



50. ročník
2013/2014

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie A a E

ŘEŠENÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Voda

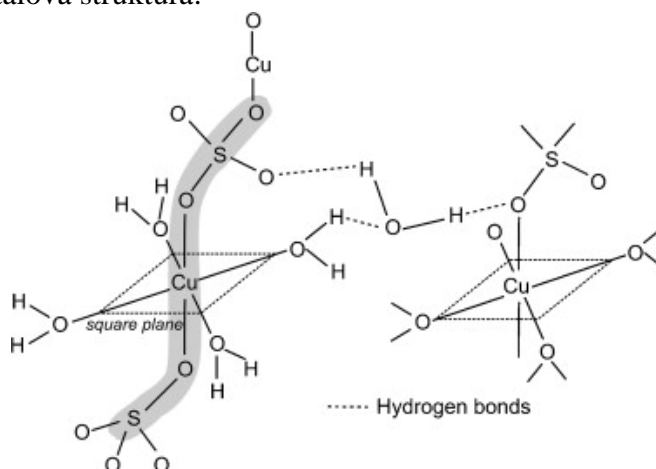
1,75 bodů

- Index h je počáteční písmeno slova hexagonální, vyjadřující symetrii této krystalové struktury.
0,25 bodu
- $\rho(\text{led } I_h, 0\text{ }^\circ\text{C}) = 917\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
0,25 bodu
- Tato anomálie jinak řečeno znamená, že se voda při mrznutí roztahuje. Geologický význam spočívá v narušování hornin, tedy erozi.
0,25 bodu
- Klatráty. Ideální stechiometrie je 1:5,75, tedy $\text{Ar}\cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$.
 $2\times 0,25\text{ bodu}$
- Hydrát methanu. Představuje obrovské zásoby fosilního methanu, který je po zvládnutí technologie těžby potenciálně využitelný v energetice.
 $2\times 0,25\text{ bodu}$

Úloha 2 Krystalová voda

3,5 bodu

- Modrá skalice se používá jako prostředek proti houbám, plísním, řasám a rostlinným škůdcům (impregnace dřeva, moření osiva, úprava bazénové vody, akvaristika), na výrobu minerálních pigmentů, poměďovací lázně.
použití modré skalice 0,5 bodu
- $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, krystalová struktura:



vzorec 0,25 bodu, struktura 1 bod

- Ze struktury je vidět, že modrá skalice obsahuje 4 molekuly *koordinované vody* a jednu molekulu vody *vázanou vodíkovými můstky* na síranové ionty.
uvvedení dvou typů krystalové vody 2×0,25 bodu

4. Bezvodá sůl má bílou barvu.

0,25 bodu

5. Neviditelné písmo tvoří fialový hexahydrát chloridu kobaltnatého ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). V tenké vrstvě je jen velmi slabě růžově zbarven (slabé zbarvení iontu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) a na bílém papíře není prakticky vidět. Při zahřívání dochází k dehydrataci a vzniká bezvodý chlorid kobaltnatý (CoCl_2), který má modrou barvu a mnohem intenzivnější zbarvení (intenzivní zbarvení iontu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$). Bezvodá sůl stáním na vzduchu spontánně pohlcuje vzdušnou vlhkost a přeměňuje se zpět na „neviditelný hydrát“.

vzorec hydrátu 0,25 bodu, popis dehydratace 0,25 bodu, složení bezvodé soli 0,25 bodu, zdůvodnění vymizení písma 0,25 bodu; celkem 1 bod

Úloha 3 Voda někdy vadí...

4,5 bodu

1. Možným problémem je např. hydrolyza reaktantů (organokovových sloučenin aj.) nebo produktů. Při řadě organických reakcí (kondenzací) navíc vzniká voda; v takovém případě voda přítomná v rozpouštědle posunuje rovnováhu směrem k výchozím látkám. Přítomnost vody v reakční směsi též může nevhodně ovlivňovat rozpustnost reaktantů nebo produktů.

dva důvody $2 \times 0,5$ bodu

2. Správně doplněná tabulka:

| | K | Na_2SO_4 | CaO | P_4O_{10} | LiAlH_4 |
|------------------|---|--------------------------|-----|---------------------------|------------------|
| benzen | A | N | A | A | A |
| ethanol | N | N | A | N | N |
| tetrahydrofuran | A | N | A | A | A |
| dimethylformamid | N | N | A | A | N |
| cyklohexan | A | N | A | A | A |
| acetonitril | N | N | A | A | N |
| chloroform | N | N | N | A | N |

každé správně doplněné políčko 0,1 bodu; celkem 3,5 bodu

Vysvětlení: Draslíkem lze vzhledem k jeho vysoké reaktivitě sušit pouze uhlovodíky a ethery. V praxi jej nelze použít ani v případě alkoholů (např. ethanolu), kde by teoreticky mohla být použita destilace z alkoholátu draselného (reagujícího s vodou za vzniku alkoholu a hydroxidu), ale při reakci alkoholu s draslíkem je nebezpečí vzplanutí. Síran sodný je dobrým sušidlem při použití zastudena (např. sušení organických fází při extrakcích), avšak při vyšších teplotách používaných při destilaci zpětně částečně dehydratuje a uvolněná voda přechází do destilátu. Oxid vápenatý lze použít pro většinu rozpouštědel s výjimkou těch, která podléhají bazickému rozkladu, jako je např. chloroform. Oproti tomu oxid fosforečný lze použít pro všechna aprotická rozpouštědla – s alkoholy však reaguje za vzniku esterů kyseliny fosforečné (fosfátů). LAH lze mj. též využít jako sušidlo, nicméně s krajní obezřetností vzhledem k jeho vysoké reaktivitě. Nelze jej samozřejmě použít v případech, kdy by rozpouštědlo mohlo být redukováno (např. pro karbonylové nebo karboxylové deriváty).

vysvětlení není požadováno, ani bodováno

3. *Odp.:* Při reakci P_4O_{10} s vodou vznikají polymerní kyseliny $(\text{HPO}_3)_n$, které jsou nerozpustné, mechanicky odolné (konzistence tuhé gumy) a pokrývají nezreagované sušidlo, čímž snižují jeho aktivní povrch. Po promíchání s pískem lze sušidlo snadno promíchat a aktivní povrch tak obnovit.

Úloha 4 Voda jako reaktant

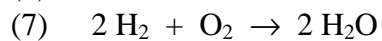
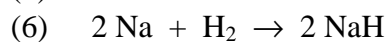
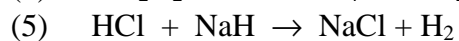
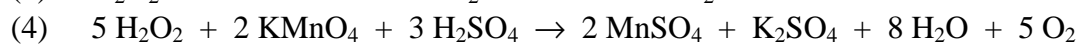
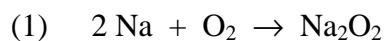
6,25 bodu

1. Prvky a sloučeniny:

| | | |
|---|--------------------------|--|
| M: Na | A: O ₂ | B: Na ₂ O ₂ |
| C: H ₂ O ₂ | D: H ₂ | E: HCl |
| F: NaH | G: NaCl | X: Cl |

9×0,25 bodu; celkem 2,25 bodu

2. Reakce:



reakce (3) a (4) 0,75 bodu, ostatní reakce 0,5 bodu; celkem 4 body

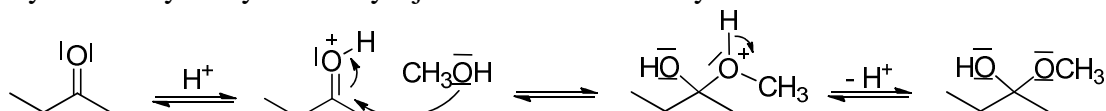
Úloha 1 Acetaly

6 bodů

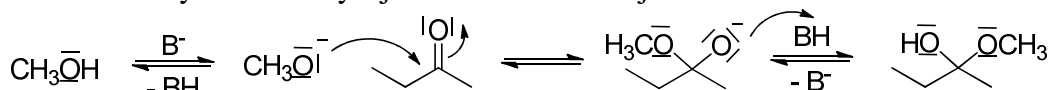
1. Uplatňují se zde sterické vlivy, u aldehydů je jedním ze substituentů vodík, který je prostorově nejméně náročný. Navíc aldehydy jsou silnější elektrofilny než ketony, a s alkoholy reagují ochotněji.

0,5 bodu

2. Kyselá katalýza: kyselina zvyšuje elektrofilitu karbonylového uhlíku

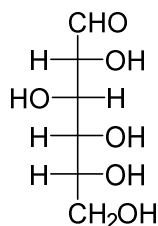


Bazická katalýza: báze zvyšuje nukleofilitu atakující částice

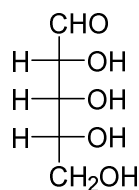


po 0,25 bodu za roli kyseliny/báze, 0,5 bodu za každý mechanismus; celkem 1,5 bodu

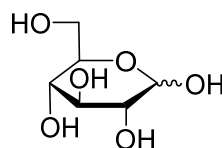
- 3.



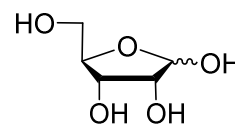
D-glukosa



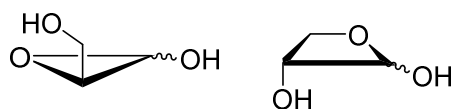
D-ribosa



D-glukopyranosa



D-ribofuranosa



možné cyklické formy D-glyceraldehydu

Intramolekulární cyklizace u glycerinaldehydu by vedla ke tříčlennému nebo čtyřčlennému cyklu; v obou případech by struktury vykazovaly velké pnutí a cyklická struktura by nebyla stabilní.

1 bod za správné vzorce sacharidů, 0,5 bodu za cyklické formy glycerinaldehydu a vysvětlení celkem 1,5 bodu

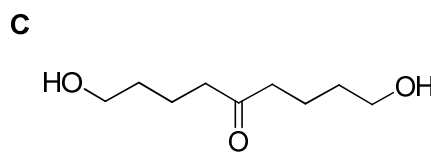
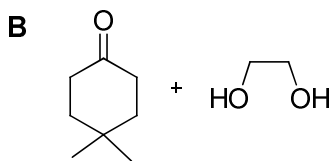
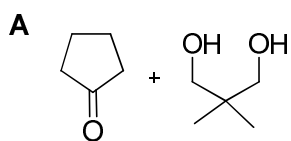
4. Acetaly vznikají pouze za kyselých katalýz. Proton je nezbytný pro eliminaci vody a s ním spojený vznik acylového kationtu (resp. kationtu alkylden(methyl)oxoniového), který je atakován druhou molekulou alkoholu.

0,5 bodu

5. Pro posun rovnováhy ve prospěch produktu je např. možné použít nadbytek alkoholu nebo odstraňovat vodu – destilací (při použití výševroucích alkoholů), sušidlem...

0,5 bodu

6.



za každou správnou dvojici výchozích látek 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu

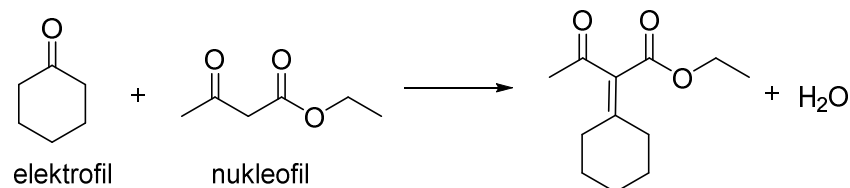
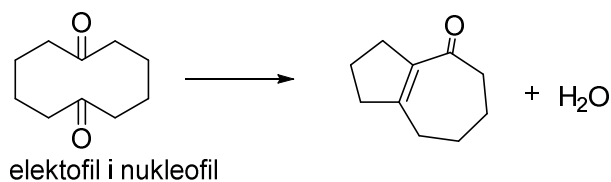
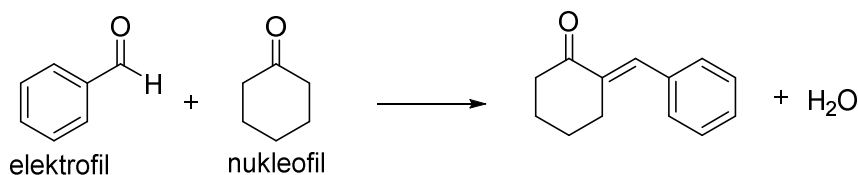
Úloha 2 Aldolizace karbonylových sloučenin

5 bodů

1. Musí obsahovat alespoň jeden vodík v α -poloze karbonylové skupiny.

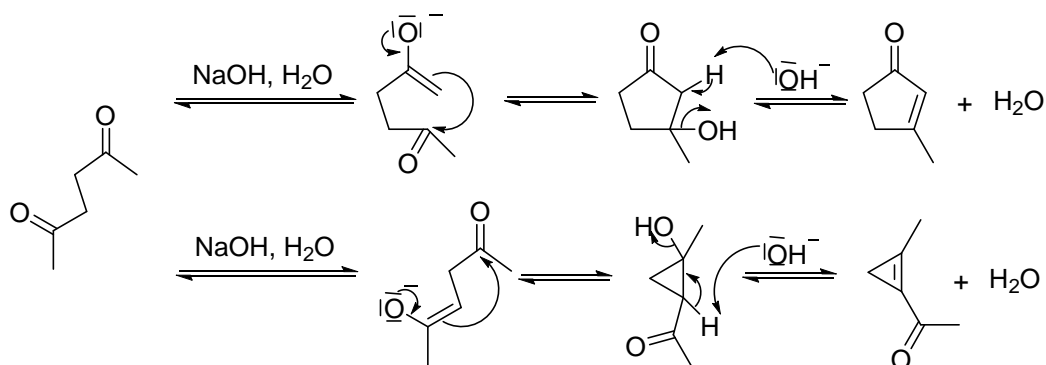
0,5 bodu

2.



0,5 bodu za každou správnou dvojici výchozích látek, 0,5 bodu za správné označení celkem 2 body

3.



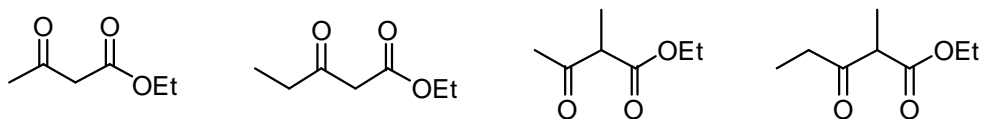
Všechny reakce jsou vratné, reakce dojde do rovnováhy a vzniká termodynamicky stabilnější produkt, což je 3-methylcyclopent-2-en-1-on. 3-methylcyclopent-2-en-1-on je sloučenina bez výrazného vazebného pnutí v kruhu, 1-(2-methylcycloprop-1-en-1-yl)ethan-1-on má velké vazebné pnutí.

0,5 bodu

4. Claisenova kondenzace

0,5 bodu

5.



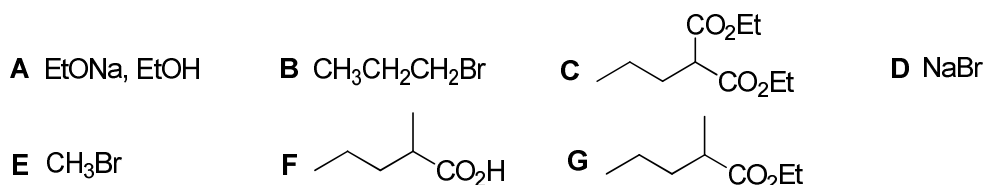
Jeden z reagujících esterů nesmí obsahovat kyselé vodíky v α -poloze, např. ethyl-formiát, ethyl-benzoát, ethyl-2,2-dimethylpropanoát.

1 bod za správné produkty, 0,5 bodu za správnou strukturu esterů a příklady esterů celkem 1,5 bodu

Úloha 3 Malonesterová syntéza

5 bodů

1.



Kromě bromidů lze uznat i příslušné jodidy, případně chloridy. Správně je taktéž varianta, kdy sloučenina **B** je halogenmethan a sloučenina **E** je halogenpropan.

3 body

2. cyklopentankarboxylovou kyselinu – ano, výchozí halogenalkan je 1,4-dibrombutan (1,4-dijodbutan, případně 1,4-dichlorbutan)
 2,2-dimethylbutanovou kyselinu – ne, malonesterovou syntézu nelze využít pro přípravu karboxylových kyselin trisubstituovaných v α -poloze
 hexanovou kyselinu – ano, výchozí halogenalkan je 1-brombutan (1-jodbutan, případně 1-chlorbutan).

1,5 bodu

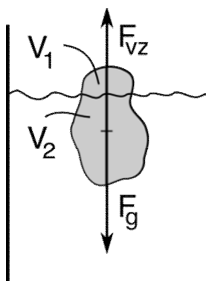
3. Terciární alkylhalogenid podléhá za bazických podmínek konkurenční eliminaci za vzniku 2-methylpropenu.

0,5 bodu

Úloha 1 Led

5 bodů

1. Na kus ledu působí síla gravitační a síla vztaková, viz bilance sil na Obrázku 1.



Obrázek 1: Bilance sil působících na plovoucí kus ledu. V_1 – objem ledu nad hladinou, V_2 – objem ledu pod hladinou, F_g – gravitační síla, F_{vz} – vztaková síla

Pro jednotlivé síly platí:

$$F_g = \rho(\text{led}) \cdot (V_1 + V_2) \cdot g$$

a

$$F_{vz} = \rho(\text{kapalina}) \cdot V_2 \cdot g$$

Za rovnováhy pak:

$$F_g = F_{vz}$$

z čehož:

$$\frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{\rho(\text{led})}{\rho(\text{kapalina})}$$

a

$$V_1 / (V_1 + V_2) = 1 - V_2 / (V_1 + V_2) = 1 - \rho(\text{led}) / \rho(\text{kapalina}) = 1 - 917 / 1000 = 0,083 \Rightarrow 8,3 \%$$

Nad hladinou kapalné vody bude plavat 8,3 % objemu ledu.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

2. Z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice vyjádříme T_2 (bod varu při tlaku 43,26 kPa) pro vodu:

$$T_2 = 1 / \left(\frac{1}{T_{\text{NBV}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{FP}}} \left(\ln \frac{p_2}{p^{\text{st}}} \right) \right),$$

kde T_{NBV} je normální bod varu vody, ΔH_{FP} je entalpie fázového přechodu, zde tedy výparná entalpie vody, p^{st} je standardní tlak a p_2 je tlak při teplotě T_2 . Po dosazení numerických hodnot získáme:

$$T_2 = 1 / \left(\frac{1}{373,15} - \frac{8,314}{43990} \left(\ln \frac{43260}{101325} \right) \right)$$

$$T_2 = 352 \text{ K} = 78,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

Pro těžkou vodu zcela analogicky: $T_2 = 353,9 \text{ K}$, tedy $80,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Huascarán je nejvyšší hora v Peru, leží tedy v Jižní Americe.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,25 bodu, za kontinent 0,25 bodu celkem 1 bod

3. Odpověď je totožná s odpovědí na otázku, jak těžký automobil vyvine pístem tlak, jenž sníží teplotu tání vody o $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Tuto informaci získáme z Clapeyronovy rovnice pro tání:

$$\Delta p / \Delta T = \Delta H_{\text{tání}} / T \cdot \Delta V_{\text{m}},$$

díky které můžeme odhadnout změnu tlaku nutnou na jednotkovou změnu teploty tání. Za teplotu T dosadíme normální teplotu tání. Musíme ještě vypočítat změnu molárního objemu při tání:

$$\Delta V_{\text{m}} = M_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (1/\rho(\text{led}) - 1/\rho(\text{kapalina}))$$

Plošina a auto (dohromady o hmotnosti m) budou působit na led tlakem Δp :

$$\Delta p = F/S = m \cdot g/S$$

Hmotnost auta nyní vyjádříme jako rozdíl hmotnosti celkové a hmotnosti plošiny a dosadíme za tlak Δp z Clapeyronovy rovnice:

$$m(\text{auto}) = m - m(\text{plošina}) = \Delta p \cdot S/g - m(\text{plošina}) = \Delta H_{\text{tání}} \cdot S \cdot \Delta T / (\Delta V_{\text{m}} \cdot g \cdot T) - m(\text{plošina})$$

Po dosazení numerických hodnot:

$$m(\text{auto}) = 6008 \cdot 50 \cdot 10^{-4} \cdot 2 / (0,018 \cdot 9,8 \cdot 273 \cdot (1/917 - 1/1000)) - 1500 = 12284 \text{ kg}$$

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

4. Změnu objemu vyjádříme jako:

$$\Delta V = S \cdot \Delta h = V(\text{led}) - V(\text{kapalina}) = \left(r(\text{kapalina}) \cdot \frac{V(\text{kapalina})}{r(\text{led})} \right) - V(\text{kapalina})$$

z čehož

$$\Delta h = (\rho(\text{kapalina})/\rho(\text{led}) - 1) \cdot V(\text{kapalina})/S$$

Po dosazení numerických hodnot

$$\Delta h = (1000/917 - 1) 45 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-4} = 0,81 \text{ m} = 81 \text{ cm}$$

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

5. Je třeba dodat teplo, díky kterému roztaje led v nádrži, tj.

$$Q = n(\text{kapalina}) \cdot \Delta H_{\text{tání}} = \rho(\text{kapalina}) \cdot V(\text{kapalina}) \cdot \Delta H_{\text{tání}} / M_R$$

Po dosazení numerických hodnot

$$Q = 1000 \cdot 45 \cdot 10^{-3} \cdot 6008 / 0,018 = 15,02 \text{ MJ}$$

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

Úloha 2 Mrak

4 body

1. Objem jedné kapičky je možné vyjádřit jednak pomocí jejího poloměru r a zároveň pomocí hmotnosti jedné kapičky m_k a hustoty vody r_k .

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{m_k}{r_k}$$

Z této rovnice vyjádříme poloměr r :

$$r^3 = (3 \cdot m_k / (4 \cdot \rho_k \cdot \pi)) = (3 \cdot M_r \cdot c) / (4 \cdot \rho_k \cdot \pi \cdot N),$$

kdy ve druhé části rovnice jsme hmotnost jedné částice m_k vyjádřili pomocí molární hmotnosti vody a hustoty kapiček jako $m_k = M_r \cdot c / N$. Po dosazení numerických hodnot (pozor na správnou volbu jednotek!)

$$r^3 = (3 \cdot 0,018 \cdot 1,01 \cdot 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]) / (4 \cdot 3,14159 \cdot 1000 \cdot 3,80 \cdot 10^8)$$

a

$$r = 4,85 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 4,85 \text{ } \mu\text{m}$$

Poloměr kapiček je 4,85 μm .

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

2. Účinný průřez kapičky je dán jako:

$$\sigma = Q \cdot \pi \cdot r^2 = 2,0 \cdot 3,14159 \cdot (4,85 \cdot 10^{-6})^2 = 1,48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$$

Z Lambertova-Beerova zákona pak získáme viditelnost:

$$l = \ln(I_0/I) / (\sigma \cdot N)$$

jestliže poměr I/I_0 položíme roven 0,02. Po dosazení numerických hodnot:

$$l = \ln(1/0,02) / (1,48 \cdot 10^{-10} \cdot 3,80 \cdot 10^8) = 69,6 \text{ m}$$

Viditelnost v mraku je 69,6 m.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

3. Čas letu je dán jako:

$$t = s/v$$

Po dosazení numerických hodnot:

$$t = 0,0696/50 = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ hod} = 5,0 \text{ s}$$

Houser na tahu do jižních krajín urazí vzdálenost 69,6 m za 5,0 s.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

4. Uvažujme plochu 1 m^2 , tj. $S = 1 \text{ m}^2$. Nad touto plochou bude mrak o mocnosti 3 km, tj. 30000 dm. Objem mraku je pak roven:

$$V = 30000 \text{ [dm]} \cdot 100 \text{ [dm}^2] = 3 \cdot 10^6 \text{ dm}^3.$$

Znájíce molární koncentraci vody $c = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, snadno dopočítáme látkové množství vody v mracích:

$$n = c \cdot V = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ [dm}^3] = 30,3 \text{ mol}$$

což odpovídá hmotnosti:

$$m = n \cdot M_r = 30,3 \cdot 18 = 545,4 \text{ g} = 0,5454 \text{ kg}$$

Z tohoto množství dopadne na povrch pouze 34 %, tj. 0,185 kg, což při hustotě vody $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ odpovídá $0,185 \text{ dm}^3$. Výška sloupce nad povrchem 1 m^2 pak bude $0,185 \text{ [dm}^3] / 100 \text{ [dm}^2] = 0,00185 \text{ dm}$, tj. 0,2 mm.

Na jednom m^2 spadne 0,2 mm srážek. A vskutku je tomu tak, že z mraku *cumulus* obvykle přiliš neprší.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

Úloha 3 Moře

5 bodů

1. V 1 kg mořské vody se bude nacházet 35 g solí a 965 g vody. Z toho na jednotlivé ionty připadá:

| Ion | M_r | Hmotnost/g | Látkové množství/mol |
|--------------------|-------|------------|----------------------|
| Cl^- | 35,5 | 19,3 | 0,542 |
| Na^+ | 23 | 10,7 | 0,465 |
| SO_4^{2-} | 96 | 2,7 | 0,028 |
| Mg^{2+} | 24 | 1,3 | 0,054 |
| Ca^{2+} | 40 | 0,4 | 0,01 |
| K^+ | 39 | 0,39 | 0,01 |
| Celkem | ----- | 34,8 | 1,11 |

V jednom kilogramu je tak rozpuštěno 1,11 molu solí. Molalita je látkové množství vztažené na kilogram rozpouštědla, tj. $b = n_{\text{sole}}/m_{\text{voda}} = 1,15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

za formulaci problému 1 bod, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1,5 bodu

2. Pokles teploty tání je dán vztahem:

$$\Delta T_t = K_K \cdot b,$$

kde T_t je teplota tání čistého rozpouštědla a K_K je kryoskopická konstanta. Její hodnota závisí pouze na vlastnostech rozpouštědla a pro vodu má hodnotu $1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. S použitím dat z úlohy a snadno dopočítáme pokles teploty $1,86 \cdot 1,15 = 2,14 \text{ K}$. Moře proto zamrzá při teplotě asi $-2 \text{ }^\circ\text{C}$.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

3. Každá píseň obsahující v názvu či textu vodu, led či vodní páru bude hodnocena, bez ohledu na její původ (píseň lidová či umělá) či jazyk, ve kterém byla vytvořena. Hodnotitel si může v případě pochybností vyžádat od soutěžícího dodatečné přezpívání.

za tři písně 0,5 bodu, za méně než tři písně 0 bodů

4. Je potřeba překonat osmotický tlak mořské vody, $p = c \cdot R \cdot T$, kde c je molární koncentrace rozpuštěných látek, R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota. Molární koncentrace vypočítáme z dat v úloze 1 jako:

$$c = \frac{n_{\text{sole}} \cdot r_{\text{sw}}}{m_{\text{roztok}}} = \frac{1,1 \cdot 1030}{1000} = 1,13 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Osmotický tlak má pak hodnotu $p = 8,314 \cdot 298 \cdot 1,13 \cdot 10^3 = 2,80 \text{ MPa}$.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

5. Dle Henryho zákona platí pro parciální tlak kyslíku nad roztokem $p_{\text{O}_2} = K_{\text{H},\text{O}_2} \cdot x_{\text{O}_2}$, kde x_{O_2} je molární zlomek kyslíku v roztoku. Uvažujme 1 litr vody (asi 1000 g, a tedy $1000/18 = 55,6$ molu), ve kterém je rozpuštěno 4 mg kyslíku, tj. $1,25 \cdot 10^{-4}$ molu kyslíku. Molární zlomek $x_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} / (n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}})$, tj. $2,25 \cdot 10^{-6}$. Z Henryho zákona pak vychází:

$$p_{O_2} = K_{H_2O} \cdot x_{O_2} = 3,30 \cdot 10^7 \cdot 2,25 \cdot 10^{-6} = 74,3 \text{ Torr} = 0,0977 \text{ atm}$$

Molární zlomek kyslíku ve vzduchu pak vypočítáme z Daltonova zákona ($p_{O_2} = p \cdot y_{O_2}$, kde y_{O_2} je molární zlomek kyslíku ve vzduchu, p je celkový tlak, zde 1 atm).

Z něj vychází $y_{O_2} = 0,0977$, tj. ve vzduchu musí být alespoň 9,8 mol. % kyslíku.

za formulaci problému 0,5 bodu, za numerické řešení 0,5 bodu; celkem 1 bod

Úloha 4 pH

5 bodů

1. Správná je možnost c), i při teplotě 90 °C je voda neutrální, což znamená, že koncentrace H_3O^+ i OH^- iontů jsou totožné, avšak v absolutním měřítku vyšší než při pokojové teplotě.

0,5 bodu

2. Kyselost a zásaditost roztoku je dána přebytkem nebo nedostatkem H_3O^+ iontů. Z hodnoty pH můžeme vypočítat koncentraci iontů H_3O^+ :

$$[H^+] = 10^{-pH},$$

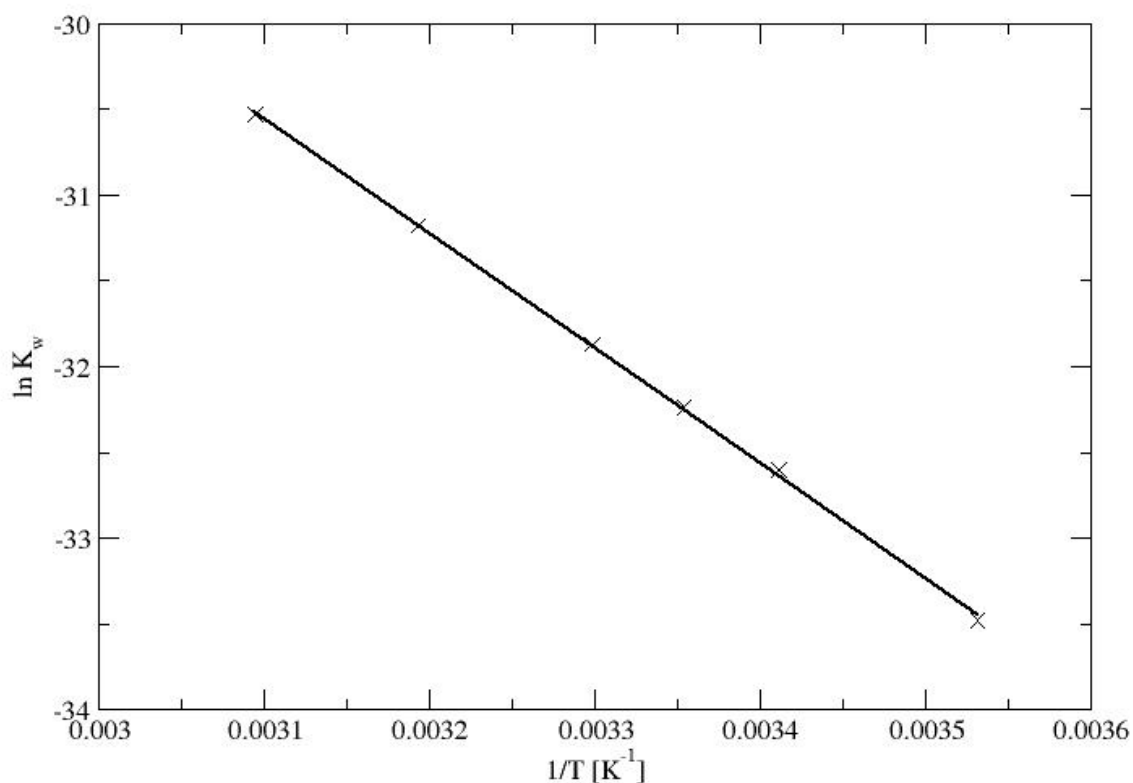
ze které pak vypočítáme rovnovážnou konstantu pro autoprotolytickou reakci, tj. iontový součin vody, pro každou teplotu:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Rovnovážná konstanta závisí na teplotě dle van't Hoffovy rovnice:

$$\ln \frac{K_w(T)}{K_w(T_0)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

kde T_0 je zvolená referenční teplota. Vyneseme-li pak do grafu závislost $\ln K_w$ na reciproké teplotě $1/T$, měli bychom získat přímkou se směrnici $-\frac{\Delta H}{R}$:



Směrnice v našem grafu má hodnotu -6703 , z čehož získáme hodnotu $DH = 55,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

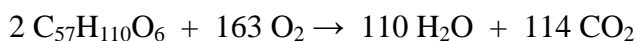
*Iontový součin vody 0,25 bodu, graf ev. rovnice o dvou neznámých 0,5 bodu
numerické řešení 0,25 bodu; celkem 1 bod*

3. Při teplotě 390 K se voda bude nacházet v plynné fázi a autoprotolyzovat prakticky nepůjde. Koncentrace vodíkových iontů bude téměř nulová a formálně vzato by pH divergovalo k $+\infty$. Správně je pro tuto hloupě položenou otázku odpověď a).

celkem 0,5 bodu

BIOCHEMIE**12 BODŮ****Úloha 1 Izotopy vodíku****6 bodů**

- ^1H – 1 proton, 0 neutronů, stabilní
 ^2H (deuterium) – 1 proton, 1 neutron, stabilní
 ^3H (tritium) – 1 proton, 2 neutrony, radioaktivní
 Nepožadovat a bodově nezohledňovat případné uvedení vysoce nestabilních jader ^4H , ^5H , ^6H a ^7H .
1/3 bodu za počet protonů, 1/3 bodu za počet neutronů, 1/3 bodu za stabilitu, tj. 1 bod za izotop, celkem 3 body
- Např.:
 poločas rozpadu – doba, za kterou se rozpadne 1/2 jader původně přítomných ve vzorku
 rozpadová konstanta – pravděpodobnost, že se příslušné jádro rozpadne během následující sekundy
 nuklid – nuklid je částice nebo soubor částic s určitým počtem neutronů a určitým počtem protonů
 hmotnostní schodek jádra – úbytek hmotnosti jádra oproti součtu hmotností protonů a neutronů daný vazebnou energií nukleonů v jádře
1/2 bodu za pojem; celkem 2 body
- ^1H , jde o samotný proton, takže hmotnostní schodek jádra nemá smysl (není možné definovat vazebnou energii mezi nukleony)
1 bod

Úloha 2 Metabolická voda**6 bodů***3 body*

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{tuk}) \cdot \frac{110 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})}{2 \cdot M_r(\text{tuk})} = 100 \text{ g} \cdot \frac{110 \cdot 18}{2 \cdot 890} = 1112 \text{ g}$$

3 body

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)**Úloha 1 Stanovení tvrdosti vody****40 bodů**

Bodové ohodnocení přesnosti práce vypočteme **pro každou titraci zvlášť** podle následující tabulky:

| Odchylka | Počet bodů |
|---------------|-----------------------------------|
| 0,0 – 0,3 ml | 2 |
| 0,3 – 1,3 ml | $2 \cdot (1,3 - \text{odchylka})$ |
| $\geq 1,3$ ml | 0 |

Odchylka se udává v absolutní hodnotě v ml od hodnoty **experimentálně zjištěné organizátory soutěže**. Body se uvádějí s přesností na 0,5 bodu.

1. Stanovení obsahu Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů:

| Číslo stanovení | první titrace | druhá titrace | třetí titrace |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Spotřeba $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ [ml] | 14,2 | 14,0 | 14,1 |

za provedení titrací 6 bodů

2. Stanovení obsahu Ca^{2+} iontů a výpočet jejich látkové koncentrace:

| Číslo stanovení | první titrace | druhá titrace | třetí titrace | |
|---|---------------|---------------|---------------|--------|
| Spotřeba $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ [ml] | 10,2 | 10,1 | 10,2 | Průměr |
| Látková koncentrace Ca^{2+} iontů [$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$] | 51,0 | 50,5 | 51,0 | 50,8 |

za provedení titrací 6 bodů

Výpočet látkové koncentrace Ca^{2+} iontů:

Vzhledem ke stechiometrii reakce platí:

$$n_{\text{vzorek}} = n_{\text{odm. roztok}}$$

$$c_{\text{vzorek}} \cdot V_{\text{vzorek}} = c_{\text{odm. roztok}} \cdot V_{\text{odm. roztok}}$$

$$c_{\text{vzorek}} = \frac{c_{\text{odm. roztok}} \cdot V_{\text{odm. roztok}}}{V_{\text{vzorek}}}$$

$$c_1 = \frac{0,0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 10,2 \text{ cm}^3}{10,0 \text{ cm}^3} = 0,0510 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_2 = \frac{0,0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 10,1 \text{ cm}^3}{10,0 \text{ cm}^3} = 0,0505 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_3 = \frac{0,0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 10,2 \text{ cm}^3}{10,0 \text{ cm}^3} = 0,0510 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

za správný výpočet látkové koncentrace Ca^{2+} 5 bodů

3. Výpočet látkové koncentrace Mg^{2+} iontů:

| Číslo stanovení | první titrace | druhá titrace | třetí titrace | |
|--|---------------|---------------|---------------|--------|
| Rozdíl spotřeb Na_2H_2Y [ml] | 14,2–10,2 | 14,0–10,1 | 14,1–10,2 | Průměr |
| Látková koncentrace Mg^{2+} iontů [$mmol \cdot dm^{-3}$] | 20,0 | 19,5 | 19,5 | 19,7 |

Výpočet látkové koncentrace Mg^{2+} iontů:

Analogickým výpočtem jako v případě iontů Ca^{2+} dostáváme:

$$c_1 = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_2 = 0,0195 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_3 = 0,0195 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

za správný výpočet látkové koncentrace Mg^{2+} 5 bodů

4. Výpočet celkové tvrdosti vody v německých stupních:

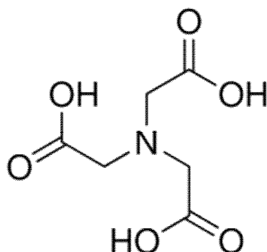
$$c = 50,8 + 19,7 = 70,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{německá tvrdost} = 70,5 \cdot 5,6 = 394,8 \text{ }^\circ\text{N}$$

Celková tvrdost analyzované vody je 395 $^\circ\text{N}$.

za správný výpočet celkové tvrdosti vody 5 bodů

5. Jako chelaton 1 (Komplexon 1) se dříve hojně využívala kyselina nitrilotrioctová, jejíž strukturní vzorec je uveden na Obr. 1.



Obr. 1: Vzorec kyseliny nitrilotrioctové

za správnou odpověď 3 body

6. Tvrdost vody lze rozdělit na přechodnou a trvalou. Napište, které sloučeniny jsou příčinou obou typů tvrdosti vody, a uveďte, jak lze oba typy tvrdosti vody odstranit.

Trvalá tvrdost vody je způsobena zejména přítomností síranů, které lze odstranit přidáním uhličitanu sodného. Vzniknou tak nerozpustné uhličitany vápenaté a hořečnaté.

Přechodná tvrdost vody je způsobena přítomností hydrogenuhličitanů (např. $Ca(HCO_3)_2$). Přechodnou tvrdost vody lze odstranit povařením.

za správnou odpověď 8 bodů

7. Napište rovnici reakce probíhající při odstranění přechodné tvrdosti vody. Při sestavování rovnice vycházejte ze sloučeniny obsahující vápenatý ion.



za správně sestavenou a vyčíslenou rovnici

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Pomůcky:

- stojan s klemou na uchycení byrety
- 25ml byreta
- 10ml nedělená pipeta
- 250ml titrační baňka
- 10ml odměrný válec
- malá nálevka a kádinka (100ml) na doplňování byrety
- špachtle
- pipetovací nástavec nebo balónek
- stříčka s destilovanou vodou
- ochranné latexové rukavice
- ochranné brýle

Chemikálie pro jednoho soutěžícího:

- $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ standardní odměrný roztok $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (alespoň 100 ml)
- Schwarzenbachův pufr o $\text{pH} = 10$ (alespoň 20 ml)
- $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH jako maskovací činidlo (alespoň 20 ml)
- eriochromčern T a murexid (pevná směs s NaCl v poměru 1:100) jako indikátory
- kapalný vzorek obsahující Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty (k dispozici lahvička s cca 70 ml)

Chemikálie v zásobních lahvích vždy pro několik soutěžících dohromady:

$0,0500 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ o přesně známé koncentraci jako titrační činidlo (asi ve 250 ml destilované vody ve 1000ml odměrné baňce se rozpustí 18,6 g pevného $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Komplexon III, chelaton III) a roztok se doplní na 1000,0 ml destilovanou vodou) odměrný roztok není třeba standardizovat;

1 000 ml odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ odpovídá spotřebě pro cca 10 soutěžících

Schwarzenbachův pufr o pH cca 10 jako pufrací činidlo (asi ve 250 ml koncentrovaného amoniaku (25%) ve 1000ml odměrné baňce se rozpustí 54,0 g pevného chloridu amonného a roztok se doplní na 1000,0 ml destilovanou vodou);

1 000 ml odměrného roztoku pufru odpovídá spotřebě pro cca 50 soutěžících

$1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH jako maskovací činidlo (asi v 50 ml destilované vody ve 100ml odměrné baňce se rozpustí 4,0 g pevného hydroxidu sodného a roztok se doplní na 100,0 ml destilovanou vodou);

100 ml roztoku NaOH odpovídá spotřebě pro cca 5 soutěžících

eriochromčern T a murexid (pevná směs s NaCl v poměru 1:100) jako indikátory

kapalný vzorek obsahující Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty o celkové tvrdosti 394 °N: v 1000ml odměrné baňce se rozpustí 5,00 g pevného $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 256,41$) a 12,00 g pevného $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 236,15$) v cca 250 ml destilované vody, vzorek se okyselí 5 ml koncentrované kyseliny dusičné a doplní se na 1000 ml destilovanou vodou;

1 000 ml roztoku vzorku odpovídá spotřebě pro cca 14 soutěžících

Je nutné předem vyzkoušet všechny titrace alespoň třikrát a hodnotit přesnost výsledků soutěžících podle této experimentálně zjištěné průměrné spotřeby.

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

Soutěžní úlohy studijní a praktické části a Autorská řešení soutěžních úloh kategorií A a E
50. ročník – 2013/2014

| | |
|--------------------------------|---|
| Vydala: | Vysoká škola chemicko-technologické v Praze, Vydavatelství VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 |
| Autoři kategorií A a E: | RNDr. Petr Holzhauser. Ph.D. Ing. Petra Ménová Ing. Ivana Jurásková doc. RNDr. Petr Slaviček, Ph.D. RNDr. Michal Kolář, Ph.D. Mgr. Martin Hrubý, Ph.D. |
| Odborná recenze: | doc. RNDr. Jan Kotek, Ph.D. prof. Ing. František Liška, CSc. Mgr. Radek Matuška RNDr. Karel Berka, Ph.D. Mgr. Martina Vermachová Ing. Zdeněk Bureš |
| Pedagogická recenze: | RNDr. Vladimír Vít |
| Redakce: | RNDr. Zuzana Kotková |
| Rok vydání: | 2013 |
| Počet stran: | 50 |
| Náklad: | 50 ks |