

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Zadanie A1

Reakcje z udziałem kwasów i zasad, obliczanie wartości pH

W pięciu naczyniach zmieszano po dwa roztwory, każdy o objętości 100 cm³. Oblicz wartości pH w otrzymanych mieszaninach (a – e), a tam gdzie zaszły reakcje, zapisz ich równania w formie jonowej:

- H₃PO₄ o stężeniu 0,2 mol/dm³ + NaOH o stężeniu 0,3 mol/dm³;
- CH₃COOH o stężeniu 0,4 mol/dm³ + NaOH o stężeniu 0,4 mol/dm³;
- Na₂CO₃ o stężeniu 0,2 mol/dm³ + HCl o stężeniu 0,2 mol/dm³;
- metyleaminy o stężeniu 0,1 mol/dm³ + Ba(OH)₂ o stężeniu 0,1 mol/dm³;
- KMnO₄ o stężeniu 0,04 mol/dm³ zawierający H₂SO₄ o stężeniu 0,2 mol/dm³ + KI o stężeniu 0,4 mol/dm³ (zakładamy że H₂SO₄ jest mocnym kwasem dwuprotonowym).

Wartości stałych dysocjacji kwasowej, K_a:

CH ₃ COOH	1,6·10 ⁻⁵	H ₂ CO ₃	4·10 ⁻⁷	HCO ₃ ⁻	5·10 ⁻¹¹	CH ₃ NH ₃ ⁺	4·10 ⁻¹¹
H ₃ PO ₄	6·10 ⁻³	H ₂ PO ₄ ⁻	6·10 ⁻⁸	HPO ₄ ²⁻	5·10 ⁻¹³		

Zadanie A2

Ferrokrzem

Ferrokrzem jest stopem żelaza z krzemem, otrzymywanym w procesie prażenia tlenków żelaza z krzemionką i węglem.

Próbkę rozdrobnionego ferrokrzemu o masie 24,80g ogrzewano w piecu rurowym, przez który przepuszczano osuszony chlor. W wyniku reakcji powstawał gazowy związek **A**, który skraplał się w zimnej strefie pieca i był zbierany w kolbie destylacyjnej. W rurze reakcyjnej stwierdzono natomiast obecność stałego, związku **B**. Zawartość chloru w związkach **A** i **B** wynosiła odpowiednio 83,47% i 65,57%.

Otrzymany związek **A** w postaci gazowej przepuszczano przez reaktor, do którego wprowadzano równocześnie pary cynku. W wyniku reakcji otrzymano mieszaninę stałych produktów zawierającą głównie substancje **C** oraz **D**. Mieszaninę rozdrobniono i zadano kwasem solnym. Pozostały szary osad przemycy kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono. Był to produkt **C**, którego masa wyniosła 2,77 g.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** i **B** uzasadniając je stosownymi obliczeniami.
- Napisz równanie reakcji chloru z ferrokrzemem. Przyjmij, że w tym stopie na x moli krzemu przypada y moli żelaza.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **A** z wodą.
- Związek **B** w fazie gazowej tworzy dimeryczne cząsteczki, które nie są płaskie. Wiedząc, że liczba koordynacyjna każdego centrum koordynacji w tej cząsteczce wynosi 4, przedstaw jej budowę przestrzenną za pomocą rysunku lub krótkiego opisu.
- Napisz równanie reakcji substancji **A** z metalicznym cynkiem.
- Podaj wzory substancji **C** i **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- Oblicz skład procentowy ferrokrzemu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Si – 28,09 g/mol, Cl – 35,45 g/mol, Fe – 55,85 g/mol, Zn – 65,37 g/mol

Zadanie A3

Rozpad promieniotwórczy

Rozpad promieniotwórczy radioizotopów następuje nieprzerwanie od momentu ich powstania. Ponieważ wiele z pierwiastków promieniotwórczych rozpada się bardzo wolno, pewna ich ilość nadal występuje w przyrodzie obok produktów ich rozpadu. Można dzięki temu (na podstawie stężeń poszczególnych produktów rozpadu) obliczyć, kiedy te pierwiastki powstały. Zjawisko rozpadu promieniotwórczego można też wykorzystać, między innymi, do obliczenia wieku znalezisk archeologicznych lub minerałów.

Powstały w długim procesie formowania się Ziemi izotop uranu ^{238}U ulega rozpadowi α i zmienia się w izotop toru ^{234}Th , który w wyniku emisji β^- przechodzi w promieniotwórczy protaktyn ^{234}Pa . Tak zaczyna się szereg uranowo – radowy, utworzony przez kilkanaście radioizotopów ulegających kolejnym przemianom α lub β . Szereg kończy się trwałym izotopem ołowiu ^{206}Pb . Można przyjąć, że cały ołów zawarty w minerałach uranowych powstał w procesie rozpadu uranu ^{238}U , który jest najwolniejszą przemianą promieniotwórczą w tym szeregu. Oznacza to, że szybkość powstawania ołowiu ^{206}Pb jest równa szybkości rozpadu α uranu ^{238}U .

Zbadano próbkę minerału uranowego o nazwie bregeryt i stwierdzono, że zawiera on (w % masowych) 38,23% UO_3 , 50,42% UO_2 i 9,72% PbO .

Polecenia:

a. Oblicz wiek badanego bregerytu.

b. Oblicz czas połowicznego zaniku ^{238}U , $t_{1/2}$.

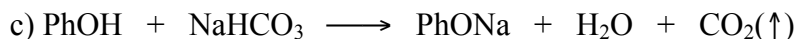
Stała szybkości rozpadu ^{238}U wynosi $\lambda = 1,62 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$.

Zadanie A4

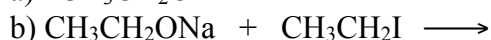
Krótkie pytania z chemii organicznej

Podkreśl właściwą odpowiedź, lub odpowiedzi (może być więcej niż jedna) na każde pytanie.

1. Który z wymienionych związków jest izomerem cyklobutanu?
a) etylcyklopropan b) 2-metylopropen c) 2-metylopropan
2. Czy nazwa 1,1-dimetyloetanol jest poprawna i jaki może być izomer tego związku?:
a) poprawna, propan-2-ol, b) poprawna, but-2-en-1-ol, c) niepoprawna, etoksyetan (eter dietylowy).
3. Który związek może być produktem reakcji chloru z metanem zachodzącej po naświetleniu światłem słonecznym?
a) CH_3Cl , b) $\text{CH}_3\text{--CH}_3$, c) CCl_4 .
4. Który z niżej wymienionych związków o podobnej masie cząsteczkowej i zbliżonej budowie przestrzennej ma najwyższą temperaturę wrzenia?
a) propan ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$) b) metoksymetan ($\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$) c) etanol ($\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$)
5. Którego z niżej podanych związków tworzy się najmniej podczas reakcji nitrowania toluenu?:
a) *o*-nitrotoluenu b) *m*-nitrotoluenu c) *p*-nitrotoluenu
6. Którego z wymienionych niżej produktów dwunitrowania toluenu powstaje najwięcej?:
a) 2,3-dinitrotoluenu b) 2,4-dinitrotoluenu c) 2,5-dinitrotoluenu
7. W którym z podanych związków występuje wiązanie jonowe?:
a) CH_3NO_2 , b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, c) $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$.
8. Podczas reakcji: $\text{H}_2\text{C=CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl--CH}_2\text{Cl}$, następuje:
a) rozerwanie wiązania $\sigma_{\text{C--H}}$, b) rozerwanie wiązania $\sigma_{\text{C--Cl}}$, c) rozerwanie wiązania $\pi_{\text{C--C}}$.
9. Która z podanych reakcji dotyczy fenolu ($\text{pK}_a \approx 10$)?
a) $\text{PhOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{PhONa} + \text{H}_2\text{O}$
b) $2\text{PhOH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{PhONa} + \text{H}_2(\uparrow)$



10. Wskaż równanie reakcji otrzymywania eterów:



Zadanie A5

Nitrowe pochodne propanu

Wśród silnie wybuchowych pochodnych nitrowych propanu znajduje się związek **X** o tzw. zerowym bilansie tlenowym w rozpadzie na CO_2 , H_2O i N_2 (zerowy bilans tlenowy oznacza, że związek ten w trakcie rozkładu nie zużywa tlenu z zewnątrz).

Polecenia:

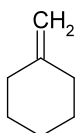
- Wyznacz wzór sumaryczny związku **X** i określ, ile grup nitrowych zawiera jego cząsteczka,
- Oblicz, jaka objętość produktów gazowych (przyjmij ciśnienie 1 atm) wytworzy się z 1g związku **X** w temperaturze trzy razy wyższej od normalnej ($819,45^\circ\text{K}$), zakładając, że te produkty w tej temperaturze zachowują się jak gazy doskonałe.

Zadanie A6

Test z chemii organicznej

1. Wskaż związek, który jest cykloalkenem:

A.



B.



C.



D.



2. Propanian etylu jest produktem reakcji:

A. kwasu propanowego z etenem,

B. kwasu propanowego z etanolem,

C. kwasu propanowego z etanalem,

D. kwasu etanowego z propanolem.

3. Wskaż aminokwas, który występuje w formie jonu obojnego przy pH 9,74:

A. lizyna,

B. asparagina,

C. prolina,

D. cysteina

4. Aby rozróżnić rzędowość alkoholi należy użyć

A. odczynnika Fehlinga (roztwór CuSO_4 + alkaliczny roztwór winianu sodu)

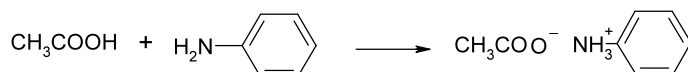
B. sodu metalicznego

C. odczynnika Lucasa (roztwór ZnCl_2 w stężonym kwasie solnym)

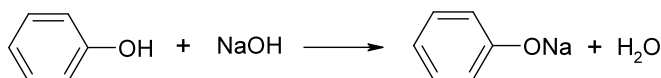
D. płynu Lugola (wodny roztwór I_2 z KI)

5. Wskaż równanie reakcji, która **nie prowadzi** do przedstawionego produktu:

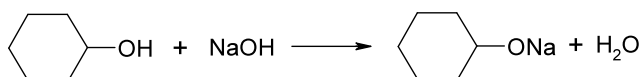
A.



B.



C.



D.

odczynu okazało się, że roztwór jest niemal obojętny. W celu identyfikacji soli oraz oznaczenia zawartości jednego z anionów wykonano szereg działań, które przedstawiono poniżej.

1. Identyfikację rozpoczęto od reakcji kationów z amoniakiem. Pobrano 1 cm³ roztworu **P** i ostrożnie, po kropli, dodawano roztworu amoniaku. Powstający początkowo zielonkawy osad rozpuścił się, roztwór przybrał szaroniebieską barwę.

2. Potwierdzenia identyfikacji dokonano w oparciu o reakcję kationów z NaOH. Do 1 cm³ roztworu **P** dodano ok. 1 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/dm³. Pobrano pipetką ok. 0,5 cm³ klarownego roztworu znad zielonkawego osadu i ostrożnie, małymi porcjami, zakwaszono kwasem solnym o stężeniu 1 mol/dm³. Po dodaniu ok. 1 cm³ kwasu zaobserwowano powstawanie osadu. Osad ten rozpuścił się po dodaniu większej ilości kwasu.

3. W celu identyfikacji anionów porcję badanego roztworu **P** zakwaszono kwasem azotowym(V) (nie obserwowano żadnej reakcji), po czym podzielono na dwie części. Do jednej dodano roztworu azotanu(V) srebra, do drugiej roztworu chlorku baru. Otrzymano białe osady, z AgNO₃ serowaty, ciemniejący na świetle, z BaCl₂ drobnokrystaliczny.

4. Aby oznaczyć ilość jednego z anionów pobrano 25,00 cm³ roztworu **P**, dodano ok. 50 cm³ wody i 1 cm³ 5% roztworu chromianu(VI) potasu, przy czym roztwór przyjął jasnożółte zabarwienie. Miareczkowano próbkę roztworem azotanu(V) srebra o stężeniu 0,0500 mol/dm³. Podczas miareczkowania powstawało białe zmętnienie. Miareczkowanie zakończono w momencie zmiany zabarwienia zawiesiny na brunatne, zużywając 24,50 cm³ titranta.

Wskazówka: Rozpuszczalność soli srebra maleje w następującym porządku: azotany(V), siarczany(VI), chromiany(VI), chlorki, tiocyjaniany, bromki, jodki.

Polecenia:

- Wyciągnij wnioski z przeprowadzonych doświadczeń i obserwacji. Podaj równania zachodzących reakcji.
- Podaj skład jakościowy oraz ilość, w g, jonów znajdujących się w badanym roztworze, oznaczonych przez miareczkowanie.
- Wyjaśnij rolę chromianu(VI) potasu w miareczkowaniu.

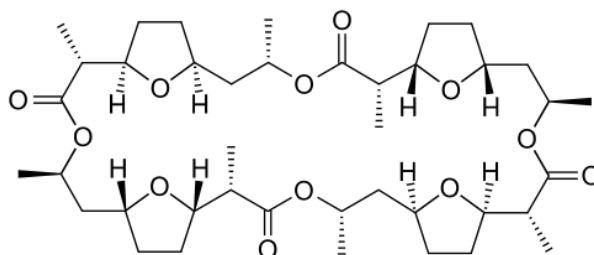
CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Zadanie B1

Optody

Jedną z grup nowoczesnych czujników chemicznych są optody, gdzie mierzonym sygnałem jest zmiana absorbancji (zwykle w zakresie widzialnym) towarzysząca obecności analizowanej substancji, która nie musi być barwna. Sensory takie występują zwykle w postaci zminiaturyzowanej, a sygnał świetlny może być przenoszony światłowodem.

Zasadę działania optody przeanalizujemy na przykładzie czujnika amoniaku. Głównym elementem jest membrana (zwykle wykonana z polichlorku winylu) zawierająca *jonofor*, *J*, czyli organiczny ligand silnie i selektywnie wiążący określony kation. W tym przypadku jonoforem jest naturalnie występująca substancja – nonaktyna (rys.), selektywnie wiążąca jony amonowe:



Membrana zawiera też *chromojonofor* (rodzaj wskaźnika kwasowo-zasadowego, gdzie forma protonowana, $ChRH^+$ i nieprotonowana, ChR , różnią się barwą) oraz aniony (takie, które ze względu na duże powinowactwo do fazy membrany nie przechodzą do roztworu wodnego). Aniony obecne w membranie kompensują dodatni ładunek formy $ChRH^+$ oraz kompleksu jonu NH_4^+ z nonaktyną ($J-NH_4^+$).

W obecności amoniaku zachodzi reakcja w membranie:



(stałą równowagi tej reakcji oznaczmy symbolem K).

Tworzeniu kompleksu jonu amonowego z nonaktyną, $J-NH_4^+$ w fazie membrany towarzyszy deprotonowanie formy $ChRH^+$ chromojonoforu (sumaryczny ładunek kationów w membranie musi być stały, ponieważ zawartość anionów również jest stała).

Mierzona absorbancja, A , zawiera udziały od formy ChR i $ChRH^+$ w sposób opisany równaniem:

$$A = \alpha A_1 + (1-\alpha)A_0$$

gdzie α jest ułamkiem molowym wolnego (nieprotonowanego) chromojonoforu ($[ChR]/([ChR] + [ChRH^+])$), A_1 i A_0 są granicznymi wartościami absorbancji, odpowiednio dla $\alpha=1$ i $\alpha=0$.

Polecenia:

- Wyrowadź równanie wiążące wartość α z mierzalnymi wielkościami A , A_1 i A_0 .
- Wykaż, że stała równowagi K może być opisana równaniem:

$$\frac{1}{K[NH_3]} = \frac{(1-\alpha)[J_c - R + (1-\alpha)C_c]}{\alpha[R - (1-\alpha)C_c]},$$

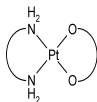
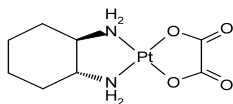
gdzie J_c i C_c określają całkowite stężenie nonaktyny i chromojonoforu (łącznie w formie obojętnej i kationowej), R jest stężeniem anionów w membranie. Wartości J_c , C_c i R traktujemy jako stałe.

- Zakładając, że udział $(1-\alpha)C_c$ jest pomijalnie mały zapisz równanie wiążące $\log(\alpha/(1-\alpha))$ z $\log[NH_3]$.
- Stwierdzono, że dla pewnego stężenia NH_3 wartość α wynosi 0,90. Następnie próbkę amoniaku rozcieńczono i uzyskano dla niej $\alpha = 0,82$. Oblicz (stosując uproszczone równanie), ile razy zmniejszyło się stężenie amoniaku w stosunku do próbki pierwotnej.

Zadanie B2

Izomeria związków kompleksowych chromu

Anion szczawianowy $C_2O_4^{2-}$ wywodzi się z dość mocnego dikarboksylowego kwasu szczawowego $H_2C_2O_4$. Wchodzi w skład wielu soli i wykazuje obok właściwości redukujących silne właściwości kompleksotwórcze. Tworzy szereg trwałych kompleksów, w których zazwyczaj wiąże się z kationem metalu jako ligand chelatowy – dwukleszczowy. Przykładem takiego związku jest płaski kwadratowy bischelatowy kompleks platyny(II), zawierający obok ligandu szczawianowego drugi ligand chelatowy w postaci (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyklohesanu (rys.1)



Związek ten, znany jako oxaliplatyna, stosowany jest szeroko w terapii antynowotworowej. Farmakologiczne działanie oxaliplatyny polega na tworzeniu kompleksów z DNA co uniemożliwia replikację DNA i podział komórki.

Budowę kompleksów chelatowych przedstawia się często w formie uproszczonej zaznaczając łukiem fragmenty pierścieni chelatowych łączące atomy donorów, co pokazano na rysunku 2.

W kompleksach o strukturze płaskiego kwadratu obecność ligandu dwukleszczowego uniemożliwia wystąpienie formy *trans* (rys.3), natomiast w kompleksach oktaedrycznych o odpowiednim składzie, mogą występować oba izomery geometryczne.

Do roztworu wodnego otrzymanego przez rozpuszczenie 24 g dwuwodnego kwasu szczawiowego z dodatkiem 10 g jednowodnego szczawianu dipotasu dodawano porcjami roztwór zawierający 8 g dichromianu(VI) dipotasu. W wyniku reakcji otrzymano ciemnozielony roztwór, który następnie zateżono. Po ochłodzeniu wydzielono uwodnione kryształy soli potasowej **P1** zawierającej 24,3% potasu, 10,8% chromu i 15,0% węgla. W wyniku suszenia nad P₂O₅ w temperaturze 80°C sól **P1** utraciła wodę hydratacyjną czemu towarzyszył ubytek masy wynoszący 10,1%. W drugiej reakcji, prowadzonej w ten sam sposób ale bez dodatku szczawianu dipotasu wyodrębniono czerwone kryształy uwodnionej soli potasowej **P2**, która zawierała 10,9% potasu, 14,6% chromu, 13,4% węgla i 25,2% wody.

Polecenia:

- Napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze wodnym zawierającym dichromian(VI) dipotasu i kwas szczawiowy. Określ, jakie reakcje będą zachodziły w obecności nadmiaru jonów szczawianowych.
- Wiedząc, że chrom w omawianych połączeniach występuje w postaci prostych, trwałych kinetycznie anionów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej 6, podaj wzór soli **P1** i **P2** uwzględniający część kationową i anionową oraz wodę hydratacyjną.
- Naszkiej budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związku **P1**.
- Naszkiej budowę przestrzenną możliwych izomerów geometrycznych anionu kompleksowego występującego w soli **P2**.
- Wskaż, które z wymienionych w punktach **c.** i **d.** oktaedrycznych kompleksów chelatowych będą wykazywały izomerię optyczną. Odpowiedź krótko uzasadnij. Naszkicuj w uproszczony sposób budowę przestrzenną odpowiednich enancjomerów.

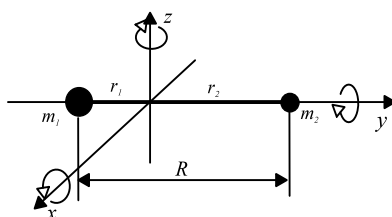
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

K – 39,10 g/mol; Cr – 52,00 g/mol; O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol, H – 1,008 g/mol

Zadanie B3

Zastosowanie spektroskopii rotacyjnej do wyznaczania długości wiązania w cząsteczce dwuatomowej

Absorpcyjna spektroskopia rotacyjna polega na badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu mikrofal z rotującymi cząsteczkami w fazie gazowej (w fazie ciekłej rotacje są zahamowane). Najprostszym przykładem jest cząsteczka dwuatomowa, przedstawionym schematycznie na poniższym rysunku, która wykonuje ruch obrotowy wokół swojego środka masy.



Rys. 1. Cząsteczka dwuatomowa jako rotator sztywny ($R = \text{const.}$)

Cząsteczka musi mieć trwały elektryczny moment dipolowy aby mogła nastąpić absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii prowadząca do jej wzbudzenia na wyższy poziom rotacyjny. Podobnie jak w np. w spektroskopii oscylacyjnej i elektronowej dozwolone są tylko ściśle określone stany (poziomy) energetyczne. Energia przejść rotacyjnych jest znacznie mniejsza niż oscylacyjnych (spektroskopia IR) i elektronowych (spektroskopia UV-VIS), ale większa niż przejść związanych ze zjawiskiem magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

W najprostszym modelu tzw. rotatora sztywnego, przyjmujemy, że długość wiązania R jest stała, tzn. nie zależy od energii rotacji. Rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego modelu prowadzi do wzoru na energię E_J dozwolonych stanów rotacyjnych cząsteczki dwuatomowej. Są one numerowane kolejnymi wartościami kwantowej liczby rotacyjnej, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$:

$$E_J = BJ(J + 1) \quad (1)$$

gdzie B – tzw. stała rotacyjna (ma wymiar energii)

Stała rotacyjna B jest związana z parametrami cząsteczki relacją:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (2)$$

gdzie μ - masa zredukowana cząsteczki, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, R – długość wiązania.

Tak zwana reguła wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych stanowi, że efektywnie może nastąpić tylko wzbudzenie na sąsiedni poziom rotacyjny, czyli $\Delta J = 1$. Przejścia absorpcyjne, dla których $\Delta J > 1$, nie następują – mówimy, że są to tzw. przejścia wzbronione.

Położenia pików w widmie rotacyjnym wyraża się zwykle w jednostkach liczby falowej stosowanej tradycyjnie w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Zależność między energią a liczbą falową dana jest wzorem:

$$E = hc\bar{\nu} \quad (3)$$

Polecenia:

- Narysuj diagram poziomów rotacyjnych podając energie kilku najniższych poziomów przyjmując stałą rotacyjną B jako jednostkę. Zaznacz strzałkami dozwolone przejścia.
- W widmie rotacyjnym $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ wystąpiły m.in. dwa sąsiadujące piki o liczbach falowych $\bar{\nu}_1 = 5070 \text{ m}^{-1}$ i $\bar{\nu}_2 = 6760 \text{ m}^{-1}$. Oblicz długość wiązania w tej cząsteczce.
- Zarejestrowano także widmo podstawionej izotopowo odmiany bromowodoru D^{79}Br i stwierdzono występowanie w nim m.in. dwóch sąsiadujących pików o liczbach falowych $\bar{\nu}_3 = 1720 \text{ m}^{-1}$ i $\bar{\nu}_4 = 2580 \text{ m}^{-1}$. Wykonaj obliczenia i odpowiedz jak wpływa podstawienie izotopowe na długość wiązania w cząsteczce bromowodoru.

Dane:

izotop	$\text{M/g} \cdot \text{mol}^{-1}$
^1H	1,01
^2H	2,01
^{79}Br	78,91

$$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s},$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

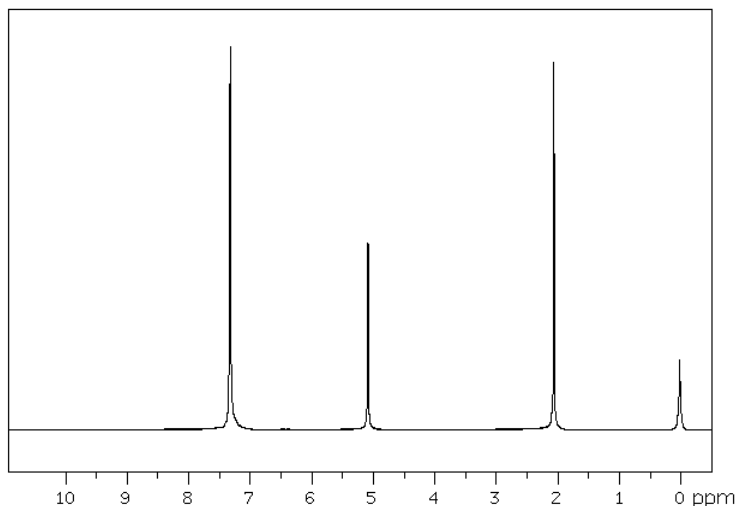
Zadanie B4

Ester

W widmach ^1H NMR większości związków organicznych sygnały protonów występują w postaci multipletów (dubletów, trypletów, kwartetów i innych bardziej złożonych). Jednak niektóre związki o symetrycznej budowie (zawierające równocenne grupy protonów jak np. etan, benzen) oraz takie, w których protony nie sąsiadują z atomami powodującymi sprzężenia

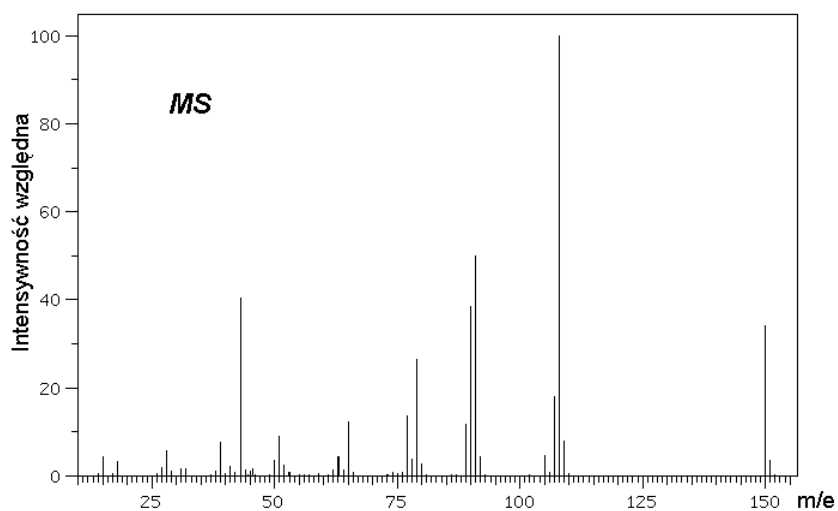
spinowo-spinowe dają widma ^1H NMR z pojedynczymi sygnałami. Przykład takiego „singletowego” widma ^1H NMR podany jest na rys. 1:

Rys.1

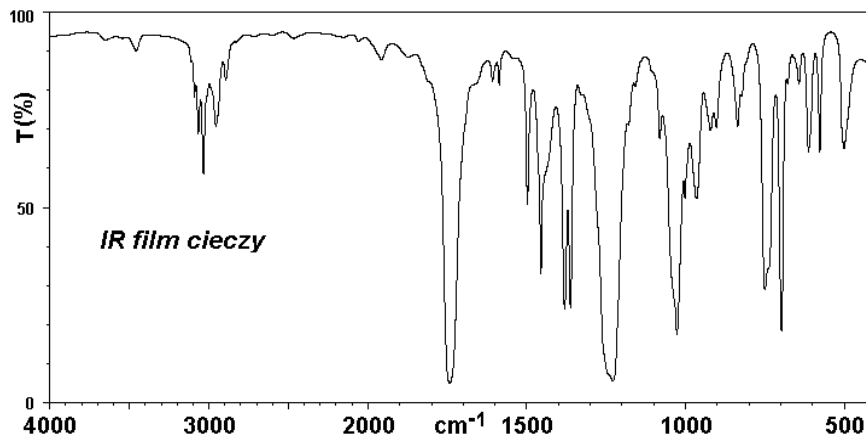


Na widmie tym sygnał przy $\delta = 0$ ppm pochodzi od wzorca wewnętrznego (tetrametylosilanu), a stosunek intensywności sygnałów (od lewej) wynosi 5 : 2 : 3. Jest to widmo estru o zapachu kwiatów jaśminu; cząsteczka oprócz tlenu nie zawiera żadnych heteroatomów. Mając do dyspozycji również widma w podczerwieni (IR) (rys.2) i masowe (MS) (rys.3) należy zidentyfikować ten związek (ustalić jego wzór strukturalny).

Rys. 2



Rys. 3



Identyfikacja polega na znalezieniu pików molekularnego w MS (czyli oznaczeniu masy molowej związku) i ewentualnie określeniu głównych jonów fragmentacyjnych, przypisaniu trzech

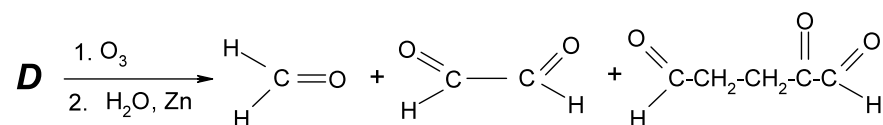
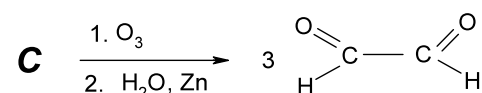
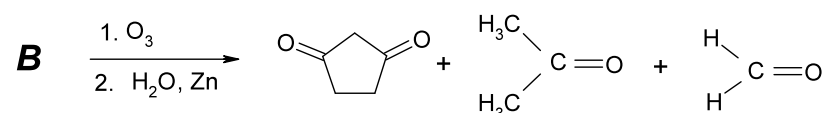
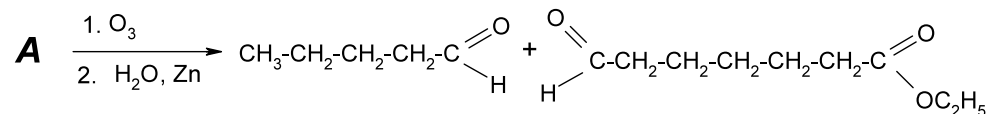
sygnałów w widmie ^1H NMR odpowiednim grupom protonów oraz przypisaniu głównym pasmom absorpcyjnym w IR odpowiednich drgań określonych wiązań w cząsteczce związku.

Zadanie B5

Analiza alkenów - ustalanie położenia podwójnego wiązania

Ozonoliza, czyli utlenianie alkenów ozonem, jest metodą stosowaną w badaniach nad budową związków nienasyconych mających na celu ustalenie położenia podwójnych wiązań. Ozon łatwo reaguje z podwójnymi wiązaniami w niskich temperaturach, podczas gdy inne grupy funkcyjne, ewentualnie obecne w cząsteczce, są najczęściej odporne na jego działanie. W wyniku reakcji z ozonem i hydrolizy utworzonego ozonku w obecności czynnika redukującego (np. Zn, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$), cząsteczka alkenu rozpada się tworząc mieszaninę aldehydów i ketonów. Na podstawie analizy tych produktów można ustalić położenie podwójnego wiązania w cząsteczce nienasyconego związku.

Związki nienasycone **A**, **B**, **C** i **D** poddano degradacji: reakcji z ozonem i następnie hydrolizie otrzymanych ozonków. Otrzymane produkty przedstawione są na poniższych schematach.



Polecenia:

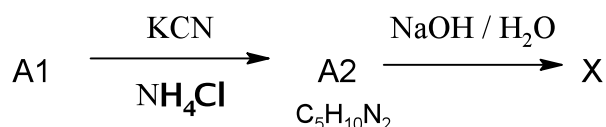
- Na podstawie analizy produktów degradacji zaproponuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**.
- Przedstaw możliwe izomery konstytucyjne związku **D**, których degradacja prowadzi do tych samych produktów.

Zadanie B6

Metody otrzymywania aminokwasów

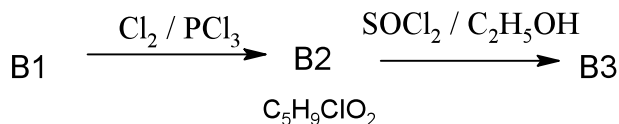
W celu otrzymania aminokwasów można zastosować kilka różnych metod, które prowadzą do otrzymania odpowiednich związków w postaci mieszaniny racemicznej. Poniżej przedstawione są trzy różne metody prowadzące do tego samego aminokwasu **X**:

A. Synteza Streckera polega na przeprowadzeniu reakcji między aldehydem a mieszaniną KCN i NH_4Cl . Po hydrolizie zasadowej związku przejściowego **A2** otrzymuje się aminokwas **X** w postaci soli sodowej. Skład procentowy aldehydu **A1** jest następujący: C 67%, H 11%, resztę stanowi tlen. Wiadomo ponadto, że w widmie NMR widoczne są trzy sygnały o następującym stosunku intensywności: 1:1:6.

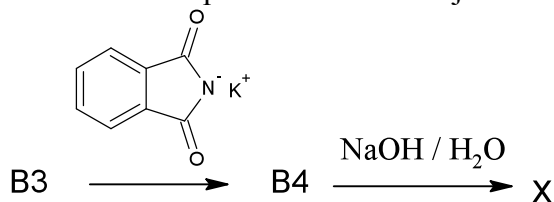


B. Synteza Gabriela polega na zastosowaniu ftalimidku potasu jako źródła azotu.

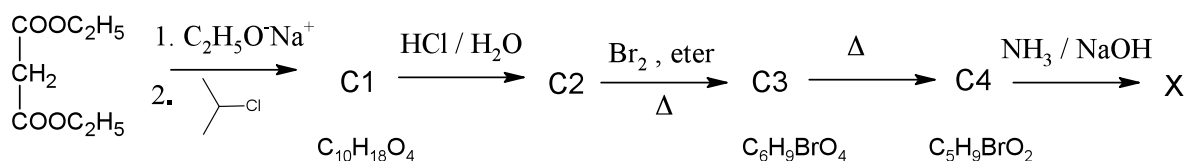
Substrat **B3** do otrzymywania aminokwasu **X** otrzymuje się zgodnie z poniższym schematem:



Reakcja substytucji nukleofilowej związku **B3** z ftalimidkiem potasu, a następnie hydroliza zasadowa prowadzi do aminokwasu **X** w postaci soli sodowej:



C. Synteza z zastosowaniem estru malonowego. Ester malonowy to związek szeroko stosowany w syntezie organicznej ze względu na łatwość alkiłowania, wynikającą z kwasowego charakteru protonów grupy CH_2 .



Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny związku **A1** oraz wytłumaczenie obserwacji dotyczących widma NMR
- Podaj wzory strukturalne, półstrukturalne lub szkieletowe związków **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **B3**, **B4**, **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **X**
- Wyjaśnij, dlaczego protony grupy CH_2 w cząsteczce estru kwasu malonowego mają charakter kwasowy.
- Podaj wzór produktu reakcji aminokwasu **X** z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem.
- Przedstaw, za pomocą wzorów klinowych, strukturę obu enancjomerów aminokwasu **X** i oznacz ich konfigurację

Zadanie B7

Oznaczanie sekwencji peptydu

Podaj sekwencję naturalnego 8-peptydu w oparciu o poniższe fakty:

- Do oznaczenia N-końcowego aminokwasu wykorzystano metodę Sangera. W wyniku reakcji peptydu z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem i przeprowadzonej hydrolizie produktu tej reakcji dwa aminokwasy zostały przeprowadzone w pochodne 2,4-dinitrofenylowe (DNP). Okazało się, że obie pochodne zawierały 12 atomów węgla.
- W wyniku trawienia wyjściowego peptydu enzymem rozszczepiającym wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych otrzymano następujące fragmenty: Leu-Pro-Met-Phe i Lys-Pro-Ala-Phe

Zadanie B8

Zastosowanie wymiany jonowej w analizie ilościowej

Rodzaje miareczkowań kompleksometrycznych

Poddano analizie próbkę w postaci roztworu. Po przeprowadzeniu odpowiednich prób stwierdzono, że badany roztwór zawiera takie jony jak siarczany(VI), chlorki, cynk(II) i nikiel(II), zaś odczyn roztworu jest niemal obojętny. Próbkę roztworu w ilości $50,00 \text{ cm}^3$

przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 , dopełniono wodą do kreski i starannie wymieszano otrzymując roztwór P. W celu oznaczenia składu roztworu wykonano następujące doświadczenia.

1. Do $25,00\text{ cm}^3$ badanego roztworu dodano 10 cm^3 stężonego kwasu chlorowodorowego. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadzono na kolumnę z silnie zasadowym anionitem przemytą wcześniej 50 cm^3 roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm^3 . Wyciek z kolumny zbierano do zlewki o pojemności 250 cm^3 . Następnie do tej samej zlewki zebrano wyciek z przemywania kolumny 100 cm^3 roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm^3 , roztwór ten pozostawiono do dalszej analizy.

Następnie pod wylot kolumny podstawiono kolbę stożkową o pojemności 700 cm^3 , do której zbierano wyciek z przemywania kolumny porcją 300 cm^3 wody z dodatkiem kropli kwasu chlorowodorowego. Zawartość kolby zubożono amoniakiem, dodano 10 cm^3 buforu amonowego o pH 10 i wprowadzono szczyptę czerni eriochromowej T. Roztwór w kolbie przybrał fioletowe zabarwienie. Tak przygotowany roztwór zmiareczkowano roztworem EDTA o stężeniu $0,0500\text{ mol/dm}^3$ do niebieskiego zabarwienia, zużywając $16,30\text{ cm}^3$ titranta. W powtórzonym eksperymencie uzyskano taki sam wynik miareczkowania.

Wyciek z kolumny zbierany w zlewce odparowano pod wyciągiem do ok. 10 cm^3 , rozcieńczono wodą do ok. 70 cm^3 i dodano amoniaku do rozpuszczenia wydzielającego się początkowo osadu. Dodano 5 cm^3 buforu amonowego o pH 10 i szczyptę mureksydu, przy czym roztwór przybrał brunatne zabarwienie. Tak przygotowaną próbkę miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu $0,0500\text{ mol/dm}^3$ do fioletowego zabarwienia, zużywając $19,25\text{ cm}^3$ titranta. W kolejnym miareczkowaniu uzyskano objętość $19,2\text{ cm}^3$.

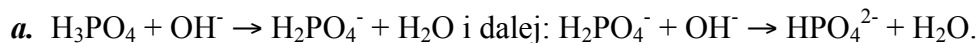
2. Odmierzono $25,00\text{ cm}^3$ roztworu P do zlewki o pojemności 100 cm^3 , dodano 1 cm^3 kwasu chlorowodorowego oraz 25 cm^3 wody. Roztwór ogrzano i wprowadzono po kropli 10 cm^3 10% roztworu chlorku baru intensywnie mieszając roztwór bagietką. Zawartość zlewki ogrzewano pod przykryciem około 20 minut, po czym pozostawiono do ostygnięcia. Osad odsączono na gęstym sączku, przemyto ok. 100 cm^3 wody. Osad z sączkiem wrzucono do zlewki o pojemności 250 cm^3 , dodano $50,00\text{ cm}^3$ roztworu EDTA o stężeniu $0,0500\text{ mol/dm}^3$, 20 cm^3 buforu amonowego o pH 10 i ogrzewano pod przykryciem przez 30 min. Po ostudzeniu roztworu dodano szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem zawierającym jony magnezu o stężeniu $0,0498\text{ mol/dm}^3$ do zmiany zabarwienia z niebieskiego na fioletowe. W tym miareczkowaniu zużyto $33,65\text{ cm}^3$ titranta, zaś w powtórzeniu $33,70\text{ cm}^3$.

Polecenia:

- a. Wyjaśnij, w jakim celu były przeprowadzone poszczególne reakcje i operacje. Podaj równania zachodzących reakcji.
- b. Określ, jakie sole i o jakich stężeniach znajdowały się w badanym roztworze.
- c. Wyjaśnij, dlaczego sposób rozdzielania kationów, wykorzystujący amfoteryczność wodorotlenku cynku, nie może być zastosowany przy ilościowym oznaczaniu.
- d. Zaproponuj inny, mniej czasochłonny sposób wyznaczenia stężenia soli w badanym roztworze bazując na takim samym zestawie odczynników do oznaczania kationów.

FOLDER 57
CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Rozwiązanie zadania A1

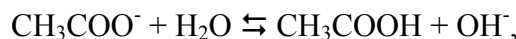
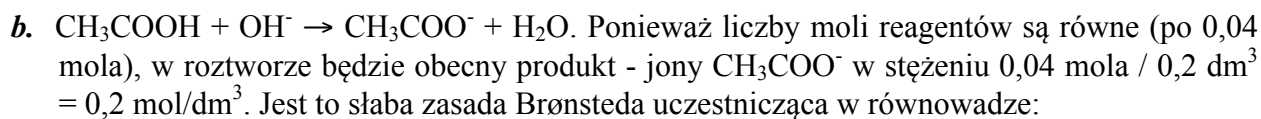


Z porównania liczb moli (0,02 mola H_3PO_4 i 0,03 mola jonów OH^-) wynika, że w roztworze występuje równomolowa mieszanina H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} o stężeniu $0,01 \text{ mola} / 0,2 \text{ dm}^3 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ każdy. Równowagę w takim układzie opisuje równanie: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ i stała dysocjacji kwasowej dla jonu H_2PO_4^- :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{Po przekształceniach otrzymujemy: } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

i po logarytmowaniu: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$.

Ponieważ stężenia form HPO_4^{2-} i H_2PO_4^- są równe, $\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(6 \cdot 10^{-8}) = 7,2$.

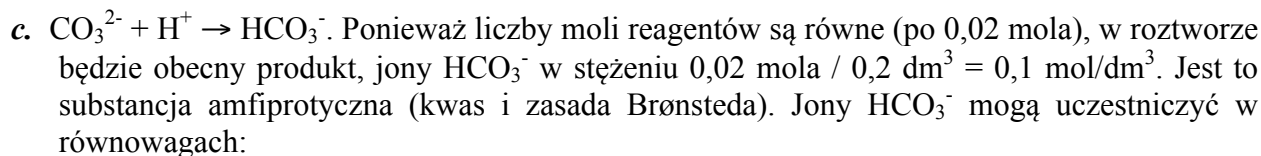


stała równowagi tej reakcji to $K_b = 10^{-14}/K_a$ (dla kwasu octowego) $= 10^{-14} / 1,6 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-10}$;

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Można przyjąć, że $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ oraz (ze względu na bardzo małą wartość K_b), że stopień protonowania jonów CH_3COO^- jest bardzo mały i $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$.

Wówczas $K_b = [\text{OH}^-]^2/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ i $[\text{OH}^-] = (K_b [\text{CH}_3\text{COO}^-])^{1/2}$. Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymamy $[\text{OH}^-] = (6 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2)^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Stąd $\text{pOH} = 5,0$ i $\text{pH} = 9,0$. Stopień protonowania $= [\text{OH}^-]/0,2 = 1,1 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 5,5 \cdot 10^{-5}$, czyli jest rzeczywiście bardzo mały (zgodnie z przyjętym założeniem).



Dla stałych dysocjacji kwasowej przyjmujemy symbole: K_{a1} (stała dysocjacji H_2CO_3) i K_{a2} (stała dysocjacji HCO_3^-)

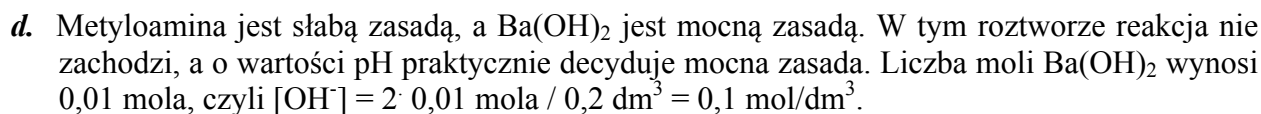
$$\text{Ponieważ: } K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{i} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/K_{a1} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]$$

$$\text{Stąd: } [\text{H}^+] = K_{a2} [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+] - [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/K_{a1}.$$

$$\text{Po uporządkowaniu i przyjęciu, że } [\text{HCO}_3^-] = c \quad [\text{H}^+]^2 = K_{a2} \cdot K_{a1} \cdot c / (K_{a1} + c)$$

$$\text{Przyjmując, że } c \gg K_{a1}, \text{ otrzymamy: } [\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{1/2}$$

$$\text{Po podstawieniu otrzymujemy: } [\text{H}^+] = (4 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11})^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-9}; \quad \text{pH} = 8,4$$



W rezultacie $\text{pOH} = 1,0$, a $\text{pH} = 13,0$.



redukcja: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

utlenianie: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

sumarycznie: $2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

W warunkach reakcji jony I^- występują w nadmiarze, w rezultacie zużyją się jony MnO_4^- (czyli 4 milimole). Liczba moli jonów I^- w wyniku reakcji zmniejszy się o 0,02 mola, czyli po jej zakończeniu wyniesie $0,04 - 0,02 = 0,02$ mola. Końcowe stężenie jonów jodkowych wyniesie $0,02 \text{ mola} / 0,2 \text{ dm}^3 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Jednocześnie zmniejszy się liczba moli jonów H^+ o $0,004 \cdot 8 = 0,032$ mola.

Po zakończeniu reakcji liczba moli jonów H^+ wyniesie: $0,04 \text{ mola} - 0,032 \text{ mol/dm}^3 = 0,008$ mola. W rezultacie stężenie końcowe jonów H^+ wyniesie $0,008 \text{ mola} / 0,2 \text{ dm}^3 = 0,04 \text{ mol/dm}^3$.

$$\text{pH} = -\log(0,04) = 1,4.$$

Rozwiązanie zadania A2

- a. Związki A i B są chlorkami krzemu i żelaza, na podstawie podanego składu procentowego możemy ustalić stechiometrię obu związków.

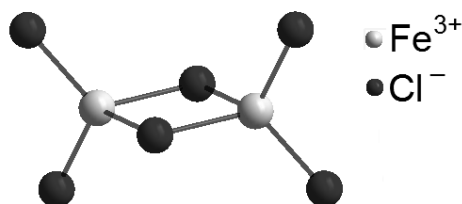
Związek A: $16,53/28,09 : 83,47/35,45 = 0,59 : 2,36 = 1 : 4$, czyli jest to SiCl_4

Związek B: $34,43/55,85 : 65,57/35,45 = 0,62 : 1,85 = 1 : 3$, czyli jest to FeCl_3

- b. $x \text{ Si} + y \text{ Fe} + (2x + 1,5y) \text{ Cl}_2 \rightarrow x \text{ SiCl}_4 + y \text{ FeCl}_3$

- c. $\text{SiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$

- d. FeCl_3 występujący w fazie gazowej w postaci dimeru zbudowany jest z dwóch tetraedrów FeCl_4 połączonych wspólną krawędzią.:



- e. $\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnCl}_2 + \text{Si}$

- f. W wyniku redukcji cynkiem tetrachlorku krzemu otrzymujemy krzem i chlorek cynku. Substancją C jest krzem, ponieważ nie roztwarza się on w kwasie solnym. Związkiem D jest wobec tego ZnCl_2 .

- g. Po odmyciu chlorku cynku (oraz ewentualnych pozostałości metalicznego cynku) z mieszaniny poreakcyjnej jedynym stałym produktem jest krzem. Jego zawartość procentowa w ferrokrzemie wynosi zatem: $(2,77\text{g}/24,8\text{g}) \times 100\% = 11,17\%$.

Rozwiązanie zadania A3

- a. Należy policzyć udział atomowy pierwiastków biorących udział w reakcji rozpadu, czyli uranu i ołowiu. Jest on taki sam jak udział molowy poszczególnych tlenków. Odpowiednie masy molowe wynoszą: $M_{\text{UO}_3} = 286 \text{ g/mol}$, $M_{\text{UO}_2} = 270 \text{ g/mol}$ i $M_{\text{PbO}} = 222 \text{ g/mol}$. Zakładając, że do analizy pobrano próbkę 100 g obliczamy, że zawierała ona uran i ołów w liczbie atomów wyrażonej w molach:

$$N_{\text{U}} = 38,23\text{g}/286\text{g/mol} + 50,42\text{g}/270\text{g/mol} = 0,321 \text{ mola oraz}$$

$$N_{\text{Pb}} = 9,72\text{g}/222\text{g/mol} = 0,044 \text{ mola.}$$

Ponieważ z każdego atomu uranu, który uległ rozpadowi powstał jeden atom ołowiu, to liczba atomów uranu w momencie powstawania minerału wynosiła:

$$N_0 = N_{\text{U}} + N_{\text{Pb}} = 0,365 \text{ mola.}$$

Wiadomo, że rozpad promieniotwórczy jest reakcją I-go rzędu, czyli jego szybkość jest proporcjonalna do stężenia pierwiastka promieniotwórczego. Wynika z tego wykładniczy zanik stężenia (liczby atomów) pierwiastka promieniotwórczego z czasem, co wyraża się wzorem:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}, \quad (1)$$

gdzie: $N(t)$ jest liczbą atomów po czasie t , N_0 jest początkową liczbą atomów, a λ jest stałą szybkości reakcji.

Logarytmujemy równanie (1) i obliczamy czas, po upływie którego z liczby atomów uranu, N_0 , pozostało N_U atomów:

$$\ln(N_U / N_0) = -\lambda \cdot t, \text{ stąd } t = -1/\lambda \cdot \ln(N_U / N_0) = -0.617 \cdot 10^{10} \text{ lat} \cdot \ln(0,321/0,365) = 0,793 \cdot 10^9 \text{ lat.}$$

- b. Czas połowicznego zaniku, $t_{1/2}$, jest czasem, po którym pozostaje połowa rozpadających się atomów, czyli $N(t_{1/2}) = 1/2 \cdot N_0$.

Z wyprowadzonego powyżej wzoru na t obliczamy:

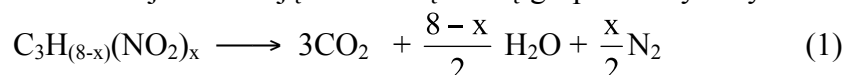
$$t_{1/2} = -1/\lambda \cdot \ln(N_{t/2}/N_0) = 1/\lambda \cdot \ln 2 = 0,693/\lambda.$$

Po podstawieniu $\lambda = 1,62 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$ otrzymujemy: $t_{1/2} = 4,28 \cdot 10^9 \text{ lat}$.

Rozwiązanie zadania A4: 1. b; 2. c; 3. a,b,c; 4. c; 5. b; 6. b; 7. b,c; 8. c; 9. a,b; 10. a,b.

Rozwiązanie zadania A5

- a. Zapisujemy równanie reakcji oznaczając nieznana liczbę grup nitrowych symbolem x:



bilansujemy atomy tlenu:

$$2x = 6 + (8 - x) : 2$$

$$4x = 12 + 8 - x$$

$$5x = 20$$

$x = 4$, a więc związek **X** zawiera 4 grupy nitrowe (wzór sumaryczny: $C_3H_4N_4O_8$).

- b. Masa molowa związku **X** wynosi: $(3 \cdot 12 + 4 \cdot 1 + 4 \cdot 14 + 8 \cdot 16) \text{ g/mol} = 224 \text{ g/mol}$, czyli $1 \text{ g} = 1/224 \text{ mola}$.

Według równania reakcji z 1 mola związku **X** tworzy się w czasie wybuchu:

$3 (CO_2) + 2 (H_2O) + 2 (N_2) = 7 \text{ moli produktów gazowych}$ (w tych warunkach woda jest gazem).

A zatem według proporcji:

1 mol substratu — $7 \cdot 22,4 \text{ dm}^3$ produktów gazowych w temp. $273,15^\circ \text{ K}$

$1/224 \text{ mola substratu}$ — y produktów gazowych w temp. $273,15^\circ \text{ K}$

otrzymujemy $y = 0,7 \text{ dm}^3$.

Z pierwszego prawa Gay-Lussaca wynika, że w temperaturze $819,45^\circ \text{ K}$ produkty zajmą objętość $2,1 \text{ dm}^3$ (pod ciśnieniem normalnym).

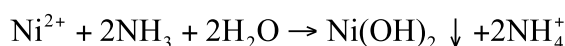
Rozwiązanie zadania A6

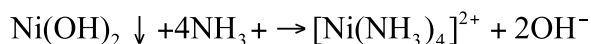
1. B 2. B 3. A 4. C 5. C 6. B 7. B 8. C 9. A 10. D 11. C

Rozwiązanie zadania A7

- a. Obserwacje poczynione w toku analizy można wyjaśnić następująco:

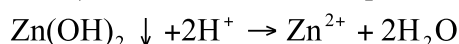
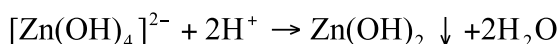
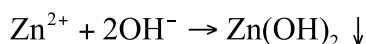
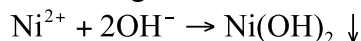
1. Zielonkawa barwa roztworu sugeruje, że jednym ze składników mieszaniny może być sól niklu. Potwierdza to wytrącanie zielonkawego osadu wodorotlenku niklu, który roztwarza się w nadmiarze amoniaku z utworzeniem kompleksu tetraamina niklu – szaroniebieska barwa roztworu.





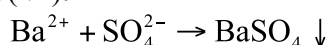
Całkowite rozpuszczenie osadu w nadmiarze amoniaku świadczy także o tym, że drugi składnik mieszaniny to sól kationu także tworzącego aminakompleksy czyli cynku lub kadmu.

2. Działanie nadmiarem roztworu wodorotlenku sodu ma na celu wykrycie cynku i potwierdzenie obecności niklu. Wodorotlenek niklu jest nierozpuszczalny w nadmiarze wodorotlenku sodu, a wodorotlenek cynku tworzy rozpuszczalne hydroksykompleksy. Ostrożne zakwaszenie bezbarwnego roztworu hydroksysoli powoduje wytrącenie białego osadu wodorotlenku cynku, rozpuszczalnego w nadmiarze kwasu chlorowodorowego.

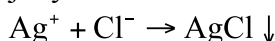


Próba z roztworem NaOH pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że w badanej mieszaninie są sole niklu i cynku.

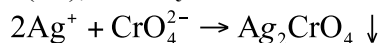
3. Zakwaszenie kwasem azotowym niemal obojętnego roztworu próbki miało na celu ewentualne wykrycie soli słabych kwasów. Jej negatywny wynik wskazuje na nieobecność np. siarczanów(IV). Próba z chlorkiem baru, której wynikiem był drobnokrystaliczny biały osad wskazuje na obecność siarczanów(VI).



Z kolei wytrącenie z azotanem(V) srebra białego, serowatego, ciemniejącego na świetle osadu, świadczy, że próbka zawiera jony chlorkowe.



4. W miareczkowanym roztworze, w środowisku obojętnym, znajdują się jony chlorkowe, chromianowe(VI) i siarczanowe(VI). Z dodawanym porcjami azotanem srebra najpierw reagują jony chlorkowe strącając biały osad. Po wyczerpaniu jonów chlorkowych z azotanem srebra reagują jony chromianowe(VI), tworząc osad o barwie czerwono-brunatnej.



Rozpuszczalność siarczanu(VI) srebra jest na tyle duża, że osad nie strąca się.

Znając stężenie roztworu azotanu srebra oraz objętość roztworu zużytego w miareczkowaniu znajduje się liczbę moli jonów chlorkowych w miareczkowanym roztworze.

b. Na zmiareczkowanie jonów chlorkowych zawartych w $\frac{1}{4}$ badanego roztworu zużyto $24,5 \text{ cm}^3$ roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu $0,0500 \text{ mol/dm}^3$. Z równania reakcji strącania chlorku srebra wiadomo, że liczba moli jonów srebra jest równa liczbie moli jonów chlorkowych, zaś liczbę moli jonów srebra oblicza się znając stężenie i objętość roztworu:

$$n_{\text{Cl}} = n_{\text{Ag}} \quad n_{\text{Ag}} = c_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}}$$

Stężenie wyrażone w mol/dm^3 jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w mmol/cm^3 . Tak więc liczba milimoli jonów chlorkowych w miareczkowanym roztworze wynosi:

$$n_{\text{Cl}} = 0,0500[\text{mmol/cm}^3] \cdot 24,5 [\text{cm}^3] = 1,225 [\text{mmol}]$$

Uwzględniając masę jednego mola jonów chlorkowych, przeliczenie milimoli na mole, oraz to, że wynik miareczkowania dotyczy $\frac{1}{4}$ badanej próbki otrzymuje się w badanym roztworze:

$$m_{\text{Cl}} = n_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot 4/1000 = 1,225[\text{mmol}] \cdot 35,45[\text{g/mol}] \cdot 4/1000[\text{mmol/mol}] = 0,1737[\text{g}]$$

c. Jony chromianowe(VI) pełnią rolę wskaźnika punktu końcowego miareczkowania. Osad chromianu(VI) srebra ma czerwono-brunatne zabarwienie oraz jest łatwiej rozpuszczany od chlorku srebra. Dzięki temu możliwe jest uchwycenie momentu odmiareczkowania jonów chlorkowych.

FOLDER 57

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Rozwiązanie zadania B1

a. $A = \alpha A_1 + A_0 - \alpha A_0$.

Po przekształceniach otrzymujemy: $\alpha = (A - A_0) / (A_1 - A_0)$

b. Stała równowagi, K , może być opisana równaniem:

$$K = \frac{[ChR][J - NH_4^+]}{[NH_3][ChRH^+][J]} \text{ lub po przekształceniu: } \frac{1}{K[NH_3]} = \frac{[ChRH^+][J]}{[ChR][J - NH_4^+]}$$

Jednocześnie wiadomo, że $\alpha = [ChR]/C_c$, $[J] + [J - NH_4^+] = J_c$, $[ChR] + [ChRH^+] = C_c$ oraz $[J - NH_4^+] + [ChRH^+] = R$.

Przyjmujemy następnie, że stosunek stężeń $[ChRH^+]/[ChR] = (1-\alpha)/\alpha$ (wstawiamy do równania).

$[J] = J_c - [J - NH_4^+]$, czyli $[J] = J_c - R + [ChRH^+] = J_c - R + (1-\alpha)C_c$ – tak otrzymany wynik wstawiamy do licznika wyrażenia.

$[J - NH_4^+] = R - [ChRH^+] = R - (1-\alpha)C_c$ – wstawiamy do mianownika wyrażenia.

c. Uprozczone równanie można zapisać następująco:

$$\frac{1}{K[NH_3]} = \frac{(1-\alpha)(J_c - R)}{\alpha R}$$

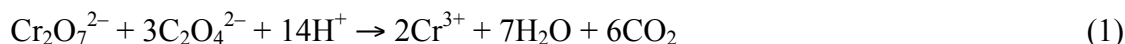
Po logarytmowaniu: $\log(1/K) - \log[NH_3] = -\log(\alpha/(1-\alpha)) + \log(J_c - R) - \log R$

lub po zgrupowaniu wielkości stałych: $\log(\alpha/(1-\alpha)) = \log[NH_3] + \text{const}$

d. Dla $\alpha = 0,90$, wartość $\log(\alpha/(1-\alpha))$ wynosi 0,95. Z kolei dla $\alpha = 0,82$ wartość $\log(\alpha/(1-\alpha)) = 0,66$, czyli jest niższa o 0,29 w porównaniu z wartością początkową. Oznacza to, że również wartość $\log[NH_3]$ obniżyła się o 0,29. W rezultacie stężenie amoniaku zmniejszyło się $10^{0,29}$ razy, czyli 1,95 razy (prawie 2-krotnie).

Rozwiązanie zadania B2

a. W roztworze wodnym następuje redukcja jonów chromianowych(VI) do jonów Cr^{3+} zgodnie z równaniem:



W obecności nadmiaru jonów szczawianowych zajdzie reakcja kompleksowania jonów Cr^{3+} z utworzeniem kompleksów chelatowych $Cr(C_2O_4)^+$, $Cr(C_2O_4)_2^-$ lub $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$.

b. Do pierwszej reakcji wzięto reagenty w stosunku molowym:

$$n_{K_2Cr_2O_7} : n_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} : n_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{8 \text{ g}}{M_{K_2Cr_2O_7}} : \frac{24 \text{ g}}{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}} : \frac{10 \text{ g}}{M_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O}} \approx 1 : 7 : 2$$

Uwzględniając stechiometrię reakcji (1) stwierdzamy obecność znacznego nadmiaru jonów szczawianowych. Stosunek molowy nadmiarowych jonów $C_2O_4^{2-}$ do jonów Cr^{3+} wynosi 3:1. Jest on zgodny ze składem wykrystalizowanej soli **P1**, dla której:

$$n_{Cr} : n_K : n_C : n_{H_2O} = \frac{10,8}{M_{Cr}} : \frac{24,3}{M_K} : \frac{15,0}{M_C} : \frac{10,1}{M_{H_2O}} = 0,208 : 0,621 : 1,25 : 5,61 \approx 1 : 3 : 6 : 2,7$$

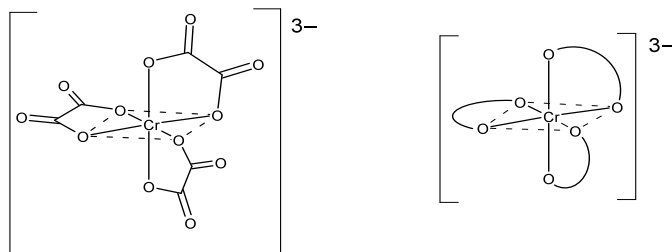
Na tej podstawie można zaproponować wzór soli: $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2,7H_2O$.

W drugiej reakcji, prowadzonej bez dodatku szczawianu dipotasu stosunek molowy nadmiarowych jonów $C_2O_4^{2-}$ do jonów Cr^{3+} jest odpowiednio mniejszy i wynosi 2:1. Również w tym przypadku jest on zgodny ze składem wydzielonej soli **P2**:

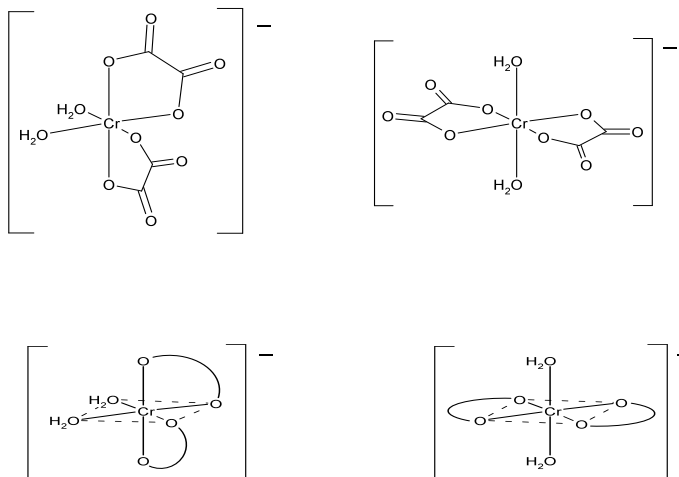
$$n_{Cr} : n_K : n_C : n_{H_2O} = \frac{14,6}{M_{Cr}} : \frac{10,9}{M_K} : \frac{13,4}{M_C} : \frac{25,2}{M_{H_2O}} = 0,281 : 0,279 : 1,12 : 1,40 \approx 1 : 1 : 4 : 5$$

Wynika stąd następujący wzór soli: $KCr(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$. Ponieważ chrom wykazuje liczbę koordynacyjną równą 6 należy przyjąć, że obok dwóch ligandów szczawianowych w jego sferze koordynacyjnej znajdują się również dwie cząsteczki wody. Toteż prawidłowy wzór związku **P2** ma postać: $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$.

- c. *Tris-chelatowy anion kompleksowy* $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ występujący w soli **P1** ma budowę wywodzącą się z oktaedru CrO_6 :



- d. Obecność dwóch cząsteczek wody w oktaedrycznym anionie $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ powoduje, że mogą one występować w sferze koordynacyjnej jonu chromu(III) w położeniu *trans* (kąt O–Cr–O równa się 180°) lub w położeniu *cis* (kąt O–Cr–O jest bliski 90°). Rysunki pokazujące przykładowe rzuty izomerów przedstawiono poniżej:

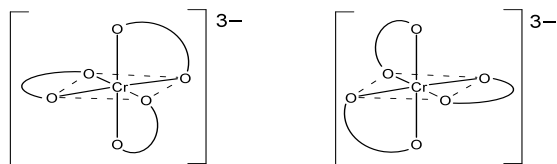


izomer *cis*

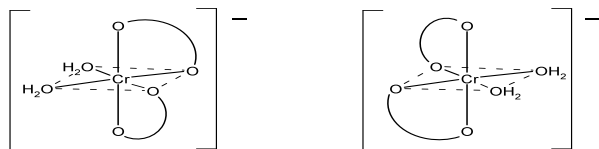
izomer *trans*

- e. Izomerami optycznymi są cząsteczki będące swoimi odbiciami lustrzanymi, nie dającymi się na siebie nałożyć. Taka cecha cząsteczek nazwana jest chiralnością, a odpowiednie dwa izomery noszą nazwę enancjomerów. Cząsteczka jest chiralna wtedy i tylko wtedy, gdy nie ma inwersyjnej osi symetrii co oznacza, że nie może mieć płaszczyzny symetrii ani środka symetrii. Jednak chiralność nie jest tym samym, co asymetria. Cząsteczki chiralne mogą posiadać tak zwane właściwe osie symetrii, np. osie dwukrotne. Występowanie izomerii optycznej stwierdzono w wielu oktaedrycznych związkach kompleksowych.

Izomerię optyczną będzie wykazywała cząsteczka anionu kompleksowego $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ pomimo tego, że posiada trójkrotną oś symetrii. Enancjomery anionu $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$:



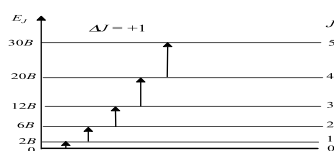
Również izomer *cis* anionu $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ mający oś dwukrotną symetrii może występować w formie dwóch enancjomerów:



Cząsteczki te są chiralne, gdyż nie posiadają inwersyjnej osi symetrii. Ponieważ w cząsteczce anionu *trans*- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ występuje środek symetrii, to jest ona achiralna.

Rozwiązanie zadania B3

a.



Rys. 2. Diagram poziomów rotacyjnych z zaznaczeniem dozwolonych przejść.

b. Różnica energii sąsiednich poziomów rotacyjnych opisanych liczbami kwantowymi J i $J+1$ wynosi:

$$\Delta E_{J,J+1} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \quad (4)$$

Zgodnie z regułą wyboru ($\Delta J = 1$) widmo rotacyjne składa się więc z pików odpowiadających przejściom o energii $2B(J+1)$. Tym samym odstępów energetycznych między kolejnymi pikami są równe i wynoszą $2B$. Położenia pików wyraża się zwykle w jednostkach liczby falowej (m^{-1}) stosowanej tradycyjnie w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Relacja między liczbą falową pików przejścia z poziomu J na $J+1$, a jego energią wynika ze wzoru (3):

$$\bar{\nu}_{J,J+1} = \frac{E_{J,J+1}}{hc} \quad (5)$$

Podstawiając do wzoru (2): $2B = \frac{2\hbar^2}{2\mu R^2} = (E_2 - E_1) = hc(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)$

Przekształcamy otrzymane wyrażenie w celu obliczenia długości wiązania R :

$$R = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 \mu c(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}} \quad (6)$$

$$\text{gdzie } \mu = \frac{M_r}{N_A}, \quad M_r = \frac{1,01 \cdot 78,91}{1,01 + 78,91} \cdot 10^{-3} = 0,9972 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R(^1\text{H}^{79}\text{Br}) = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

c. Korzystamy ze wzoru (5) i podstawiamy różnicę $\bar{\nu}_4 - \bar{\nu}_3$ oraz $M_r = 1,9601 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$R(\text{D}^{79}\text{Br}) = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Wniosek: podstawienie izotopowe nie wpływa na długość wiązania.

Rozwiązanie zadania B4

W widmie ^1H NMR można łatwo zauważyć sygnał o $\delta \approx 7,2$ ppm, który leży w zakresie charakterystycznym dla protonów aromatycznych. Jest to sygnał nierozszczepiony, co sugeruje obecność podstawnika alkilowego (podstawnik karbonylowy albo tlen przy pierścieniu fenylowym powoduje zróżnicowanie przesunięć protonów aromatycznych).

Intensywność względna tego sygnału (5) sugeruje z kolei monopodstawiony pierścień benzenu i obecność dwu izolowanych grup protonów, prawdopodobnie metylenowej i metylowej. Warunek ten mogą spełniać dwa izomery: fenylooctan metylu i octan benzylu.

Przesunięcie grupy metylenowej ($\delta \approx 5,1$ ppm) wskazuje, że występuje ona przy atomie tlenu (jest silnie odsłaniana), a więc jest to octan benzylu.

Przesunięcie chemiczne pozostałego sygnału (grupy metylowej w reszcie acetylowej) zgadza się dokładnie z danymi literaturowymi ($\delta \approx 2$ ppm).

Potwierdzenia tej propozycji szukamy w widmie mas. I rzeczywiście pik molekularny 150 m/e zgadza się z masą molową octanu benzylu.

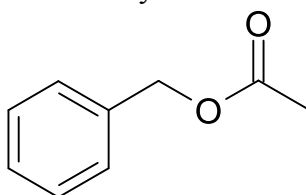
Ponadto dokładniejsza analiza widma pozwala zauważyć jony fragmentacyjne 43 m/e (reszta acetylowa) i 108 m/e (reszta benzylova + H^+), a brak między innymi jonu o m/e 74 (charakterystycznego dla estrów metylowych).

W widmie w podczerwieni potwierdza się przede wszystkim obecność estru oraz układu aromatycznego.

Dwa intensywne pasma charakterystyczne dla estrów to: 1735 cm^{-1} (drgania walencyjne $\text{C}=\text{O}$) i 1220 cm^{-1} (drgania walencyjne $\text{C}-\text{O}$ asymetryczne).

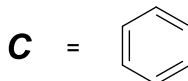
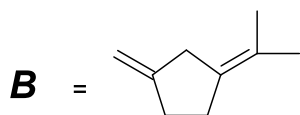
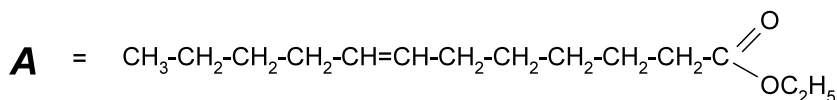
Powyżej 3100 cm^{-1} występują pasma drgań walencyjnych $\text{C}-\text{H}$ w układzie aromatycznym i w zakresie $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ pasma drgań walencyjnych $\text{C}=\text{C}$ w układzie aromatycznym.

A więc szukanym związkiem jest octan benzylu:

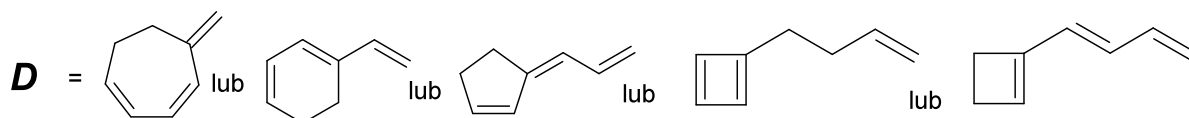


Rozwiązanie zadania B5

a.



b.



Rozwiązanie zadania B6

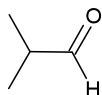
a. Wzór sumaryczny związku A1 to C_4H_8O , ponieważ:

$$C : H : O = 67/12 : 11/1 : 22/16 = 5,58 : 11 : 1,38 = 4,04 : 8 : 1.$$

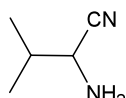
Wzór empiryczny może być wzorem sumarycznym, na co wskazuje liczba atomów tlenu.

Po odjęciu grupy formylowej CHO, zostaje C_3H_7 -czyli grupa propylowa. Widmo 1H NMR sugeruje, że istnieją trzy różne grupy protonów. Stosunek intensywności pików na widmie protonowym wskazuje, że mamy do czynienia z grupą izopropylową.

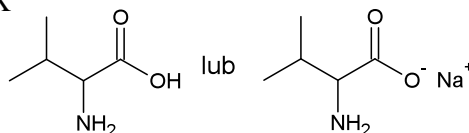
b. A1



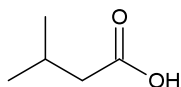
A2



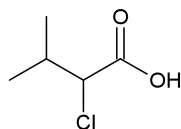
X



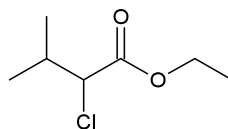
B1



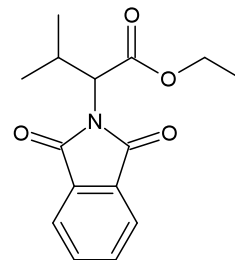
B2



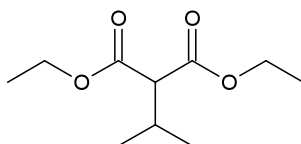
B3



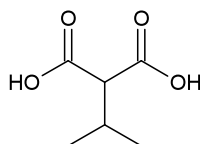
B4



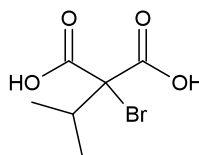
C1



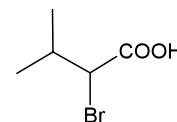
C2



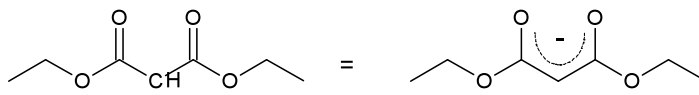
C3



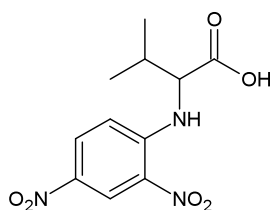
C4



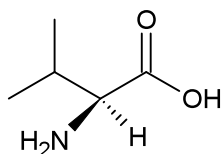
c. Protony grupy CH_2 w cząsteczce kwasu malonowego charakteryzują się dużo większą kwasowością niż protony w innych grupach alkilowych. Spowodowane to jest obecnością dwóch grup karbonylowych, które „wyciągają” elektrony, dodatkowo stabilizując tworzący się karboanion:



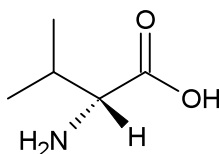
d. Produkt reakcji:



e.



enancjomer S

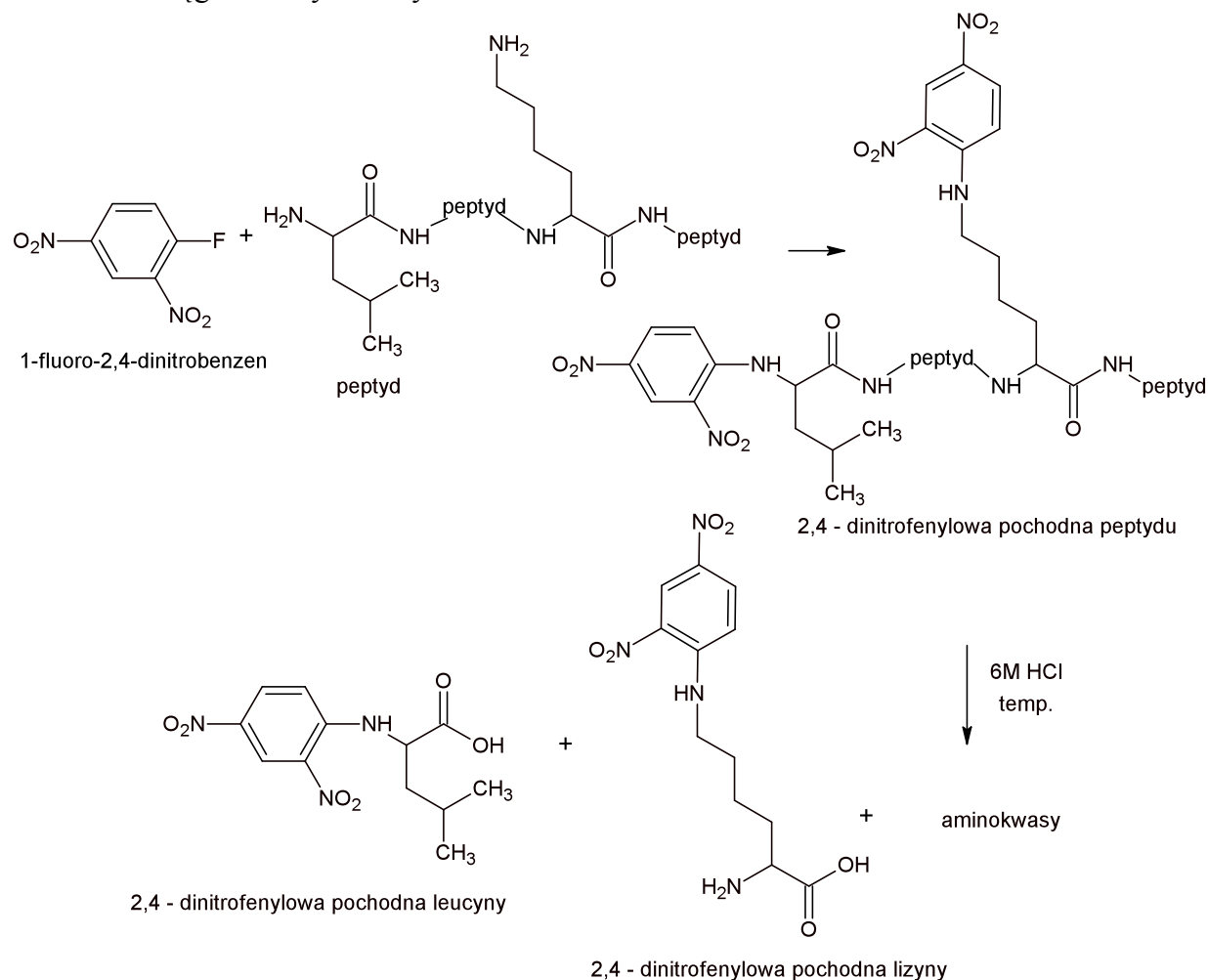


enancjomer R

Rozwiązanie zadania B7

W wyniku reakcji z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem powstały 2 pochodne DNP. Oznacza to, że powstała pochodna aminokwasu znajdującego się na N-końcu peptydu oraz pochodna aminokwasu znajdującego się w środku łańcucha i mającego grupę aminową w łańcuchu bocznym (patrz schemat).

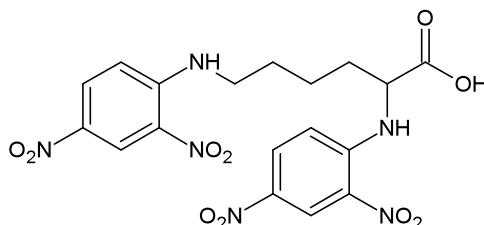
Z aminokwasów, które wchodzą w skład badanego 8-peptydu tylko 2 pochodne DNP zawierają 12 atomów węgla - leucyna i lizyna.



Oznaczenie sekwencji umożliwia wynik trawienia enzymatycznego wyjściowego peptydu. Enzym ten (zgodnie z treścią zadania) hydrolizuje wiązanie peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych (Phe, Tyr lub Trp). Ponieważ otrzymano 2 peptydy: Leu-Pro-Met-Phe i Lys-Pro-Ala-Phe, to jedynie możliwa sekwencja wyjściowego peptydu to:

Leu-Pro-Met-Phe-Lys-Pro-Ala-Phe

Drugą możliwość: Lys-Pro-Ala-Phe-Leu-Pro-Met-Phe można wykluczyć ponieważ w tym przypadku powstałaby tylko jedna pochodna 2,4-dinitrofenylowa, która zawierałaby 18 atomów węgla.

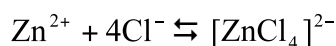


Rozwiązanie zadania B8

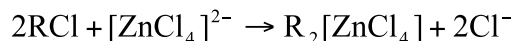
a. Określone działania podjęte w toku analizy można uzasadnić następująco:

1. Rozdzielanie cynku i niklu z wykorzystaniem anionitu w formie chlorkowej.

Wykorzystano fakt, że w środowisku kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm³ cynk tworzy kompleksy chlorkowe, o charakterze anionu, podczas gdy jony niklu pozostają w roztworze jako akwakationy.



Przepuszczenie takiej mieszaniny przez kolumnę silnie zasadowego anionitu w formie chlorkowej powoduje, że jony tetrachlorocynkanowe zostają zatrzymane na kolumnie, jony niklu nie zostaną zatrzymane i przejdą do wycieku.

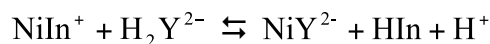
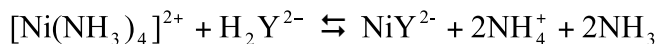
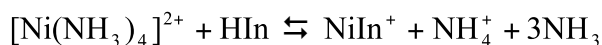


Dokładne rozdzielenie cynku i niklu wymaga przemycia kolumny kwasem chlorowodorowym o stężeniu 3 mol/dm^3 celem wymycia jonów niklu z przestrzeni międzyziarnowej złoża jonitu.

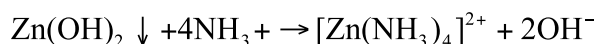
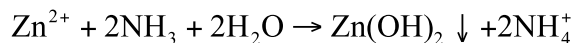
Wprowadzenie na kolumnę bardzo rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego (woda z kroplą kwasu) powoduje rozpad kompleksów tetrachlorocynkanowych z utworzeniem jonów chlorkowych i akwakationów cynku. W tej postaci cynk wymywany jest z kolumny, przechodzi do wycieku. Wymycie cynku z kolumny wymaga przepuszczenia dość dużej ilości wody (ok. 300 cm^3). Po wymyciu cynku można przystąpić do jego oznaczania.

Kompleksometryczne oznaczanie jonów niklu i cynku.

Wymyty z kolumny nikiel znajduje się w roztworze kwasu chlorowodorowego o dość dużym stężeniu, stąd konieczność pozbycia się większości kwasu przed oznaczaniem niklu. Podczas odparowywania roztworu stężenie kwasu wzrasta do ok. 6 mol/dm^3 , przy dalszym ogrzewaniu roztwór wrze bez zmiany składu woda-kwas chlorowodorowy. Na zobojętnienie ok. 10 cm^3 uzyskanego po odparowaniu roztworu i wytrącenie wodorotlenku niklu należy użyć około 4 cm^3 stężonego roztworu amoniaku, oraz dodatkowo ok. 1 cm^3 na rozpuszczenie powstałego osadu. Dodanie buforu amoniowego zapewnia utrzymanie stałego pH roztworu, gdyż w reakcji jonów niklu z EDTA wydzielają się jony wodorowe, które mogą wpływać na przebieg reakcji niklu z EDTA i zmienić barwę metalowskiego wskaźnika. Dodanie do badanego roztworu szczypty mureksydu jako metalowskiego wskaźnika powoduje powstanie brunatnej barwy, charakterystycznej dla kompleksu mureksydu z jonami niklu. Pod koniec miareczkowania barwa zmienia się na fioletową, charakterystyczną dla wolnego wskaźnika w pH 10.



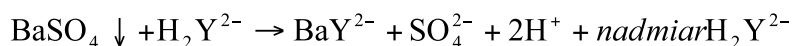
Roztwór zebrany z przemycania kolumny wodą należy zobojętnić amoniakiem aż do początku wytrącania się osadu, po czym osad rozpuścić dodając 1 cm^3 amoniaku. Dodanie buforu amoniowego zapewnia utrzymanie stałego pH roztworu, gdyż w reakcji jonów cynku z EDTA wydzielają się jony wodorowe, które mogą powodować niecałkowity przebieg reakcji cynku z EDTA w kierunku utworzenia kompleksu. Także stosowany metalowski wskaźnik, czerń eriochromowa T, jest podatny na zmianę zabarwienia wraz ze zmianą pH. Czerń ET tworzy z jonami cynku kompleks o barwie fioletowej. Pod koniec miareczkowania mianowanym roztworem EDTA barwa zmienia się na niebieską, charakterystyczną dla wolnego wskaźnika w pH 10 (kompleks jonów cynku z EDTA jest bezbarwny).



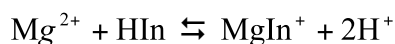
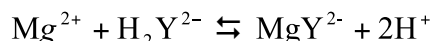
Reakcje ze wskaźnikiem i EDTA przebiegają podobne jak dla jonów niklu.

2. Pośrednie kompleksometryczne oznaczanie siarczanów.

Jony siarczanowe(VI) w środowisku kwaśnym strącają z jonami baru krystaliczny osad. Strącanie osadu z gorącego roztworu, a następnie ogrzewanie sprzyja tworzeniu osadu grubokrystalicznego. Osad taki zawiera mało zanieczyszczeń oraz łatwo się sączy. Przez odsączenie osadu siarczanu baru i przemyciu wodą oddziela się osad od nadmiaru jonów baru, który to nadmiar jest niezbędny dla pełnego strącenia jonów siarczanowych. Osad siarczanu baru rozтворя się w EDTA w środowisku buforu amoniakalnego.



EDTA jest użyty w nadmiarze molowym w stosunku do siarczanu baru. Nadmiar EDTA może zostać odmiareczkowany mianowanym roztworem magnezu wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Miareczkowanie prowadzi się do zauważalnej zmiany zabarwienia z niebieskiego na fioletowe.



b. Oznaczenie liczby moli jonów cynku.

Na zmiareczkowanie 0,1 wszystkich moli cynku zawartych w próbce zużyto średnio 16,3 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³ (mmol/cm³). W całej próbce było więc:

$$n_{\text{Zn}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot w = 0,0500 \cdot 16,3 \cdot 10 = 8,15 \text{ mmol}$$

gdzie $w = 250[\text{cm}^3]/25[\text{cm}^3]$

Oznaczenie liczby moli jonów niklu.

Podczas oznaczania niklu zeszło z biurety średnio 19,225 cm³ roztworu EDTA, tak więc w całej próbce było:

$$N_{\text{Ni}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot w = 0,0500 \cdot 19,225 \cdot 10 = 9,61 \text{ mmol}$$

Oznaczenie liczby moli jonów siarczanowych(VI).

$$n_{\text{siarcz}} = n_{\text{Ba}} \quad n_{\text{Ba}} = n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Mg}}$$

$$n_{\text{siarcz}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Mg}} \cdot V_{\text{Mg}}$$

Do rozpuszczenia siarczanu baru wzięto 50,00 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³. Ponieważ na odmiareczkowanie nadmiaru EDTA potrzeba było średnio 33,825 cm³ roztworu magnezu o stężeniu 0,0498 mol/dm³, stąd liczba moli jonów siarczanowych w całej próbce wynosi:

$$n_{\text{siarcz}} = (c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} - c_{\text{Mg}} \cdot V_{\text{Mg}}) \cdot w = (0,0500 \cdot 50,0 - 0,0498 \cdot 33,825) \cdot 10 \text{ mmol} = 8,16 \text{ mmol}$$

Z porównania uzyskanych wyników liczby moli siarczanów oraz cynku i niklu wynika, że badana próbka zawiera siarczan cynku i chlorek niklu. Uwzględniając objętość roztworu badanego (50,00 cm³), użytego do sporządzenia roztworu P, należy stwierdzić, że stężenie siarczanu cynku w badanym roztworze wynosiło 0,1630 mol/dm³, a chlorku niklu 0,1922 mol/dm³.

c. Wodorotlenek cynku tworzy z nadmiarem wodorotlenku sodu rozpuszczalne hydroksysole, a wodorotlenek niklu nie rozpuszcza się. Niestety, wodorotlenek niklu jest osadem typu żelu, o silnie rozwiniętej powierzchni. Może on zatrzymywać znaczne ilości jonów cynku w postaci hydroksykompleksów, co spowodowałoby znaczny błąd podczas oznaczania każdego z jonów w miareczkowaniu kompleksometrycznym.

d. Można by oznaczyć **sumę** liczby moli jonów niklu i cynku w miareczkowaniu kompleksometrycznym w buforze amoniakalnym z użyciem mureksydu jako wskaźnika. Następnie przeprowadzić rozdzielanie na anionicie i oznaczyć sam cynk. Z różnicy objętości zużytego w obydwu miareczkowaniach roztworu EDTA oznaczyłoby się nikiel. Uniknęłoby się czasochłonnego odparowywania silnie kwaśnego roztworu zawierającego nikiel celem pozbycia się kwasu.

Zamiast oznaczania siarczanów długotrwałą metodą pośredniego odwrotnego miareczkowania kompleksometrycznego można by użyć do strącania jonów siarczanowych znanej ilości mianowanego roztworu chlorku baru (w nadmiarze do jonów siarczanowych). Po odsączeniu osadu siarczanu baru należałoby zmiareczkować kompleksometrycznie w przesączu niezwiązane z siarczanami jony baru.

Zamiast oznaczania siarczanów można by oznaczać jony chlorkowe, np. metodą Volharda.