

Konduktometrie

1. Kvalita vody vytékající z deionizační stanice byla sledována měřením její vodivosti. K měření byla použita elektrodová nádobka, jejíž odporová konstanta byla zjištěna měřením vodivosti standardního roztoku KCl o koncentraci 0,01 M, který má při teplotě 20 °C měrnou vodivost 0,001278 S cm⁻¹. Vodivost v nádobce byla 0,003620 S, vodivost deionizované vody 3,2 μS. Jakou odporovou konstantu (v jednotkách cm⁻¹ a m⁻¹) má elektrodová nádobka a jakou měrnou vodivost (v S cm⁻¹ a v S m⁻¹) má voda ?

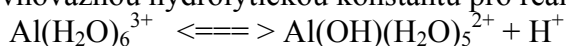
$$(C = 0,353 \text{ cm}^{-1} = 35,3 \text{ m}^{-1}; \gamma = 1,13 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1} = 113 \text{ } \mu\text{S m}^{-1})$$

Potenciometrie

1. Určete, v jaké oblasti pH lze stanovit fluoridové ionty v rozmezí koncentrací od 0,1 mol l⁻¹ do 1×10⁻⁵ mol l⁻¹ fluoridovou ISE, je-li koeficient selektivity k^{pot}_{F, OH} = 0,1, aby chyba nepřestoupila 1 % rel.

$$[c(\text{F}^-) = 0.1 \text{ M pH} = 12, c(\text{F}^-) = 0.00001 \text{ M pH} = 8]$$

2. Vypočtete první rovnovážnou hydrolytickou konstantu pro reakci



probíhající v roztoku hlinité soli o koncentraci 0,001 mol l⁻¹, jestliže rovnovážné elektromotorické napětí článku tvořené referentní nasycenou kalomelovou elektrodou (E₀ = 0,241 V) a skleněnou elektrodou je 0,4776 V).

Coulometrie, elektrogravimetrie

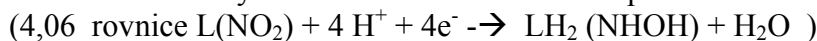
1. Činidlo dle Karl Fischera je obvykle standardizováno titrací známého množství vody rozpuštěného v methanolu. 25 ml KF titračního činidla reagovalo s 34,61 ml methanolu, ke kterému bylo přidáno 4,163 mg H₂O na 1 ml. Když byl titrován čistý „suchý“ methanol, 25 ml methanolu reagovalo s 3,18 ml stejného KF titračního činidla- Pro suspenzi 1,000 g hydratované krystalické soli v 25 ml methanolu bylo spotřebováno celkem 38,12 ml KF činidla. Vypočtete obsah vody v krystalické látce ve váhových procentech.

$$[24.44 \text{ \%}]$$

2. Stopové množství kobaltu v síranu nikelnatém bylo stanoveno coulometrickou titrací hexakynoželezitanem generovaným z hexakynoželeznanu. Titrace 1,00 g vzorku proudem 1,00 mA, indikovaná biamperometricky, trvala k dosažení bodu ekvivalence 138 sekund. Vypočítejte procentický obsah kobaltu ve vzorku.

$$[0.0084 \text{ \%}]$$

3. Na rtuťové elektrodě při potenciálu -1,50 V (vzhledem k SCE), kdy je dosaženo limitního difúzního proudu, bylo elektrolyzováno po dobu 125 min ve ftalanovém tlumiči (pH = 2,65) 0,112 ml roztoku p-nitrobenzoové kyseliny o koncentraci 1,1 mM. Její úbytek se sledoval polarograficky. Na počátku byl difúzní proud 10,59 μA, na konci 2,07 μA. Do série s touto nádobkou byla zařazena další nádobka obsahující 0,151 ml roztoku CdCl₂ (c = 1,99 mM). Difúzní proud v ní byl na počátku 14,82 μA, po skončení elektrolýzy 4,83 μA. Vypočtete počet elektronů zúčastněných na elektrodové reakci a napište rovnici.



4. Stanovení kovů, které se sráží 8-hydroxychinolinolem (HOx), lze provádět nepřímo coulometrickou titrací. Při stanovení obsahu hliníku ve vzorku o hmotnosti 513,6 mg se látka rozpustí v kyselině a pak se roztok vzorku sráží organickým činidlem oxinem (Hox). Vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje a rozpustí v silné kyselině. Činidlo se stanoví coulometricky generováním bromu na platinové elektrodě oxidací bromidu. Generace bromu do bodu ekvivalence trvala 265 sekund při vloženém napětí 0,982 V na kalibrovaném odporu 100 Ω .
- Popište popsané děje chemickými rovnicemi.
 - Vypočtete obsah hliníku v μg .
5. Roztok obsahující neznámé množství chloridových a bromidových iontů byl elektrolyzován na stříbrné anodě. Potenciál byl udržován na hodnotě 0,25 V (vzhledem k SCE). Jako základní elektrolyt byla použita směs 0,2 M octanu sodného a 0,2 M octové kyseliny. Elektroda byla opláchnuta, sušena a vážena (přírůstek elektrody byl stanoven 0,2550 g). V coulometru na vodík a kyslík vzniklo 65,18 ml plynu (přepočteno na normální podmínky). Vypočtete obsah chloridu a bromidu v gramech.
(Cl⁻ : 0,0442 g ; Br⁻ 0,2108 g)

Polarografie

- Diferenční pulsní polarogram 3,00 ml roztoku obsahujícího antibiotikum tetracyklin v 0,1 M roztoku acetátu (pH = 4,0) poskytuje v maximu 152 nA při půlvlnovém potenciálu -1,05 V (vzhledem ke SCE). Jestliže se přidá 0,50 ml obsahující 2,65 ppm tetracyklinu, proud se zvýší na 206 nA. Vypočtete obsah tetracyklinu (v ppm) v původním vzorku.
[0.760 ppm]
- Při polarografickém stanovení zinku ve slitině hořčíku byla použita metoda přidavku standardu s jedním roztokem. Vzorek slitiny o hmotnosti 1,0000 g byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok byl připraven a doplněn na 250 ml. K 10 ml roztoku, poskytujícímu vlnu výšky 37,0 mm, byly přidány 2,00 ml standardního roztoku síranu zinečnatého, $c(\text{ZnSO}_4) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a po provedení elektrolyzy byla naměřena výška vlny 63,0 mm. Vypočítejte obsah zinku v procentech.
[1.57 %]
- Stanovení hliníku ve vzorku standardu byla provedeno volumetricky s indikací ekvivalenčního bodu amperometricky. Z roztoku vzorku o objemu 100 ml byl vzato 5 ml a zředěno na 100 ml roztoku v odměrné baňce. Pro titraci byl vzat alikvot 10 ml a jako titrant byl použit roztok fluoridu draselného o koncentraci $c = 0.1 \text{ M}$. Vypočtete koncentraci hlinitých iontů v roztoku, jestliže víte, že ekvivalenční objem byl 5.5 ml roztoku KF. Zapište příslušný děj chemickou reakcí.
- Diferenční pulsní polarogram 3,00 ml roztoku obsahujícího antibiotikum tetracyklin v 0,1 M roztoku acetátu (pH = 4,0) poskytuje v maximu 152 nA při půlvlnovém potenciálu -1,05 V (vzhledem ke SCE). Jestliže se přidá 0,50 ml obsahující 2,65 ppm tetracyklinu, proud se zvýší na 206 nA. Vypočtete obsah tetracyklinu (v ppm) v původním vzorku.

Atomová spektroskopie

1. Aldehydy lze stanovit pomocí AAS nepřímo; kation Ag^+ je redukován v alkalickém prostředí aldehydem na kovové stříbro a příslušnou karboxylovou kyselinu. Vyloučené kovové stříbro se po izolaci z reakční směsi převede do roztoku na dusičnan stříbrný a stanoví se plamenovou AAS na rezonanční čáře stříbra o vlnové délce 328,1 nm. Kalibrační křivka pro stanovení stříbra na této čáře má rozsah do 20 mg l^{-1} a má citlivost $dA/d\rho = 0,0324 \text{ l mg}^{-1}$. Kolik miligramů formaldehydu obsahuje 1 litr vodného roztoku, z něhož bylo ke stanovení odměřeno 25 ml? Získaný roztok dusičnanu stříbrného o objemu 100 ml byl proměřen atomovou absorpcí za stejných podmínek jako kalibrační přímka a byla pro něj zjištěna absorbance 0,425.

[7,30 mg formaldehydu]

Molekulová spektroskopie

1. Aminy tvoří s pikrovou kyselinou definované a dobře krystalizující soli o složení $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-(\text{NH}_3\text{R})^+$, které všechny vykazují v roztoku intenzivní absorpční pás pikranového aniontu s maximem 380 nm a molárním absorpčním koeficientem $\varepsilon_{\text{max}} = 1,34 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Roztok neznámého pikranu alkylamonia, obsahujícího v 1 litru 10,0 mg krystalické soli, měl v kyvetě o tloušťce 1 cm $T = 0,422$ (měřeno proti vodě). Určete relativní molekulovou hmotnost nerozvětveného alkylaminu.

[$M_r = 358$]

2. Vypočítejte hodnotu molárního absorpčního koeficientu ε v $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$ v maximu pásu valenční vibrace látky o $M_r = 242,0$ z dále uvedených údajů o výsledcích měření její propustnosti tabletovou technikou infračervené spektroskopie. Ze směsi připravené smícháním 1,0000 g látky a 100,0 g KBr byla vylisována válcová tableta o průměru kruhové základny 35,0 mm a o tloušťce vrstvy $b = 1 \text{ mm}$. Tableta měla hmotnost 2,0200 g. Propustnost této tablety, měřená při vlnové délce maxima pásu proti stejné tabletě z čistého KBr, byla $T = 0,420$.

[$\varepsilon_{\text{max}} = 4.39 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$]

3. Metodou základní linie byl určován obsah cyklohexanonu, $M_r = 98,14$, v cyklohexanolu v maximu pásu $\nu(\text{CO})$ kolem 1680 cm^{-1} . Spektra byla registrována v kyvetě o $b = 0,060 \text{ cm}$. Ze spektra porovnávacího cyklohexanolového roztoku o koncentraci cyklohexanonu $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ byly kolem 1680 cm^{-1} odečteny na stupnici propustnosti tyto hodnoty: v bodě S základní linie 78,0; v bodě M minimum propustnosti pásu 11,0. Za stejných podmínek registrace spektra vzorku byla odečtena hodnota u M 8,8. Kolik gramů cyklohexanonu je v litru vzorku?
4. Roztok vzorku hlinité soli byl analyzován spektrofotometricky. K roztoku o objemu 5 ml, který byl odpipetován do odměrné 100 ml baňky s přítomnou kyselinou chlorovodíkovou, bylo přidáno organické činidlo aluminon tak, aby komplex vznikl kvantitativně. Hodnota absorpčního molárního koeficientu vzniklého chelátu je $2.4 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pro vlnovou délku 515 nm. Vypočítejte obsah hlíníku v původním vzorku, jestliže byla naměřena transmitance 3.2 % v kyvetě o tloušťce 0.996 cm.
5. Molybden, titana vanad lze stanovit fotometricky vedle sebe ve formě jejich peroxosolí měřeními při 330 nm, 410 nm a 460 nm. Pro standardní roztok peroxosolí, obsahující v 1

litru po 50 mg každého kovu, byly v kyvetě o tloušťce 1 cm nalezeny tyto absorbance proti slepému pokusu:

Kov	Absorbance		
	330 nm	410 nm	460 nm
Molybden	0,260	0,030	0,001
Titan	0,081	0,380	0,256
Vanad	0,000	0,092	0,125

Měřený roztok vzorku směsi Mo + Ti + V byl připraven tak, že 25 ml analyzovaného roztoku bylo převedeno na peroxosoli a doplněno na 100 ml vodou. Roztok měl při uvedených vlnových délkách v kyvetě o tloušťce 1 cm tyto absorbance $A_{330} = 0,124$, $A_{410} = 0,428$, $A_{460} = 0,358$. Vypočítejte, kolik miligramů každého kovu bylo v litru analyzovaného roztoku.

[44.0 mg Mo, 165 mg Ti, 237 mg V]

Chromatografie

- Slabá báze B ($K_b = 1,0 \times 10^{-5}$) je distribuována mezi vodu (fáze 1) a benzen (fáze 2).
 - Definujte rozdělovací poměr, D , pro tento systém
 - Vysvětlete rozdíl mezi rozdělovacím poměrem, D , a rozdělovací konstantou, K .
 - Vypočítejte rozdělovací poměr D při $\text{pH} = 8,00$, jestliže $K = 50,0$.
 - Bude rozdělovací poměr, D , větší nebo menší při $\text{pH} = 10$ než při $\text{pH} = 8$? Svoji odpověď zdůvodněte.

[c] 4.5, d) větší]

- Rozdělovací konstanta jodu mezi vodu a sirouhlík při $20\text{ }^\circ\text{C}$ je 588. Kolikrát je třeba protřepat 1 litr nasyceného roztoku jodu ve vodě vždy čerstvým podílem 50 ml sirouhlíku, aby výsledná koncentrace jodu ve vodě byla $1\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$? Rozpustnost jodu ve vodě při uvedené teplotě je $0,30\text{ g l}^{-1}$.

(asi 4 krát)

- Celková výměnná kapacita slabě zásaditého měniče aniontů obsahujícího též silně zásadité výměnné skupiny byla stanovena takto : 2 g měniče byly v kolence kvantitativně převedeny do chloridové formy a sloupec byl promytím dokonale zbaven iontů Cl^- . Pak se kolonka promývala přebytkem zředěného roztoku amoniaku, efluent se jímá do odměrné baňky a byl doplněn na 1000 ml (roztok A). Měnič byl pak promytím dokonale zbaven amoniaku a sloupec byl promýván roztokem síranu sodného. Efluent se jímá do odměrné baňky a byl doplněn na 500 ml (roztok B). Ve 100 ml roztoku A byl potenciometrickou titrací stanoven obsah Cl^- ; spotřebovalo se 7,42 ml odměrného roztoku, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1027\text{ mol l}^{-1}$ (V_1). Podíl 100 ml roztoku B byl titrován odměrným roztokem kyseliny sírové, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05006\text{ mol l}^{-1}$; spotřebovalo se 0,84 ml (V_2). Vytitrovaný roztok byl okyselen kyselinou dusičnou a potenciometrickou titrací byl stanoven obsah Cl^- ; spotřeba činila 0,74 ml (V_3) odměrného roztoku AgNO_3 již uvedené koncentrace. Jaká je celková výměnná kapacita a jaká je tzv. silně bazická kapacita tohoto měniče ?

(celková výměnná kapacita $4,00\text{ mmol Cl}^- \text{ g}^{-1}$, silně bazická kapacita $0,40\text{ mmol Cl}^- \text{ g}^{-1}$)

- Při stanovení benzo(a)pyrenu v elektrérenském popílku byl extrakt ze vzorku popílku analyzován kapalinovou chromatografií s detekcí UV ($\lambda = 254\text{ nm}$). Jako vnitřní standard byl použit benzo(b)chrysen. Ke 2 ml extraktu bylo přidáno 200 μl standardního roztoku benzo(b)chrysenu v hexanu o koncentraci $50\text{ }\mu\text{g ml}^{-1}$. K analýze bylo dávkováno 20 μl připravené směsi vzorku a vnitřního standardu. Plocha píku benzo(a)pyrenu na chromatogramu měřila $3,21\text{ cm}^2$, plocha píku benzo(b)chrysenu $1,83\text{ cm}^2$. Kolik mikrogramů benzo(a)pyrenu obsahuje 1 ml extraktu ? Molární absorpční koeficienty při $\lambda = 254\text{ nm}$ jsou $\epsilon_{\text{B(a)P}} = 3,98 \cdot 10^4\text{ mol}^{-1}\text{ l cm}^{-1}$ a $\epsilon_{\text{B(b)CH}} = 2,45 \cdot 10^4\text{ mol}^{-1}\text{ l cm}^{-1}$ a relativní molekulové hmotnosti $M_r(\text{B(a)P}) = 252,3$ a $M_r(\text{B(b)CH}) = 278,4$.

[4,89 $\mu\text{g ml}^{-1}$]

- Vypočítejte obsah propanu v procentech v technické propan-butanové směsi, analyzované na plynovém chromatografu s plamenově ionizačním detektorem. Na chromatogramu byly identifikovány dále uvedené složky a určena plocha píku každé z nich (ethan, 24 mm^2 , propan 1520 mm^2 , isobutan 336 mm^2 , butan, 1280 mm^2 , isopentan 125 mm^2 , pentan, 18 mm^2).

[46.02 %]

6. Bílé krystalky organické látky používané jako antipyretikum, mírně kyselého zápachu, poskytly při elementární analýze tyto výsledky: 60,12 % C, 4,44 % H a 35,52 % O. Látka je rozpustná v ethanolu, v horké vodě (vodný roztok reaguje kyselě na lakmusový papírek) a v roztoku alkalického hydroxidu. V benzenu a v petroletheru se prakticky nerozpouští. Má teplotu tání 135 °C. Byl izolován amid a anilid. Pro titraci 0,2568 g látky rozpuštěné v ethanolu se spotřebovalo 16,56 ml 0,0861 M ethanolického roztoku KOH.
- Vypočtete empirický a molekulový vzorec dané látky a pokuste se ji identifikovat.
 - Popište základní metody organické analýzy.