

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Zadanie A1

Reakcje kwasowo-zasadowe

Przygotowano 100 cm³ roztworu NH₄Cl o stężeniu 0,2 mol/dm³. Do roztworu tego dodano w trzech kolejnych porcjach po 10 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³.

Polecenie: Oblicz pH roztworu NH₄Cl przed dodaniem NaOH oraz po wprowadzeniu kolejnych porcji roztworu tej zasady. Zapisz w formie jonowej odpowiednie równania reakcji. Stała dysocjacji kwasowej NH₄⁺: $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Zadanie A2

Identyfikacja i właściwości soli

Pewna uwodniona sól podwójna występuje w postaci ciemnofioletowych kryształów. Sól ta dobrze rozpuszcza się w wodzie tworząc roztwór o barwie fioletowej i odczynie kwaśnym. Po podgrzaniu roztworu barwa zmienia się na zieloną.

Po rozpuszczeniu soli zimny roztwór podzielono na kilka części i przeprowadzono próby (oddzielnie dla każdej części) zmierzające do identyfikacji składników jonowych:

- I) po dodaniu roztworu AgNO₃ nie wytrącił się osad,
- II) po dodaniu roztworu BaCl₂ wytrącił się biały krystaliczny osad, nierozpuszczalny w HNO₃;
- III) po dodaniu roztworu NaOH wytrącił się szarozielony osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem roztworu o barwie zielonej;
- IV) po dodaniu roztworu amoniaku wytrącił się szarozielony osad, w pewnym stopniu rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika;
- V) po dodaniu stężonego roztworu HClO₄ i niewielkiej porcji etanolu wytrącił się biały krystaliczny osad.

Polecenia:

- a. Zidentyfikuj składniki jonowe soli. Zapisz jonowe równania reakcji przebiegających w czasie identyfikacji. Który ze składników soli decyduje o jej barwie i odczynie roztworu?
- b. Sieć krystaliczna soli ma strukturę regularną, gdzie każdy kation otoczony jest sześcioma cząsteczkami wody krystalizacyjnej. Podaj wzór sumaryczny badanej soli i zwyczajową nazwę, jaką określamy tego typu sole.
- c. Wyjaśnij zjawisko zmiany barwy roztworu soli po podgrzaniu.

Zadanie A3

Stop żelaza

Próbkę sproszkowanego stopu żelaza z miedzią o masie 2,447 g umieszczono w zlewce i zadano około 150 cm³ kwasu solnego o stężeniu 5 mol/dm³. Po zakończeniu roztwarzania stopu roztwór przesączono.

Do przesączu dodano około 10 cm³ roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% i roztwór ogrzewano przez kilka minut. Do otrzymanego roztworu o barwie żółtej dodawano porcjami, intensywnie mieszając, roztwór amoniaku do uzyskania zasadowego odczynu.

Wytrącony, czerwono-brunatny osad związku A przesączono i przemyto kilkukrotnie gorącą wodą z dodatkiem amoniaku. Uzyskany osad wysuszono w temperaturze około 45°C do uzyskania stałej masy – 3,659 g.

Otrzymany związek **B** umieszczono w tyglu platynowym i wygrzewano przez 3 godziny w temperaturze 1050°C, w atmosferze wodoru. Próbkę poreaakcyjną ochłodzono w strumieniu wodoru i zważono. Ubytek masy wyniósł 37,14%.

Polecenia:

- Napisz równanie(a) reakcji zachodzących podczas roztwarzania badanego stopu w kwasie solnym.
- Napisz reakcję w formie jonowej nadtlenu wodoru z roztworem otrzymanym po roztworzeniu stopu.
- Zaproponuj wzory związków **A** oraz **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- Napisz reakcję jaka zachodzi podczas ogrzewania związku **B** w atmosferze wodoru.
- Oblicz skład badanego stopu (w ułamkach atomowych).

W obliczeniach należy zaniedbać rozpuszczalności związków w wodzie oraz przyjąć następujące wartości mas molowych:

Fe – 55,85 g/mol; Cu – 63,55 g/mol; O – 16,00 g/mol; H – 1,01 g/mol;

Zadanie A4

Stała równowagi reakcji chemicznej

W temperaturze 402 K standardowa entalpia i standardowa entropia reakcji:



wynoszą odpowiednio: $\Delta H_r^0(402\text{K}) = +2,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta S_r^0(402\text{K}) = -16,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Polecenia:

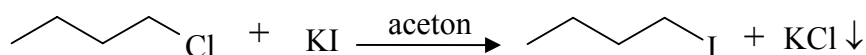
- Oblicz stałą równowagi tej reakcji w temperaturze 402 K.
- Do reaktora termostatowanego w temperaturze 402 K i zawierającego odpowiedni katalizator, wprowadzono 100 moli propenu. Reaktor jest tak skonstruowany, że mieszanina reakcyjna jest stale utrzymywana pod ciśnieniem 1000 hPa. Oblicz, ile moli etenu będzie w reaktorze, gdy reakcja osiągnie stan równowagi.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej gazowej $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

Zadanie A5

Badanie kinetyki reakcji

Badano kinetykę reakcji opisanej schematem:



Początkowe stężenia substratów były jednakowe i wynosiły 0,1 mol/dm³. W tabeli 1. podano stężenia chlorku butylu (BuCl) zmierzone po czasie t od rozpoczęcia reakcji (prowadzonej w pewnej ściśle określonej temperaturze).

Tabela 1.

t/min	0	10	20	40	60	100
$c/\text{mol/dm}^3$	0,100	0,071	0,056	0,038	0,029	0,020

Polecenia:

a. Przyjmując, że jest to prosta jednoetapowa reakcja podstawienia nukleofilowego przebiegająca według klasycznego mechanizmu S_N2 , potwierdź prawdziwość tego mechanizmu w odniesieniu do tej reakcji.

Ponadto oblicz:

b. stałą szybkości reakcji.

c. czas połowicznego przereagowania.

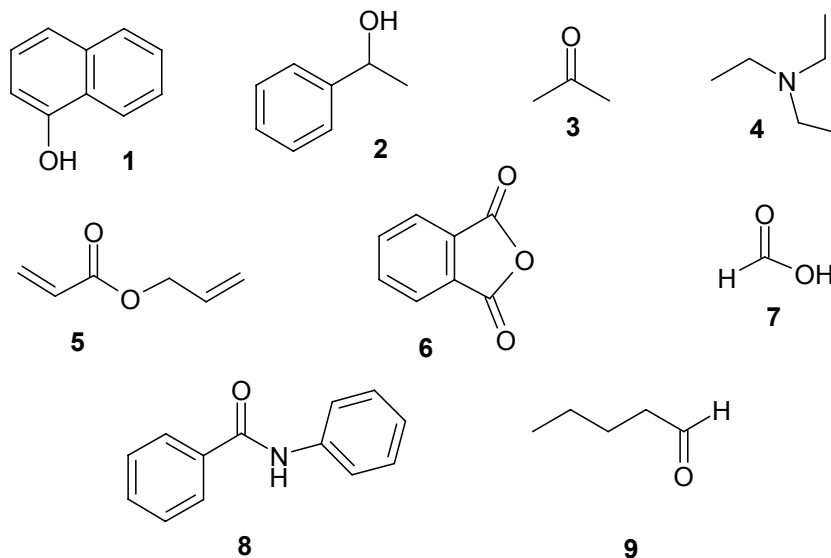
d. czas potrzebny do praktycznie całkowitego przereagowania substratów ($>97\%$).

Zadanie A6**Grupy funkcyjne**

Niżej przedstawiono: wzory dziewięciu związków organicznych (1-9), nazwy grup związków organicznych (a-i) oraz stwierdzenia (A-I) dotyczące właściwości związków, ich reakcji lub otrzymywania.

Polecenie: Przyporządkuj wzory (1-9) do grup związków (a-i) i dobierz stwierdzenia A-I, które najlepiej do nich pasują. Stwierdzenia A-I zobrazuj schematami reakcji z udziałem związków (1-9).

Wzory związków 1-9:



Nazwy grup związków (a-i)

a) bezwodnik kwasowy,

b) amid,

c) aldehyd,

d) alkohol,

e) kwas karboksylowy,

f) amina,

g) ester,

h) fenol,

i) keton

Stwierdzenia A-I

A) ulegają reakcji z wodnym roztworem wodorotlenku sodu, lecz nie reagują z wodnym roztworem wodorowęglanu sodu;

B) są produktami kondensacji kwasów karboksylowych z alkoholami;

C) można je otrzymywać w reakcji alkoholi drugorzędowych z dichromianem(VI) potasu w środowisku kwaśnym;

D) tworzą sole w reakcji z kwasem solnym;

E) ulegają hydrolizie na kwas karboksylowy i aminę;

F) dają pozytywny wynik próby Tollensa;

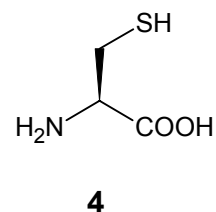
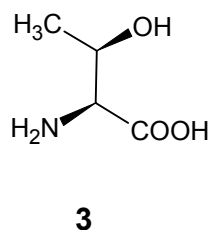
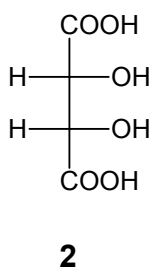
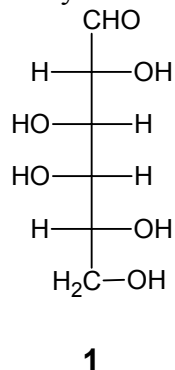
- G) powstają w wyniku odwodnienia kwasów karboksylowych;
 H) mogą powstawać w reakcji addycji cząsteczki wody do wiązania podwójnego węgla;
 I) ulegają redukcji do odpowiednich aldehydów, a następnie alkoholi pierwszorzędowych.

Zadanie A7

Konfiguracja absolutna

Dane są wzory czterech związków organicznych, oznaczonych cyframi 1- 4.

Polecenie: Podaj konfiguracje asymetrycznych atomów węgla w związkach 1- 4 i oceń, czy wszystkie te związki skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego.



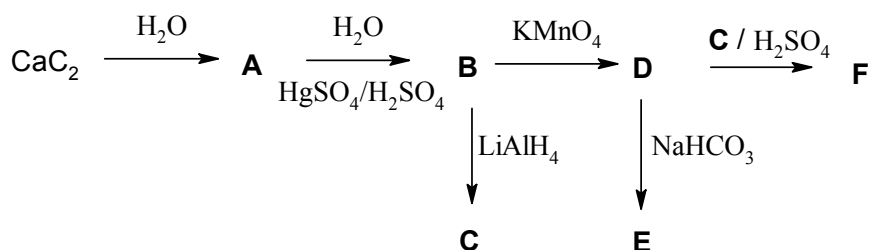
Zadanie A8

Proste przekształcenia związków organicznych

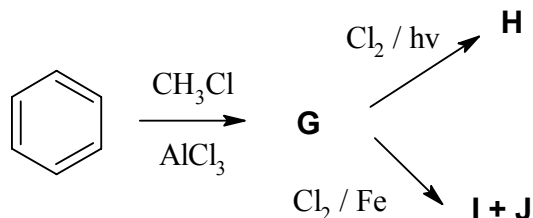
W podanych niżej trzech schematach przekształceń związków organicznych (*a.*, *b.*, *c.*), występują substancje oznaczone literami A – M.

Polecenie: Uzupełnij schematy wpisując w miejsce liter odpowiednie wzory półstrukturalne lub szkieletowe.

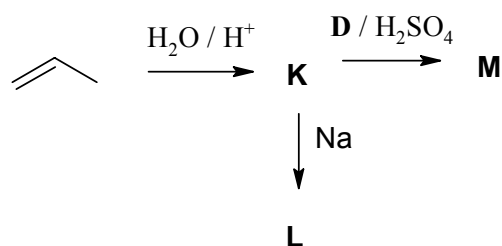
a.



b.



c.



Zadanie A9

Analiza stopu

Poddano analizie biały, lekki stop. Odważkę stopu rozpuszczono całkowicie w roztworze NaOH o stężeniu 20%, przy czym wydzielął się bezbarwny gaz. Po rozcieńczeniu roztworu dodano do niego siarczku sodu. Wydzielony biały osad odsączono i przemyto rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu do zaniku jonów siarczkowych. Sączek z osadem wrzucono do kolby stożkowej ze szlifem zawierającej kwas solny i znaną ilość jodu. Po pewnym czasie odmiareczkowano jod roztworem tiosiarcznanu sodu o znanym stężeniu wobec skrobi jako wskaźnika.

Polecenia:

- Podaj nazwy metali, z których składał się stop.
- Napisz równania reakcji zachodzących podczas rozpuszczania stopu, przy strącaniu osadu siarczku, w kolbie z zakwaszonym roztworem jodu oraz w czasie miareczkowania roztworem tiosiarcznanu.
- Oblicz procentową zawartość składników w stopie, jeśli wiadomo, że masa próbki stopu wynosiła 0,2508 g, liczba moli jodu w kolbie to 2,500 milimola, a w miareczkowaniu zużyto 16,8 cm³ titranta o stężeniu 0,1013 mol/dm³.
- Oceń, czy dysponując wagą, cylindrem miarowym o pojemności 1 dm³ oraz roztworem kwasu solnego, można byłoby określić przybliżony skład procentowy stopu.

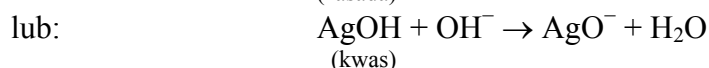
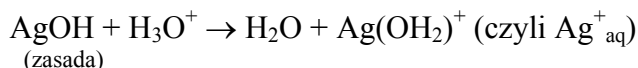
CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Zadanie B1

Amfoteryczność

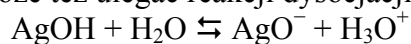
Niektóre trudno rozpuszczalne wodorotlenki wykazują, w zależności od środowiska, właściwości kwasowe lub zasadowe i takie wodorotlenki nazywamy amfoterycznymi. Z punktu widzenia teorii Brønsteda wodorotlenki te mogą być donorami protonu (kwasami) lub akceptorami protonu (zasadami).

Rozpatrzmy przykład trudno rozpuszczalnego wodorotlenku srebra(I), który może ulegać reakcjom opisanym równaniami:



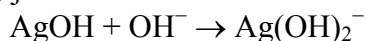
Dzięki temu wodorotlenek srebra(I) ulega częściowemu rozpuszczeniu zarówno w środowisku kwaśnym jak i silnie zasadowym.

AgOH jako kwas Brønsteda może też ulegać reakcji dysocjacji kwasowej:



opisywanej stałą równowagi - dysocjacji, K_a

Reakcję rozpuszczania AgOH w środowisku silnie zasadowym można też traktować jako kompleksowanie jonów srebra(I) jonami OH⁻:



Jony AgO⁻ i Ag(OH)₂⁻ reprezentują praktycznie tę samą formę srebra(I), ponieważ różnią się tylko stopniem uwodnienia, trudnym do jednoznacznego określenia eksperymentalnego (różnią się obecnością jednej cząsteczki wody, jak np. jony H⁺ i H₃O⁺).

Polecenia:

- Zapisz wyrażenie opisujące stałą K_a dla AgOH. Oblicz stężenie jonów AgO⁻ w roztworze NaOH o stężeniu 1 mol/dm³. Oblicz, jakie w tych warunkach będzie stężenie wolnych jonów Ag⁺ (Ag⁺_{aq}).
- Wykaż, że dominującą rozpuszczalną formą srebra(I) w wymienionym roztworze będzie AgO⁻.
- Korzystając z danych zawartych w treści zadania wyznacz wartość sumarycznej stałej trwałości kompleksu Ag(OH)₂⁻ (czyli stałą równowagi reakcji: Ag⁺ + 2OH⁻ ⇌ Ag(OH)₂⁻).

Stała dysocjacji kwasowej AgOH: $K_a = 2 \cdot 10^{-18}$,

Iloczyn rozpuszczalności AgOH: $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-8}$

Iloczyn jonowy wody: $K_w = 10^{-14}$

Zadanie B2

Sole kwasu borowego

Kwas borowy H₃BO₃ jest bardzo słabym kwasem o $pK_a = 9,25$. W roztworach wodnych reaguje on z zasadami nie jako donor kationów wodorowych, lecz jako akceptor jonów wodorotlenkowych, w wyniku czego powstają aniony hydroksoboranowe. Aniony te łatwo ulegają reakcjom kondensacji z wydzielaniem wody konstytucyjnej, które prowadzą do powstawania złożonych polianionów. W tych związkach atom boru wykazuje zarówno liczbę koordynacyjną 3 jak i 4.

Z roztworu wodnego, do którego wprowadzono H₃BO₃ i NaOH w stosunku molowym 1:1,1 krystalizuje (po zateżeniu) uwodniona sól **A1**. W wyniku suszenia nad P₂O₅, w temperaturze 80°C, sól **A1** traci wodę hydratacyjną, czemu towarzyszy ubytek masy równy $\Delta m_1 = 26,1\%$ i powstaje sól **A2**. Związek ten ogrzewany w temperaturze ok. 400°C zmniejsza swoją masę o $\Delta m_2 = 35,4\%$, co odpowiada całkowitemu uwolnieniu wody konstytucyjnej.

W następstwie tego procesu krystalizuje cykliczny oksoboran sodu (sól **A3**), w którym atom boru ma liczbę koordynacyjną 3. Czysta sól **A3** może być również otrzymana w wyniku ogrzewania w tyglu platynowym Na₂CO₃ i H₃BO₃ zmieszanych w stosunku molowym 1:2. Związek **A3** rozpuszcza się łatwo w wodzie, ulegając w rozcieńczonych roztworach całkowitej hydrolizie.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A1**, **A2** i **A3**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj wzór i budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związków **A1** i **A2**.
- Napisz równania reakcji zachodzących w czasie rozkładu termicznego związku **A1**, oraz reakcji pomiędzy Na₂CO₃ i H₃BO₃.
- Wiedząc, że w skład anionu oksoboranowego soli **A3** wchodzi trzy atomy boru zaproponuj jego budowę przestrzenną.
- Napisz równanie reakcji hydrolizy soli **A3** (w formie jonowej i cząsteczkowej) i określ odczyn tego roztworu.

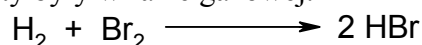
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Na – 22,99 g/mol; B – 10,81 g/mol; O – 16,00 g/mol, H – 1,008 g/mol

Zadanie B3

Określanie rzędu reakcji metodą szybkości początkowych

Badano kinetykę reakcji syntezy bromowodoru w temperaturze $T = 573 \text{ K}$, czyli na tyle wysokiej, że wszystkie reagenty były w fazie gazowej.



W celu wyznaczenia rzędu reakcji zastosowano tzw. metodę szybkości początkowych. Dla mieszanin o różnych stężeniach początkowych wodoru i bromu ($[\text{H}_2]_0$ i $[\text{Br}_2]_0$) zmierzono stopień przereagowania α po pewnym czasie t . Czas ten był na tyle krótki, że stopień przereagowania osiągał bardzo małe wartości. W tabeli 2 zamieszczone są liczbowe dane, uzyskane podczas tego eksperymentu.

Tabela 2.

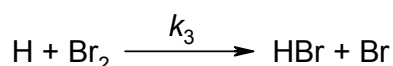
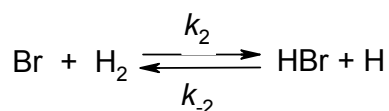
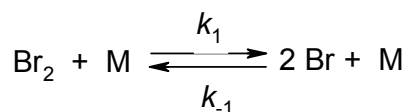
Nr mieszaniny	$[\text{H}_2]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{Br}_2]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	t / min	α
1	0,050	0,050	10	0,040
2	0,050	0,025	10	0,056
3	0,025	0,050	15	0,060

Polecenie: Oblicz rzędy cząstkowe i całkowity rząd reakcji oraz podaj postać doświadczalnego równania kinetycznego.

Zadanie B4

Równanie kinetyczne reakcji termicznej syntezy HBr - analiza mechanizmu

Zaproponowano kilkietapowy mechanizm reakcji syntezy HBr:



Symbol M (w pierwszym równaniu) oznacza dowolną cząsteczkę wymieniającą energię z cząsteczką Br_2 lub atomami Br (bez ulegania przemianom chemicznym).

Polecenia:

- W oparciu o ten mechanizm wyprowadź ogólne równanie kinetyczne reakcji syntezy HBr stosując przybliżenie stanu stacjonarnego.
- Wykaż, że wyprowadzone (zgodnie z poleceniem *a.*) równanie, sprowadza się w przybliżeniu do wyznaczonego w poprzednim zadaniu (**B3**) doświadczalnego równania kinetycznego, w zakresie niewielkich stopni przereagowania.

Zadanie B5

Reakcje związków organicznych

Niżej przedstawiono schematy reakcji przebiegających z udziałem związków organicznych.

Polecenie: Uzupełnij schematy podając wzory produktów reakcji:

1.
$$\text{R}^*\text{-CHO} + \text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{\Delta\text{T}}$$
2.
$$\text{R-CHO} + \text{H}_2\text{N-NHC}_6\text{H}_5 \longrightarrow$$
3.
$$\text{R-CHO} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$$
4.
$$\text{R-CH}_2\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-}$$
5.
$$\text{R-NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \longrightarrow$$
6.
$$\text{ArH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$$
7.
$$\text{R-COOH} + \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{THF}}$$
8.
$$\text{R-CONHMe} + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow$$
9.
$$\text{R}_2\text{C=O} + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow$$
10.
$$\text{Me}_2\text{C=O} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-}$$

* skróty stosowane w schematach:
 R – reszta węglowodorowa,
 Ar – reszta węglowodoru aromatycznego,
 Me – grupa metylowa,

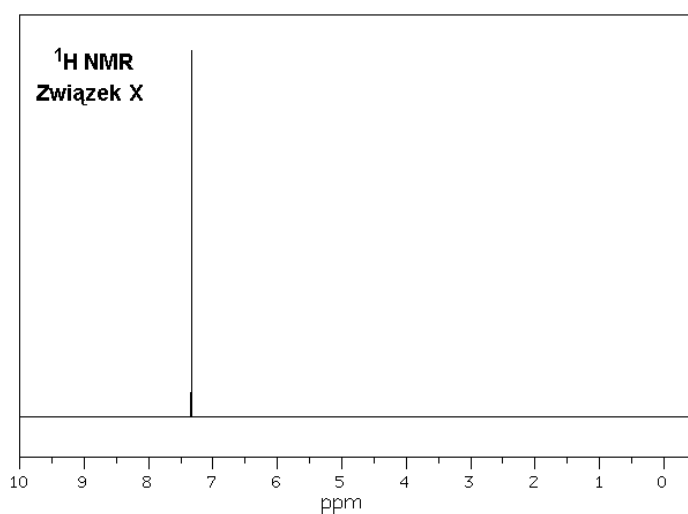
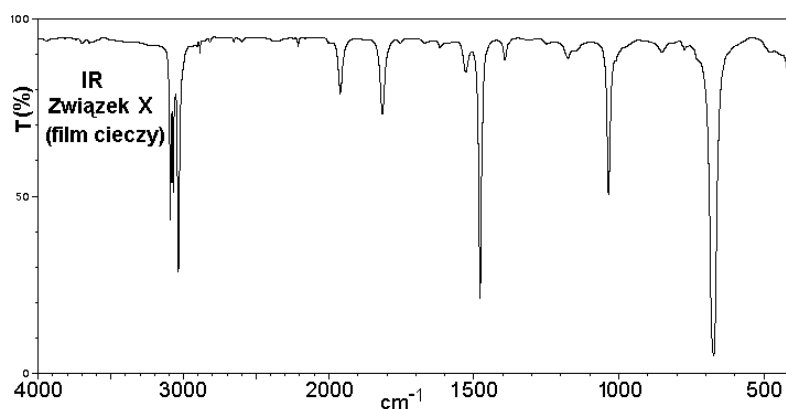
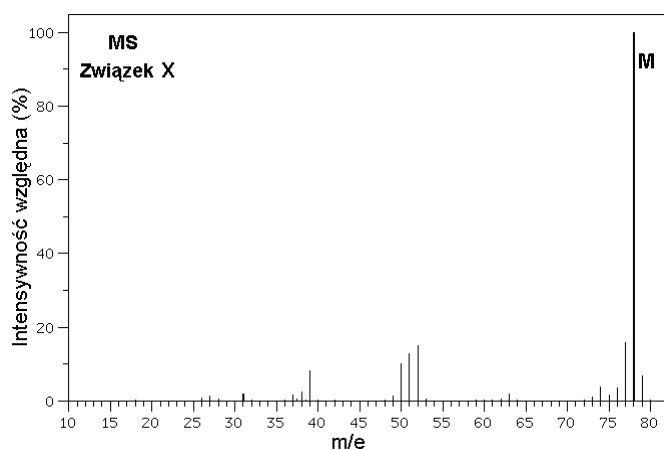
C₆H₅ – grupa fenylowa,
 THF – tetrahydrofuran,
 ΔT – ogrzewanie.

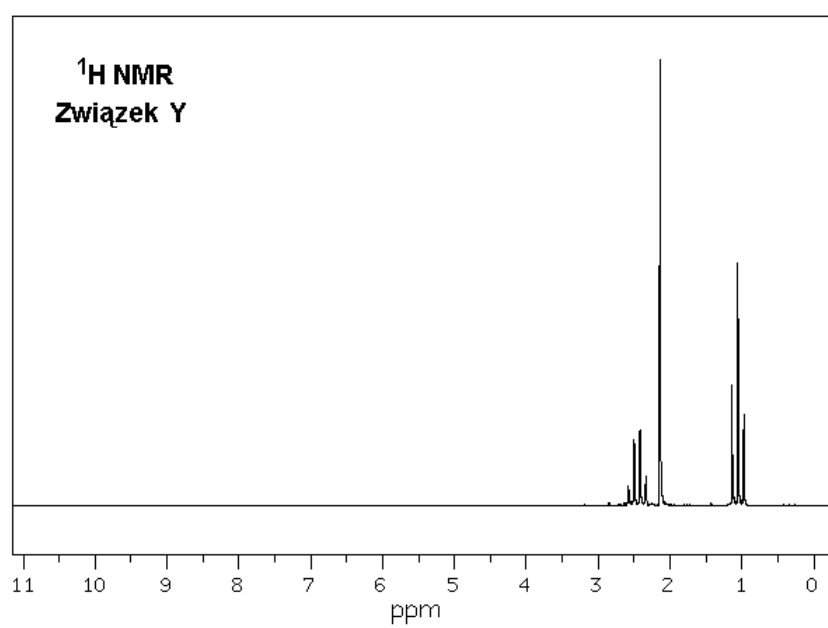
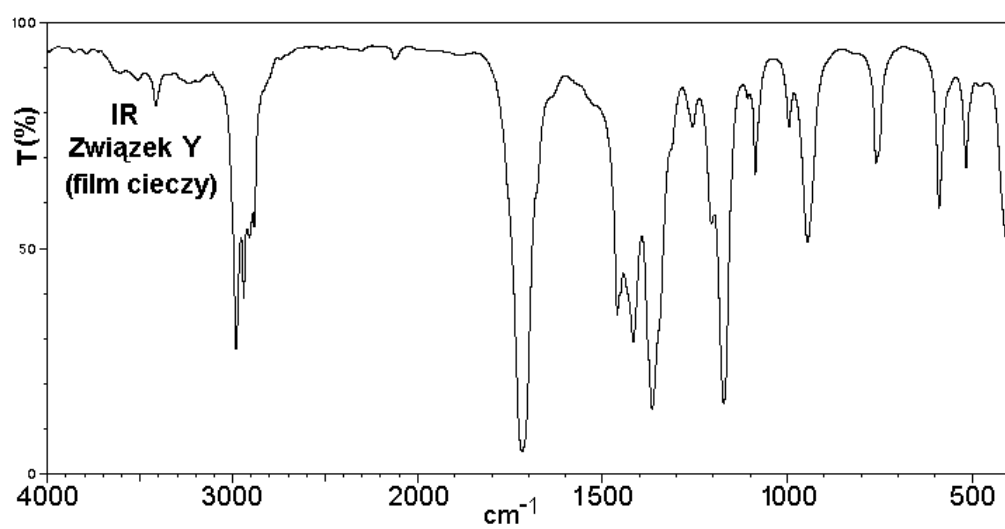
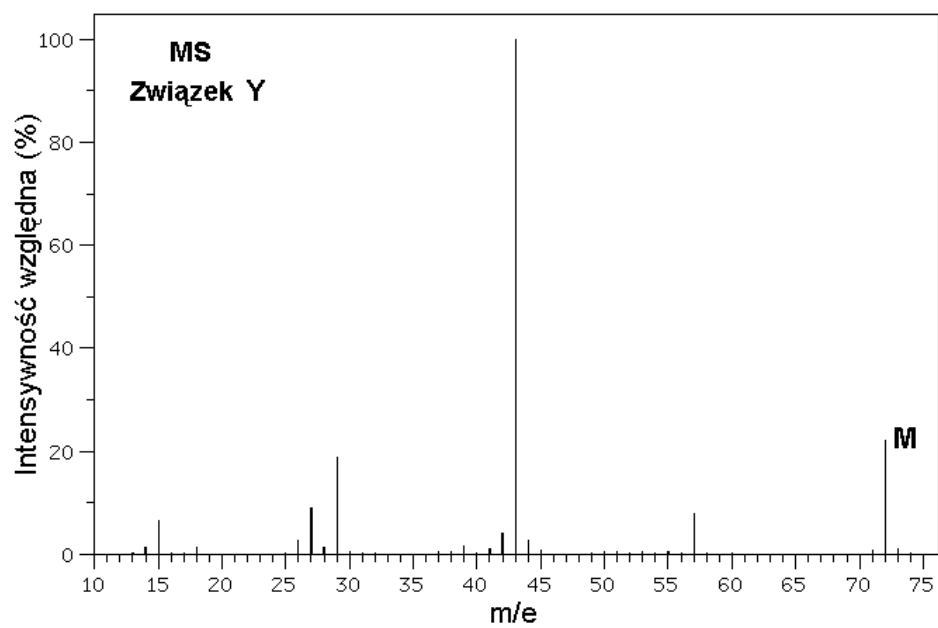
Zadanie B6

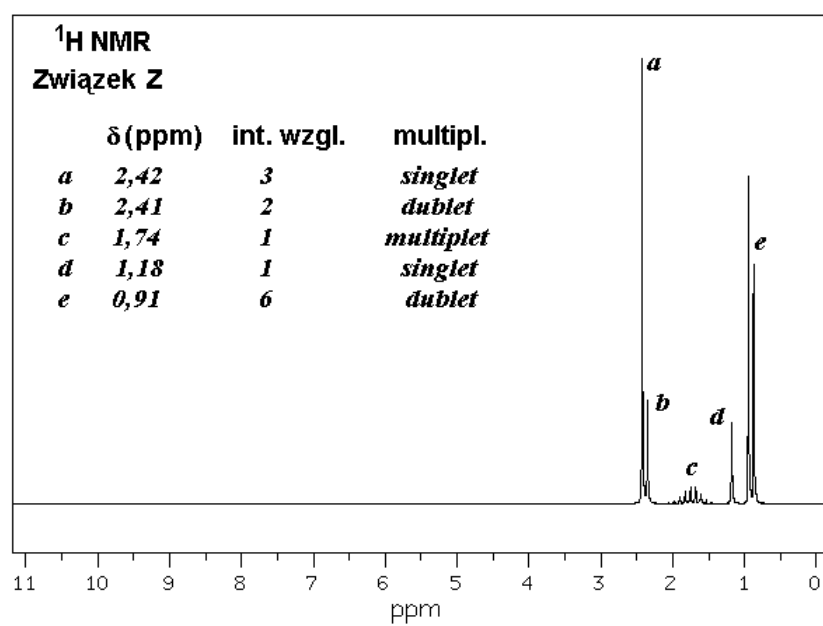
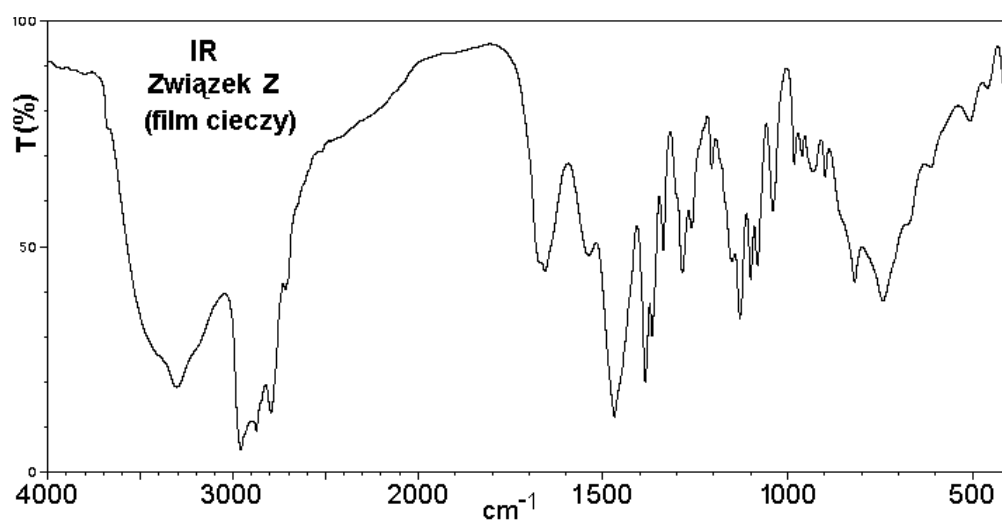
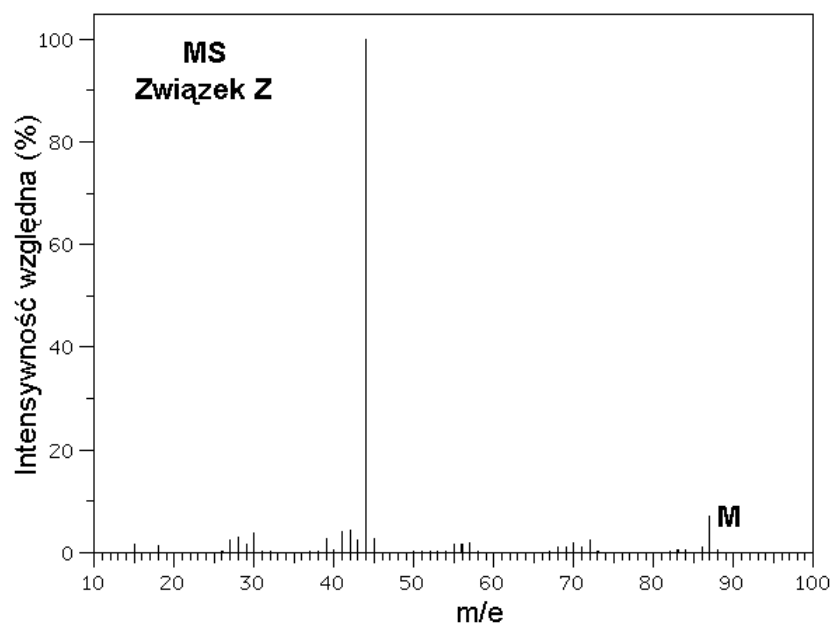
Spektroskopowa i klasyczna identyfikacja związków organicznych.

A. Związki X, Y i Z są cieczami o zbliżonych temperaturach wrzenia i niewielkich masach cząsteczkowych. Poniżej przedstawiono komplety widm każdego z tych związków (spektrometria mas - MS, w podczerwieni – IR, i protonowego rezonansu magnetycznego - ^1H NMR). Na wykresach MS piki jonów molekularnych oznaczono literą „M”.

Polecenie: Zidentyfikuj związki X, Y i Z i podaj ich wzory półstrukturalne lub szkieletowe.







B. Jeszcze nie tak dawno chemicy nie mieli łatwego dostępu do aparatów spektroskopowych. Identyfikacja związków organicznych polegała na żmudnych badaniach jakościowych i ilościowych. Znając już budowę związków **X**, **Y** i **Z** wróć do **zadania B5**. Wskaż, którą z sygnalizowanych tam reakcji można wykorzystać do jakościowej analizy organicznej, czyli do odróżnienia od siebie związków **X**, **Y** i **Z** i/lub otrzymania ich pochodnych krystalicznych?

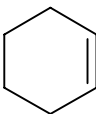
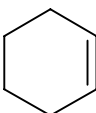
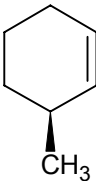
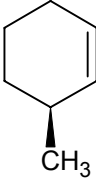
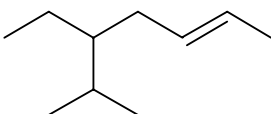
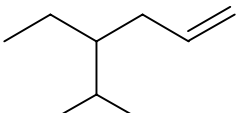
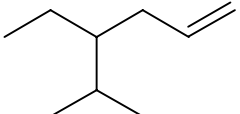
Polecenie: Podaj odpowiednie schematy wybranych reakcji.

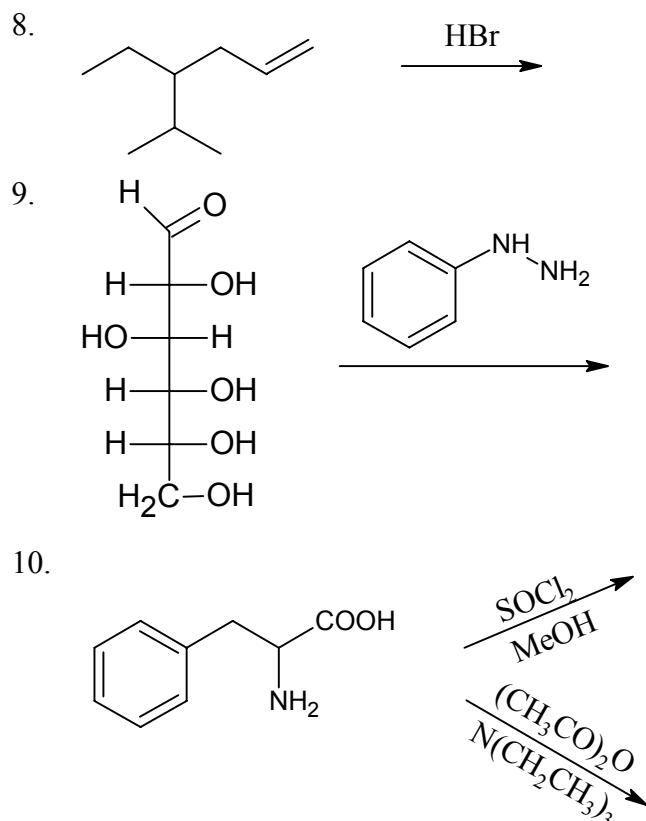
Zadanie B7

Chemia organiczna w reakcjach

Niżej przedstawiono schematy przemian przebiegających z udziałem związków organicznych.

Polecenie: Uzupełnij schematy podając wzory produktów reakcji.

1.  $\xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{OH}^-}$
2.  $\xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4}$
3.  $\xrightarrow[\text{NaHSO}_3]{\text{OsO}_4}$
4.  $\xrightarrow{\text{PhCO}_2\text{OH}}$
5.  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3}$
6.  $\xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4}$
7.  $\xrightarrow[\text{nadtlenki}]{\text{HBr}}$



Zadanie B8

Ustalanie sekwencji peptydu

Analizowano pewien peptyd. Okazało się, że występuje on w postaci amidu na C-końcu i daje pozytywny wynik reakcji z ninhydriną. Kolejne próby dały następujące rezultaty:

- * po częściowej hydrolizie wyodrębniono następujące fragmenty: Ala-Thr, Phe-Leu, Ser-Phe oraz fragment o masie 231 g/mol. Masa ta nie odpowiadała żadnemu krótkiemu peptydowi.
- * po całkowitej hydrolizie wyizolowano 5 różnych aminokwasów oraz związek **X**. Stwierdzono, że związek **X** praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast rozpuszcza się w roztworze NaHCO_3 , czemu towarzyszy wydzielanie się pęcherzyków gazu. Analiza widma NMR wykazała, że związek ten ma prosty, nasycony łańcuch węglowy. Ponadto po spaleniu 0,01 mola związku **X** otrzymano 3,52 g CO_2 .
- * w wyniku reakcji z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem a następnie hydrolizie otrzymanej pochodnej powstaje związek o masie 255 g/mol

Polecenia:

- a. Napisz schemat reakcji peptydu z 2,4-dinitrofluorobenzenem.
- b. Podaj sekwencję (wraz z uzasadnieniem) poszukiwanego peptydu, z uwzględnieniem przyłączenia związku **X**. Dla aminokwasów zastosuj kod 3-literowy, natomiast związek **X** napisz w postaci wzoru półstrukturalnego.
- c. Określ, jakiego typu połączenie chemiczne występuje między związkiem **X** a badanym peptydem.

Zadanie B9

Spektrofotometryczne oznaczanie mieszanin

Roztwory barwników specyficznie pochłaniają promieniowanie. Widmo absorpcji przedstawia stopień pochłaniania promieniowania o różnej energii (długości fali). Kształt widma cechuje układ barwny pod względem jakościowym. Addytywność absorbancji stanowi podstawę pomiaru ilościowego składników mieszaniny.

Dla mieszaniny dwuskładnikowej **B** i **D** można wybrać takie dwie długości fali λ_1 i λ_2 , dla których absorbancja roztworu jednego składnika przy wybranej długości fali jest zdecydowanie różna od absorbancji składnika drugiego. Korzystając z prawa addytywności absorbancji można zapisać:

$$A_1 = a_{1B} \cdot c_B \cdot l + a_{1D} \cdot c_D \cdot l$$

$$A_2 = a_{2B} \cdot c_B \cdot l + a_{2D} \cdot c_D \cdot l$$

gdzie: A_1, A_2 – absorbancja mieszaniny przy długości fali odpowiednio λ_1 i λ_2

a_{1B}, a_{2B} – absorpcja właściwa składnika **B** przy długości fali odpowiednio λ_1 i λ_2

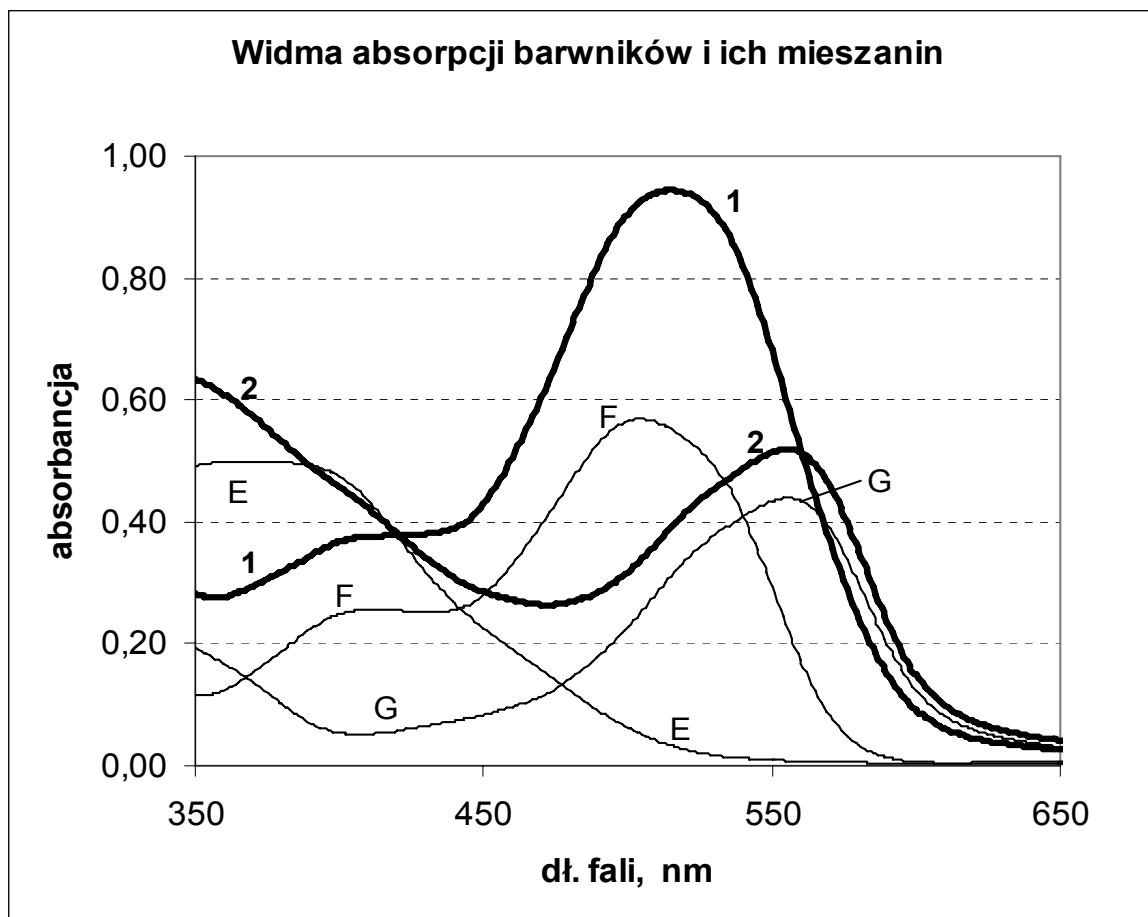
a_{1D}, a_{2D} – absorpcja właściwa składnika **D** przy długości fali odpowiednio λ_1 i λ_2

c_B, c_D – stężenie składników **C** i **D**, w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

l – grubość warstwy absorbującej (1 cm)

Mając wyznaczone absorpcje właściwe oraz dokonując pomiaru absorbancji mieszaniny można rozwiązać układ równań i znaleźć stężenia składników w badanym roztworze.

Na rysunku przedstawiono widma absorpcji roztworów trzech barwników **E**, **F** i **G**, każdy o stężeniu $30 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Widma zarejestrowano dla roztworów w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm. Pogrubioną linią pokazano widma dwóch dwuskładnikowych mieszanin wymienionych barwników (**1** i **2**).



W tabeli podano absorbancję roztworów w pobliżu maksimum każdego barwnika.

długość fali nm	E	F	G	1	2
350	0,492	0,115	0,193	0,282	0,635
355	0,496	0,116	0,180	0,275	0,624
360	0,497	0,124	0,167	0,277	0,609
365	0,497	0,136	0,153	0,284	0,592
370	0,497	0,153	0,136	0,294	0,573
375	0,497	0,170	0,119	0,306	0,553
380	0,497	0,189	0,101	0,319	0,532
385	0,496	0,206	0,084	0,331	0,511
390	0,492	0,224	0,069	0,345	0,491
395	0,486	0,238	0,060	0,357	0,474
400	0,474	0,249	0,053	0,367	0,458
485	0,106	0,499	0,160	0,772	0,275
490	0,090	0,530	0,180	0,827	0,285
495	0,075	0,552	0,202	0,871	0,299
500	0,062	0,566	0,228	0,906	0,318
505	0,051	0,569	0,255	0,928	0,340
510	0,041	0,563	0,284	0,940	0,365
515	0,033	0,552	0,311	0,944	0,391
520	0,026	0,537	0,337	0,940	0,415
545	0,011	0,354	0,423	0,754	0,502
550	0,009	0,294	0,434	0,681	0,514
555	0,008	0,232	0,439	0,602	0,519
560	0,008	0,173	0,435	0,520	0,514
565	0,007	0,122	0,419	0,442	0,494
570	0,006	0,082	0,389	0,369	0,459
575	0,006	0,053	0,348	0,303	0,411
580	0,006	0,033	0,299	0,244	0,353

Polecenia:

- Podaj symbole barwników znajdujących się w mieszaninie **1** i w mieszaninie **2**.
- Korzystając z rysunku oraz danych z tabeli wybierz odpowiednie długości fali i wyznacz współczynniki absorpcji właściwej poszczególnych barwników dla ich oznaczania w mieszaninach dwuskładnikowych.
- Znajdź stężenie barwników znajdujących się w mieszaninie.

Zadanie B10

Bromiano - jodometryczne oznaczanie fenolu

Pierwszym etapem tej analizy jest działanie bromem na fenol w środowisku kwaśnym, w wyniku czego tworzy się tribromofenol. Reakcja przebiega w szczelnie zamkniętym naczyniu pomiędzy fenolem a bromem powstającym w reakcji bromianu(V) potasu z jonami bromkowymi przy udziale jonów wodorowych.

Liczba moli wytworzonego bromu zależy jedynie od liczby moli jonów bromianowych(V) (przy nadmiarze jonów bromkowych i odpowiednim stężeniu kwasu). Do tej reakcji należy użyć taką ilość bromianu(V), by powstał nadmiar bromu w stosunku do oznaczanego fenolu.

Po przeprowadzeniu reakcji bromowania do naczynia dodaje się jodku potasu.

Brom, który nie przereagował z fenolem, utlenia jony jodkowe do jodu, a ten jest oznaczany przez miareczkowanie mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu, wobec skrobi jako wskaźnika. Opisana analiza jest przykładem zastosowania jodometrii do oznaczania substancji organicznych.

Z kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 pobrano $50,00\text{ cm}^3$ roztworu zawierającego fenol i wprowadzono go do kolby stożkowej ze szlifem. Dodano $25,00\text{ cm}^3$ roztworu bromianu(V) potasu o stężeniu $0,0163\text{ mol/dm}^3$, bromek potasu, kwas solny i kolbę zamknięto korkiem. Po pewnym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano jodku potasu a następnie odmiareczkowano wydzielony jod zużywając $16,3\text{ cm}^3$ roztworu tiosiarczanu sodu.

Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu przeprowadzono podobnie jak oznaczanie fenolu, tylko zamiast próbki użyto wody (wykonano tzw. próbę odczynnikową). Ilość użytego bromianu i jego stężenie było takie samo jak przy oznaczaniu fenolu, a w trakcie miareczkowania zużyto $24,5\text{ cm}^3$ tego titranta.

Polecenia:

- a.** Napisz równania reakcji zachodzących podczas oznaczania fenolu.
- b.** Oblicz, jakie było stężenie roztworu tiosiarczanu sodu.
- c.** Oblicz masę fenolu, jaka była zawarta 250 cm^3 badanego roztworu.
- d.** Uzasadnij konieczność prowadzenia opisanych reakcji w szczelnej kolbie.

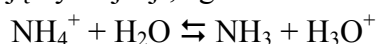
Rozwiązania zadań etapu wstępnego

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Rozwiązanie zadania A1

1. Obliczenie pH początkowego roztworu:

Roztwór NH_4Cl zawiera jony NH_4^+ w stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Jony NH_4^+ mają właściwości słabego kwasu Brønsteda i ulegają dysocjacji, zgodnie z równaniem:



Równowagę tę można opisać stałą równowagi dysocjacji kwasowej NH_4^+ :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Przyjmując, że $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (powstają w tej samej reakcji) i $[\text{NH}_4^+]$ jest praktycznie równe stężeniu całkowitemu, $c = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ (zakładamy małą wartość stopnia dysocjacji NH_4^+), można zapisać:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

czyli:

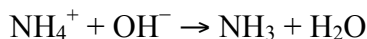
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot c)^{1/2} = (6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2)^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Stopień dysocjacji $= [\text{H}_3\text{O}^+]/c = 1,1 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 5,5 \cdot 10^{-5}$. Jest to bardzo mała wartość, co potwierdza przyjęte założenie.

W rezultacie $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,1 \cdot 10^{-5}) = 4,96$.

2. Obliczenie pH po dodaniu pierwszej porcji zasady.

Po dodaniu pierwszej porcji roztworu NaOH (10 cm^3) przebiegnie reakcja zobojętniania:



Początkowa liczba moli jonów NH_4^+ to $0,1 \text{ dm}^3 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3 = 0,02 \text{ mola}$. Wprowadzono $0,01 \text{ dm}^3 \cdot 1 \text{ mol/dm}^3 = 0,01 \text{ mola}$ jonów OH^- . W wyniku reakcji powstało więc $0,01 \text{ mola}$ NH_3 i pozostało $0,02 \text{ mola} - 0,01 \text{ mola} = 0,01 \text{ mola}$ jonów NH_4^+ . Powstał roztwór buforowy zawierający formę kwasową (NH_4^+) i zasadową (NH_3).

Po przekształceniu równania opisującego stałą K_a , otrzymamy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_a \frac{n(\text{NH}_4^+)}{n(\text{NH}_3)},$$

gdzie $n(\text{NH}_3)$ i $n(\text{NH}_4^+)$ opisują liczby moli substancji podanych w nawiasie.

Po podstawieniu otrzymamy:

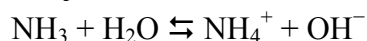
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-10} (0,01 \text{ mola} / 0,01 \text{ mola}) = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3.$$

$$\text{pH} = -\log (6,3 \cdot 10^{-10}) = 9,2.$$

3. Obliczenie pH po dodaniu drugiej porcji zasady.

Po dodaniu drugiej porcji roztworu NaOH (w sumie już 20 cm^3) zachodzi taka sama reakcja, jak przy pierwszym dodatku. Początkowa liczba moli jonów NH_4^+ to $0,1 \text{ dm}^3 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3 = 0,02 \text{ mola}$. Wprowadzono łącznie $0,02 \text{ dm}^3 \cdot 1 \text{ mol/dm}^3 = 0,02 \text{ mola}$ jonów OH^- . Oznacza to całkowite zobojętnienie jonów NH_4^+ i przekształcenie ich w NH_3 . Otrzymujemy roztwór NH_3 o stężeniu $0,02 \text{ mola} / (0,1 \text{ dm}^3 + 0,02 \text{ dm}^3) = 0,17 \text{ mol/dm}^3$.

NH₃ jest słabą zasadą ulegającą reakcji:



Równowagę tę opisuje stała dysocjacji zasadowej K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

gdzie K_b = iloczyn jonowy wody / K_a ; $K_b = 10^{-14} / 6,3 \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Przyjmując, że $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ (powstają w tej samej reakcji) i $[\text{NH}_3]$ jest praktycznie równe stężeniu całkowitemu, $c = 0,17 \text{ mol/dm}^3$ (zakładamy małą wartość stopnia protonowania NH₃), można zapisać:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

czyli:

$$[\text{OH}^-] = (K_b \cdot c)^{1/2} = (1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17)^{1/2} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Stopień protonowania = $[\text{OH}^-]/c = 1,7 \cdot 10^{-3} / 0,17 = 0,01$ jest bardzo małą wartością, co potwierdza przyjęte założenie.

W rezultacie $\text{pH} = 14 + \log(1,7 \cdot 10^{-3}) = 11,2$.

4. Obliczenie pH po dodaniu trzeciej porcji zasady.

Po dodaniu kolejnej porcji roztworu NaOH (w sumie 30 cm³), liczba moli jonów OH⁻ wynosi 0,03 dm³ · 1 mol/dm³ = 0,03 mola, czyli więcej niż początkowa liczba moli jonów NH₄⁺. W roztworze pojawił się nadmiar mocnej zasady, a liczba moli jonów OH⁻ wynosi teraz 0,03 mola – 0,02 mola = 0,01 mola.

Stężenie jonów OH⁻ jest równe 0,01 mola / (0,1 dm³ + 0,03 dm³) = $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

W rezultacie $\text{pH} = 14 + \log(7,7 \cdot 10^{-2}) = 12,9$.

Rozwiązanie zadania A2

a. Wynik próby z AgNO₃ i BaCl₂ wskazuje na obecność jonów SO₄²⁻. Próba z NaOH i amoniakiem potwierdza obecność jonów Cr³⁺. Z kolei próba z HClO₄ wskazuje na obecność jonów K⁺.

Przebiegające reakcje:

- (i) brak reakcji
- (ii) $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$
- (iii) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ i $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^-$
- (iv) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ i częściowo:
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 3\text{OH}^-$
- (v) $\text{K}^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{KClO}_4$ (etanol zmniejsza rozpuszczalność osadu)

Sól zawiera więc kationy Cr³⁺ i K⁺ oraz aniony SO₄²⁻. Barwa roztworu pochodzi od jonów Cr³⁺, a kwaśny odczyn od hydrolizy jonów Cr³⁺.

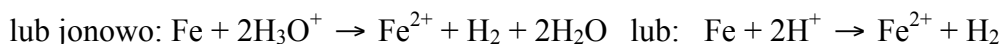
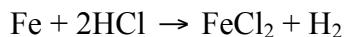
b. Bezwodną formę soli opisuje wzór K₂SO₄ · Cr₂(SO₄)₃. Ponieważ 1 mol soli zawiera 4 mole kationów, a każdy z nich otoczony jest sześcioma cząsteczkami wody, na 1 mol soli przypadają 24 mole wody. Sól uwodnioną można więc opisać wzorem K₂SO₄ · Cr₂(SO₄)₃ · 24H₂O, lub w uproszczeniu: CrK(SO₄)₂ · 12H₂O

Sól ta reprezentuje grupę alunów, czyli podwójnych siarczanów(VI) metali jedno- (M^I) i trójwartościowych (M^{III}) o wzorze ogólnym: M^I₂SO₄ · M^{III}₂(SO₄)₃ · 24H₂O.

c. Jon Cr^{3+} tworzy z 6 cząsteczkami wody kompleks, nadający barwę fioletową zarówno stałej soli jak i roztworowi wodnemu. Po podgrzaniu roztworu następuje jednak wymiana cząsteczek wody na jony SO_4^{2-} (wymiana ligandu w kompleksie) prowadząca do zmiany barwy na zieloną.

Rozwiązanie zadania A3:

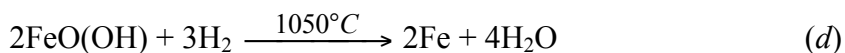
a. Roztworzeniu w kwasie solnym ulega tylko żelazo zgodnie z reakcją opisaną równaniem:



c. W wyniku reakcji roztworu zawierającego jony Fe^{3+} z amoniakiem powstaje amorficzny wodorotlenek żelaza(III) o zmiennym składzie, które należy traktować jako uwodniony tlenek żelaza(III) o wzorze – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (związek **A**). Dopuszczalna jest odpowiedź, że związkiem **A** jest $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ponieważ w wyniku suszenia związku **A** otrzymuje się związek **B**, oznacza to że ulega on reakcji w procesie suszenia. Jedyną reakcją jaka może zachodzić w tych warunkach jest dehydratacja uwodnionego tlenku żelaza(III). $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, który już w temperaturze pokojowej ulega odwodnieniu, a końcowym produktem reakcji kondensacji jest związek **B** o wzorze $\text{FeO}(\text{OH})$. Należy także zauważyć, że związkiem **B** nie może być tlenek żelaza(III), ponieważ $\text{FeO}(\text{OH})$ ulega dehydratacji w bardzo wysokiej temperaturze – powyżej 900°C .

d. Ogrzewanie $\text{FeO}(\text{OH})$ w atmosferze wodoru (wykazującego silne właściwości redukujące) powoduje redukcję tego związku do metalicznego żelaza, zgodnie z równaniem:



e. Na podstawie równania (d) obliczamy masę żelaza, która powstała w wyniku redukcji $\text{FeO}(\text{OH})$: $3,659 \text{ g} \cdot (1 - 0,3714) \approx 2,300 \text{ g}$.

Masa ta odpowiada ułmkowi: $2,300 \text{ g} / 2,447 \text{ g} \approx 0,94$, a zatem skład stopu można opisać wzorem: $\text{Fe}_{0,94}\text{Cu}_{0,06}$.

Rozwiązanie zadania A4:

a. Korzystając z zależności: $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$ oraz: $\ln K = -\Delta G_r^0 / (RT)$, obliczamy:

$$\Delta G_r^0(402\text{K}) = 2,77 + 402 \cdot 16,5 \cdot 10^{-3} = 9,403 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$\ln K = -\Delta G_r^0 / (RT) = -9,403 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 402) = -2,813, \quad \text{stad: } K = 6,00 \cdot 10^{-2}$$

b. W stanie równowagi powstanie x moli C_2H_4 i x moli C_4H_8 , oraz pozostanie $(100 - 2 \cdot x)$ moli C_3H_6 . Liczba moli wszystkich substancji obecnych w reaktorze będzie taka sama jak przed reakcją i będzie wynosiła 100 moli.

Ponieważ całkowite ciśnienie panujące w reaktorze jest równe ciśnieniu standardowemu (1000 hPa), wartość ilorazu ciśnienia cząstkowego i ciśnienia standardowego równa jest dla każdego składnika jego ułmkowi molowemu. Do równania na stałą równowagi podstawiamy odpowiednie ciśnienia cząstkowe:

$$K = \frac{(p_{C_2H_4}/p^0) \cdot (p_{C_4H_8}/p^0)}{(p_{C_3H_6}/p^0)^2} = \frac{\frac{x}{100} \cdot \frac{x}{100}}{\left(\frac{100-2 \cdot x}{100}\right)^2} = \frac{x^2}{(100-2 \cdot x)^2}$$

Stąd: $x = (100 - 2 \cdot x) \cdot \sqrt{K}$, czyli: $x = 100 \cdot \sqrt{K} / (1 + 2 \cdot \sqrt{K})$

Podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy: $x = 16,4$, czyli w podanych warunkach powstanie 16,4 mola etenu.

Rozwiązanie zadania A5

a. Informacja dotycząca mechanizmu reakcji pozwala na zapisanie równania kinetycznego, czyli wyrażenia na szybkość reakcji v :

$$v = k[\text{BuCl}][\text{KI}], \quad k - \text{stała szybkości reakcji}$$

Jest to zatem reakcja drugiego rzędu a zarazem pierwszego rzędu względem każdego z substratów. Jeżeli stężenia substratów są równe (a więc także stężenia początkowe), to zależność stężenia od czasu dla takiej reakcji (tzw. scałkowane równanie kinetyczne) opisana jest równaniem:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt, \quad c_0 - \text{stężenie początkowe substratu}$$

Korzystając z przekształconej postaci powyższego wzoru obliczamy wartości k dla kolejnych par danych $[t, c(t)]$

$$k = \frac{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}}{t}$$

t / min	10	20	40	60	100
$k / \text{min}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0,408	0,393	0,408	0,408	0,400

Zbliżone wartości stałej szybkości k potwierdzają prawdziwość zakładanego mechanizmu.

b. Średnia wartość stałej szybkości obliczona na podstawie danych z tabeli wynosi

$$k_{sr} = 0,403 \text{ min}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

c. Dla czasu połowicznego przereagowania $t_{1/2}$: $c = c_0/2$, a zatem:

$$t_{1/2} = \frac{\frac{1}{c_0/2} - \frac{1}{c_0}}{k_{sr}} = \frac{20 - 10}{0,403} = 24,8 \text{ min}$$

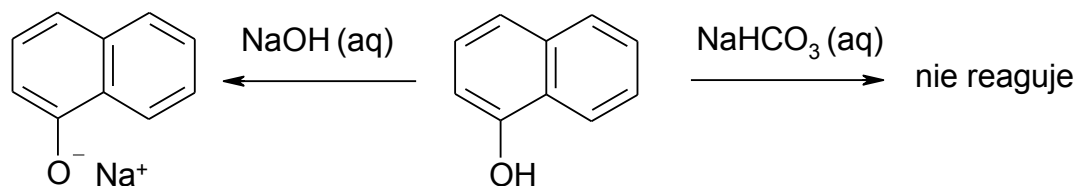
d. Wykonujemy analogiczne obliczenia:

dla stopnia przereagowania α : $c(t_\alpha) = (1-\alpha)c_0$, a zatem:

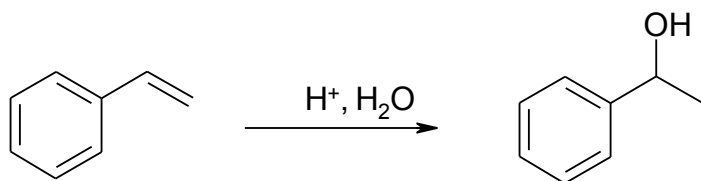
$$t_{0,97} = \frac{\frac{1}{0,03c_0} - \frac{1}{c_0}}{k_{sr}} = \frac{323,3 - 10}{0,403} = 802 \text{ min} \approx 13,5 \text{ h}$$

Rozwiązanie zadania A6

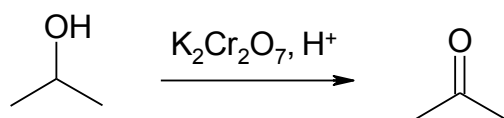
1-h-A



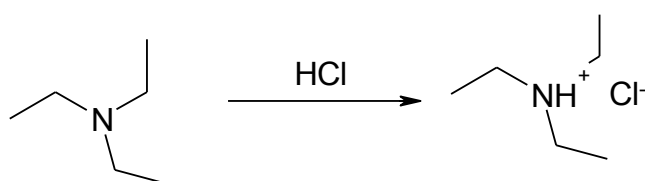
2-d-H



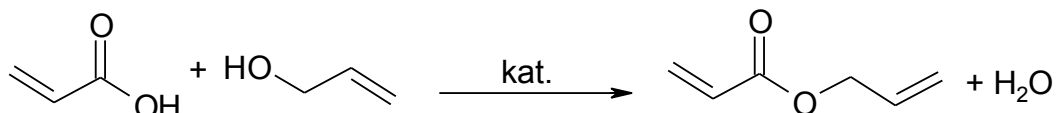
3-i-C



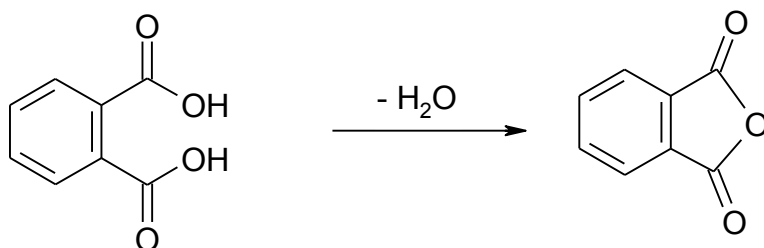
4-f-D



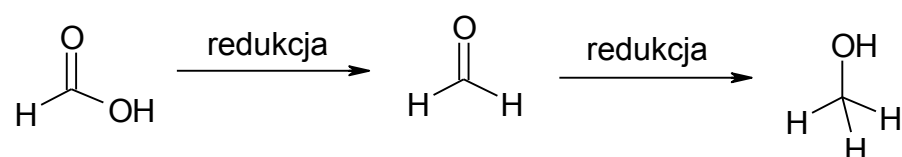
5-g-B



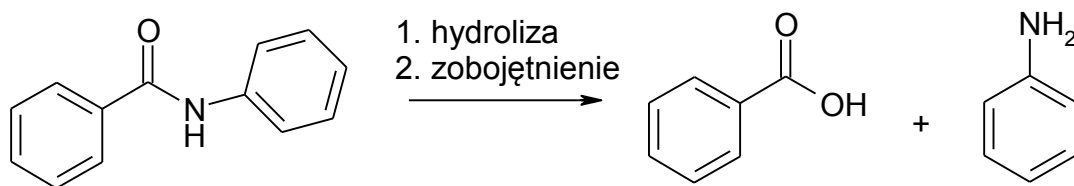
6-a-G



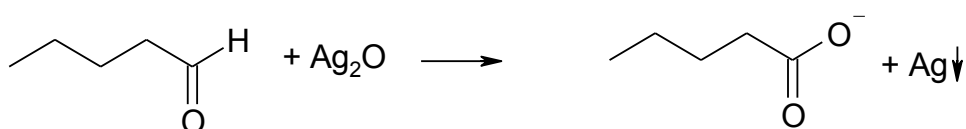
7-e-I (F) Kwas mrówkowy podobnie jak aldehydy daje pozytywny wynik próby Tollensa utleniając się do CO_2 , ale bardziej charakterystyczne (ogólne) stwierdzenie dla kwasów karboksylowych kryje się pod literą **I**



8-b-E

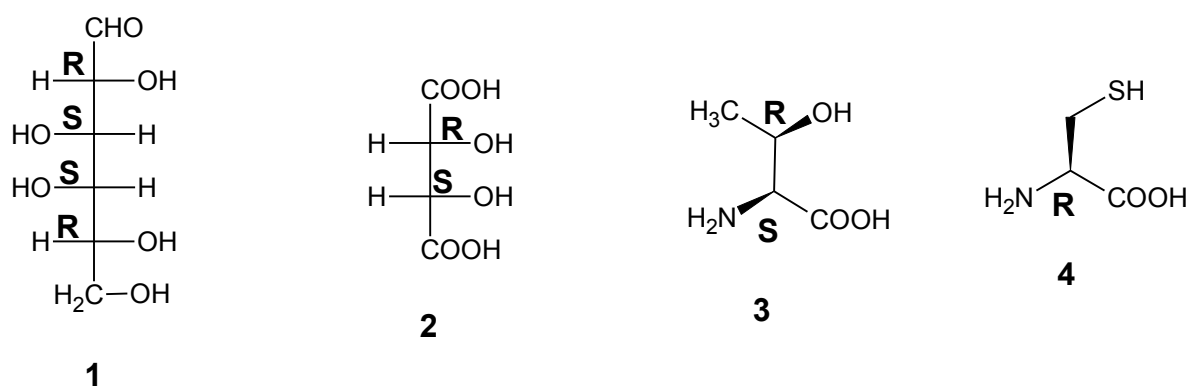


9-c-F



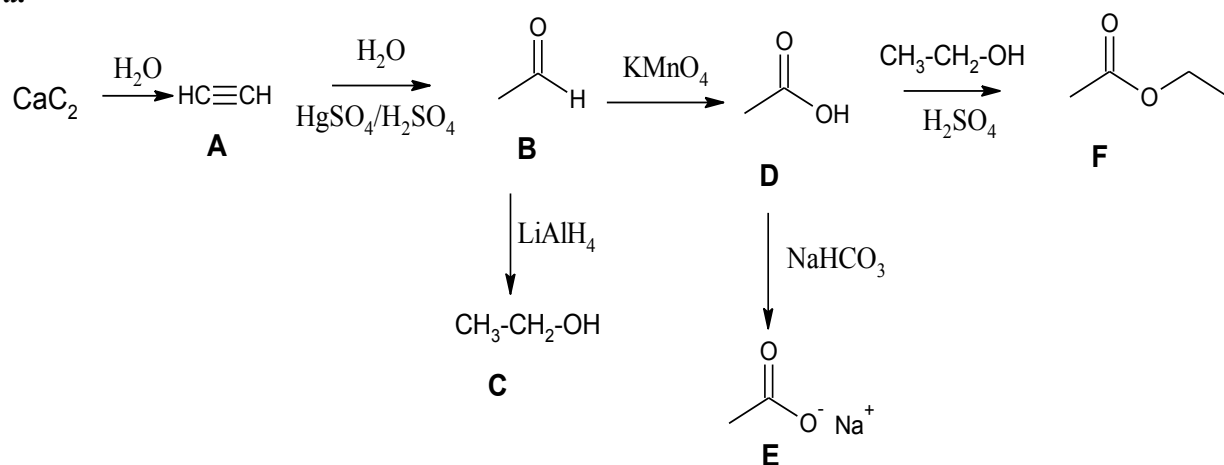
Rozwiązanie zadania A7

Związek **2** nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego, ponieważ ma płaszczyznę symetrii (związek mezo).

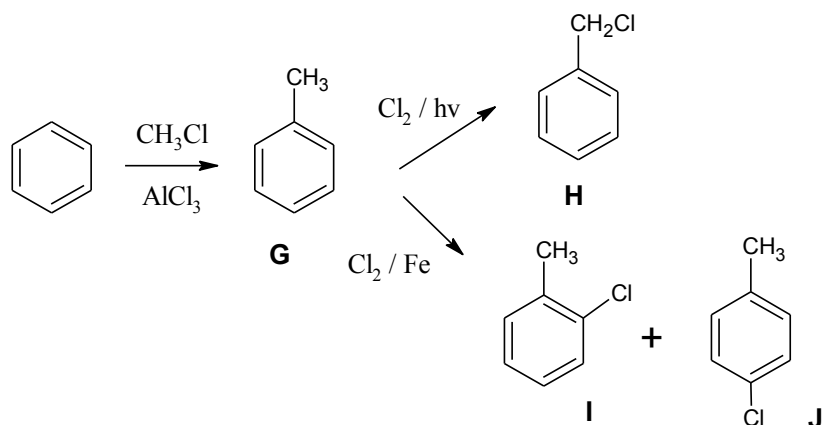


Rozwiązania zadania A8

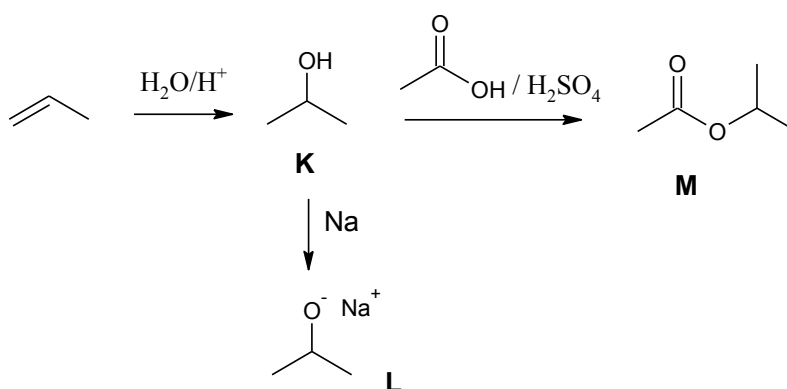
a.



b.



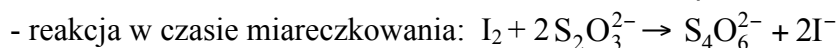
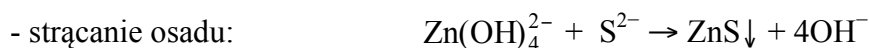
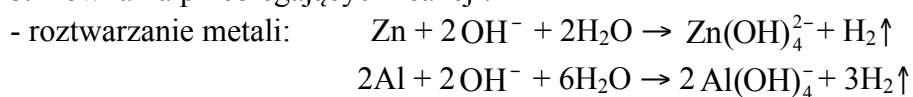
c.



Rozwiązanie zadania A9

a. Metale rozpuszczające się w roztworze NaOH z wydzielaniem wodoru to cynk i glin, przy czym jedynie cynk strąca biały osad siarczku cynku.

b. Równania przebiegających reakcji:



c. Z przedstawionych reakcji widać, że jod w środowisku kwaśnym częściowo redukuje się utleniając siarkowodor do siarki. Nadmiar jodu reaguje z tiosiarczanem. Można zapisać:

$$n_{\text{I}_2\text{sum}} = n_{\text{I}_2\text{siark}} + n_{\text{I}_2\text{tios}} \text{ oraz } n_{\text{I}_2\text{siark}} = n_{\text{Zn}} \text{ i } n_{\text{I}_2\text{tios}} = \frac{1}{2}n_{\text{tios}} = \frac{1}{2}c_{\text{tios}} \cdot V_{\text{tios}}$$

$$n_{\text{Zn}} = n_{\text{I}_2\text{sum}} - \frac{1}{2}c_{\text{tios}} \cdot V_{\text{tios}}$$

Uwzględniając masę 1 milimola cynku (0,06538 g/mmol) można obliczyć masę cynku:

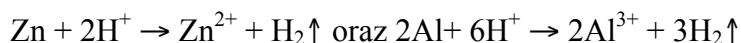
$$m_{\text{Zn}} = (2,5[\text{mmol}] - 0,5 \cdot 0,1013[\text{mmol/cm}^3] \cdot 16,8[\text{cm}^3]) \cdot 0,06538[\text{g/mmol}] = 0,1078[\text{g}]$$

Próbka stopu ma masę 0,2508 g, więc procentowa zawartość cynku wynosi:

$$\% \text{Zn} = 100[\%] \cdot 0,1078[\text{g}] / 0,2508[\text{g}] = 42,98[\%]$$

Glin stanowi dopełnienie do 100%.

d. Dysponując wagą można odważyć próbkę stopu o masie m_{stop} . Zbierając w cylindrze miarowym gaz wytworzony podczas rozpuszczania stopu, można znaleźć jego objętość V_{H_2} , a tym samym liczbę moli. W reakcji roztwarzania metali w kwasie solnym zachodzą reakcje:



Tak więc jeden mol cynku wypiera 1 mol wodoru, a jeden mol glinu - 1,5 mola wodoru. Można utworzyć układ równań:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}[\text{dm}^3]}{22,4[\text{dm}^3/\text{mol}]} = n_{\text{Zn}} + \frac{3}{2}n_{\text{Al}}$$

$$m_{\text{stop}} = m_{\text{Zn}} + m_{\text{Al}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Zn}} + n_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}}$$

gdzie szukanymi wielkościami są n_{Al} i n_{Zn} . Po obliczeniu liczb moli metali w próbce znajduje się masę składników stopu i ich procentową zawartość.

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Rozwiązanie zadania B1

a. Stała dysocjacji $K_a = [\text{AgO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$.

W roztworze NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1 = 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$

Po przekształceniu: $[\text{AgO}^-] = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-18} / 10^{-14} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

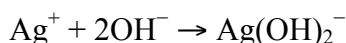
Stężenie wolnych jonów Ag^+ można wyznaczyć z iloczynu rozpuszczalności AgOH:

$$[\text{Ag}^+][\text{OH}^-] = K_{s0}, \text{ czyli } [\text{Ag}^+] = K_{s0} / [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-8} / 1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3.$$

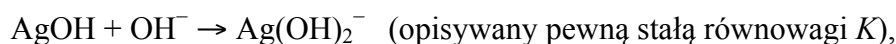
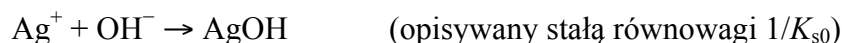
b. Stężenie jonów AgO^- jest 10000 razy większe niż jonów Ag^+ , czyli AgO^- jest dominującą rozpuszczalną formą srebra(I) w rozpatrywanych warunkach.

c. Pierwszy sposób:

Reakcję opisujemy sumaryczną stałą trwałości (β) kompleksu:



można rozdzielić na etapy:



a sumaryczna stała trwałości jest równa iloczynowi stałych równowagi reakcji składowych:

$$\beta = (1/K_{s0}) \cdot K$$

$$K = [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] / [\text{OH}^-] = [\text{Ag}(\text{OH})_2^-][\text{H}_3\text{O}^+] / K_w$$

Ponieważ $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ można utożsamiać z AgO^- , można zapisać:

$$K = [\text{AgO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / K_w = K_a / K_w.$$

W rezultacie: $\beta = (1/K_{s0}) \cdot K = K_a / (K_{s0} \cdot K_w)$.

Po podstawieniu: $\beta = 2 \cdot 10^{-18} / (2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14}) = 10^4$.

Drugi sposób:

Z definicji: $\beta = [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] / ([\text{Ag}^+][\text{OH}^-]^2)$

Ponieważ w roztworze NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 :

$[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{AgO}^-] = [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, a $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$,
można zapisać: $\beta = 2 \cdot 10^{-4} / \{(2 \cdot 10^{-8})(1)^2\} = 10^4$.

Rozwiązanie zadania B2

a. Z treści zadania wynika, że w trakcie rozkładu termicznego soli **A1** wydziela się wyłącznie woda. Stosunek stechiometryczny sodu do boru w solach **A1-A3** jest stały i wynosi 1:1. Można to wywnioskować na podstawie składu mieszaniny: Na_2CO_3 i H_3BO_3 oraz stosunku molowego NaOH do H_3BO_3 dla reakcji w roztworze. Związek **A3** nie zawiera wodoru i uwzględniając stopnie utlenienia sodu (I) i boru (III), jego wzór to **NaBO₂**. Biorąc pod uwagę informację podaną w poleceniu **d.**, wzór ten można również zapisać jako **Na₃B₃O₆**. Sól **A2** będzie miała skład $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a wartość x można łatwo obliczyć na podstawie ubytku masy Δm_2 :

$$x = \frac{M_{\text{NaBO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m_2}{(100 - \Delta m_2)} = \frac{65,80}{18,016} \cdot \frac{35,4}{64,6} \approx 2,0,$$

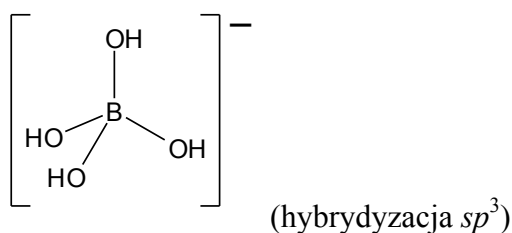
czyli związek **A2** ma skład $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ponieważ jest to woda konstytucyjna, związkiem **A2** jest **NaB(OH)₄**. Odpowiednio, hydrat **A1** będzie miał skład $\text{NaB(OH)}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, a ubytek masy Δm_1 wskazuje, że wartość y wynosi:

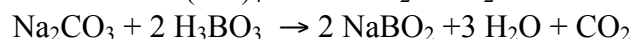
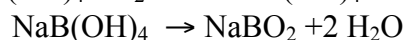
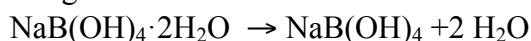
$$y = \frac{M_{\text{NaB(OH)}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m_1}{(100 - \Delta m_1)} = \frac{101,83}{18,016} \cdot \frac{26,1}{73,9} \approx 2,0$$

czyli związek **A1** ma wzór **NaB(OH)₄·2H₂O**.

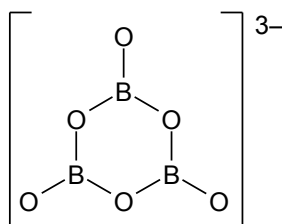
b. W strukturach związków **A1** i **A2** występuje ten sam anion B(OH)_4^- , który ma budowę tetraedryczną ze względu na wiązanie czterech ligandów OH^- przez centrum koordynacji:



c. Rozkład termiczny zachodzi zgodnie z równaniami:



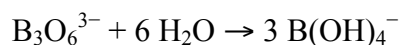
d. Atom boru o koordynacji 3 (hybrydyzacja sp^2) w cyklicznym anionie $(\text{BO}_2^-)_3$ musi być związany z dwoma mostkowymi atomami tlenu i jednym terminalnym, co ze względu na kąty O-B-O bliskie 120° prowadzi do płaskiej struktury:



e. Reakcja hydrolizy zachodzi przeciwnie do reakcji kondensacji i jej równanie może być zapisane w formie cząsteczkowej:



lub jonowej:



Ponieważ kwas borowy jest słabym kwasem w roztworze ustala się równowaga:



która powoduje zasadowy odczyn roztworu.

Rozwiązanie zadania B3

Szybkość reakcji v jest opisana przez równanie kinetyczne:

$$v = k[\text{H}_2]^x[\text{Br}_2]^y, k - \text{stała szybkości reakcji}$$

Można zdefiniować początkową szybkość reakcji np. jako zmianę (przyrost) stężenia HBr w czasie:

$$v_0 = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \cdot \frac{1}{2} \approx \frac{\Delta[\text{HBr}]}{2\Delta t} = \frac{2\alpha c_0}{2\Delta t} = \frac{\alpha c_0}{\Delta t}$$

Dla mieszanin o składzie niestechiometrycznym stopień przereagowania α wyrażamy w odniesieniu do substratu występującego w nieomiarze.

Korzystając z danych zamieszczonych w tabeli 2 obliczamy szybkości początkowe:

Nr mieszaniny	$v_0 \cdot 10^4 / \text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	2,00
2	1,40
3	1,00

Porównując szybkości początkowe dla mieszanin różniących się stężeniem początkowym tylko jednego z substratów, możemy określić rząd reakcji względem tego substratu, np.:

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} = \frac{k[\text{H}_2]_{01}^x[\text{Br}_2]_{01}^y}{k[\text{H}_2]_{02}^x[\text{Br}_2]_{02}^y} = \left(\frac{[\text{Br}_2]_{01}}{[\text{Br}_2]_{02}} \right)^y \quad (\text{ponieważ } [\text{H}_2]_{01} = [\text{H}_2]_{02})$$

$$\ln \frac{v_{01}}{v_{02}} = y \ln \frac{[\text{Br}_2]_{01}}{[\text{Br}_2]_{02}}$$

$$y = \ln \frac{v_{01}}{v_{02}} / \ln \frac{[\text{Br}_2]_{01}}{[\text{Br}_2]_{02}} = 0,51 \approx \frac{1}{2}$$

Analogicznie obliczamy:

$$x = \ln \frac{v_{01}}{v_{03}} / \ln \frac{[\text{H}_2]_{01}}{[\text{H}_2]_{03}} = 1$$

Jest to zatem reakcja pierwszego rzędu względem wodoru i rzędu połówkowego względem bromu. Całkowity rząd reakcji wynosi $r = x + y = 3/2$, a równanie przyjmuje postać

$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Rozwiązanie zadania B4

A. Wyrażamy szybkość reakcji jako zmianę stężenia HBr:

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \quad (1)$$

Stosujemy przybliżenie stanu stacjonarnego do stężeń nietrwałych produktów pośrednich [H] i [Br]:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] - k_3[H][Br_2] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2][M] - 2k_{-1}[Br]^2[M] - k_2[Br][H_2] + k_{-2}[HBr][H] + k_3[Br_2][H] = 0 \quad (3)$$

Wyznaczamy [H] z równania (2): $[H](k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]) = k_2[Br][H_2]$

$$[H] = \frac{k_2[Br][H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \quad (4)$$

Stosując podstawienie wynikające z (2): $k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] = k_3[H][Br_2]$

upraszczamy równanie (1): $v = 2k_3[H][Br_2] \quad (5)$

a także równanie (3) $2k_1[Br_2][M] - 2k_{-1}[Br]^2[M] = 0$

Wyrażamy stosunek stałych pierwszego odwracalnego etapu reakcji przez stałą równowagi:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[Br]^2}{[Br_2]} = K_1$$

i stąd obliczamy [Br]: $[Br] = \sqrt{K_1[Br_2]} \quad (6)$

Podstawiając (6) do (4) otrzymujemy wyrażenie na [H] jako funkcję stężeń reagentów występujących w równaniu stechiometrycznym reakcji:

$$[H] = \frac{k_2\sqrt{K_1[Br_2]}[H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \quad (7)$$

Podstawiając (7) do (5) otrzymujemy ogólne wyrażenie na szybkość reakcji:

$$v = 2k_3 \frac{k_2\sqrt{K_1[Br_2]}[H_2][Br_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \quad (8)$$

B. Przekształcamy równanie kinetyczne (8) wyprowadzone w p. **A.** dzieląc licznik i mianownik przez iloczyn $k_3[Br_2]$:

$$v = 2 \frac{k_2\sqrt{K_1[Br_2]}[H_2]}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

Dla uproszczenia podstawiamy $k = 2k_2\sqrt{K_1}$:

$$v = k \frac{\sqrt{[Br_2]}[H_2]}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

Dla małych stopni przereagowania spełniona jest nierówność $k_{-2}[HBr] \ll k_3[Br_2]$ i wtedy równanie kinetyczne przyjmuje następującą postać:

$$v \approx k\sqrt{[Br_2]}[H_2]$$

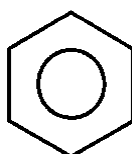
zgodnie z wyznaczonym w p. **A.** doświadczalnym równaniem kinetycznym.

Rozwiązanie zadania B5

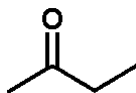
1.
$$\text{R-CHO} + 2\text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{\Delta T} \text{R-COOH} + \text{Cu}_2\text{O}$$
2.
$$\text{R-CHO} + \text{H}_2\text{N-NHC}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{R-CH=N-NHC}_6\text{H}_5 \text{ (fenylohydrazon)}$$
3.
$$\text{R-CHO} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R-CH(OC}_2\text{H}_5)_2 \text{ (acetal)}$$
4.
$$\text{R-CH}_2\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH-CHR-CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CR-CHO} \text{ (aldol)}$$
5.
$$\text{R-NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHR (amid)}$$
6.
$$\text{ArH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar-CO-C}_6\text{H}_5$$
7.
$$\text{R-COOH} + \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{THF}} \text{RCH}_2\text{OH}$$
8.
$$\text{R-CONHMe} + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{R-CH}_2\text{-NH-CH}_3$$
9.
$$\text{R}_2\text{C=O} + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{R}_2\text{CHOH}$$
10.
$$\text{Me}_2\text{C=O} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CHI}_3(\downarrow) + \text{CH}_3\text{COO}^-$$

Rozwiązanie zadania B6

A. Związek X. W widmie ^1H NMR widać jeden sygnał w zakresie odpowiadającym protonom aromatycznym. Singlet wskazuje na wysoką symetrię cząsteczki. Właściwie jedynym kandydatem jest benzen. Widmo masowe z pikiem jonu molekularnego 78 m/e całkowicie potwierdza ten wniosek. Wzór związku X:



Związek **Y**. Widma związku **Y** też nie wyglądają na skomplikowane. Na podstawie widma ^1H NMR wnioskujemy o obecności grupy metylowej i etylowej niesprzężonych ze sobą, a w widmie IR widzimy intensywne pasmo grupy karbonylowej (1715 cm^{-1}). Pík jonu molekularnego w MS (72 m/e), jak też stosunkowo nieduże odsłanianie protonów w widmie ^1H NMR (brak sygnałów powyżej 3 ppm), pozwalają wykluczyć estry (propanian metylu i octan etylu) i naprowadzają na butan-2-on. Wzór związku **Y**:

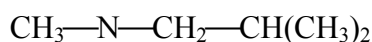


Związek **Z**. Widma związku **Z** są najtrudniejsze do interpretacji i wymagają bardziej szczegółowej analizy. Należy zacząć od pików jonu molekularnego w MS, który ma nieparzystą wartość m/e (87). Oznacza to obecność jednego atomu azotu w cząsteczce (obecność trzech atomów azotu wykluczamy łatwo, ze względu na niską masę cząsteczkową wobec rozbudowanej struktury części węglowodorowej widocznej w widmie ^1H NMR). Z tego samego względu wykluczamy obecność chloru i cięższych pierwiastków.

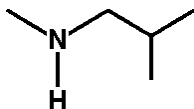
Na podstawie braku sygnałów powyżej 3 ppm w widmie ^1H NMR eliminujemy też obecność fluoru i tlenu związanego pojedynczym wiązaniem. Ponadto na podstawie widma IR wykluczamy obecność grupy nitrowej (brak intensywnych pasm ok. 1550 i 1380 cm^{-1}) oraz grupy karbonylowej. Zatem, masa reszty cząsteczki (części węglowodorowej + ewentualnie atomy wodoru przy azocie) związku **Z** wynosi $(87 - 14) = 73$, co wskazuje na układ nasycony, łańcuchowy C_5H_{13} ($\text{C}_5\text{H}_{11+2}$ lub $\text{C}_5\text{H}_{12+1}$); wniosek ten znajduje całkowite potwierdzenie na widmie ^1H NMR, w którym suma stosunków intensywności względnych wynosi 13.

W widmie IR występuje szerokie pasmo $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$, które wskazuje na aminę pierwszo- lub drugorzędową (wykluczamy aminę trzeciorzędową).

W widmie ^1H NMR zauważamy, że w najwyższym polu występuje dublet o intensywności 6, co wskazuje na grupę izopropylową. W najniższym polu są dwa sygnały: dublet o intensywności 2 i singlet o intensywności 3. Odpowiadają one protonom przy atomach węgla związanych z atomem azotu. Ustalamy więc, że jest to amina drugorzędowa o szkieletie:



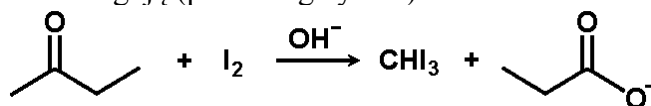
Mocno rozszczepiony sygnał przy $\delta = 1,74\text{ ppm}$ przypisujemy bez trudu centralnemu protonowi grupy izobutylowej, a pozostały sygnał przy $\delta = 1,18\text{ ppm}$ – protonowi związanemu z azotem. Wniosek: związek **Z** to *N*-izobutylo-*N*-metyloamina (*N*-metyloizobutyloamina), o wzorze:



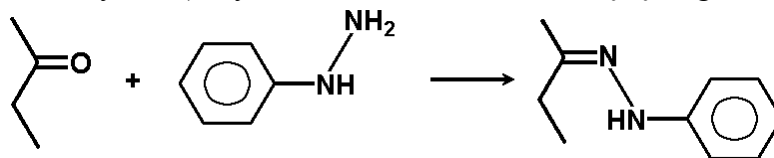
Temperatury wrzenia tych trzech związków wynoszą ok. 80°C .

B.

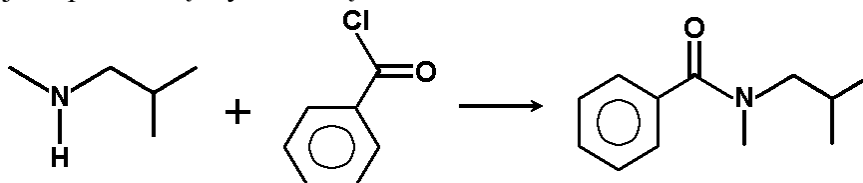
1. Można wykorzystać próbę jodoformową, która wypada pozytywnie dla butanonu, a pozostałe dwa związki nie reagują (próba negatywna):



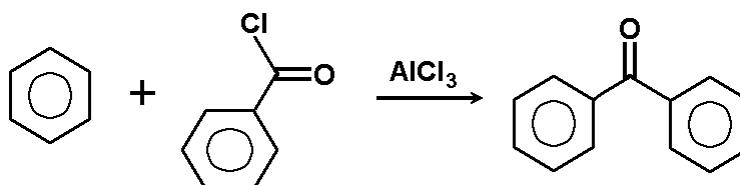
2. Butanon reaguje też ze związkami aminowymi, w szczególności z pochodnymi hydrazyny tworząc hydrazony, które dawniej były wykorzystywane jako pochodne krystaliczne w analizie ketonów i aldehydów (oczywiście benzen i amina nie będą reagować):



3. Chlorek benzoilu w wyniku reakcji z aminą utworzy amid, który ewentualnie można wykorzystać jako pochodną krystaliczną:

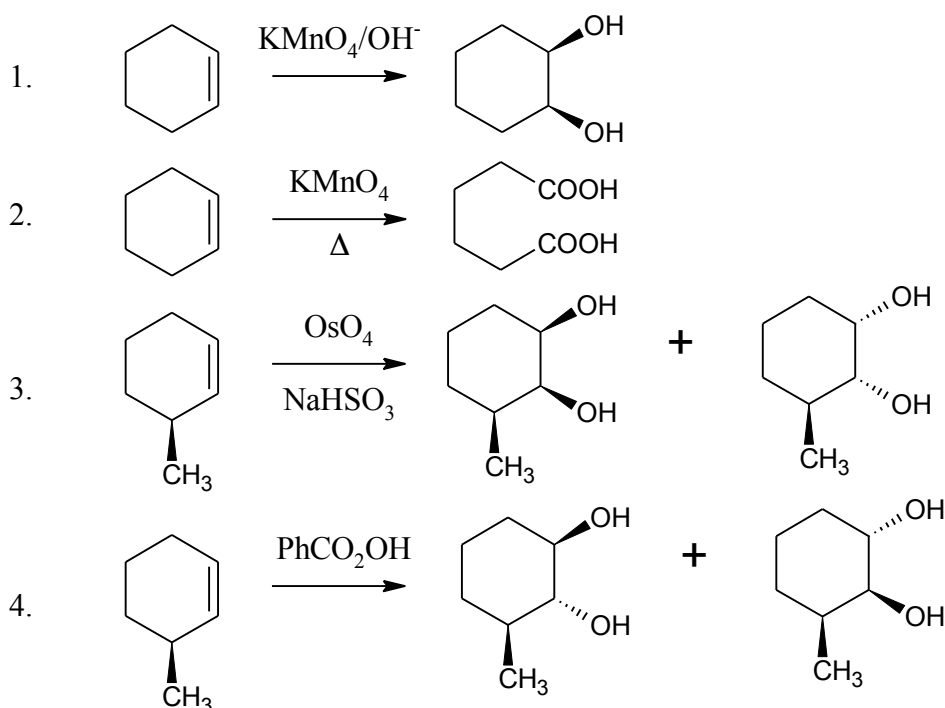


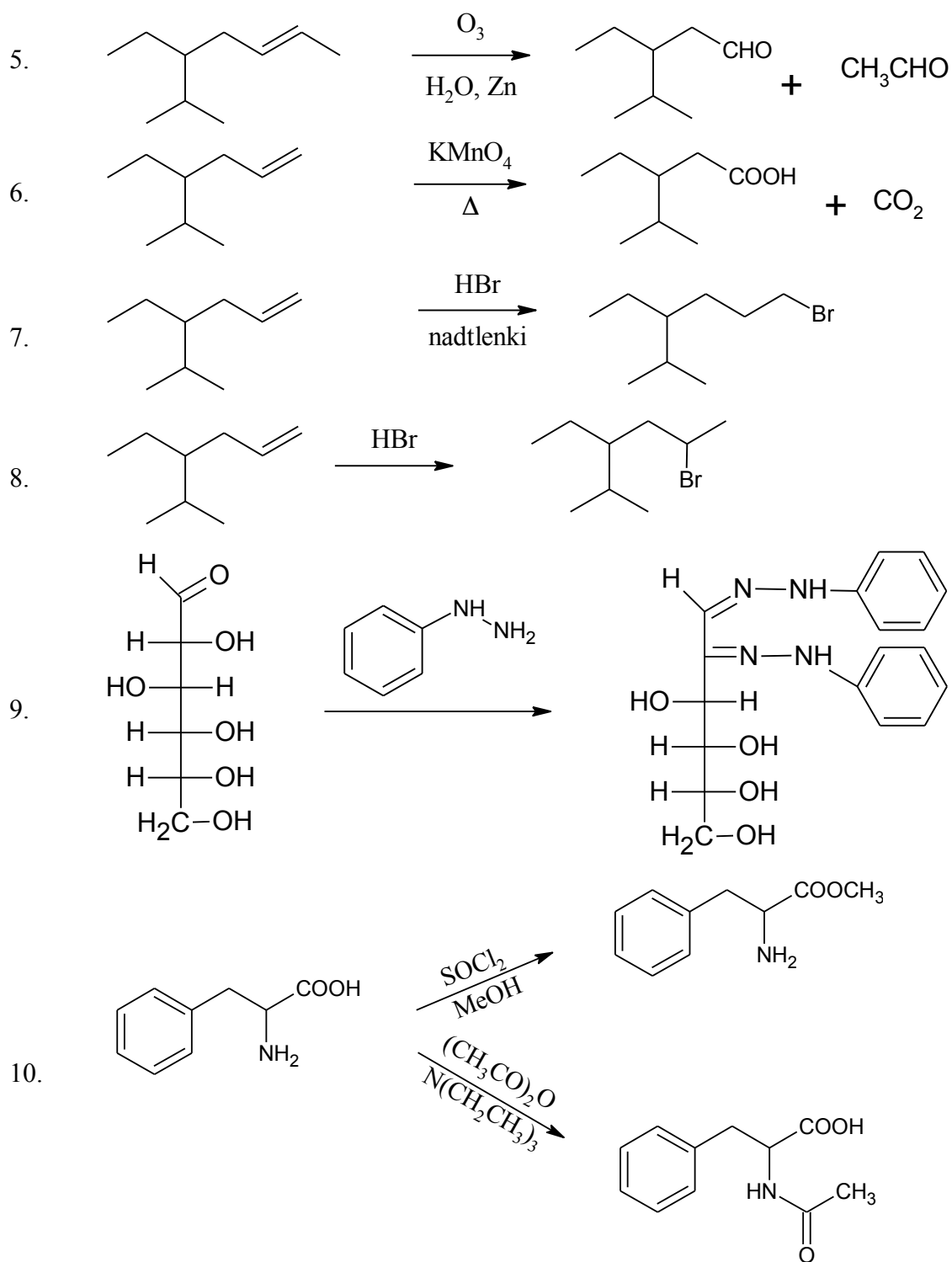
4. Chlorek benzoilu w warunkach reakcji Friedela-Craftsa reaguje z węglowodorami aromatycznymi:



Reasumując, podane tu reakcje (z wyjątkiem próby jodoformowej) mają jednak małą wartość w postępowaniu według klasycznej identyfikacji związków organicznych. Na przykład lepszymi pochodnymi krystalicznymi ketonów są 2,4-dinitrofenylohydrazony i semikarbazony ($R_2-C=N-NHCONH_2$), a benzofenon – produkt reakcji benzenu z chlorkiem benzoilu – ma za niską temperaturę topnienia, aby nadawać się na pochodną krystaliczną.

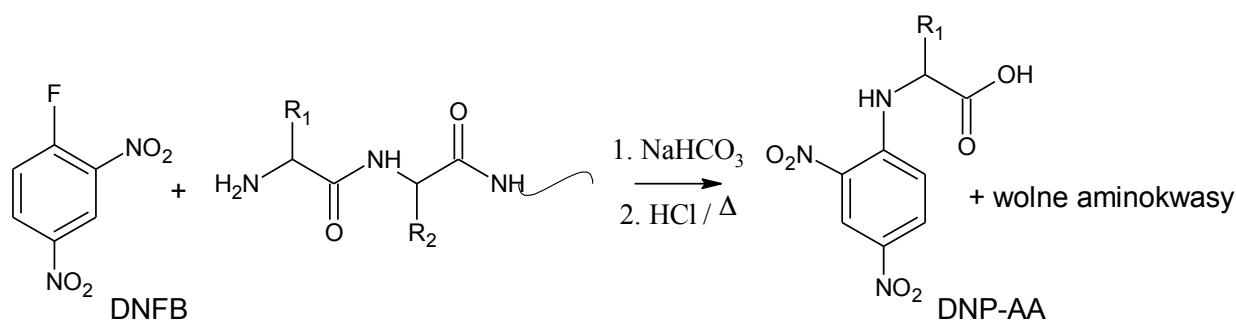
Rozwiązanie zadania B7



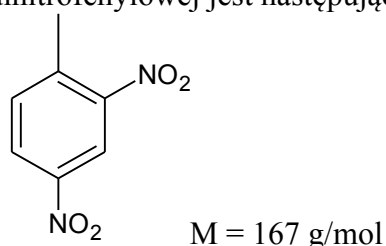


Rozwiązanie zadania B8

a. Schemat reakcji peptydu z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem



b. Reakcja z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem pozwala zidentyfikować aminokwas N-końcowy. Masa reszty z 2,4-dinitrofenylowej jest następująca:



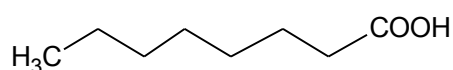
Zatem aminokwas N-końcowy ma masę molową $(255 - 167 + 1) \text{ g/mol} = 89 \text{ g/mol}$, która odpowiada alaninie (Ala)

Jeżeli po całkowitej hydrolizie otrzymano pięć aminokwasów, to szukany peptyd jest pentapeptydem. Skoro aminokwasem N-końcowym jest Ala, a częściowa hydroliza daje następujące dipeptydy: Ala-Thr, Phe-Leu, Ser-Phe, wnioskujemy, że sekwencja peptydu jest następująca: Ala-Thr-Ser-Phe-Leu-NH₂ (wiadomo, że peptyd występuje w postaci amidu)

Rozpuszczanie się związku **X** w roztworze NaHCO₃ z wydzielaniem pęcherzyków gazu wskazuje, że **X** jest kwasem, który wypiera CO₂ z węglanu.

Obliczamy liczbę atomów węgla w cząsteczce związku **X**:

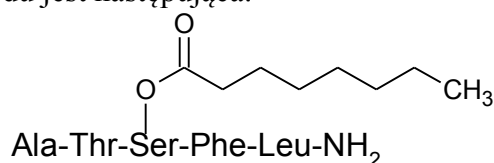
0,01 mola **X** po spaleniu daje 3,52 g CO₂ co stanowi $3,52/44 = 0,08$ mola. Zatem 1 mol związku **X** zawiera 8 moli węgla. Z treści zadania wiadomo, że łańcuch węglowy związku **X** nie ma żadnych rozgałęzień, dlatego jego wzór strukturalny jest następujący:



Po częściowej hydrolizie peptydu otrzymano związek o masie molowej 231 g/mol. Ponieważ związek **X** jest kwasem karboksylowym, zatem może tworzyć wiązania estrowe z grupą hydroksylową treoniny lub seryny (nie może być połączony z aminokwasem N-końcowym, bo peptyd daje pozytywny wynik próby z ninhydriną). Masa molowa związku **X** jest równa 144 g/mol, zatem masa molowa aminokwasu, z którym połączony jest kwas **X**:

$(231 + 18(\text{H}_2\text{O}) - 144) \text{ g/mol} = 105 \text{ g/mol}$ - co odpowiada masie molowej seryny.

Sekwencja szukanego peptydu jest następująca:



c. Związek **X** połączony jest z peptydem wiązaniem estrowym

Rozwiązanie zadania B9.

a. Analizując przebieg widma absorpcji mieszaniny **1** można zauważyć, że przypomina ono widmo barwnika **F**, z tym że maksimum absorpcji przesunięte jest w kierunku fal dłuższych. Nasuwa to przypuszczenie, że mieszanina **1** zawiera barwnik **F** i **G**. Z kolei widmo mieszaniny **2** jest podobne do widma barwnika **G**, z tym, że w obszarze 350 - 450 nm ma wyraźnie większą absorbancję niż sam barwnik **G**. Sugeruje to, że mieszanina **2** składa się z barwników **E** i **G**.

b. Wybrano długości fali, przy których należy z danych pomiarowych wyliczyć absorpcje właściwe. Oblicza się je ze wzoru:

$$a_{\lambda,E} = \frac{A_{\lambda,E}}{c_E \cdot l}$$

gdzie: $a_{\lambda,E}$ – absorpcja właściwa barwnika **E** przy długości fali λ ,

$A_{\lambda,E}$ – absorbancja roztworu barwnika **E** przy długości fali λ

c_E – stężenie roztworu barwnika **E**, w $\mu\text{g}/\text{cm}^3$

l – grubość warstwy absorbującej, cm

Dane pomiarowe i wyznaczone wartości absorpcji właściwych podano w tabeli:

Barwnik	390 nm		505 nm		570 nm	
	A	a	A	a	A	a
E	0,492	0,01640	0,051	0,00170	0,006	0,00020
F	0,224	0,00747	0,569	0,01897	0,082	0,00273
G	0,069	0,00230	0,255	0,00850	0,389	0,01297

c. Można skorzystać z rozważań punktu **a.** lub te rozważania pominąć, sprawdzając rozwiązania dla możliwych par mieszanin. Z rysunku 2 odczytano absorbancje przy wybranych długościach fali.

Mieszanina	A_{390}	A_{505}	A_{570}
1	0,345	0,928	0,369
2	0,491	0,340	0,459

Zakładając, że para barwników **F** i **G** tworzy mieszaninę **1**, można zapisać:

1) $0,345 = 0,00747 \cdot c_F + 0,00230 \cdot c_G$ dla długości fali 390 nm

$0,928 = 0,01897 \cdot c_F + 0,00850 \cdot c_G$ dla długości fali 505 nm

2) $0,345 = 0,00747 \cdot c_F + 0,00230 \cdot c_G$ dla długości fali 390 nm

$0,369 = 0,00273 \cdot c_F + 0,01297 \cdot c_G$ dla długości fali 570 nm

3) $0,928 = 0,01897 \cdot c_F + 0,00850 \cdot c_G$ dla długości fali 505 nm

$0,369 = 0,00273 \cdot c_F + 0,01297 \cdot c_G$ dla długości fali 570 nm

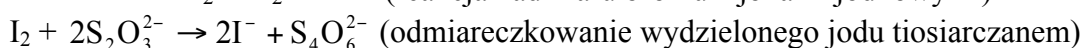
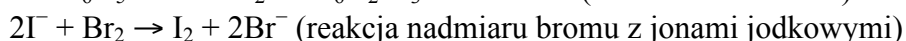
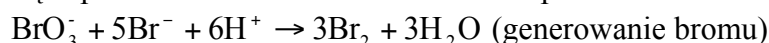
Jeśli skład mieszaniny jest znany, wystarczy rozwiązać pierwszy układ równań. Dla potwierdzenia przypuszczenia korzysta się z dwóch lub trzech układów równań. Rozwiązanie tych trzech układów równań daje zbieżne wyniki, co potwierdza, że mieszanina **1** składa się z wybranych barwników. Podobne rozumowanie daje dla mieszaniny **2** skład **E** i **G**. Wyniki podano w tabeli.

Długości fal	390 i 505		390 i 570		505 i 570	
Mieszanina	F	G	F	G	F	G
1	40,18	19,91	40,02	20,03	39,94	24,04
Mieszanina	E	G	E	G	E	G
2	25,03	34,99	24,98	35,00	25,03	35,00

Gdyby skład mieszaniny był źle dobrany, to obliczone stężenia barwników z poszczególnych układów równań znacznie by się różniły.

Rozwiązanie zadania B10

a. Reakcje zachodzące podczas oznaczania fenolu można opisać równaniami:



b. Całkowita liczba moli wygenerowanego bromu zostanie zużyta na reakcję z fenolem i jodkami:

$$n_{\text{Br}_2\text{calk}} = n_{\text{Br}_2\text{fenol}} + n_{\text{Br}_2\text{jodki}} \quad n_{\text{Br}_2\text{fenol}} = n_{\text{Br}_2\text{calk}} - n_{\text{Br}_2\text{jodki}}$$

Zgodnie ze stechiometrią równań zachodzących reakcji:

$$n_{\text{Br}_2\text{calk}} = 3 \cdot n_{\text{BrO}_3^-} \quad n_{\text{Br}_2\text{jodki}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \quad n_{\text{fenol}} = \frac{1}{3} n_{\text{Br}_2\text{fenol}}$$

$$n_{\text{fenol}} = \frac{1}{3} \left(3 \cdot n_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) = n_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Przy nastawianiu miana tiosiarczanu zamiast próbki fenolu wzięto wodę. Można więc zapisać:

$$n_{\text{BrO}_3^-} = \frac{1}{6} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \quad \text{skąd} \quad n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6 \cdot n_{\text{BrO}_3^-}$$

ponieważ: $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ i $n_{\text{BrO}_3^-} = c_{\text{BrO}_3^-} \cdot V_{\text{BrO}_3^-}$

$$\text{można zapisać } c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{6 \cdot c_{\text{BrO}_3^-} \cdot V_{\text{BrO}_3^-}}{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

$$\text{stąd: } c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{6 \cdot 0,0163 [\text{mol}] \cdot 25 [\text{cm}^3]}{[\text{dm}^3] 24,5 [\text{cm}^3]} = 0,0998 [\text{mol/dm}^3]$$

c. Uwzględniając wyprowadzone zależności oraz współmierność kolby i pipety ($250/50 = 5$) obliczamy masę fenolu w próbce (masa molowa fenolu = 94 g/mol = 94 mg/mmol):

$$m_{\text{fenol}} = (c_{\text{BrO}_3^-} \cdot V_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{6} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) \cdot 5 \cdot 94 = (0,0163 \cdot 25 - 0,0998 \cdot 16,3) \cdot 470 = 64,1 [\text{mg}]$$

d. Kolba musi być szczelna z uwagi na lotność bromu. Jego ulotnienie powodowałoby dodatni błąd oznaczania fenolu.