

ZŁOTY medal zdobył: **Jędrzej Kaniewski** (23 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
SREBRNY medal zdobył: **Michał Kochman** z lokatą 37
BRAZOWE medale zdobyli: **Piotr Paluch** z lokatą 92 i **Anna Rydzik** z lokatą 98.

CZĘŚĆ A: ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Zadanie 1A

Rozmaitości chemiczne

1. Związki takie jak SO_2 , H_2O_2 czy MnO_2 , w reakcjach utleniania-redukcji mogą być utleniaczami lub reduktorami. Wykaż to na odpowiednich przykładach, pisząc dla każdego z wymienionych związków po dwa równania reakcji w formie cząsteczkowej.
2. Jony przedstawione za pomocą wzorów: NH_4^+ , Na^+ , H^+ , Cl^- , CH_3COO^- , OH^- mogą ze sobą utworzyć kilka różnych połączeń. Określ, które spośród tak otrzymanych związków, nie będą miały w roztworze wodnym odczynu obojętnego. Podaj ich wzory i nazwę procesu decydującego o danym odczynie.
3. Wzór sumaryczny $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ odpowiada trzem izomerycznym związkom. Podaj ich wzory półstrukturalne i nazwy, a następnie oceń, który z tych związków powinien mieć najwyższą, a który najniższą temperaturę wrzenia. Uzasadnij swój wybór.
4. Zestawiony amoniak w postaci krystalicznej ma gęstość 0.838 g cm^{-3} . Oblicz, gdzie zawarta jest większa liczba moli tego związku: w 10 cm^3 stałego amoniaku, czy w 10 dm^3 gazowego, w temperaturze 10° C , pod ciśnieniem 1000 hPa .
5. Wymień odczynniki, jakie są potrzebne, żeby z toluenu otrzymać kwas m-nitrobenzoesowy. Przedstaw schemat odpowiednich reakcji.
6. Wyprowadź zależność pomiędzy stężeniem molowym nasyconego wodnego roztworu (c_{nas}) a rozpuszczalnością substancji (r) wyrażoną w g na 100 g wody.
7. Zaproponuj odczynnik, za pomocą którego można odróżnić roztwór wodny chlorku glinu i chlorku cynku. Napisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas tej analizy.
8. W naczyniach A i B znajdowało się po 100 cm^3 roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Do naczynia A dodano $0,3 \text{ dm}^3$ chloranu(V) sodu o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, a do naczynia B, 100 cm^3 roztworu zawierającego $1,17 \text{ g}$ chlorku sodu. Wskaż, w którym z otrzymanych roztworów było większe stężenie jonów Ag^+ .
9. Dodając mocną zasadę do niebieskiego roztworu soli pewnego metalu otrzymuje się związek stosowany m.in. w jakościowej analizie organicznej. Podaj wzór tego związku i opisz krótko przebieg trzech prób, w których jest on wykorzystywany do identyfikacji różnych substancji organicznych.

Zadanie 2A

Termiczny rozkład związku nieorganicznego

Po dodaniu Na_2HPO_4 do roztworu zawierającego jony Mg^{2+} , NH_4^+ oraz amoniak, wytrąca się biały krystaliczny osad, trudno rozpuszczalny w wodzie, ale dobrze rozpuszczalny w kwasach. W

wysokiej temperaturze osad ten ulega rozkładowi, przy czym masa substancji stałej (bezwodnej) obniża się o 19 %. Jednym z produktów rozkładu jest gaz o charakterystycznym zapachu, powodujący niebieskie zabarwienie zwilżonego uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

Polecenia:

- a. Zapisz jonowo równanie reakcji przebiegającej po dodaniu Na_2HPO_4 do roztworu Mg^{2+} , NH_4^+ i NH_3 . Podaj wzór wytrąconego osadu.
- b. Zapisz jonowo równanie reakcji rozpuszczania tego osadu w roztworze mocnego kwasu.
- c. Zidentyfikuj gaz powstający w reakcji termicznego rozkładu osadu.
- d. Zapisz równanie reakcji rozkładu termicznego osadu i podaj wzór otrzymanego produktu stałego.
- e. Stały produkt rozkładu termicznego jest solą. Zapisz wzór strukturalny kwasu, od którego pochodzi anion soli.

Zadanie 3A

Rozkład termiczny soli

Sól potasowa **X**, jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Stosowana jest powszechnie jako nawóz, a także jako czynnik konserwujący mięso. Ze względu na silne właściwości utleniające używana jest również do produkcji materiałów pirotechnicznych.

Próbkę soli **X** umieszczono w tyglu stalowym i ogrzewano przez dłuższy czas w temperaturze około 450°C . Zauważono, że sól uległa najpierw stopieniu, po czym zaobserwowano rozkład termiczny charakteryzujący się powolnym wydzielaniem bezbarwnego gazu. Pozostałe produkty reakcji, ochłodzone do temperatury pokojowej uległy zestaleniu. Stwierdzono, że są one bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Roztwór wodny produktów reakcji, lekko zakwaszony kwasem siarkowym, reaguje natychmiast z roztworem jodku potasu z wydzieleniem jodu.

Aby określić skład, naważkę stałych produktów reakcji o masie 0,3352 g rozpuszczono w wodzie i miareczkowano zakwaszonym roztworem KMnO_4 o stężeniu $0,1000 \text{ mol/dm}^3$. Do miareczkowania zużyto $7,2 \text{ cm}^3$ tego roztworu.

Polecenia:

- a. Podaj wzór i nazwę soli **X**.
- b. Podaj równanie reakcji rozkładu termicznego soli **X**.
- c. Napisz równania reakcji (w formie jonowej) zachodzących w roztworze po dodaniu roztworu KI oraz w czasie miareczkowania roztworem KMnO_4 .
- d. Oblicz stopień przemiany soli **X** w reakcji rozkładu termicznego.

Zadanie 4A

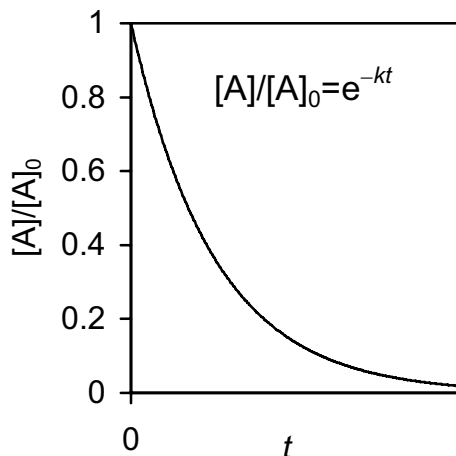
Badanie kinetyki reakcji pierwszego rzędu

Jeśli reakcja przedstawiona schematem: $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$, jest reakcją pierwszego rzędu, to zmiana stężenia substratu A ($[\text{A}]$) w funkcji czasu (t) jest opisywana równaniem:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt}$$

gdzie: $[\text{A}]_0$ jest stężeniem substratu A dla $t=0$ a k jest stałą szybkości reakcji. Stała k jest niezależna

od stężenia substratu, natomiast zależy, między innymi, od temperatury.

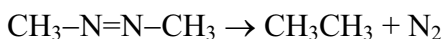


Równanie opisujące zmianę stężenia substratu A w funkcji czasu można w prosty sposób przekształcić do postaci:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

Z przedstawionego równania widać, że jeśli wykreślimy zależność $\ln([A]/[A]_0)$ w funkcji t , to dla reakcji pierwszego rzędu otrzymamy linię prostą o nachyleniu $-k$ przechodzącą przez początek układu współrzędnych (jeśli sporządzimy wykres $\log([A]/[A]_0)$ w funkcji t to otrzymamy linię prostą o nachyleniu $-k/2,303$).

W temperaturze 600 K gazowy azometan ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) ulega rozpadowi zgodnie z następującą reakcją pierwszego rzędu:



Badano zmiany ciśnienia cząstkowego azometanu (p_A) w funkcji czasu. Wyniki uzyskane w eksperymencie przeprowadzonym w temperaturze 600 K są przedstawione poniżej:

t / s	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
p_A / Pa	10,94	9,14	7,63	6,38	5,33	4,45	3,72	3,10	2,59

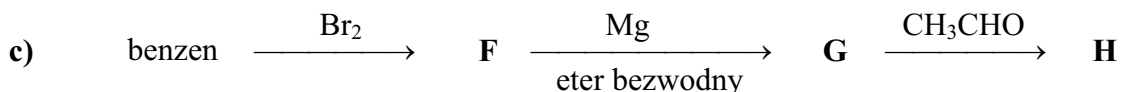
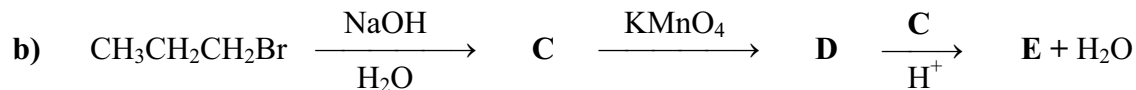
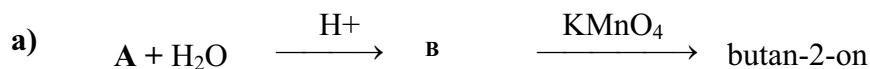
Polecenia

- Zakładając, że mieszanina reakcyjna jest mieszaniną gazów doskonałych, wykaż słuszność zależności: $[A]/[A]_0 = p/p_0$, gdzie p jest ciśnieniem cząstkowym substratu A.
- Wyznacz wartość stałej szybkości reakcji rozkładu azometanu w temperaturze 600 K, oraz wartość czasu połowicznej przemiany azometanu (czyli czasu, po którym ciśnienie cząstkowe azometanu maleje do połowy swej wartości początkowej).

Zadanie 5A

Ciągi syntetyczne w chemii organicznej

1. Podaj wzory strukturalne związków **A - H**, które powstają jako główne produkty w reakcjach opisanych poniższymi schematami:



2. Wskaż, który ze związków **A - H** tworzy izomery optyczne i zaznacz asymetryczne atomy węgla.

Zadanie 6A

Reakcje cukrów

Przeprowadzono całkowitą hydrolizę próbki sacharozy o masie 9 g, a powstałe monocukry poddano reakcji z nadmiarem fenylohydrazyny.

Polecenia

- Narysuj schemat reakcji monocukrów z pochodną hydrazyny, korzystając ze wzorów Fischera i podaj nazwę produktu.
- Oblicz, ile gramów produktu powstało, zakładając, że wydajność reakcji jednego z monocukrów z fenylohydrazyną wynosi 80%, a drugiego 65%.

CZĘŚĆ B: ZADANIA FAKULTATYWNE

Zadanie 1B

Metoda dodatku wzorca

Dla wielu analitycznych metod instrumentalnych istnieje prosta zależność między stężeniem analizowanej substancji, c_x , a rejestrowanym sygnałem analitycznym, I (np. natężeniem prądu, absorbancją w spektrofotometrii itp.):

$$I = S \cdot c_x$$

gdzie S jest współczynnikiem proporcjonalności, charakterystycznym dla zastosowanej metody i analizowanej substancji.

Dokładna wartość współczynnika S często nie jest znana. Poza tym, dla próbek złożonych, np. środowiskowych, na wartość S może wpływać obecność innych składników obecnych w próbce. W rezultacie mierzony sygnał analityczny, I , może zależeć nie tylko od stężenia badanego składnika o stężeniu c_x , ale i od ogólnego składu próbki. Dlatego wyznaczenie stężenia badanego składnika próbki, c_x , wymaga przeprowadzenia tzw. procedury kalibracyjnej.

Jedną z takich procedur jest metoda dodatku wzorca. Pomiar sygnału analitycznego przeprowadza się dwukrotnie. Pierwszy pomiar (sygnał I_1) dotyczy oryginalnej próbki. Następnie do objętości V próbki dodaje się porcję (o objętości v) wzorcowego roztworu analizowanej substancji o znanym stężeniu, c_{wz} , i przeprowadza drugi pomiar (sygnał I_2).

Polecenia

- Wyrowadź równanie wiążące nieznanne stężenie analizowanej substancji, c_x , w próbce, ze znanymi wartościami I_1 , I_2 , V , c_{wz} i v .
- Stężenie jonów Cu^{2+} w pewnej próbce wyznaczano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując tworzenie barwnego kompleksu dodanego odczynnika z jonami Cu^{2+} . Zastosowano metodę dodatku wzorca. W pierwotnej próbce zmierzona absorbancja wynosiła 0,435. Po dodaniu do 10 cm^3 próbki 1 cm^3 wzorcowego roztworu jonów Cu^{2+} o stężeniu 10^{-3} mol/dm^3 , zmierzona wartość absorbancji wyniosła 0,726. Oblicz stężenie jonów Cu^{2+} w badanej próbce.

Zadanie 2B

Adsorpcja gazu na powierzchni katalizatora

Zjawisko adsorpcji ma duże znaczenie w wielu procesach technologicznych, np. w chromatograficznych technikach analizy i rozdzielania złożonych mieszanin, a także w syntezie z udziałem katalizatorów heterogenicznych.

Powierzchnia właściwa jest istotnym parametrem pozwalającym na wstępną ocenę substancji jako potencjalnego katalizatora. Ma to duże znaczenie w praktyce przemysłowej. Poniżej przedstawiono dane dotyczące adsorpcji argonu na próbce pewnego katalizatora o masie $m_{\text{kat}} = 2,5$ g w temperaturze $T = 87$ K. W celu określenia ilości zaadsorbowanego argonu przeprowadzono jego desorpcję w podwyższonej temperaturze i zmierzono objętość V w warunkach normalnych.

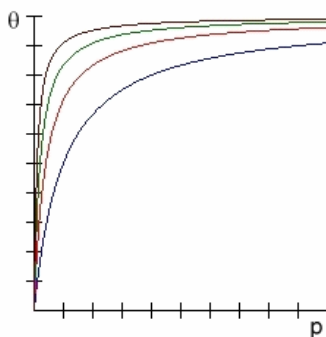
$T = 87$ K	
p/bar	V/cm^3
0,2	8,25
1,0	16,50

- Przyjmując, że utworzona warstwa jest maksymalnie jednocząsteczkowa i może być opisana równaniem Langmuira oblicz maksymalną objętość V_∞ zaadsorbowanego argonu odniesioną do warunków normalnych. Równanie izotermy Langmuira:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

gdzie: θ - stopień pokrycia powierzchni zdefiniowany jako stosunek ilości zaadsorbowanej substancji do maksymalnej ilości jaka może ulec adsorpcji, K – stała równowagi adsorpcji, p – ciśnienie równowagowe argonu.

W zakresie niskich ciśnień stopień pokrycia rośnie w przybliżeniu liniowo z ciśnieniem, natomiast dla wyższych dąży asymptotycznie do pewnej wartości granicznej zwanej pojemnością monowarstwy ($\theta = 1$). Przykładowe izotermy dla różnych wartości K przedstawiono na poniższym diagramie:



- b. Przy jakiej wartości ciśnienia stopień pokrycia osiągnie wartość $\theta = 0,95$?
- c. Oszacuj efektywną powierzchnię zajmowaną przez atom argonu a następnie oblicz powierzchnię właściwą katalizatora (w m^2/g katalizatora). Przyjmij dla uproszczenia, że struktura warstwy zaadsorbowanego argonu przypomina strukturę cieczy, którą z kolei można przybliżyć jedną ze struktur najgęstszego upakowania, tzw. regularną płasko centrowaną (opisano ją w następnym zadaniu). Gęstość ciekłego argonu $d = 1,40 \text{ g cm}^{-3}$.

Zadanie 3B

Struktura metali

W kryształach metali atomy powiązane są ze sobą poprzez wiązania metaliczne. Około 70% metali krystalizuje w postaci struktur utworzonych na zasadzie najgęstszego ułożenia (upakowania) kul. W strukturach tych, atomy metalu, traktowane jak kuliste cząstki stykające się ze sobą wypełniają przestrzeń w ponad 70%, a każda kula otoczona jest przez 12 innych (liczba koordynacyjna wynosi 12). Struktury takie można zbudować poprzez odpowiednie ułożenie na sobie tak zwanych warstw heksagonalnych, czyli warstw utworzonych przez kule najgęściej upakowane na płaszczyźnie (patrz rysunek).

Jedna z prostszych struktur najgęstszego upakowania, regularna płasko centrowana, występuje w kryształach miedzi oraz srebra. Komórka elementarna ma kształt sześcianu i zawiera atomy metalu zlokalizowane w wierzchołkach oraz na środkach wszystkich ścian.

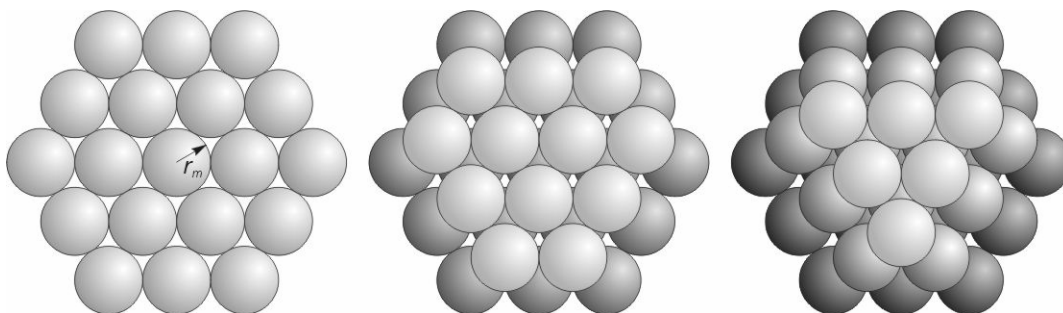
Polecenia:

- Naszczuj strukturę sieci krystalicznej Cu i Ag.
- Oblicz objętości komórki elementarnej dla kryształów Cu i Ag (w nm^3)
- Oblicz odległości pomiędzy sąsiednimi atomami w sieci i określ w nm promień metaliczny r_m tych pierwiastków.

Gęstość miedzi i srebra wynosi odpowiednio $8,96$ i $10,50 \text{ g/cm}^3$.

Masy molowe: Ag – $107,87$; Cu – $63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

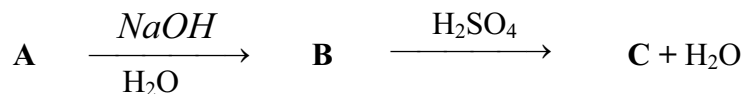
Liczba Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



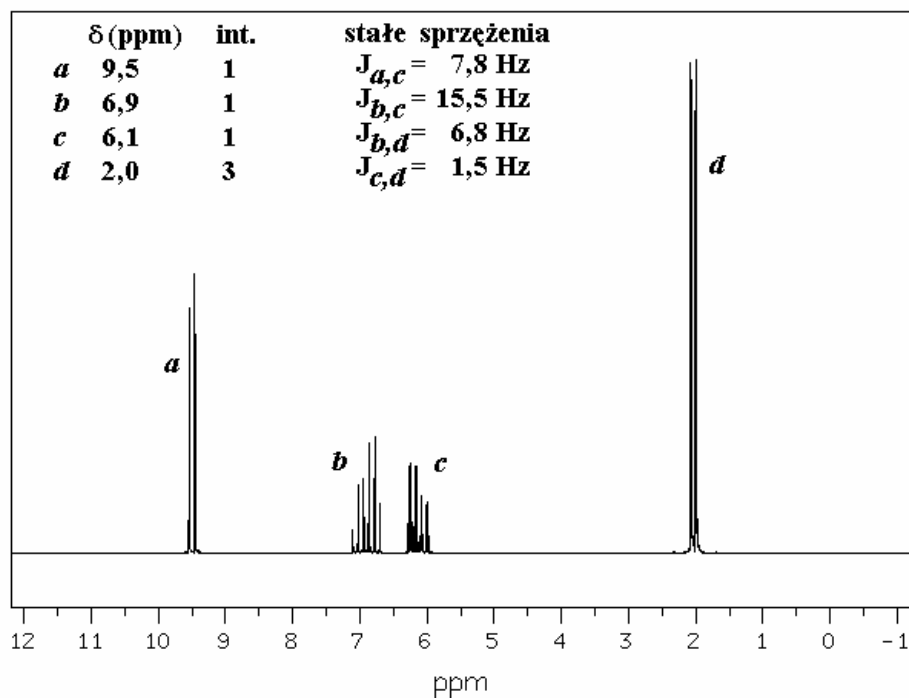
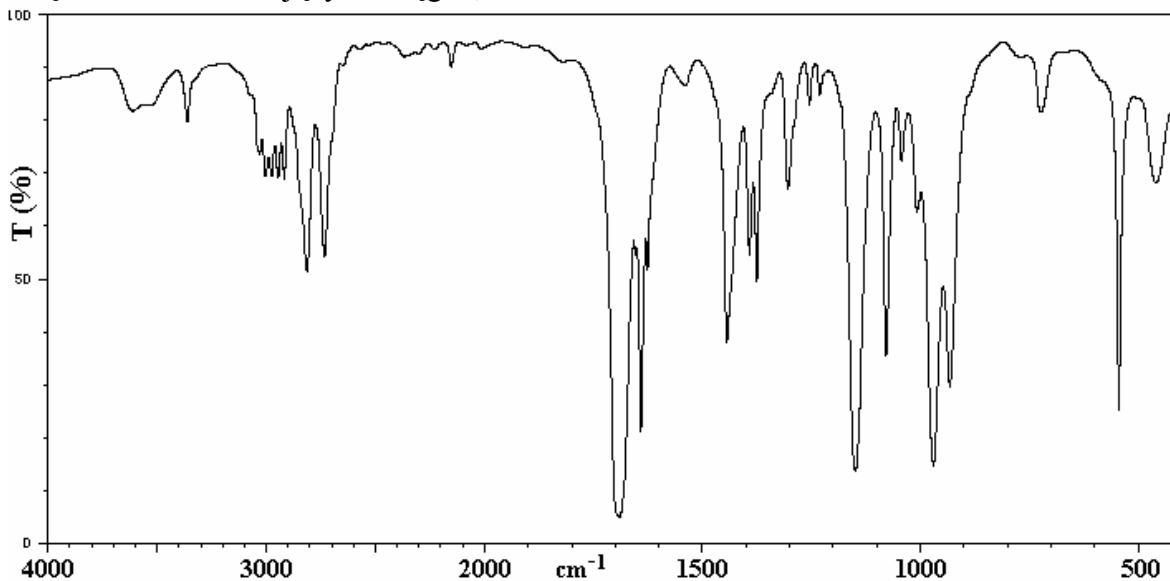
Zadanie 4B

Synteza organiczna

Związek C, którego widma IR i ^1H NMR są przedstawione poniżej można otrzymać ze związku A w wyniku następujących reakcji:



Związki A - C zawierają tylko węgiel, wodór i tlen.



Związek C poddany reakcji z buta-1,3-dienem tworzy związek D.

Polecenia:

- Ustal na podstawie analizy widm spektroskopowych wzór związku C;
- Podaj wzory strukturalne związków A i B;

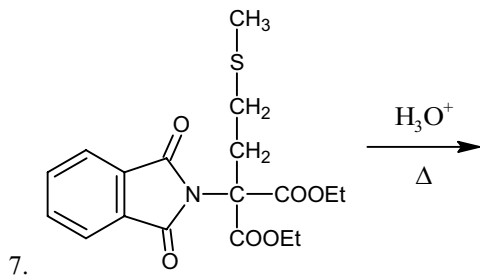
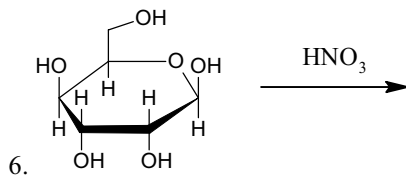
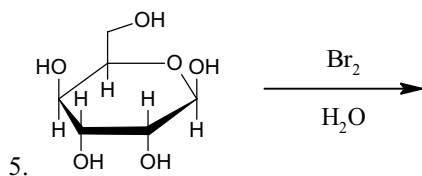
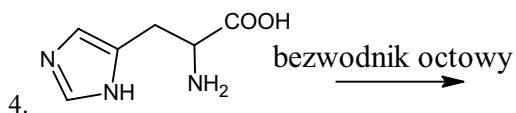
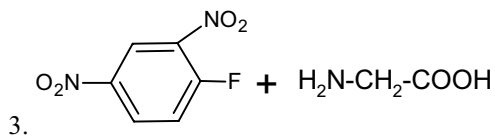
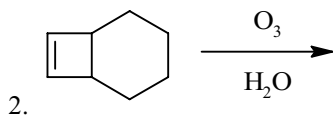
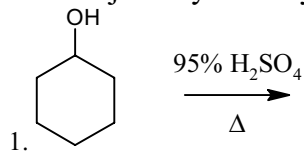
c. Podaj wzory strukturalne czterech diastereoizomerów związku **D**; przypisz konfiguracje absolutne (*R* lub *S*) dla asymetrycznych atomów węgla w tych izomerach;

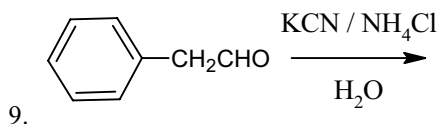
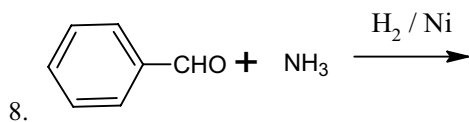
d. Wskaż, który(e) z tych czterech diastereoizomerów powstaje(a) w wyniku reakcji **C** → **D**.

Zadanie 5B

Reakcje związków organicznych

Podaj wzory i nazwy produktów przedstawionych poniżej reakcji:





Zadanie 6B

Sekwencja gastryny

Gastryna jest heptadekapeptydowym hormonem, który stymuluje wydzielanie kwasu w żołądku ssaków. Kocia gastryna ma następujący skład aminokwasowy:



Peptyd ten poddano działaniu chymotrypsyny i następnie wyizolowano w produktach reakcji 4 fragmenty peptydowe. Fragmenty te poddano analizie sekwencyjnej i otrzymano następujące struktury:

1. Glu-Gly-Pro-Trp
2. Gly-Trp
3. Met-Asp-Phe
4. Leu-Glu-Glu-Glu-Glu-Ala-Ala-Tyr

Analiza grup końcowych wykazała obecność na N-końcu kwasu glutaminowego, a na C-końcu obecność fenyloalaniny.

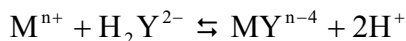
Polecenia

- a. Określ, jakie są możliwe sekwencje kociej gastryny, które można napisać na podstawie powyższych informacji?
- b. Podaj metody służące do określania grup końcowych peptydów (N- i C-koniec).
- c. Oceń, czy peptyd ten będzie trawiony przez trypsynę.

Zadanie 7B

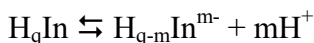
Selektywność reakcji EDTA z metalami

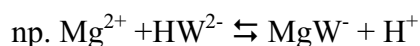
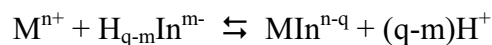
Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego Na_2EDTA , której anion zapisuje się skrótem H_2Y^{2-} , tworzy z wieloma jonami metali kompleksy chelatowe o różnej trwałości, co stanowi podstawę miareczkowych metod oznaczania stężenia jonów metali. Równanie przebiegającej reakcji jest następujące:



Widać, że jony metali bez względu na ładunek reagują z EDTA w stosunku 1:1. Powstające jony H^+ muszą być wiązane, np. przez odpowiedni bufor, aby reakcja przebiegła do końca „w prawo”. Wybór odpowiedniego środowiska decyduje o selektywności reakcji jonu metali z EDTA. Przy niskim pH EDTA zaczyna reagować z takimi jonami metali jak Fe(III), Al(III), Cr(III), w środowisku słabo kwasowym reaguje z Zn(II), Cu(II), Ni(II) a w środowisku alkalicznym z Ca(II), Mg(II) i Ba(II).

Punkt końcowy miareczkowania ustala się za pomocą tzw. metalowskaźników (H_qIn), które w odpowiednim pH przyjmują formę $\text{H}_{q-m}\text{In}^{m-}$. Istotą ich działania jest ciąg reakcji opisanych schematami:





Wzorem H_3W oznacza się czerń eriochromową T, a HW^{2-} to forma wskaźnika w pH 10.

Powstający barwny kompleks jest mniej trwały niż kompleks metal-EDTA. W punkcie końcowym miareczkowania zachodzi reakcja, którą można opisać schematem:



barwa I

barwa II

Towarzyszy jej zmiana barwy, gdyż kompleks metal-indykator ma inną barwę niż niezwiązany z jonem metalu wskaźnik, a kompleks EDTA z jonami metalu jest bezbarwny lub o barwie niezbyt intensywnej. Na przykład:



fioletowa

niebieska

Dobór wskaźnika również może zapewniać selektywność oznaczania.

Typowym przykładem oznaczania z wykorzystaniem niskiego pH i selektywnego wskaźnika jest oznaczanie żelaza(III). W roztworze o pH = 2 żelazo(III) tworzy z kwasem sulfosalicylowym fioletowo zabarwiony kompleks. W temperaturze 40°C żelazo(III) reaguje z EDTA z odpowiednią szybkością, w punkcie końcowym bezpośredniego miareczkowania następuje zmiana barwy z fioletowej na cytrynowo-żółtą (kompleks Fe(III) z EDTA). Wolny kwas sulfosalicylowy jest bezbarwny.

Oprócz wykorzystania różnic w trwałości kompleksów jon metalu-EDTA, a tym samym wyboru odpowiedniego pH zapewniającego selektywność reakcji EDTA z jonami metali, można wykorzystać różnice w szybkości tworzenia kompleksów jonu metalu z EDTA. Mówi się wtedy o labilności kompleksów (gdy tworzą się szybko), lub inertności (gdy tworzą się powoli). I tak glin tworzy kompleksy z EDTA bardzo wolno, dzięki czemu nie przeszkadza bezpośredniemu oznaczaniu żelaza(III). Do oznaczania jonów glinu stosuje się miareczkowanie odwrotne, które polega na tym, że do oznaczanego roztworu wprowadza się bufor octanowy, dodaje się nadmiar EDTA i ogrzewa (w jakim celu?). Nadmiar EDTA, który nie przereagował z jonami glinu, miareczkuje się mianowanym roztworem soli cynku (jon cynku tworzy słabszy kompleks z EDTA niż jon glinu), wobec oranżu ksylenolowego. Roztwór zmienia zabarwienie z żółtego (wskaźnik niezwiązany z cynkiem) na pomarańczowe (czerwona barwa kompleksu cynk-oranż ksylenolowy).

Oznaczenie żelaza i glinu w roztworze

Z kolby miarowej zawierającej 250 cm³ roztworu pobrano dwie porcje po 50,00 cm³ i wprowadzono je do kolb stożkowych o pojemności 300 cm³. Doprowadzono pH roztworu do wartości 2 wobec papierka wskaźnikowego, po czym roztwór ogrzano do 40°C. Dodano 2 cm³ 5% roztworu kwasu sulfosalicylowego i miareczkowano roztworem EDTA, którego 22,4 cm³ odpowiada 25,00 cm³ roztworu o stężeniu jonów cynku, równym 0,01 mmol•cm⁻³. Koniec miareczkowania zauważono po dodaniu 24,6 cm³ titranta.

Do 25,00 cm³ badanego roztworu, doprowadzonego do pH ok. 4 wobec papierka wskaźnikowego, dodano 10 cm³ buforu octanowego o pH 4,7 oraz 50,00 cm³ roztworu EDTA i ogrzano do wrzenia. Po 5 minutach gotowania roztwór ostudzono. Dodano trochę oranżu ksylenolowego i roztwór miareczkowano roztworem o stężeniu jonów cynku 0,01 mmol•cm⁻³ do pojawienia się pomarańczowego zabarwienia. Podczas pierwszego miareczkowania zużyto 18,5 cm³

titranta, a podczas powtórnego 18,7 cm³.

Polecenia

- a. Oblicz, ile miligramów żelaza i glinu znajduje się w roztworze.
- b. Zapisz równanie reakcji zachodzącej w punkcie końcowym miareczkowania odwrotnego.

Zadanie 8B

Ekstrakcja jonów metali

W układzie dwóch niemieszających się faz ciekłych woda–rozpuszczalnik organiczny, ekstrakcją nazywa się proces przemieszczania masy z fazy wodnej do fazy organicznej. 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 i umożliwiły ich przejście do rozpuszczalnika organicznego. Utworzone połączenia, aby były zdolne do ekstrakcji, muszą być pozbawione ładunku elektrycznego.

Odczynniki chelatujące HA, takie jak 8-hydroksychinolina (oksyna), kupferon, dimetylogliksym, ditizon, dietyloditiokarbaminian sodu, są dwufunkcyjnymi ligandami (dwa atomy ligandowe w cząsteczce takie jak N, O, S) i jednocześnie jednoprotanowymi kwasami. W wysyconych koordynacyjnie chelatach wewnętrznych odczynnik chelatujący zobojętnia ładunek jonu metalu oraz zajmuje wszystkie miejsca koordynacyjne. Dobierając właściwe pH fazy wodnej można prowadzić ekstrakcję bardziej selektywną, ekstrahować kompleksy metali o większej trwałości z bardziej kwasowego roztworu. Oprócz doboru pH, o selektywności ekstrakcji decyduje wybór odpowiedniego odczynnika chelatującego i zastosowanie środków maskujących. Obecne w roztworze wodnym inne ligandy mogą tworzyć z jonem metalu trwałe połączenie, uniemożliwiające ekstrakcję jonu.

Do parametrów ilościowych opisujących proces ekstrakcji należą: stała podziału P, współczynnik podziału D i procent ekstrakcji %E. Stała podziału $P = \frac{c_o}{c_w} = \text{const}$ w stałej temperaturze w stanie równowagi, gdzie c_o – stężenie w fazie organicznej, c_w – stężenie w fazie wodnej substancji w tej samej postaci;

Współczynnik podziału $D = \frac{\sum c_o}{\sum c_w}$, gdzie $\sum c_o$ to suma stężeń wszystkich form substancji w fazie organicznej, $\sum c_w$ to suma stężeń wszystkich form substancji w fazie wodnej.

Procent ekstrakcji $\%E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_w}{V_o}}$, gdzie V_o i V_w to odpowiednio objętości fazy organicznej i fazy wodnej.

Jak widać efektywność procesu ekstrakcji zależy od współczynnika podziału i stosunku objętości faz. Można też zauważyć, że korzystniej jest prowadzić ekstrakcję kilku mniejszymi porcjami rozpuszczalnika organicznego niż jedną większą porcją. W praktyce laboratoryjnej najlepiej korzystać z układów charakteryzujących się wysokim współczynnikiem

podziału, dzięki czemu można ograniczać objętość fazy organicznej, co z kolei prowadzi do zagęszczenia i wzrostu czułości metody wykrywania i oznaczania.

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.

Oznaczanie miedzi(II) w obecności żelaza(III)

W celu oznaczenia zawartości jonów miedzi(II) w mieszaninie soli, próbkę tej mieszaniny o masie 0,25 g rozpuszczono, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ i uzupełniono do kreski wodą. Pobrano 25 cm³ roztworu, dodano do niego niewielką ilość winianu sodowo-potasowego, oraz roztworu Na₂EDTA aby zamaskować przeszkadzające jony, np. żelaza, manganu, niklu czy kobaltu. Za pomocą amoniaku doprowadzono pH do wartości 8,5 a następnie dodano roztworu Na-DDTK (dietyloditiokarbaminianu sodu), który z jonami miedzi tworzy brunatny osad, nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w chloroformie. Otrzymaną mieszaninę o objętości 30 cm³ wytrząsano w rozdzielaczu kolejno z dwiema porcjami po 10 cm³ chloroformu. Oba ekstrakty wprowadzono do kolby miarowej o pojemności 50 cm³ i uzupełniono chloroformem do kreski.

Za pomocą spektrofotometru dokonano pomiaru absorbancji chloroformowego roztworu dietyloditiokarbaminianu miedzi(II), przy długości fali 436 nm w kuwecie o długości drogi optycznej 10 mm. Absorbancja wyniosła 0,344.

Wykonano krzywą wzorcową $A = f(c_{Cu})$. W tym celu przygotowano ekstrakty chloroformowe dietyloditiokarbaminianu miedzi(II) biorąc do ekstrakcji 0, 1, 2, 4, 6 i 8 cm³ roztworu wzorcowego roboczego o stężeniu jonów miedzi(II) wynoszącym 10 µg cm⁻³. Ekstrakty przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 cm³, uzupełniono do kreski chloroformem i wymieszano. Zmierzono absorbancję przygotowanych roztworów w takiej samej kuwecie jak roztworu badanego uzyskując odpowiednio absorbancje: 0,012; 0,125; 0,248; 0,435; 0,657 i 0,865.

Polecenia

- a.** Określ, jaka była zawartość miedzi w badanej próbce.
- b.** Oszacuj współczynnik podziału dietyloditiokarbaminianu miedzi, wiedząc, że po przeprowadzeniu ekstrakcji (w sposób opisany wyżej) w fazie wodnej pozostało 0,4% miedzi.

Rozwiązania zadań etapu wstępnego

CZĘŚĆ A – zadania obowiązkowe

Zadanie 1A

Rozmaitości chemiczne

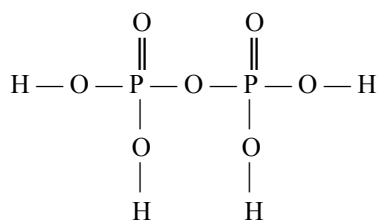
- Równania przykładowych reakcji (oczywiście mogą być inne):
 $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$
 $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2 \uparrow$
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KI} \rightarrow 2 \text{KOH} + \text{I}_2$
 $2 \text{MnO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{CO}_2 \uparrow$
 $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Odczyn kwasowy: HCl, CH₃COOH, NH₄Cl – dysocjacja kwasowa,
(lub NH₄Cl – hydroliza kationowa);
Odczyn zasadowy: NaOH, NH₃·H₂O, CH₃COONa – dysocjacja zasadowa,
(lub CH₃COONa – hydroliza anionowa);
- CH₃CH₂CH₂OH – propan-1-ol, CH₃CHOHCH₃ – propan-2-ol, CH₃CH₂OCH₃ – eter etylowometylowy. Najwyższą temperaturę wrzenia powinien mieć propan-1-ol, ze względu na możliwość tworzenia stosunkowo silnych wiązań wodorowych (w propan-2-olu umiejscowienie grup OH trochę utrudnia te oddziaływania). Najniższą temperaturę wrzenia powinien mieć eter, gdyż nie tworzy wiązań wodorowych.
- Liczba moli NH₃ w 10 cm³ stałego amoniaku wynosi: $(10 \text{ cm}^3 \cdot 0.838 \text{ g cm}^{-3})/17 \text{ g mol}^{-1} = 0.49 \text{ mola}$; W 10 cm³ gazowego amoniaku znajduje się: $[(1000 \cdot 10 \cdot 273)/(1013 \cdot 22,4 \cdot 283)] \text{ mol} = 0,425 \text{ mola}$, czyli mniej niż w 10 cm³ stałego amoniaku.
- Np. toluen $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$ kwas benzoesowy $\xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4}$ kwas *m*-nitrobenzoesowy
- $c_{\text{nas}} = (1000 \cdot d \cdot r) / M(100 + r)$, gdzie *d* oznacza gęstość nasyconego roztworu a *M* masę molową substancji rozpuszczonej.
- Może być to woda amoniakalna, dodawana do roztworów soli tych metali. Wytrącony wodorotlenek glinu nie reaguje z nadmiarem odczynnika a wodorotlenek cynku roztwarza się, gdyż przebiega reakcja opisana równaniem: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 \text{OH}^-$.
- W naczyniu A nie wytrącił się osad, ale w wyniku rozcieńczenia, stężenie jonów srebra zmalało do wartości: $[\text{Ag}^+] = (0,1 \cdot 0,3/0,4) \text{ mol/dm}^3 = 0.075 \text{ mol/dm}^3$. Do naczynia B wprowadzono $(1,17/58,5) \text{ mola} = 0,02 \text{ mola}$ jonów chlorkowych, więc po wytrąceniu się osadu pozostało: $(0,1 \cdot 0,3 - 0,02) \text{ mola} = 0,01 \text{ mola}$ jonów srebra. Stężenie Ag⁺ wynosi więc: $(0,01/0,2) \text{ mol/dm}^3 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, czyli jest mniejsze niż w naczyniu A.
- W reakcji powstaje Cu(OH)₂, który może służyć do:
- Badania właściwości redukujących, np. do odróżniania aldehydów od ketonów. Podczas ogrzewania z aldehydem, niebieski osad Cu(OH)₂ zmienia się w czerwony Cu₂O. (Wobec ketonów powstaje czarny CuO, jako produkt termicznego rozkładu Cu(OH)₂)

- Wykrywania alkoholi wielowodorotlenowych. Pod ich wpływem niebieski osad rozpuszcza się z utworzeniem szafirowego roztworu.
- Wykrywania białek w tzw. reakcji biuretowej. W obecności wiązania peptydowego powstaje różowofioletowy roztwór.

Zadanie 2A

Termiczny rozkład związku nieorganicznego

- $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 + \text{H}^+$; wzór osadu to MgNH_4PO_4 .
- $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_3\text{PO}_4$
- Gazowym produktem jest amoniak, NH_3 .
- Dla jednego mola soli (136,4 g) ubytek masy wynosi 19 %, czyli 26 g. Wiedząc, że jednym z produktów rozkładu jest amoniak (masa molowa: 17 g/mol), drugi produkt ma masę 9 g, co odpowiada połowie masy molowej wody. Oznacza to, że stałym produktem rozkładu jest $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, a równanie reakcji rozkładu jest następujące: $2\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Kwas ortodwufosforowy (pirofosforowy):



Zadanie 3A

Rozkład termiczny soli

- Podane właściwości soli X (utleniacz, dobra rozpuszczalność w wodzie, niska temperatura topnienia) oraz jej zastosowania jednoznacznie wskazują, że jest to azotan(V) potasu, KNO_3 .
- Silne właściwości utleniające azotanów(V) powodują, że rozkład termiczny KNO_3 zachodzi z wydzielaniem tlenu (bezbarwny gaz). Wydzielanie tlenków azotu, w szczególności NO_2 , należy wykluczyć, gdyż tlenek ten charakteryzuje się czerwono-brunatnym zabarwieniem. Reakcja rozkładu zachodzi więc zgodnie z równaniem:

$$2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$$
- Powstające jony azotanowe(III) wykazują właściwości utleniające - reakcja z KI:

$$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 oraz redukujące - reakcja z zakwaszonym roztworem KMnO_4 :

$$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$$
- Rozkład termiczny biegnie w fazie ciekłej i nie zachodzi całkowicie, o czym świadczą wyniki analizy. Uwzględniając stechiometrię reakcji utleniania NO_2^- , można obliczyć, że w próbce mieszaniny poreakcyjnej znajduje się:

$$n_{\text{KNO}_2} = \frac{5}{2} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} = 2,5 \cdot 0,0072 \text{ dm}^3 \cdot 0,1000 \text{ mol/dm}^3 = 0,0018 \text{ mola KNO}_2,$$
 czyli $m_{\text{KNO}_2} = n_{\text{KNO}_2} \cdot M_{\text{KNO}_2} = 0,0018 \text{ mol} \cdot 85,11 \text{ g/mol} = 0,1532 \text{ g}$
 Pozostałą część masy próbki stanowi KNO_3 w ilości:

$$m_{\text{KNO}_3} = m - m_{\text{KNO}_2} = 0,3352 \text{ g} - 0,1532 \text{ g} = 0,1820 \text{ g}$$

$$n_{\text{KNO}_3} = m_{\text{KNO}_3} / M_{\text{KNO}_3} = 0,1820 \text{ g} / 101,11 \text{ g/mol} = 0,0018 \text{ mola KNO}_3.$$

Stopień przemiany w reakcji rozkładu KNO_3 wynosi:

$$\alpha = \frac{n_{\text{KNO}_2}}{n_{\text{KNO}_2} + n_{\text{KNO}_3}} \cdot 100\% = 50\%$$

Zadanie 4A

Badanie kinetyki reakcji pierwszego rzędu

a. Dla każdego składnika mieszaniny gazów doskonałych spełniona jest zależność:

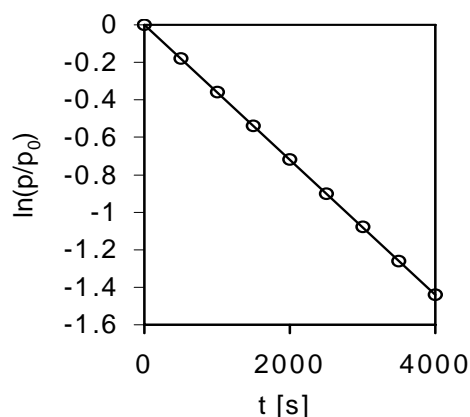
$$p_i V = n_i R T$$

Stężenie molowe składnika A wynosi: $[A] = n_A / V$, stąd: $[A] = p_A / RT$, czyli $[A] / [A]_0 = p / p_0$.

b. Sporządzamy następującą tabelę:

t / s	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
$\ln(p/p_0)$	0	-0,180	-0,360	-0,539	-0,719	-0,900	-1,079	-1,261	-1,441

Zależność $\ln(p/p_0)$ w funkcji t jest linią prostą o nachyleniu $-3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
stąd $k = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$



Czas połowicznej przemiany azometanu ($t_{1/2}$) można odczytać z wykresu jako wartość czasu dla którego $\ln(p/p_0) = \ln 0,5$ (czyli $\ln(p/p_0) = -0,693$).

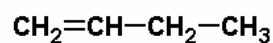
Ewentualnie można przekształcić równanie: $kt_{1/2} = -\ln\left(\frac{0,5[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln 0,5 = \ln 2$,

otrzymując $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$. Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy $t_{1/2} = 1,9 \times 10^3 \text{ s}$.

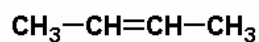
Zadanie 5A

Ciągi syntetyczne w chemii organicznej

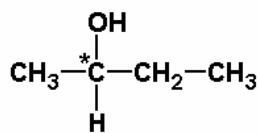
Wzory związków biorących udział w przedstawionych przemianach:



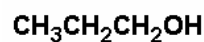
lub



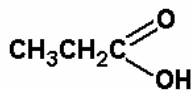
A



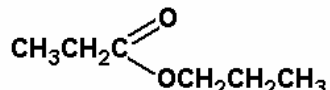
B



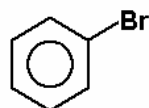
C



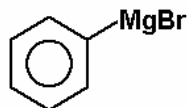
D



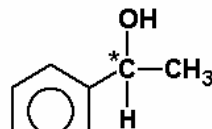
E



F



G



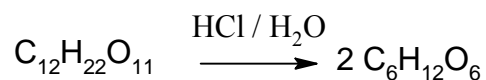
H

Asymetryczne atomy węgla występują w związkach **B** i **H**, i zostały powyżej zaznaczone gwiazdką.

Zadanie 6A

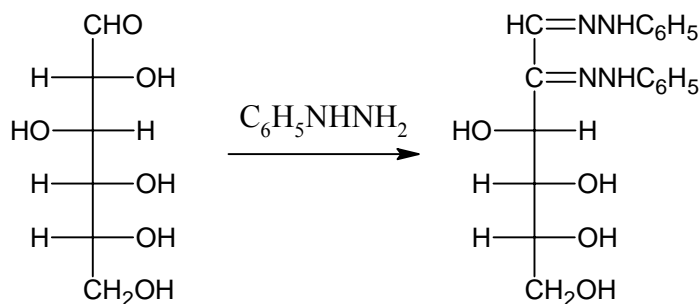
Reakcje cukrów

Sacharoza ulega hydrolizie w środowisku kwaśnym dając glukozę i fruktozę:

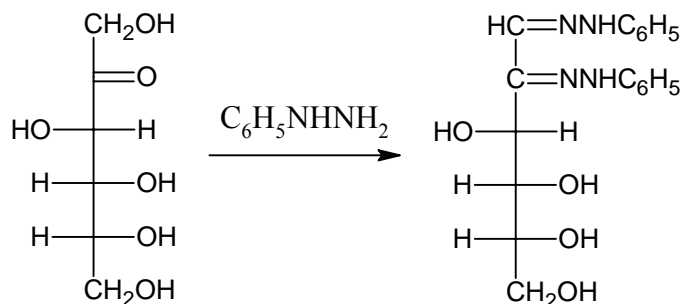


Powstałe monocukry ulegają reakcji z nadmiarem fenylhydrazyny dając **osazon**.

a. Schemat reakcji dla glukozy:



Schemat reakcji dla fruktozy:



- b. Nie ma potrzeby (dla warunków zadania) uściślenia, do którego z monocukrów odnosi się poszczególna wydajność, gdyż masy substratów są takie same, a produktem jest ten sam związek.

Masę osazonu powstałego z 9 g sacharozy można obliczyć następująco:

342 g ($M_{\text{sacharozy}}$) – 358 g (M_{osazonu} , powstającego z jednego monocukru)

$$9 \text{ g} \quad - \quad x$$

$$x = 9,42 \text{ g}$$

masa osazonu (powstającego z monocukru, dla którego wydajność wynosi 80%)

$$9,42 \cdot 80\% / 100\% = 7.54 \text{ g}$$

masa osazonu (powstającego z monocukru, dla którego wydajność wynosi 65%)

$$9,42 \cdot 65\% / 100\% = 6.12 \text{ g}$$

W sumie otrzymano 13.66 g osazonu.

CZĘŚĆ B – zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Metoda dodatku wzorca

- a. Dla pierwotnej próbki: $I_1 = S \cdot c_x$. Po wprowadzeniu wzorca:

$$I_2 = S \left(\frac{c_x V}{V+v} + \frac{c_{wz} v}{V+v} \right) = \frac{I_1 V + S v c_{wz}}{V+v} \quad I_2 (V+v) = I_1 V + S v c_{wz}$$

$$\text{Stąd: } S = \frac{(I_2 - I_1)V + I_2 v}{v c_{wz}}. \quad \text{Następnie: } c_x = \frac{I_1}{S} = \frac{I_1 v c_{wz}}{(I_2 - I_1)V + I_2 v}.$$

$$\text{Po przekształceniu: } c_x = \frac{I_1 c_{wz}}{I_2 + (I_2 - I_1) \frac{V}{v}}.$$

- b. Po podstawieniu do ostatniego równania wartości: $I_1 = 0,435$; $I_2 = 0,726$; $c_{wz} = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $V = 10 \text{ cm}^3$; $v = 1 \text{ cm}^3$; otrzymamy $c_x = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Zadanie 2B

Adsorpcja gazu na powierzchni katalizatora

- a. Stopień pokrycia można wyrazić jako stosunek ilości zaadsorbowanego argonu (dla danej wartości ciśnienia równowagowego) do maksymalnej możliwej ilości argonu jaka może ulec adsorpcji na powierzchni katalizatora. Analogicznie można to wyrazić jako stosunek objętości jeśli są odniesione do tych samych warunków $\theta = V/V_\infty$. Dla dwóch par danych (p_1, V_1) i (p_2, V_2) można napisać układ równań:

$$\frac{V_1}{V_\infty} = \frac{K p_1}{1 + K p_1} \quad \text{i} \quad \frac{V_2}{V_\infty} = \frac{K p_2}{1 + K p_2}$$

Korzystając z danych w tabeli podstawiamy wartości liczbowe:

$$\frac{8,25}{V_\infty} = \frac{0,2 \cdot K}{1 + 0,2 \cdot K} \quad \text{i} \quad \frac{16,5}{V_\infty} = \frac{K}{1 + K}$$

Rozwiązanie tego układu równań daje następujące wyniki:

$$V_{\infty} = 22 \text{ cm}^3 \text{ i } K = 3,0 \text{ bar}^{-1}$$

b. Należy przekształcić równanie Langmuira:

$$\theta(1 + Kp) = Kp$$

$$Kp(1 - \theta) = \theta$$

$$p = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \frac{1}{K}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych (korzystając z wyznaczonej w punkcie a. wartości stałej równowagi K obliczamy równowagowe ciśnienie argonu odpowiadające stopniowi pokrycia $\theta = 0,95$.

$$p = \frac{0,95}{1 - 0,95} \cdot \frac{1}{3} = 6,33 \text{ bar}$$

c. Należy obliczyć efektywną objętość zajmowaną przez 1 atom argonu w fazie ciekłej:

$$v = \frac{M}{d \cdot N_A} = \frac{39,95}{1,40 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 4,74 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Komórka elementarna zawiera 4 atomy ($8 \cdot 0,125 + 6 \cdot 0,5 = 4$), zatem jej objętość wynosi:

$$V_{\text{kom}} = 4v = 1,90 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

natomiast długość krawędzi

$$a = V_{\text{kom}}^{1/3} = 5,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Odległość R pomiędzy sąsiednimi atomami w strukturze odpowiada odległości pomiędzy środkiem ściany komórki elementarnej a jej wierzchołkiem i wynosi:

$$R = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 4,06 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Efektywna powierzchnia S_{Ar} zajmowana przez atom argonu wynika z najgęstszego upakowania heksagonalnego warstwy. Każdy sześciokąt foremny o boku R zajmują 3 atomy ($1 + 6 \cdot 1/3 = 3$).

$$S_{\text{Ar}} = \frac{1}{3} \cdot \left(6 \cdot \frac{1}{2} R \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} R\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} R^2 = 1,43 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

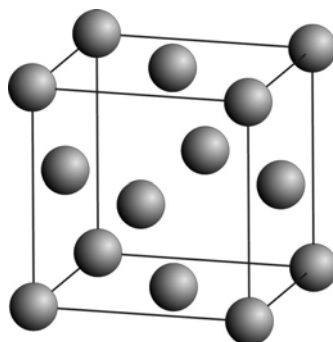
Powierzchnia właściwa może być oszacowana jako iloczyn maksymalnej liczby zaadsorbowanych atomów argonu i ich efektywnej powierzchni w przeliczeniu na 1 gram katalizatora:

$$P = \frac{nS}{m_{\text{kat}}} = \frac{pV_{\infty} N_A S_{\text{Ar}}}{RTm_{\text{kat}}} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,43 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 2,5 \text{ g}} = 33,4 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Zadanie 3B

Struktura metali

a. Struktura sieci krystalicznej Cu i Ag:



- b.** Na podstawie gęstości można obliczyć objętość molową a następnie objętość przypadającą na 1 atom metalu w strukturze.

$$V_{\text{at}} = \frac{M_m}{\rho_m \cdot N_A}$$

Stąd dla srebra:

$$V_{\text{at}}(\text{Ag}) = \frac{107,87}{10,50 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,706 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 0,01706 \text{ nm}^3 \text{ (17,06 \AA}^3\text{)}$$

i dla kryształu miedzi:

$$V_{\text{at}}(\text{Cu}) = \frac{63,55}{8,96 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 1,178 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 0,01178 \text{ nm}^3 \text{ (11,78 \AA}^3\text{)}$$

Ponieważ na jedną komórkę elementarną przypadają 4 atomy metalu to objętość komórek elementarnych wynosi:

$$V_{\text{Ag}} = 4 \cdot 0,01706 \text{ nm}^3 = 0,06824 \text{ nm}^3$$

$$V_{\text{Cu}} = 4 \cdot 0,01178 \text{ nm}^3 = 0,04712 \text{ nm}^3$$

- c.** Odległość d pomiędzy sąsiednimi atomami w strukturze odpowiada odległości pomiędzy środkiem ściany a jej wierzchołkiem i wynosi:

$$d = a \frac{\sqrt{2}}{2} = \sqrt[3]{V} \frac{\sqrt{2}}{2}, \text{ gdzie } a \text{ oznacza długość krawędzi komórki elementarnej.}$$

$$\text{Stąd } d_{\text{Ag-Ag}} = 0,289 \text{ nm i } d_{\text{Cu-Cu}} = 0,255 \text{ nm}$$

Promień metaliczny można oszacować dzieląc odległość pomiędzy sąsiednimi atomami metalu przez 2.

$$r_m(\text{Ag}) = 0,1445 \text{ nm}$$

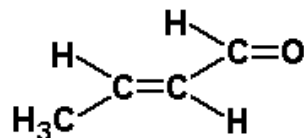
$$r_m(\text{Cu}) = 0,1275 \text{ nm}$$

Zadanie 4B

Synteza organiczna

- a.** Widmo ^1H NMR wskazuje na cztery grupy protonów. Sygnał **d** o intensywności 3 to prawdopodobnie grupa metylowa sprzężona silnie z jednym protonem **b** (6,8 Hz) i słabiej z drugim **c**. Sygnały **b** i **c** leżą w zakresie charakterystycznym dla protonów przy podwójnym wiązaniu w układzie sprzężonym. W zakresie 9-10 ppm można się spodziewać takich rodzajów protonów jak aldehydowe, w oksymach, w fenolach i enolach. Dla sygnału **a** przypisujemy proton aldehydowy. Pozostałe opcje wykluczamy, ponieważ nic nie wskazuje na ich obecność. Natomiast obecność grupy aldehydowej znajduje pełne potwierdzenie w widmie w podczerwieni (1690 cm^{-1} – drganie walencyjne C=O oraz $2700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ – drgania walencyjne i nadtonowe deformacyjne C-H w grupie CHO). Wyciągamy wniosek, że związek **C** ma wzór: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$. Pozostaje kwestia ustalenia, czy mamy do czynienia z izomerem cis, czy trans. Duża stała

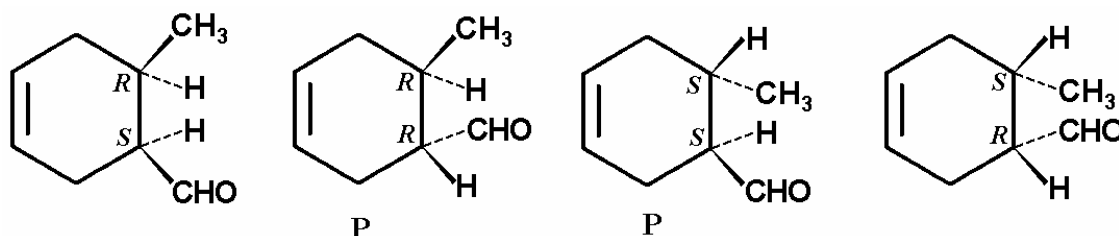
sprężenia $J_{b,c} = 15,5$ Hz wskazuje jednoznacznie na ugrupowanie *trans* (stała sprężenia w układach *cis* wynosi ok. 10 Hz; poza tym w związku *cis* byłyby też różnice w wartościach przesunięć chemicznych protonów olefinowych, ale mniej znaczące i trudne do oszacowania bez specjalnych tablic korelacyjnych). Ostatecznie ustalamy, że związkiem C jest *trans*-but-2-enal (aldehyd krotonowy) o następującym wzorze strukturalnym:



b.



c. i d.



Literą P zostały oznaczone izomery, które tworzą się w reakcji $C \rightarrow D$.

Zadanie 5B

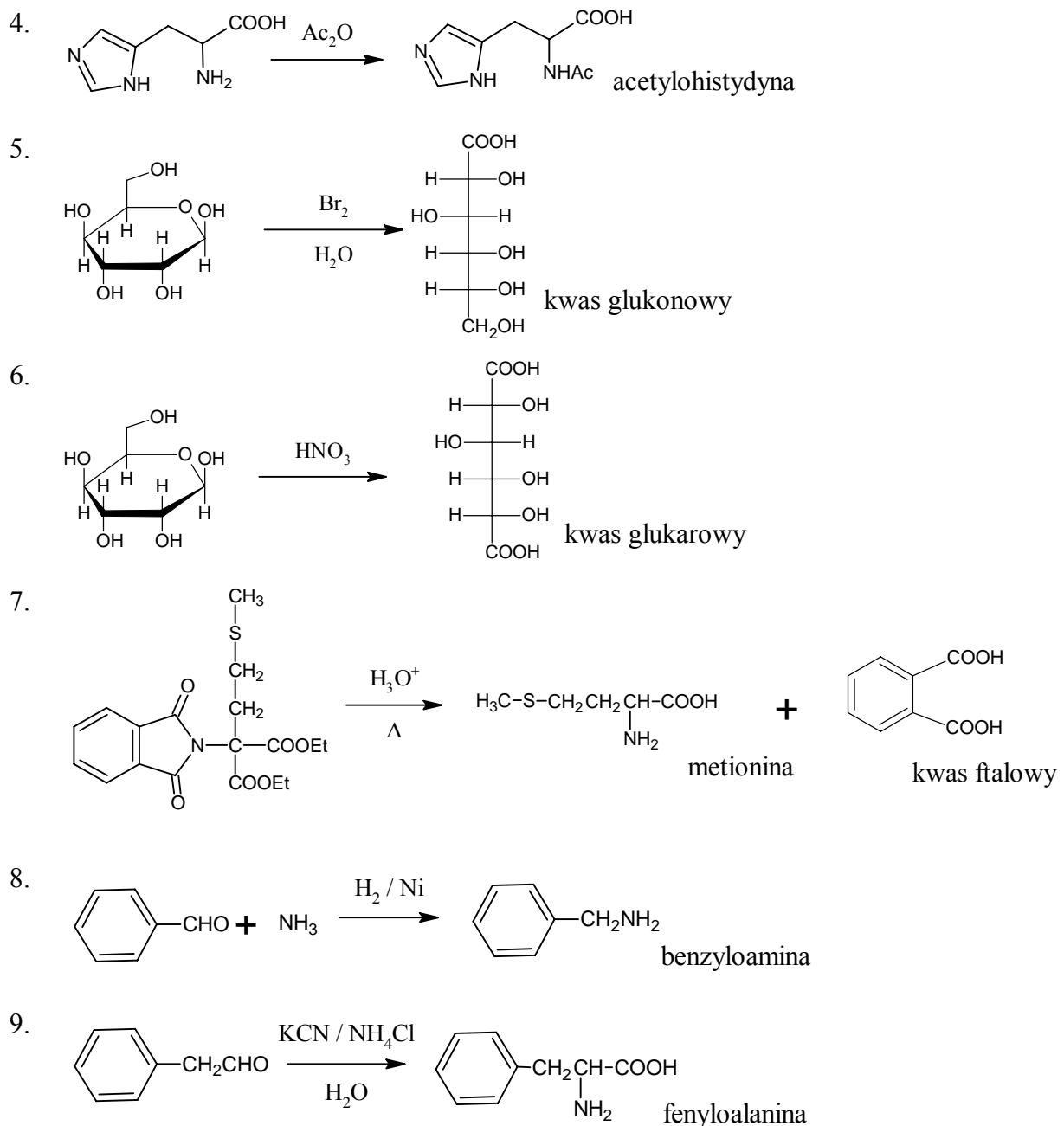
Reakcje związków organicznych

1.

cykloheksen
2.

kwas
cykloheksano-1,2-dikarboksylowy
3.

2,4-dinitrofenyloglicyna



Zadanie 6B

Sekwencja gastryny

a. Chymotrypsyna jest enzymem hydrolizującym wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych.

Jeśli kwas glutaminowy występuje na N-końcu, to N-końcowy fragment gastryny ma następującą sekwencję:

Glu-Gly-Pro-Trp (peptyd nr 1)

Informacja o C-końcowym aminokwasie wskazuje, że C-końcowym fragmentem jest:

Met-Asp-Phe (peptyd nr 3)

Na podstawie informacji podanych w zadaniu nie jest możliwe określenie, jaka jest kolejność peptydów 2 i 4. Można napisać dwie możliwe sekwencje gastryny:

1. Glu-Gly-Pro-Trp-Gly-Trp-Leu-Glu-Glu-Glu-Ala-Ala-Tyr-Met-Asp-Phe
2. Glu-Gly-Pro-Trp-Leu-Glu-Glu-Glu-Glu-Ala-Ala-Tyr-Gly-Trp-Met-Asp-Phe

- b. Do określenia N-końcowego aminokwasu stosuje się np. degradację Edmana oraz reakcję z 2,4-dinitrofluorobenzenem. C-końcowy aminokwas można określić po trawieniu peptydu za pomocą karboksypeptydazy (enzym selektywnie odszczepia C-końcowy aminokwas).
- c. Żaden z powyższych peptydów nie będzie trawiony przez trypsynę, ponieważ jest to enzym hydrolizujący wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów zasadowych.

Zadanie 7B

Selektywność reakcji EDTA z metalami

a. Obliczamy stężenie roztworu EDTA:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Zn}^{2+}} = V_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{V_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}}}{V_{\text{EDTA}}}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{25,00[\text{cm}^3] \cdot 0,01\left[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}\right]}{22,4[\text{cm}^3]} = 0,01116 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}\right]$$

Obliczamy liczbę milimoli żelaza:

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{EDTA}(1)}$$

$$n_{\text{Fe}} = V_{\text{EDTA}(1)} \cdot c_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{Fe}} = 24,6[\text{cm}^3] \cdot 0,01116\left[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}\right] = 0,2745[\text{mmol}]$$

w całej próbce jest: $n_{\text{Fe}} = \frac{250[\text{cm}^3]}{50[\text{cm}^3]} \cdot 0,2745[\text{mmol}] = 1,373[\text{mmol}]$

Obliczamy liczbę milimoli żelaza i glinu:

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = n_{\text{EDTA}(2)} - n_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = 50 \cdot c_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}} \cdot c_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = 50[\text{cm}^3] \cdot 0,01116\left[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}\right] - 18,6[\text{cm}^3] \cdot 0,01\left[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}\right] = 0,3720[\text{mmol}]$$

w całej próbce jest: $n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = \frac{250[\text{cm}^3]}{25[\text{cm}^3]} \cdot 0,372[\text{mmol}] = 3,720[\text{mmol}]$

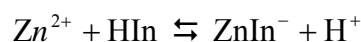
$$n_{\text{Al}} = 3,72[\text{mmol}] - 1,373[\text{mmol}] = 2,347[\text{mmol}]$$

Obliczmy masę żelaza i glinu w roztworze:

$$m_{\text{Fe}} = 1,373[\text{mmol}] \cdot 55,85\left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}}\right] = 76,68[\text{mg}]$$

$$m_{Al} = 2,347[mmol] \cdot 26,98\left[\frac{mg}{mmol}\right] = 63,32[mg]$$

b. W punkcie końcowym miareczkowania odwrotnego zachodzi reakcja:



barwa żółta barwa pomarańczowa

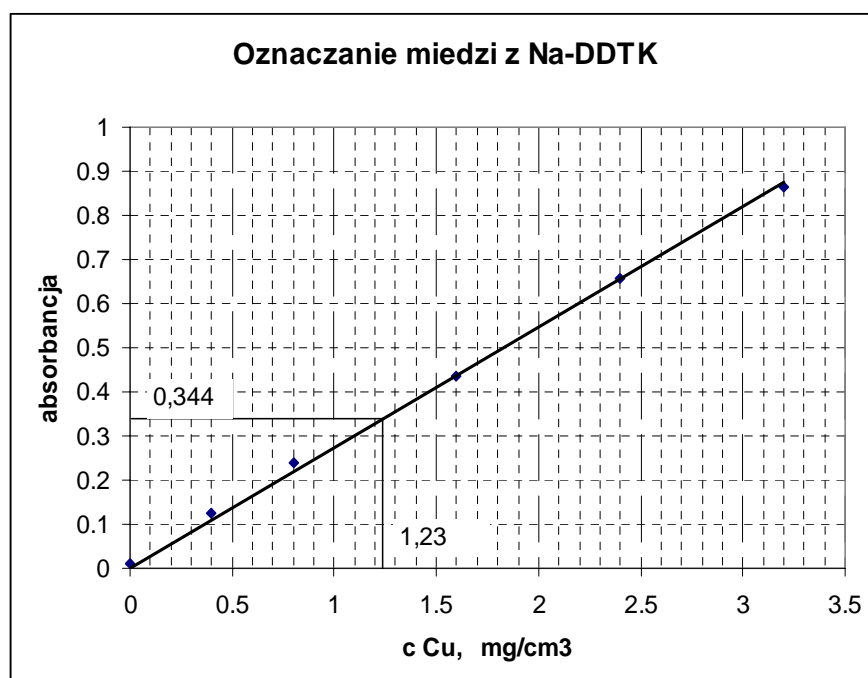
Zadanie 8B

Ekstrakcja jonów metali

a. Do ekstrakcji wzięto odpowiednio 0, 10, 20, 40, 60 i 80 μg miedzi (objętość x stężenie roztworu wzorcowego roboczego). Uwzględniając objętość kolbki (25 cm^3), do której przeniesiono ekstrakt, otrzymuje się stężenie miedzi w ekstrakcie. Dane do wykreślenia krzywej wzorcowej przedstawiono w tabeli:

Objętość roztworu roboczego	Stężenie Cu, $\mu g \text{ cm}^{-3}$	Absorbancja przy 436 nm
0	0	0,012
1	0,4	0,125
2	0,8	0,248
4	1,6	0,435
6	2,4	0,657
8	3,2	0,865

Wyznaczanie krzywej wzorcowej:



Z krzywej wzorcowej odczytano stężenie dla zmierzonej wartości absorbancji. Wynosi ono $1,23 \mu g \text{ cm}^{-3}$ miedzi. W kolbce miarowej o pojemności 50 cm^3 jest więc:

$$50[cm^3] \cdot 1,23 [\mu g \text{ cm}^{-3}] = 61,5 \mu g \text{ miedzi}$$

W całej próbce jest $\frac{100[\text{cm}^3]}{25[\text{cm}^3]} \cdot 61,5 \mu\text{g} = 246 \mu\text{g}$ miedzi. Stąd procentowa zawartość:

$$\% \text{Cu} = \frac{0,246[\text{mg}]}{250[\text{mg}]} \cdot 100 = 0,098\%$$

b. Oszacowanie współczynnika podziału dietyloditiokarbaminianu miedzi.

Z treści zadania nie wynika, by proces ekstrakcji prowadzono do ustalenia równowagi. Na podstawie uzyskanych wyników można więc jedynie oszacować wartość współczynnika podziału. Po przeprowadzeniu dwukrotnej ekstrakcji, gdzie objętość fazy wodnej wynosiła 30 cm^3 , a fazy organicznej dwa razy po 10 cm^3 w fazie wodnej pozostało 0,4% wyjściowej ilości miedzi. Łączny $\%E_s$ wynosił więc 99,6%.

Załóżmy, że ekstrahując pierwszą porcją chloroformu wyekstrahowano P% wyjściowej ilości miedzi. W fazie wodnej pozostało $100-P\%$ wyjściowej ilości miedzi. W ekstrakcji drugą porcją rozpuszczalnika wyekstrahowano P% pozostałości po pierwszej ekstrakcji. Sumaryczna ilość wyekstrahowanej miedzi wyniesie:

$$P + P(100-P)/100 = \%E_s$$

Obliczam P% w ekstrakcji jednokrotnej. Po rozwiązaniu równania kwadratowego dostaje się dwie wartości $P_1 = 106,32\%$ i $P_2 = 93,68\%$. Pierwszą wartość, jako nierealną (wyekstrahowano więcej niż włożono) należy odrzucić. Z drugiej wartości P_2 oblicza się wartość współczynnika podziału D. Po przekształceniu wzoru na %E wynosi ona:

$$D = \frac{P \cdot V_w}{(100 - P) \cdot V_o}$$

Po podstawieniu wartości otrzymuje się:

$$D = \frac{93,68[\%] \cdot 30[\text{cm}^3]}{(100[\%] - 93,68[\%]) \cdot 10[\text{cm}^3]} = 44,3$$

Inny sposób obliczeń:

Prowadzono ekstrakcję wielokrotną, biorąc stałą objętość rozpuszczalnika organicznego. Zakłada się, że objętość fazy wodnej nie ulega zmianie. Po przeprowadzeniu pierwszej ekstrakcji można zapisać

$$W_0 = c_{w(1)} \cdot V_w + c_{or} \cdot V_{or}$$

gdzie:

W_0 – wyjściowa ilość substancji

$c_{w(1)}$, V_w - odpowiednio stężenie substancji w fazie wodnej i objętość fazy wodnej

c_{or} , V_{or} – odpowiednio stężenie substancji w fazie organicznej i objętość fazy organicznej

Podstawiając, zgodnie z definicją współczynnika podziału D:

$$c_{or} = D \cdot c_w$$

otrzymuje się:

$$W_0 = c_{w(1)} \cdot (D \cdot V_{or} + V_w)$$

Skąd można wyznaczyć stężenie substancji pozostałej w fazie wodnej po pierwszej ekstrakcji:

$$c_{w(1)} = \frac{W_0}{D \cdot V_{or} + V_w}$$

Tak więc po pierwszej ekstrakcji pozostało w fazie wodnej W_1 ekstrahowanej substancji.

Ponieważ: $W_1 = c_{w(1)} \cdot V_w$ to ostatecznie:

$$W_1 = \frac{W_0 \cdot V_w}{D \cdot V_{or} + V_w}$$

Można obliczyć procent ekstrakcji $\%E_{(1)}$:

$$\%E_{(1)} = \frac{100 \cdot (W_0 - W_1)}{W_0} = 100 \cdot \left(1 - \frac{V_w}{D \cdot V_{or} + V_w} \right)$$

Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla drugiej ekstrakcji dostając ilość substancji pozostałą w fazie wodnej W_2 :

$$W_2 = \frac{W_1 \cdot V_w}{D \cdot V_{or} + V_w} = W_0 \cdot \left(\frac{V_w}{D \cdot V_{or} + V_w} \right)^2$$

Można obliczyć łączny procent ekstrakcji dwoma porcjami rozpuszczalnika $\%E_{(2)}$:

$$\%E_{(2)} = \frac{100 \cdot (W_0 - W_2)}{W_0} = 100 \cdot \left(1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_{or} + V_w} \right)^2 \right)$$

Podstawiając dane wartości $\%E_{(2)} = 99,6\%$, $V_w = 30 \text{ cm}^3$ i $V_{or} = 10 \text{ cm}^3$ i rozwiązując równanie kwadratowe względem D dostaje się: $D = 44,4$, bo drugi pierwiastek ma wartość ujemną.

W uzupełnieniu należy dodać, że procent wyekstrahowanej substancji n porcjami rozpuszczalnika organicznego będzie wynosił:

$$\%E_{(n)} = 100 \cdot \left(1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w} \right)^n \right)$$