



PROSIMY O BARDZO UWAŻNĄ LEKTURĘ PONIŻSZEGO TEKSTU

DO UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ DO UDZIAŁU w LVIII OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ

W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół średnich, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas gimnazjalnych. Szczególnie gorąco zapraszamy do udziału w zawodach uczniów klas niższych.

W etapie wstępnym uczniowie rozwiązują zadania obowiązkowe (część A) zamieszczone w tym informatorze i przekazują swoje prace nauczycielom, którzy je sprawdzają. Pozytywnie ocenione prace, nauczyciele przesyłają do Komitetów Okręgowych Olimpiady, razem z kartami zgłoszenia zawodników.

Zadania I etapu obejmują tematykę chemiczną ujętą w podręcznikach szkolnych. Stopień trudności tych zadań będzie zbliżony do zadań podanych w folderze w części A. Zadania podane w części B sygnalizują tematykę wykraczającą poza materiał szkolny, która może pojawić się w zadaniach wyższych etapów.

Startujących w zawodach (I etap) obowiązywać będzie znajomość analizy jakościowej i całego materiału objętego programem klas liceum ogólnokształcącego z rozszerzoną chemią, niezależnie od profilu klasy, do której uczęszcza zawodnik. Od uczestników wyższych etapów (II i III) wymagana jest także znajomość podstaw analizy ilościowej oraz elementarne wiadomości z podstaw analizy spektralnej IR, ¹HNMR oraz spektroskopii mas w stopniu sygnalizowanym w zadaniach grupy B niniejszego folderu.

W celu przygotowania się do zawodów, uczniowie powinni korzystać z podręczników chemii do szkół średnich oraz podręczników podanych w zamieszczonym niżej wykazie literatury.

Zawodnicy powinni wykazać znajomość nazewnictwa chemicznego (systematycznego i zwyczajowego), możliwie szeroką znajomość nazw i określeń związanych z połączeniami chemicznymi i reakcjami. Niezbędna jest umiejętność jonowego zapisu równań reakcji chemicznych.

W swoich pracach uczniowie powinni zwracać uwagę na poprawność języka oraz zwięzłość wypowiedzi. W czasie zawodów można korzystać z kalkulatorów.

P O W O D Z E N I A !

ZALECANA LITERATURA

- 1) Podręczniki CHEMII i BIOLOGII do L.O. (zakres rozszerzony)
- 2) A. Bielański, "Podstawy chemii nieorganicznej", PWN, Warszawa 2002, lub 2005;
- 3) J. Mac Murry, "Chemia organiczna", PWN, Warszawa 2003 lub t.1-5, 2005;
- 4) R.T. Morrison, R.N. Boyd "Chemia organiczna", PWN Warszawa 1985;
- 5) P. W. Atkins, "Podstawy chemii fizycznej". Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002;
- 6) Z. Galus (red.), "Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej" PWN Warszawa 2005;
- 7) A. Hulanicki, "Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej", PWN Warszawa 1992;
- 8) Polskie Towarzystwo Chem., "Nomenklatura związków nieorganicznych", Ossolineum 1988;
- 9) Z. Szmal, T. Lipiec, "Chemia analityczna z elementami analizy instr." PZWL, Warszawa 1988;
- 10) J. Woliński, J. Terpiński, "Organiczna analiza jakościowa", Warszawa 1985;
- 11) Vogel A. „Preparatyka Organiczna”, Rozdział VII, WNT, Warszawa 1984 lub 2006;
- 11) S.T. Stryer, "Biochemia" PWN 2002, lub 2005;
- 12) B. Filipowicz, W. Więckowski "Biochemia", t. 1,2 PWN 1990;
- 13) „Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej nieorganicznej”, Praca zbiorowa pod red. A. Śliwy, Wydanie II, PWN, Warszawa 1987;
- 14) J.Minczewski, Z.Marczenko, „Chemia Analityczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001, 2005;
- 15) A.Kołodziejczyk, „Naturalne Związki Organiczne”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2003;
- 16) K. Pigoń, Z. Ruziewicz, „Chemia Fizyczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2005;
- 17) Clayden, Greeves, Warren, Wothers Chemia organiczna, WNT, 2010.

Krótką informacją na temat ostatniej (LVII) Olimpiady Chemicznej

W I etapie LVII Olimpiady Chemicznej uczestniczyło **874** uczniów z **241** szkół. Największą liczbę punktów (95 pkt. na 100 możliwych) uzyskała **Urszula Klimczak** - uczennica 3 klasy VLO im. Ks. J. Poniatowskiego w Warszawie.

W II etapie wzięło udział **379** uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) i jedno zadanie laboratoryjne (50 pkt). Najwyższą lokatę z wynikiem 143 pkt uzyskała **Maria Budnik** z Liceum Akademickiego UMK w Toruniu.

W dniach 25 – 26 marca 2011 roku, **94.** uczniów przystąpiło do III etapu Olimpiady. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) oraz dwa zadania laboratoryjne (60 pkt). Najlepszy wynik (124,5 pkt.) uzyskał Szymon Rzeźwicki z Krakowa. Komitet Główny OCh przyznał tytuły laureatów **38.** uczestnikom III etapu.

W dniu 4 czerwca 2011 roku, w auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, odbędzie się uroczyste zakończenie LVII Olimpiady Chemicznej. Laureaci Olimpiady otrzymają dyplomy oraz nagrody.

Zwycięzcą LVII Olimpiady Chemicznej został:

SZYMON RZEŹWICKI

**z 3 klasy V L.O. im. A. Witkowskiego w Krakowie,
uczeń dr Anny Reizer i dr Wojciecha Przybylskiego**

LISTA LAUREATÓW LVII OLIMPIADY CHEMICZNEJ

nr	Nazwisko	Imię	kl	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel
1	Rzeźwicki	Szymon	3	Kraków	V LO im. A. Witkowskiego	dr Anna Reizer, dr Wojciech Przybylski
2	Trocka	Karolina	2	Żary	Spółeczne LO	mgr inż. Beata Bulska, mgr Michał Tomza
3	Kiecana	Jarosław	3	Zamość	I Społ. LO im. Unii Europejskiej	mgr Włodzimierz Kuśmierczuk
4	Magott	Michał	1	Opole	III LO im. M. Skłodowskiej-Curie	mgr Krystyna Chudzia, dr Antoni Maj
5	Byrski	Piotr	3	Bielsko-Biała	LO Towarzystwa Szkolnego im. M. Reja	mgr Alicja Klus, Sebastian Jodłowski
6	Budnik	Maria	3	Toruń	ZSO UMK Liceum Akademickie	mgr Małgorzata Augustynowicz
7	Ociepa	Michał	3	Puławy	I LO im. Ks. A. J. Czartoryskiego	mgr Agnieszka Sylwestrowicz
8	Błaszczak	Paweł	2	Częstochowa	IX LO im. C. K. Norwida	mgr Urszula Kurek
9	Bystrzycka	Julia	2	Tarnów	III LO im. A. Mickiewicza	mgr Barbara Chlipała
10	Włodarczyk	Paweł	3	Gliwice	LO "Filomata"	prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec, mgr Bożena Brożyna
11	Hanuszczak	Karolina	3	Radom	ZSO Nr 6 im J. Kochanowskiego	mgr Ewa Serafin, mgr inż. Jan Siwec, dr Stanisław Banaszkiewicz
12	Rembisz	Maciej	3	Rzeszów	LO im. Jana Pawła II, Siostr Presentek	mgr Szymon Szczepankiewicz

13	Klimczak	Urszula	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, prof. dr hab. Michał Fedoryński
14	Hadzik	Robert	3	Częstochowa	IX LO im. C. K. Norwida	mgr inż. Renata Gawron
15	Sitkiewicz	Sebastian	3	Wrocław	VII LO im. K. K. Baczyńskiego	mgr Jacek Miszczyk, mgr Irena Wikar, inż. Wanda Tylec-Jędrzejczak
16	Wrzesień	Szymon	2	Rzeszów	LO im. Jana Pawła II, Siostr Prezentek	mgr Szymon Szczepankiewicz, mgr Anna Wach
17	Wancerz	Anna	3	Radom	ZSO Nr 6 im J. Kochanowskiego	mgr Ewa Serafin, mgr inż. Jan Siwiec, dr Stanisław Banaszekiewicz
18	Jarmuż	Agata	2	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka, dr hab. Robert Zakrzewski, Maciej Sienkiewicz
19	Gniewek	Łukasz	3	Biłgoraj	LO im. ONZ	mgr Włodzimierz Kuśmierczuk
20	Misztal	Monika	2	Grudziądz	I LO im. Bolesława Chrobrego	mgr Grażyna Winnicka
21	Kołodziejcki	Hubert	3	Maków Maz.	LO nr I im. M. Curie-Skłodowskiej	mgr Janina Albert, mgr Anna Olkowska
22	Mochol	Jakub	3	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmila Szerenberg
23	Rak	Grzegorz	2	Warszawa	II LO im. Stefana Batorego	mgr Krystyna Zapędowska
24	Sarnecki	Adam	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
25	Jodłowska	Elżbieta	3	Gdynia	III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin
26	Sawczyk	Michał	2	Katowice	I LO im. M. Kopernika	mgr Zofia Lenart-Pawłowska, mgr Adam Lasek
27	Bojanowski	Jan	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka, dr hab. Robert Zakrzewski, Maciej Sienkiewicz
28	Glanowski	Michał	3	Wadowice	ZSO im. M. Wadowity	mgr Stanisław Szaleniec
29	Ziora	Paweł	3	Bytom	I LO im. J. Smolenia	mgr Renata Okopska, prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
30	Gołaszewski	Tomasz	2	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
31	Rezler	Łukasz	2	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, prof. dr hab. Michał Fedoryński
32	Kopiasz	Rafał	3	Oświęcim	I LO im. S. Konarskiego	mgr Lucyna Drabczyk
33	Hałakuc	Paweł	3	Katowice	III LO im. A. Mickiewicza	mgr Monika Gałkiewicz
34	Hamkało	Michał	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
35	Kleist	Cyprian	2	Rumia	SLO im. Św. Jana Bosko	mgr Mariola Klein
36	Jajko	Tomasz	2	Sanok	I LO im. KEN	mgr Jan Bukład, mgr Piotr Łakoś
37	Zdybel	Piotr	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, prof. dr hab. Michał Fedoryński
38	Imiołek	Mateusz	3	Bochnia	I LO im. Króla Kazimierza Wielkiego	mgr Dorota Kocjan

Skład ekipy wyjeżdżającej na 43-tą Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Ankarze

1. Szymon Rzeźwicki	V LO im. A. Witkowskiego	Kraków
2. Maria Budnik	ZSO UMK Liceum Akademickie	Toruń
3. Michał Ociepa	I LO im. Ks. A. J. Czartoryskiego	Puławy
4. Paweł Włodarczyk	LO "Filomata" I LO	Gliwice

Informacja na temat ostatniej Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

42. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbyła się w dniach 19-27 lipca 2010 roku, w Tokio. Wzięło w niej udział 250 zawodników z 64 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

Marcin Malinowski z V LO im. Ks. J. Poniatowskiego w Warszawie - uczeń mgr K. Kuśmierczyka i prof. dr hab. M. Fedoryńskiego – srebrny medalista 41. IChO, zwycięzca 56 Olimpiady Chemicznej oraz laureat dwóch poprzednich Olimpiad: 54. i 55.

Maciej Gryszel z I LO im. M. Kopernika w Kołobrzegu - uczeń mgr inż. Elżbiety Zarzyckiej – laureat 55. i 56. Olimpiady Chemicznej.

Witold Hoffmann z VIII LO im. A. Mickiewicza z Poznania - uczeń mgr Katarzyny Chraplewskiej – laureat 54., 55. i 56. Olimpiady Chemicznej.

Kornel Ocytko z I LO im. E. Dembowskiego z Zielonej Góry - uczeń mgr Edmunda Kremera i mgr Grażyny Murawskiej – laureat 55. i 56. Olimpiady Chemicznej.

Zawodnikom jak zwykle towarzyszyło dwoje opiekunów - w tym roku byli to: dr Karolina Pułka i prof. dr hab. Marek Orlik – pracownicy Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Organizatorzy ubiegłorocznej IChO przygotowali 3 zadania laboratoryjne i 9 zadań teoretycznych.

Zawodnikom przyznano 32 medale złote, 58 srebrnych, 86 brązowych oraz 9 wyróżnień.

Zwycięzcą 42. IChO został reprezentant Chińskiej Republiki Ludowej – Xianghang Shangguan drugi był zawodnik z Rosji, Daniil Khokhlov, a trzecie miejsce zajął reprezentant Korei – Pilkeun Jang.

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

1. Witold Hoffmann – srebrny medal (46. miejsce w klasyfikacji indywidualnej).
2. Kornel Ocytko – srebrny medal (50. miejsce w klasyfikacji indywidualnej).
3. Maciej Gryszel – brązowy medal (95. miejsce w klasyfikacji indywidualnej).
4. Marcin Malinowski – brązowy medal (109. miejsce w klasyfikacji indywidualnej).

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Zadanie A1

Kwasy wokół nas

- Do ogrzewania pewnego budynku zużyto w ciągu jednego sezonu grzewczego jedną tonę węgla zawierającego 5 % pirytu (FeS_2). Zakładając, że gdyby powstały w czasie spalania SO_2 całkowicie przekształcił się w SO_3 , oblicz, ile litrowych butelek stężonego kwasu siarkowego(VI) (98% o gęstości $1,836 \text{ g/cm}^3$) można otrzymać wykorzystując powstały SO_3 .
- Sok grejpfrutowy zawiera 1 % wagowy kwasu cytrynowego, a napój typu Cola 0,07 % kwasu fosforowego(V). Oszacuj, który roztwór ma wyższe pH. Dla obu płynów przyjmij gęstość 1 g/cm^3 . Uwzględnij tylko pierwszy etap dysocjacji.
- Roztwór kwasu siarkowego(VI) w akumulatorze samochodowym ma stężenie 40% , a jego gęstość wynosi $1,303 \text{ g/cm}^3$. Jakie jony: SO_4^{2-} czy HSO_4^- dominują w takim roztworze ?

Stałe dysocjacji kwasowej, K_a : H_3PO_4 : $6 \cdot 10^{-3}$, kwas cytrynowy: $8 \cdot 10^{-4}$; HSO_4^- : 0,01.

Zadanie A2

Związki glinu

Próbkę metalicznego glinu roztworzono w kwasie solnym. Po odparowaniu części wody z roztworu wykryły bezbarwne kryształy soli **A**, która zawierała 11,2% glinu, 39,8% tlenu, 44,1% chloru. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, że sól **A** jest zbudowana z kationów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej wynoszącej 6. Próbkę otrzymanego związku poddano następnie rozkładowi termicznemu i stwierdzono, że proces ten zachodzi wieloetapowo. Jednym z produktów pośrednich jest związek **B**, którego powstawaniu towarzyszy 75,2% ubytek masy i wydzielanie się między innymi chlorowodoru. Ogrzewanie związku **B** w wyższej temperaturze prowadzi do utworzenia tlenku glinu.

Polecenia:

- Podaj wzór soli **A** i potwierdź go odpowiednimi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania glinu w kwasie solnym prowadzącej do powstania soli **A**.
- Naszkluj i omów budowę przestrzenną kationu soli **A**.
- Wiedząc, że związek **B** nie zawiera chloru podaj jego wzór oraz napisz reakcję jego powstawania podczas rozkładu termicznego soli **A**. Odpowiedź uzasadnij.
- Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn kwaśny. Odpowiedź uzasadnij w oparciu o odpowiednie równanie reakcji zapisane w formie jonowej.

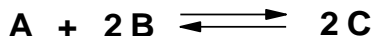
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Al – 26,98 g/mol, Cl – 35,45 g/mol, O – 16,00 g/mol, H – 1,008 g/mol

Zadanie A3

Równowaga reakcji w fazie gazowej

Rozważ przebiegającą w fazie gazowej reakcję opisaną równaniem:



W naczyniu o objętości 2 dm^3 zmieszano po 0,1 mol reagentów A i B. Układ termostatowano w temperaturze $T = 500 \text{ K}$ do osiągnięcia stałej wartości ciśnienia $p = 3,326 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Ciśnienie standardowe wynosi $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$.

Przyjmując, że w podanych warunkach układ zachowuje się jak gaz doskonały, oblicz:

- a. skład mieszaniny wyrażony w ułamkach molowych;
- b. bezwymiarową stałą równowagi K ;
- c. standardową entalpię swobodną reakcji ΔG° ;
- d. stopień przereagowania α substratu A;
- e. wartość α , jeśli początkowa ilość moli A nie ulegnie zmianie, a substrat B zostałby użyty:
 - I) w ilości stechiometrycznej;
 - II) w 2-krotnym nadmiarze.

Wyjaśnienie: Bezwymiarową stałą równowagi definiujemy zastępując równowagowe stężenia reagentów c_i (ciśnienia cząstkowe p_i dla reakcji w fazie fazowej) ilorazami c_i / c° (p_i / p°), c° – stężenie standardowe (p° – ciśnienie standardowe).

Zadanie A4

Podstawowe zagadnienia z chemii organicznej.

- A.** Do roztworu zawierającego 2 g HBr wprowadzono 2 g propenu, tak aby zapewnić całkowity przebieg reakcji.
- a. Oceń, czy roztwór po reakcji zawiera bromowodór. Uzasadnij swoją odpowiedź.
 - b. Podaj nazwę i wzór strukturalny głównego produktu tej reakcji.
- B.** Ustal wzór sumaryczny węglowodoru zawierającego 80,0% mas. węgla.
- C.** Jedną z reakcji charakterystycznych dla aldehydów jest kondensacja aldolowa, w wyniku której tworzy się nowe wiązanie C-C i z dwu cząsteczek aldehydu powstaje cząsteczka produktu. Końcowym produktem kondensacji aldolowej aldehydu octowego jest monoaldehyd, który ma następujący skład pierwiastkowy: 68,54 % C, 8,63 % H i 22,83 % O. Wyprowadź wzór sumaryczny tego związku i podaj jego wzór strukturalny wiedząc, że jest on izomerem *trans*.
- D.** Wśród silnie wybuchowych pochodnych nitrowych propanu znajduje się związek, który wykazuje tzw. zerowy bilans tlenowy, czyli nie wymaga zużycia tlenu z otoczenia, gdyż zawiera go dokładnie tyle, ile potrzeba do rozpadu związku na CO_2 , H_2O i N_2 .

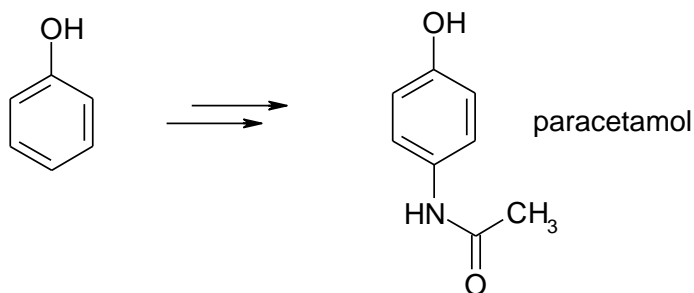
Polecenia:

- Wyznacz wzór sumaryczny związku i określ, ile grup nitrowych zawiera jego cząsteczka.
- Oblicz, jaka objętość produktów gazowych (objętość końcowa po rozprężeniu do ciśnienia normalnego, tzn. 1 atm.) wytworzy się z 1g tej substancji w temperaturze trzy razy wyższej od normalnej (819,45°K), zakładając, że te produkty w tej temperaturze zachowują się jak gazy doskonałe.

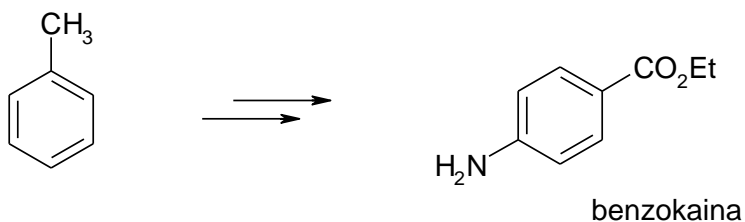
Zadanie A5

Synteza leków

5.I. Zaproponuj syntezę **paracetamolu**, leku o działaniu przeciwbólowym, wychodząc z fenolu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych i bezwodnika octowego.



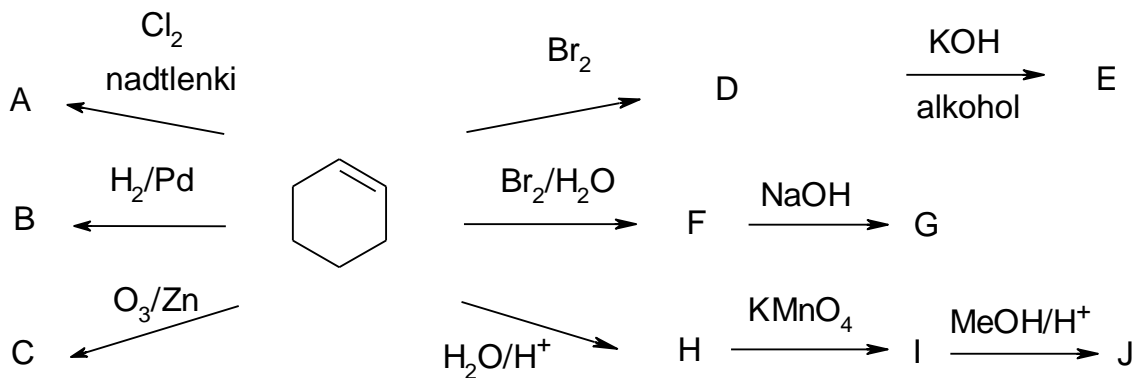
5.II. Zaproponuj syntezę **benzokainy**, stosowanej jako środek znieczulający o działaniu miejscowym, wychodząc z toluenu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych i etanolu.



Zadanie A6

Cykloheksen jako substrat wielu syntez

Podaj wzory produktów reakcji z udziałem cykloheksenu (A-J), przedstawionych na poniższym schemacie.

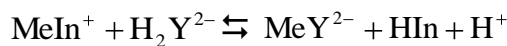


Zadanie A7

Środki powierzchniowo czynne

Środki powierzchniowo czynne (w skrócie SPC), zwane surfaktantami, charakteryzują się specyficzną budową cząsteczki. Wyróżnia się część hydrofobową w postaci długiego łańcucha węglowodorowego (ułatwiającego rozpuszczanie w tłuszczach) i część hydrofilową, odpowiedzialną za rozpuszczanie w wodzie. Surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody, dzięki czemu ułatwiają zwilżanie i usuwanie drobinek brudu. W zależności od rodzaju części hydrofilowej można podzielić je na kationowe, anionowe i niejonowe. Do związków anionowych można zaliczyć mydła – sole sodowe wyższych kwasów tłuszczowych.

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, EDTA (H_2Y^{2-}), tworzy kompleksy z jonami wielu metali, więc roztwór EDTA o znanym stężeniu stosuje się do oznaczania stężeń kationów metali metodą miareczkowania kompleksometrycznego. Punkt końcowy miareczkowania ustala się za pomocą metalowskaźników. Są to barwne substancje, które tworzą z jonami metali kompleksy o innych barwach niż same te metalowskaźniki i o znacznie mniejszej trwałości niż kompleksy tych metali z EDTA. Typowym przykładem metalowskaźnika jest czerń eriochromowa T, niebieska w roztworze buforu amonowego a z jonami metali tworząca fioletowe kompleksy. Podczas miareczkowania EDTA reaguje z jonami metali związanymi z metalowskaźnikiem, zgodnie z równaniem:



Przykładem zastosowania tej metody może być oznaczanie twardości wody, którą określa się jako liczbę milimoli jonów wapnia i magnezu w 1 dm³ wody. Innym sposobem ilościowego przedstawienia twardości wody są stopnie twardości, odpowiadające zawartości 10 mg CaO w 1 dm³ wody. Kompleksy metali z EDTA różnią się trwałością i np. kompleks MgY^{2-} jest mniej trwały niż CaY^{2-} .

Badanie wpływu mydła na twardość wody

Przed oznaczeniem twardości wody jony innych metali, np. żelaza, glinu należy usunąć przez wytrącenie wodorotlenków przy kontrolowanym pH (wobec czerwieni metylowej), przy czym ewentualne żelazo(II) utlenia się do Fe(III).

Pobrano 200 cm³ badanej wody. Dodano 1 cm³ stężonego kwasu azotowego i doprowadzono do wrzenia. Do gorącego roztworu dodano 0,8 cm³ stężonego amoniaku, po czym wprowadzono kroplę czerwieni metylowej i dodawano roztwór amoniaku (1+9) aż do zmiany zabarwienia roztworu z czerwonego na żółte. Roztwór ogrzewano celem koagulacji wytrąconego osadu, po czym osad odsączono na sączku średniej gęstości. Przesącz po ostudzeniu przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 cm³ i uzupełniono wodą destylowaną do kreski.

Z kolby miarowej pobrano dwie porcje roztworu po 100,00 cm³ do kolb stożkowych o pojemności 300 cm³. Dodano po 5 cm³ buforu amonowego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem EDTA, którego 22,4 cm³ odpowiada 25,00 cm³ roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 0,01 mmol cm⁻³. Zmianę zabarwienia roztworu z fioletowej na granatową zauważono po dodaniu 14,6 i 14,7 cm³ titranta.

Ponownie pobrano dwie porcje roztworu po 100,00 cm³ do kolb miarowych o pojemności 200 cm³. Do każdej dodano 20 cm³ roztworu mydła uzupełniono do kreski wodą destylowaną. W kolbach pojawił się biały, kłaczkowaty osad. Zawartość kolb przesączono przez suchy sączonek karbowany, zbierając przesącze w suchych naczyniach. Z każdego przesącza pobrano po 100 cm³ roztworu, dodano po 5 cm³ buforu amonowego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem EDTA. Punkt końcowy miareczkowania zauważono po dodaniu 5,2 i 5,4 cm³ titranta.

Polecenia:

- a. Podaj równania reakcji zachodzących podczas usuwania jonów Fe(II) i Al(III) z badanej wody.
- b. Oblicz, ile milimoli wapnia i magnezu znajduje się w 1 dm³ badanej wody. Podaj twardość wody w stopniach twardości. Zapisz równanie reakcji zachodzącej w punkcie końcowym miareczkowania.
- c. Opisz krótko proces, który zachodzi po dodaniu roztworu mydła do twardej wody.
- d. Podaj zależność pomiędzy zawartością milimoli wapnia i magnezu a stopniem twardości.
- e. W jakim celu dodaje się do wyrobów kosmetycznych EDTA?

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Zadanie B1

Amfoteryczność wodorotlenku cynku

1 milimol wodorotlenku cynku umieszczono w zlewce zawierającej 100 cm³ wody. W wyniku częściowego rozpuszczania tego osadu i ustalenia się równowagi, w roztworze ustali się pewne stężenie uwodnionych jonów Zn²⁺ (opisywanych tu dla uproszczenia jako Zn²⁺).

- a. Oblicz równowagowe stężenie jonów Zn²⁺ oraz pH tego roztworu (dla uproszczenia, w obliczeniach można pominąć udział kompleksów jonów cynku z anionami OH⁻).
- b. Do roztworu tego dodano 10 cm³ roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³, a następnie kolejne 20 cm³ tego samego roztworu. W obu przypadkach oblicz stężenie jonów Zn²⁺ oraz pH tego roztworu.
- c. Próbkę Zn(OH)₂ można też rozpuścić w roztworze NaOH, dzięki tworzeniu kompleksów Zn²⁺ z jonami OH⁻. Oblicz, ile milimoli stałego NaOH trzeba dodać do wyjściowego roztworu (czyli przed dodatkiem kwasu), aby próbka Zn(OH)₂ całkowicie się rozpuściła? Dla uproszczenia, w obliczeniach uwzględniamy udział tylko dwóch form kompleksu, Zn(OH)₄²⁻ i Zn(OH)₃⁻. Jakie będzie wtedy (po rozpuszczeniu próbki) stężenie nieskompleksowanych (uwodnionych) jonów Zn²⁺ oraz pH tego roztworu?

Iloczyn rozpuszczalności Zn(OH)₂: $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-16}$,

stała trwałości kompleksu Zn(OH)₃⁻: $\beta_3 = 1,5 \cdot 10^{14}$; Zn(OH)₄²⁻: $\beta_4 = 3 \cdot 10^{15}$

Zadanie B2

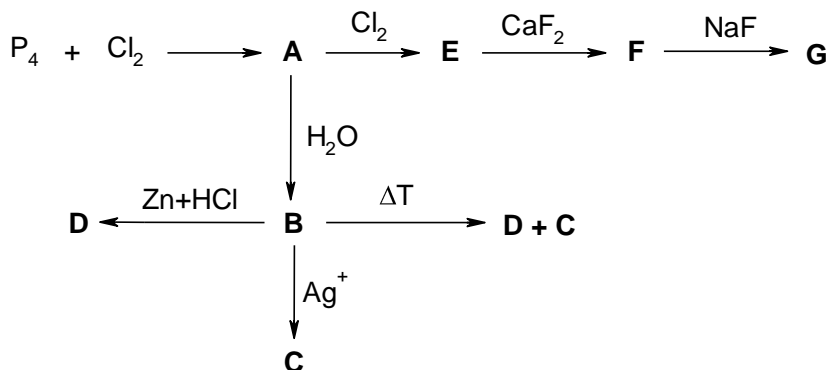
Związki fosforu

Podczas spalania fosforu w strumieniu chloru powstaje związek **A**, który w temperaturze pokojowej jest cieczą. Pod działaniem wody ulega on hydrolizie z utworzeniem dwuprotonowego kwasu **B**. W wyniku ogrzewania kwas **B** ulega dysproporcjonacji, której produktami są: związek **C** oraz toksyczny gaz **D** o intensywnym zapachu. Reakcji towarzyszy 10,4% ubytek masy. Związek **B** w roztworze wodnym w stosunku do jonów srebra(I) pełni rolę reduktora, utleniając się do związku **C**. Natomiast w reakcji z metalicznym cynkiem w środowisku kwasu solnego związek **B** ulega redukcji do gazowego produktu **D**.

W wyniku reakcji związku **A** z nadmiarem chloru powstaje biały, krystaliczny związek **E**, który w fazie gazowej ma budowę cząsteczkową, a w fazie stałej ma budowę jonową. W wyniku reakcji związku **E** z fluorkiem wapnia w temperaturze 300°C powstaje gazowy związek **F**, który w reakcji z fluorkiem sodu daje krystaliczną, białą sól **G**. Związek ten krystalizuje w układzie regularnym i ma strukturę wywodzącą się ze struktury chlorku sodu (w pozycjach anionów chlorkowych występują aniony soli **G**).

Polecenia:

a. Podaj wzory związków **A – G**.



b. Napisz w formie cząsteczkowej równania reakcji przedstawione na powyższym schemacie.

c. Omów budowę przestrzenną związków **A** i **E** w fazie gazowej.

d. Zaproponuj budowę przestrzenną oraz elektronową kationu i anionu występujących w stałym związku **E**.

e. W oparciu o definicję kwasów i zasad *Lewisa* omów właściwości kwasowo–zasadowe związku **F**.

f. Naskicuj komórkę elementarną związku **G**.

g. Oblicz gęstość komórki elementarnej fazy **G** wiedząc, że parametr *a* komórki elementarnej wynosi 7,61 Å.

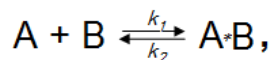
W obliczeniach przyjmij wartość liczby Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ i wartości mas molowych: H – 1,008g/mol; O – 16,00g/mol; F – 19,00g/mol; Na – 22,99g/mol; P – 30,97g/mol.

Zadanie B3

Badania trwałości kompleksów metodą NMR

Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) jest dobrze znaną chemikom organikom metodą badawczą służącą do identyfikacji związków oraz badania ich struktury, czyli konformacji, tautomerii, izomerii optycznej i innych właściwości strukturalnych. Mniej znanym zastosowaniem NMR jest jego wykorzystanie w pomiarach ilościowych. Pierwsze przykłady takich zastosowań to wyznaczenie stałych trwałości kompleksów opartych na wiązaniu wodorowym i wyznaczenie energii tego wiązania z początków lat 60-tych XX wieku. Około roku 1975 Jean-Marie Lehn (uczony francuski ze Strasburga) zastosował tę metodę do badania kompleksów eterów koronowych oraz badania ich stechiometrii i struktury, otwierając tym samym nową dziedzinę chemii zwaną „chemią supramolekularną”. Za te badania i zastosowanie do tego celu metody NMR J.-M. Lehn oraz dwaj uczeni amerykańscy D. J. Cram i Ch. J. Pedersen otrzymali w 1987 roku Nagrodę Nobla.

Metoda wykorzystująca NMR do wyznaczania stałych równowagi reakcji opiera się na eksperymentalnym stwierdzeniu, że przesunięcie chemiczne charakterystyczne dla jądra danego atomu w substancji w stanie wolnym i w stanie związanym z innym atomem, w pewnych warunkach ulega „uśrednieniu”, a udział przesunięć każdej z form w przesunięciu wypadkowym, będącym średnią ważoną, jest proporcjonalny do ułamków molowych tych form. Najprościej można to pokazać na przykładzie reakcji tworzenia kompleksu receptora A z „gościem” B:



która przebiega w obie strony ze stałymi szybkości k_1 i k_2 . Jeśli kompleks $A \cdot B$ utworzony jest, na przykład, za pomocą wiązania wodorowego to można wówczas dokonać analizy na podstawie widma ^1H NMR. Dla poprawnego wyznaczenia stałej trwałości kompleksu opartego o pomiar „uśrednionego” przesunięcia chemicznego wymagane jest, aby szybkość wymiany (szybkość tworzenia się i rozpadu kompleksu w stanie równowagi) była dużo większa od różnicy bezwzględnych wartości przesunięć chemicznych (mierzonych w Hz) receptora i kompleksu. Tylko wtedy, tj. w przypadku *wymiany szybkiej*, przesunięcia chemiczne pochodzące od receptora A w stanie wolnym, δ_A , i w kompleksie, δ_{AB} , dają średni sygnał NMR o przesunięciu chemicznym, δ_{obs} , równym:

$$\delta_{obs} = x_A \cdot \delta_A + x_{AB} \cdot \delta_{AB}, \quad (1)$$

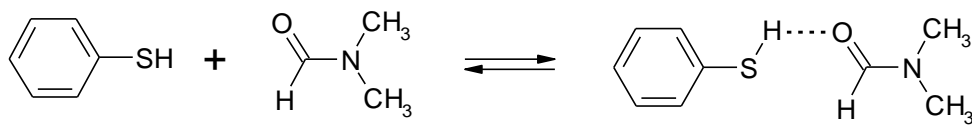
gdzie: $x_A = [A]/([A] + [A \cdot B])$ i $x_{AB} = [A \cdot B]/([A] + [A \cdot B])$ są, odpowiednio, ułamkami molowymi receptora i kompleksu w układzie reakcji w stanie równowagi odniesionymi tylko do składników dających analizowany sygnał NMR (nie uwzględnia się składnika B); δ_{AB} jest przesunięciem chemicznym dla kompleksu, które przy *wymianie szybkiej* może nie być widoczne w widmie NMR i musi być wtedy traktowane w analizie jako wielkość, którą należy wyznaczyć.

Należy podkreślić, że w przypadku *wymiany wolnej* sygnały NMR nie ulegają "uśrednieniu", równanie (1) nie jest prawdziwe i analiza widma NMR musi być wtedy oparta na innych prawach.

Eksperyment wyznaczania stałej równowagi reakcji przeprowadza się zwykle, ze względów

praktycznych, przy stałym stężeniu składnika dającego zmianę przesunięcia chemicznego w wyniku reakcji, a zmienia się stężenie drugiego składnika, które wprowadzicie nie wchodzi do równania (1), ale musi się pojawić w równaniu na stałą równowagi. Kolejnym ważnym warunkiem jest, żeby składnik kompleksujący występował w nadmiarze (stężenia składnika kompleksującego B powinny być co najmniej 3-krotnie większe od stężenia receptora A). Więcej informacji na temat zasady NMR i jego wykorzystania można znaleźć w książce: R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych” PWN, Warszawa 2007.

Wykorzystując opisaną powyżej metodę wyznaczono stałą trwałości kompleksu utworzonego przez benzenotiol (BT) i dimetyloformamid (DMF):



Zbadano widma ^1H NMR czystego benzenotiolu, który spełnia rolę receptora, oraz jego mieszanin z dimetyloformamidem występującym tu jako czynnik kompleksujący. Pomiary wykonano w temperaturze 26°C w kilku mieszaninach o różnych stężeniach DMF. Wyznaczono przesunięcie chemiczne czystego benzenotiolu, $\delta_{BT} = 1,762$ ppm. W mieszaninach BT+DMF utrzymywano stałe stężenie początkowe receptora $[BT]_0 = 0,05$ M. Stężenia początkowe dimetyloformamidu, $[DMF]_0$, w mieszaninach oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne, δ_{obs} , podano w Tabeli 1.

Tabela 1

stężenie DMF $c / (\text{mol}/\text{dm}^3)$	przesunięcie chemiczne $\delta_{obs} / \text{ppm}$
0,160	1,827
0,257	1,865
0,456	1,939
0,615	1,993
0,822	2,057
1,004	2,110
1,208	2,164
1,523	2,241

- Uwaga:** 1) reakcja z utworzeniem wiązania wodorowego jest reakcją wymiany szybkiej,
 2) proponujemy wprowadzenie następujących oznaczeń:
 c_k – stężenie kompleksu,
 $[BT]_0$ – stężenie początkowe benzenotiolu,
 $[BT]$ – stężenie benzenotiolu w stanie równowagi,
 $[DMF]_0$ – stężenie całkowite dwumetyloformamidu (dla uproszczenia zapisu równań proponujemy wprowadzenie oznaczenia $[DMF]_0 = c$),
 $[DMF]$ – stężenie dwumetyloformamidu w stanie równowagi,
 3) w warunkach zadania można przyjąć przybliżenie: $[DMF] = [DMF]_0 - c_k \approx [DMF]_0$.

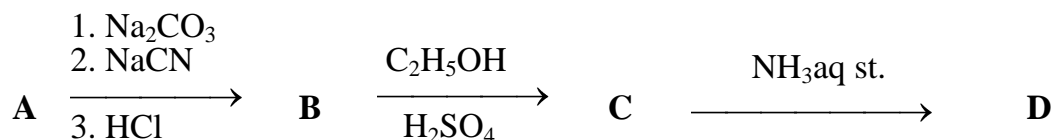
Polecenia:

- Podaj równanie stałej trwałości kompleksu BT-DMF, K .
- Podaj równanie opisujące zależność wypadkowego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych δ_{BT} (dane) i δ_k (nieznane przesunięcie chemiczne kompleksu).
- Wyprowadź zależność różnicy przesunięć ($\delta_{obs} - \delta_{BT}$) od stałej trwałości kompleksu, K i stężenia początkowego DMF, c .
- Wykonaj przekształcenie równania z polecenia (c) tak, aby uzyskać liniową zależność: $1/(\delta_{obs} - \delta_{BT})$ od $1/c$.
- Narysuj wykres $1/(\delta_{obs} - \delta_{BT}) = f(1/c)$.
- Oblicz stałą trwałości kompleksu, K i przesunięcie chemiczne kompleksu BT · DMF, δ_k .
- Uzasadnij, dlaczego w warunkach zadania poprawne jest przyjęte założenie o przybliżeniu zaproponowanym w uwadze nr 3. Oblicz stężenie kompleksu, c_k , w mieszaninie o składzie najmniej korzystnym dla przyjęcia tego założenia, oraz stosunek c_k do początkowego stężenia DMF, c .

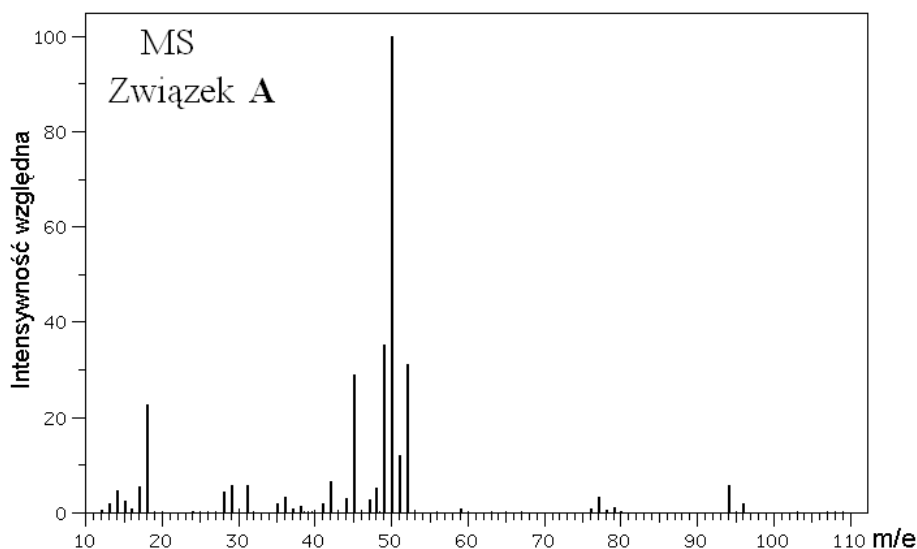
Zadanie B4

Synteza organiczna

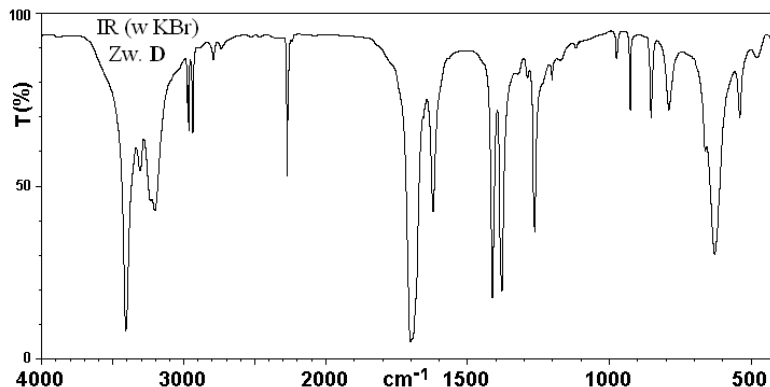
Dwufunkcyjny reagent **D** można otrzymywać według następującego ciągu reakcji:



Poniżej podane jest widmo MS (spektrometrii mas) związku **A**, a ponadto wiadomo że w widmie ^1H NMR tego związku występują tylko dwa singlety przy $\delta = 11,3$ i $4,2$ ppm i o intensywności względnej odpowiednio 1 : 2.



Związek **D** zawiera 33,33% azotu i ma następujące widmo IR:



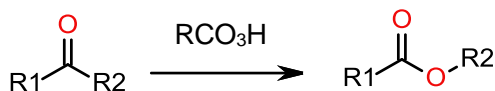
Polecenie: Zidentyfikuj związki **A – D**.

Wskazówka: W widmie MS związku **A** należy zwrócić uwagę przede wszystkim na dwa piki przy 94 i 96 m/e o stosunku intensywności ok. 3:1.

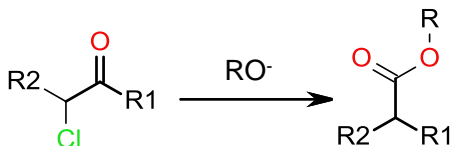
Zadanie B5

Nietypowe syntezy estrów i amidów

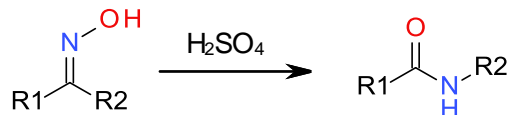
Estry i amidy najczęściej otrzymuje się w reakcji zaktywowanego kwasu karboksylowego odpowiednio z alkoholem lub aminą. Niekiedy jednak, związki te można otrzymać w bardziej nietypowy sposób, w wyniku różnego rodzaju przegrupowań. Jedną z takich "niekonwencjonalnych" metod syntezy estrów jest reakcja ketonów z nadkwasami, odkryta przez niemieckich chemików Baeyera i Villigera:



Innym przykładem nietypowej syntezy estrów jest przegrupowanie Favorskiego, któremu ulegają α -halogenoketony w środowisku zasadowym:



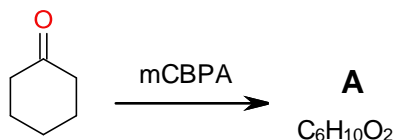
Syntezy amidów można dokonać na przykład działając w środowisku kwaśnym na oksymy (można zastosować kwas Broensteda jak i Lewisa). Jest to tzw. przegrupowanie Beckmana:



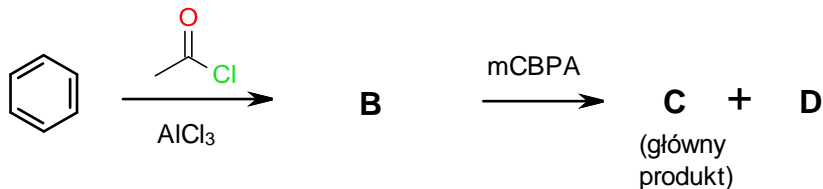
Mechanizm wszystkich trzech przegrupowań łączy to, że na pewnym etapie następuje zerwanie wiązania C-C i migracja jednego z podstawników (R) do heteroatomu (N lub O). Jeśli w cząsteczce występują dwie różne grupy mogące ulegać migracji (czyli np. jeśli w przypadku przegrupowania powyżej $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$) problemem okazuje się jej selektywność – teoretycznie w wyniku reakcji może powstawać mieszanina dwóch produktów. Często jednak jeden z produktów powstaje w przewadze. Wynika to z faktu, że "migracji" najmniej chętnie ulegają podstawniki pierwszorzędowe, a chętniej podstawniki wyższego rzędu oraz aromatyczne.

Z wymienionymi przegrupowaniami oraz problemem selektywności zapoznasz się bliżej rozwiązując poniższe problemy:

a. podaj strukturę związku A



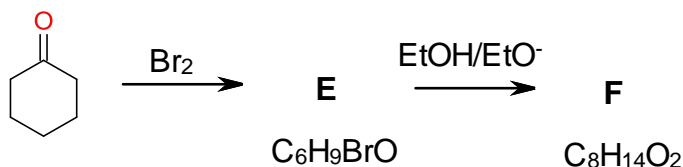
b. podaj struktury związków B, C i D



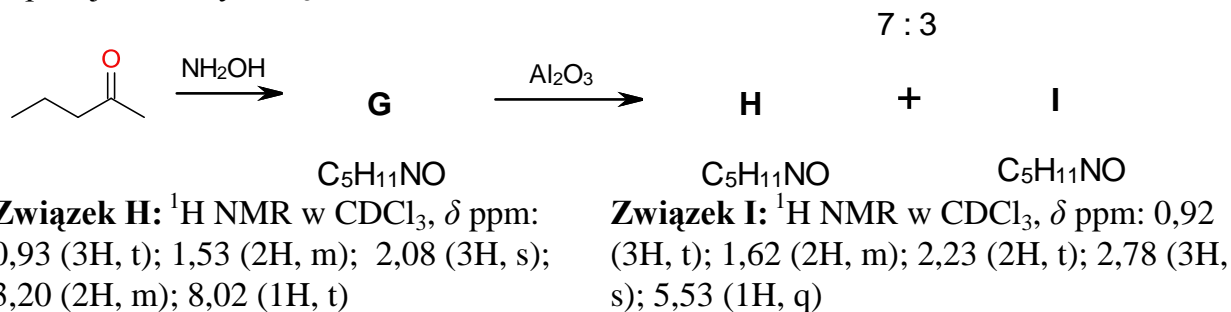
Związek C: 1H NMR w $CDCl_3$, δ ppm: 2,30 (3H, s), 7,05-7,40 (5H, m)

Związek D: 1H NMR w $CDCl_3$, δ ppm: 3,89 (3H, s), 7,35-8,0 (5H, m)

c. podaj struktury związków E i F



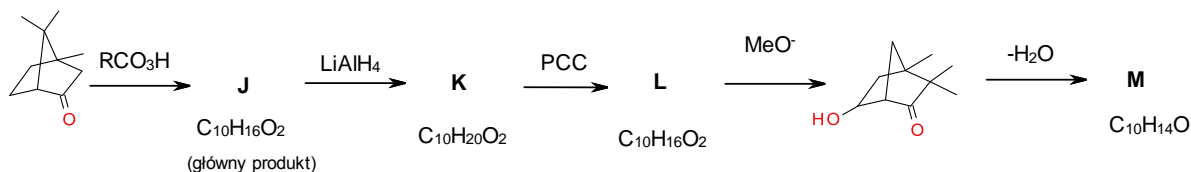
d. podaj struktury związków G, H oraz I



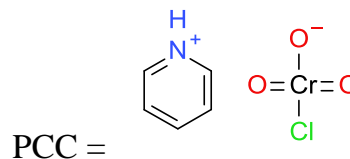
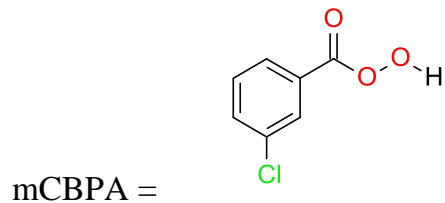
Związek H: 1H NMR w $CDCl_3$, δ ppm: 0,93 (3H, t); 1,53 (2H, m); 2,08 (3H, s); 3,20 (2H, m); 8,02 (1H, t)

Związek I: 1H NMR w $CDCl_3$, δ ppm: 0,92 (3H, t); 1,62 (2H, m); 2,23 (2H, t); 2,78 (3H, s); 5,53 (1H, q)

e. podaj struktury związków J, K, L, M



OBJAŚNIENIA:



PCC to łagodny utleniacz, który umożliwia przekształcanie alkoholi pierwszo- i drugorzędowych w odpowiednie związki karbonylowe

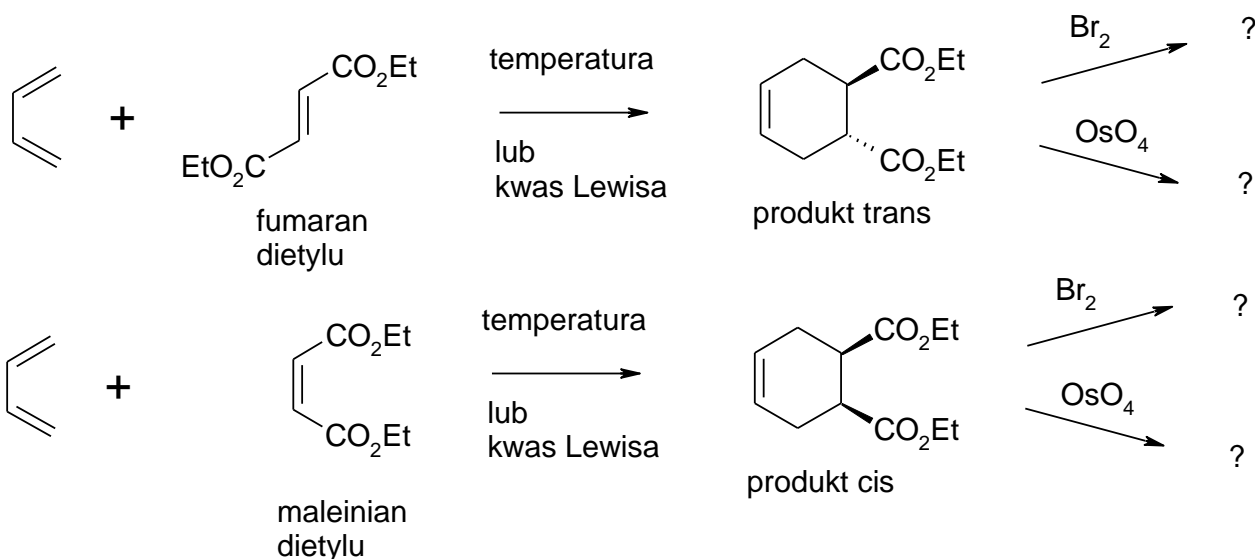
Oznaczenia w NMR: s = singlet, d = dublet, t = tryplet, q = kwartet, m = multiplet

Zadanie B6

Synteza stereospecyficzna

Jedną z dogodnych metod syntezy podstawionych cykloheksenów jest zastosowanie reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy sprzężonymi dienami a odpowiednimi alkenami. Reakcja ta przebiega w sposób stereospecyficzny, co oznacza, że struktura substratu (*Z* lub *E*) determinuje strukturę powstającego produktu (*cis* lub *trans*).

Poniżej przedstawiono dwie reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy 1,3-butadienem oraz fumaranem i maleinianem dietylu przebiegające w sposób stereospecyficzny. Produkty tych reakcji następnie poddano reakcji bromowania (w rozpuszczalniku organicznym) oraz dihydroksylacji z udziałem OsO_4 , które również przebiegają w sposób stereospecyficzny.



Polecenia:

- Określ, które z produktów reakcji Dielsa-Aldera są chiralne (podaj ich konfigurację absolutną).
- Narysuj wszystkie możliwe produkty bromowania oraz dihydroksylacji tych związków, uwzględniając ich stereospecyficzny charakter. Zaznacz które z nich są enancjomerami.

Zadanie B7

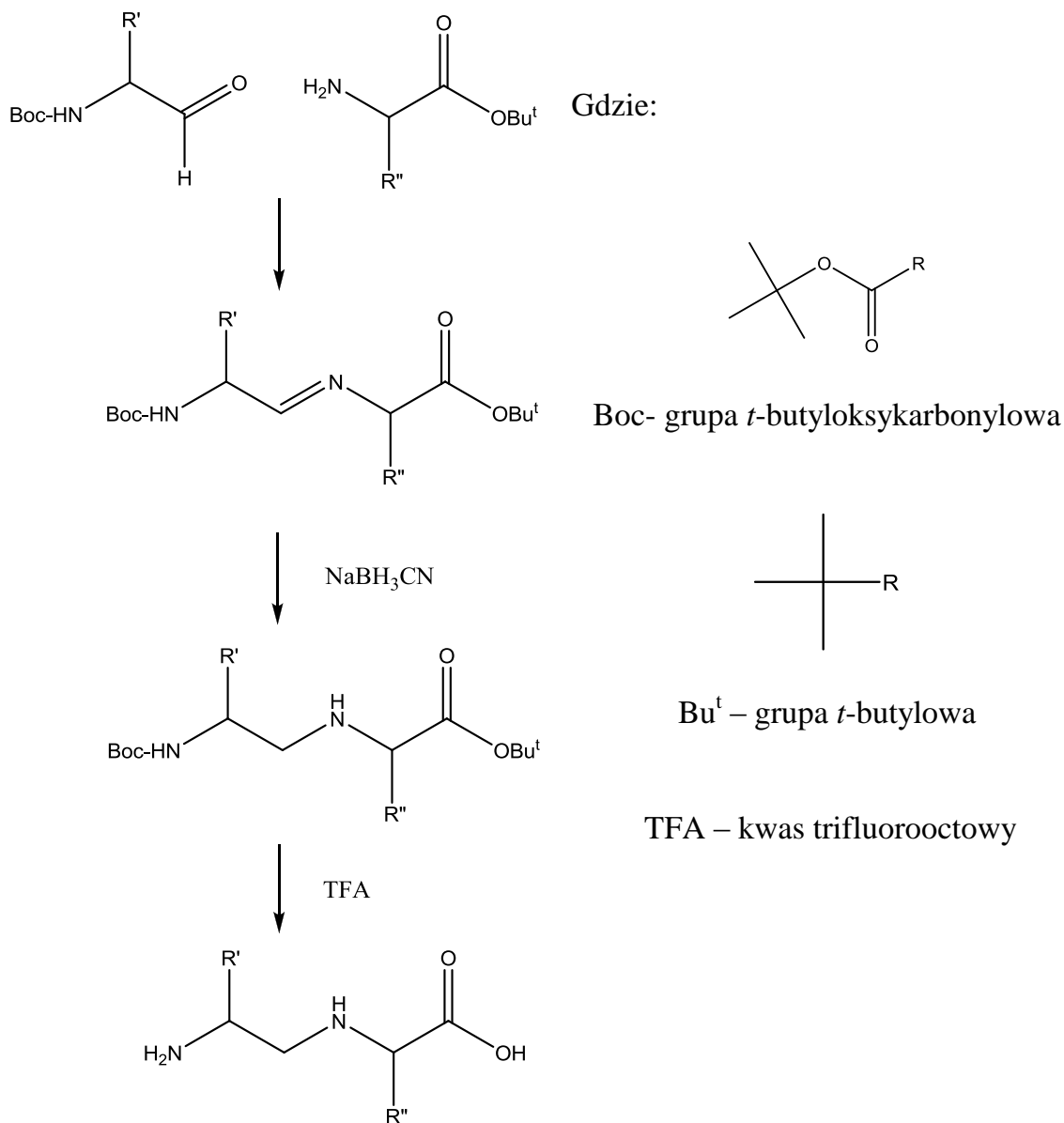
Struktura analogu tetrapeptydu

W badaniach zależności aktywności biologicznej od struktury chemicznej biologicznie czynnych peptydów często syntezuje się analogi, w których część wiązań peptydowych zastępuje się innymi wiązaniami, które przypominają wiązania peptydowe, ale w przeciwieństwie do nich, nie są podatne na hydrolizę enzymatyczną.

Badanie związku **P**, będącego analogiem endogennego tetrapeptydu dało następujące rezultaty:

- W wyniku kwaśnej hydrolizy analogu **P** otrzymano fenyloalaninę (Phe), walinę (Val) i związek **X**.

- Oznaczenie aminokwasu znajdującego się na N-końcu tego analogu wykonano metodą Sangera. Okazało się, że powstała pochodna 2,4-dinitrofenylowa zawierała 11 atomów węgla.
- W wyniku działania na badany analog karboksypeptydazy (enzymu odcinającego C-końcowy aminokwas), w roztworze stwierdzono obecność fenyloalaniny.
- Związek **X** jest izosterem dipeptydu alanylo-alaniny (Ala-Ala) i zawiera w miejscu wiązania peptydowego -CO-NH- inne wiązanie, nie podatne na degradację enzymatyczną.
- Związek **X** można otrzymać w cyklu reakcji:



Polecenie: Korzystając z powyższych informacji ustal budowę związku **P**.

Informacja do zadań B8 i B9

Ekstrakcja jonów metali

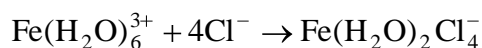
W układzie dwóch nie mieszających się faz ciekłych woda – rozpuszczalnik organiczny ekstrakcją nazywa się proces przemieszczania masy z fazy wodnej do fazy organicznej. Przykładem może być ekstrakcja bromu czy jodu, przez typowe rozpuszczalniki niepolarne (chloroform, toluen), które barwią się odpowiednio na kolor pomarańczowy i fioletowy. Pozwala to wykryć w roztworze śladowe ilości bromków lub jodków obok siebie, jeśli zastosuje się selektywne utlenianie tych jonów.

W chemii analitycznej szczególne znaczenie ma ekstrakcja jonów metali, wykorzystywana do rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, wykrywania i oznaczania poszczególnych składników z uwagi na charakterystyczne zabarwienie ekstrahowanych połączeń.

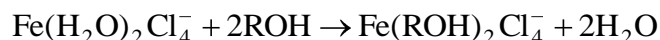
Ekstrakcja jonów metali ze środowiska wodnego wymaga zastąpienia cząsteczek wody w miejscach koordynacyjnych atomu centralnego innymi ligandami, które nadałyby jonom metali charakter hydrofobowy. Takimi ligandami mogą być cząsteczki rozpuszczalników organicznych zawierających atomy tlenu, np. alkohole, etery, czy ketony, które ogólnie nazywa się rozpuszczalnikami solwatującymi. Ponadto, aby utworzone połączenia były zdolne do ekstrakcji, muszą być pozbawione ładunku elektrycznego. Taki warunek spełniają agregaty złożone z protonowanego rozpuszczalnika organicznego (kation) i kompleksowego anionu zawierającego badany jon metalu oraz hydrofobowe ligandy.

Przykładem może być ekstrakcja chlorkowego kompleksu żelaza(III) alkoholem izoamyłowym. Wyróżnia się następujące etapy:

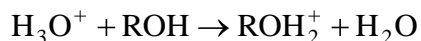
- tworzenie anionu kompleksowego



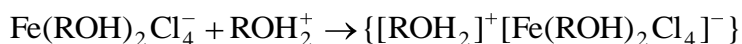
- solwatacja anionu przez cząsteczki alkoholu



- protonowanie cząsteczki alkoholu (lub inaczej solwatacja jonu hydroniowego)



- powstawanie solwatowanego agregatu, ekstrahowanego alkoholem



Znane są też układy asocjacyjne nie wymagające solwatacji. Należą do nich pary jonowe złożone z dużych kationów organicznych, takich jak jon tetrafenylarsoniowy lub kationowych barwników, jak rodamina B, fiolet metylowy i dużych anionów np. I^- , ClO_4^- , SbCl_6^- . Te asocjaty można ekstrahować rozpuszczalnikami niepolarnymi.

Zastosowanie ekstrakcji do rozdzielania i wykrywania jonów jest szczególnie przydatne, gdy należy wykryć niewielkie ilości jonów wobec przeważających ilości innych jonów. Ekstrakcja barwnych połączeń metali może stanowić podstawę do spektrofotometrycznego oznaczania.

Zadanie B8

Wykrywanie śladowych ilości żelaza(III) wobec większych ilości chromu(III)

W środowisku kwaśnym żelazo(III) tworzy z jonami tiocyjanianowymi (SCN^-) barwny kompleks, który może być ekstrahowany rozpuszczalnikiem solwatującym. Pozwala to wykryć śladowe ilości żelaza wobec innych, barwnych jonów, które nie tworzą kompleksów tiocyjanianowych.

Do intensywnie zielonego, kwaśnego roztworu zawierającego jony Cr(III) i prawdopodobnie niewielkie ilości jonów Fe(III) dodano kilka kropli 10% roztworu tiocyjanianu potasu a następnie wytrząsnięto z 1 cm^3 ketonu metyloizobutyloвого. Warstwa cieczy organicznej zabarwiła się na czerwono, co świadczy o obecności żelaza.

Polecenia:

- a. Przedstaw mechanizm ekstrakcji tiocyjanianowego kompleksu żelaza ketonem metyloizobutylowym.
- b. Określ, jakie warunki muszą być spełnione, by ekstrakcji halogenkowego kompleksu żelaza(III) można było dokonać stosując rozpuszczalniki niepolarne, takie jak chloroform, chlorek metylenu.
- c. Zaproponuj sposób ekstrakcyjnego wydzielenia Fe(II) wiedząc, że jony te tworzą kompleks z 1,10-fenantroliną.

Zadanie B9

Oznaczanie niewielkich ilości złota(III).

Jony złota(III) tworzą z jonami bromkowymi barwny kompleks, który może być ekstrahowany rozpuszczalnikami solwatującymi. Otrzymanie barwnego ekstraktu umożliwi spektrofotometryczne oznaczenie niewielkich ilości złota.

Badaną próbkę o masie 0,25g, zawierającą odpadki jubilerskie, rozpuszczono w wodzie królewskiej, po usunięciu tlenków azotu przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełniono do kreski wodą.

Pobrano 10 cm^3 tego roztworu i umieszczono go w rozdzielaczu, po czym dodano 5 cm^3 stężonego kwasu bromowodorowego, 10 cm^3 eteru diizopropylowego i wytrząsano przez 1 minutę. Po rozdzieleniu faz, warstwę wodną przeniesiono do drugiego rozdzielacza i ponownie wytrząsano z 10 cm^3 eteru. Warstwę wodną odrzucono.

Połączone ekstrakty (zabarwione na żółto) przemyto roztworem kwasu bromowodorowego(1+2), przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 50 cm^3 i uzupełniono eterem diizopropylowym do kreski. Za pomocą spektrofotometru dokonano pomiaru absorbancji ekstraktów przy długości fali 380 nm. Absorbancja ekstraktu zmierzona w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm wyniosła 0,384.

Krzywa wzorcowa

Przygotowano ekstrakty diizopropylowe kompleksu bromkowego złota biorąc do ekstrakcji 0, 100, 200, 300, 400 i 500 μg złota(III). (W tym celu pobrano 0, 1, 2, 3, 4 i 5 cm^3 roztworu wzorcowego roboczego złota o stężeniu $100 \mu\text{g cm}^{-3}$).

Ekstrakty przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 cm^3 , uzupełniono do kreski eterem diizopropylowym i wymieszano. Zmierzono absorbancję tych roztworów w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm. Uzyskano następujące wyniki pomiarów:

Objętość roztworu roboczego	Stężenie Au, $\mu\text{g cm}^{-3}$	Absorbancja przy 380 nm
0	0	0,007
1	4	0,101
2	8	0,204
3	12	0,301
4	16	0,403
5	20	0,505

Polecenia:

- a.** Podaj procentową zawartość złota w badanej próbce.
- b.** Opisz działanie wody królewskiej. Napisz równanie reakcji roztwarzania złota w wodzie królewskiej.