

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Odczyn roztworów

Określ odczyn podanych niżej roztworów wodnych (kwaśny, zasadowy, obojętny lub bliski obojętnego^{*}).
Odpowiedzi krótko uzasadnij. Stężenia roztworów elektrolitów wynoszą 0,1 mol/dm³.

Roztwory NH_4Cl i NaOH zmieszane w stosunku objętościowym 2:1 ($K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10}$)	
Roztwory Na_2CO_3 i NaHCO_3 zmieszane w stosunku objętościowym 1:2 ($K_a(\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}) = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_a(\text{HCO}_3^-) = 5 \cdot 10^{-11}$)	
Roztwory CH_3COONa i NaCl zmieszane w stosunku objętościowym 1:1 ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$)	
Roztwory KF i HCl zmieszane w stosunku objętościowym 2:1 ($K_a(\text{HF}) = 6 \cdot 10^{-4}$)	
Roztwór powstały przez rozpuszczenie gazowego NO_2	
Roztwory NaOH i HCl zmieszane w stosunku objętościowym 1: 0,999	
Roztwory CuSO_4 i Na_2SO_4 zmieszane w stosunku objętościowym 1:1	
Roztwory CH_3COOH i NaOH zmieszane w stosunku objętościowym 1:1	
Roztwory NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 zmieszane w stosunku objętościowym 1:1 ($K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-13}$)	
Roztwór przy elektrodzie, na której przebiega redukcja wody (roztwór obojętny) do wodoru.	

^{*} Odczyn bliski obojętnego : $\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$

ZADANIE A2

Tlenek i węglan wapnia

Próbkę mieszaniny tlenku wapnia oraz węglanu(IV) wapnia ogrzewano w temperaturze około 900 °C w piecu w atmosferze azotu. Po ochłodzeniu stwierdzono, że w stałych produktach rozkładu termicznego występuje jeden związek, a masa próbki zmniejszyła się o 31,0%.

Polecenia:

- Podaj wzór związku zidentyfikowanego po wygrzaniu mieszaniny. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- Napisz równanie reakcji zachodzącej podczas wygrzewania mieszaniny.
- Oblicz skład mieszaniny tlenku wapnia oraz węglanu(IV) wapnia (wyrażony w postaci ułamków wagowych).
- Tlenek wapnia jest wykorzystywany m.in. do otrzymywania wapna gaszonego. Podaj równanie reakcji zachodzącej podczas tego procesu.
- Naszkicuj i omów budowę przestrzenną anionu węglanowego.
- Oblicz stężenie molowe jonów Ca^{2+} w nasyconym roztworze węglanu wapnia. Przyjmij, że iloczyn rozpuszczalności tej soli w temperaturze 25 °C wynosi $3,3 \cdot 10^{-9}$.

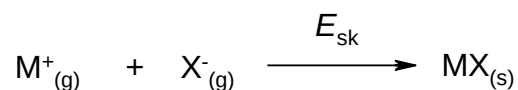
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Ca – 40,08 g/mol, C – 12,01 g/mol, O – 16,00 g/mol, H – 1,008 g/mol

ZADANIE A3

Energia sieci krystalicznej związków jonowych

Energia sieci krystalicznej E_{sk} jest zdefiniowana jako entalpia reakcji tworzenia kryształu ze składników (jonowych lub niejonowych) występujących w fazie gazowej. Dla kryształów jonowych związku MX proces ten można opisać równaniem:



Energia sieci krystalicznej jest ważnym parametrem charakteryzującym trwałość kryształu. W związkach jonowych jej wartość jest zależna od siły oddziaływań między kationami i anionami. Wartości E_{sk} nie można wyznaczyć bezpośrednio doświadczalnie, natomiast do jej obliczenia stosuje się prawo Hessa. Dysponując charakterystyką energetyczną procesów, które można powiązać w odpowiedni cykl termochemiczny, tzw. cykl Bornha-Habera, wyznaczamy szukaną wartość E_{sk} .

Dane termochemiczne potrzebne do obliczeń są zamieszczone w tabeli 1 i oznaczone następującymi symbolami:

ΔH_{tw} - entalpia tworzenia substancji z pierwiastków w stanach standardowych

E_{j} - energia jonizacji

E_{pe} - energia powinowactwa elektronowego – energia przyłączenia elektronu do atomu lub jonu w fazie gazowej.

Tabela 1.

	$\Delta H_{\text{tw}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1} (T = 298 \text{ K})$	$E_j / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{pe}} / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{NaF}_{(\text{s})}$	-572		
$\text{MgO}_{(\text{s})}$	-602		
$\text{Na}_{(\text{g})}$	109		
$\text{Mg}_{(\text{g})}$	146		
$\text{F}_{(\text{g})}$	77		
$\text{O}_{(\text{g})}$	250		
$\text{Na}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Na}^{+}_{(\text{g})} + \bar{\text{e}}$		496	
$\text{Mg}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Mg}^{+}_{(\text{g})} + \bar{\text{e}}$		738	
$\text{Mg}^{+}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(\text{g})} + \bar{\text{e}}$		1450	
$\text{F}_{(\text{g})} + \bar{\text{e}} \rightarrow \text{F}^{-}_{(\text{g})}$			-328
$\text{O}_{(\text{g})} + \bar{\text{e}} \rightarrow \text{O}^{-}_{(\text{g})}$			-141
$\text{O}^{-}_{(\text{g})} + \bar{\text{e}} \rightarrow \text{O}^{2-}_{(\text{g})}$			844

Polecenia:

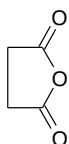
- Naszkicuj cykl termochemiczny pozwalający na wyznaczenie wartości E_{sk} dla fluorku sodu NaF.
- Zapisz odpowiednie równanie i oblicz wartość E_{sk} dla NaF.
- W analogiczny sposób zapisz równanie i wykonaj obliczenia E_{sk} dla tlenku magnezu(II) MgO.
- Porównaj obliczone wartości E_{sk} . Wiedząc, że parametry geometryczne jonów i sieci krystalicznych (odległości międzyjonowe) w kryształach NaF i MgO są podobne, wyjaśnij różnicę pomiędzy otrzymanymi wynikami.

ZADANIE A4**Test z chemii organicznej**

Wybierz jedną, lub więcej poprawnych odpowiedzi na poniższe polecenia i pytania:

1. Który związek zawiera sprzężone wiązania podwójne ?

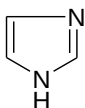
A.



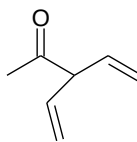
B.



C.



D.



2. Wskaż związek, który najłatwiej przyłączy cząsteczkę Br_2

A. toluen

B. glicyna

C. 3-bromocykloheksen

D. aldehyd benzoesowy

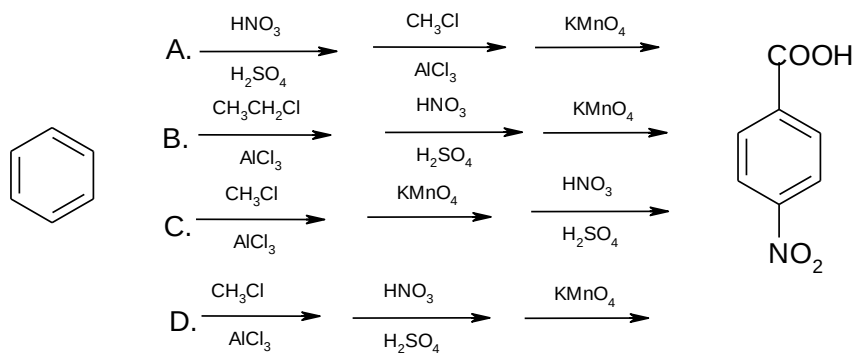
3. Dokończ zdanie: Octan etylu można otrzymać w reakcji...

A. ... kwasu octowego z etanolem w obecności katalitycznych ilości H_2SO_4 B. ... etanalu z etanolem w obecności katalitycznych ilości H_2SO_4

C. ... etanolu z octanem sodu

D. ... bromku etylu z octanem sodu

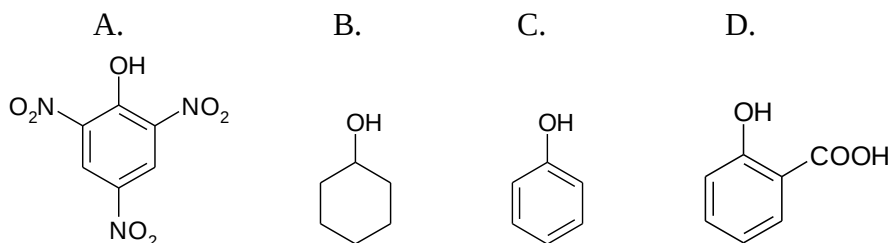
4. Który sposób syntezy prowadzi do otrzymania kwasu *p*-nitrobenzoesowego z benzenu?



5. Wskaż najmniej lotny związek wśród niżej wymienionych.

- A. cykloheksan
- B. propano-1,2,3-triol
- C. etanal
- D. etanol

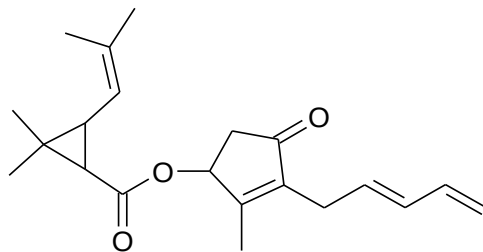
6. Który związek rozpuści się w wodnym roztworze NaHCO_3 ?



7. Dokończ zdanie: Stosując Ag_2O jako utleniacz można otrzymać ...

- A. ... cykloheksanon z cykloheksenu
- B. ... aldehyd propionowy z 1-propanolu
- C. ... cykloheksanon z cykloheksanolu
- D. ... kwas etanowy z etanalu

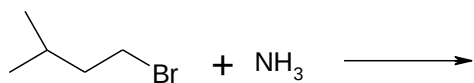
8. Ile asymetrycznych atomów węgla zawiera związek o podanym niżej wzorze?



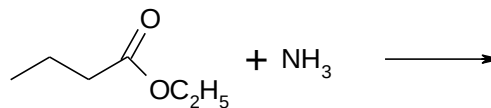
- A. 3
- B. 2
- C. 1
- D. 0

9. Wskaż, dla której reakcji wzór właściwego produktu umieszczono w ramce:

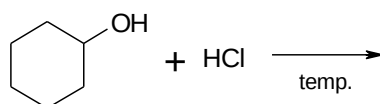
A.



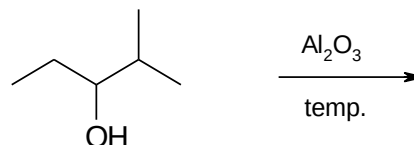
B.



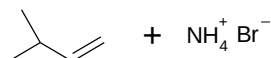
C.



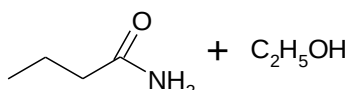
D.



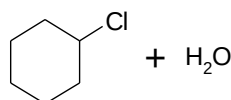
A.



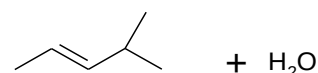
B.



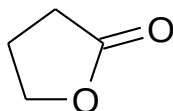
C.



D.



10. Co powstanie w wyniku zasadowej hydrolizy przedstawionego związku?



A. sól kwasu dikarboksylowego

B. diketon

C. sól hydroksykwasu

D. dialdehyd

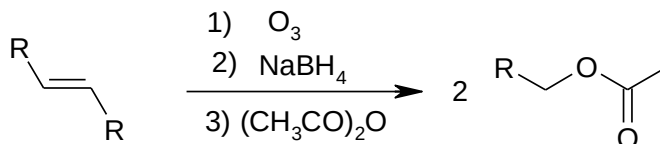
ZADANIE A5

Kwasy tłuszczowe

Kwasy tłuszczowe obok aminokwasów i cukrów stanowią główny materiał budulcowy w świecie ożywionym. Pełnią również wiele innych ważnych funkcji i stanowią bardzo wydajne źródło energii dla komórki.

Próbkę 1,0 g kwasu tłuszczowego wyizolowanego z oleju wiesiołka poddano reakcji bromowania nadmiarem Br_2 w chloroformie, w wyniku czego uzyskano 2,72 g produktu. Ponadto przy użyciu spektrometru mas oznaczono masę molową nieznanego kwasu, która wynosi 278,2 g/mol.

Ester etylowy tego kwasu poddano również reakcji ozonolizy a następnie działaniu nadmiaru NaBH_4 oraz nadmiaru bezwodnika octowego. W wyniku takiej sekwencji reakcji, co ilustruje poniższy schemat, uzyskano octany nieznanymi alkoholi. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrem mas niskiej rozdzielczości wykazała obecność trzech produktów o masach molowych 144, 160 i 202. Tę samą sekwencję reakcji powtórzono z estrem metylowym tego kwasu i uzyskano produkty o masach 144, 160 i 188.



Polecenie: Zaproponuj wzór strukturalny badanego kwasu tłuszczowego, zakładając że związek ten posiada nierozgałęziony łańcuch, a występujące w nim wiązania podwójne mają konfigurację Z. Odpowiedz uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.

**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ
ZAMIESZCZONĄ NA KOŃCU INSTRUKCJĘ WYKONYWANIA ANALIZY ILOŚCIOWEJ**

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Bufory pH – granice uproszczeń

Przygotowano 1 dm³ roztworu kwasu octowego o stężeniu 0,10 mol/dm³. Do tego roztworu dodano kolejno:

- I) 20 milimoli stałego NaOH,
- II) 1 cm³ roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm³
- III) 18 cm³ roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm³

Polecenie:

Oblicz pH roztworu początkowego oraz po kolejnych dodatkach zasady lub kwasu (punkty I - III) i oceń możliwość zastosowania odpowiednich uproszczeń.

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

ZADANIE B2

Mieszanki słabych kwasów i zasad

W laboratorium chemicznym przygotowano trzy roztwory w następujący sposób:

Roztwór **A** - rozpuszczono 18,3 g kwasu benzoowego (związek I) oraz 19,2 g kwasu propanowego (związek II) w wodzie i dopełniono do objętości 1 dm³.

Roztwór **B** - rozpuszczono 18,3 g kwasu benzoowego w 900 cm³ wody, a następnie dodano 100 cm³ roztworu kwasu chlorooctowego (związek III) o stężeniu 2,6 mol/dm³.

Roztwór **C** - rozpuszczono 18,3 g kwasu benzoowego w 900 cm³ wody, a następnie dodano 100 cm³ roztworu amoniaku (związek IV) o stężeniu 1,5 mol/dm³.

Ujemne logarytmy kwasowych stałych dysocjacji ww. związków (lub ich sprzężonych kwasów) podane są poniżej:

Kwas benzoowy: $pK_a(\text{I}) = 4,20$

Kwas chlorooctowy: $pK_a(\text{III}) = 2,86$

Kwas propanowy: $pK_a(\text{II}) = 4,87$

Jony amonowe: $pK_a(\text{IV}) = 9,24$

Polecenia:

- a.** Zapisz równania reakcji dysocjacji związków I, II, III i protonowanej formy związku IV oraz reakcję dysocjacji wody opisaną stałą dysocjacji K_w .
- b.** Oblicz molowe stężenia analityczne (zdefiniowane jako stężenia wszystkich form danego związku) kwasów I i II w roztworze **A**, kwasów I i III w roztworze **B** oraz związków I i IV w roztworze **C**.

Dla roztworu A (zaniedbując ewentualną zmianę objętości roztworu przy rozpuszczaniu kwasów i mieszaniu roztworów):

- c. Wyprowadź równanie opisujące stężenie jonów H^+ dla mieszaniny dwóch słabych kwasów jednoprotonowych stosując przybliżenia odpowiednie dla roztworu **A**.
- d. Oblicz pH tego roztworu.
- e. Oblicz stężenia zdysocjowanych form kwasów benzoesowego i propanowego w roztworze **A**.

Dla roztworu **B** (zaniedbując ewentualną zmianę objętości roztworu przy rozpuszczaniu kwasu i mieszaniu roztworów):

- f. Oblicz pH tego roztworu.
- g. Różnica w wartościach pK_a kwasów benzoesowego i chlorooctowego znacznie przekracza jedną jednostkę. Jakie przybliżenie można zastosować dla roztworu **B** przy obliczaniu jego pH? Czy przybliżenie to dałoby dobry wynik przy obliczaniu pH dla roztworu **A**?

Dla roztworu **C** (zaniedbując ewentualną zmianę objętości roztworu przy rozpuszczaniu kwasu i mieszaniu roztworów) zakładamy, że w wyniku reakcji amoniaku z kwasem benzoesowym powstały kationy amonowe i aniony benzoesanowe:

- h. Wyprowadź równanie opisujące stężenie jonów H^+ dla mieszaniny słabego kwasu jednoprotonowego i słabej zasady jednoprotonowej stosując przybliżenia odpowiednie dla roztworu **C**.
- i. Oblicz pH roztworu **C**.

ZADANIE B3

Jony pseudohalogenowe

Związek **A** można otrzymać z dobrą wydajnością w wyniku reakcji sodu z gazowym, specjalnie osuszonym amoniakiem, prowadzonej w temperaturze około $300^\circ C$. Jest to biała, krystaliczna substancja, która pod działaniem wody ulega całkowitej hydrolizie, dając silnie alkaliczny roztwór. Ogrzewana w temperaturach $600 - 800^\circ C$ z nadmiarem węgla reaguje z wydzielaniem wodoru tworząc jonowy, silnie toksyczny związek **NaX1**. Anion (**X1**) zawarty w tej soli występuje bardzo często jako ligand w szeregu trwałych związków kompleksowych metali przejściowych. W wyniku stapiania związku **NaX1** z siarką powstaje sól **NaX2**, która również może służyć do otrzymywania barwnych kompleksów metali.

Przeprowadzono reakcję rozkładu termicznego azotanu(V) amonu poprzez ostrożne ogrzewanie do temperatury $200^\circ C$. W jej wyniku otrzymano wodę i bezbarwny gaz **B**, który następnie po dokładnym osuszeniu poddano reakcji ze związkiem **A**. Reakcję prowadzono w temperaturze $200^\circ C$, a w produktach gazowych zidentyfikowano obecność amoniaku oraz niewielką ilość pary wodnej. W stałych produktach reakcji stwierdzono metodą dyfrakcyjną obecność dwóch faz, związków **NaX3** i **D**. Produkty rozpuszczono w wodzie, zobojętniono rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI), a następnie zadano etanolem i wykrystalizowano czysty związek **NaX3**. Związek ten, podobnie jak inne sole zawierające anion **X3** jest nietrwały termicznie i w temperaturze $275^\circ C$ ulega rozkładowi do metalicznego sodu.

Aniony występujące w związkach **NaX1**, **NaX2** oraz **NaX3** ze względu na ich właściwości chemiczne, które przypominają właściwości jonów chlorkowych, bromkowych i jodkowych nazywane są zwyczajowo jonami pseudohalogenowymi.

Polecenia:

- Podaj wzór związku **A** oraz równanie reakcji hydrolizy w formie cząsteczkowej.
- Podaj wzór związku **NaX1** i napisz równanie reakcji związku **A** z węglem.
- Zapisz w formie jonowej reakcję zachodzącą w roztworze wodnym soli żelaza(II) po dodaniu nadmiaru soli **NaX1**. Narysuj budowę przestrzenną powstającego anionu kompleksowego.
- Napisz równanie reakcji zachodzącej pomiędzy związkiem **NaX1** a siarką. Opisz budowę przestrzenną i elektronową anionu **X2** uwzględniając dominujące struktury rezonansowe.
- Zapisz w formie jonowej reakcję tworzenia barwnego kompleksu, która zachodzi w roztworze wodnym soli żelaza(III) po dodaniu niewielkiej ilości soli **NaX2**, zakładając, że tylko jeden ligand **X2** występuje w sferze koordynacyjnej żelaza.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji rozkładu NH_4NO_3 . Opisz budowę przestrzenną i elektronową cząsteczki związku **B** (uwzględnij dominujące struktury rezonansowe).
- Napisz równanie reakcji zachodzącej pomiędzy związkiem **A** a związkiem **B** prowadzącą do utworzenia związku **NaX3**. Wyjaśnij dlaczego jako uboczne produkty tej reakcji powstają związek **D** oraz amoniak.
- Napisz równanie reakcji rozkładu termicznego związku **NaX3**. Opisz budowę przestrzenną i elektronową anionu **X3** uwzględniając dominującą strukturę rezonansową.

ZADANIE B4

Oszacowanie temperatury płomienia

Etyl (acetylen) jest powszechnie stosowany jako źródło energii w palnikach spawalniczych. W celu określenia podstawowych parametrów procesu spalania można wykorzystać dane termodynamiczne takie jak standardowa entalpia tworzenia ΔH_{tw}^0 i molowa pojemność cieplna (pod stałym ciśnieniem) c_p . W poniższej tabeli zestawiono wartości ΔH_{tw}^0 i c_p dla wybranych substancji ($T = 298 \text{ K}$).

Substancja	$\Delta H_{tw}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$c_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$	+226,7	32,5
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,5	46,6
$\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-285,8	75,3
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241,8	41,2
$\text{O}_{2(g)}$	0	32,2

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji całkowitego spalania etynu i oblicz standardową entalpię tej reakcji w temperaturze 298 K.
- Oszacuj maksymalną temperaturę podczas całkowitego spalania etynu w czystym tlenie, wziętym w ilości stechiometrycznej, jeśli początkowa temperatura substratów wynosiła 298 K. Załóż, że spalanie zachodzi w warunkach adiabatycznych i izobarycznych. Przyjmij dla uproszczenia, że pojemność cieplna nie zależy od temperatury, oraz, że reakcja całkowitego spalania to jedyna reakcja biegnąca w układzie.

ZADANIE B5

Substancje powierzchniowo czynne, czyli „chemia w kuchni i w łazience”

Stosowane powszechnie tzw. środki czystości są zwykle koncentratami substancji powierzchniowo czynnych, które po dodaniu do wody obniżają napięcie powierzchniowe wody, zwiększając tym samym jej właściwości piorące i zdolność emulgowania tłuszczów. Dzieje się tak dzięki amfifilowym właściwościom cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej złożonych zwykle z części polarnej (hydrofilowej) oraz części niepolarniej (hydrofobowej, a równocześnie lipofilowej). Usuwanie tłuszczów wiąże się najczęściej z utworzeniem emulsji, czyli mikroskopijnych kropelek tłuszczu otoczonych warstwą cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej. Czysta substancja powierzchniowo czynna w roztworze wodnym występuje w postaci pojedynczych cząsteczek tylko w warunkach niskiego stężenia. Powyżej pewnego stężenia charakterystycznego dla danej substancji, a zwanego *krytycznym stężeniem micelizacji* (*c.m.c.*), cząsteczki tworzą agregaty w postaci bardzo małych kulek, o wymiarach rzędu kilku do kilkunastu nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), nazywane *micelami*. We wnętrzu miceli może zostać „zamknięty” nie tylko tłuszcz, czy dowolny brud, ale również każda substancja hydrofobowa, np. węglowodór.

W zadaniu analizujemy właśnie układ dwufazowy złożony z wody, substancji powierzchniowo czynnej o wzorze: $\text{C}_8\text{H}_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ (oznaczanej zwykle jako C_8E_6) i dodekanu. Micele mogą być agregatami złożonymi wyłącznie z substancji amfifilowej, a mogą też zawierać w swoim wnętrzu nanokropelkę tłuszczu, a w opisanym tu przykładzie, dodekanu. Proces tworzenia miceli może być traktowany jako reakcja asocjacji. Warto zaznaczyć, że w takim trójskładnikowym układzie może się również utworzyć *mikroemulsja*, ale w warunkach niniejszego zadania, nie pozwala na to wzajemny stosunek ilości składników wprowadzonych do układu. Tworzy się natomiast równowaga ekstrakcyjna fazy wodnej i dodekanowej.

Do układu złożonego z wody i niemieszającego się z nią dodekanu wprowadzono pewną ilość związku C_8E_6 , składniki wymieszano i pozostawiono do uzyskania stanu równowagi. Układ ponownie rozdzielił się na dwie fazy, oznaczono więc stężenia C_8E_6 w obu fazach. Otrzymano równowagowe stężenia C_8E_6 , w fazie wodnej: $c_w = 101,3 \text{ mmol/dm}^3$ i w fazie dodekanowej: $c_d = 21,6 \text{ mmol/dm}^3$, (stężenia tu podane odnoszą się do pojedynczych cząsteczek i nie uwzględniają obecności miceli o innej masie cząsteczkowej).

Przeprowadzono pomiary dynamicznego rozpraszania światła stwierdzając w fazie wodnej obecność zarówno pojedynczych cząsteczek, jak i miceli, natomiast stwierdzono całkowity brak miceli w dodekanie. Ustalono również, że w fazie wodnej stosunek stężeń molowych C_8E_6 w micelach (w przeliczeniu na pojedyncze cząsteczki) do stężenia cząsteczek niezasocjowanych wynosi $r = 0,163$. Wyznaczona wielkość miceli pozwoliła na przyjęcie przybliżonego założenia, że wszystkie micele składają się z 16 cząsteczek C_8E_6 . Stało się oczywiste, że w układzie ustaliły się dwie równowagi: równowaga pojedynczych cząsteczek C_8E_6 (o stężeniu c_p) i miceli $(\text{C}_8\text{E}_6)_{16}$ (o stężeniu c_m liczonym dla miceli o masie cząsteczkowej $M_{\text{micela}} = 16 \cdot M_{\text{C}_8\text{E}_6}$), oraz równowaga ekstrakcyjna pojedynczych cząsteczek C_8E_6 w fazie wodnej o stężeniu c_p i pojedynczych cząsteczek C_8E_6 w dodekanie o stężeniu c_d .

Polecenia:

a. Oblicz wartość współczynnika podziału C_8E_6 między fazę wodną i fazę dodekanową $k = c_p/c_d$.

b. Oblicz wartość stałej równowagi reakcji micelizacji: $16 \text{ C}_8\text{E}_6 \rightleftharpoons (\text{C}_8\text{E}_6)_{16}$, K .

Wskazówka: współczynnik podziału dotyczy równowagowych stężeń tego samego indywiduum chemicznego w dwóch fazach.

ZADANIE B6

Równowaga reakcji w układzie złożonym z dwóch faz ciekłych

W temperaturze 398 K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ fenol – woda – chloroform. Układ rozdzielił się na dwie fazy: I - roztwór fenolu w wodzie i II – roztwór fenolu w chloroformie. W próbkach pobranych z obu faz oznaczono stężenie fenolu. Doświadczenie wykonano dwukrotnie z różnymi ilościami składników. Otrzymane równowagowe stężenia fenolu, C_I – w fazie wodnej i C_{II} – w chloroformie, podaje poniższa tabelka.

	Doświadczenie 1	Doświadczenie 2
$C_I / (\text{mg/dm}^3)$	73,7	436,0
$C_{II} / (\text{mg/dm}^3)$	254,1	5430,0

Przeprowadzono również badania magnetycznego rezonansu jądrowego stwierdzając, że fenol w wodzie występuje wyłącznie w postaci pojedynczych cząsteczek (monomery F), natomiast w chloroformie częściowo asocjuje tworząc cząsteczki F_x złożone z tej samej całkowitej liczby monomerów x . Oznacza to, że w układzie ustalają się dwie równowagi:

- równowaga między dwiema fazami (równowaga ekstrakcyjna), którą charakteryzuje współczynnik podziału, k , równy stosunkowi równowagowych stężeń molowych tego samego indywiduum chemicznego w dwóch fazach,
- równowaga reakcji asocjacji w fazie chloroformowej: $xF \rightleftharpoons F_x$, określona stałą równowagi, K .

W przeprowadzonych równoległe badaniach stężeń równowagowych w funkcji stężenia wyznaczono współczynnik podziału fenolu między fazę chloroformową i wodną, $k = 1,62$.

Polecenia:

- Oblicz liczbę zasocjowanych cząsteczek, x , zwaną też „liczbą asocjacji”.
- Oblicz wartość stałej równowagi reakcji asocjacji: $xF \rightleftharpoons F_x$.

ZADANIE B7

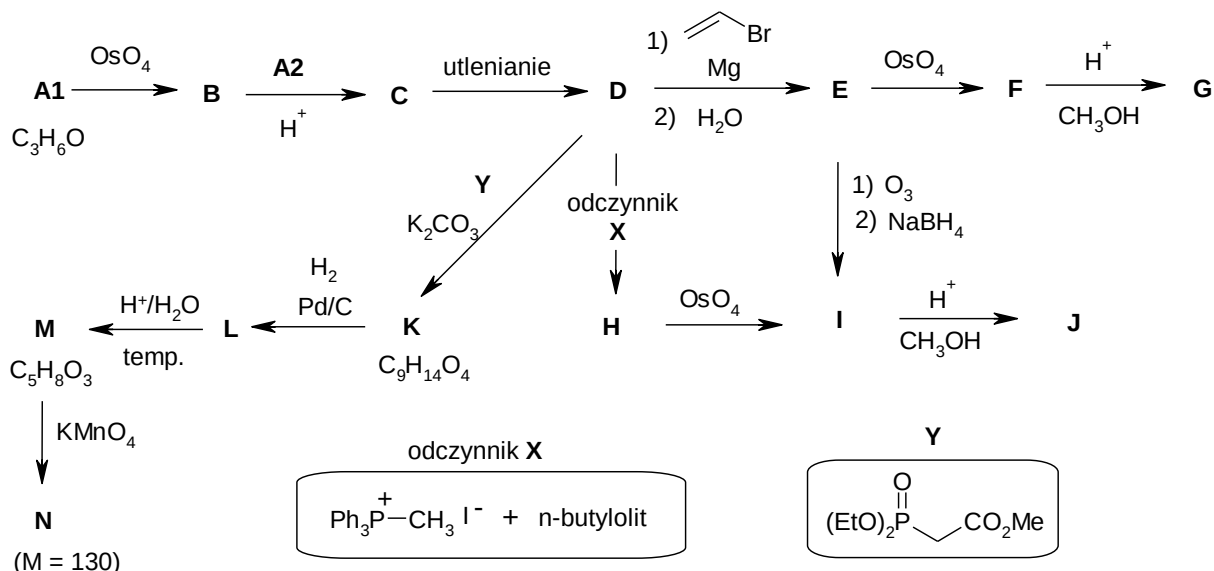
Wieloetapowa synteza organiczna

Związki organiczne zbudowane z trzech atomów węgla są bardzo cennymi i popularnymi blokami budulcowymi w syntezie organicznej.

Związek **A1** o wzorze sumarycznym C_3H_6O , w którego widmie ^{13}C NMR widoczne są trzy sygnały, poddano reakcji utleniania przy użyciu czterotlenku osmu. W wyniku reakcji powstał związek **B**, w którego widmie węglowym widoczne są dwa sygnały. Związek **B** w obecności katalitycznych ilości kwasu poddano działaniu odczynnika **A2** o wzorze C_3H_6O , w którego widmie 1H NMR widoczny jest tylko jeden sygnał. Powstały produkt **C** utleniono za pomocą chlorochromianu pirydyny a uzyskany związek **D** został użyty w kolejnych syntezach przedstawionych na schemacie.

W wyniku trójetapowych syntez ze związku **D** uzyskano związki **G** i **J**, które można również otrzymać wychodząc z cukrów prostych, oraz związek **M**, który jest interesującym prekursorem np. w syntezie wybranych

feromonów owadzych. Przy określaniu struktury związku **M** należy uwzględnić że w wyniku jego utleniania można uzyskać związek **N** o masie molowej 130,0.



Polecenia:

- Narysuj wszystkie możliwe izomery (z uwzględnieniem ewentualnych stereoizomerów i tautomerów) związku o wzorze sumarycznym C_3H_6O .
- Ustal wzory strukturalne związków **A1**, **A2** oraz **B-N** (bez konieczności uwzględniania stereochemii reakcji).
- Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery związku **G** (wzory Fischera) i określ które z nich są chiralne a które achiralne.
- Chiralny związek **A3** o wzorze C_3H_6O poddano reakcji z następującymi odczynnikami: benzyloaminą, $PhMgBr$ w obecności katalitycznych ilości CuI oraz $LiAlH_4$. Napisz wzory głównych produktów reakcji.

ZADANIE B8

Podobne nie znaczy jednakowe

Trzy ciecze **A**, **B**, **C**, które zawierają tylko węgiel, wodór i tlen, wykazują zbliżone właściwości chemiczne. Po ich hydrolizie w środowisku zasadowym, a następnie zakwaszeniu i ogrzaniu, otrzymuje się dwa związki **X** i **Y** jako jedyne produkty organiczne, przy czym w reakcji z udziałem związku **B** wydziela się też gaz. Po reakcjach hydrolizy, związki **X** i **Y** tworzą się w następujących proporcjach molowych:

ze związku **A** – 1 : 1

ze związku **B** – 1 : 2

ze związku **C** – 1 : 3

W widmach IR związków **A**, **B** i **X** obserwuje się intensywne pasmo ok. 1720 cm^{-1} . W widmach IR związków **X** i **Y** występują intensywne i szerokie pasma w zakresach: $2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dla związku **X** i $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dla związku **Y**.

Widma ^{13}C NMR związków **A**, **B** i **C** wykazują po cztery sygnały, przy czym w widmach związków **A** i **B** obserwuje się jeden sygnał powyżej 160 ppm, a w widmie związku **C** brak takiego sygnału (za to pojawia się sygnał ok. 115 ppm).

Związki **X** i **Y** otrzymane w czystej i bezwodnej formie reagują z sodem z wydzielaniem wodoru. W próbie jodoformowej związek **Y** zachowuje się pozytywnie (wytrąca się osad), a związek **X** nie reaguje. Masa molowa związku **C** wynosi 162,2 g/mol.

Polecenie:

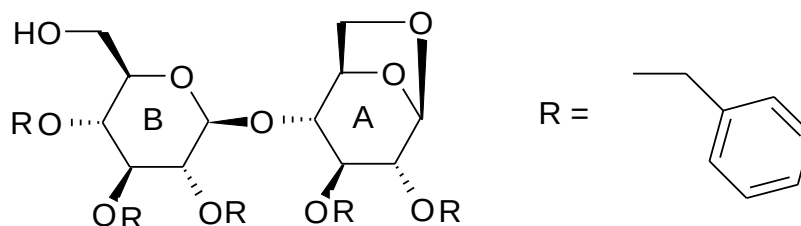
Zidentyfikuj związki **A**, **B**, **C**, **X** i **Y**.

ZADANIE B9

Kwasy uronowe

Kwasy uronowe należą do związków naturalnych, wchodzą w skład wielu polisacharydów i mają też znaczenie w przemianach metabolicznych zwierząt. Są to pochodne monosacharydów, w których zamiast końcowej pierwszorzędowej grupy alkoholowej występuje grupa karboksylowa. Poniżej podany jest wybrany przykład syntezy związku zawierającego jednostkę takiego kwasu.

Dana jest pochodna disacharydu **X** o następującym wzorze:



Związek ten zawiera zabezpieczone grupy hydroksylowe. W pierścieniu **A** jest to tzw. ugrupowanie anhydro 1 i 6, a pozostałe grupy hydroksylowe w obu pierścieniach z wyjątkiem pozycji 6 pierścienia **B** są zetyfikowane grupami benzyłowymi. Związek **X** poddano kolejno następującym przemianom:

Związek **X**



eliminacja cząsteczki wody z niezabezpieczonego ugrupowania zawierającego grupę hydroksylową

Związek **X1**



stereoselektywne oksydacyjne hydroborowanie (w rezultacie następuje zmiana konfiguracji na atomie węgla 5 pierścienia **B** w stosunku do związku **X**)

Związek **X2**



utlenianie grupy CH_2OH do grupy karboksylowej

Związek **X3**



usunięcie wszystkich grup zabezpieczających

Związek **X4**

Polecenia:

- Utwórz wzory Fischera (pomijając grupy zabezpieczające) monosacharydów wchodzących w skład związku **X**.
- Określ, czy są to różne, czy jednakowe monosacharydy.
- Określ typ wiązania glikozydowego występującego w disacharydzie **X**.

- d. Narysuj wzór związku **X** w odwzorowaniu Hawortha.
- e. Podaj wzory związków **X1** – **X4**, stosując odwzorowanie analogiczne jak na wzorze podanym wyżej w treści zadania.
- f. Narysuj wzór Fischera formy łańcuchowej kwasu uronowego uzyskanego w pierścieniu **B** i określ, do którego szeregu monosacharydów (D czy L) należy zaliczyć ten kwas uronowy.

ZADANIE B10

Analiza peptydu

W celu ustalenia składu aminokwasowego i sekwencji peptydu **X**, przeprowadzono szereg badań, których wyniki są przedstawione poniżej:

1. W wyniku całkowitej hydrolizy **X** otrzymano następujące aminokwasy: Ala (2), Glu(1), Leu(1), Lys(1), Phe(1), Val(1). W nawiasach podano stosunek molowy poszczególnych aminokwasów.
2. Reakcja peptydu **X** z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temperaturze prowadzi do otrzymania (oprócz innych produktów) DNP-Val, DNP-Val-Leu i lizyny z przyłączoną grupą DNP do grupy ε-aminowej - Lys(DNP).
3. W wyniku reakcji peptydu **X** z karboksypeptydazą obserwuje się początkowo wzrastające stężenie alaniny, a następnie w produktach reakcji pojawia się kwas glutaminowy.
4. W produktach częściowej hydrolizy peptydu **X** stwierdza się obecność peptydów **A** i **B**.
5. Badania peptydu **A** wykazały, że jego reakcja z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temperaturze prowadzi do otrzymania dwóch pochodnych DNP: DNP-Leu i Lys(DNP)
6. Badania peptydu **B** wykazały, że:
 - ❖ w wyniku całkowitej hydrolizy z **B** powstają następujące aminokwasy: Ala, Glu, Phe;
 - ❖ reakcja **B** z 2,4-dinitrofluorobenzenem i następcza kwaśna hydroliza produktu w podwyższonej temperaturze prowadzi do otrzymania DNP-Phe;
 - ❖ w wyniku reakcji **B** z karboksypeptydazą powstaje kwas glutaminowy.

Polecenie: Podaj skład aminokwasowy i sekwencję peptydu **X**.

ZADANIE B11

Identyfikacja nitrofenoli

W czterech probówkach oznaczonych numerami 1, 2, 3 i 4 znajdują się cztery różne substancje, występujące w postaci żółtawych proszków. Są to nitrofenole, których nazwy i ujemne logarytmy stałych kwasowości pK_a podano w poniższej tabeli:

Nazwa	pK_a
2-nitrofenol	8,2
4-nitrofenol	7,1
2,5-dinitrofenol	4,3
2,4,6-trinitrofenol	0,96

W celu identyfikacji tych związków wykonano następujące czynności:

1. Odważono (z dokładnością do 0,01 g) do zleweczek o pojemności 50 cm³ po 0,05 g każdej substancji i dodano po ok. 25 cm³ wody. Jedynie próbka 2 nieco się rozpuściła tworząc żółty roztwór. Do każdej zleweczki dodano kilka kropli roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³. Wszystkie substancje rozpuściły się, przy czym roztwory próbek 2 i 3 przybrały barwę pomarańczowo-żółtą a pozostałe pomarańczowo-czerwoną. Roztwory przeniesiono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 50 cm³, które oznaczono: P1, P2, P3 i P4.

2. Pobrano po 1,00 cm³ roztworów P do kolbek miarowych o pojemności 25 cm³ i dopełniono wodą do kreski. Roztwory próbek P2 i P3 przybrały barwę żółtą, dwa pozostałe żółtopomarańczową. Z każdej kolbki pobrano trzy porcje o objętości 5 cm³ do kolbek miarowych o pojemności 10 cm³. Do jednej serii kolbek z roztworami P1, P2, P3 i P4 dodano 1 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³, do drugiej 1 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,1 mol/dm³, do trzeciej 1 cm³ buforu octanowego o pH 4,7. Po dodaniu roztworu NaOH roztwory próbek P2 i P3 były cytrynowożółte, roztwory próbek P1 i P4 żółto-pomarańczowe. Wśród roztworów z dodatkiem roztworu HCl tylko jeden, próbki P2, pozostał barwny, reszta odbarwiła się. Wśród roztworów badanych z dodatkiem buforu octanowego roztwór próbki P2 nie zmienił zabarwienia, roztwór próbki P1 pozostał barwny, (choć intensywność jego barwy zmalała), a roztwory P3 i P4 uległy odbarwieniu.

Na rysunku przedstawiono widma roztworów wzorcowych nitrofenoli zarejestrowanych dla roztworów kwaśnych, zasadowych oraz w buforze o pH 4,7. Stężenia roztworów podano w podpisie rysunku.

3. Do 1 cm³ roztworów P dodano po kilka kropli roztworu 1% FeCl₃. W roztworze P2 i P3 nie obserwowano zmian, natomiast w P1 i P4 pojawiło się nagle czerwone zabarwienie.

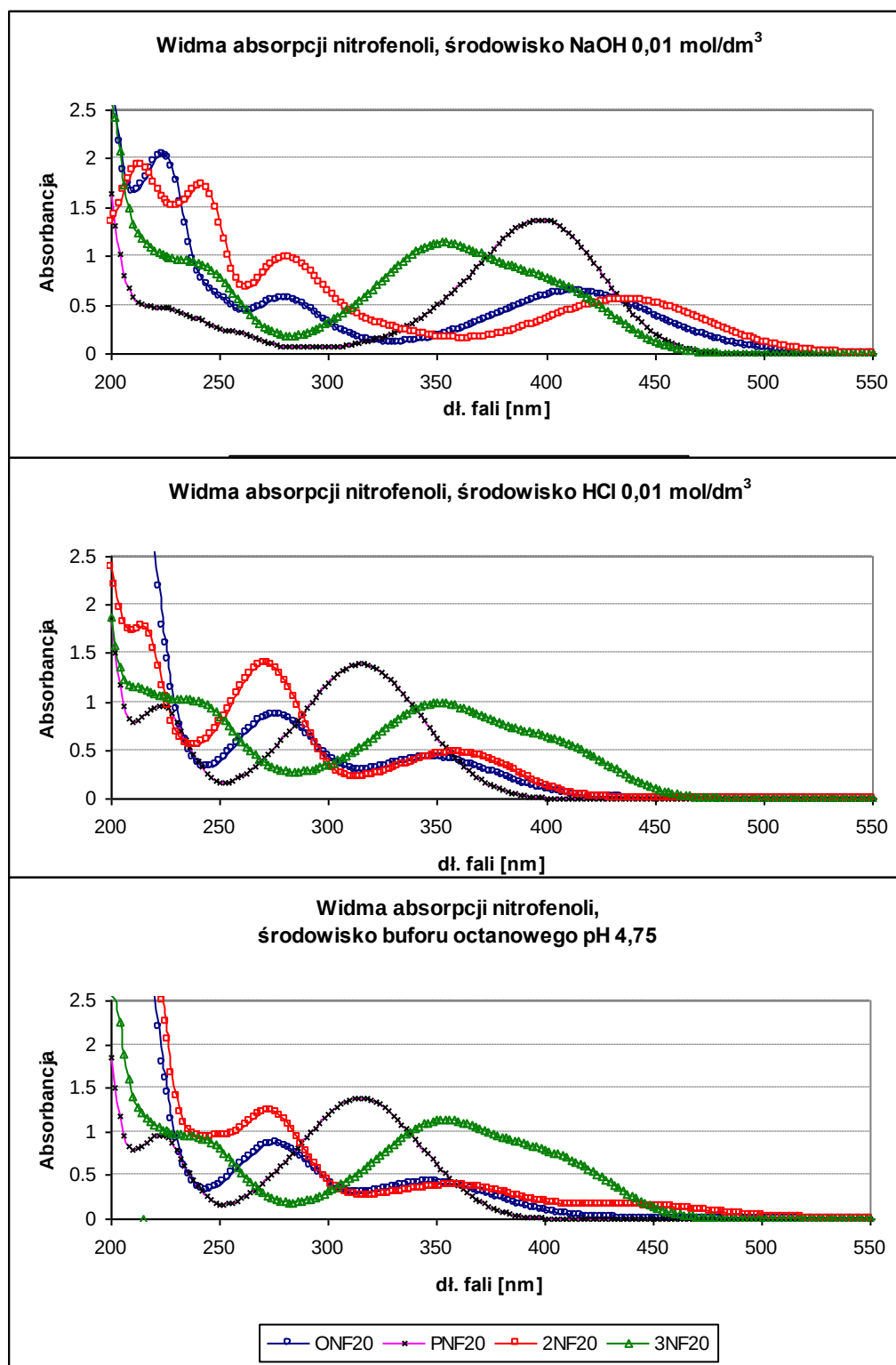
4. Do 1 cm³ roztworów P dodano po ok. 0,5 cm³ roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm³ a następnie po kropli wody bromowej. W próbce P2 nie obserwowano żadnych zmian, w próbce P1 po 4 kroplach pokazało się zmętnienie natomiast w próbkach P3 i P4 woda bromowa odbarwiła się bardzo szybko, zmętnienie pokazało się po 8-9 kroplach.

5. Do 1 cm³ roztworów P dodawano 2 cm³ kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1 mol/dm³, granulkę cyny i ogrzewano ok. 2 minut w płomieniu palnika. Roztwór P2 zmienił zabarwienie na lekko pomarańczowe, natomiast w roztworze P1 (bezbarnym po dodaniu kwasu), pojawiło się żółte zabarwienie. Roztwory znad granulki cyny, opisane P1r, P2r, P3r i P4r, odlano do innych probówek i przeprowadzono dalsze próby. Roztwór P2r, jako jedyny, z próbą z FeCl₃ dał niebieskie zabarwienie. Roztwór P1r i P2r po zalkalizowaniu przybrał czerwoną barwę, zaś roztwory P3r i P4r zabarwiły się na żółto.

6. Odmierzono po 1 cm³ roztworu P, dodano po ok. 0,5 g glukozy, 1 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³ i ogrzewano w płomieniu palnika. W roztworach P1 i P2 pojawiło się czerwone zabarwienie.

Polecenia:

- a. Na podstawie przedstawionych obserwacji zidentyfikuj substancje w próbkach 1, 2, 3 i 4.
- b. Wyjaśnij celowość przeprowadzonych działań w poszczególnych punktach.
- c. Jak można inaczej potwierdzić redukcję nitrofenoli w obecności cyny w kwasie chlorowodorowym?



ONF20 - 2-nitrofenol, stężenie 20 mg/dm³
 PNF20 - 4-nitrofenol, stężenie 20 mg/dm³
 2NF20 - 2,5-dinitofenol, stężenie 20 mg/dm³
 3NF20 - 2,4,6-trinitofenol, stężenie 20 mg/dm³

ZADANIE B12

Zastosowanie wymiany jonowej w analizie

Poddano analizie próbkę roztworu trzech soli i stwierdzono, że zawiera on jony potasu, cynku(II), niklu(II) oraz siarczany(VI) i azotany(V), zaś odczyn roztworu jest niemal obojętny. Próbkę tego roztworu o objętości 50,00 cm³ przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 cm³, dopełniono wodą do kreski i starannie wymieszano otrzymując roztwór P. W celu oznaczenia jego składu wykonano następujące doświadczenia:

1. Pobrano 25,00 cm³ badanego roztworu do kolby stożkowej, rozcieńczono wodą do ok. 70 cm³ i dodano amoniaku do rozpuszczenia wydzielającego się początkowo osadu. Następnie dodano 5 cm³ buforu amonowego o pH 10 i szczyptę mureksydu, przy czym roztwór przybrał brunatne zabarwienie. Tak przygotowaną próbkę miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³ do fioletowego zabarwienia, zużywając 24,25 cm³ titranta. W kolejnym miareczkowaniu uzyskano objętość 24,2 cm³.

2. Do 25,00 cm³ badanego roztworu dodano 10 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadzono na kolumnę z silnie zasadowym anionitem przemytą wcześniej 50 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm³. Wyciek z kolumny zbierano do zlewki o pojemności 250 cm³. Następnie do tej samej zlewki zebrano wyciek z przemywania kolumny 100 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm³, roztwór ten pozostawiono do dalszej analizy.

Następnie pod wylot kolumny podstawiono kolbę stożkową o pojemności 700 cm³, do której zbierano wyciek z przemywania kolumny porcją 300 cm³ wody z dodatkiem kropli kwasu chlorowodorowego. Zawartość kolby zobojętniono amoniakiem, dodano 10 cm³ buforu amonowego o pH 10 i wprowadzono szczyptę czerni eriochromowej T. Roztwór w kolbie, który przybrał fioletowe zabarwienie, zmiareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³ do niebieskiego zabarwienia, zużywając 14,30 cm³ titranta. W powtórzonym eksperymencie uzyskano taki sam wynik miareczkowania.

3. Kolumnę z silnie kwasowym kationitem przemyto 50 cm³ kwasu chlorowodorowego o stężeniu 4 mol/dm³, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Na tak przygotowaną kolumnę wprowadzono 25,00 cm³ roztworu P, eluat zbierano w kolbie stożkowej o pojemności 700 cm³. Kolumnę jonitową przemywano wodą (kontynuując zbieranie eluatu w kolbie stożkowej) aż do odczynu obojętnego. Zawartość kolby zmiareczkowano roztworem NaOH o stężeniu 0,1250 mol/dm³ wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. Na zmiareczkowanie roztworu zużyto 25,6 cm³ titranta. W powtórzonym eksperymencie uzyskano objętość titranta 25,7 cm³.

4. Kolumnę z silnie zasadowym anionitem przemyto 50 cm³ kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm³, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Na tak przygotowaną kolumnę wprowadzono 25,00 cm³ roztworu P, eluat zbierano do zlewki o pojemności 400 cm³. Kolumnę jonitową przemyto 200 ml wody kontynuując zbieranie eluatu w zlewce. Zawartość zlewki przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm³ otrzymując roztwór P2. Pobrano pipetą jednomiarową 50 cm³ roztworu P2 do kolby stożkowej, dodano 1 cm³ 10% roztworu K₂CrO₄ i miareczkowano roztworem AgNO₃ o stężeniu 0,01 mol/dm³ do zmiany zabarwienia na żółto-brunatne, zużywając 20,1 cm³ titranta. Następnie do kolby dodano kilka kropli roztworu P do uzyskania barwy żółtej, tak uzyskany roztwór pozostawiono jako roztwór porównawczy do dalszych miareczkowań. W powtórzonych miareczkowaniach (wobec roztworu porównawczego) zużyto 19,90 i 19,85 cm³ roztworu AgNO₃.

Wskazówka: Powinowactwo jonów do anionitu jest następujące $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- \ll \text{SO}_4^{2-}$

Trwałości kompleksów jonów cynku i niklu z EDTA są porównywalne i znacznie większe niż kompleksów tych jonów z mureksydem. Trwałość kompleksu jonów niklu z czernią eriochromową T jest większa niż kompleksu tego jonu z EDTA.

Polecenia:

- a. Wyjaśnij, w jakim celu były przeprowadzone poszczególne reakcje i operacje. Podaj równania zachodzących reakcji.
- b. Podaj jakie sole i o jakim stężeniu znajdowały się w badanym roztworze.
- c. Wyjaśnij, dlaczego sposób rozdzielania kationów, oparty na amfoteryczności wodorotlenku cynku, nie może być zastosowany przy ilościowym oznaczaniu.

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.

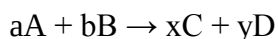
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej, podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy 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 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00\text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 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 alkaometrii, w drugim wariantcie sporządza się roztwór kwasu szczawiowego 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) roztwór 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 cm^3 na 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 g/mol równa się liczbowo mg/mmol . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

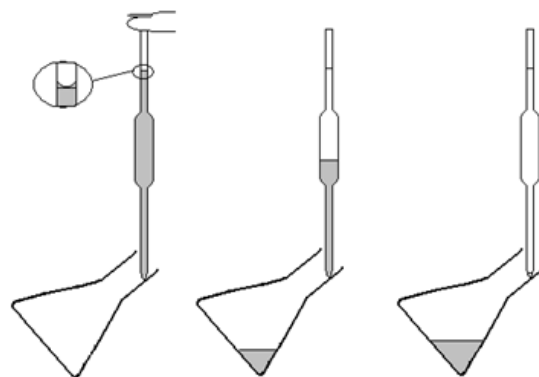
Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 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 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 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 zewnętrzną 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.

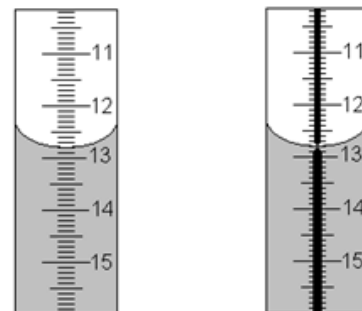
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne 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^3
- 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,
- kropkę 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. $1-2\text{ cm}^3$ 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 $0,1\text{ cm}^3$. 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 odmierzania porcji roztworu.

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm³). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm³) 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 umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzania 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 nich 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

Roztwory NH_4Cl i NaOH zmieszane w stosunku objętościowym 2:1 ($K_a(\text{NH}_4^+) = 6 \cdot 10^{-10}$).	<u>Zasadowy</u> , powstaje bufor $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ o pH równym $\text{p}K_a$
Roztwory Na_2CO_3 i NaHCO_3 zmieszane w stosunku objętościowym 1:2 ($K_a(\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}) = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_a(\text{HCO}_3^-) = 5 \cdot 10^{-11}$).	<u>Zasadowy</u> , powstaje bufor $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ o pH bliskim $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-)$
Roztwory CH_3COONa i NaCl zmieszane w stosunku objętościowym 1:1 ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$).	<u>Zasadowy</u> , jony CH_3COO^- to zasada Brønsteda: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
Roztwory KF i HCl zmieszane w stosunku objętościowym 2:1 ($K_a(\text{HF}) = 6 \cdot 10^{-4}$).	<u>Kwaśny</u> , powstaje bufor HF/F^- o pH równym $\text{p}K_a$
Roztwór powstały przez rozpuszczenie gazowego NO_2	<u>Kwaśny</u> , w wyniku reakcji: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{NO}$ lub: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{HNO}_2$
Roztwory NaOH i HCl zmieszane w stosunku objętościowym 1: 0,999	<u>Zasadowy</u> , pH jest o ok. 3 jednostki mniejsze niż dla $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH , czyli wynosi ok.10
Roztwory CuSO_4 i Na_2SO_4 zmieszane w stosunku objętościowym 1:1	<u>Kwaśny</u> , uwodnione jony Cu^{2+} są kwasem Brønsteda: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
Roztwory CH_3COOH i NaOH zmieszane w stosunku objętościowym 1:1	<u>Zasadowy</u> , powstaje roztwór CH_3COONa , gdzie jony CH_3COO^- są zasadą Brønsteda: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
Roztwory NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 zmieszane w stosunku objętościowym 1:1 ($K_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-13}$)	<u>Bliski obojętnego</u> , powstaje bufor $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ o pH równym $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$
Roztwór przy elektrodzie, na której przebiega redukcja wody (roztwór obojętny) do wodoru.	<u>Zasadowy</u> , w wyniku reakcji: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

a. W wyniku ogrzewania mieszaniny ulega rozkładowi termicznemu węglan wapnia, z wydzieleniem gazowego dwutlenku węgla(IV) i utworzeniem stałego tlenku wapnia. Tlenek wapnia w atmosferze azotu nie ulega żadnej reakcji chemicznej, więc jedynym stałym związkiem występującym po wygrzaniu mieszaniny jest CaO.

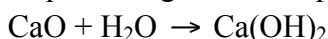


c. Zakładając, że masa mieszaniny wynosiła 100,0 g to ubytek masy związany z uwolnieniem gazowego CO_2 wyniósł 31,0g. Zawartość CaCO_3 wynosi zatem:

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{31,0 \cdot 100,09}{44,01} = 70,5\text{g}$$

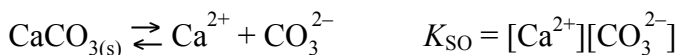
Skład mieszaniny wyrażony w ułamkach wagowych jest następujący: 0,705 CaCO_3 i 0,295 CaO.

d. W procesie gaszenia wapna zachodzi reakcja hydrolizy tlenku wapnia zgodnie z reakcją:



e. W anionie węglanowym(IV) liczba koordynacyjna atomu węgla wynosi 3 (hybrydyzacja sp^2), dlatego też anion ten posiada budowę trygonalną płaską (kąty między wiązaniami C–O wynoszą 120°).

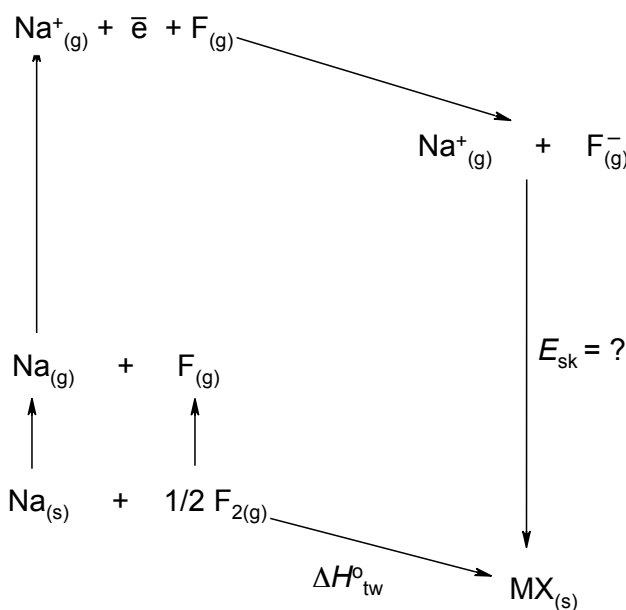
f. Węglan wapnia jest solą trudnorozpuszczalną i w nasyconym roztworze tej soli ustala się równowaga:



Oznaczając rozpuszczalność soli jako S (wyrażoną w mol/dm^3) i zakładając: $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$, otrzymujemy: $K_{\text{SO}} = S^2$, czyli $S = (K_{\text{SO}})^{1/2}$. Stężenie jonów Ca^{2+} w nasyconym roztworze CaCO_3 wynosi zatem: $(3,3 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

a. Można zaproponować 2 drogi syntezy NaF – bezpośrednia synteza z pierwiastków i kilkuetapowa synteza w której jako produkty pośrednie występują wolne jony w fazie gazowej. Obrazuje to poniższy cykl termochemiczny:



b. Zgodnie z prawem Hessa suma efektów energetycznych wszystkich etapów syntezy NaF jest równa entalpii tworzenia:

$$\Delta H^\circ_{\text{tw}}(\text{NaF}_{(s)}) = \Delta H^\circ_{\text{tw}}(\text{Na}_{(g)}) + E_j(\text{Na}_{(g)} - \text{Na}^+_{(g)}) + \Delta H^\circ_{\text{tw}}(\text{F}_{(g)}) + E_{\text{pe}}(\text{F}_{(g)} - \text{F}^-_{(g)}) + E_{\text{sk}}(\text{NaF}_{(s)})$$

Otrzymujemy w ten sposób równanie z jedną niewiadomą $E_{sk}(\text{NaF}_{(s)})$. Po przekształceniu i podstawieniu odpowiednich wartości liczbowych otrzymujemy wynik:

$$E_{sk}(\text{NaF}_{(s)}) = -926 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- c. Zapisujemy równanie analogicznie jak w punkcie b), zwracając jednak uwagę na większą liczbę etapów, co wynika z większego ładunku jonów:

$$\Delta H_{\text{tw}}^0(\text{MgO}_{(s)}) = \Delta H_{\text{tw}}^0(\text{Mg}_{(g)}) + E_j(\text{Mg}_{(g)} - \text{Mg}^+_{(g)}) + E_j(\text{Mg}^+_{(g)} - \text{Mg}^{2+}_{(g)}) + \Delta H_{\text{tw}}^0(\text{O}_{(g)}) + E_{\text{pe}}(\text{O}_{(g)} - \text{O}^-_{(g)}) + E_{\text{pe}}(\text{O}^-_{(g)} - \text{O}^{2-}_{(g)}) + E_{sk}(\text{MgO}_{(s)})$$

$$E_{sk}(\text{MgO}_{(s)}) = -3889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- d. Energia sieci krystalicznej MgO jest ponad 4-krotnie większa niż energia sieci NaF. Parametry geometryczne jonów i sieci krystalicznych (odległości międzyjonowe) obu związków są podobne więc różnica energii sieci musi wynikać z innego ładunku jonów. W przypadku MgO ładunek zarówno kationu i anionu jest 2-krotnie większy niż dla NaF. Z praw elektrostatyki wynika, że energia oddziaływania dwóch dowolnych cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym jest proporcjonalna do iloczynu ich ładunków. Zatem energia oddziaływania kationu i anionu również powinna wykazywać podobną zależność, co oznacza, że dla jonów Mg^{2+} i O^{2-} powinna być w przybliżeniu $2 \times 2 = 4$ razy większa niż dla NaF, gdzie kation i anion mają ładunek jednostkowy.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

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

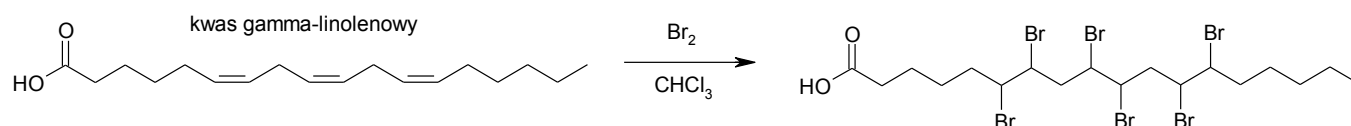
ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

Bromowanie kwasu tłuszczowego ($M = 278,2 \text{ mol/dm}^3$) wskazuje na wzrost masy równoważny sześciu atomom bromu co oznacza obecność trzech wiązań podwójnych (ewentualnie jednego podwójnego i jednego potrójnego).

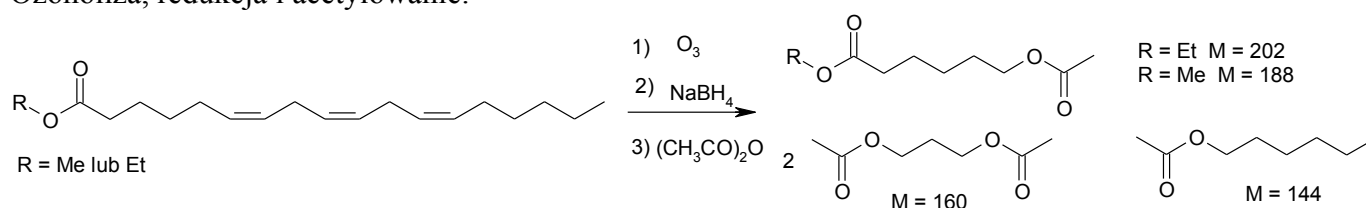
W wyniku ozonoliny estrów tego kwasu, redukcji oraz następczego acetylowania uzyskano 3 produkty. Jeżeli założymy obecność trzech wiązań podwójnych oznacza to że jeden z tych produktów tworzy się w dwukrotnie większym stężeniu. Użycie dwóch różnych estrów w tej analizie pozwala zidentyfikować fragment zawierający grupę karboksylową.

Wzór sumaryczny kwasu: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$

Reakcja bromowania:



Ozonoliza, redukcja i acetylowanie:



ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

Kwas octowy ulega w niewielkim stopniu dysocjacji:



o równowadze opisanej stałą: $K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$.

Można założyć, że (1) $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ oraz (2) $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,1 \text{ mol/dm}^3$ (ze względu na niewielki stopień dysocjacji).

W rezultacie: $K_a = [\text{H}^+]^2/0,10$, czyli $[\text{H}^+] = (0,10 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, stąd $\text{pH} = 2,9$.

Należy sprawdzić, czy założenie (2) o małym stopniu dysocjacji jest spełnione,

stopień dysocjacji = $[\text{H}^+] / 0,10 = 0,013$ (1,3%), czyli wystarczająco mały (przyjmujemy, że powyższe przybliżenie można stosować, gdy stopień dysocjacji $< 5 \%$).

I) W wyniku reakcji:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (100 milimoli CH_3COOH i 20 milimoli OH^-) powstanie 20 milimoli jonów CH_3COO^- i pozostanie 80 milimoli CH_3COOH . Powstanie bufor octanowy: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$.

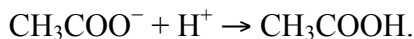
Z wyrażenia na stałą równowagi: $K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$, po przekształceniu otrzymujemy: $[\text{H}^+] = K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ i po logarytmowaniu:

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}])$ lub:

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(n(\text{CH}_3\text{COO}^-)/n(\text{CH}_3\text{COOH}))$, gdzie n oznacza liczbę moli (lub milimoli).

Po podstawieniu wartości liczbowych: $\text{pH} = 4,8 + \log(20/80) = 4,2$. Takie podstawienie jest możliwe, ponieważ liczby milimoli CH_3COO^- i CH_3COOH są duże w porównaniu z liczbą milimoli jonów H^+ (około 0,1 milimola) i ewentualny udział reakcji protolitycznych tych form można pominąć.

II) Po wprowadzeniu HCl (1 milimola) część jonów CH_3COO^- przereaguje:



W rezultacie po reakcji w roztworze będzie $20 - 1 = 19$ milimoli CH_3COO^- i $80 + 1 = 81$ milimoli CH_3COOH . Po podstawieniu do równania wykorzystywanego w poprzednim punkcie:

$\text{pH} = 4,8 + \log(19/81) = 4,2$ (w wyniku dodania HCl wartość prawie się nie zmieniła).

Tak jak w poprzednim przypadku, liczby milimoli CH_3COO^- i CH_3COOH są duże w porównaniu z liczbą milimoli jonów H^+ i udział reakcji protolitycznych tych form można pominąć.

III) Do roztworu wprowadzono 18 milimoli HCl . W wyniku tej samej reakcji z HCl jak w punkcie poprzednim otrzymamy

CH_3COO^- : $19 - 18 = 1$ milimol

CH_3COOH : $81 + 18 = 99$ milimoli.

Po podstawieniu do wzoru otrzymujemy: $\text{pH} = 4,8 + \log(1/99) = 2,8$.

Otrzymana wartość jest jednak niższa niż wartość pH dla początkowego roztworu kwasu octowego ($\text{pH} = 2,9$). Oznacza to, że zastosowane równanie jest zbyt dużym uproszczeniem ze względu na to, że liczba milimoli jonów H^+ (ok. 1 milimola) jest porównywalna z liczbą milimoli CH_3COO^- .

W takim przypadku należy wykorzystać zasadę elektroodbojętności roztworu (z pominięciem udziału jonów OH^- jako mających małe znaczenie przy pH około 3):



a po zastąpieniu stężeń liczbą milimoli: $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{H}^+) + n(\text{Na}^+) - n(\text{Cl}^-)$ lub

$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{H}^+) + n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})$. Można to wyrazić (dla sumarycznej objętości roztworu 1019 cm^3) jako:

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = [\text{H}^+] \cdot 1019 + 20 \text{ milimoli} - 19 \text{ milimoli} = [\text{H}^+] \cdot 1019 + 1$$

Po podstawieniu do równania:

$[\text{H}^+] = K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_a n(\text{CH}_3\text{COOH})/n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, przyjmując że sumaryczna liczba milimoli CH_3COOH i CH_3COO^- wynosi 100, otrzymujemy:

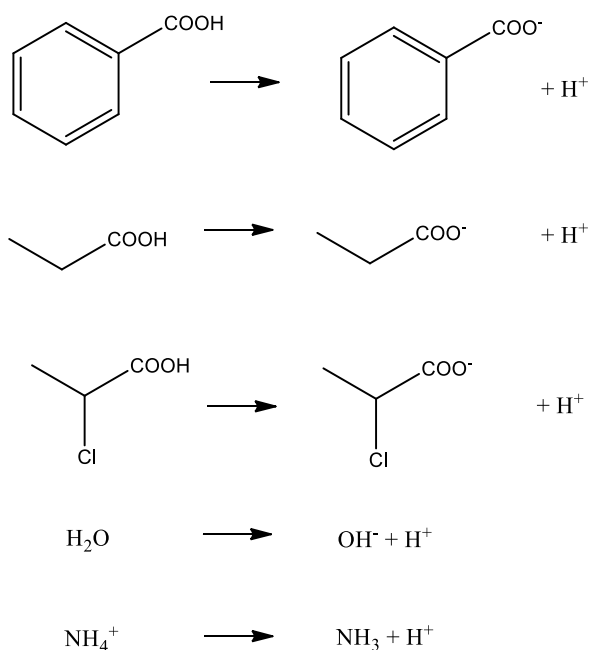
$[\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot (100 - [\text{H}^+] \cdot 1019 - 1) / ([\text{H}^+] \cdot 1019 + 1)$. Po uporządkowaniu uzyskujemy równanie kwadratowe:

$$[\text{H}^+]^2 \cdot 1019 + [\text{H}^+] (1 + 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1019) - 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 99 = 0.$$

Stąd otrzymujemy $[\text{H}^+] = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, czyli $\text{pH} = 3,1$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

a.



b. Dla roztworu **A** o objętości $V_A = 1 \text{ dm}^3$:

Stężenie analityczne kwasu benzoowego = c_1

$$c_1 = n_1/V_A = m_1/(M_1 V_A) = 18,3 \text{ g} / (122 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ dm}^3) = 0,15 \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie analityczne kwasu propanowego = c_2

$$c_2 = n_2/V_A = m_2/(M_2 V_A) = 19,2 \text{ g} / (74 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ dm}^3) = 0,26 \text{ mol/dm}^3$$

Dla roztworu **B** o objętości $V_B = 1 \text{ dm}^3$, która jest sumą objętości V_1 ($0,9 \text{ dm}^3$) i V_2 ($0,1 \text{ dm}^3$):

Stężenie analityczne kwasu benzoowego = c_1 (jak dla roztworu **A**) = $0,15 \text{ mol/dm}^3$.

Stężenie analityczne kwasu chlorooctowego = c_3 .

$$c_3 = \frac{n_3}{V_B} = \frac{c \cdot V_3}{V_B} = \frac{2,6 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,1 \text{ dm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,26 \text{ mol/dm}^3$$

Dla roztworu **C** o objętości $V_C = 1 \text{ dm}^3$:

Stężenie analityczne kwasu benzoowego = c_1 (jak dla roztworu **A**) = $0,15 \text{ mol/dm}^3$.

Stężenie analityczne amoniaku = c_4

$$c_4 = \frac{n_4}{V_C} = \frac{c \cdot V_4}{V_C} = \frac{1,5 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,1 \text{ dm}^3}{1 \text{ dm}^3} = 0,15 \text{ mol/dm}^3$$

c. Wychodząc ze stałych dysocjacji: $K_a(I) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ i $K_a(II) = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$

zauważając, że $[H^+]_1 = [A^-]$ i $[H^+]_2 = [B^-]$, gdzie $[H^+] = [H^+]_1 + [H^+]_2 + K_w/[H^+]$, oraz zakładając z dobrym przybliżeniem, że $[HA] = c_1$, $[HB] = c_2$ dostajemy:

$$[H^+] = [A^-] + [B^-] + \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{K_a(I)c_1}{[H^+]} + \frac{K_a(II)c_2}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Po przekształceniach: $[H^+]^2 = K_a(I)c_1 + K_a(II)c_2 + K_w$

i $[H^+] = \sqrt{K_a(I)c_1 + K_a(II)c_2 + K_w}$

d. Dla roztworu **A** (kontynuując z punktu c):

$$[H^+] = \sqrt{K_a(I)c_1 + K_a(II)c_2 + K_w} = 0,0036 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(0,0036) = 2,44$$

e. Przyjmując z punktu c, że:

$$[A^-] = \frac{K_a(I)c_1}{[H^+]} \text{ oraz } [B^-] = \frac{K_a(II)c_2}{[H^+]}$$

otrzymamy $[A^-] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[B^-] = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$,

po zsumowaniu $[A^-] + [B^-] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, czyli jest równe $[H^+]$.

f. Analogicznie do punktu e:

$$[H^+] = \sqrt{K_a(I)c_1 + K_a(III)c_3 + K_w} = 0,019 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(0,019) = 1,72$$

g. Dla roztworu **B** można zauważyć, że człon $K_a(III)c_3$ jest dużo (blisko 40 razy) większy od $K_a(I)c_1$, oraz wielokrotnie większy od K_w co oznacza, że pierwszy i trzeci człon w równaniu opisującym stężenie jonów H^+ można pominąć. Przepisując z punktu f:

$$[H^+] = \sqrt{K_a(I)c_1 + K_a(III)c_3 + K_w} \approx [H^+] = \sqrt{K_a(III)c_3} = 0,019 \text{ mol/dm}^3$$

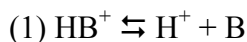
$$\text{pH} = -\log(0,019) = 1,72$$

(Stopień dysocjacji kwasu chlorooctowego wynosi $0,019/0,26 \approx 0,07$)

Oznacza to, że o pH roztworu **B**, decyduje wyłącznie dysocjacja mocniejszego kwasu. Pierwszego przybliżenia nie można stosować dla układów, w których dwa kwasy mają podobną moc (podobne wartości stałych dysocjacji), tak jak np. w roztworze **A**, ale przybliżenie drugie ($K_a(III)c_3 \gg K_w$) jest dla tego roztworu również zasadne.

h. Roztwór **C** stanowi równomolową mieszaninę słabego kwasu (kationy amonowe) i słabej zasady (aniony benzoesanowe). Dla tego roztworu zachodzą następujące reakcje protolityczne:

Dla jonu amonowego HB^+ :



Dla anionu benzoesanowego:



Na całkowite stężenie $[H^+]$ składają się udziały jonów H^+ wytwarzanych z reakcji 1 i zużywanych w reakcji 2 oraz pochodzących z dysocjacji wody:

$$[\text{H}^+] = [\text{B}] - [\text{HA}] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Korzystając ze wzorów na stałe dysocjacji jonu amonowego:

$$K_a(\text{IV}) = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{HB}^+]}, \text{ i } [\text{B}] = \frac{K_a(\text{IV})[\text{HB}^+]}{[\text{H}^+]}$$

oraz kwasu benzooesowego:

$$K_a(\text{I}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \text{ i } [\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a(\text{I})} \quad \text{dostajemy: } [\text{H}^+] = \frac{K_a(\text{IV})[\text{HB}^+]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a(\text{I})} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Po przekształceniach:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_a(\text{I})(K_a(\text{IV})[\text{HB}^+] + K_w)}{K_a(\text{I}) + [\text{A}^-]} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{I})(K_a(\text{IV})[\text{HB}^+] + K_w)}{K_a(\text{I}) + [\text{A}^-]}}$$

Zakładając z dobrym przybliżeniem, że $[\text{A}^-] = c_1$, $[\text{HB}^+] = c_4$, dostajemy:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{I})(K_a(\text{IV})c_4 + K_w)}{K_a(\text{I}) + c_1}}$$

i. Podstawiając do równania z punktu h):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a(\text{I})(K_a(\text{IV})c_4 + K_w)}{K_a(\text{I}) + c_1}} = \sqrt{\frac{10^{-4,2}(10^{-9,24} \cdot 0,15 + 10^{-14})}{10^{-4,2} + 0,15}} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(1,9 \cdot 10^{-7}) = 6,7$$

Możemy również zauważyć, że ponieważ $K_a(\text{I}) \ll c_1$, $K_w \ll K_a(\text{IV})c_4$ oraz $c_1 = c_4$, równanie opisujące stężenie jonów H^+ można przepisać w uproszczonej formie jako: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{I})K_a(\text{IV})}$

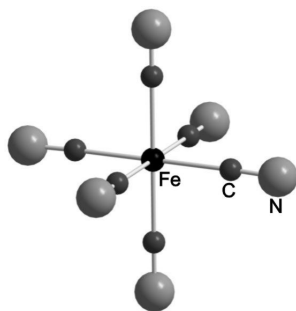
$$\text{Podstawiając: } [\text{H}^+] = \sqrt{10^{-4,2} \cdot 10^{-9,24}} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \quad \text{otrzymujemy } \text{pH} = 6,7$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B3

- W reakcji litowców z amoniakiem mogą powstawać związki zawierające anion azotkowy (N^{3-}), imidkowy (NH^{2-}) lub amidkowy (NH_2^-). Z dalszej treści zadania wynika, że związek **A** zawiera wodór (reakcja z węglem). Stosunkowo niska temperatura reakcji wskazuje, że związkiem **A** jest amidek sodowy NaNH_2 . Związek wykazuje silne właściwości zasadowe wynikające z obecności anionu amidkowego. Reakcja hydrolizy zachodzi zgodnie z równaniem: $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{NH}_3$
- Amidek sodowy ogrzewany z węglem tworzy w pierwszym etapie reakcji cyjanamidek sodowy Na_2CN_2 , który w obecności nadmiaru węgla przekształca się w cyjanek sodowy NaCN (związek **NaX1**) zgodnie z równaniem: $\text{NaNH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2$
- Ze względu na silne właściwości kompleksotwórcze anionów cyjankowych CN^- (**X1**) akwajony żelaza(II) ulegają reakcji wymiany ligandowej i w obecności nadmiaru czynnika kompleksującego powstają trwałe aniony heksacyjanożelazianowe(II), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

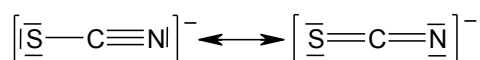
$$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 6\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$$

Centrum koordynacji wiąże się z ligandami cyjankowymi poprzez atom węgla. Anion kompleksowy ma budowę oktaedryczną, a wiązania Fe–C i C–N są współliniowe.

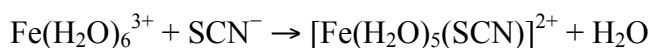


- d. Reakcja NaCN z siarką prowadzi do przyłączenia siarki do anionu cyjankowego i powstania tiocyjanianu (rodanku) sodowego (związek **NaX2**): $\text{NaCN} + \text{S} \rightarrow \text{NaSCN}$.

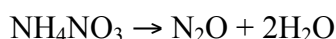
Anion SCN^- zawiera 16 elektronów walencyjnych i ma budowę liniową. Budowę elektronową opisują poniższe struktury rezonansowe:



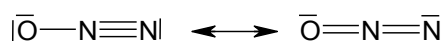
- e. Obecność jonów tiocyjanianowych w roztworze soli żelaza(III) prowadzi do powstawania krwistoczerwonych kompleksów zawierających zróżnicowaną liczbę ligandów SCN^- , zależną od stężenia czynnika kompleksującego. W przypadku kompleksów żelaza(III) ligandy tiocyjanianowe wiążą się z centrum koordynacji poprzez wiązania Fe–N. Dla kompleksu mono-tiocyjanianowego reakcję można zapisać następująco:



- f. Proces rozkładu termicznego NH_4NO_3 jest reakcją synproporcjonowania red-ox i zachodzi zgodnie z równaniem:



Produktem reakcji jest podtlenek azotu N_2O (związek **B**). Cząsteczka tlenku zawiera 16 elektronów walencyjnych i jest izoelektronowa z anionem tiocyjanianowym. Ma liniową, asymetryczną budowę a jej wzór elektronowy jest przedstawiany następująco:

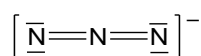


- g. Reakcja amidku sodowego z N_2O jest podstawową metodą otrzymywania azydku sodowego NaN_3 (związek **NaX3**) i zachodzi zgodnie z równaniem: $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$

W reakcji uwalniana jest woda, która reaguje z nadmiarem amidku prowadząc do jego hydrolizy i utworzenia amoniaku oraz wodorotlenku sodu (związek **D**) zgodnie z równaniem podanym w podpunkcie a.

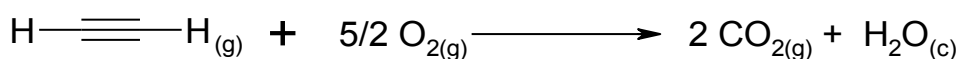
- h. Rozkład azydków jest procesem silnie egzotermicznym a dla kilku soli (Pb, Ag) zachodzi wybuchowo wskutek uderzenia. Azydki litowców rozkładają się bez wybuchu na metal i azot, co jest wykorzystywane do otrzymywania czystego metalu i azotu. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem: $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$

Anion N_3^- jest izoelektronowy z N_2O i ma symetryczną liniową budowę. Budowę elektronową najlepiej oddaje następujący wzór elektronowy:



ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

a.



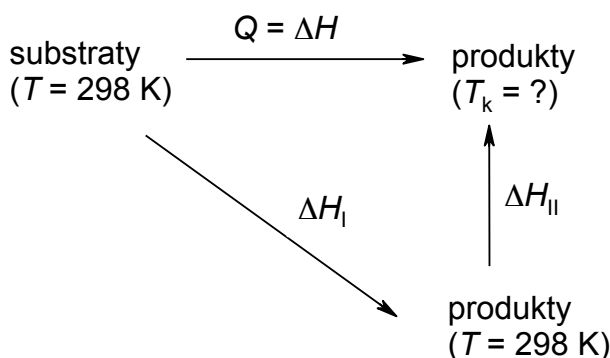
Standardową entalpię reakcji całkowitego spalania etynu w temperaturze 298 K można obliczyć odejmując sumę standardowych entalpii tworzenia produktów całkowitego spalania, czyli CO₂ i H₂O, od sumy entalpii tworzenia substratów w temperaturze 298 K

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{tw}(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta H^\circ_{tw}(\text{H}_2\text{O}_{(c)}) - \Delta H^\circ_{tw}(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) - 5/2\Delta H^\circ_{tw}(\text{O}_{2(g)}) = -1299,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- b.** Maksymalną temperaturę można uzyskać, jeśli substraty zostaną wzięte w ilościach stechiometrycznych a reakcja przebiegnie do końca. Jako podstawę bilansu najdogodniej przyjąć 1 mol etynu. Dla procesu adiabaticznego ciepło wydzielone $Q = 0$. Ponadto jeśli ciśnienie w trakcie procesu nie zmienia się (proces izobaryczny), to $Q = \Delta H$. Entalpia jest funkcją stanu (nie zależy od drogi przemiany, więc można rozbić reakcję spalania etynu na 3 (umowne) etapy przedstawione na poniższym schemacie:

I etap: reakcja spalania etynu w warunkach izotermicznych ($T = 298 \text{ K}$). Ze względu na to, że reakcja jest silnie egzotermiczna, to w stanie końcowym temperatura jest wysoka, więc wygodniej obliczyć entalpię reakcji przyjmując, że powstaje od razu woda w postaci gazowej.

II etap: ogrzanie produktów spalania od temperatury $T = 298 \text{ K}$ do nieznanej temperatury końcowej T_k .



Dla każdego z etapów zapisujemy odpowiednie wyrażenie na zmianę entalpii układu (zwracając uwagę na jednostki – tu przyjęto kJ jako jednostkę entalpii):

$$\Delta H_I = 2\Delta H^\circ_{tw}(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta H^\circ_{tw}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta H^\circ_{tw}(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) - 5/2\Delta H^\circ_{tw}(\text{O}_{2(g)}) = -1255,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{II} = [2c_p(\text{CO}_2) + c_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)})] \cdot (T_k - 298) = 0,1344 \cdot (T_k - 298)$$

$$\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} = 0$$

Po podstawieniu otrzymujemy równanie z jedną niewiadomą T_k .

$$-1255,5 + 0,1344 \cdot (T_k - 298) = 0$$

$$T_k = 298 + 1255,5/0,1344 = 298 + 9342 = \underline{9640 \text{ K}}$$

Komentarz: Otrzymana wartość ma charakter czysto teoretyczny. Nawet przy założeniu pełnej adiabaticzności reakcji spalania, w wysokich temperaturach produkty spalania, czyli CO₂ i H₂O, ulegają w znacznym stopniu rozkładowi. Przykładowo, już w temperaturze 3000 °C ponad połowa cząsteczek H₂O rozpada się z utworzeniem m.in. H, H₂, O, O₂ i OH. Rozkład ten ma charakter endotermiczny, więc ostatecznie możliwa do osiągnięcia wartość temperatury musi być niższa niż podana w rozwiązaniu. W praktyce palnik acetylenowo-tlenowy umożliwia osiągnięcie temperatury około 3000 °C.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

- a.** Wprowadzamy następujące oznaczenia:

c_p – stężenie pojedynczych cząsteczek C₈E₆ w fazie wodnej;

c_m – stężenie miceli C₈E₆ w fazie wodnej (micela traktowana jako (C₈E₆)₁₆;

c'_m – stężenie pojedynczych cząsteczek C_8E_6 występującego w postaci miceli w fazie wodnej (micela traktowana jako $16 \cdot C_8E_6$);
 r – stosunek stężeń molowych C_8E_6 w micelach (w przeliczeniu na pojedyncze cząsteczki) do stężenia cząsteczek niezasocjowanych czyli $r = c'_m / c_p = 0,163$;
 c_w – całkowite stężenie C_8E_6 w fazie wodnej (w przeliczeniu miceli na pojedyncze cząsteczki);
 c_d – stężenie C_8E_6 w fazie dodekanowej;
 k – stała podziału C_8E_6 między fazę wodną i dodekanową;
 K – stała równowagi reakcji micelizacji.

Ponieważ w dodekanie występują jedynie pojedyncze cząsteczki C_8E_6 , stałą podziału definiujemy jako:

$$k = \frac{c_p}{c_d} \quad (1)$$

a stała równowagi reakcji micelizacji w wodzie to:

$$K = \frac{c_m}{(c_p)^{16}} \quad (2)$$

W układzie obie równowagi istnieją obok siebie a dodatkowo w fazie wodnej musi być spełnione równanie bilansu, które możemy zapisać w dwóch formach:

$$c_p + 16 \cdot c_m = c_w \quad \text{lub} \quad (3)$$

$$c_p + c'_m = c_w, \quad (4)$$

gdzie $c'_m = 16 \cdot c_m$.

Z podanego w treści zadania stosunku r obliczamy stężenia niezasocjowanych cząsteczek C_8E_6 , pojedynczych cząsteczek C_8E_6 w micelach oraz stężenie miceli $(C_8E_6)_{16}$:

$$c_p = c_w / (1+r) = 87,1 \text{ mmol/dm}^3,$$

$$c'_m = c_w - c_p = 14,2 \text{ mmol/dm}^3 \text{ i}$$

$$c_m = c'_m / 16 = 0,888 \text{ mmol/dm}^3.$$

Współczynnik podziału obliczamy z r-nia (1) jako równy $k = 4,03$.

- b.** Stałą równowagi reakcji micelizacji obliczamy z r-nia (2) wstawiając obliczone wyżej stężenia (w molach, ale podzielone przez jednostkowe stężenia standardowe, czyli wielkości niemianowane) i otrzymujemy:

$$K = \frac{0,888 \cdot 10^{-3}}{(87,1 \cdot 10^{-3})^{16}} = \frac{0,888^{-3}}{1,097 \cdot 10^{-17}} = 0,81 \cdot 10^{-14}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

- a.** Wprowadzamy następujące oznaczenia:

c_w - stężenie fenolu w fazie wodnej,

c_c - całkowite stężenie fenolu w fazie chloroformowej,

c_{cm} - stężenie monomerów fenolu w fazie chloroformowej,

c_{cx} - stężenie fenolu zasocjowanego w fazie chloroformowej.

Przeliczamy też stężenia podane w tabeli na stężenia molowe fenolu przyjmując masę molową pojedynczej cząsteczki (monomeru) $M = 94,12 \text{ g/mol}$.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c_w / (\text{mmol/dm}^3)$	0,783	4,632
$c_c / (\text{mmol/dm}^3)$	2,700	57,692

Korzystając z definicji i podanej wartości współczynnika podziału obliczamy stężenie monomerów fenolu w fazie chloroformowej z poniższego wzoru:

$$k = \frac{c_{cm}}{c_w} = 1,62 \quad (1)$$

i otrzymujemy: $c'_{cm} = 1,268 \text{ mmol/dm}^3$ i $c''_{cm} = 7,504 \text{ mmol/dm}^3$.

Z bilansu masy fenolu w chloroformie:

$$c_c = c_{cm} + x \cdot c_{cx} \quad (2)$$

obliczamy stężenie asocjantów:

$$c_{cx} = (c_c - c_{cm})/x \quad (3)$$

i zapisujemy wzór na stałą równowagi reakcji $x F \rightleftharpoons F_x$:

$$K = \frac{c_{cx}}{(c_{cm})^x} = \frac{c_c - c_{cm}}{x \cdot (c_{cm})^x} \quad (4)$$

Ponieważ stała równowagi musi być równa w obu doświadczeniach zapisujemy równość z r-nia (4) po podstawieniu odpowiednich liczb jako:

$$\frac{2,700 - 1,268}{x \cdot 1,268^x} = \frac{57,692 - 7,504}{x \cdot 7,504^x} \quad (5)$$

Obie strony r-nia (5) mnożymy przez x (zakładając $x \neq 0$), po wykonaniu działań w liczniku obu ułamków logarytmujemy obie strony r-nia (5) logarytmem dziesiętnym (lub naturalnym) i przekształcamy do postaci:

$$x = \frac{\log \frac{50,188}{1,432}}{\log \frac{7,504}{1,268}} = \frac{\log 33,865}{\log 5,918} = 1,98 \approx 2$$

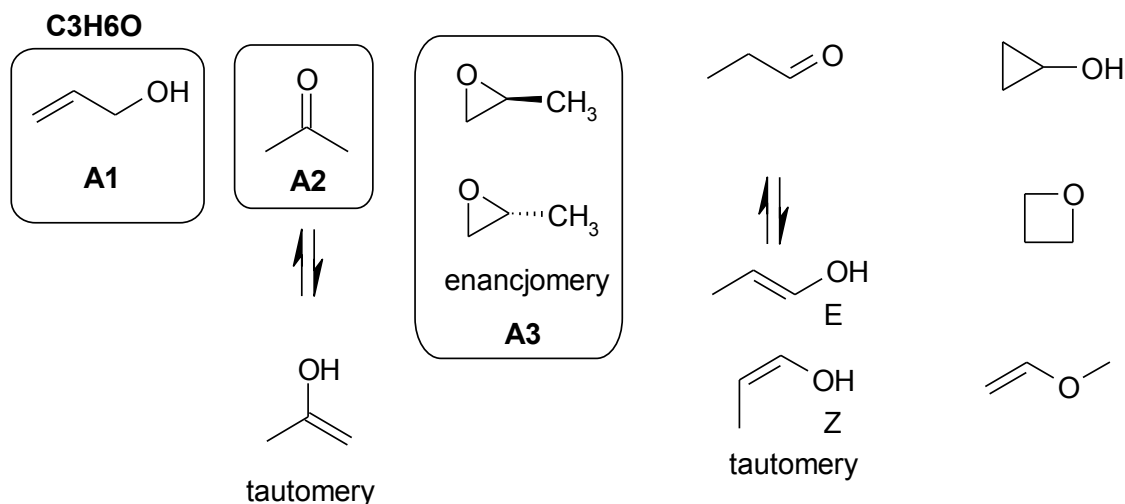
Ustaliliśmy, że reakcja asocjacji fenolu jest w rzeczywistości reakcją dimeryzacji, czyli w chloroformie zachodzi reakcja $2F \rightleftharpoons F_2$.

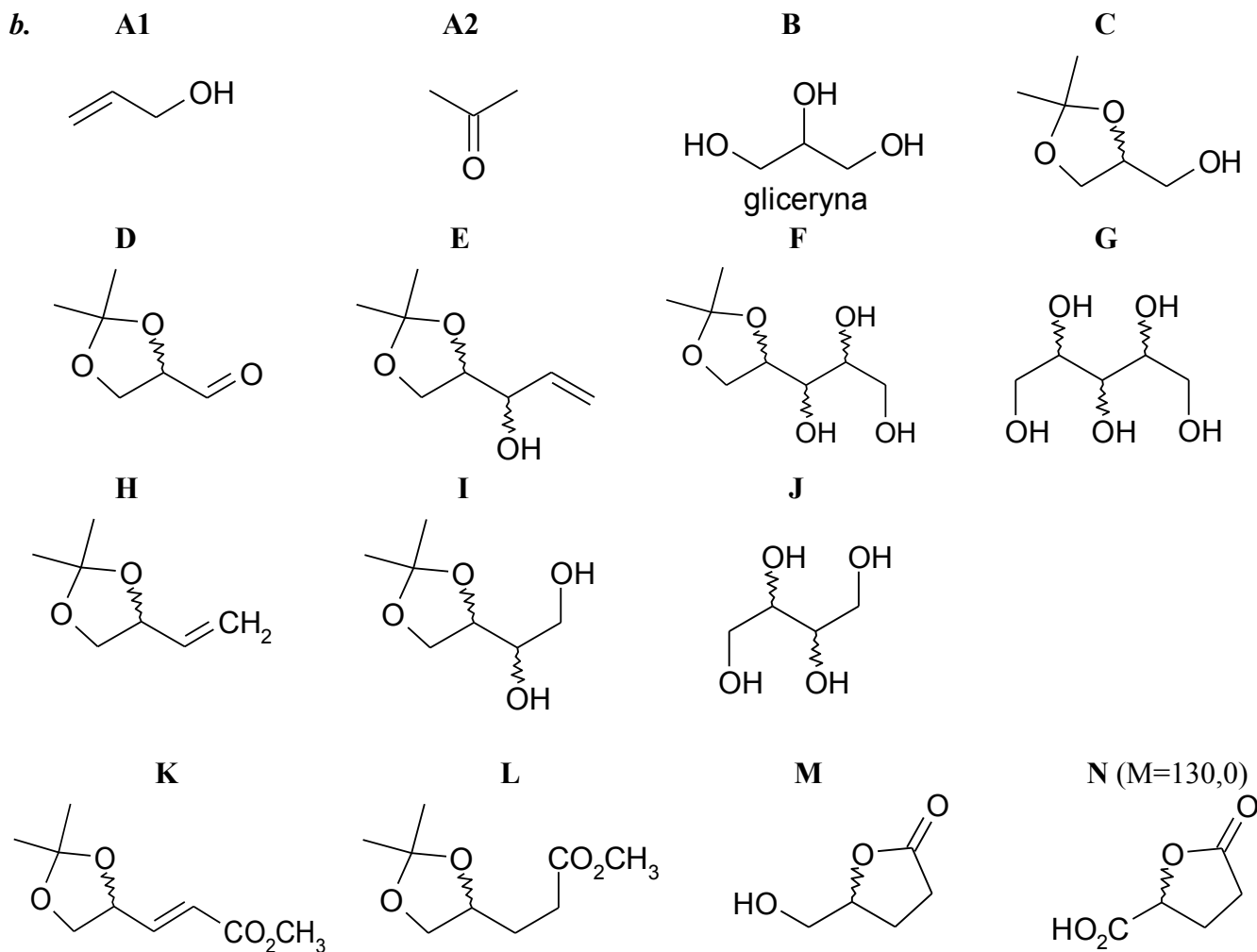
b. Stałą równowagi tej reakcji obliczamy z r-nia (4) podstawiając dane stężeń (w molach, ale podzielone przez jednostkowe stężenia standardowe, czyli wielkości niemiarowane) z doświadczenia 1 lub 2 i otrzymujemy:

$$K = \frac{50,188 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 7,504^2 \cdot 10^{-6}} = 0,4456 \cdot 10^3 = 445,6$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

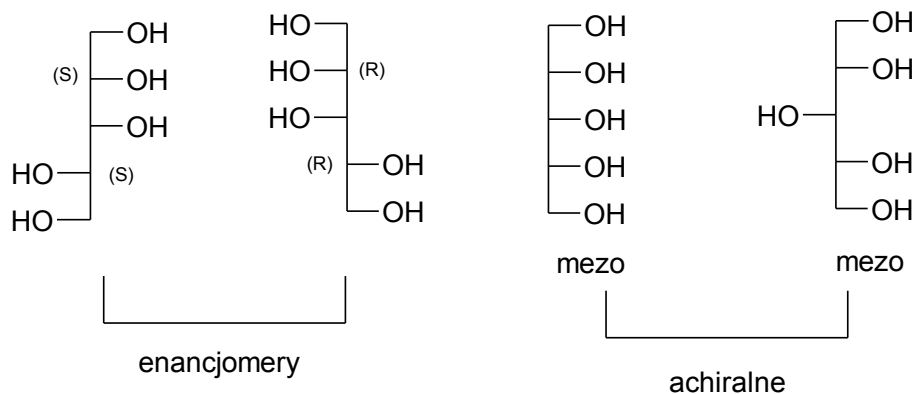
a.



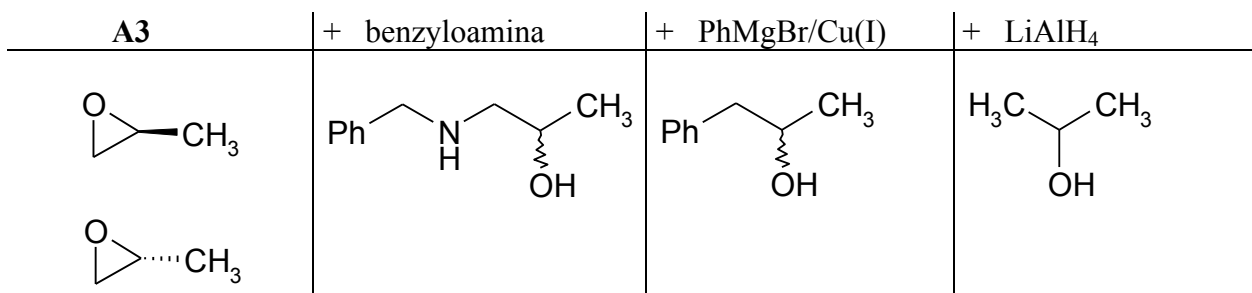


Produkt utleniania **N** ($M = 130$) świadczy o tym że związek **M** jest γ -laktone z pierwszorzędową grupą hydroksylową i utlenia się do kwasu; wyklucza powstawanie δ -laktonu (pierścień sześcioczłonowy) z drugorzędową grupą hydroksylową.

c.



d.



ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

Substancje opisane w zadaniu to:

A – octan etylu

B – malonian dietylu [$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$]

C – ortoocetan etylu [$\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]

X – kwas octowy

Y – etanol

Przykładowy sposób rozumowania: Warunki zadania sugerują, że szukanymi związkami **A**, **B** i **C** są estry o nieskomplikowanej budowie (tylko cztery sygnały w ich widmach ^{13}C NMR, zbudowane tylko z węgla, wodoru i tlenu, podatność na hydrolizę z utworzeniem dwu różnych związków).

Zarówno dane IR jak i wyniki prób chemicznych wskazują, że związkami **X** i **Y** są odpowiednio kwas karboksylowy i alkohol.

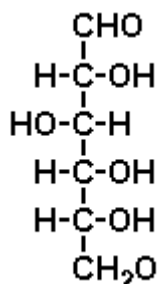
Próba jodoformowa przebiega pozytywnie z etanolem i propan-2-olem, więc z prostych estrów możemy rozpatrywać octan etylu albo mrówczan izopropylu. Mrówczan izopropylu dałby w widmie ^{13}C NMR trzy sygnały, więc związkiem **A** jest octan etylu.

Związek **B** tworzy po hydrolizie dwa razy więcej moli alkoholu niż kwasu, więc jest to ester kwasu dikarboksylowego. Biorąc pod uwagę fakt, że kwasy karboksylowe mogą w odpowiednich warunkach ulegać reakcji dekarboksylacji ustalamy, że związkiem **B** jest malonian dietylu, kwasem dikarboksylowym tworzącym się w wyniku hydrolizy jest kwas malonowy (kwas propanodiowy), a gaz który się wydziela po hydrolizie tego związku to dwutlenek węgla pochodzący z reakcji dekarboksylacji.

Pozostaje ustalenie budowy związku **C**. Brak grupy karbonylowej w tym związku, wynikający z analizy zarówno widma ^{13}C NMR (brak sygnału ponad 160 ppm), jak i IR, naprowadza na możliwość istnienia ortoestru – ortoocetanu (tri)etylu. Obliczenie masy molowej tego związku ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$) równej 162,2 g/mol potwierdza taką identyfikację. Również obecność sygnału o przesunięciu ok. 115 ppm w widmie ^{13}C NMR potwierdza istnienie atomu węgla z trzema pojedynczymi wiązaniami z atomami tlenu.

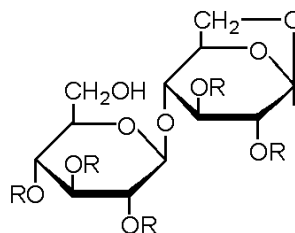
ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

a. b.

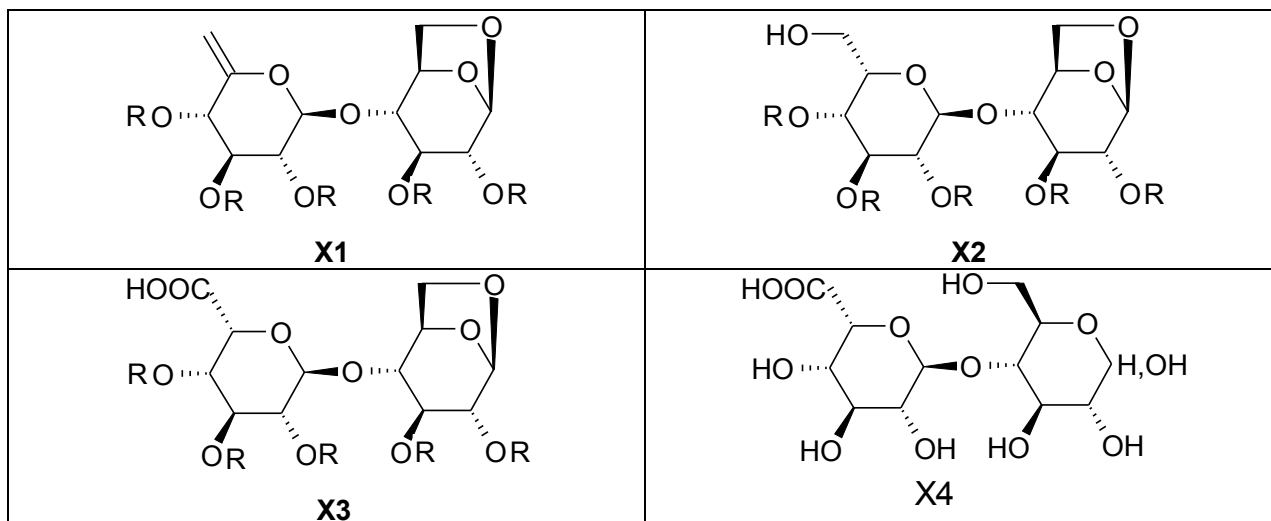


Oba składowe monosacharydy są jednakowe (*jest to D-glukoza*).

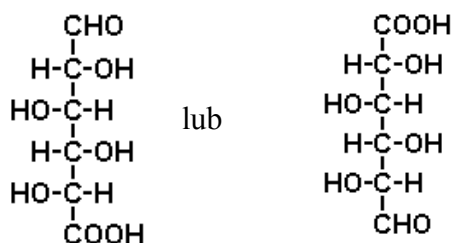
c. d. Wiązanie glikozydowe jest typu β 1 $\rightarrow$ 4



e.



f. Wzór Fischera kwasu uronowego:



Jest to pochodna monosacharydu szeregu konfiguracyjnego L (*kwas L-iduronowy*).

ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

Sekwencja badanego heptapeptydu: Val-Leu-Lys-Phe-Ala-Glu-Ala

Uzasadnienie:

1. W wyniku hydrolizy otrzymano 6 aminokwasów, ale alaniny jest 2-krotnie więcej niż pozostałych aminokwasów, stąd wniosek, że badany peptyd jest heptapeptydem
2. 2,4-dinitrofluorobenzen reaguje z wolnymi grupami aminowymi znajdującymi się w peptydach (reakcja Sangera). Może to być grupa aminowa aminokwasu znajdującego się na N-końcu peptydu, ale również tej reakcji będą ulegały aminokwasy posiadające grupę aminową znajdującą się w łańcuchu bocznym (np. Lys). Hydroliza peptydu z przyłączonymi grupami DNP może być całkowita, bądź częściowa.

Wniosek: badany peptyd **X** zawiera na N-końcu walinę, a kolejnym w sekwencji aminokwasem od N-końca jest leucyna (Val-Leu-). Lizyna w tym peptydzie nie jest aminokwasem N-końcowym.

3. Karboksypeptydazy odszczepiają od C-końca peptydu kolejne aminokwasy – wniosek na C-końcu badanego peptydu znajduje się alanina, pojawiający się następnie kwas glutaminowy świadczy o tym, że C-końcowa sekwencja tego peptydu to: -Glu-Ala
4. Analiza produktów hydrolizy peptydu **X**:
 1. Peptyd **A** – reakcja z 2,4-dinitrofluorobenzenem i wykrycie tylko dwóch produktów wskazuje, że jest to dipeptyd o sekwencji Leu-Lys
 2. Peptyd **B** – jest to tripeptyd (bo podczas hydrolizy stwierdzono 3 aminokwasy), a reakcja z 2,4-dinitrofluorobenzenem wskazuje, że N-końcowym aminokwasem była fenyloalanina, a reakcja z karboksypeptydazą, że C-końcowym aminokwasem był kwas glutaminowy. Sekwencja peptydu **B** jest więc następująca: Phe-Ala-Glu

ROZWIĄZANIE ZADANIA B11

a. b.

1. Przygotowanie roztworów opisane w punkcie 1 ma na celu uzyskanie porównywalnych stężeń jak na rysunku dołączonym do zadania. Porównując widma nitrofenoli w środowisku alkalicznym można zauważyć, że 2-nitrofenol i 2,5-dinitrofenol absorbują promieniowanie w zakresie 450-500 nm, tak więc barwa alkalicznych roztworów tych nitrofenoli jest bardziej czerwona niż 4-nitrofenolu i 2,4,6- trinitrofenolu. Można więc przypuszczać, że próbka 1 i 4 to 2-nitrofenol lub 2,5- dinitrofenol, zaś 2 i 3 to 4-nitrofenol lub 2,4,6 nitrofenol.
 2. Porównanie wpływu środowiska na widma roztworów nitrofenoli prowadzi do wniosku, że w środowisku kwasu chlorowodorowego o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ tylko 2,4,6-trinitrofenol zachowuje żółte zabarwienie. Podobnie zachowuje się roztwór P2, tak więc próbka 2 to 2,4,6-trinitrofenol. Z kolei w roztworze buforowym o pH 4,7 obok 2,4,6-trinitrofenolu także 2,5-dinitrofenol zachowuje żółtawe zabarwienie, gdyż jego stała kwasowości wskazuje, że w tym pH jedynie część związku będzie w formie sprotonowanej. Tak właśnie reaguje roztwór P1, co wskazuje na obecność 2,5-dinitrofenolu w próbce 1.
 3. Nitrofenole na ogół nie dają charakterystycznej reakcji dla fenoli z FeCl_3 . Niektóre z nich dają ledwo zauważalne fioletowo-czerwone zabarwienie, co ma miejsce dla 2,5- dinitrofenolu i 2-nitrofenolu.
 4. Nitrofenole mogą ulegać substytucji bromem z utworzeniem dibromopochodnych dla 2-nitrofenolu i 4-nitrofenolu, jednobromopochodnej dla dinitrofenolu. Trinitrofenol nie ulega reakcji bromowania. Obserwacje w tym punkcie pozwalają potwierdzić, że w próbce 2 znajduje się 2,4,6- trinitrofenol, w próbce 3 i 4 mononitrofenole, zaś próbka 2 zawiera 2,5- dinitrofenol.
 5. Ogrzewanie próbki z dodatkiem kwasu chlorowodorowego w obecności granulki cyny powoduje redukcję nitrofenoli do aminofenoli. Zmienia to właściwości wyjściowych związków, trinitrofenol ulega redukcji do dinitroaminofenolu, który z chlorkiem żelaza tworzy niebieski roztwór. Dinitrofenol ulega redukcji do nitroaminofenolu. Nitroaminofenole, prekursorzy barwników, po zalkalizowaniu tworzą czerwone zabarwienie.
 6. Glukoza w środowisku alkalicznym na gorąco jest łagodnym reduktorem dwu i trójpodstawionych nitrofenoli do nitroaminofenoli, które w środowisku alkalicznym tworzą czerwone zabarwienie. Reakcji tej nie dają mononitrofenole.
- c.** Nitrofenole poddane energicznej redukcji pyłem cynkowym w środowisku kwasu chlorowodorowego ulegają redukcji do aminofenoli. Związki te mogłyby ulegać reakcji sprzęgania (w odróżnieniu od nitrofenoli) z solą diazoniową otrzymaną z kwasu sulfanilowego działaniem azotanu(III) sodu w środowisku kwaśnym. Podczas sprzęgania tworzą się barwniki azowe, roztwory których po zalkalizowaniu są intensywnie barwne.

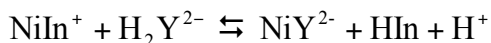
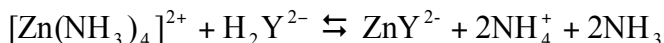
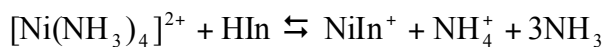
ROZWIĄZANIE ZADANIA B12

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

1. Kompleksometryczne oznaczanie jonów niklu i cynku.

Nikiel tworzy z mureksydem barwny kompleks, cynk takiego połączenia nie tworzy. Możliwe jest jednak odmiareczkowanie obydwu jonów wobec tego wskaźnika. Do badanego roztworu dodaje się roztworu amoniaku do momentu powstania zmętnienia, oraz dodatkowo ok. 1 cm^3 na rozpuszczenie powstałego osadu. Dodanie buforu amonowego 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.



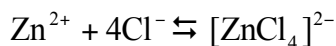
Można zapisać: $n_{\text{Zn(II)}} + n_{\text{Ni(II)}} = n_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$

W całej próbce: $n_{\text{Zn(II)}} + n_{\text{Ni(II)}} = 10 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$

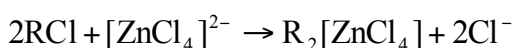
Na podstawie wyników miareczkowania, gdzie na 1/10 część próbki zużyto 24,25 i 24,2 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/dm³, łączna liczba milimoli jonów cynku i niklu w całej próbce wynosi 12,11 mmol

2. Rozdzielanie cynku i niklu z wykorzystaniem anionitu w formie chlorkowej, oznaczanie cynku

Przemycie silnie zasadowego anionitu roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm³ przeprowadza anionit w formę chlorkową. Do rozdzielania jonów cynku i niklu 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.



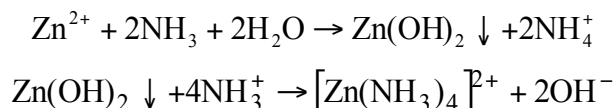
Dokładne rozdzielanie cynku i niklu wymaga przemycia kolumny kwasem chlorowodorowym o stężeniu 3 mol/dm³ celem wymycia jonów niklu z przestrzeni międzyziarnowej złoża jonitu.

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 cm³). Po wymyciu cynku można przystąpić do jego oznaczania.

Oznaczanie cynku

Roztwór zebrany z przemywania kolumny wodą należy zobojętnić amoniakiem aż do początku wytrącania się osadu, po czym osad rozpuścić dodając 1 cm³ amoniaku. Dodanie buforu amonowego 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 metalowsko 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).

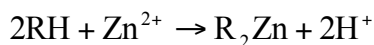


Reakcje ze wskaźnikiem i EDTA przebiegają podobne jak dla jonów niklu.

3. Oznaczanie sumy liczby moli kationów

Przepuszczenie przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 4 mol/dm³ przeprowadza jonit w formę wodorową. Przed podaniem próbki kolumna jonitowa musi być przemityta wodą do odczynu obojętnego.

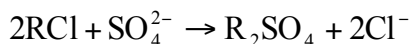
Przepuszczenie roztworu próbki przez kolumnę z silnie kwasowym kationitem w formie wodorowej pozwala na zatrzymanie na kolumnie jonów K⁺, Zn²⁺ i Ni²⁺, zaś do wycieku przejdą w równoważnej ilości jony wodorowe.



Jony wodorowe po wymyciu z kolumny wodą można zmiareczkować mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

4. Oznaczanie liczby moli jonów siarczanowych

Przepuszczenie przez kolumnę z silnie zasadowym anionitem roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm³ prowadzi do utworzenia anionitu w formie chlorkowej. Przemycie wodą ma na celu wypłukanie z kolumny niezwiązanych z jonitem jonów chlorkowych. Z kolei podanie na kolumnę mieszaniny soli powoduje zatrzymanie na kolumnie jonów siarczanowych, zaś do wycieku przejdą w równoważnej ilości jony chlorkowe zgodnie z równaniem reakcji:



Jony chlorkowe po wymyciu z kolumny wodą zebrano w kolbie miarowej o pojemności 250 cm³ a następnie pobrano po 50,00 cm³ do miareczkowania mianowanym roztworem AgNO₃. Wskaźnikiem w miareczkowaniu są jony chromianowe, gdyż rozpuszczalność chlorku srebra jest mniejsza niż chromianu. Zachodzą reakcje:



Przed miareczkowaniem roztwór jest klarowny, zaś jego barwa żółta od wskaźnika K₂CrO₄. Powstający osad chlorku srebra tworzy żółtobiałą zawiesinę. Pod koniec miareczkowania, gdy pojawia się czerwono-brunatny Ag₂CrO₄ barwa zawiesiny zmienia się na pomarańczowobiałą. Zauważenie zmiany barwy miareczkowanego roztworu ułatwia użycie roztworu porównawczego, którym może być zmiareczkowana próbka, do której dodano nieco jonów chlorkowych by powróciła barwa żółtobiała.

b. Oznaczenie liczby moli jonów cynku i niklu

Zgodnie z przedstawionymi równaniami reakcji można zapisać:

$$n_{\text{Zn(II)}} + n_{\text{Ni(II)}} = n_{\text{EDTA}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

W całej próbce
$$n_{\text{Zn(II)}} + n_{\text{Ni(II)}} = 10 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

gdzie 10 = 250[cm³]/25[cm³]

Na podstawie wyników miareczkowania, gdzie na 1/10 część próbki zużyto 24,25 i 24,2 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,05 mol/dm³, łączna liczba milimoli jonów cynku i niklu w całej próbce wynosi 12,11 mmol.

Oznaczenie liczby moli jonów niklu

Podczas oznaczania niklu zeszło z biurety średnio 14,3 cm³ roztworu EDTA, tak więc w całej próbce było:

$$n_{\text{Ni}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot W = 0,0500 \cdot 14,3 \cdot 10 = 4,96 \text{ [mmol]}$$

Tak więc liczba moli cynku wynosi 12,11 - 4,96 = 7,15 mmol.

Oznaczenie liczby moli kationów, oznaczanie liczby moli potasu

Uwzględniając wymianę jonów na kolumnie kationitowej można zapisać:

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{K}^+} + 2 \cdot n_{\text{Zn}^{2+}} + 2 \cdot n_{\text{Ni}^{2+}}$$

Podczas miareczkowania jonów wodorowych, powstałych po przepuszczeniu przez kolumnę 1/10 próbki, zużyto średnio 25,65 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 0,1250 mol/dm³.

$$n_{\text{K}^+} = n_{\text{NaOH}} - 2 \cdot (n_{\text{Zn}^{2+}} + n_{\text{Ni}^{2+}}) = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - 2 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{K}^+} = (0,1250 \cdot 25,65 - 2 \cdot 0,0500 \cdot 24,225) \cdot 10 = 7,85 \text{ [mmol]}$$

Oznaczanie liczby moli siarczanów

Uwzględniając wymianę jonów na kolumnie anionitowej 1/10 części próbki oraz wynik miareczkowania 1/5 części otrzymanego wycieku można zapisać:

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{2} n_{\text{Cl}^-} \cdot 10 \cdot 5 = 25 \cdot c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$

Na zmiareczkowanie jonów chlorkowych zużyto średnio 19,875 cm³ roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,01 mol/dm³.

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = 25 \cdot 0,01 \cdot 19,875 = 4,97 \text{ [mmol]}$$

Z porównania uzyskanych wyników liczby moli siarczanów oraz potasu, cynku i niklu wynika, że badana próbka zawiera siarczan(VI) niklu oraz azotany(V) potasu i cynku. Uwzględniając objętość roztworu badanego (50,00 cm³), użytego do sporządzenia roztworu P, należy stwierdzić, że stężenie siarczanu(VI) niklu w badanym roztworze wynosiło 0,0991 mol/dm³, azotanu(V) potasu 0,1570 mol/dm³ a azotanu(V) cynku 0,1430 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.