



49. ročník
2012/2013

ŠKOLNÍ KOLO
kategorie B

ŘEŠENÍ SOUTĚŽNÍCH ÚLOH

TEORETICKÁ ČÁST (60 BODŮ)

ANORGANICKÁ CHEMIE

30 BODŮ

Úloha 1 Teorie kyselin a zásad

13 bodů

1. **Arrheniova teorie:** kyselinou je látka odštěpující proton, zásadou je látka odštěpující hydroxidový ion

Brønstedova teorie: kyselinou je látka odštěpující proton, zásadou je látka přijímající proton

Lewisova teorie: kyselinou je látka přijímající elektronový pár, zásadou je látka jej poskytující
za správné definice po 1 bodu; celkem 3 body

2.

Arrhenius	HNO ₃	+	NH ₃	→	(NH ₄)NO ₃	
Brønsted	kys.		- ^a zás.			
Arrhenius	2 H ₃ PO ₂	+	Ca(OH) ₂	→	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ [†]	+ 2 H ₂ O
Brønsted	kys.		zás.			
Arrhenius	NaH	+	NaHF ₂	→	2 NaF	+ H ₂
Brønsted	- ^b zás.		kys. kys.			
Arrhenius	NaNH ₂	+	H ₂ O	→	NaOH	+ NH ₃
Brønsted	- ^b zás.		kys. kys.			
Arrhenius	HNO ₃	+	H ₂ SO ₄	→	(NO ₂) ⁺ (HSO ₄) ^{-‡}	+ H ₂ O
Brønsted	zás. ^c zás.		kys. kys.			

^a arrheniovskou zásadou by byla formulace NH₄OH

^b z daných sloučenin nelze odštěpit OH⁻ ion, z arrheniovského hlediska tak nejsou klasifikovatelné

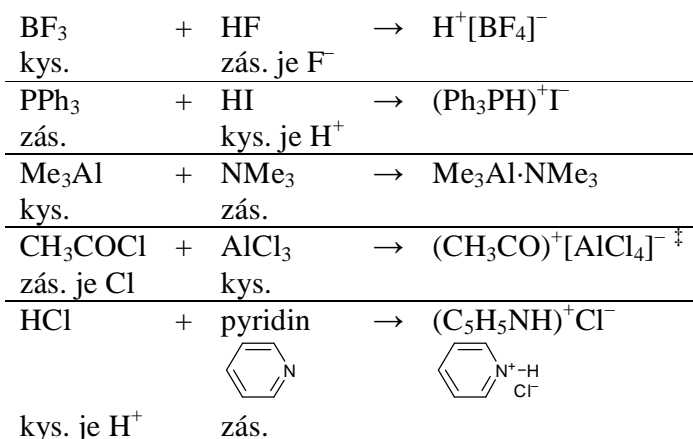
^c ano, formálně v dané reakci dochází k odštěpení OH⁻ iontu pocházejícího z HNO₃ (po předchozí protonizaci na H₂NO₃⁺ a eliminaci molekuly vody – v dané reakci lze na HNO₃ pohlížet jako na arrheniovskou zásadu

[†] je nutné si uvědomit, že kyselina fosforová je POUZE jednosytná kyselina (viz její molekulová struktura), proto formulace produktů jako CaHPO₂ nebo Ca₃(PO₂)₂ jsou zcela nepřijatelné

[‡] tato sloučenina neexistuje v pevném stavu, jedná se o formulaci reaktivního intermediátu používaného např. při organických nitracích

za správně vyčíslené a doplněné rovnice po 0,5 bodu, za správnou volbu vhodné teorie a správné označení kyseliny/báze po 0,5 bodu; celkem 5 bodů

3.



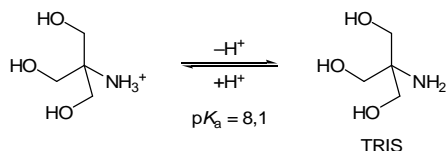
‡ tato sloučenina neexistuje v pevném stavu, jedná se o formulaci reaktivního intermediátu vznikajícího např. při Friedelových-Craftsových acylacích aromatických uhlovodíků

*za správně vyčíslené a doplněné rovnice po 0,5 bodu
za správné označení kyseliny/báze po 0,5 bodu; celkem 5 bodů*

Úloha 2 Pufry

10 bodů

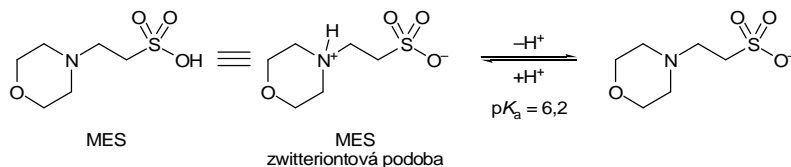
1. TRIS = tris(hydroxymethyl)methylamin, 2-amino-2-hydroxymethyl-propan-1,3-diol
V případě pufry TRIS se jedná o rovnováhu popisující deprotonizaci protonizované aminoskupiny, s $\text{p}K_a \approx 8,1$:



za vzorec TRIS 1 bod, za rozumný popis/znázornění disociačního procesu 1 bod; celkem 2 body

MES = kyselina 2-(N-morfolino)ethansulfonová

V případě pufry MES je situace trochu složitější – je nutné si uvědomit, že sulfonová kyselina je velmi silná kyselina ($\text{p}K_a < 1$), a proto je v neutrální molekule disociována a proton je lokalizován na aminoskupině (molekula MES tedy existuje v podobě betainu, vnitřního iontu, zwitteriontu). Běžně tabelovaná hodnota $\text{p}K_a \approx 6,2$ tak popisuje deprotonizaci protonizované aminoskupiny.

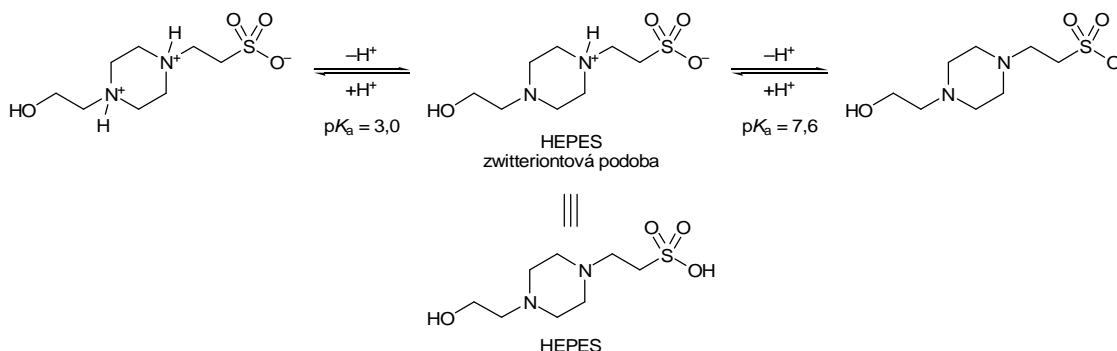


za vzorec MES 1 bod, za rozumný popis/znázornění disociačního procesu 1 bod; celkem 2 body

HEPES = kyselina 2-[4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl]ethansulfonová

Molekula pufry HEPES je nejsložitější. I tato molekula existuje v podobě zwitteriontu. Běžně tabelované hodnoty $\text{p}K_a \approx 3,0$ a $7,6$ popisují deprotonizaci protonizovaných aminoskupin. Nižší („kyselější“) hodnota odpovídá deprotonizaci dvakrát protonizovaného piperazinového cyklu.

Proton v jedné protonizované formě „přeskakuje“ mezi oběma aminoskupinami, může tedy být nakreslen i na druhé skupině, než jak je uvedeno v následujícím schématu:



za vzorec HEPES 1 bod, za rozumný popis/znázornění každého disociačního procesu 1 bod celkem 3 body

2. K neutralizaci jednotlivých disociačních stupňů kyseliny fosforečné dojde při přidavku takového látkového množství NaOH, které odpovídá látkovému množství H_3PO_4 .

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \text{ mol} = n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})$$

$$\text{odtud } V(\text{NaOH}) = 0,010 \text{ mol} / 0,500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,020 \text{ dm}^{-3} = 20 \text{ ml}$$

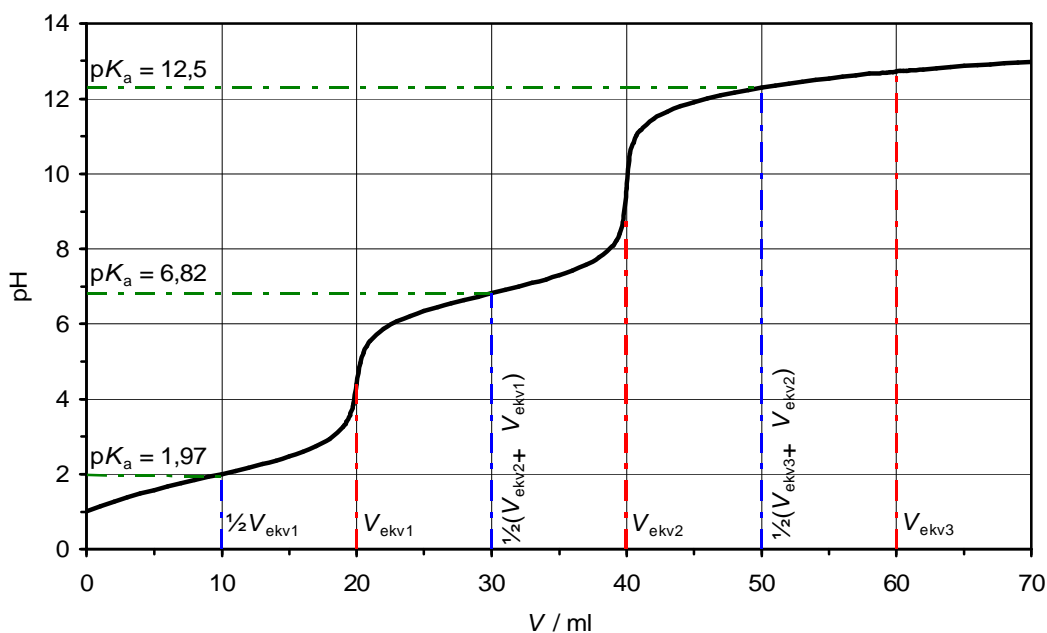
Spotřeby titračního činidla k zneutralizování jednotlivých disociačních stupňů kyseliny V_{ekv} tedy budou 20, 40 a 60 ml (červené čáry).

Protože platí Hendersonova-Hasselbalchova rovnice:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

platí, že při $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ se $\text{p}K_a = \text{pH}$. To nastává při spotřebě v polovině objemu mezi jednotlivými ekvivalencemi, tj. $\frac{1}{2}V_{\text{ekv}}$ (modré čáry). V těchto bodech tedy titrační křivka prochází hodnotou $\text{pH} = \text{p}K_a$ (zelené čáry).

Poslední ekvivalence ($V_{\text{ekv}} = 60 \text{ ml}$) na titrační křivce není zřetelná, protože hodnota poslední $\text{p}K_a = 12,50$ je příliš blízká hodnotě pH titračního roztoku NaOH, která je $\text{pH} = 14 - (-\log(0,5)) = 13,7$ ($\text{p}K_w \approx 14$), což je limitní hodnota pH , které se blíží pH směsi přetitované velkým nadbytkem hydroxidu. K viditelné ekvivalenci tak není prostor – titrační křivka už v této oblasti roste jen velmi zvolna.



Titrační křivka kyseliny trihydrogenfosforečné

za správně vypočtené body ekvivalence 1 bod, za správné označení pK_a 1 bod
za rozumný tvar titrační křivky 1 bod; celkem 3 body

Úloha 3 Síla kyselin

3 body



S rostoucím poloměrem aniontu klesá jeho schopnost na sobě „udržet“ navázaný proton pomocí elektrostatické interakce, tj. roste síla kyseliny. U HF navíc dochází k anomálnímu poklesu síly kyseliny díky silným vodíkovým můstkům (vodíkovým vazbám) mezi fluoridovými ionty. Vázání H^+ iontu v těchto vodíkových vazbách totiž snižuje koncentraci volného H^+ , a tedy se snižuje kyselost roztoku.

za správné pořadí 0,5 bodu, za smysluplné vysvětlení 0,5 bodu; celkem 1 bod



S rostoucím počtem atomů kyslíku v aniontu roste počet atomů, přes které je delokalizován záporný náboj v jejich aniontu, a dochází k poklesu elektrostatické síly mezi H^+ a aniontem podobně jako v předchozím případě.

za správné pořadí 0,5 bodu, za smysluplné vysvětlení 0,5 bodu; celkem 1 bod



S rostoucí elektronegativitou a počtem substituentů dochází k růstu záporného indukčního ($-I$) efektu alkylového zbytku vzhledem ke karboxylové skupině. Proto je s rostoucí elektronegativitou substituentu více polarizována vazba $\text{O}-\text{H}$; deriváty s největším $-I$ efektem jsou tak nejsilnějšími kyselinami.

za správné pořadí 0,5 bodu, za smysluplné vysvětlení 0,5 bodu; celkem 1 bod

Úloha 4 Trocha výpočtů

4 body

1. Nejprve je třeba určit, v jakém poměru jsou látky smíchány:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,025 \text{ dm}^{-3} = 0,0025 \text{ mol}$$

Protože kyselina sírová je silná kyselina v obou disociačních stupních, platí, že:

$$n(\text{H}^+) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0050 \text{ mol}$$

Množství silné zásady vypočte následovně:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,050 \text{ dm}^{-3} = 0,0025 \text{ mol}$$

Po smíchání roztoků zůstává nadbytek protonů, který činí:

$$n(\text{H}^+) = 0,0050 \text{ mol} - 0,0025 \text{ mol} = 0,0025 \text{ mol}$$

Konečný objem směsi je – při zanedbání změn objemu:

$$V = 25 \text{ ml} + 50 \text{ ml} = 75 \text{ ml},$$

a tudíž, koncentrace iontů H^+ činí:

$$c(\text{H}^+) = 0,0025 \text{ mol} / 0,075 \text{ dm}^{-3} = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

a tedy:

$$\text{pH} = 1,48.$$

za jakýkoliv správný výpočet 2 body

2. Nejprve je třeba určit, v jakém poměru jsou látky smíchány:

$$n(\text{AcOH}) = c(\text{AcOH}) \cdot V(\text{AcOH}) = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,010 \text{ dm}^{-3} = 0,00040 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,010 \text{ dm}^{-3} = 0,00010 \text{ mol}$$

Ve výsledné směsi je tedy obsaženo $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol octanu sodného a $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol kyseliny octové.

Konečný objem směsi je – při zanedbání změn objemu:

$$V = 10 \text{ ml} + 10 \text{ ml} = 20 \text{ ml},$$

$$c(\text{AcOH}) = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,020 \text{ dm}^{-3} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{AcONa}) = c(\text{AcO}^-) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,020 \text{ dm}^{-3} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Protože je kyselina octová slabá kyselina, lze její vlastní disociaci zanedbat. Oproti tomu lze předpokládat úplnou disociaci octanu sodného. Pro výpočet pH tak lze použít např. Henderso-novu-Hasselbalchovu rovnici:

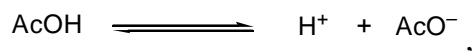
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{AcONa})}{c(\text{AcOH})} = 4,76 + \log \left(\frac{0,005}{0,015} \right) = 4,76 - 0,48 = 4,28.$$

Ještě poněkud jednodušší varianta výpočtu vychází z následující úvahy: protože jsou obě látky – octan sodný i nadbytečná kyselina octová – smíchány ve stejném roztoku, nemusíme se ani zabývat jejich koncentracemi a do výše uvedené rovnice můžeme dosadit jejich látková množství:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n(\text{AcONa})}{n(\text{AcOH})} = 4,76 + \log\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-4}}\right) = 4,76 - 0,48 = 4,28.$$

Při přesnějším výpočtu, pokud nebudeme zanedbávat vlastní disociaci kyseliny, vyjdeme ze vztahu pro K_a . Protože protony přítomné v roztoku vznikají při reakci:



lze uvažovat, že koncentrace nedisociované AcOH bude oproti její analytické koncentraci nižší o množství, které se rozdisociuje, zatímco koncentrace acetátového iontu bude vyšší o podíl vzniklý disociací. Množství kyseliny/acetátu zaniklé/vzniklé disociací je numericky rovno koncentraci H^+ . Lze tedy psát:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot \{c(\text{AcONa}) + [\text{H}^+]\}}{\{c(\text{AcOH}) - [\text{H}^+]\}}$$

Odtud po úpravě dostáváme kvadratickou rovnici:

$$0 = [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]\{c(\text{AcONa}) + K_a\} - c(\text{AcOH}) \cdot K_a.$$

Řešením pomocí diskriminantu dostáváme:

$$[\text{H}^+] = \frac{-c(\text{AcONa}) - K_a + \sqrt{\{c(\text{AcONa}) + K_a\}^2 + 4 \cdot c(\text{AcOH}) \cdot K_a}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-0,005 - 10^{-4,76} + \sqrt{(0,005 + 10^{-4,76})^2 + 4 \cdot 0,015 \cdot 10^{-4,76}}}{2} = 5,14 \cdot 10^{-5}.$$

Odtud:

$$\text{pH} = 4,29.$$

za jakýkoliv správný výpočet 2 body

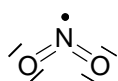
Úloha 1 Radikály a jejich stabilita

13 bodů

1.

oxid dusnatý $\cdot\text{N}=\ddot{\text{O}}$ oxid dusičitý $\ominus\text{O}-\overset{\cdot}{\text{N}}\oplus\text{O}$ $\overset{\cdot}{\text{N}}\oplus\text{O}-\text{O}\ominus$

U oxidu dusičitého lze uzнат i formu se dvěma dvojnými vazbami vycházejícími z atomu dusíku:



Oxid dusnatý je lineární, oxid dusičitý má lomený tvar molekuly. Velikost úhlu ONO v oxidu dusičitém je $134,3^\circ$. Nepárový elektron na atomu dusíku odpuzuje obě N–O vazby méně než elektronový pár nebo třetí kovalentní vazba, což způsobuje odchylku od očekávaných 120° . Obě N–O vazby se budou snažit dostat co nejdále od sebe, čímž se vazebný úhel zvětší na $134,3^\circ$.

1 bod za každý vzorec, 1 bod za každý správně určený tvar molekuly, za odhad velikosti vazebného úhlu 0,5 bodu za úhel $120\text{--}125^\circ$, 1 bod za $125\text{--}145^\circ$; celkem 5 bodů

2. Nejstabilnější jsou terciární radikály. Nepárový elektron je v nich stabilizován kladným indukčním efektem tří alkylových substituentů.

Lze uzнат i vysvětlení založené na uplatnění hyperkonjugace.

1 bod

3. Primární radikál $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
radikál je méně stabilní, na jeho vytvoření je potřeba více energie

Sekundární radikál $397 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
radikál je stabilnější, na jeho vytvoření stačí méně energie

1 bod za každou správně přiřazenou hodnotu, 1 bod za vysvětlení; celkem 3 body

4.

- a) propan
- b) 2-methylpropan
- c) 2,2-dimethylpropan

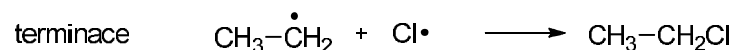
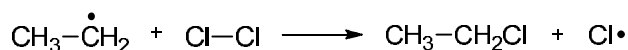
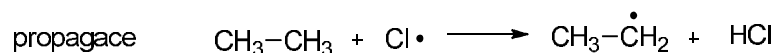
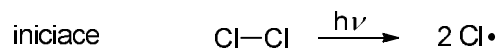
Štěpení vazby C–C v ethanu vede ke vzniku dvou methylových radikálů. Štěpení vazby C–C v propanu vede ke vzniku methylového a ethylového radikálu. Ethylový radikál je stabilnější než methylový, proto bude na rozštěpení vazby v propanu potřeba méně energie než v ethanu. U případů b) a c) je vysvětlení analogické.

1 bod za každou správně vybranou látku, 1 bod za vysvětlení; celkem 4 body

Úloha 2 Mechanismus radikálové chlorace

7 bodů

1.



4 body za mechanismus, 1 bod za označení reakčních kroků; celkem 5 bodů

2. Reakce je sice exotermická, na počátku však musí být dodána určitá energie nezbytná k rozštěpení nejslabší vazby v systému (v tomto případě Cl-Cl, $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Místo UV záření lze zvýšit reakční teplotu nebo použít iniciátor radikálových reakcí.

1 bod za vysvětlení významu UV záření, 1 bod za alternativu k UV záření; celkem 2 body

Úloha 3 Reaktivita halogenů v radikálových halogenacích

10 bodů

1. $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

2 body

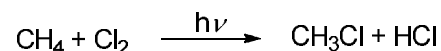
2. Fluor je extrémně silné a agresivní oxidační činidlo. Radikálová fluorace je velmi exotermní a obtížně kontrolovatelná. Přímá radikálová fluorace je sice proveditelná, ale vyžaduje speciální techniky a vybavení, a proto se v praxi obvykle neprovádí.

1 bod

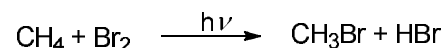
3. Reakce jodu s alkany je endotermická a za běžných podmínek neprobíhá.

1 bod

4.



$\Delta H^\circ = \sum D_{\text{reaktanty}} - \sum D_{\text{produkty}} = (438 + 243 - 351 - 432) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

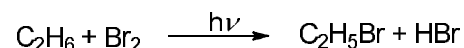


$\Delta H^\circ = \sum D_{\text{reaktanty}} - \sum D_{\text{produkty}} = (438 + 193 - 293 - 366) \text{ kJ mol}^{-1} = -28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Více exotermickou reakcí je radikálová chlorace.

1 bod za každý výpočet, 1 bod za určení exotermičtější reakce; celkem 3 body

5.



$\Delta H^\circ = \sum D_{\text{reaktanty}} - \sum D_{\text{produkty}} = (420 + 193 - 285 - 366) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Reakční teplo radikálové bromace ethanu je vyšší než methanu, bromace ethanu je tudíž exotermičtější. Reakce probíhá přes ethylový radikál, který je stabilnější než methylový radikál.

1 bod za výpočet, 1 bod za určení více exotermické reakce, 1 bod za vysvětlení; celkem 3 body

PRAKTICKÁ ČÁST (40 BODŮ)**Úloha 1 Určení funkční oblasti dvou indikátorů****10 bodů***za provedení experimentů s jedním indikátorem á 5 bodů***Úloha 2 Stanovení kyseliny fosforečné na indikátor fenolftalein****30 bodů**

Správnou spotřebu v bodě ekvivalence (titrace do druhého stupně) musí organizátor experimentálně stanovit.

Obsahuje-li vzorek o objemu 250 ml $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol H_3PO_4 , potom na titraci 25 ml alikvotního podílu bude spotřeba odměrného roztoku NaOH (0,1 mol/l)

$$V(\text{NaOH}) = \frac{2n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(\text{NaOH})} \cdot \frac{V_a}{V_{\text{vz}}} = \frac{2 \cdot 1,00 \cdot 10^{-2}}{0,1000} \cdot \frac{25}{250} = 20,0 \text{ ml}$$

Odchylka spotřeby (DV_{FT}):

0,0 – 0,3 ml

0,3 – 0,8 ml

 $\geq 0,8$ ml

10 bodů

 $10 \times (1,6 - 2DV_{\text{FT}})$ bodů

0 bodů

Otázky a úkoly:

1. Tabelované hodnoty funkčních oblastí (Fogl, Volka, Analytické tabulky, VŠCHT, Praha 1995) jsou 3,1–4,5 pro methyloranž a 8,0–9,8 pro fenolftalein. Při experimentálním zkoušení zadání autory byly zjištěny hodnoty 3–4 pro methyloranž a 8–9 pro fenolftalein.

Barevný přechod methyloranže je z červené ($\text{pH} < 3$) přes oranžovou do žluté ($\text{pH} > 4,5$).

V roztocích se změnou pH o jedna nebyl při experimentálním ověření autory pozorován oranžový odstín. Barevný přechod fenolftaleinu je z bezbarvé formy ($\text{pH} < 8$) na fialovou ($\text{pH} > 10$).

Za vyplněné obě tabulky a určenou funkční oblast barevného přechodu soutěžícím v rozmezí 3–5 pro methyloranž a 9–11 pro fenolftalein lze udělit plný počet bodů.

2 body

2.

- a) Při neutralizaci do prvního stupně vznikne dihydrogenfosforečnan sodný, který se v roztoku chová jako amfolyt.

Jeho pH se vypočítá podle vztahu $\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{a},i}(\text{H}_n\text{A}) + \text{p}K_{\text{a},i+1}(\text{H}_n\text{A}))$.

Protonizaci dihydrogenfosforečnanu na kyselinu trihydrogenfosforečnou a disociaci dihydrogenfosforečnanu na hydrogenfosforečnan popisují první a druhá disociační konstanta kyseliny trihydrogenfosforečné. Tyto hodnoty se dosadí do vztahu pro výpočet pH. Odtud pH v bodě ekvivalence do prvního stupně neutralizace kys. trihydrogenfosforečné bude

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{a},i}(\text{H}_n\text{A}) + \text{p}K_{\text{a},i+1}(\text{H}_n\text{A})) = 0,5 \cdot (-\log(1,07 \cdot 10^{-2}) - \log(1,51 \cdot 10^{-7})) = 4,40$$

3 body

- b) Při neutralizaci do druhého stupně vznikne hydrogenfosforečnan sodný, který se v roztoku chová jako amfolyt.

Jeho pH se vypočítá podle vztahu $\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{a,i}(\text{H}_n\text{A}) + \text{p}K_{a,i+1}(\text{H}_n\text{A}))$.

Protonizaci hydrogenfosforečnanu na dihydrogenfosforečnan a disociaci hydrogenfosforečnanu na fosforečnan popisují druhá a třetí disociační konstanta kyseliny trihydrogenfosforečné. Tyto hodnoty se dosadí do vztahu pro výpočet pH. Odtud pH v bodě ekvivalence do druhého stupně neutralizace kyseliny trihydrogenfosforečné bude

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{a,i}(\text{H}_n\text{A}) + \text{p}K_{a,i+1}(\text{H}_n\text{A})) = 0,5 \cdot (-\log(1,51 \cdot 10^{-7}) - \log(3,16 \cdot 10^{-13})) = 9,66$$

3 body

- c) Při neutralizaci do třetího stupně vznikne fosforečnan sodný, který se v roztoku chová jako slabá jednosytná zásada. Hodnota pH jeho roztoku se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_w + \text{p}K_a(\text{HA}) + \log c(\text{A}^-)).$$

Protonizaci fosforečnanu na hydrogenfosforečnan popisuje třetí disociační konstanta kyseliny trihydrogenfosforečné. Tato hodnota se dosadí do vztahu pro výpočet pH. Koncentraci fosforečnanu na konci titrace spočítáme z počátečního látkového množství kyseliny (látkové množství vzniklého fosforečnanu je shodné s počátečním látkovým množstvím kyseliny) a objemu roztoku na konci titrace.

Počáteční koncentrace a objem kyseliny: $c_0 = 0,05 \text{ mol/l}$, $V_0 = 25 \text{ ml}$

Koncentrace přidávaného hydroxidu: $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

Objem hydroxidu na neutralizaci do třetího stupně:

$$V_3 = 3 \cdot c_0 \cdot V_0 / c(\text{NaOH}) = 3 \cdot 0,05 \cdot 0,025 / 0,1 = 37,5 \text{ ml}$$

Koncentrace fosforečnanu (produktu neutralizace fosforečné do třetího stupně):

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 3 \cdot c_0 \cdot V_0 / (V_0 + V_3) = 3 \cdot 0,05 \cdot 0,025 / (0,025 + 0,0375) = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Odtud

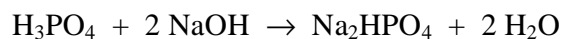
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0,5 \cdot (\text{p}K_w + \text{p}K_{a3}(\text{H}_3\text{A}) + \log c(\text{A}^-)) = \\ &= 0,5 \cdot (14 - \log(3,16 \cdot 10^{-13}) + \log(6,00 \cdot 10^{-2})) = 12,6 \end{aligned}$$

5 bodů

pH v bodě ekvivalence neutralizace do druhého stupně leží ve funkční oblasti fenolftaleinu.

1 bod
za otázku 2 je celkem 12 bodů

3. Kyselina trihydrogenfosforečná bude hydroxidem na fenolftalein neutralizována do druhého stupně.



2 body

4. Pro průměrnou spotřebu hydroxidu sodného $V_{\text{FT}} = 20,3 \text{ ml}$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5 \cdot n(\text{NaOH})$$

Hmotnost H_3PO_4 v 250 ml odměrné baňce:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_3\text{PO}_4) &= 0,5 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{FT}}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{vz}}/V_{\text{a}} = \\ &= 0,5 \cdot 0,01 \cdot 0,0203 \cdot 97,9952 \cdot 250 / 25 = 0,0995 \text{ g} \end{aligned}$$

4 body

POKYNY PRO PŘÍPRAVU PRAKTICKÉ ČÁSTI

Pomocí odměrného válce je třeba zkalibrovat jednu zkumavku se zátkou. Vyznačena je ryska odpovídající 10 ml.

Vzorek: roztok kyseliny fosforečné.

Odměrka o objemu 250 ml by měla obsahovat $1,465 \cdot 10^{-2}$ mol H_3PO_4 . Kyselina trihydrogenfosforečná není látka základní, její skutečný obsah ve vzorku je nutné experimentálně stanovit!

NaOH o koncentraci asi 0,1 mol/l ($M = 40,00$ g/mol).

Navážku 4,0 g NaOH p.a. rozpustíte v malé kádince asi ve 100 ml vody. Roztok pomocí nálevky přelijte do odměrné baňky o objemu 1000 ml a stříčkou několikrát kádinku do odměrné baňky vypláchněte.

HCl o koncentraci asi 0,1 mol/l ($M = 36,461$ g/mol, $r(35 \%, 20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,1740$ g/ml).

10 ml 35% HCl odměřte pipetou nebo odměrným válcem do zcela doplněné odměrné baňky o objemu 1000 ml. Baňku doplňte po rysku (pokud jste použili odměrný válec, několikrát ho vodou vypláchněte do odměrné baňky). Baňku uzavřete a promíchejte.

Roztok indikátoru methyloranže:

0,1 g látky se rozpustí ve 100 ml vody

Roztok indikátoru fenolftaleinu:

0,1 g látky se rozpustí v 50 ml vodného ethanolu (50 % obj.)

Původní množství NaCl přidávaného při titraci do druhého stupně uvedené v knize F. Čůta, Analytická chemie odměrná, které má odpovídat polovičnímu nasycení roztoku chloridem sodným o objemu v bodě ekvivalence, bylo sníženo asi na čtvrtinu, tj. asi na 3 g při objemu roztoku v titrační baňce na konci titrace ca 60 ml.

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

Soutěžní úlohy teoretické a praktické části a Autorská řešení soutěžních úloh kategorie B
49. ročník – 2012/2013

Vydala:	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Vydavatelství VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Autoři kategorií B:	doc. RNDr. Jan Kotek, Ph.D. Ing. Petra Ménová Ing. Kamil Záruba, Ph.D. RNDr. Ing. Pavel Řezanka, Ph.D.
Odborná recenze:	doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D. RNDr. Jan Veselý, Ph.D. Mgr. Petr Cígler, Ph.D. Ing. Lucie Drábová
Pedagogická recenze:	Mgr. Martin Krejčí
Redakce:	RNDr. Zuzana Kotková
Rok vydání:	2012
Počet stran:	38
Náklad:	50 ks