obsahuje však jiný kation. Struktury spinelu dosahuje pouze za určitých podmínek (vysoká teplota). Našel své uplatnění v aluminotermii jako náhrada burelu (MnO_2).

11) Zapište vzorcem hausmannit a uveďte vyčíslenou rovnici aluminotermie.

Vzorec:
Rovnice:
body:

**Úloha 2 Křemičitany a hlinitokřemičitany všeho druhu****6 bodů**

Chemie křemíku je bezesporu velmi pestrá (o tom jste se možná lehce přesvědčili už v uplynulých kolech). Poslední (a zřejmě nejméně triviální) částí chemie křemíku jsou křemičitany a hlinitokřemičitany. Křemičitany, které potkáte běžně v přírodě, můžeme nazývat jako soli kyselin křemičitých jen velmi zřídka. Abychom mohli řešit problematiku těchto sloučenin, zastavme se na úvod u kyseliny křemičité. Ta existuje ve formě kyseliny *meta*- nebo *ortho*-křemičité. Metakřemičitou kyselinu můžeme charakterizovat jako H_2SiO_3 , orthokřemičitou pak H_4SiO_4 .

1) Nakreslete strukturní elektronové vzorce kyseliny metakřemičité a orthokřemičité.

Strukturní elektronové vzorce:

body:**2) Kolikasytné jsou teoreticky výše uvedené kyseliny?**

Sytlost:

body:

Kyselina křemičitá však není stálá a v kyselém prostředí dochází k její kondenzační reakci za vzniku amorfních gelů polymerních kyselin křemičitých. Složení takového gelu je až $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 330:1. Vodu je však možné vypudit zahřátím za vzniku bezvodého amorfního SiO_2 . Absorpce a vypuzení vody je několikanásobně vratné, proto je tato forma sloučeniny hojně využívána.

3) Jak nazýváme běžně bezvodý amorfní SiO_2 ?

Název:

body:



- 7) Napište vyčíslenou rovnici vzniku sodno-vápenatého (běžného) skla, vycházejte z SiO_2 a uhličitanů Na^+ a Ca^{2+} . Předpokládejte, že sodno-vápenaté sklo neobsahuje žádné jiné příměsi a má stechiometrické složení.

Vyčíslená rovnice:

body:

Podle stupně pospojovaných tetraedrů $\{\text{SiO}_4\}$ dělíme křemičitany do několika skupin. Jeden typ označujeme jako křemičitany s řetězovou strukturou. Typickým zástupcem jsou pyroxeny, ve kterých jsou tetraedry $\{\text{SiO}_4\}$ spojeny do řetězců. Stále ale platí, že 2 sousední tetraedry $\{\text{SiO}_4\}$ mohou být spojeny pouze tak, jak jste si odvodili v úkolu 5.

- 8) Nakreslete obecnou strukturu pyroxenu. Použijte vhodné zjednodušení pro jednotku $\{\text{SiO}_4\}$.

Obrázek:

body:

Část atomů v křemičitanové struktuře může být nahrazena jinými prvky, typicky hliníkem. Pak mluvíme o tzv. hlinitokřemičitanech.

- 9) Jaké atomy jsou ve struktuře křemičitanů nahrazeny hliníkem za vzniku hlinitokřemičitanů?

Nahrazení:

body:



Jedna ze tří skupin hlinitokřemičitanů jsou tzv. zeolity. Ty jsou tvořeny trojrozměrnou sítí tetraedrů $\{\text{SiO}_4\}$, kde část atomů je nahrazena hliníkem. Zeolity jsou speciální skupinou látek, která dokáže vázat do své struktury vodu a reversibilně ji odstranit. Dokáží také vázat kationty některých kovů. Jejich uplatnění najdeme i v organické chemii, kde se používají k sušení rozpouštědel (tzv. molekulová síta). Navíc se používají v průmyslu pro odstraňování Ca^{2+} iontů z tvrdé vody. V petrochemii se zase využívá zeolit, který je schopný vyměňovat H^+ ionty pro katalytické zpracování organických látek.

10) Pokud má zeolit A poměr Si:Al = 1:1 a zeolit B poměr Si:Al = 2:1, který z nich bude mít obecně vyšší iontově-výměnnou kapacitu pro kladně nabitě ionty kovů alkalických zemin? Uvažujte pro jednoduchost, že se změnou poměru Si/Al nemění tvar a velikost kavit v zeolitu. Zdůvodněte vaše rozhodnutí.

Rozhodnutí:

Zdůvodnění:

body:

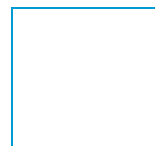
Zeolit ZSM-5, který se používá jako kyselý katalyzátor pro zpracování benzenu nebo 2-methylpropanu, má obecnou strukturu $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($n > 27$). Jeho převodem do H^+ cyklu (H-ZSM-5 zeolit) obdržíme právě zmiňovaný kyselý katalyzátor. Množství kyselých skupin, a tedy i celková hustota kyselosti H-ZSM-5 je závislá na počtu atomů hliníku n v jeho struktuře.

11) Jak se bude s rostoucím stupněm alumiace (tedy s rostoucím n) měnit celková hustota kyselosti H-ZSM-5? Zdůvodněte.

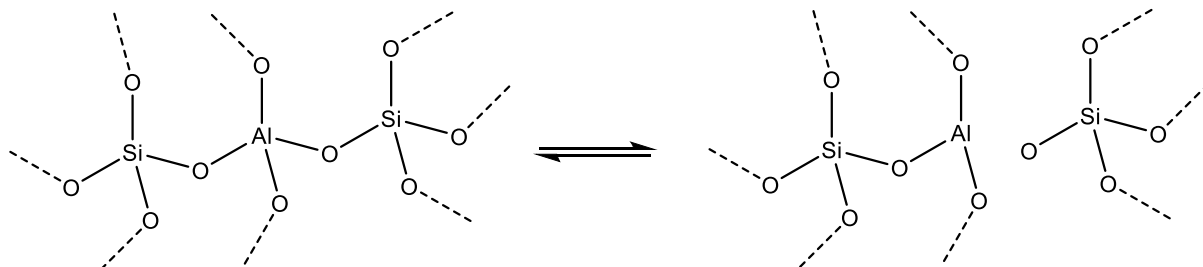
Rozhodnutí:

Zdůvodnění:

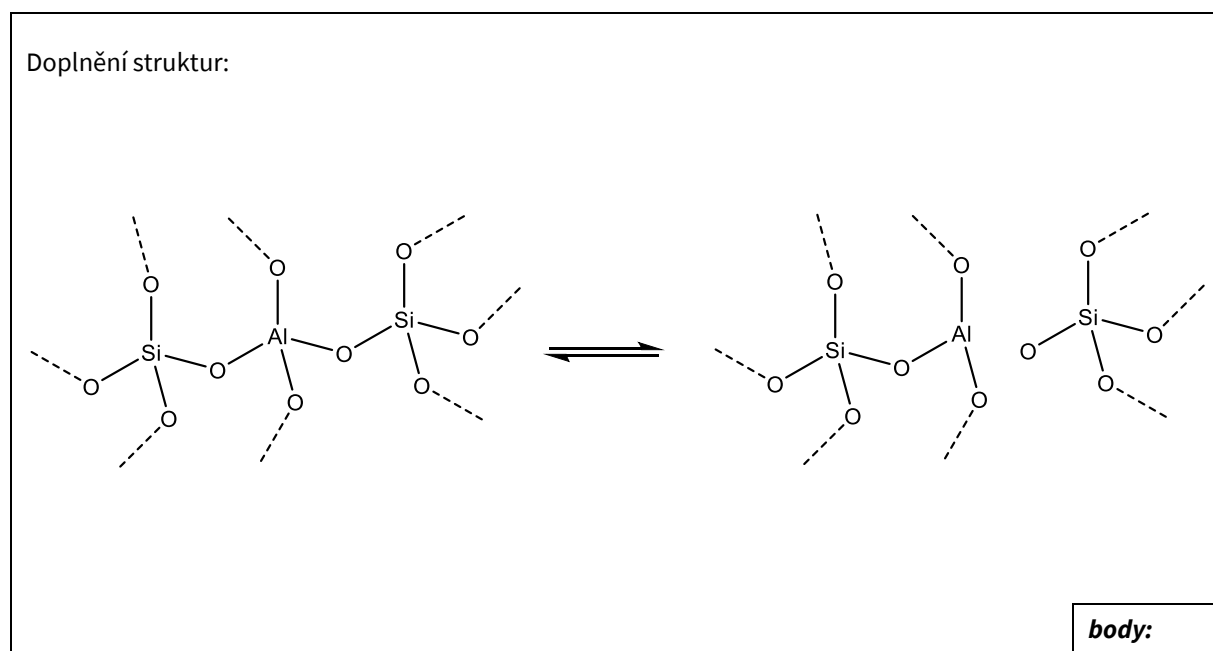
body:

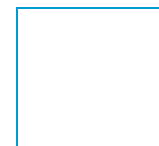


Kyselost zeolitů se vysvětluje na základě uvedených rezonančních struktur části Si-O-Al-O-Si řetězce, který je na obrázku níže.



12) Do obrázku doplňte polohy odštěpitelného atomu H v obou strukturách a naznačte formální náboje na jednotlivých atomech, jsou-li přítomny.





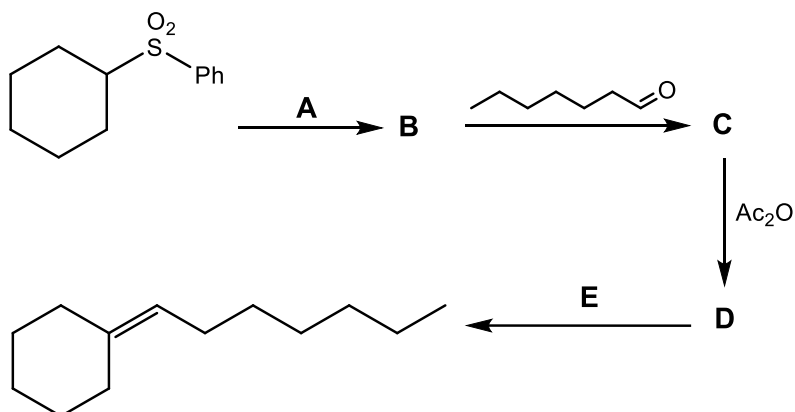
ORGANICKÁ CHEMIE

12 BODŮ

Úloha 1 Juliova olefinace

4 body

Juliova olefinace byla poprvé popsána v sedmdesátých letech minulého století, jakožto alternativa pro přípravu substituovaných dvojných vazeb. Výhodou reakce je její selektivita pro tvorbu *E*-alkenů, čehož se využívá při přípravě přírodních látek. V dnešní době se používají převážně modifikace Juliovy olefinace, které namísto fenylosulfonů používají heterocyklické sulfony, avšak i původní metoda stále nalézá využití. Příkladem je příprava heptylidencyklohexanu z cyklohexylfenylsulfonu, uvedené níže:



(Poznámka: Ac – acetylová skupina, Ph – fenyl)

1) Doplňte struktury látek A-E.

A:	B:
C:	D:
E:	

body:



- 2) Třetím krokem syntézy heptylidencyklohexanu je reakce meziprojektu C s acetanhydridem (Ac_2O). Nakreslete strukturní vzorec acetylové skupiny, zkracované jako Ac.

Strukturní vzorec:

body:

- 3) Dalším krokem přípravy je redukce pomocí činidla E. Jak se nazývá skupina látek, do které činidlo E patří?

Název skupiny látek:

body:

- 4) Alternativní metoda používá místo činidla E nadbytek sloučeniny Sml_2 . Uveďte systematický název této látky.

Systematický název:

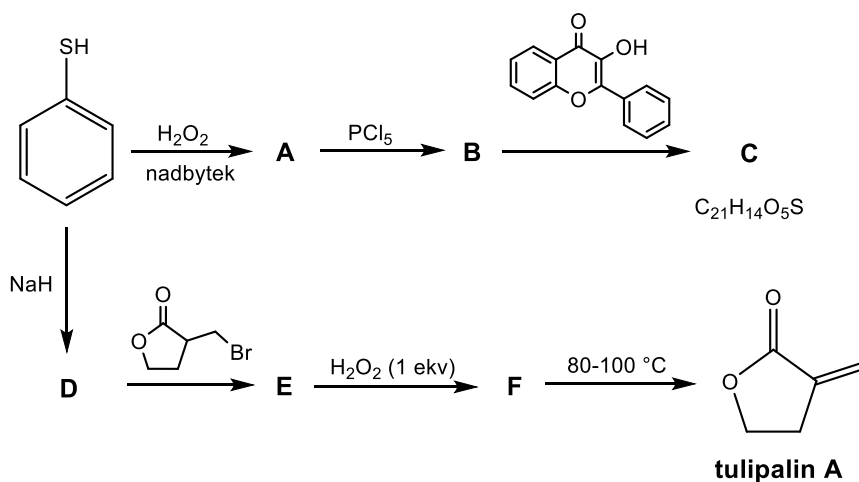
body:



Úloha 2 Příprava organických sloučenin síry

5 bodů

Současný výzkum organických sloučenin síry probíhá několika různými směry. Jedním z takových směrů je příprava fotoaktivních molekul s potenciálním využitím ve strukturní biochemii či medicíně. Ukázkovou přípravou fotoaktivní molekuly je reakce látky **B** s 3-hydroxyflavonem za vzniku produktu **C**. Mimoto, siřné organické sloučeniny jsou důležité meziprodukty pro přípravu α,β -nenasycených karbonylových sloučenin, které jsou užitečné v totální syntéze přírodních látek či některých léčiv. Příkladem syntézy α,β -nenasycených karbonylových sloučenin je syntéza látky **G**, tzv. tulipalinu A.



1) Napište strukturální vzorce látek A až F.

A:	B:
C:	D:
E:	F:

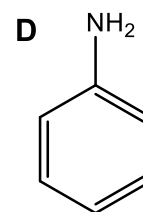
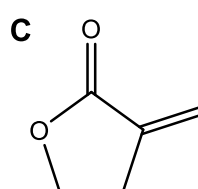
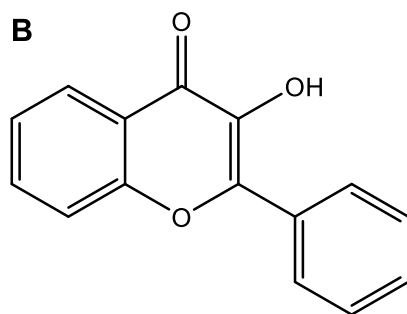
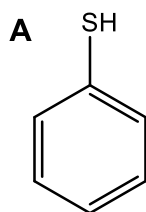
body:



Chemička Eva během laboratorních praktik prováděla přípravu podobnou té výše zmíněné. Na konci praktik si změřila IR spektra 4 látek. Eva je ale popleta a ani k jednomu ze spekter si nenapsala, o jakou látku se jedná. Pomozte Evě správně označit spektra, jestliže znáte struktury látek (viz níže) a všechny důležité píky ve spektrech:

- Spektrum **1**: 2850 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} .
- Spektrum **2**: 1600 cm^{-1} a 1580 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .
- Spektrum **3**: 3400 cm^{-1} (široký), 1660 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} a 1580 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .
- Spektrum **4**: 3400 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} a 1580 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .

(Poznámka: Pokud je mezi hodnotami spojka a, pak se jedná o stejnou funkční skupinu. Například 1590 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} ; hodnoty pro skupinu $-\text{NO}_2$.)

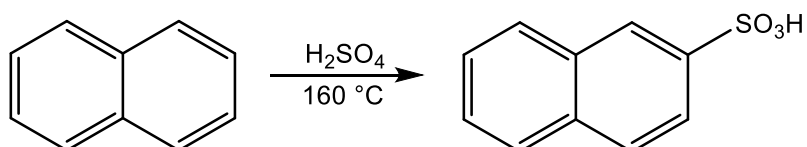


2) Ke strukturám A-D přiřadte spektra 1-4.

A:	B:	C:	D:	body:
-----------	-----------	-----------	-----------	--------------

**Úloha 3 Průmyslová výroba 2-naftolu****3 bodů**

Aromatické sloučeniny obsahující sulfoskupiny patří mezi důležité meziprodukty či finální produkty průmyslové výroby barviv. Mezi tyto látky patří naftalen-2-sulfonová kyselina, která je hlavním produktem sulfonace naftalenu při teplotě nad 160 °C (viz schéma níže):



- 1) Zapište reakční mechanismus sulfonace naftalenu při teplotě nad 160 °C. Součástí mechanismu by měla být i tvorba elektrofilu v koncentrovaném roztoku kyseliny sírové.

Mechanismus:

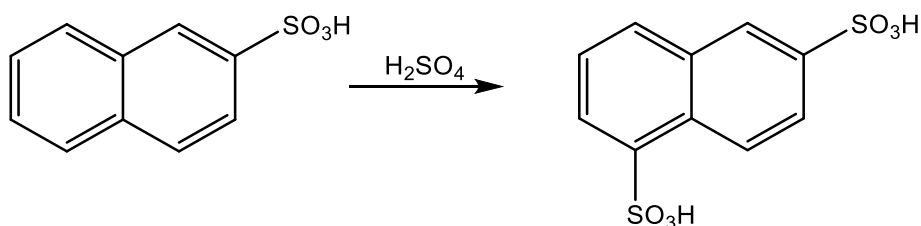
body:



2) Jak se triviálně nazývají pozice C1 a C2 v molekule naftalenu?

Pozice C1:	Pozice C2:
body:	

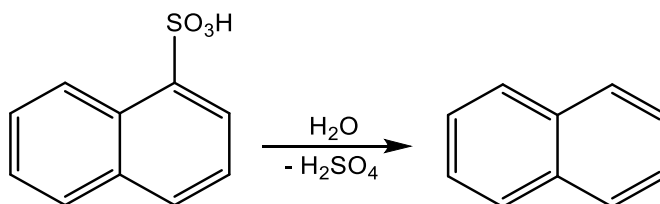
Při vyšší teplotě a delším působení sulfonačního činidla na směs naftalen-2-sulfonové kyseliny dochází ke vzniku disubstituovaných produktů. Jedním ze vznikajících isomerů je i naftalen-2,5-disulfonová kyselina.



3) Při reakci dochází primárně k substituci na benzenovém jádře, na které není vázána sulfoskupina. Vysvětlete, proč dochází k reakci na nesubstituovaném benzenovém jádře.

Vysvětlení:	
body:	

Naftalen-2-sulfonová kyselina je meziproduktem průmyslové syntézy 2-naftolu, látky běžně využívané pro přípravu dříve zmiňovaných barviv. Prvním krokem je právě sulfonace naftalenu za vyšší teploty, kdy vzniká směs naftalen-2-sulfonové kyseliny (85 %) a naftalen-1-sulfonové kyseliny (15 %). Zředění reakční směsi vodou způsobuje hydrolyzu naftalen-1-sulfonové kyseliny (viz schéma), avšak naftalen-2-sulfonová kyselina hydrolyze do značné míry nepodléhá.





- 4) Vysvětlete, proč zředění reakční směsi způsobuje hydrolýzu převážně naftalen-1-sulfonové kyseliny.

Vysvětlení:

body:

Naftalen produkovaný hydrolýzou je poté přehnán vodní parou a roztok naftalen-2-sulfonové kyseliny je neutralizován siřičitanem sodným za vývoje štiplavě páchnoucího plynu. Produkt neutralizace se následně odfiltruje, vysuší a podrobí se alkalickému tavení při teplotách nad 300 °C. Vzniklá tavenina se rozpustí ve vodě a roztok se nasatí plynným kyselinotvorným oxidem, čímž dochází ke vzniku 2-naftolu.

- 5) Zapište rovnici neutralizace naftalen-2-sulfonové kyseliny siřičitanem sodným.

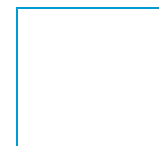
Rovnice:

body:

- 6) Zapište vyčíslené rovnice alkalického tavení produktu neutralizace a následujícího finálního kroku přípravy 2-naftolu.

Rovnice:

body:



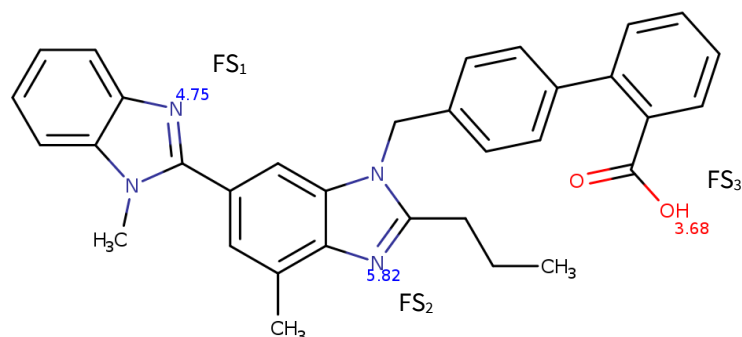
FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Rozpustnost léčiva

6 bodů

Rozpustnost některých léčiv silně závisí na pH, typickým příkladem je lék Telmisartan, který se hojně používá při léčbě vysokého krevního tlaku. Obsahuje celkem 3 funkční skupiny, jejichž pK_a konjugovaných kyselin je vyznačeno na obrázku 1.



Obrázek 1 Telmisartan

Při pH 4,5 se v roztoku vyskytuje všech 8 disociovaných/protonovaných forem tohoto léčiva. Pokud budeme předpokládat, že hodnota každé disociační konstanty je nezávislá na ostatních, pak můžeme výhodně vyjádřit rovnováhu pomocí stupně disociace příslušné funkční skupiny FS_i . Pro stupeň disociace platí

$$\alpha_i = \frac{c(\text{disociovaná } FS_i)}{c(\text{celková } FS_i)} = \frac{c(\text{disociovaná } FS_i)}{c(\text{Telmisartan})}$$

- 1) Zapište všech zbývajících 7 forem, včetně jejich celkových nábojů molekuly. Zápis proveďte symbolicky, např. pro Telmisartan z obrázku: FS_1 a FS_2 jsou disociované (N^1 , N^2), FS_3 je protonovaná ($COOH$), a proto forma = N^1N^2TCOOH .

	Forma	Náboj		Forma	Náboj
1	N^1N^2TCOOH	0	5		
2			6		
3			7		
4			8		

body:



- 2) Zapište vztahy pro rovnovážné disociační konstanty K_a s využitím stupně disociace daní funkční skupiny α_i . Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

$K_{a1} =$

$K_{a2} =$

$K_{a3} =$

body:

- 3) Pomocí stupně disociace zapište bilanci celkového náboje. Jaký průměrný náboj bude mít léčivo při pH 4,5?

Bilance náboje:

Náboj při pH = 4,5:

body:



4) Vypočítejte relativní zastoupení té formy léčiva, která je vyobrazena na obrázku 1 při pH 4,5.

Výpočet:	
Relativní zastoupení:	body:

(Pokud tento příklad nespočítáte, počítejte dále s relativním zastoupením uvedené formy 0,10%).

5) Vypočítejte rozpustnost léčiva při pH 4,5 v jednotkách $\mu\text{g cm}^{-3}$, pokud víte, že forma léčiva na obrázku 1 (tj. $\text{N}^1\text{N}^2\text{TCOOH}$) má maximální rovnovážnou rozpustnost $0,1 \mu\text{g cm}^{-3}$.

$$M(\text{N}^1\text{N}^2\text{TCOOH}) = M(\text{Telmisartan}) = 515 \text{ g mol}^{-1}$$

Výpočet:	
Rozpustnost =	body:

**Úloha 2 Zázrak u pramene Marah****7 bodů**

„Hnul pak Mojžíš lidem Izraelským od moře Rudého, a táhli na poušť Sur. I šli tři dni po poušti, a nenalezli vod. A přišedše do Marah, nemohli piti vod z Marah, nebo byly hořké; protož nazváno jest jméno jeho Marah. Z té příčiny reptal lid na Mojžíše, řka: Co budeme píti? I volal k Hospodinu, a ukázal mu Hospodin dřevo, kteréž jakž uvrhl do vod, učiněny jsou sladké vody. Tu vydal jemu práva a soudy, a tu ho zkusil.“ Exodus 15:23-25

Podle jedné vědecké hypotézy, použil Mojžíš dřevěné uhlí, aby z vody dostal hořké soli, zejména hořečnaté a vápenaté. Uhlí dokáže kromě adsorpce organických látek vázat i některé ionty, obsahuje totiž kyselé skupiny, které vznikají při částečné oxidaci. Pravděpodobně by uhlí mohlo být z akácie egyptské, která byla kvalitní výchozí materiál a byla v této oblasti obvyklá.

V laboratoři jsme se rozhodli otestovat tuto hypotézu. Vzorek dřeva akácie egyptské byl zahříván bez přístupu vzduchu a poté aktivován směsí vodní páry, vzduchu a oxidu uhličitého. Vzniklé uhlí bylo následně promyto 0,01M HCl a poté destilovanou vodou do neutrálního pH. Po vysušení bylo rozdrčeno na malé částice.

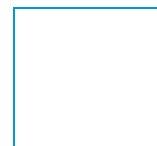
1) Jaké funkční skupiny jsou nejpravděpodobněji zodpovědné za iontově-výměnný charakter uhlí? Jsou silně, nebo slabě kyselé?

Odpověď:

Kyselost:

body:

Efektivní obsah kyselých skupin dostupných na povrchu uhlí lze stanovit pomocí Boehmovy titrace. Vzorek 1,5 g uhlí byl smíchán s 50 ml 0,05M NaHCO₃ a poté zfiltrován. Následně jsme odebrali 10 ml alikvotního podílu, smísili s 20 ml 0,05M HCl a 2 hodiny probublávali dusíkem. Výsledný roztok byl titrován 0,05M NaOH do neutrálního pH (měřeného skleněnou elektrodou). Průměrná spotřeba ze 3 titrací byla 14,9 ml.



2) Vypočítejte koncentraci kyselých skupin ve vyrobeném vzorku uhlí v meq g⁻¹ uhlí.

Výpočet:

Obsah kyselých skupin =

body:

(Pokud nespočítáte tento příklad, počítejte dále s obsahem kyselých skupin 1,00 meq g⁻¹).

3) Napište rovnovážnou reakci výměny iontů mezi uhlím (UH) a vápenatými ionty a vztah pro rovnovážnou konstantu této iontové výměny. Předpokládejte ideální roztok a jednotkové aktivitní koeficienty.

Reakce:

$K(\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+) =$

body:



Předpokládejme, že voda z Marah obsahovala pouze $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. V uzavíratelné nádobě jsme smísili 200 g uhlí, a tolik hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého, tak aby výsledná koncentrace kationtů po doplnění na 1 litr byla $c_m(\text{Mg}^{2+}) = 3000 \text{ mg dm}^{-3}$ a $c_m(\text{Ca}^{2+}) = 500 \text{ mg dm}^{-3}$, což jsou typické hodnoty pro hořké minerální vody. Rovnovážná konstanta pro reakci z otázky 3, byla stanovena odměrnou analýzou jako $K(\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+) = 0,70$ a $K(\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+) = 0,25$. Hustota uhlí je $0,45 \text{ g cm}^{-3}$.

- 4) Pokud bude iontová výměna kvantitativní, tzn. po ustanovení rovnováhy je koncentrace nedisociovaných kyselých skupin velmi malá, jaká budou zastoupení hořečnatých a vápenatých iontů vázaných v uhlí v mmol g^{-1} uhlí?

Výpočet:

Množství hořečnatých iontů:

Množství vápenatých iontů:

body:

(Pokud nespočítáte tento příklad, počítejte dále s náhradními hodnotami množství hořečnatých iontů v uhlí $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$ a vápenatých iontů $0,06 \text{ mmol g}^{-1}$.)

**5) Jaká bude výsledná koncentrace hořečnatých a vápenatých iontů v roztoku?**

Výpočet:

Koncentrace hořečnatých iontů:

Koncentrace vápenatých iontů:

body:

(Pokud nespočítáte tento příklad, použijte dále náhradní hodnoty pro hořečnaté ionty 60 mmol dm^{-3} a vápenaté ionty $3,0 \text{ mmol dm}^{-3}$.)

6) Z experimentu víme, že se pH roztoku ustálilo na hodnotě 6,2. Ověřte předpoklad kvantitativní adsorpce, tj. tedy, že relativní podíl nedisociovaných kyselých skupin uhlí vzhledem k celkovému množství skupin je menší než 0,01 %.

Výpočty:

Kvantitativní adsorpce: ANO × NE (nehodící se škrtněte)

body:

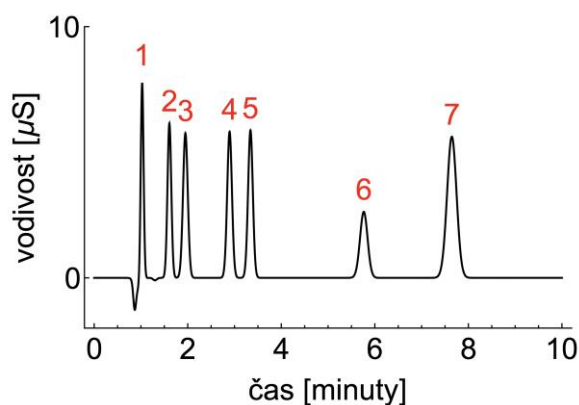


Úloha 3 Aniontová chromatografie

3 body

V ionexové chromatografii, rozhoduje o pořadí eluce primárně velikost náboje a sekundárně velikost iontu. Čím méně nabitý a menší iont, tím menší afinita k ionexu.

Na aniontové koloně jsme analyzovali vzorek pitné vody, který obsahoval následující anionty: halogenidy (F^- , Cl^- , Br^-), fosforečnany, sírany, dusitany a dusičnany. Eluce byla provedena roztokem pufru ekvimolární směsi $Na_2CO_3/NaHCO_3$. Látka z píku číslo 4 byla podrobena další analýze a bylo zjištěno, že ve vodném roztoku tvoří bílou sraženinu se stříbrnými ionty. Zajímavostí je, že velmi hořké minerální vody, například Zaječická hořká, dávají podobný chromatogram, ale mají mnohonásobně intenzivnější pík číslo 7, ve srovnání k ostatním píkům.



$$pK_a(H_3PO_4) = 2,16; pK_a(H_2PO_4^-) = 7,21; pK_a(HPO_4^{2-}) = 12,67$$

$$pK_a(H_2SO_4) = -9; pK_a(HSO_4^-) = 2$$

$$pK_a(HNO_2) = 3,40$$

$$pK_a(H_2CO_3) = 6,35; pK_a(HCO_3^-) = 10,33$$

1) Odhadněte eluční pH

Výpočet:

pH =

body:

--

2) Odhadněte převažující formu a náboj u aniontů v tabulce.

Anion	Forma	Náboj
Dusičnany	NO_3^-	-1
Fosforečnany		
Sírany		
Dusitany		

body:

3) Rozhodněte o pořadí aniontů.

Číslo píku	Anion	Číslo píku	Anion
1		5	
2		6	
3		7	
4			

body:

4) Jakým způsobem by bylo možné určit také koncentraci jednotlivých látek? Postup stručně popište.

Odpověď:

body: