

## CZEŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### ZADANIE A1

Uzupełnij pustą kolumnę wpisując litery oznaczające odpowiedzi wybrane spośród zamieszczonych pod tabelą, oraz dodając odpowiednie uzasadnienia.

Rozcieńczono dziesięciokrotnie następujące roztwory:		W wyniku tego, pH:
1	roztwór $\text{NH}_4\text{Cl}$ o stężeniu, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	
2	roztwór $\text{NH}_3$ o stężeniu, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	
3	roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu $\text{NH}_4\text{Cl}$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{NaOH}$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	
4	roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu $\text{NH}_4\text{Cl}$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{NH}_3$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	
5	roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu $\text{NH}_4\text{Cl}$ o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{NaOH}$ o stężeniu $c = 0,2 \text{ mol/dm}^3$	
6	roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu $\text{CH}_3\text{COOH}$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{HCl}$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	
7	roztwór powstały w wyniku zmieszania roztworu $\text{H}_3\text{PO}_4$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{NaOH}$ o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , w stosunku objętościowym 2 : 3	

#### Odpowiedzi:

(a) wzrosło o 1 jednostkę

(b) wzrosło o 2 jednostki

(c) wzrosło o pół jednostki

(d) obniżyło się o 1 jednostkę

(e) obniżyło się 2 jednostki

(f) obniżyło się o pół jednostki

(g) nie zmieniło się

#### Wartości stałych dysocjacji:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-13}$$

## ZADANIE A2

### **Otrzymywanie i rozkład termiczny szczawianu**

Do wodnego roztworu siarczanu(VI) magnezu (przygotowanego z 5,0 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) dodano w nadmiarze roztwór szczawianu amonu o stężeniu  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ . Następnie otrzymany roztwór zatężono, powoli schłodzono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone, bezbarwne kryształy soli **A** odsączono, przemyto wodą z etanolem i wysuszono w temperaturze pokojowej. Masa otrzymanego związku wyniosła 2,8 g. Badania rentgenostrukturalne wykazały, że związek **A** jest hydratami i ma budowę jonową. Związek **A** ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze około  $500^\circ\text{C}$ . Produktem reakcji jest biały proszek (związek **B**), tworzący w wodzie zawiesinę o odczynie zasadowym.

Próbkę związku **A** o masie 0,594 g umieszczono w kolbie, dodano około  $30 \text{ cm}^3$  wody i zakwaszono kwasem siarkowym(VI). Po całkowitym rozpuszczeniu się osadu, do roztworu dodawano stopniowo roztwór  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , do momentu aż przestał wydzielać się bezbarwny gaz. W reakcji tej zużyto  $16,0 \text{ cm}^3$  roztworu manganianu(VII) potasu.

### **Polecenia:**

- Zaproponuj ogólny wzór związku **A**.
- Podaj zbilansowane równanie reakcji (w formie jonowej) zachodzącej w zakwaszonym roztworze soli **A** po dodaniu  $\text{KMnO}_4$ .
- Ustal wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj równanie reakcji (w formie jonowej) otrzymywania związku **A**.
- Oblicz wydajność reakcji otrzymywania związku **A**.
- Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór związku **B** ma odczyn zasadowy i napisz w formie jonowej, odpowiednie równanie reakcji.
- Podaj równanie reakcji rozkładu termicznego związku **A**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Mg – 24,31 g/mol, S – 32,07 g/mol, O – 16,00 g/mol, N – 14,01 g/mol, C – 12,01 g/mol,  
H – 1,008 g/mol

## ZADANIE A3

### **Równowaga reakcji w fazie gazowej**

Do kwarcowego naczynia o pojemności  $V = 1054,7 \text{ cm}^3$ , z którego uprzednio wypompowano powietrze, doprowadzano tlenek azotu NO w temperaturze  $T_1 = 297,0 \text{ K}$ , aż do osiągnięcia ciśnienia  $p_1 = 241,3 \text{ mbar}$ . Następnie do tego naczynia wprowadzono  $m = 0,7040 \text{ g}$  bromu. Temperatura mieszaniny zaczęła wzrastać z powodu zachodzącej w niej reakcji egzotermicznej. Po ustaleniu się równowagi temperatura w naczyniu wynosiła  $T_2 = 323,7 \text{ K}$ , a ciśnienie  $p_2 = 308,2 \text{ mbar}$ .

**Polecenia:**

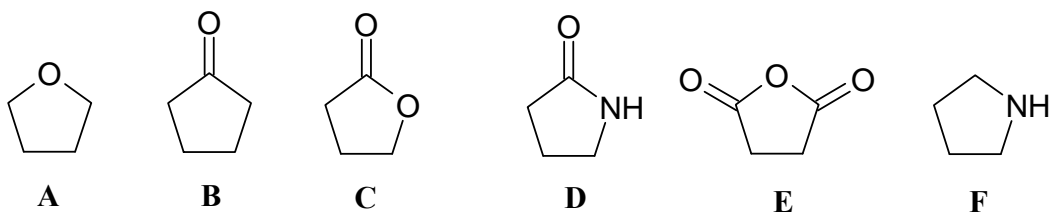
- Oblicz wartość stałej równowagi,  $K_p$ , reakcji rozkładu bromku nitrozyłu NOBr na NO i gazowy brom w temperaturze  $T_2 = 323,7$  K.
- Oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej,  $\Delta G^0$ , reakcji rozkładu bromku nitrozyłu NOBr na NO i gazowy brom w temperaturze  $T_2 = 323,7$  K.
- Wyjaśnij krótko, co oznacza znak otrzymanej wartości  $\Delta G^0$  ( $\Delta G^0 < 0$  lub  $\Delta G^0 > 0$ ) i czy wynik jest zgodny z obserwacją podaną w zadaniu.

**Wskazówka:** należy pominąć rozszerzalność termiczną naczynia, a gazy biorące udział w reakcji traktować jako gazy doskonałe; jako ciśnienie standardowe należy przyjąć  $P^0 = 1$  bar.

**ZADANIE A4**

Wśród wielkiej liczby znanych substancji organicznych (ponad 20 milionów) wiele związków ma budowę cykliczną. Często układ cykliczny wnosi nowe elementy strukturalne, na przykład możliwość wystąpienia izomerii *cis-trans*.

1. Niżej przedstawione są wzory sześciu związków cyklicznych, oznaczonych literami **A – F**.

**Polecenie:**

Odnajdź grupy funkcyjne we wzorach związków **A – F** i na tej podstawie określ, do jakiej klasy związków organicznych każdy z nich należy.

2. Dichlorocyklopentan różni się od dichloropentanu rodzajami izomerii oraz liczbą możliwych izomerów.

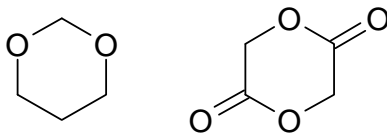
**Polecenie:**

Narysuj wzory strukturalne (Hawortha albo szkieletowe „klinowe”) wszystkich izomerów dichlorocyklopentanu i zaznacz, które z nich tworzą pary *cis-trans*. Wskaż, które z przedstawionych związków są chiralne i w ich wzorach oznacz konfiguracje *R,S* centrów stereogenicznych (asymetrycznych atomów węgla).

3. Układy cykliczne tworzą się stosunkowo łatwo z niektórymi prostymi cząsteczkami łańcuchowymi.

**Polecenie:**

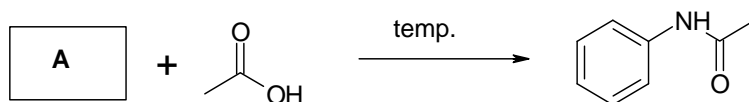
Podaj wzory substratów, z których mogą utworzyć się związki o podanych niżej wzorach.



**ZADANIE A5**

Uzupełnij wzory związków w poniższych schematach syntez:

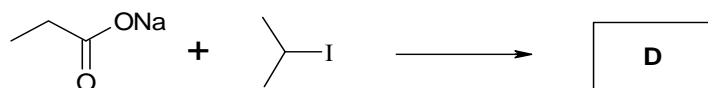
a.



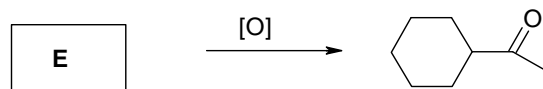
b.



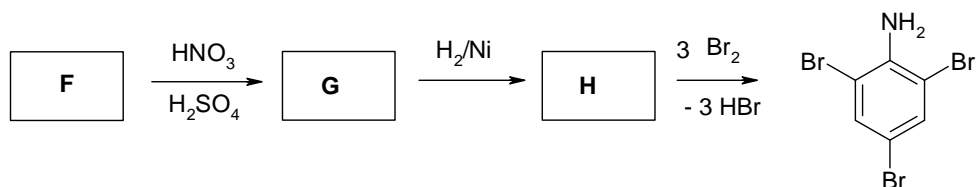
c.



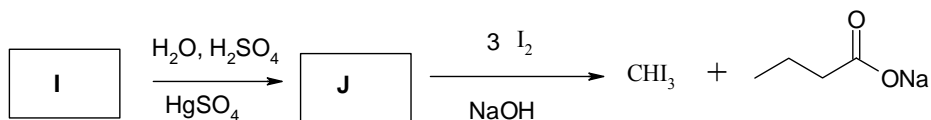
d.



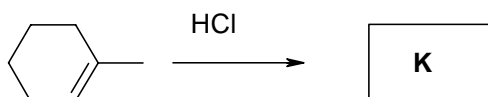
e.



f.



g.



**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ**

CZEŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

**ZADANIE B1**

***Ogniwa paliwowe***

Ogniwa paliwowe są elektrochemicznymi źródłami prądu, w których przebiega reakcja utleniania tlenem pewnego paliwa, najczęściej wodoru. Dzięki bezpośredniej przemianie energii chemicznej reakcji „spalania” paliwa w energię elektryczną, można uzyskać dużą wydajność energetyczną. Ponadto ogniwa paliwowe nie wytwarzają szkodliwych odpadów i w rezultacie nie stanowią zagrożenia dla środowiska naturalnego. Ogniwa te mogą mieć w przyszłości duże znaczenie praktyczne jako lokalne źródła energii elektrycznej, mogłyby być też stosowane do zasilania silników pojazdów.

W odróżnieniu od innych baterii, w których reagenty są zmagazynowane wewnątrz ogniwa, ogniwa paliwowe mają substraty doprowadzane z zewnątrz, a produkty reakcji odprowadzane. Do typowego ogniwa wodorowo-tlenowego doprowadza się wodór i powietrze (lub tlen), elektrolitem w takim ogniwie jest zwykle roztwór kwasu fosforowego, roztwór wodorotlenku potasu lub membrana polimerowa będąca przewodnikiem jonowym.

**Polecenia:**

- a.** Zapisz w formie jonowej półkowe równania reakcji utleniania i redukcji przebiegających na elektrodach, w środowisku kwaśnym oraz równanie reakcji sumarycznej.
- b.** Określ, jakie jony odpowiedzialne są za przewodzenie prądu wewnątrz ogniwa, w środowisku kwaśnym.
- c.** Zapisz równania Nernsta dla reakcji półkowych przebiegających na obu elektrodach w środowisku kwaśnym i oblicz różnicę potencjałów w warunkach bezprądowych (siłę elektromotoryczną, SEM) dla  $\text{pH} = 0$ . Przyjmij, że ciśnienia tlenu i wodoru odpowiadają warunkom standardowym ( $10^5 \text{ Pa}$ ). Określ, jak wyznaczona siła elektromotoryczna zależy od  $\text{pH}$  roztworu elektrolitu (w środowisku kwaśnym).
- d.** Parametrem charakteryzującym wydajność ogniwa jest sprawność energetyczna, określona jako stosunek pracy użytecznej - elektrycznej,  $W$ , wykonywanej przez układ do ciepła wydzielanego w bezpośredniej reakcji (nie w ogniwie),  $Q$ :  $\eta = (W/Q) \cdot 100 \%$ . Oblicz wartość  $\eta$  dla ogniwa wodorowo-tlenowego (typowa wartość  $\eta$  dla silników spalinowych wynosi 30 – 40 %).
- e.** Moc ogniwa,  $U$ , jest wyrażona jako iloczyn wartości natężenia prądu,  $I$ , oraz napięcia,  $\Delta E$ . Zwiększenie natężenia prądu powinno prowadzić do większej mocy, ale towarzyszy temu obniżanie napięcia ze względu na wpływ oporności wewnętrznej ogniwa,  $R$ . Zakładając, że  $\Delta E = \text{SEM} - I \cdot R$ , wyznacz natężenie prądu (jako funkcję SEM i  $R$ ), dla którego uzyskuje się maksymalną moc ogniwa.

Potencjał standardowy  $E^0$  ( $O_2 / H_2O$ ) = 1,23 V

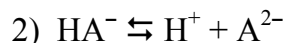
Standardowa entalpia tworzenia wody:  $\Delta H_{tw}^0 = -285,8$  kJ/mol wody

Stała Faraday'a:  $F = 96484$  C/mol

### ZADANIE B2

#### *Elektrolity amfiprotyczne*

Elektrolit amfiprotyczny to częściowo zubożony roztwór wieloprotonowego kwasu lub zasady, np. roztwór kwasu aminooctowego ( $NH_2CH_2COOH$ ). Równowagi występujące w takim układzie można przedstawić za pomocą ogólnych, uproszczonych równań (z pominięciem hydratacji protonu) 1) i 2).



Kolejne stałe dysocjacji kwasu  $H_2A$ , oznaczone symbolami  $K_{a1}$  oraz  $K_{a2}$  opisują wyrażenia 3) i 4).

$$3) \frac{[H_2A]}{[HA^-] \cdot [H^+]} = \frac{1}{K_{a1}}$$

$$4) \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} = K_{a2}$$

#### **. Polecenia:**

- Stosując wzory 1), 2), 3) i 4) oraz wzór na iloczyn jonowy wody  $K_w$  wyraż  $[H^+]$  jako funkcję  $[HA^-]$ ,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  oraz  $K_w$ . *Wskazówka:* przyjmij, że na całkowite stężenie  $[H^+]$  składają się udziały jonów  $H^+$  wytwarzanych z reakcji 2, zużywanych w reakcji 1 oraz pochodzących z dysocjacji wody.
- Zakładając, że pierwsza stała dysocjacji  $K_{a1}$  jest dużo mniejsza od stężenia elektrolitu,  $c$ , oraz że stężenie elektrolitu jest równe  $[HA^-]$ , podaj ogólny, uproszczony wzór dzięki któremu można obliczyć  $[H^+]$  znając  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_w$  oraz  $c$ .
- Zakładając dodatkowo, że wartość iloczynu  $K_{a2} \times c$  jest dużo większa od  $K_w$  można pominąć we wzorze **b.** zależność od  $K_w$ . Podaj ogólny, bardziej uproszczony wzór, dzięki któremu można obliczyć  $[H^+]$  znając  $K_{a1}$  i  $K_{a2}$ . Podaj też wzór na pH.
- Korzystając z wzorów wyprowadzonych w poleceniach **a.**, **b.** oraz **c.**, oblicz stężenie jonów wodorowych  $H^+$  i pH roztworu  $NaHCO_3$  o stężeniu  $[HA^-] = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>. Oceń, jaki jest błąd obliczenia, jeśli używa się uproszczonego wzoru z punktu **b.**, oraz najbardziej uproszczonego wzoru z punktu **c.** Czy uzasadnione jest w tym konkretnym przypadku użycie wzorów z punktu **b.** i **c.**? Od czego i jak zależy wielkość tego błędu?
- Przeprowadź analogiczne obliczenia i dyskusję dla roztworu  $NaHCO_3$  o stężeniu  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Wartości stałych dysocjacji kwasowej dla kwasu  $H_2CO_3$ :  $K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$  oraz  $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$

### ZADANIE B3

#### *Związek miedzi(I) czy miedzi(II)?*

*Miedź występuje w związkach głównie na +1 i +2 stopniu utlenienia. W roztworze wodnym związki miedzi(I) są nietrwałe, ale mogą być stabilizowane przez zachodzące w roztworze reakcje kompleksowania oraz tworzenie związków trudnorozpuszczalnych.*

Wiórki miedzi dodano do stężonego, praktycznie bezwodnego kwasu siarkowego(VI) i ogrzewano w temperaturze 200°C bez dostępu powietrza do momentu rozтворzenia metalicznej miedzi. Przesączony, ochłodzony roztwór dodawano powoli do bezwodnego metanolu, co spowodowało natychmiastowe wytrącenie białego osadu. Otrzymany preparat odsączono, przemyto alkoholem i wysuszono w próżni. Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzono, że osad zawiera tylko związek **A**, ulegający rozkładowi pod działaniem wody.

Otrzymaną sól **A** rozpuszczono w wodzie, w wyniku czego roztwór zabarwił się na niebiesko oraz zaobserwowano wytrącenie fazy metalicznej. Otrzymany roztwór poreakcyjny zdekantowano, dodano do niego niewielką ilość alkoholu etylowego i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy soli **B** odsączono, przemyto wodą z etanolem i osuszono. Stwierdzono, że związek ten poddany suszeniu w temperaturze ok. 200°C zmniejsza swoją masę o 36,1 %.

Do wodnego roztworu soli **B** dodano stechiometryczną ilość wodorotlenku sodu. Powstały osad oddzielono od roztworu, przemyto i następnie poddano działaniu 20% roztworu amoniaku, pod wpływem którego osad rozтворzył się, a roztwór przyjął lazuruwą barwę. Po odparowaniu wody w strumieniu suchego amoniaku powstał krystaliczny osad związku **C** o niebiesko-lazuruwej barwie. Analiza elementarna wykazała, że związek **C** ma następujący skład pierwiastkowy: 38,35 % Cu, 33,82 % N i 19,31 % O.

Na podstawie wyników dalszych badań stwierdzono, że otrzymane związki różnią się właściwościami magnetycznymi: sól **A** jest diamagnetykiem, natomiast związki **B** i **C** są paramagnetykami.

### **Polecenia:**

- a.** Podaj wzór i nazwę soli **A**. Odpowiedź uzasadnij.
- b.** Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania miedzi w stężonym kwasie siarkowym(VI), prowadzącej do powstania związku **A**. Podaj zbilansowane równania reakcji półokowych utleniania i redukcji w formie jonowej.
- c.** Podaj w formie jonowej równanie reakcji, jakiej ulega związek **A** pod wpływem wody. Wyjaśnij, dlaczego związek **A** jest trwały w roztworze wodnym w obecności amoniaku.
- d.** Ustal wzór soli **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- e.** Zaproponuj wzór związku **C**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- f.** Wyjaśnij przyczyny różnic we właściwościach magnetycznych otrzymanych związków.
- g.** Omów budowę przestrzenną cząsteczki związku **C** i wyjaśnij przyczynę deformacji jego struktury.
- h.** Miedź nie tylko roztwarza się w silnie utleniającym kwasie azotowym, ale również w roztworach KCN oraz amoniaku w obecności tlenu. Podaj w formie jonowej równanie reakcji roztwarzania miedzi w zakwaszonym roztworze cyjanku potasu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Cu – 63,55 g/mol, S – 32,07 g/mol, O – 16,00 g/mol, N – 14,01 g/mol, H – 1,008 g/mol

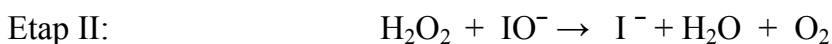
Wartości potencjałów red-ox: w roztworze wodnym  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,340 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,521 \text{ V}$

w roztworze amoniaku  $E_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}/\text{Cu}}^{\circ} = -0,43 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}}^{\circ} = +1,12 \text{ V}$

### **ZADANIE B4**

#### ***Kinetyka reakcji katalitycznej***

Nadtlenek wodoru jest substancją nietrwałą termodynamicznie, ale jego samorzutny rozkład z utworzeniem wody i tlenu zachodzi bardzo powoli w umiarkowanych temperaturach (mimo dużej ujemnej wartości entalpii swobodnej). Szybkość rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  wzrasta w obecności wybranych substancji. Jednym z katalizatorów tej reakcji są jony jodkowe. Zaproponowano dwuetapowy mechanizm reakcji katalitycznej:



Badano kinetykę reakcji w oparciu o pomiar ciśnienia w zamkniętym termostatowanym układzie. Objętość fazy gazowej wynosiła  $V_g = 0,93 \text{ dm}^3$ . Przeprowadzono szereg doświadczeń stosując stałą ilość nadtlenku wodoru ( $300 \text{ cm}^3$  wodnego roztworu zawierającego  $n_0 = 0,25 \text{ mol H}_2\text{O}_2$ ) i zmienne ilości jodku potasu ( $m_{\text{KI}} = 0,5\text{--}2,0 \text{ g}$ ). Pomiary prowadzono w kilku temperaturach (10, 28, 45 °C). a ich wyniki przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1.

$m_{\text{KI}} = 1,0 \text{ g}$			
	$T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$t/\text{min}$	$10^{-5} p / \text{Pa}$		
0	1,00	1,00	1,00
5	1,28	1,45	1,78
10	1,54	1,87	2,51
20	1,95	2,61	3,45
40	2,53	3,48	4,25
60	2,99	3,91	4,46

Tabela 2.

$T = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$m_{\text{KI}} = 0,5 \text{ g}$	$m_{\text{KI}} = 2,0 \text{ g}$
$t/\text{min}$	$10^{-5} p / \text{Pa}$	
0	1,00	1,00
5	1,29	1,80
10	1,54	2,30
20	1,94	3,45
40	2,57	4,24
60	3,05	4,35



W obliczeniach przyjmij, że do opisu badanego układu można zastosować równanie stanu gazu doskonałego. Ponadto należy zaniedbać rozpuszczalność tlenu w roztworze ciekłym i przyjąć że objętość tego roztworu jest stała w czasie reakcji.

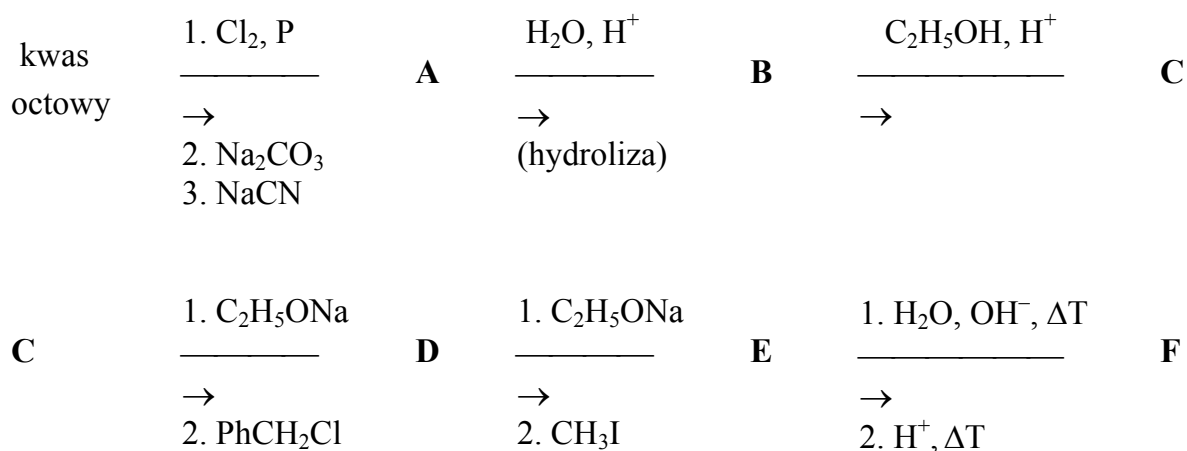
**Polecenia:**

- Oblicz wartości pozornych stałych szybkości dla poszczególnych doświadczeń.
- Oblicz wartości rzeczywistych stałych szybkości dla kolejnych temperatur.
- Napisz doświadczalne równanie kinetyczne i podaj całkowity rząd reakcji.
- Oceń, czy podany mechanizm reakcji może być zgodny z doświadczalnym równaniem kinetycznym. Jeśli tak, to jaka powinna być relacja pomiędzy stałymi szybkości etapów I i II?
- Oblicz energię aktywacji reakcji katalitycznej. Porównaj uzyskany wynik z wartością energii aktywacji reakcji niekatalizowanej ( $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

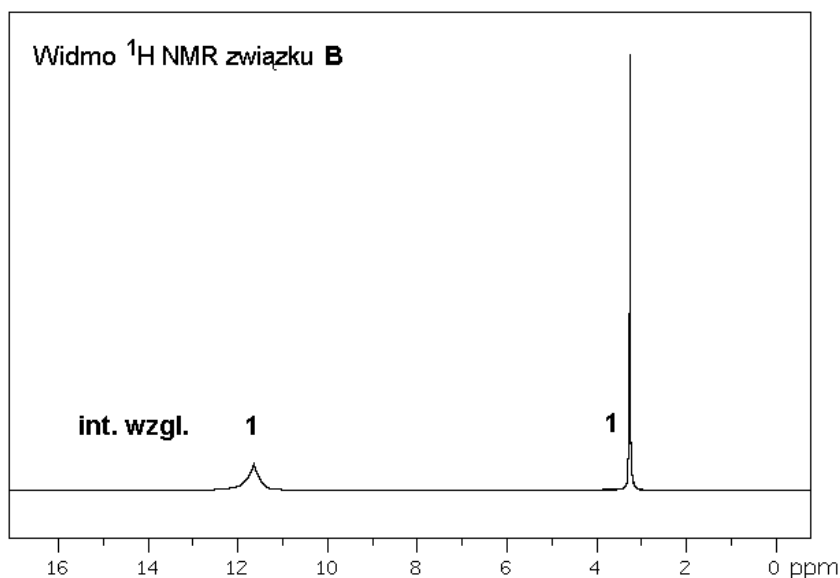
**ZADANIE B5**

**Synteza organiczna**

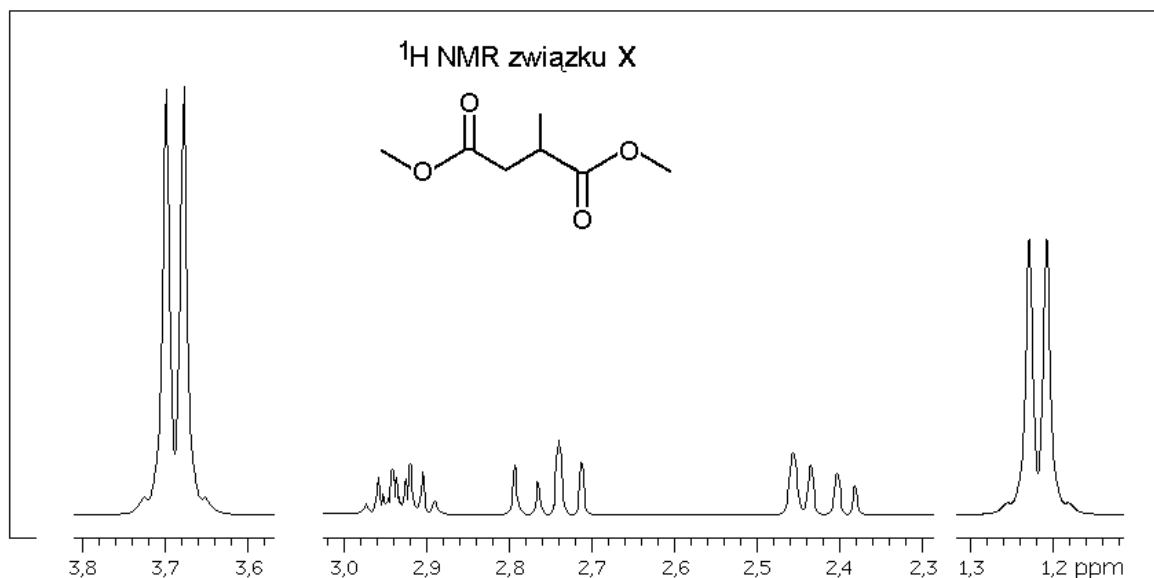
Związek **F** o nazwie zwyczajowej kwas  $\alpha$ -metylohydrocynamonowy ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ) można otrzymać z kwasu octowego w wyniku następującego ciągu syntetycznego:



Poniżej pokazane jest widmo  $^1\text{H}$  NMR związku **B**.



Związek X, którego wzór szkieletowy oraz widmo  $^1\text{H}$  NMR podano poniżej jest izomerem związku C.



### Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne (np. szkieletowe) związków A – F.
- Przypisz sygnały w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku B, odpowiednim grupom protonów.
- Podaj pełną interpretację widma  $^1\text{H}$  NMR związku X i wyjaśnij przyczynę złożonego obrazu poszczególnych sygnałów.
- Związek F zawiera centrum stereogeniczne (asymetryczny atom węgla). Narysuj wzór przestrzenny (stosując w odpowiednim miejscu wiązanie w postaci klina) enancjomeru *R* tego związku.

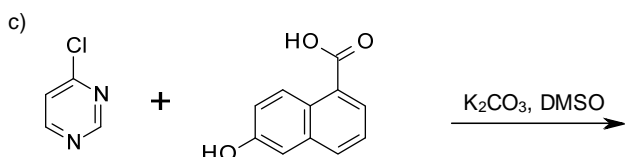
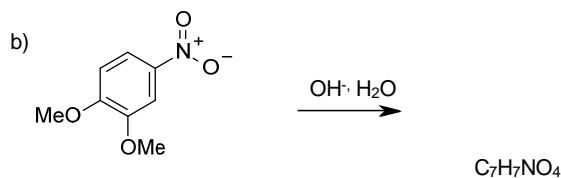
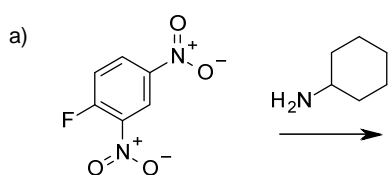
### ZADANIE B6

#### 1. Nukleofilowa substytucja w pierścieniu aromatycznym.

Związki aromatyczne najczęściej ulegają reakcji substytucji elektrofilowej ( $\text{S}_\text{E}$ ). Jednakże, jeśli w

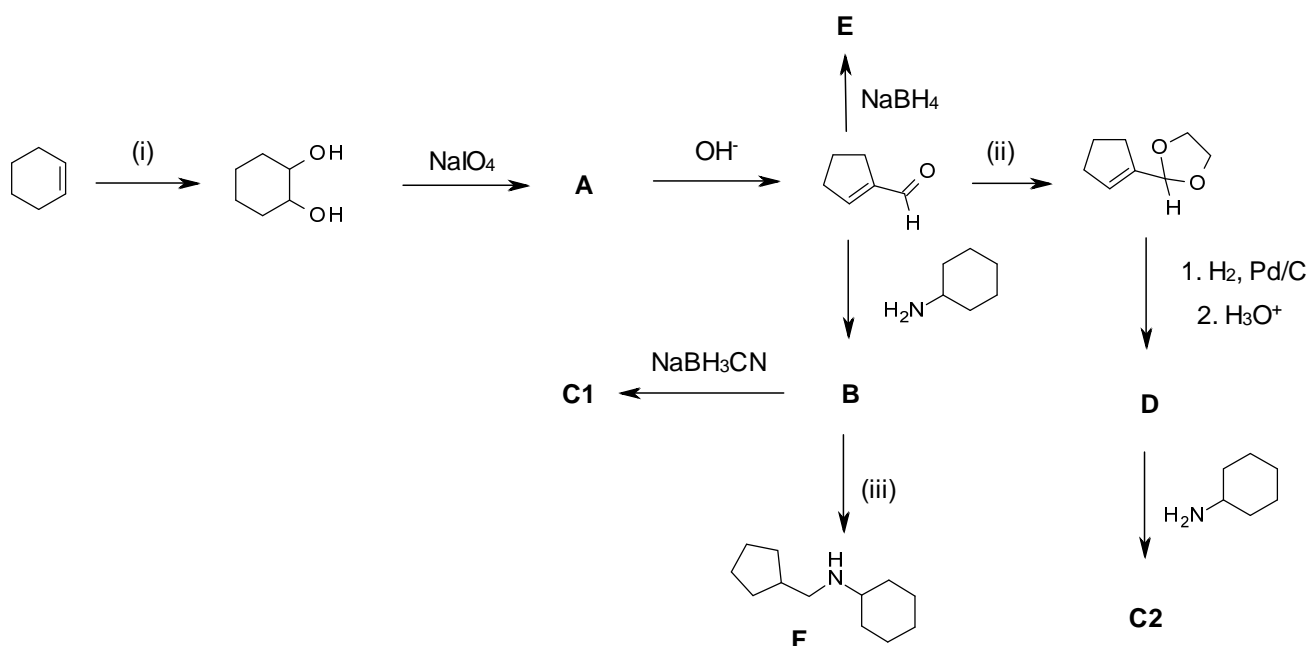
pierścieniu znajdują się grupy silnie dezaktywujące pierścień w reakcjach  $S_E$  (grupy „wyciągające elektrony”) istnieje możliwość przebiegu reakcji substytucji nukleofilowej. Poniższe trzy przykłady ilustrują to zjawisko.

**Polecenie:** Dokończ schematy reakcji i wyjaśnij selektywny przebieg reakcji w punktach b) i c).



## 2. Reakcje związków karbonylowych.

Związki karbonylowe i ich pochodne to jedne z najbardziej użytecznych reagentów w syntezie organicznej. Przyczyną tego jest ich duża reaktywność oraz istnienie wielu wydajnych metod ich otrzymywania. Poniższy schemat przedstawia syntezę czterech związków (C1, C2, E, F), w której wykorzystano chemię związków karbonylowych.



### Polecenia:

- Podaj wzory produktów A-E oraz reagentów (i), (ii), (iii).
- Podaj co najmniej dwa sposoby przemiany cykloheksenu w 1,2-cykloheksanodiol pozwalające na otrzymanie produktów o zróżnicowanej stereochemii. Wyjaśnij z czego wynikają te różnice.
- Wskaż, który związek jest silniejszym reduktorem  $NaBH_4$  czy  $NaBH_3CN$  i wyjaśnij dlaczego.
- Zaproponuj metody chemiczne i/lub spektroskopowe, za pomocą których można odróżnić od siebie

izomeryczne związki C1 i C2.

e. Podaj przykłady innych przemian chemicznych, jakim mogą ulegać związki karbonylowe.

### ZADANIE B7

#### *Analiza peptydów*

Na podstawie poniższych informacji dotyczących składu aminokwasowego (podanego w nawiasie) i wyników przeprowadzonych badań, ustal strukturę tripeptydów składających się wyłącznie z aminokwasów kodowanych przez DNA. Badane peptydy mają na C-końcu grupę karboksylową.

#### 1. Peptyd A [Arg, Phe, Tyr]

- Reakcja peptydu **A** z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temp. prowadzi do otrzymania DNP-Arg.
- W wyniku reakcji peptydu **A** z karboksypeptydazą zostaje odszczepiona Phe.

#### 2. Peptyd B [Asp, Phe, Pro]

- W wyniku reakcji peptydu **B** z ninhydriną powstaje żółty barwnik.
- W wyniku reakcji peptydu **B** z chymotrypsyną powstaje aminokwas i dipeptyd.

#### 3. Peptyd C [Gly(2), Lys]

- Działanie na peptyd **C** karboksypeptydazą nie powoduje odszczepienia żadnego aminokwasu.
- Reakcja peptydu **C** z chlorkiem dansylu (DNS) i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temp. prowadzi do otrzymania DNS-Gly.

#### 4. Peptyd D [Glu, Lys, Phe]

- Peptyd **D** nie ulega trawieniu przez karboksypeptydazę i aminopeptydazę.
- Reakcja peptydu **D** z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temp. prowadzi do otrzymania  $\alpha$ -DNP-Lys.
- Dodatkowa informacja: aminokwas aromatyczny nie jest C-końcowym aminokwasem.

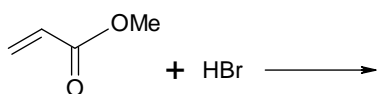
### ZADANIE B8

#### *Nienasycone związki karbonylowe*

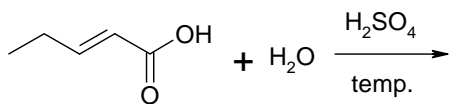
Wiązanie podwójne węgiel-węgiel w  $\alpha,\beta$ -nienasyconych związkach karbonylowych różni się reaktywnością od podwójnego wiązania w alkenach - jest mniej reaktywne w reakcjach addycji elektrofilowej i łatwiej ulega reakcji addycji nukleofilowej.

Podaj wzory produktów przedstawionych niżej reakcji addycji czynników elektrofilowych i nukleofilowych do  $\alpha,\beta$ -nienasyconych związków karbonylowych:

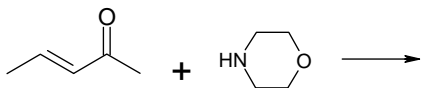
a.



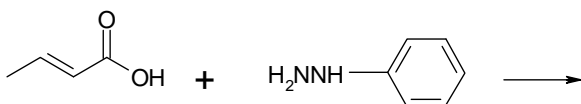
b.



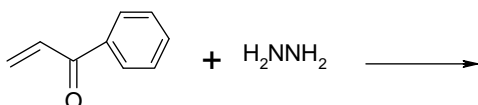
c.



d.



e.



### ZADANIE B9

#### *Monopodstawione pochodne benzenu*

1. Monopodstawione pochodne benzenu **A** i **B** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  reagują z bezwodnikiem octowym prowadząc do produktów o wzorze sumarycznym  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Reakcja ze związkiem **A** przebiega łatwo w środowisku zasadowym (np. z dodatkiem trietyloaminy). Natomiast reakcja bezwodnika octowego ze związkiem **B** wymaga zastosowania katalizatora typu kwasu Lewisa.

#### **Polecenie:**

Podaj wzory strukturalne związków **A** i **B** oraz produktów ich reakcji z bezwodnikiem octowym.

2. Monopodstawione pochodne benzenu **C**, **D**, **E** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ , zawierające w swej strukturze ugrupowanie karboksylowe ( $-\text{COO}-$ ), poddano reakcji bromowania (w różnych warunkach, z użyciem  $\text{Br}_2$ ) i uzyskano produkty o wzorze sumarycznym  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ . Stwierdzono, że najłatwiej bromowaniu ulega związek **C**, reakcja związku **D** z bromem przebiega dopiero w obecności żelaza, natomiast związku **E** w obecności np.  $\text{PBr}_3$ . Bromowanie związku **E** zakończono przez dodanie wody (hydroliza) a uzyskany produkt jest związkiem chiralnym. Istnieje jeszcze jedna monopodstawiona pochodna benzenu **F** o wzorze  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  zawierająca ugrupowanie karboksylowe. Hydroliza **F** prowadzi do związku **A**.

#### **Polecenia:**

a. Narysuj wzory strukturalne związków **C**, **D** i **E** oraz produktów ich bromowania.

b. Zaproponuj strukturę związku **F**.

c. Podaj teoretyczną liczbę sygnałów (pików) w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR dla związku **D** oraz produktu jego bromowania.

3. Monopodstawione pochodne benzenu **G**, **H**, **I** i **J** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ , zawierające

ugrupowanie karboksylowe poddano redukcji wodorem na katalizatorze palladowym i uzyskano produkty o wzorze sumarycznym  $C_9H_{10}O_2$ . Jedynie produkt redukcji związku **G** jest chiralny. Natomiast tylko produkty redukcji związków **I** oraz **J** ulegają reakcji hydrolizy. Prowadzi ona do monofunkcyjnych związków aromatycznych, które znacząco różnią się kwasowością. Związek aromatyczny o wyższym pKa uzyskano w wyniku hydrolizy produktu redukcji związku **I**. W reakcji bromowania związku **H** generowane są dwa centra stereogeniczne, co nie jest możliwe do uzyskania podczas bromowania związków **G**, **I** oraz **J**.

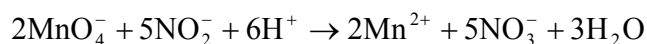
#### **Polecenia:**

- Narysuj wzory strukturalne związków **G**, **H**, **I** i **J**, wzory produktów ich redukcji oraz tam gdzie jest to możliwe, wzory produktów następczej hydrolizy.
- Podaj wzór produktu reakcji bromowania związku **H**, narysuj wszystkie możliwe stereoizomery i określ relacje między nimi.

### **ZADANIE B10**

#### ***Manganometryczne oznaczanie jonów azotanowych(III)***

W środowisku kwaśnym azotany(III) ulegają utlenieniu do azotanów(V) za pomocą  $KMnO_4$  zgodnie z równaniem:



Oznaczanie azotanów(III) w kwaśnym roztworze w miareczkowaniu bezpośrednim jak i odwrotnym daje wyniki obarczone błędami. Zdecydowanie lepszy okazał się sposób utleniania azotanów(III) w środowisku alkalicznym przez dodanie nadmiaru mianowanego roztworu  $KMnO_4$ . Następnie do roztworu wprowadza się kwas siarkowy(VI) i mianowany roztwór szczawianu sodu w nadmiarze do obecnych w roztworze alkalicznym utleniaczy. Nadmiar jonów szczawianowych odmiareczkuje się mianowanym roztworem  $KMnO_4$  do uzyskania słabo różowego zabarwienia.

Azotany(III) są jednym z inhibitorów korozji stali w żelbetonie. Oznaczanie azotanów(III) w roztworze zawierającym azotany(III) wyługowane z próbki betonu przeprowadzono zgodnie z podaną procedurą.

#### *Odczynniki i roztwory*

Szczawian sodu,  $Na_2C_2O_4$ , roztwór mianowany wzorcowy sporządzono przez odważenie 3,2450 g odpowiednio czystego szczawianu sodu, odważkę przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $500\text{ cm}^3$ .

Manganian(VII) potasu,  $KMnO_4$ , roztwór mianowany, przy nastawianiu miana na  $25,00\text{ cm}^3$  roztworu wzorcowego  $Na_2C_2O_4$  zużyto w kolejnych miareczkowaniach odpowiednio 24,90, 24,70 i  $24,65\text{ cm}^3$  roztworu  $KMnO_4$ .

Kwas siarkowy(VI),  $H_2SO_4$ , roztwór (1+3).

Wodorotlenek sodu,  $NaOH$ , roztwór o stężeniu  $2\text{ mol/dm}^3$ .

#### *Przepis wykonawczy*

Badaną próbkę o masie 1,209 g przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $200\text{ cm}^3$  i uzupełniono wodą do kreski. Po dokładnym wymieszaniu pobrano  $25,00\text{ cm}^3$  do kolby stożkowej. Dodano  $10\text{ cm}^3$

roztworu NaOH, a następnie 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu KMnO<sub>4</sub> i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną 30 minut. Po odłączeniu chłodnicy wprowadzono 20 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego(VI) i 50,00 cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu szczawianu sodu. Roztwór ogrzano do ok. 80°C i gorący miareczkowano mianowanym roztworem KMnO<sub>4</sub> zużywając 9,1 cm<sup>3</sup> roztworu. W kolejnych dwóch miareczkowaniach zużyto po 8,90 cm<sup>3</sup> titranta.

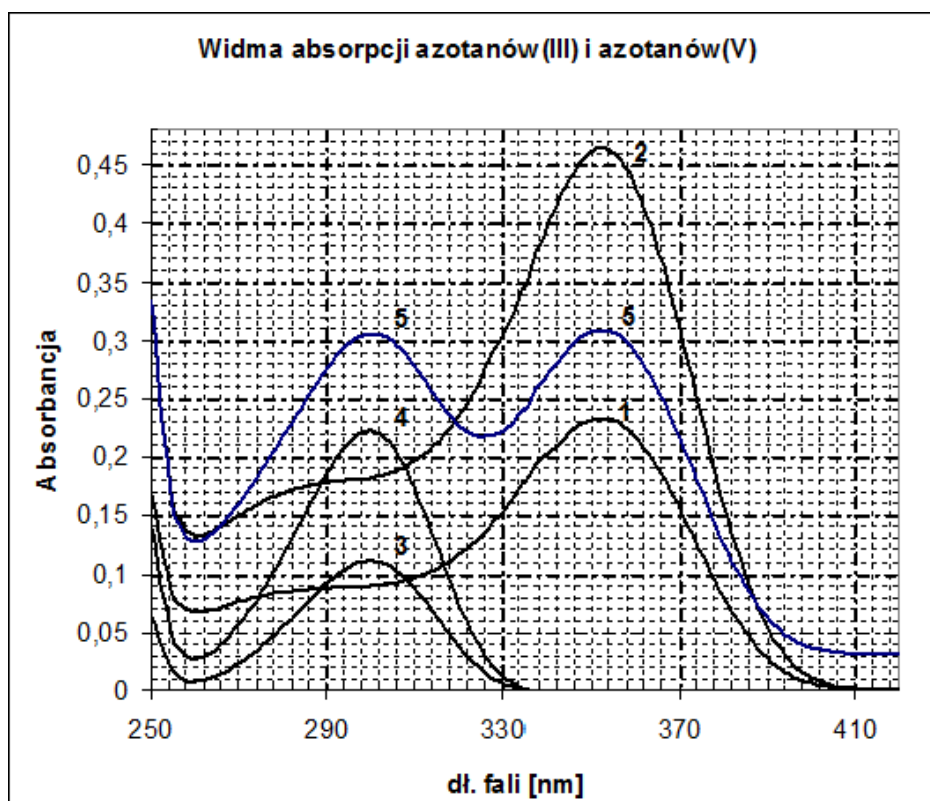
**Polecenia:**

- a. Podaj przyczyny błędów w bezpośrednim oznaczaniu azotanów(III) w środowisku kwaśnym za pomocą KMnO<sub>4</sub>.
- b. Napisz równania reakcji zachodzących podczas oznaczania azotanów(III) zgodnie z podanym przepisem wykonawczym.
- c. Oblicz dokładne stężenia roztworów szczawianu sodu i KMnO<sub>4</sub>.
- d. Wyprowadź wzór na obliczenie liczby milimoli azotanów(III) w miareczkowanym roztworze.
- e. Oblicz procentową zawartość azotanów(III) w badanej próbce.

**ZADANIE B11**

***Spektrofotometryczne oznaczanie jonów azotanowych(III) i azotanowych(V)***

Azotany(III) i azotany(V) mają charakterystyczne widma absorpcji w zakresie ultrafioletu, o niewielkiej intensywności w obszarze 280-370 nm i o znacznej intensywności w okolicy 200 nm, co może stanowić podstawę ich oznaczania na różnym poziomie stężeń. Na rysunku pokazano widma absorpcji roztworów azotanów(III) (krzywe 1 i 2) i azotanów(V) (krzywe 3 i 4) rejestrowanych w kuwetach o długości drogi optycznej 2,000 cm. Stężenia jonów dla krzywych 1- 4 wynoszą odpowiednio 200, 400, 500 i 1000 µg/cm<sup>3</sup>.



Próbkę roztworu o objętości  $10\text{ cm}^3$  w postaci niclej zawiesiny, zawierającą m.in. azotany(III) i azotany(V), wprowadzono do kolby miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$ . Po uzupełnieniu do kreski wodą i wymieszaniu porcję roztworu odwirowano i zarejestrowano widmo absorpcji w kuwecie o długości drogi optycznej  $1,000\text{ cm}$  (krzywa **5** na rysunku).

**Uwaga!** Absorbancja roztworu przy określonej długości fali jest wielkością addytywną.

Zmętnienie roztworu powoduje rozpraszanie promieniowania, obniżając poziom promieniowania po przejściu przez roztwór mierzony. Można przyjąć z niewielkim błędem, że poziom rozpraszania nie zależy od długości fali.

#### **Polecenia:**

- a.** Wyznacz długości fali do pomiaru absorbancji roztworu w celu oznaczenia stężenia azotanów(III) i azotanów(V) w mieszaninie. Wyprowadź odpowiednie wzory.
- b.** Odczytaj z rysunku odpowiednie absorbancje i wyznacz molowe współczynniki absorpcji dla azotanów(III) i azotanów(V) przy wybranych długościach fali.
- c.** Porównując widmo próbki z widmami wzorcowymi azotanów znajdź absorbancję odpowiadającą promieniowaniu rozproszonemu. Jak zmieni się sposób postępowania w oznaczaniu azotanów po uwzględnieniu mętności roztworu?
- d.** Wyznacz stężenie azotanów(III) i azotanów(V).

#### **ZADANIE B12**

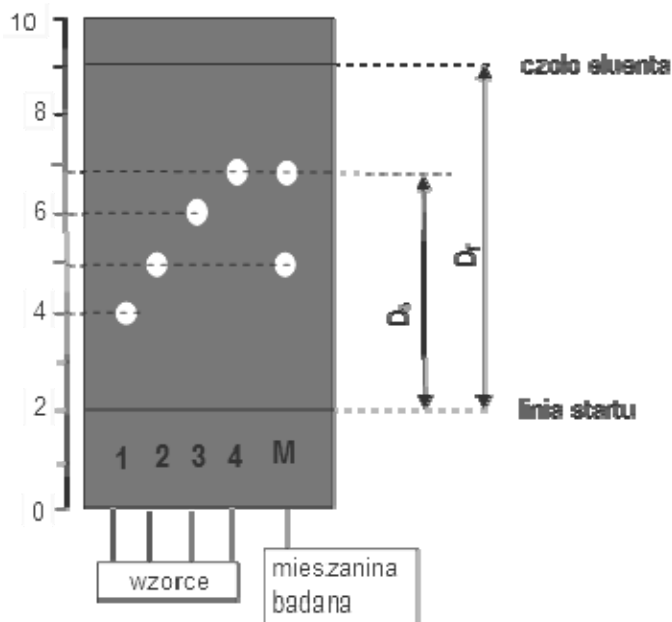
**Identyfikacja jonów halogenkowych za pomocą chromatografii cienkowsarstwowej**



Chromatografia cienkowarstwowa, z uwagi na zalety, takie jak dostępność aparatury, prostotę wykonania, niewielką objętość próbki potrzebną do badań, jest powszechnie stosowana w analizie. Jak w każdej technice chromatograficznej rozdzielanie substancji następuje na skutek różnego powinowactwa rozdzielanych substancji do fazy ruchomej i nieruchomej. Fazę nieruchomą mogą stanowić płytki szklane lub z folii aluminiowej z naniesionym materiałem porowatym takim jak krzemionka, celuloza, tlenek glinu. Eluent, czyli roztwór rozwijający, stanowi na ogół mieszaninę składającą się z wody i rozpuszczalników organicznych o różnej polarności. Eluent, dzięki siłom kapilarnym, przemieszcza się po płytce transportując składniki próbki z różną prędkością. Powoduje to rozdzielanie mieszaniny, której składniki znajdują się na płytce w różnej odległości od linii startu. Aby można było porównywać wyniki rozdziałań na różnych płytkach wprowadza się pojęcie tzw. współczynnika  $R_f$ , tj. stosunek odległości plamki od linii startu do odległości jaką pokonuje w tym czasie czoło rozpuszczalnika.

Na rysunku przedstawiono obraz płytki celulozowej uzyskanej w następującym eksperymencie:

Na płytce z folii aluminiowej o wymiarach  $3 \times 10$  cm z naniesioną celulozą, w odległości 2 cm od brzegu zaznaczono ołówkiem linię startu. W odległości 5 mm od brzegu płytki naniesiono kapilarą niewielką kroplę roztworu wzorcowego zawierającego jony chlorkowe (wzorzec 1). Następnie co 5 mm nanoszono pozostałe roztwory zawierające jony bromkowe (wzorzec 2), jodkowe (wzorzec 3), tiocyjanianowe (wzorzec 4) i badaną mieszaninę M. Płytkę wysuszone, po czym wstawiono do małej komory chromatograficznej zawierającej na dnie warstwę ok. 1 cm roztworu składającego się z amoniaku(1+3), acetonu i alkoholu butylowego



zmieszanych w stosunku 4:13:4. Po rozwinięciu chromatogramu płytkę wyjęto z komory (zaznaczając ołówkiem czoło eluatu) i wysuszone. Następnie płytkę spryskano roztworem azotanu(V) srebra, lekko podsuszone, po czym jeszcze wilgotną spryskano roztworem chromianu(VI) potasu i wysuszone.

Według danych literaturowych współczynniki  $R_f$  dla jonów chlorkowych, bromkowych, jodkowych i tiocyjanianowych wynoszą odpowiednio 0,24; 0,35; 0,56 i 0,65.

#### Polecenia:

- Oblicz współczynniki  $R_f$  dla poszczególnych wzorców.
- Zapisz równania reakcji zachodzących w trakcie wywoływania płytki.
- Oblicz współczynniki  $R_f$  dla składników mieszaniny i podaj jakie jony znajdowały się w próbce.

### Miareczkowa analiza ilościowa

Celem miareczkowej analizy ilościowej jest określanie zawartości oznaczanych substancji (analitów) w badanych roztworach (po przeprowadzeniu do roztworu badanych próbek). Wpływ na wynik oznaczenia mają wszystkie operacje, jakie wykonuje się podczas całego toku analizy, w tym sposób postępowania analitycznego stosowany do dokładnego lub przybliżonego odmierzenia substancji.

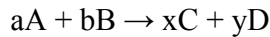
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej, podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy zwrócić na pojęcia „dokładnie” i „około”.

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do  $0,01 \text{ cm}^3$ ) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około rozumie się, że odmierzenie ilości z tolerancją  $\pm 10\%$  nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok.  $70 \text{ cm}^3$ , a pobrano dokładnie  $25,00 \text{ cm}^3$  tej próbki, to najwygodniej jest dodać  $50 \text{ cm}^3$  wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności  $50,00 \text{ cm}^3$ . Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariantcie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariantcie sporządza się roztwór kwasu szczawowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) roztworu o znanym stężeniu (titranta) w takiej ilości, by uzyskać całkowite przereagowanie substancji oznaczanej z titrantem. Koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej po zmianie barwy miareczkowanego roztworu. Po zakończeniu miareczkowania odczytuje się z biurety objętość zużytego roztworu miareczkującego, co w powiązaniu ze znajomością stężenia tego roztworu pozwala obliczyć liczbę moli substancji wprowadzonej z roztworem titranta. Uwzględniając równanie zachodzącej podczas miareczkowania reakcji wiadomo, w jakim stosunku reagują substraty, a stąd oblicza się liczbę moli

substancji oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania:



Uzyskano w wyniku miareczkowania objętość  $V_B$  titranta o stężeniu  $c_B$ . Liczba moli substancji A,  $n_A$ , w miareczkowanej próbce wyniesie:

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot n_B = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

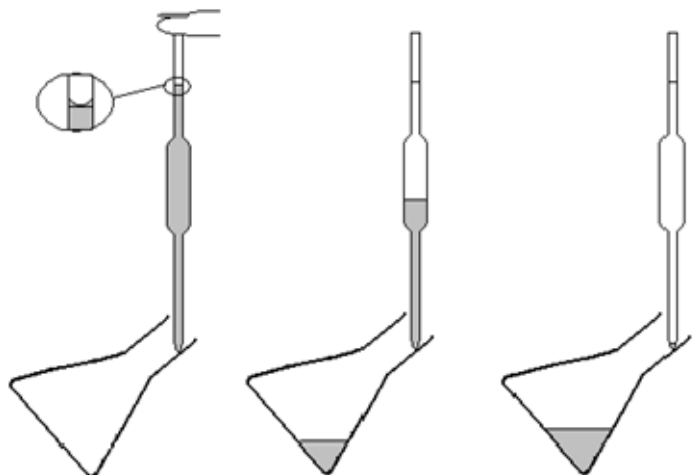
Uwzględniając masę 1 mola substancji A,  $M_A$ , masa substancji A,  $m_A$ , będzie równa:  $m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$

Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z  $\text{cm}^3$  na  $\text{dm}^3$ . Stężenie wyrażone w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w  $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , zaś masa 1 mola substancji wyrażana w  $\text{g/mol}$  równa się liczbowo  $\text{mg/mmol}$ . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzenia żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0  $\text{cm}^3$ ), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzenie cieczy do 50,0; 25,0  $\text{cm}^3$  (z dokładnością 0,05  $\text{cm}^3$ ) lub 10,0  $\text{cm}^3$  (z dokładnością do 0,02  $\text{cm}^3$ ). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0  $\text{cm}^3$  służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór  $\text{KMnO}_4$ ), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję cieczy (zwykle z kolby miarowej lub butelki) jak też, by nie rozcieńczyć porcji roztworu w pipecie. Chcąc odmierzyć poprawnie za pomocą pipety (odpipetować) dokładną objętość cieczy należy wykonać następujące czynności:

- przemyć pipetę wodą, pozostawić na chwilę w pozycji pionowej celem obcieknięcia, osuszyć bibułą zewnętrzne ścianki. Jeśli pipeta jest czysta, a tylko taką można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,
- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,
- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz



kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetą dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzenie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

Cała odmierzona porcja cieczy powinna znaleźć się na dnie naczynia, do którego była wypuszczana. Tak więc miejsca, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzegi naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy zmyć do wnętrza strumieniem wody z tryskawki.

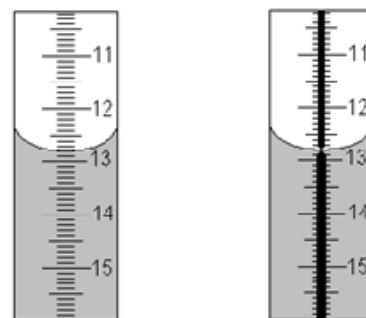
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne przeprowadzenie miareczkowania wymaga przestrzegania pewnych reguł i wykonania następujących czynności:

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ściance nie mogą pozostawać kropelki cieczy,
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ściance 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm<sup>3</sup>
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. 1-2 cm<sup>3</sup> objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkuje po kropli bacznie obserwując zmianę barwy roztworu. Wynik miareczkowania orientacyjnego odrzuca się, a z dwóch kolejnych oblicza średnią, przy czym odczytane objętości nie powinny się różnić więcej niż 0,1 cm<sup>3</sup>. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

Prawidłowy odczyt wyniku miareczkowania dla biurety z paskiem i biurety normalnej pokazano na rysunku

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach zmiana barwy roztworu wskazująca na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu



porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.

Kolby miarowe używane są najczęściej do przygotowywania roztworów o określonym stężeniu lub roztworów analizowanych próbek. Ponieważ są naczyniami miarowymi kalibrowanymi „na wlew” (producent zapewnia, że wlana objętość cieczy równa nominalnej objętości kolby wypełni ją do kreski) na ogół nie używa się ich do odmierzenia porcji roztworu.

Do odmierzenia przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm<sup>3</sup>). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm<sup>3</sup>) służą do odmierzenia przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy umożliwiające prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy odmierzenia orientacyjnych objętości cieczy, przeprowadzenia niektórych reakcji. Do mieszania zawartości zlewki służy bagietka szklana. Podczas ogrzewania w zlewce musi być umieszczona bagietka, zapobiegająca przegrzewaniu się cieczy, a zlewka powinna być przykryta szkiełkiem zegarkowym. Bagietka służy także do tak zwanego ilościowego przenoszenia roztworu ze zlewki do kolby miarowej.

Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt umożliwia łatwe mieszanie zawartości, dzięki czemu porcje dodawanego z biurety roztworu odczynnika miareczkującego, titranta, mogą szybko reagować z oznaczanym składnikiem roztworu. Jeśli miareczkowanie poprzedza operacja wymagająca zamkniętego naczynia, stosuje się kolby stożkowe ze szlifem.

Statyw – służy do przytrzymania w odpowiednim uchwycie (łapie) biurety lub kółka do lejka. Uchwyt ten jest mocowany do statywu za pomocą łącznika.

Tryskawka - służy do dopełniania do kreski wodą destylowaną kolb miarowych, do zmywania z brzegów naczyń lub ze szlifów i korka resztek roztworów z zawartym w nim analitem. Należy pamiętać, by pod koniec miareczkowania ścianki kolby spłukać wodą. W czasie uzupełniania tryskawki wodą destylowaną należy zadbać, by wykręcana z niej rurka nie była kładziona na stole laboratoryjnym, który jest „brudny” w porównaniu z czystością wody destylowanej.

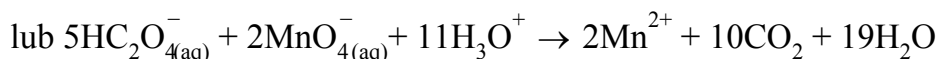
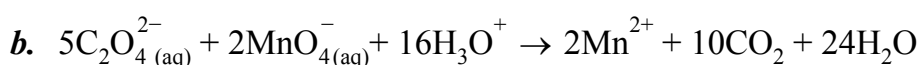
**CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE**

**ROZWIĄZANIE ZADANIA A1**

roztwór NH <sub>4</sub> Cl o stężeniu, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	<b>(c)</b> roztwór słabego kwasu, dla którego $[\text{H}^+] = (K_a c)^{1/2}$ ; $\text{pH} = (1/2) \text{p}K_a - (1/2) \log c$
roztwór NH <sub>3</sub> o stężeniu, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	<b>(f)</b> roztwór słabej zasady, dla której $[\text{OH}^-] = (K_b c)^{1/2}$ $\text{pH} = 14 - (1/2) \text{p}K_b + (1/2) \log c = 7 + (1/2) \text{p}K_a + (1/2) \log c$
roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu NH <sub>4</sub> Cl o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i NaOH o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	<b>(f)</b> roztwór słabej zasady, NH <sub>3</sub> , powstałej w reakcji (równe liczby moli reagentów): $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu NH <sub>4</sub> Cl o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i NH <sub>3</sub> o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	<b>(g)</b> roztwór buforowy, stanowiący równomolową mieszaninę NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> i NH <sub>3</sub>
roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu NH <sub>4</sub> Cl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i NaOH o stężeniu $c = 0,2 \text{ mol/dm}^3$	<b>(d)</b> w wyniku reakcji: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ pozostał nadmiar mocnej zasady, NaOH, decydujący o pH; 10-krotne zmniejszenie stężenia prowadzi do 10-krotnego zmniejszenia stężenia jonów OH <sup>-</sup>
roztwór powstały w wyniku zmieszania równych objętości roztworu CH <sub>3</sub> COOH o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i HCl o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$	<b>(a)</b> o pH roztworu decyduje kwas mocny, HCl; 10-krotne zmniejszenie stężenia prowadzi do 10-krotnego zmniejszenia stężenia jonów H <sup>+</sup>
roztwór powstały w wyniku zmieszania roztworu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i NaOH o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ , w stosunku objętościowym 2 : 3	<b>(g)</b> roztwór buforowy, stanowiący równomolową mieszaninę H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> i HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , wytworzonych w reakcjach: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (do końca) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (połowa jonów H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> przereagowała)

**ROZWIĄZANIE ZADANIA A2**

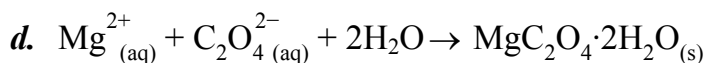
**a.** W wyniku reakcji szczawianu amonu z siarczanem magnezu w roztworze wodnym powstaje uwodniony szczawian magnezu o wzorze ogólnym MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O.



**c.** Na podstawie reakcji jonów szczawianowych z nadmanganianem można obliczyć ilość jonów szczawianowych w oznaczanym roztworze:  $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2} \times 0,016 \text{ dm}^3 \times 0,1 \text{ mol/dm}^3 = 0,004 \text{ mola}$ .

Na podstawie masy naważki związku **A** można obliczyć jego masę molową, która wynosi:  $M_A = 0,594\text{g}/0,004\text{mol} = 148,5\text{g/mol}$ .

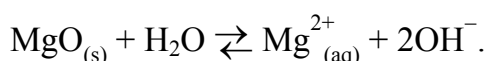
Liczba moli wody hydratacyjnej w związku **A** wynosi zatem:  $(148,5 - 112,3)/18,02 \approx 2$  mole. Zatem związek **A** ma wzór:  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



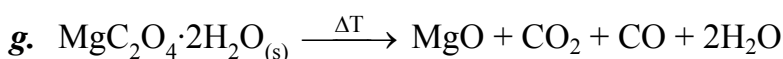
e. Wydajność reakcji otrzymywania związku **A** wynosi:

$$w_{\%} = \frac{n_A}{n_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = \frac{2,8/148,36}{5,0/246,49} \cdot 100\% = 93,0\%$$

f. Szczawian magnezu ulega rozkładowi termicznemu z utworzeniem tlenku magnezu (związek **B**). Tlenek magnezu reaguje z wodą zgodnie z równaniem:



Powstające jony  $\text{OH}^-$  nadają zasadowy odczyn roztworu, przy czym powyższa równowaga jest przesunięta w niewielkim stopniu w prawą stronę, dlatego też  $\text{MgO}$  w roztworze wodnym tworzy mleczną zawiesinę.



### ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

a. W układzie zachodzi reakcja:  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$ , ale należy pamiętać, że mamy obliczyć stałą równowagi reakcji odwrotnej wyrażaną wzorem:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}}/P^0)^2 \cdot (p_{\text{Br}_2}/P^0)}{(p_{\text{NOBr}}/P^0)^2} = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{NOBr}}^2 \cdot P^0} \quad (1)$$

Obliczamy początkowe ciśnienia cząstkowe reagentów wprowadzonych do reakcji (symbole oznaczone gwiazdką). Ciśnienie początkowe  $\text{NO}$  wprowadzonego w temperaturze  $T_1$  trzeba przeliczyć na ciśnienie w temperaturze  $T_2$ :

$$p_{\text{NO}}^* = \frac{p_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{241,3 \text{ mbar} \cdot 323,7 \text{ K}}{297,0 \text{ K}} = 0,2630 \text{ bar.}$$

Ciśnienie bromu  $\text{Br}_2$  w temperaturze  $T_2$  obliczamy z równania  $pV = nRT$ :

$$p_{\text{Br}_2}^* = \frac{n \cdot R \cdot T_2}{M \cdot V} = \frac{0,7040 \text{ g} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 323,7 \text{ K}}{2 \cdot 79,92 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1054,7 \text{ cm}^3} = 0,01124 \text{ J/cm}^3 = 0,1124 \text{ bar.}$$

Rozważamy przypadek, kiedy reakcja  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$  nie przebiega do końca i w stanie równowagi istnieją następujące związki między początkowymi liczbami moli  $n_i^*$ , oraz końcowymi  $n_i$ :

$$n_{\text{NO}}^* = n_{\text{NO}} + n_{\text{NOBr}} \quad \text{oraz} \quad n_{\text{Br}_2}^* = n_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{NOBr}}$$

Każda z substancji znajduje się w tych samych warunkach  $p$ ,  $V$  i  $T$  oraz zachodzi związek

$$p_i = \frac{n_i RT}{V},$$

a zatem:  $P_{\text{NO}}^s = P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}}$  oraz  $P_{\text{Br}_2}^s = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2}P_{\text{NOBr}}$

Ciśnienia cząstkowe  $P_{\text{NO}}$ ,  $P_{\text{Br}_2}$  i  $P_{\text{NOBr}}$  stanowią trzy niewiadome związane następującymi równaniami:

$$P_2 = P_{\text{NO}} + P_{\text{Br}_2} + P_{\text{NOBr}} \quad P_{\text{NO}}^s = P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}} \quad P_{\text{Br}_2}^s = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2}P_{\text{NOBr}}$$

Rozwiązanie powyższego układu równań daje następujące wartości ciśnień cząstkowych reagentów w stanie równowagi:

$$P_{\text{NO}} = 0,1287 \text{ bar}, \quad P_{\text{Br}_2} = 0,0452 \text{ bar}, \quad P_{\text{NOBr}} = 0,1344 \text{ bar}.$$

Obliczona z równania (1) niemianowana stała równowagi reakcji rozpadu bromku nitrozyłu wynosi  $K_p = 0,0415$ .

- b. Standardową entalpię swobodną,  $\Delta G^0$ , reakcji rozkładu bromku nitrozyłu NOBr obliczamy ze wzoru:

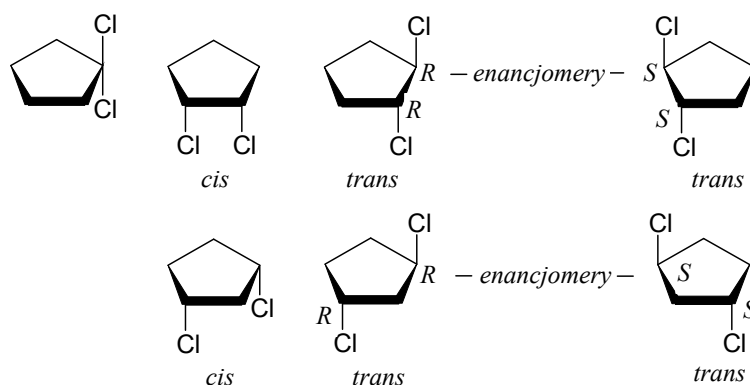
$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p = -8,314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) \cdot 323,7 \text{ K} \cdot \ln(0,0415) = 8,564 \text{ kJ}/\text{mol}.$$

- c. Z treści zadania wynika, że reakcja tworzenia bromku nitrozyłu zachodzi samorzutnie z wydzielaniem ciepła. Oznacza to, że w mieszaninie gazów reakcyjnych równowaga jest silnie przesunięta w kierunku tworzenia bromku nitrozyłu. Obliczone zgodnie z poleceniem: stała równowagi,  $K_p$ , oraz standardowa energia swobodna Gibbsa,  $\Delta G^0$ , dotyczą reakcji odwrotnej – rozkładu bromku nitrozyłu. Dodatnia wartość  $\Delta G^0$  reakcji rozkładu oznacza, że równowaga takiej odwrotnej reakcji jest w podanych warunkach znacznie przesunięta w kierunku substratów, co jest zgodne z obserwacją.

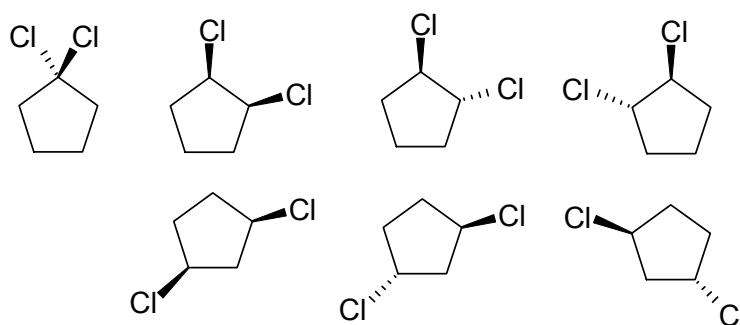
### ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

1. **A** – eter, **B** – keton, **C** – ester (lakton), **D** – amid (laktam), **E** – bezwodnik kwasowy, **F** – amina drugorzędowa.

2. Siedem izomerów:

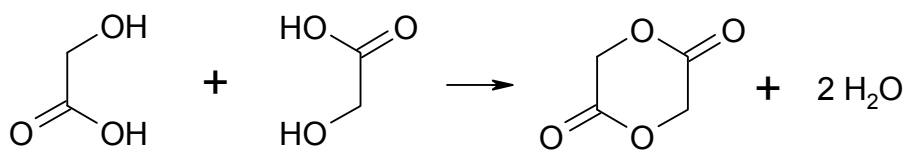
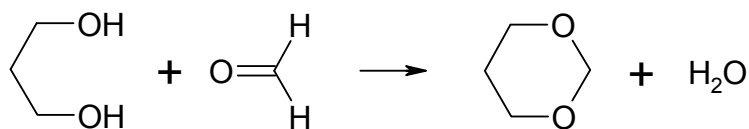


lub



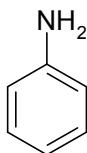
3.



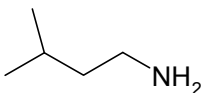


### ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

A



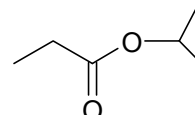
B



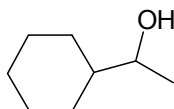
C



D



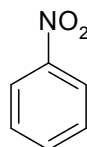
E



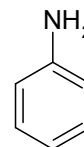
F



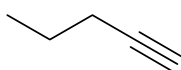
G



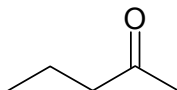
H



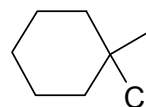
I



J



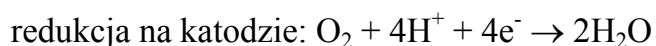
K



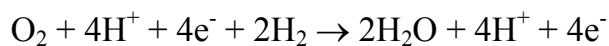
### CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

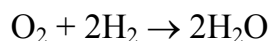
a. Równania półkowe.



Po pomnożeniu drugiego równania przez 2 i dodaniu stronami:



Po uproszczeniu:



(w reakcjach półkowych prowadzących do powstania jednej cząsteczki wody uczestniczą dwa elektrony).

b. W środowisku kwaśnym jony  $\text{H}^+$  wytwarzane na anodzie przemieszają się w roztworze elektrolitu / membranie i ulegają reakcji na katodzie.

c. Dla anody, potencjał  $E$  w temperaturze 25 °C:

$$E_a = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + (0,059/2) \log([\text{H}^+]^2/(p \text{H}_2/p^0)), p^0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{Dla katody: } E_k = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + (0,059/4) \log((p \text{O}_2/p^0) [\text{H}^+]^4).$$

Przy założeniu, że  $p \text{H}_2 = p \text{O}_2 = p^0$  (10<sup>5</sup> Pa), otrzymamy

$$\text{SEM} = E_k - E_a = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 \text{ V} - 0 \text{ V} = 1,23 \text{ V}.$$

Wartość SEM nie zależy od pH roztworu (w środowisku kwaśnym).

d. Dla reakcji zachodzącej w ogniwie, czyli syntezy wody  $Q = \Delta H_{\text{tw}}^0 = -285,8 \text{ kJ}$

Praca użyteczna jest równa zmianie entalpii swobodnej,  $\Delta G$ , czyli:

$$W = \Delta G = -\text{liczba elektronów} \cdot F \cdot \text{SEM} = -2 \cdot 96484 \text{ C/mol} \cdot 1,23 \text{ V} = -237,4 \text{ kJ}$$

(powyższe wartości odnoszą się do 1 mola wody).

$$\eta = (W/Q) 100 \% = (-237,4 / -285,8) 100 \% = 83,1 \%$$

e.  $U = I \cdot \Delta E = I(\text{SEM} - I \cdot R) = I \cdot \text{SEM} - I^2 R$ .

Maksymalną moc uzyskuje się, gdy pochodna powyższego wyrażenia wynosi zero i zmienia znak z (+) na (-). Dla pochodnej:  $\text{SEM} - 2IR$ , powyższy warunek jest spełniony, gdy  $\text{SEM} = 2IR$ , czyli  $I = \text{SEM} / 2R$ .

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B2:

a.  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  Stężenie jonów  $\text{H}^+$  jest równe stężeniu jonów utworzonych w reakcji 2 zmniejszonemu o stężenie jonów wodorowych biorących udział w reakcji 1, które jest równe stężeniu powstających cząsteczek  $\text{H}_2\text{A}$ , i powiększonemu o stężenie jonów wodorowych z dysocjacji wody (równe stężeniu jonów wodorotlenowych), czyli:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

po przekształceniach:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a1}(K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}} \quad (\text{wzór a.})$$

b. Jeśli  $K_{a1} \ll [\text{HA}^-]$  to możemy pominąć  $K_{a1}$  w mianowniku i otrzymamy:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2} [\text{HA}^-] + K_w)}{[\text{HA}^-]}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2} \cdot c + K_w)}{c}} \quad (\text{wzór b.})$$

c. Jeśli  $K_{a2} \times c \gg K_w$  to możemy pominąć  $K_w$  i otrzymamy:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (\text{wzór c.}) \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

d. Stężenie jonów wodorowych i pH roztworu  $\text{NaHCO}_3$  o stężeniu = 0,1 mol/dm<sup>3</sup> obliczone:

- ze wzoru a.	$[\text{H}^+] = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$	pH = 8,3
- ze wzoru b.	$[\text{H}^+] = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$	pH = 8,3
- ze wzoru c.	$[\text{H}^+] = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$	pH = 8,3

Niezależnie od stopnia złożoności zastosowanego równania, otrzymane wyniki są identyczne. Dlatego, dla roztworu o stężeniu 0,1 mol/l można stosować najbardziej uproszczone równanie.

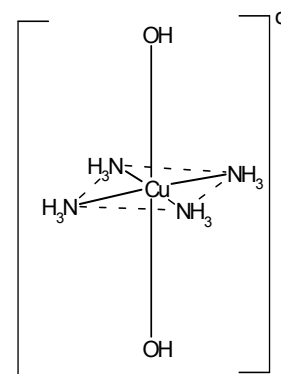


$$n_{Cu} : n_N : n_O : n_H = \frac{38,35}{M_{Cu}} : \frac{33,82}{M_N} : \frac{19,31}{M_O} : \frac{8,52}{M_H} = 0,604 : 2,414 : 1,207 : 8,452 \approx 1 : 4 : 2 : 14$$

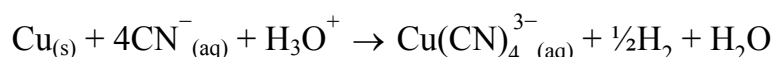
Związek C jest paramagnetykiem, więc musi zawierać w swoim składzie Cu(II). Związek ten otrzymano w roztworze amoniakalnym, więc będą w nim występowały jony tetraaminamiedzi(II) (ponieważ stosunek Cu:N = 1:4). Na tej podstawie można zaproponować wzór związku C:  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ .

f. Miedź na +1 stopniu utlenienia ma konfigurację elektronową  $3d^{10}$ , co oznacza że wszystkie elektrony są sparowane, natomiast Cu(II) ma konfigurację  $3d^9$  i jeden niesparowany elektron. Dlatego też związki zawierające Cu(II) są paramagnetykami, natomiast związki zawierające Cu(I) są diamagnetykami.

g. Wodorotlenek tetraaminamiedzi(II) ma budowę oktaedryczną. Jednak zgodnie z twierdzeniem Jahn-Tellera nie istnieją dokładnie oktaedryczne kompleksy Cu(II). Na skutek obecności niesparowanego elektronu w stanach walencyjnych centrum koordynacji następuje wydłużenie wiązań pomiędzy Cu(II) a ligandami  $OH^-$  leżącymi w pozycji *trans*, co prowadzi do deformacji oktaedru.



h. Ponieważ w roztworze zawierającym cyjanki potencjał *red-ox* układu  $Cu(CN)_4^{3-}/Cu$  jest ujemny ( $E^0 = -0,43$  V), miedź roztwarza się w KCN z wydzielaniem wodoru zgodnie z reakcją:



### ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

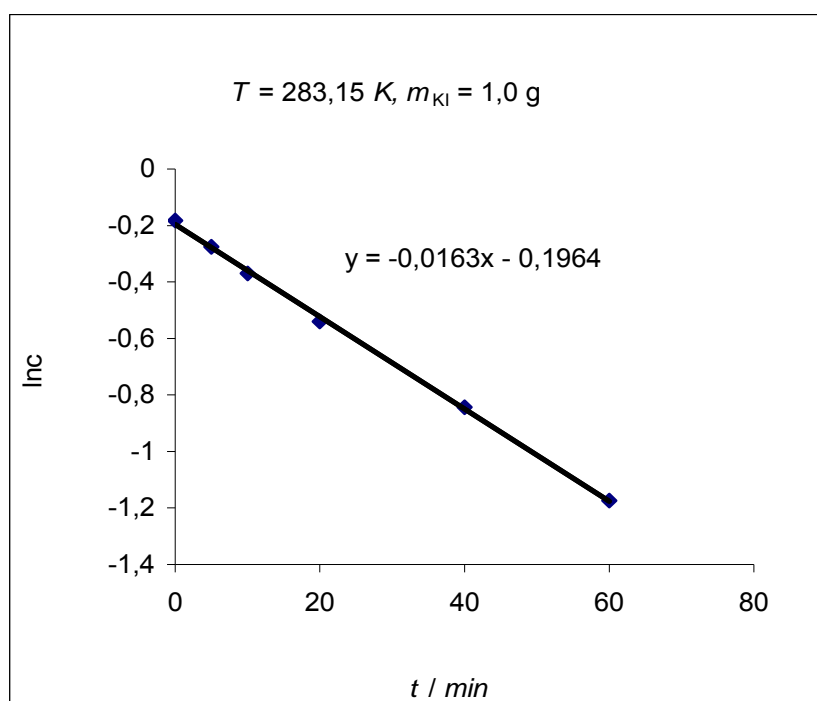
a. Obliczamy stężenia nadtlenu wodoru odpowiadające kolejnym wartościom czasu i ciśnienia tlenu ze wzoru:

$$c(H_2O_2) = (n_0 - 2 \Delta p V_g / RT) / V_c$$

gdzie  $\Delta p$  oznacza przyrost ciśnienia w stosunku do ciśnienia początkowego.

$m_{KI} = 1,0$ g			
	$T = 10$ °C	$T = 28$ °C	$T = 45$ °C
$t/\text{min}$	$c(H_2O_2) / \text{mol dm}^{-3}$		
0	0,833	0,833	0,833
5	0,760	0,722	0,651
10	0,691	0,618	0,479
20	0,583	0,435	0,259
40	0,430	0,219	0,072
60	0,309	0,113	0,022

$T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	$m_{\text{KI}} = 0,5\text{ g}$	$m_{\text{KI}} = 2,0\text{ g}$
$t/\text{min}$	$c(\text{H}_2\text{O}_2) / \text{mol dm}^{-3}$	
0	0,833	0,833
5	0,762	0,653
10	0,700	0,477
20	0,601	0,264
40	0,445	0,078
60	0,326	0,024



Stężenie  $\text{H}_2\text{O}_2$  nie maleje liniowo w funkcji czasu, natomiast zależność  $\ln(c(\text{H}_2\text{O}_2))$  od czasu jest z dobrym przybliżeniem liniowa dla wszystkich doświadczeń, co pokazano przykładowo na powyższym rysunku. Oznacza to, że reakcja jest pierwszego rzędu względem nadtlenku wodoru. Wartości pozornych stałych szybkości  $k'$  są równe współczynnikom kierunkowym tych funkcji (ze zmienionym znakiem).

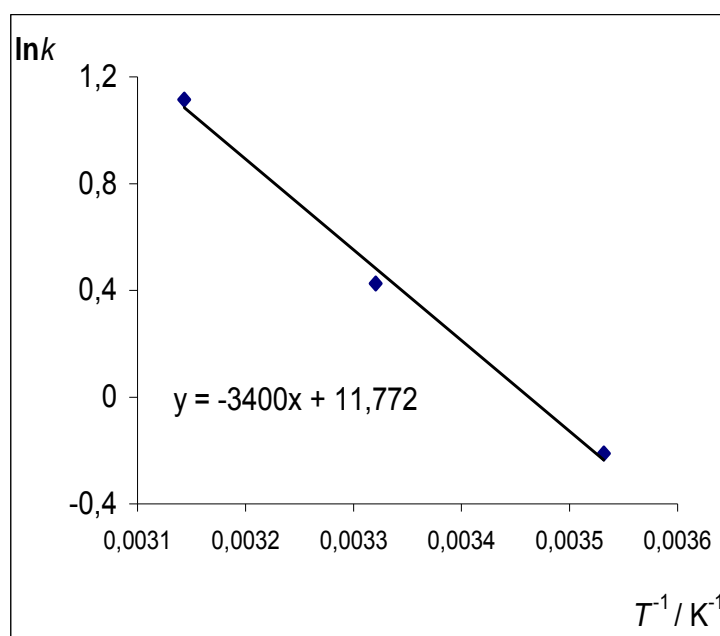
	$m_{\text{KI}} = 1,0\text{ g}$		
	$T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$
$10^2 k' / \text{min}^{-1}$	1,63	3,37	6,12

	$T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$m_{\text{KI}} = 0,5\text{ g}$	$m_{\text{KI}} = 2,0\text{ g}$
$10^2 k' / \text{min}^{-1}$	1,55	5,99

- b.** Porównanie wartości pozornych stałych szybkości  $k'$  wyznaczonych dla doświadczeń przeprowadzonych w temperaturze  $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$  prowadzi do wniosku, że rosną one w przybliżeniu proporcjonalnie do stężenia KI. A zatem  $k' = k \cdot c(\text{KI})$ , gdzie  $k$  jest rzeczywistą stałą szybkości niezależną od stężenia katalizatora. Korzystając z tej relacji obliczamy wartości  $k$  dla kolejnych temperatur. Dla  $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$   $k$  można wyznaczyć jako średnią dla trzech doświadczeń bądź stosując metodę najmniejszych kwadratów (dostępną w popularnych arkuszach kalkulacyjnych) – obie metody dają bardzo zbliżone wartości

	$T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$
$k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,81	1,53	3,05

- c.**  $v = k [\text{H}_2\text{O}_2][\text{KI}]$  Reakcja jest drugiego rzędu.
- d.** Jeśli stała szybkości etapu I jest mniejsza od stałej szybkości etapu II, to etap I jako wolniejszy decyduje o szybkości całej reakcji. Wówczas równanie kinetyczne ma postać podaną w p. **c.**
- e.** Zgodnie z równaniem Arrheniusa zależność  $\ln k$  od  $T^{-1}$  powinna być liniowa, a współczynnik kierunkowy jest równy  $-E_a/R$ .



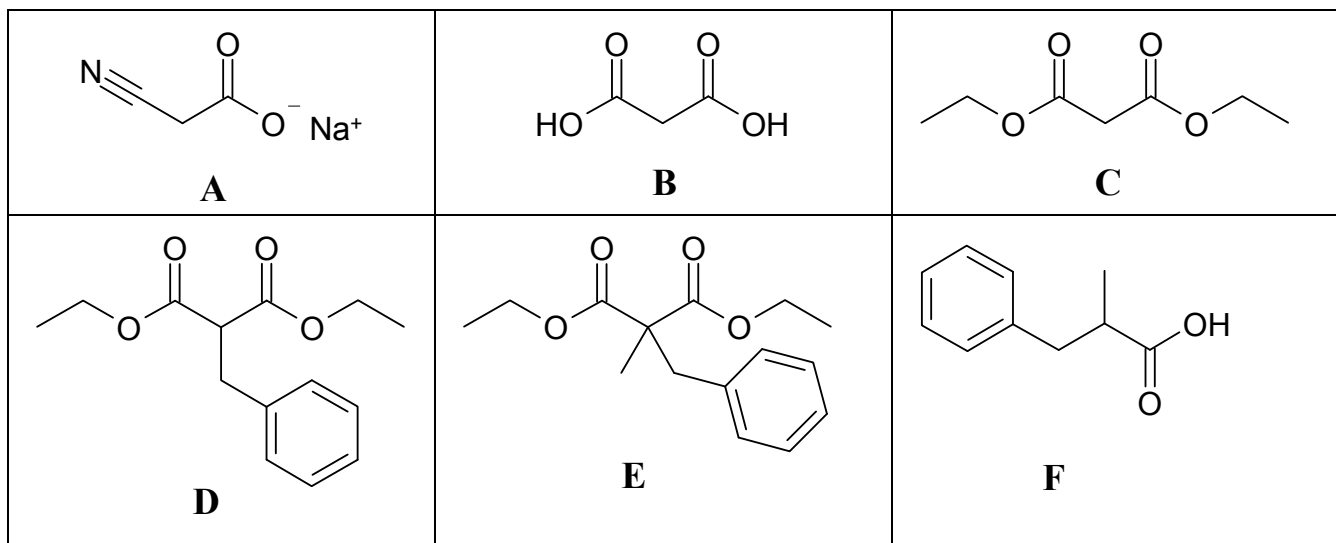
Wartość energii aktywacji obliczona na podstawie powyższej zależności wynosi

$$E_a = -(-3400) \cdot 8,314 = 28,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Energia aktywacji reakcji katalitycznej jest znacznie niższa niż niekatalizowanej.

## ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

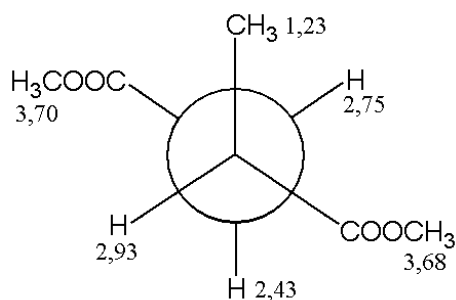
a.



b. Widmo B:  $\delta = 11,5$  ppm – protony grup karboksylowych;  
 $\delta = 3,25$  ppm – protony grupy metylenowej.

c. Związek X zawiera centrum stereogeniczne (asymetryczny atom węgla, C2) wskutek czego protony sąsiedniej grupy metylenowej (przy C3) są diastereotopowe, wykazują różne przesunięcia chemiczne, sprzęgają się między sobą (przez dwa wiązania ze stałą sprzężenia ok. dwa razy większą od stałych sprzężenia przez trzy wiązania) i mają różne stałe sprzężenia z protonem przy atomie węgla C2. Obecność centrum stereogenicznego odbija się również na różnym przesłanianiu estrowych grup metoksyłowych, dlatego w zakresie  $\delta = 3,68-3,70$  ppm są dwa sygnały.

Poniżej podany jest rzut Newmana (jednego z enancjomerów) wzdłuż wiązania C2—C3 z interpretacją widma (przy każdej grupie podana jest wartość przesunięcia chemicznego  $\delta$  w ppm odpowiednich protonów):

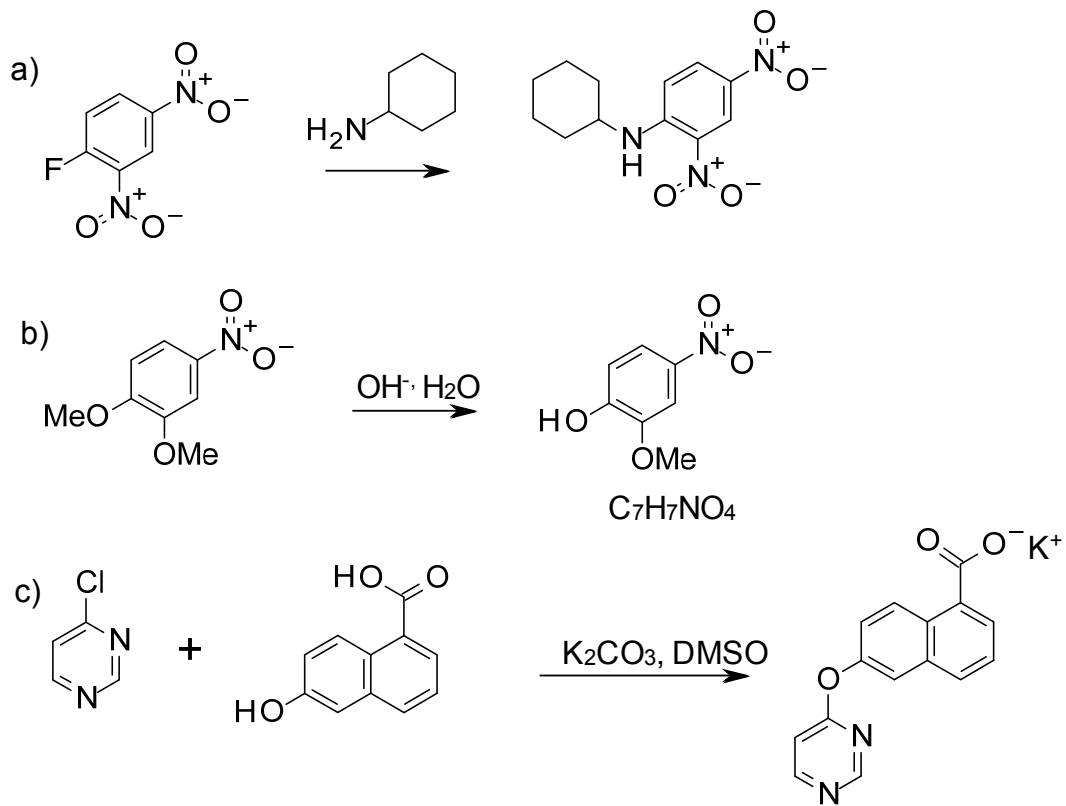


d.

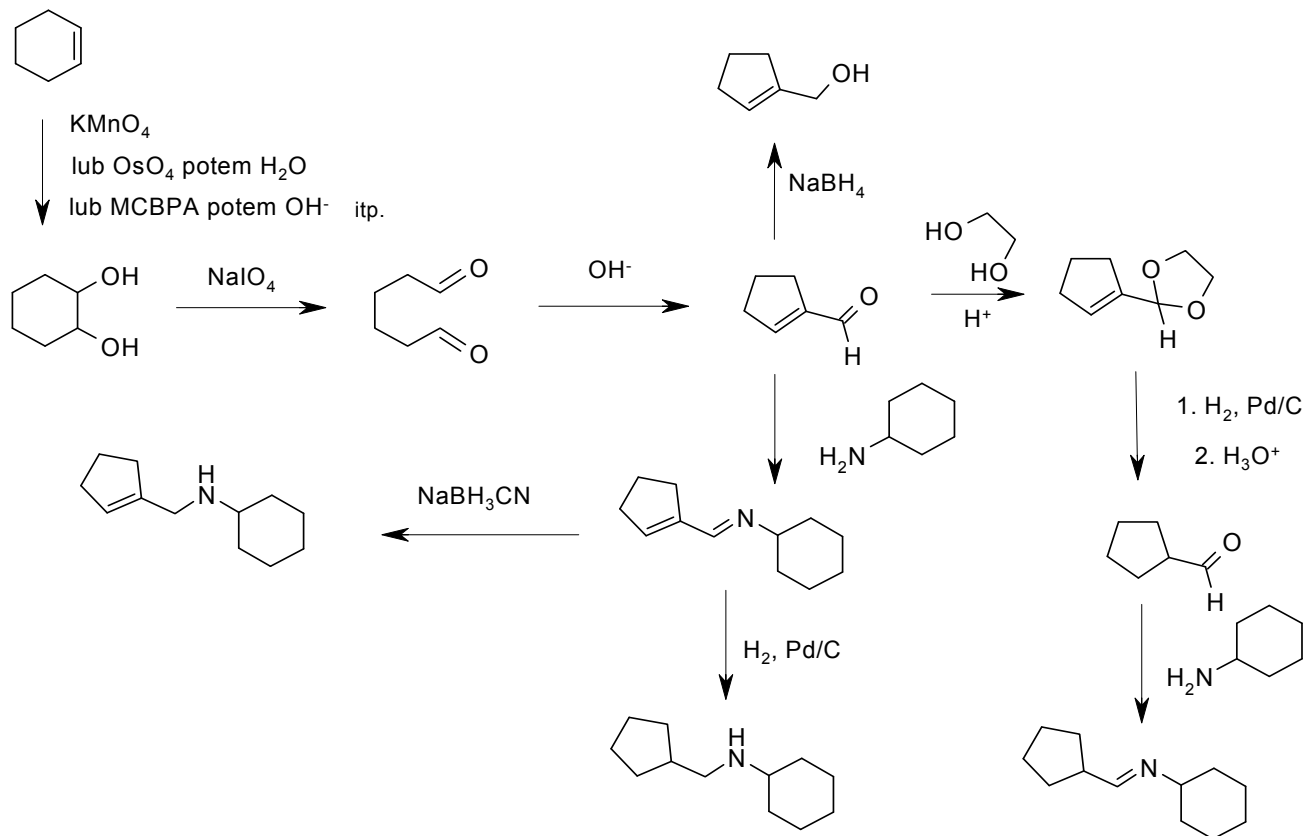


**ROZWIĄZANIE ZADANIA B6:**

1.



2.a.





- b.** Stereochemia produktu zależy od mechanizmu reakcji *cis*-hydroksylacji.
- c.** Redukcja reductorami typu NaBH<sub>4</sub> czy NaBH<sub>3</sub>CN przebiega poprzez oddanie jonu wodorkowego (H<sup>-</sup>). Moc reductora możemy zatem w przybliżeniu określić porównując zdolność jonów BH<sub>3</sub>X<sup>-</sup> do odłączania jonu H<sup>-</sup>. Ponieważ BH<sub>3</sub> jest słabszym kwasem Lewisa niż BH<sub>2</sub>CN (grupa -CN ma silne właściwości elektronowo akceptorowe), zatem łatwiej odłączyć jest jon H<sup>-</sup> (który możemy potraktować jako zasadę Lewisa) z jonu BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. NaBH<sub>4</sub> jest zatem silniejszym reductorem niż NaBH<sub>3</sub>CN.
- d.** Przykładowe metody: <sup>1</sup>H NMR, IR, hydroliza chemiczna w warunkach kwaśnych
- e.** Przykładowe reakcje, którym ulegają związki karbonylowe różnego typu: kondensacja aldolowa, addycja nukleofilowa do grupy karbonylowej (np. tworzenie cyjanohydrin), utlenienie, redukcja, tworzenie imin, oksymów i hydrazonów, reakcje związków karbonylowych α,β-nienasyconych (m.in. addycja Michela) i wiele innych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

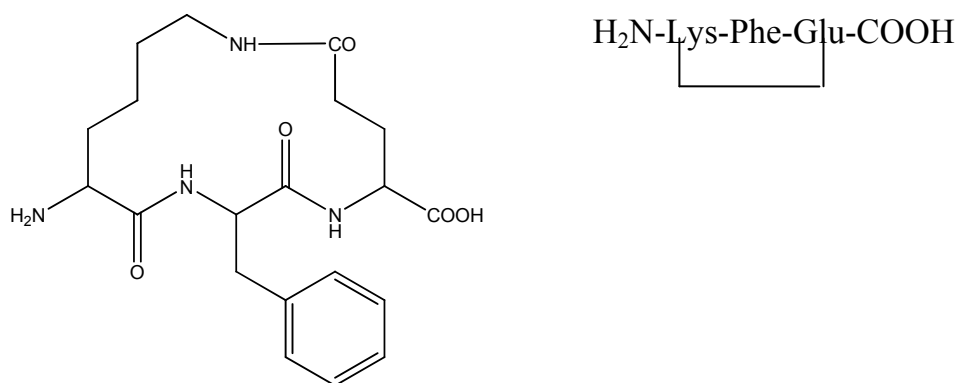
1. Reakcja z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temp. pozwala na określenie aminokwasu znajdującego się na N-końcu peptydu (degradacja Sangera). Wniosek - na N-końcu znajduje się Arg  
Karboksypeptydazy odszczepiają od C-końca peptydu kolejne aminokwasy – wniosek na C-końcu znajduje się Phe. Peptyd A to: Arg-Tyr-Phe.
2. Aminokwasy posiadające pierwszorzędową grupę aminową, w reakcji z ninhydriną tworzą niebieski barwnik, Pro, która ma drugorzędową grupę aminową tworzy w tej reakcji barwnik żółty.  
Chymotrypsyna jest enzymem rozcinającym peptyd po stronie grupy karboksylowej aminokwasów z aromatycznym łańcuchem bocznym (Phe, Trp, Tyr). Obecność w produktach hydrolizy chymotrypsyną dipeptydu wskazuje, że Phe jest środkowym aminokwasem badanego tripeptydu. Peptyd B to: Pro-Phe-Asp.
3. Brak podatności na działanie karboksypeptydazy świadczy, że badany peptyd albo nie ma na C-końcu wolnej grupy karboksylowej, albo występuje w nim układ nierozpoznawalny przez ten enzym. Ponieważ we wstępie jest informacja, że badane peptydy mają na C-końcu grupę karboksylową, dlatego ten peptyd musi zawierać na C-końcu układ nierozpoznawalny przez enzym. Może to być aminokwas, w którym grupa funkcyjna w łańcuchu bocznym jest zaangażowana w wiązanie kowalencyjne (np. peptydowe).  
Reakcja peptydu z chlorkiem dansylu (DNS) i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temp. prowadzi do otrzymania pochodnej dansylowej N-końcowego aminokwasu (DNS-Gly) lub do otrzymania dansylo pochodnych aminokwasów mających wolną grupę aminową w łańcuchu bocznym (Lys). Otrzymanie DNS-Gly wskazuje, że aminokwasem N-końcowym była Gly, a Lys występująca w badanym peptydzie nie miała wolnej grupy ε-aminowej.



4. Brak podatności na działanie karboksypeptydazy i aminopeptydazy świadczy, że badany peptyd albo nie posiada na C-końcu wolnej grupy karboksylowej i wolnej grupy aminowej na N-końcu, albo występują w nim ugrupowania nierozpoznawalne przez te enzymy.

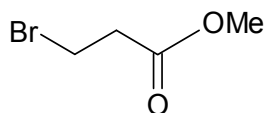
Otrzymanie w reakcji z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następczej kwaśnej hydrolizy produktu w podwyższonej temp.  $\alpha$ -DNP-pochodnej Lys, wskazuje, że grupa  $\epsilon$ -aminowa Lys nie była w badanym peptydzie wolna.

Peptyd D jest związkiem cyklicznym powstałym z połączenia łańcuchów bocznych Lys i Glu.

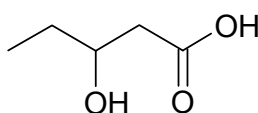


### ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

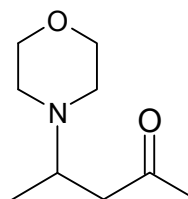
a.



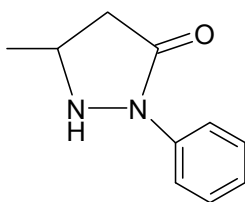
b.



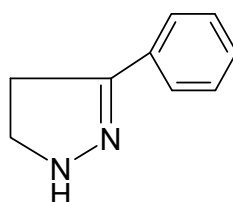
c.



d.

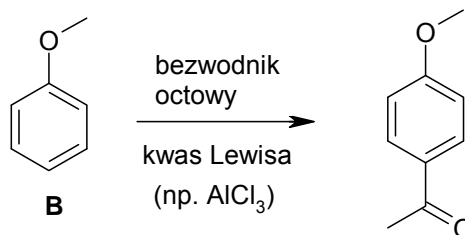
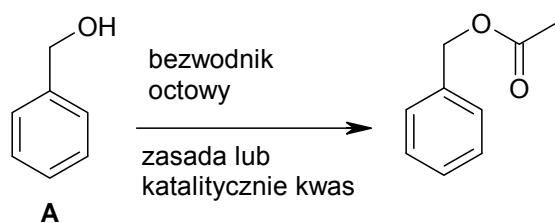


e.

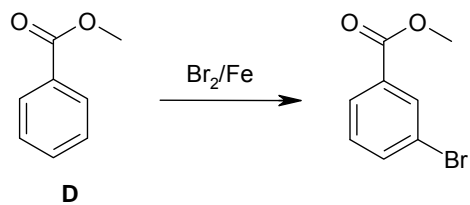
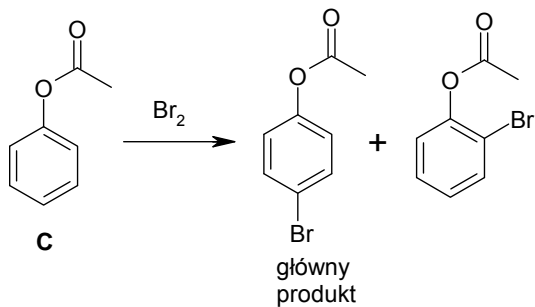


### ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

1.

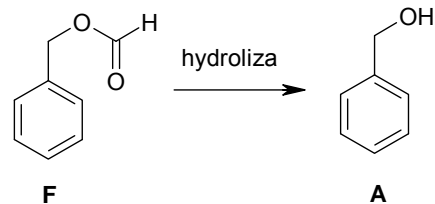
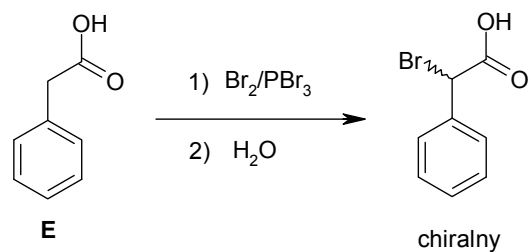


2.

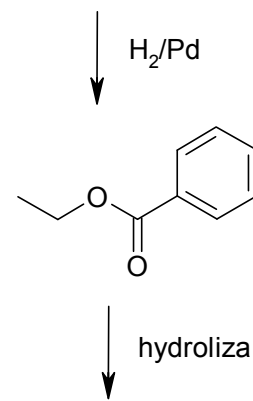
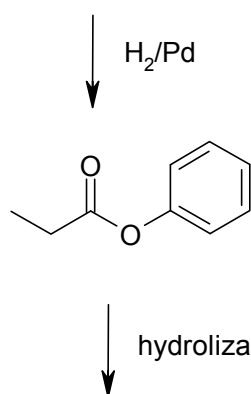
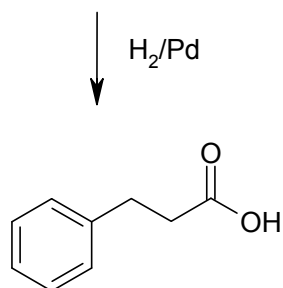
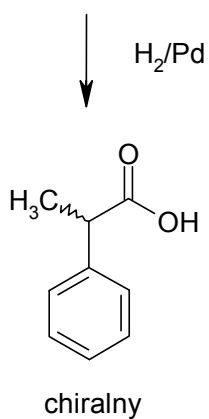
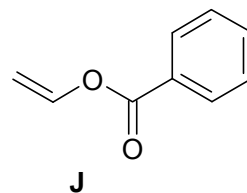
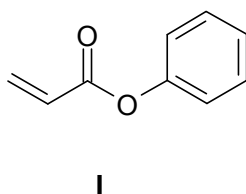
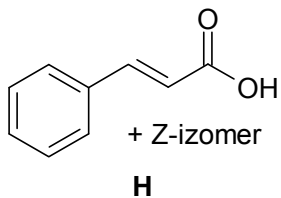
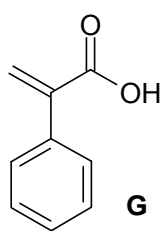


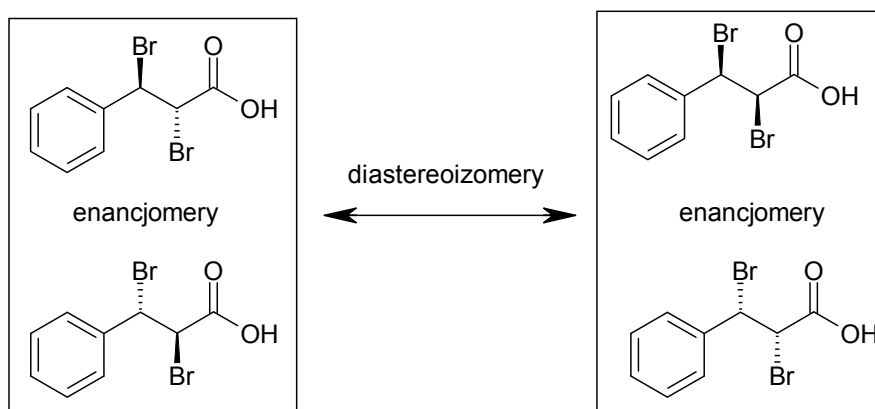
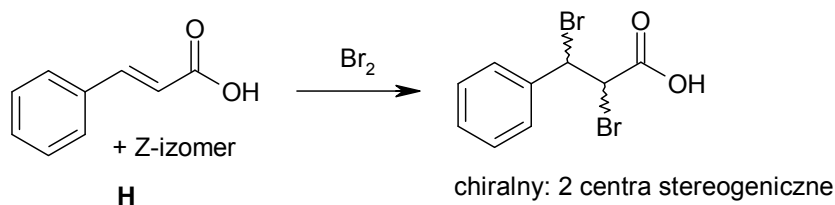
6 pików w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR (równocenne atomy węgla w grupie fenylovej)

8 pików w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR (brak równocennych atomów węgla)



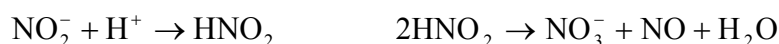
3.



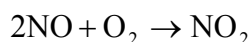


### ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

**a.** Przyczyną błędów oznaczania jonów azotanowych(III) w środowisku kwaśnym jest nietrwałość kwasu azotowego(III), który ulega rozpadowi z wydzielaniem tlenu azotu(II) zgodnie z równaniami:

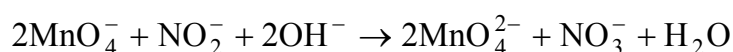


Tlenek azotu(II) jest utleniany przez tlen z powietrza do ditlenku azotu(IV), według równania:

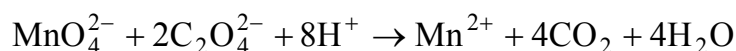


Powoduje to zaniżone wyniki oznaczania.

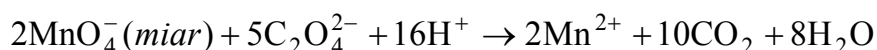
**b.** W środowisku alkalicznym zachodzi utlenianie azotanów(III) do azotanów(V):



Po dodaniu kwasu siarkowego(VI) i szczawianu sodu zachodzą reakcje:



Nadmiar jonów szczawianowych jest odmiareczkowany roztworem  $\text{KMnO}_4$  zgodnie z równaniem:



**c.** Stężenie roztworu wzorcowego szczawianu sodu jako substancji podstawowej wynosi:

$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V} = \frac{3,245}{134 \cdot 0,500} = 0,04843 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$$

Zgodnie z równaniem reakcji utleniania jonów szczawianowych za pomocą  $\text{KMnO}_4$  można zapisać:

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{2}{5} n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \Rightarrow c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \cdot 25 \cdot c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{20 \cdot 0,0483}{(24,7 + 24,65)} = 0,01963 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$$

Wynik pierwszego miareczkowania odrzucono.

- d. Liczba milimoli dodanego  $\text{KMnO}_4$  odpowiada sumie milimoli nadmiaru jonów manganianowych(VII) i jonów manganianowych(VI) powstałych w reakcji redukcji przez jony azotanowe(III). Łączne zużycie  $\text{KMnO}_4$  to suma liczby milimoli dodana na początku oznaczania i liczby milimoli zużytej do odmiareczkowania nadmiaru jonów szczawianowych.

$$n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{MnO}_4^-(\text{nadm})} + n_{\text{MnO}_4^-(\text{miar})} + n_{\text{MnO}_4^{2-}}$$

$$n_{\text{MnO}_4^-(\text{nadm})} + n_{\text{MnO}_4^-(\text{miar})} = n_{\text{KMnO}_4} - n_{\text{MnO}_4^{2-}}$$

Liczba moli jonów szczawianowych jest równa:

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} (n_{\text{MnO}_4^-(\text{nadm})} + n_{\text{MnO}_4^-(\text{miar})}) + 2n_{\text{MnO}_4^{2-}} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4} - \frac{1}{2} n_{\text{MnO}_4^{2-}}$$

$$n_{\text{MnO}_4^{2-}} = 5n_{\text{KMnO}_4} - 2n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

Liczba moli jonów manganianowych(VI) jest dwukrotnie większa niż liczba moli jonów azotanowych(III), a więc:

$$n_{\text{NO}_2^-} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4} - n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} (50 + V_{\text{KMnO}_4}) \cdot c_{\text{KMnO}_4} - 50 \cdot c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

- e) Ponieważ próbkę przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $200 \text{ cm}^3$ , a do oznaczeń brano po  $25 \text{ cm}^3$  roztworu, uzyskany w miareczkowaniu wynik należy pomnożyć przez 8. Obliczając zawartość procentową należy uwzględnić masę 1 mmola azotanów(III). Wynik pierwszego miareczkowania należy odrzucić.

$$m_{\text{NO}_2^-} = \left( \frac{5}{2} (50 + 8,9) \cdot 0,01963 - 50 \cdot 0,04843 \right) \cdot 46 \cdot 8 = 172,45 \text{ [mg]}$$

Stanowi to 14,26% azotanów(III) w badanej próbce.

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA B11**

- a. Azotany(III) mogą być oznaczane bezpośrednio przez pomiar absorbancji przy długości fali 353 nm, gdzie występuje maksimum absorpcji. W maksimum absorpcji azotanów(V) przy długości fali 300 nm absorbują także azotany(III). Mierzona absorbancja przy tej długości fali jest sumą absorbancji azotanów(III) i azotanów(V). Korzystając z zależności Lamberta-Beera dla pojedynczej substancji w roztworze przy określonej długości fali można zapisać:

$$A = \varepsilon c l$$

gdzie:  $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]

$c$  – stężenie [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]

$l$  – grubość warstwy pochłaniającej, [cm]

Ogólnie dla mieszaniny substancji **1** i substancji **2** spełniających prawo Lamberta-Beera, wykorzystując addytywność absorbancji, zapisuje się:

$$A_1 = \varepsilon_{1,1} c_1 l + \varepsilon_{1,2} c_2 l \qquad A_2 = \varepsilon_{2,1} c_1 l + \varepsilon_{2,2} c_2 l$$

gdzie:  $A_1, A_2$  – absorbancja przy długości fali odpowiednio  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ ,

$\varepsilon_{1,1}, \varepsilon_{2,1}$  – molowe współczynniki absorpcji substancji **1** przy długości fali odpowiednio  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ ;

$\varepsilon_{1,2}, \varepsilon_{2,2}$  – molowe współczynniki absorpcji substancji **2** przy długości fali odpowiednio  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$ ;

$c_1, c_2$  – stężenia, w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , odpowiednio substancji **1** i **2** w mieszaninie.

Dla pary azotany(III) i azotany(V) sytuacja się upraszcza, bowiem azotany(V) nie absorbują przy 353 nm. Tak więc:

$$A_{353} = \varepsilon_{353, \text{NO}_2^-} \cdot c_{\text{NO}_2^-} \cdot l \Rightarrow c_{\text{NO}_2^-} = \frac{A_{353}}{\varepsilon_{353, \text{NO}_2^-} \cdot l}$$

W celu wyznaczenia molowego współczynnika absorpcji należy dla krzywych 1 i 2 z rysunku odczytać wartości absorbancji przy długości fali 353 nm, a następnie uwzględniając stężenie i grubość warstwy obliczyć molowe współczynniki absorpcji, po czym je uśrednić.

W celu wyznaczenia stężenia azotanów(V) w mieszaninie należy od absorbancji mieszaniny odjąć absorbancję przypadającą na azotany(III). Konieczna jest do tego znajomość molowego współczynnika absorpcji azotanów(III), a do dalszych obliczeń także azotanów(V) przy długości fali 300 nm.

$$A_{300} = \varepsilon_{300, \text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{NO}_3^-} \cdot l + \varepsilon_{300, \text{NO}_2^-} \cdot c_{\text{NO}_2^-} \cdot l \Rightarrow c_{\text{NO}_3^-} = \frac{A_{300} - \varepsilon_{300, \text{NO}_2^-} \cdot c_{\text{NO}_2^-} \cdot l}{\varepsilon_{300, \text{NO}_3^-} \cdot l}$$

Po podstawieniu wyrażenia na stężenie azotanów(III) otrzymuje się zależność:

$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{A_{300} - \frac{\varepsilon_{300, \text{NO}_2^-}}{\varepsilon_{353, \text{NO}_2^-}} \cdot A_{353}}{\varepsilon_{300, \text{NO}_3^-} \cdot l} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

**b.** W tabeli podano odczytane z wykresu absorbancje i obliczone na tej podstawie odpowiednie molowe współczynniki absorpcji po uwzględnieniu stężeń i grubości warstwy roztworu.

	Krzywa 1	Krzywa 2	Krzywa 3	Krzywa 4
$A_{300}$	0,090	0,185	0,110	0,225
$A_{353}$	0,235	0,465		

$\varepsilon_{300, \text{NO}_2^-}$	$\varepsilon_{300, \text{NO}_3^-}$	$\varepsilon_{353, \text{NO}_2^-}$
10.49	6.90	26.88

**c.** Z porównania widm na rysunku widać, że ani azotany(III), ani azotany(V) nie absorbują przy długości fali 420 nm. Absorbancja przy tej długości fali obserwowana dla krzywej **5** odpowiada poziomowi rozpraszania promieniowania na drobinach zawiesiny. Korzystając z uwagi, że poziom promieniowania rozproszonego nie zależy od długości fali należy od absorbancji przy długościach fali 300 nm i 353 nm odjąć absorbancję przy 420 nm. W tabeli podano absorbancje odczytane z krzywej **5** oraz skorygowane. Ze skorygowanych wartości, po uwzględnieniu

wyliczonych wcześniej molowych współczynników absorpcji obliczono stężenie jonów w mierzonej próbce, której widmo przedstawia krzywa 5.

Długość fali	300 nm	353 nm	420 nm
Absorbancja odczytana	0,305	0,31	0,03
Absorbancja skorygowana	0,275	0,280	

Oznaczany jon	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Oznaczone stężenie, mol dm <sup>-3</sup>	0,0104	0,0240
Oznaczone stężenie, µg cm <sup>-3</sup>	479	1489

- d.** Ponieważ próbkę przed pomiarem rozcieńczono 10 razy (10 cm<sup>3</sup> do 100 cm<sup>3</sup>), stężenie jonów azotanowych(III) wynosi 4,79 mg·cm<sup>-3</sup> (0,104 mol·dm<sup>-3</sup>), a jonów azotanowych(V) 14,89 mg·cm<sup>-3</sup> (0,240 mol·dm<sup>-3</sup>).

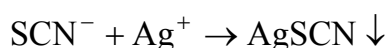
### **ROZWIĄZANIE ZADANIA B12**

- a.** Podano w tabeli odległość środka plamki od linii startu dla kolejnych wzorców D<sub>s</sub>, odległość czoła eluenta D<sub>r</sub> oraz wyznaczone współczynniki R<sub>f</sub>.

Wzorzec	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	D <sub>r</sub>
D <sub>s</sub>	2	2.9	4	4.8	7,1
R <sub>f</sub>	0,282	0,408	0,563	0,676	

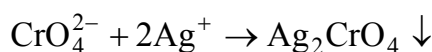
Uzyskane wyniki pokrywają się z danymi literaturowymi.

- b.** Po spryskaniu płytki azotanem srebra zachodzą reakcje wydzielenia halogenków srebra, plamki są niewidoczne.



Podobnie przebiegają reakcje z halogenkami.

W wyniku kolejnego spryskania płytki chromianem(VI) potasu pojawia się brunatno-czerwone zabarwienie od powstającego chromianu srebra. Miejsca, gdzie jony srebra zostały związane w trwalsze halogenki, pozostają jasnożółte.



- c.** Odległości plamek od linii startu dla mieszaniny wynoszą 2,9 i 4,7 cm. Obliczone współczynniki R<sub>f</sub> wynoszą odpowiednio 0,408 i 0,662. Wartości te wskazują, że próbka badana zawiera jony bromkowe i tiocyjanianowe.