

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Stopień dysocjacji

Stopień dysocjacji α definiujemy jako stosunek liczby/stężenia cząsteczek zdysocjowanych do liczby/stężenia wszystkich cząsteczek wprowadzonych do roztworu. Stopień dysocjacji wyrażamy w ułamkach całkowitego stężenia elektrolitu.

Polecenia:

a. Oblicz stopień dysocjacji i pH :

- I. roztworu HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$;
- II. wody w temperaturze 25°C ;
- III. kwasu octowego ($pK_a = 4,75$) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$;
- IV. kwasu octowego o stężeniu $0,001 \text{ mol/dm}^3$.

b. Oblicz, przy jakim stężeniu kwas octowy miałby stopień dysocjacji równy przynajmniej 0,9, czyli zachowywałby się „prawie jak mocny kwas”.

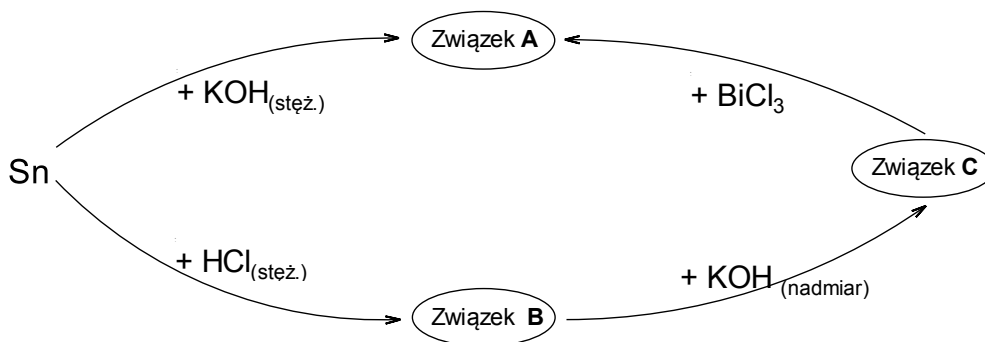
ZADANIE A2

Roztwarzanie cyny

Z roztworu wodnego otrzymanego po rozтворzeniu cyny w stężonym roztworze KOH można wydzielić krystaliczny, bezwodny związek **A** o budowie jonowej. Z roztworów tej soli, po zakwaszeniu, wydziela się biały osad, który charakteryzuje się zmiennym składem. Roztwór soli **A**, nawet po zakwaszeniu, nie odbarwia roztworu manganianu(VII) potasu.

Natomiast z roztworu wodnego otrzymanego po rozтворzeniu cyny w stężonym kwasie solnym, można wykrystalizować przezroczyste kryształy dwuwodnej soli **B** o temperaturze topnienia $40,5^\circ\text{C}$. Sól ta tworzy z niewielką ilością wody przezroczysty roztwór, który podczas rozcieńczania mętnieje w wyniku reakcji hydrolizy. Roztwór soli **B** wykazuje silne właściwości redukujące, m.in. redukuje chromiany(VI).

Z roztworu wodnego soli **B** po zadaniu jego nadmiarem roztworu KOH można wykrystalizować związek **C** o budowie jonowej. Jeśli do alkalicznego roztworu soli **C** wprowadzimy roztwór chlorku bizmutu(III), to zaobserwujemy wydzielenie się czarnego gąbczastego osadu. Po oddzieleniu osadu i zatężeniu roztworu można wykrystalizować z niego związek **A**.



Polecenia:

- a. Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania cyny w KOH i podaj nazwę związku **A**.
- b. Podaj wzór związku **B** i napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania cyny w kwasie solnym.
- c. Rozcieńczony roztwór soli **B** mętnieje w wyniku hydrolizy. Zakładając, że produktem hydrolizy jest trudnorozpuszczalny chlorek, napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze wodnym soli **B**.
- d. Zaproponuj wzór anionu w związku **C**. Odpowiedź krótko uzasadnij. W stechiometrii związku **C** uwzględnij ewentualne wolne pary elektronowe wokół atomu centralnego oraz informację, że centrum koordynacji ma otoczenie tetraedryczne.

- e. Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze soli **C** z chlorkiem bizmutu(III) w silnie alkalicznym środowisku. Określ, jaką rolę pełni w tej reakcji anion związku **C** a jaką bizmut(III). Odpowiedź uzasadnij podając wartości odpowiednich potencjałów redoks znalezione w dostępnych źródłach.
- f. Zaproponuj budowę przestrzenną anionów w solach **A** oraz **C**.

ZADANIE A3

Równowaga reakcji i reguła przekory

Działanie reguły Le Chateliera – Browna, nazywanej potocznie „regułą przekory”, pokażemy na przykładzie reakcji w fazie gazowej. Poszczególne składniki mieszaniny gazowej mają swój wkład do całkowitego ciśnienia w układzie. Udział każdego składnika w całkowitym ciśnieniu mieszaniny, p , jest wprost proporcjonalny do stężenia tego składnika w układzie wyrażonego przez ułamek molowy, x_A . Zapisujemy to wzorem:

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots + p_N = x_A \cdot p + x_B \cdot p + x_C \cdot p + \dots + x_N \cdot p,$$

gdzie: $p_A = x_A \cdot p$ jest ciśnieniem cząstkowym składnika A, $p_B = x_B \cdot p$ jest ciśnieniem cząstkowym składnika B, itd. Mówiąc inaczej, ciśnienie cząstkowe danego składnika mieszaniny gazowej jest to ciśnienie jakie ten właśnie składnik wywierałby na ścianki naczynia, gdyby sam jeden zajmował tę samą objętość jaką zajmuje cała mieszanina.

Ciśnienia cząstkowe wprowadzone do wzoru na stałą równowagi zamiast stężeń molowych lub ułamków molowych definiują ciśnieniową stałą równowagi, K_p . Zgodnie z definicją stała równowagi jest wielkością bezwymiarową i dlatego do wzoru na ciśnieniową stałą równowagi należy wstawiać ciśnienia cząstkowe w barach podzielone przez ciśnienie standardowe $p^0 = 1 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$).

Do zbiornika ciśnieniowego zaopatrzonego w tłok wprowadzono czysty węgiel i podgrzano do temperatury 1173 K. Ze zbiornika odpompowano wszystkie składniki gazowe, a następnie wprowadzono do zbiornika czysty tlen w takiej ilości, że cała ilość tlenu przereagowała z węglem tworząc tlenek węgla(II) i tlenek węgla(IV), i pozostawiając nadmiar nieprzereagowanego węgla. W układzie ustaliła się równowaga reakcji:



której stała równowagi w temperaturze 1173 K wynosi $K_{p1} = 38,62$.

Po osiągnięciu stanu równowagi ciśnienie w zbiorniku wyniosło $p_1 = 2,31 \text{ bar}$.

Następnie, przesuwając tłok zmniejszono objętość układu do połowy objętości początkowej, $V_2 = \frac{1}{2} V_1$.

Układ ponownie doprowadzono do równowagi w temperaturze 1173 K.

Polecenia:

- a. Oblicz ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny reakcyjnej powstałej w wyniku reakcji I oraz ułamki molowe składników i stosunek stężenia CO do stężenia CO_2 .
- b. Oblicz ciśnienia cząstkowe składników mieszaniny reakcyjnej powstałej w wyniku zmniejszenia objętości układu i ciśnienie całkowite, p_2 .
- c. Oblicz ułamki molowe składników mieszaniny przy ciśnieniu p_2 oraz stosunek stężenia CO do stężenia CO_2 .
- d. Jaki wniosek można wyciągnąć z porównania stosunków $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ przed i po zmniejszeniu objętości układu?
- Uwaga: wszystkie reagenty gazowe należy traktować jak gazy doskonałe, a objętość węgla należy pominąć.

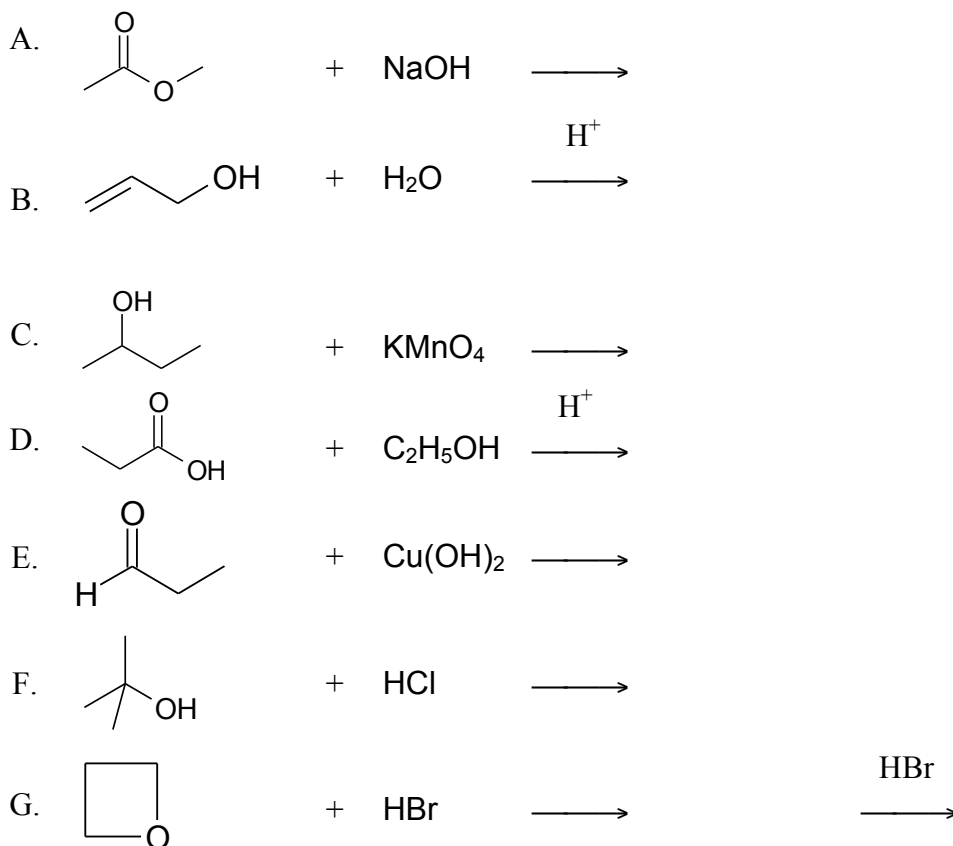
ZADANIE A4

Reakcje związków organicznych

Polecenia:

- a. W podanych niżej wzorach związków A – G wskaż i nazwij grupy funkcyjne.
- b. Podaj wzory głównych produktów wszystkich reakcji.

c. Wskaż, które z podanych substratów są izomerami i które z nich zawierają centrum stereogeniczne (asymetryczny atom węgla).

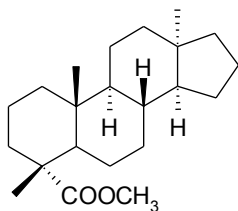


ZADANIE A5

Test z chemii organicznej

(W każdym poleceniu tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa)

1. Wskaż liczbę III-rzędowych atomów węgla w cząsteczce związku opisanego poniższym wzorem:



- A. 1 B. 4 C. 0 D. 3

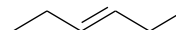
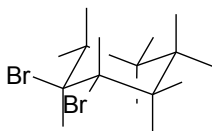
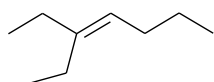
2. Wskaż, w których związkach występuje izomeria *cis-trans*:

I.

II.

III.

IV.



- A. II i IV B. I, II, III C. II D. III

3. Wskaż liczbę izomerów (bez uwzględniania stereoizomerów) węglowodoru o wzorze C₅H₁₀

- A. 10 B. 5 C. 4 D. 9

4. Spośród wymienionych niżej 6 związków wybierz te, które reagują z wodorotlenkiem sodu:

I. glikol etylenowy

II. p-krezol

III. etanol

IV. 2-buten

V. jodek tetrametyloamoniowy

VI. 2-bromopropan

A. I, II, VI

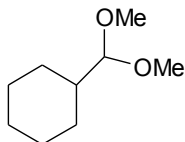
B. tylko II

C. II, V, VI

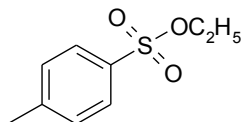
D. I, II, III, IV

5. Wskaż wzory związków, które zawierają ugrupowanie estrowe:

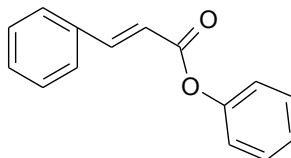
I.



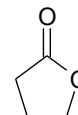
II.



III.



IV.



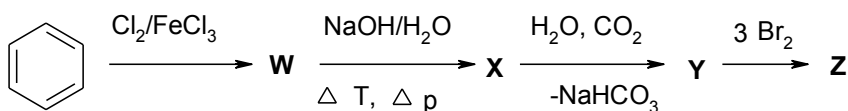
A. tylko III

B. wszystkie

C. III i IV

D. II, III, IV

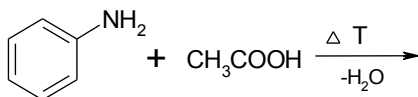
6. Produktem Z poniższego ciągu reakcji będzie:



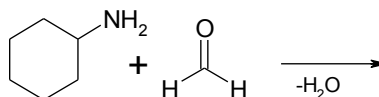
A. 1,3,5-tribromobenzen B. 2,6-dibromo-4-chlorofenol C. 2,4,6-tribromofenol D. 3,4,5-tribromofenol

7. Wskaż numery reakcji, w których powstanie amid?

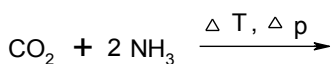
I.



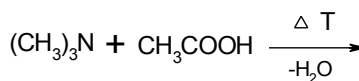
II.



III.



IV.



A. I i III

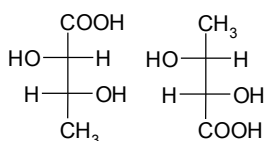
B. tylko III

C. I, II, III, IV

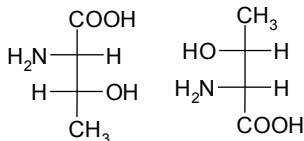
D. I, II, III

8. Wskaż zestaw wzorów, który przedstawia parę diastereoizomerów:

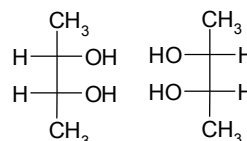
A.



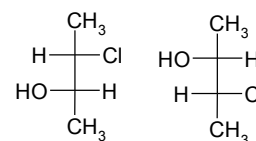
B.



C.



D.



9. Lotność związku zależy od oddziaływań pomiędzy jego cząsteczkami, natomiast na rozpuszczalność w wodzie mają wpływ oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami danej substancji a cząsteczkami wody. W obu tych układach (czysta ciecz organiczna i jej mieszanina z wodą) szczególnie istotna jest możliwość tworzenia wiązań wodorowych oraz ich energia. Wskaż zdanie zawierające prawdziwą informację:

A. Butanol i eter dietylowy mają zbliżone temperatury wrzenia.

B. Wszystkie ketony bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie.

C. Aminy mają podobną lotność jak alkohole.

D. Butanol i eter dietylowy mają podobną rozpuszczalność w wodzie.

10. Etanal można otrzymać w reakcji:

A. acetonu z I₂ w obecności KOH

B. octanu etylu z H₂O w środowisku kwaśnym

C. acetyleny z wodą w obecności H₂SO₄ i HgSO₄

D. etylenu z wodą w środowisku kwaśnym

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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Ułamki molowe

Stopień dysocjacji α jest ułamkiem molowym całkowicie zdysocjowanej części elektrolitu (w tym przypadku termin ułamek dotyczy tylko elektrolitu, a nie całego roztworu). Ułamek molowy jest liczbą bezwymiarową, przyjmującą wartości od 0 do 1.

Polecenia:

- 1) Wyprowadź wzór opisujący ułamek molowy formy całkowicie zdysocjowanej jako funkcję stężenia jonów wodorowych $[H^+]$ oraz stałych dysocjacji K_a odpowiednich słabych kwasów:
 - a) jonów octanowych (dla kwasu octowego: $pK_a = 4,75$)
 - b) jonów maleinianowych (dla kwasu cis-butenodiowego: $pK_{a1} = 1,90$; $pK_{a2} = 6,07$)
- 2) Dla układu kwas octowy / jony octanowe oblicz, przy jakim pH ułamek molowy formy zdysocjowanej tego kwasu (jonów octanowych):
 - a) wynosi 0,5;
 - b) jest większy od 0,9 (czyli w roztworze dominuje forma zdysocjowana);
 - c) jest mniejszy od 0,1 (czyli w roztworze dominuje forma niezdisocjowana).
- 3) Dla kwasu diprotonowego, można wykazać, że maksymalna wartość ułamka molowego formy częściowo zdysocjowanej $[HA^-]$ zachodzi gdy $[H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$ i jest równa:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 2 \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}}$$

Na podstawie tych informacji oblicz dla kwasu maleinowego wartość pH, przy której wartość ułamka molowego formy częściowo zdysocjowanej $[HA^-]$ jest największa, a następnie oblicz tę wartość.

- 4) Wykaż, że wzór opisujący α (z punktu 2) jest prawidłowy.
- 5) Stopnie dysocjacji oraz ułamki molowe form całkowicie i częściowo zdysocjowanych oraz niezdisocjowanych, a także informacje na temat maksymalnych wartości ułamka molowego mogą posłużyć do sporządzenia wykresu zależności tych ułamków/stężeń poszczególnych form elektrolitu od wartości pH. Sporządź takie wykresy (jeden wykres dla każdego kwasu) dla wymienionych wyżej kwasów korzystając z danych z poleceń 1, 2 i 3.

ZADANIE B2

Miareczkowanie kwasowo zasadowe

Miareczkowanie to chemiczna technika analizy ilościowej polegająca na kontrolowanym dodawaniu roztworu o znanym stężeniu, tzw. titranta do roztworu badanego zwanego analitem. Obserwacja zmian zachodzących podczas tego procesu pozwala określić stężenie danej substancji w analizie.

Przeprowadzono cztery miareczkowania, biorąc za każdym razem 40 cm³ kwasu solnego, ale o różnych stężeniach.

Doświadczenie	Stężenie analitu (HCl) [mol/dm ³]	Stężenie titranta (NaOH) [mol/dm ³]
a	0,1	0,1
b	0,01	0,01
c	0,001	0,001
d	0,0001	0,0001

Następnie przeprowadzono kolejne miareczkowanie, do którego wzięto 40 ml kwasu octowego ($pK_a = 4,75$).

Doświadczenie	Stężenie analitu (CH_3COOH) [mol/dm ³]	Stężenie titranta (NaOH) [mol/dm ³]
e	0,1	0,1

Polecenia:

- 1) Dla każdego doświadczenia **a, b, c, d**, oblicz pH w siedmiu różnych punktach miareczkowania, po dodaniu następujących objętości roztworu NaOH: 0 cm³, 10 cm³, 39 cm³, 40 cm³, 41 cm³, 70 cm³ i 80 cm³.
- 2) Na podstawie obliczonych wartości pH naszkicuj na jednym wykresie zmiany pH w zależności od dodanej objętości zasady dla wszystkich czterech układów.
- 3) Na podstawie danych z doświadczenia **e** oblicz pH w siedmiu różnych punktach miareczkowania – po dodaniu następujących objętości roztworu NaOH: 0 cm³, 10 cm³, 39 cm³, 40 cm³, 41 cm³, 70 cm³ i 80 cm³.
- 4) Na podstawie obliczonych wartości pH naszkicuj na jednym wykresie zmiany pH w zależności od objętości dodanej zasady dla doświadczenia **e** oraz porównaj je z wykresem dla doświadczenia **a**.

ZADANIE B3

Magnetyzm manganu

W wyniku roztwarzania manganu w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) otrzymano klarowny roztwór, z którego po zateżeniu wykryształizowano uwodnioną sól **A** o bladoróżowej barwie. Badania strukturalne wykazały, że w sferze koordynacyjnej jonów manganu w soli **A** znajduje się sześć cząsteczek wody. Pomiar podatności magnetycznej wskazały na paramagnetyczne właściwości związku i pozwoliły na wyznaczenie momentu magnetycznego jonów manganu, który wynosił około 5,9 magnetonów Bohra (μ_B). Podczas ogrzewania soli **A** na powietrzu stwierdzono, że począwszy od temperatury 40 °C ulega ona wieloetapowemu procesowi rozkładu termicznego. Dłuższe wygrzewanie w temperaturze około 400 °C, podczas którego nastąpił około 70% ubytek masy próbki, doprowadziło do powstania niestechiometrycznego związku **B**. Związek **B** jest nierozpuszczalny w wodzie, ale roztwarza się w stężonym HCl oraz na gorąco w kwasie siarkowym(VI) i azotowym(V). Prażony na powietrzu w temperaturze 700 °C rozkłada się do związku **C**, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący 8,1%. Redukcja związku **B** za pomocą wodoru w temperaturze 700 °C prowadzi do otrzymania związku **D** w postaci szarozielonego, krystalicznego proszku. Związek ten poddano badaniu metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Stwierdzono, że kryształy należą do układu regularnego i tworzą sieć krystaliczną typu NaCl. Na dyfraktogramie proszkowym wykonanym z użyciem promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, w zakresie kątów 2θ do 50°, występowały tylko dwa refleksy dla kątów 34,94 i 40,57°. Badania temperaturowe podatności magnetycznej pokazały, że w temperaturach poniżej 118 K związek **D** wykazuje właściwości antyferromagnetyczne.

Chlorek sodu krystalizuje w układzie regularnym (grupa przestrzenna $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). W przypadku sieci centrowanej typu F (płasko centrowanej) w obrazie dyfrakcyjnym występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych, dla których wszystkie wskaźniki hkl Millera są parzyste lub wszystkie są nieparzyste (zero uważa się za liczbę parzystą).

Polecenia:

- a. Na podstawie wartości momentu magnetycznego określ liczbę niesparowanych elektronów dla jonów manganu w soli **A**.
- b. Podaj pełny wzór soli **A** i związku **B** oraz sumaryczne równanie reakcji rozkładu termicznego soli **A**. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.
- c. Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji rozkładu termicznego związku **B** oraz jego reakcji z kwasem chlorowodorowym. Zakładając, że **C** jest związkiem stechiometrycznym określ dokładny skład związku **B**.

- d. Podaj wzór związku **D** i wyjaśnij czym różni się struktura magnetyczna substancji antyferromagnetycznych od paramagnetycznych.
- e. Na podstawie położenia refleksów na dyfraktogramie proszkowym wyznacz parametr a komórki elementarnej związku **D**.

ZADANIE B4

Wyznaczanie funkcji termodynamicznych reakcji heterofazowej poprzez pomiar ciśnienia w stanie równowagi

W naczyniu o stałej objętości umieszczono pewną ilość stałego SeCl_4 a następnie termostatowano układ w temperaturze $T_1 = 120,0\text{ }^\circ\text{C}$ do osiągnięcia stanu równowagi reakcji: $\text{SeCl}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{SeCl}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Zmierzone ciśnienie równowagowe wynosiło $p_1 = 0,0319\text{ bar}$. Następnie ogrzano układ do temperatury $T_2 = 140,0\text{ }^\circ\text{C}$ i po osiągnięciu stanu równowagi zmierzono ponownie ciśnienie, które wynosiło $p_2 = 0,0873\text{ bar}$.

Polecenia:

- Napisz wyrażenie określające stałą równowagi (K) reakcji zachodzącej w reaktorze.
- Oblicz wartość stałej równowagi w każdej z podanych temperatur.
- Korzystając z podstawowej zależności termodynamicznej wiążącej standardową entalpię swobodną reakcji ze stałą równowagi $\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K$ oblicz wartości ΔG° w każdej z temperatur.
- Wiedząc, że $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T)$ jest podstawową relacją termodynamiczną wiążącą standardową entalpię swobodną reakcji ze standardową entalpią i entropią reakcji wyznacz średnie wartości standardowej entalpii i entropii reakcji. Uwaga: (Jest to równoznaczne z założeniem, że w badanym przedziale temperatur ΔH° i ΔS° nie zależą od temperatury).
- Skomentuj otrzymane wartości ΔH° i ΔS° .

ZADANIE B5

Badanie stanu równowagi reakcji rozkładu chlorku amonu w warunkach izochoryczno - izotermicznych

W reaktorze o objętości $V = 2,500\text{ dm}^3$, z którego usunięto powietrze umieszczono $5,350\text{ g}$ chlorku amonu, po czym układ termostatowano w temperaturze $T = 600,0\text{ K}$ do ustalenia się stanu równowagi termodynamicznej.

Polecenia:

- Napisz równanie zachodzącej reakcji, jeśli jedynymi produktami rozkładu chlorku amonu jest gazowy amoniak i chlorowodór. Korzystając z zamieszczonych w tabeli wartości standardowych entalpii tworzenia reagentów $\Delta H_{\text{tw}}^\circ$ oraz ich bezwzględnych entropii S° , oblicz standardową entalpię i standardową entropię reakcji w temperaturze $298,0\text{ K}$.
- Oblicz wartość entalpii swobodnej reakcji ΔG° w temperaturze $600,0\text{ K}$ i wartość stałej równowagi tej reakcji.
- Oblicz wartość ciśnienia równowagowego w układzie.
- Oblicz liczby moli reagentów w każdej z faz w układzie w stanie równowagi.
- Określ objętość reaktora, powyżej której w podanych warunkach chlorek amonu całkowicie się rozłoży.
- Oblicz liczby moli każdego z reagentów w stanie równowagi, jeśli początkowa ilość chlorku amonu wynosiła $0,535$
- Oblicz, jakie będzie wtedy ciśnienie w reaktorze.

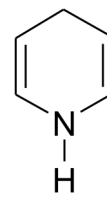
Uwaga: W obliczeniach należy pominąć objętość fazy stałej, założyć doskonałość fazy gazowej i przyjąć niezależność entalpii oraz entropii od temperatury.

Nazwa związku	$\Delta H_{\text{tw}}^\circ / \text{kJmol}^{-1} (T = 298,0\text{K})$	$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} (T = 298,0\text{K})$
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	-314,55	95,81
$\text{NH}_{3(g)}$	-45,94	192,77
$\text{HCl}_{(g)}$	-92,31	186,90

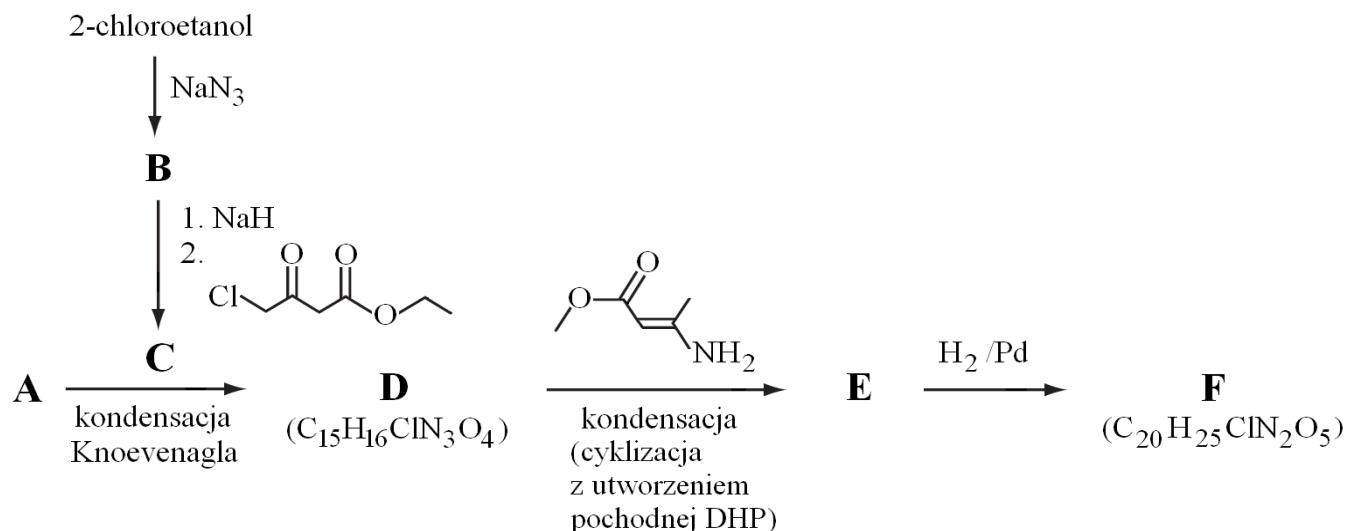
ZADANIE B6

Reakcje kondensacji w syntezie organicznej

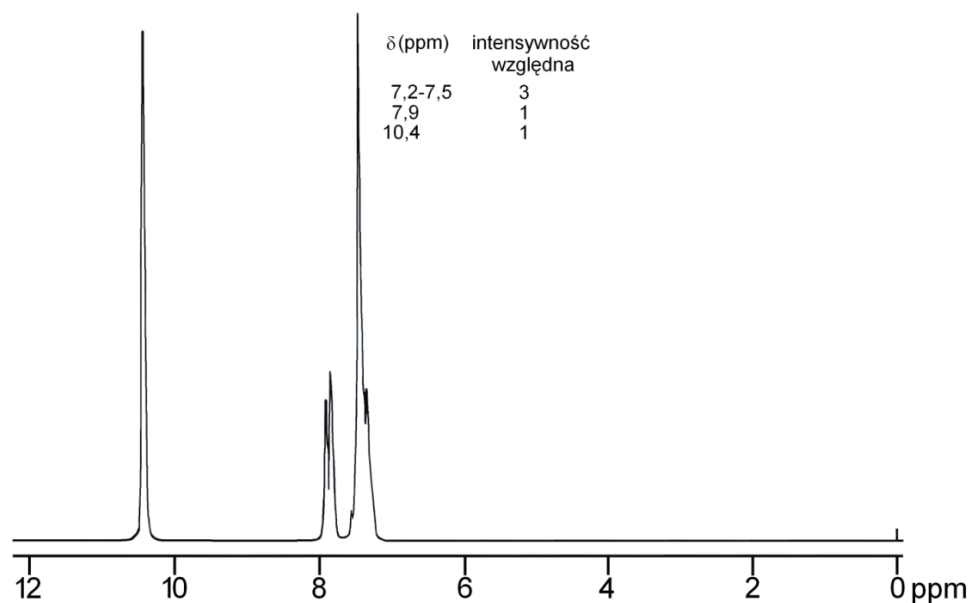
Jedną z grup leków stosowanych w leczeniu chorób serca są pochodne 1,4-dihydropirydyny (DHP), której wzór jest przedstawiony na Rys. 1. Pierścień DHP można otrzymać w wyniku odpowiednich reakcji kondensacji. Poniżej podany jest schemat otrzymywania związku **F**, który znalazł zastosowanie w leczeniu nadciśnienia tętniczego.



Rys. 1



Związek **A** zawiera 1,2-dwupodstawiony pierścień benzeny, jego widmo w podczerwieni wykazuje między innymi silne pasmo absorpcyjne przy 1700 cm^{-1} , a w jego widmie ^1H NMR można wyróżnić trzy grupy sygnałów podane na Rys. 2.



Rys. 2. Widmo ^1H NMR związku **A** (100 MHz).

Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A** – **F**.
- Związek **E** tworzy się jako mieszanina racemiczna. Wskaż na wzorach związków **E** i **F** centrum stereogeniczne (asymetryczny atom węgla).
- Narysuj wzór enancjomeru związku **F** o konfiguracji *S* (wiązanie C—H przy centrum stereogenicznym zaznacz adekwatnie do konfiguracji jako pełny klin bądź kreskowany klin).

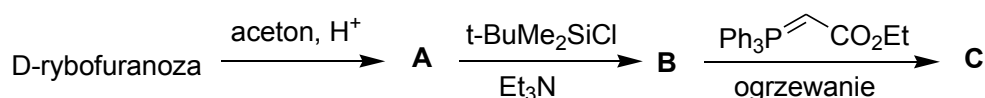
ZADANIE B7

Stereochemia związków polihydroksylowych

Pentozy to cukry proste zbudowane z pięciu atomów węgla. Jednym z najważniejszych przedstawicieli pentoaldehydów jest ryboza, która wchodzi w skład kwasów rybonukleinowych. W wyniku redukcji pentozy przy użyciu NaBH_4 otrzymujemy pentitol – alkohole polihydroksylowe o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Polecenia:

- Narysuj wszystkie możliwe pentoaldehydy szeregu D (wzory łańcuchowe Fischera).
- Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery pentitolu (wzory Fischera) i określ które z nich są chiralne a które achiralne.
- Zaproponuj strukturę rybozy, wiedząc że produkt jej redukcji nie jest chiralny. Ponadto przekształcenie rybozy w odpowiednią tetrazę, w wyniku skrócenia łańcucha węglowego (metoda Wohla lub Weermana) oraz następcza redukcja prowadzi również do produktu polihydroksylowego, który nie jest chiralny.
- Narysuj możliwe struktury D rybozy w formie cyklicznego hemiacetalu z wytworzeniem pierścienia pięcioczłonowego.
- Narysuj produkty reakcji (**A**, **B** i **C**) wychodząc z D-rybofuranozy:

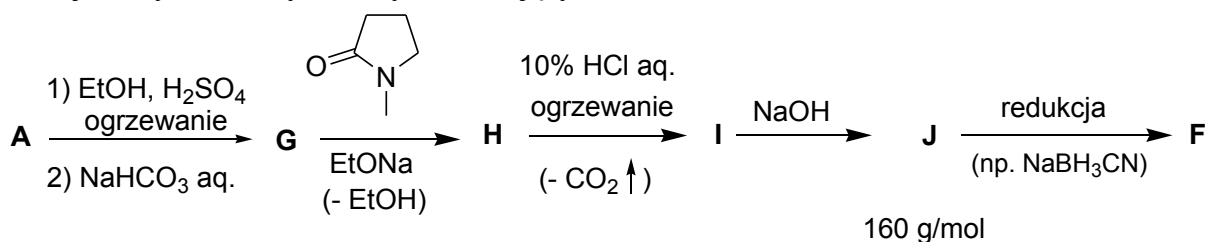


ZADANIE B8

Synteza toksycznego alkaloidu z pewnej witaminy

Pod nazwą tytułowej witaminy kryją się dwa związki **A** i **B** o podobnej budowie, których masy molowe różnią się zaledwie o jedną jednostkę. Związek **B** o niższej masie molowej reaguje z bromem w wodnym roztworze wodorotlenku sodu prowadząc do produktu **C** o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$. Ten sam produkt można otrzymać ze związku **D**, w którego widmie ^{13}C NMR widoczne są trzy sygnały. W wyniku nitrowania związku **D** w wysokiej temperaturze powstaje produkt mononitrowy **E**, którego redukcja w odpowiednich warunkach prowadzi do związku **C**.

Związek **B** w wyniku kwaśnej hydrolizy można łatwo przekształcić w **A**, który jest dogodnym substratem do syntezy racemicznego alkaloidu **F** o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Poniższy schemat przedstawia ciąg reakcji w wyniku których otrzymano trujący alkaloid.



Polecenie:

Ustal wzory strukturalne związków **A** - **J**.

ZADANIE B9

Acylowanie metodą Friedela-Craftsa w syntezie organicznej

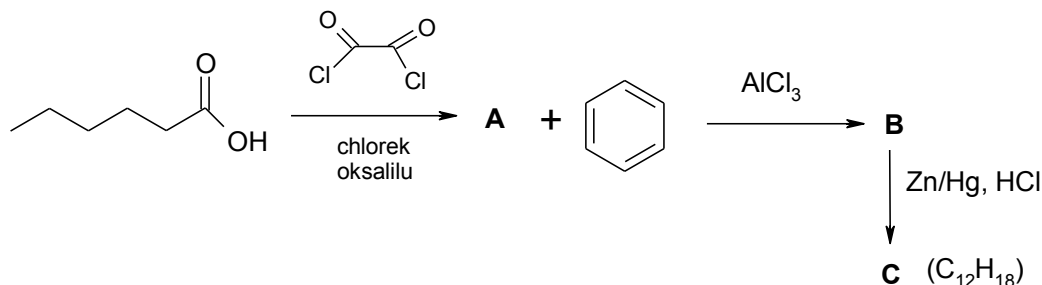
Reakcja acylowania węglowodorów aromatycznych metodą Friedela-Craftsa jest dogodnym sposobem otrzymywania ketonów alifatyczno-aromatycznych. Jako czynniki acylujące są stosowane halogenki kwasowe, bezwodniki i w niektórych przypadkach kwasy karboksylowe. Reakcja przebiega w obecności katalizatora – przeważnie AlCl_3

(czasem również ZnCl_2 , H_2SO_4 , HF). Uzyskane tą metodą ketony alifatyczno-aromatycznych można wykorzystać m. in. do syntezy arenów z nierozgałęzionymi łańcuchami alkilowymi oraz związków policyklicznych..

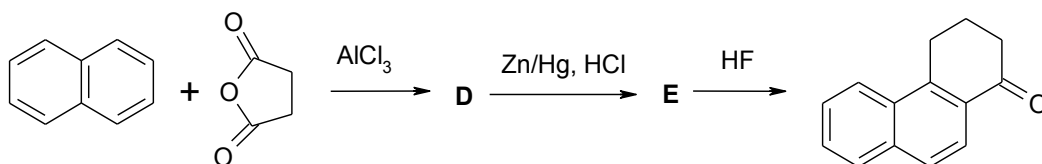
Polecenia:

I. Uzupełnij schematy reakcji wpisując wzory związków **A**, **B**, **C**, **D** i **E**:

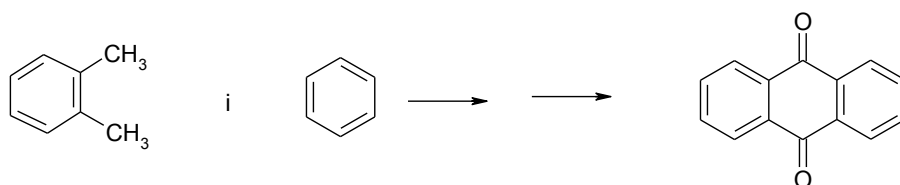
I.a



I. b



II. Zaplanuj syntezę antrachinonu wychodząc o-ksylenu i benzenu oraz innych potrzebnych odczynników. W toku syntezy wykorzystaj reakcję acylowania Friedela-Craftsa.



ZADANIE B10

Analiza rudy chromu

Najważniejszym minerałem chromu jest chromit o wzorze $(\text{FeO})_x \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$. Domieszki to głównie glinokrzemiany. Dokładnie sproszkowaną próbkę rudy o masie 0,6200 g stopiono z Na_2O_2 . Stop rozpuszczono w gorącej wodzie, brązowy osad odsączono na sączku o małej gęstości przemywając gorącym roztworem 1% siarczanu(VI) amonu.

Przesącz i roztwór przemywający przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 200 cm^3 . Pobrano 50,00 cm^3 z kolby miarowej, dodano 25 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 2 mol/dm^3 a następnie do roztworu dodano 50,00 cm^3 roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) i amonu (soli Mohra). Roztwór miareczkowano mianowanym roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wobec difenylaminy, zużywając 10,9 cm^3 roztworu. Roztwór dichromianu potasu sporządzono rozpuszczając 2,4521 g wysuszonego $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, przeniesiono roztwór do kolby miarowej o pojemności 500 cm^3 i uzupełniono do kreski wodą. Na 25,00 cm^3 roztworu soli Mohra zużyto 24,75 cm^3 roztworu dichromianu potasu do pojawienia się fioletowego zabarwienia.

Osad z sączkiem przeniesiono do zlewki, dodano 25 cm^3 kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm^3 i ogrzano. Przeniesiono zawiesinę (bibuła z sączka) na sączek małej gęstości, przemyto rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym. Przesącz i roztwór przemywający przeniesiono do kolby miarowej o pojemności

200 cm³ rozcieńczono wodą do kreski i wymieszano. Pobrano 50 cm³ roztworu, dodano 25 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego, ogrzano, po czym dodano kroplami roztworu 10% SnCl₂ aż do odbarwienia roztworu i jeszcze kroplę. Następnie dodano 10 cm³ 5% roztworu chlorku rtęci(II). Powstał biały, jedwabisty osad. Zawiesinę miareczkowano czterokrotnie rozcieńczonym mianowanym roztworem dichromianu wobec difenylaminy zużywając 24,45 cm³ roztworu do pojawienia się fioletowego zabarwienia.

Polecenia:

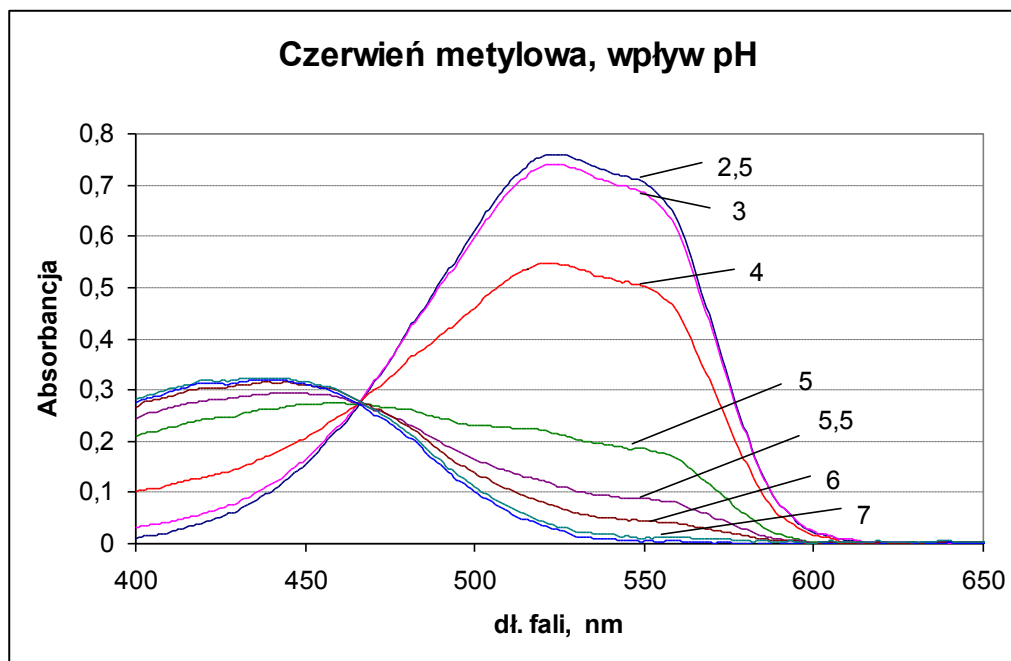
- Podaj równania reakcji zachodzących podczas stapiania minerału, rozpuszczania stopu, zakwaszania, dodatku soli żelaza(II) i miareczkowania mianowanym roztworem dichromianu potasu.
- Oblicz, jaka jest procentowa zawartość chromu i żelaza w mineralu.
- Oblicz stosunek molowy FeO do Cr₂O₃ w mineralu.
- Z jakiego materiału powinien być sporządzony tygiel do stapiania z nadtlenkiem sodu?

ZADANIE B11

Wyznaczanie wartości stałej protonowania barwnika

Spektrofotometria, oprócz analizy jakościowej i ilościowej może być wykorzystana do wyznaczania niektórych właściwości termodynamicznych, np. stałych dysocjacji wskaźników alkacymetrycznych, składu związków kompleksowych oraz ich stałych trwałości. Charakterystycznym obrazem zachodzących w roztworze równowag jest pojawienie się w widmach absorpcji sporządzonych dla zmieniającego się jednego parametru układu występowania punktu o takiej samej absorbancji, tzw. punktu izozbestycznego.

Na rysunku 1 pokazano widma absorpcji roztworów czerwieni metylowej o różnym pH (wartości przy krzywych).



Polecenia:

- Zapisz równanie reakcji równowagi której obrazem jest punkt izozbestyczny przy 467 nm
- Zaproponuj oznaczanie stężenia czerwieni metylowej w roztworze obarczone najmniejszym błędem spowodowanym niekontrolowanym stężeniem jonów H₃O⁺.
- Zakładając stałe stężenie czerwieni metylowej we wszystkich roztworach znajdź stałą równowagi reakcji z punktu *a*.

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 odmierzania części roztworu próbki pobieranej do analizy.

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

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) 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:

$$aA + bB \rightarrow xC + yD$$

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:

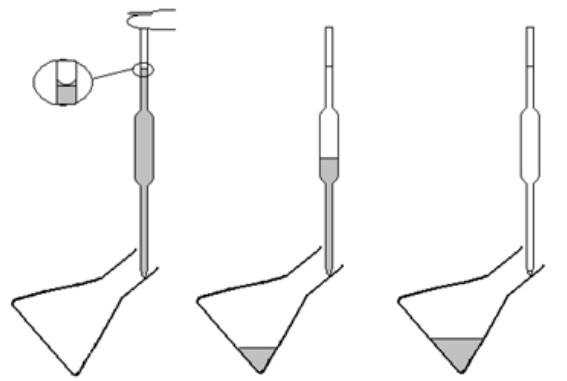
$$m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$$

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



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

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

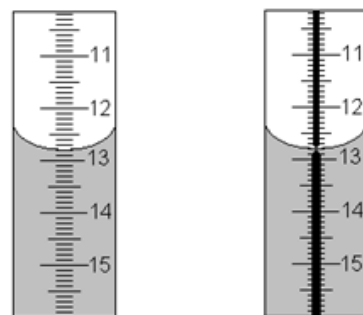
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne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

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ścianie 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 ścianie 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,
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. $1-2\text{ cm}^3$ 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 odmierzania 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

a. I. Mocny kwas/zasada to z definicji elektrolit całkowicie zdysocjowany na jony. Czyli: $\alpha = 1$.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(c_{\text{kwasu}}) = -\log(0,1) = 1$$

II. Pamiętając, że w temp. 25 °C iloczyn jonowy wody wynosi $1 \cdot 10^{-14}$: $\text{pH} = 7$, czyli $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Weźmy 1 dm^3 wody = 1 kg wody. Masa molowa H_2O to 18 g/mol, czyli w 1 kg lub dm^3 wody mamy $(1/18) \cdot 1000$ mola = 55,5 mola wody. Z definicji stopnia dysocjacji:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-7}}{55,5 - 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

III. Zapiszmy równanie dysocjacji słabego kwasu: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

Stan równowagi w roztworze słabego kwasu określa wartość stałej dysocjacji K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Zauważając, że $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, $[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$ (gdzie c_{HA} to molowe stężenie analityczne kwasu) dostajemy:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}$$

Podstawiając zgodnie z definicją stopnia dysocjacji $\alpha = [\text{H}^+]/c_{\text{HA}}$ dostajemy:

$$K_a = \frac{c_{\text{HA}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Po przekształceniach otrzymujemy równanie $c_{\text{HA}} \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$, które pozwala nam obliczyć stopień dysocjacji, znając stężeniu kwasu oraz jego stałą dysocjacji.

Dla bardzo małego stopnia dysocjacji ($\alpha < 0,05$) możemy uprościć ww. wzory, dostając:

$$K_a = c_{\text{HA}} \alpha^2$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{\text{HA}}}}$$

W praktyce dokonując obliczeń możemy najpierw użyć uproszczonego wzoru i obliczyć α . Jeśli uzyskana wartość $\alpha < 0,05$ to otrzymany wynik jest prawidłowy z dobrym przybliżeniem. Jeśli $\alpha \geq 0,05$ to powinniśmy powtórzyć obliczenia używając wzorów nieuproszczonych.

Dla kwasu octowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{p}K_a = 4,75$):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{\text{HA}}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,75}}{0,1}} = \sqrt{10^{-3,75}} = 10^{-1,875} = 0,0133$$

Wartość $[\text{H}^+]$ najłatwiej obliczyć mnożąc stężenie kwasu c_{HA} przez stopień dysocjacji, czyli:

$$[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,0133 = 0,00133$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2,88$$

IV. Analogicznie jak dla punktu III:

Dla kwasu octowego o stężeniu $0,001 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{p}K_a = 4,75$):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{\text{HA}}}} = \sqrt{\frac{10^{-4,75}}{0,001}} = \sqrt{10^{-1,75}} = 10^{-0,875} = 0,133$$

Ponieważ wartość ta jest większa od 0,05, powinniśmy użyć wzoru na stopień dysocjacji z równaniem kwadratowym, czyli: $c_{\text{HA}} \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$

$$0,001 \cdot \alpha^2 + 10^{-4,75} \cdot \alpha - 10^{-4,75} = 0$$

Rozwiązując równanie kwadratowe otrzymujemy dwie liczby, z których jedna jest ujemna (odrzucaamy ją, ponieważ nie ma fizycznego sensu), a jedna dodatnia. Ostatecznie:

$$\alpha = 0,125$$

Wartość $[H^+]$ najłatwiej obliczyć mnożąc stężenie kwasu c_{HA} przez stopień dysocjacji, czyli:

$$[H^+] = 0,001 \cdot 0,125 = 0,000125$$

$$pH = -\log [H^+] = 3,90$$

- b. Analogicznie jak dla punktu 4, ponieważ stopień dysocjacji jest bardzo wysoki, korzystamy z nieuproszczonego wzoru na K_a . Przekształcamy równanie na K_a i obliczamy c_{HA} :

$$K_a = \frac{c_{HA}\alpha^2}{1 - \alpha}$$

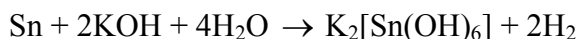
$$c_{HA} = \frac{K_a(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{10^{-4,75}(1 - 0,9)}{(0,9)^2} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

Kwas octowy wykazuje stopień dysocjacji równy przynajmniej 0,9 dla stężenia kwasu równego lub mniejszego od $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

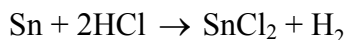
- a. Mocne zasady utleniają metaliczną cynę do cyny(IV), dlatego też roztwory te nie wykazują właściwości redukujących. W roztworze alkalicznym występują jony $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, które po zakwaszeniu roztworu ulegają kondensacji z utworzeniem uwodnionego tlenku cyny(IV), nazywanego często kwasem cynowym, o zmiennym składzie $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Związkiem **A** jest heksahydroksocynian(IV) potasu – $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

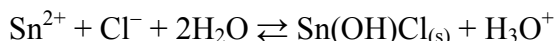


- b. Stężony kwas solny utlenia cynę do cyny(II). Jony Sn^{2+} wykazują silne właściwości redukujące ($E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ V}$), m.in. redukują chromiany(VI) do jonów Cr^{3+} ($E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,38 \text{ V}$).

Związkiem **B** jest dwuwodny chlorek cyny(II) – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

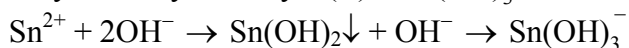


- c. Kation Sn^{2+} wykazuje silne właściwości kwasowe i w roztworze wodnym wiąże jony OH^- . W pierwszym etapie hydrolizy powstaje trudnorozpuszczalny chlorek z kationem $\text{Sn}(\text{OH})^+$:

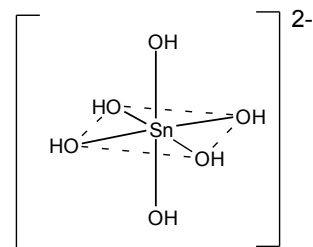
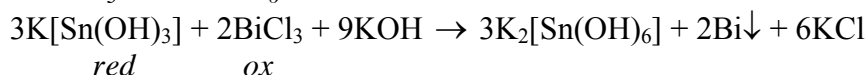


W dalszym etapie hydrolizy powstają związki ze złożonymi kationami, na przykład $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$.

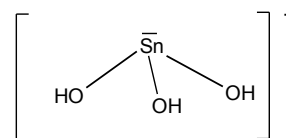
- d. W wyniku reakcji jonów Sn^{2+} z KOH powstaje najpierw wodorotlenek cyny(II), który wykazuje właściwości amfoteryczne i w nadmiarze KOH ulega rozтворzeniu z utworzeniem jonów trihydroksocynianowych(II) – $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$.



- e. Potencjał standardowy układu red-ox $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$ wynosi $0,32 \text{ V}$, natomiast układu $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, OH^- wynosi $-0,93 \text{ V}$, dlatego też sole $\text{Bi}(\text{III})$ utleniają jony $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ do $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$.



- f. Anion heksahydroksocynianowy(IV) – $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ma budowę oktaedryczną. Jon trihydroksocynianowy(II) – $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ ma kształt piramidy trójkątnej, wywodzącej się z czworościanu foremnego, w którym jedno z naroży zajmuje para elektronowa:



ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

Reakcja omawiana w zadaniu zachodzi w temperaturze 1173 K, więc gazowe składniki mieszaniny reakcyjnej możemy traktować jak gazy doskonałe (jak podano w uwadze na końcu treści zadania).

- a. W temperaturze 1173 K (temperatura czerwonego żaru) reakcja spalania węgla przebiegała do całkowitego wyczerpania tlenu. W wyniku spalania powstały dwa tlenki węgla: CO i CO₂. Ponieważ są to jedyne składniki gazowe w układzie suma ich ciśnień cząstkowych musi być równa ciśnieniu p_1 , a stosunek ich stężeń jest ściśle określony przez równowagę reakcji I:

$$p_1 = p'_{\text{CO}} + p'_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

$$K_p = \frac{p'_{\text{CO}}^2 \cdot p^o}{p^{o^2} \cdot p'_{\text{CO}_2}} = \frac{p'_{\text{CO}}^2}{(p_1 - p'_{\text{CO}}) \cdot p^o} \quad (2)$$

Po przekształceniu równania 2 otrzymujemy równanie:

$$p'_{\text{CO}}^2 + K_p \cdot p'_{\text{CO}} \cdot p^o - K_p \cdot p_1 \cdot p^o = 0, \quad (3)$$

w którym p'_{CO} jest niewiadomą.

Po podstawieniu liczb rozwiązujemy równanie 3 (ma jeden pierwiastek dodatni, czyli mający sens fizyczny) i otrzymujemy ciśnienia cząstkowe: $p'_{\text{CO}} = 2,19$ bar, a z równania 1: $p'_{\text{CO}_2} = 0,12$ bar.

Skład molowy mieszaniny gazów to: $x'_{\text{CO}} = \frac{2,19}{2,31} = 0,948$ i $x'_{\text{CO}_2} = \frac{0,12}{2,31} = 0,052$, a stosunek stężeń $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] = 18,23$.

- b. Po zmniejszeniu objętości układu ciśnienie całkowite, podobnie jak w pierwszym przypadku, musi się równać sumie ciśnień cząstkowych składników. Możemy więc zapisać:

$$p_2 = p''_{\text{CO}} + p''_{\text{CO}_2}, \text{ ale } p_2 \text{ nie jest znane.} \quad (4)$$

Nowa równowaga reakcji musi też spełniać równanie:

$$K_p = \frac{p''_{\text{CO}}^2}{p''_{\text{CO}_2} \cdot p^o} \quad (5)$$

Wiadomo z warunków zadania, że ilość tlenu w układzie jest stała i jeśli w wyniku przesunięcia się stanu równowagi reakcji I przybędzie CO₂ to równocześnie musi zmaleć ilość CO. Na podstawie współczynników stechiometrycznych reakcji I można powiedzieć, że 1 cząsteczka CO₂ może się pojawić kosztem zniknięcia 2 cząsteczek CO. Z warunków zadania wynika, że gdyby równowaga reakcji się nie przesunęła to ciśnienia cząstkowe wzrosłyby dwukrotnie. Zakładamy przypadek ogólny, że ciśnienie cząstkowe CO₂ wzrosło o y , a wtedy zapiszemy nowe ciśnienia cząstkowe jako:

$$p''_{\text{CO}_2} = 2p'_{\text{CO}_2} + y \text{ i } p''_{\text{CO}} = 2p'_{\text{CO}} - 2y. \quad (6)$$

Po wstawieniu równań 6 do równania 5 otrzymujemy:

$$K_p = \frac{(2p'_{\text{CO}} - 2y)^2}{(2p'_{\text{CO}_2} + y) \cdot p^o} \quad (7)$$

Po przekształceniach równanie 7 przyjmuje postać:

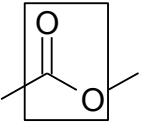
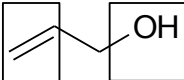
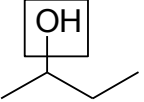
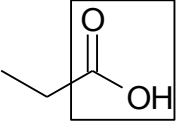
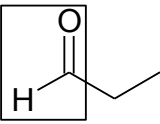
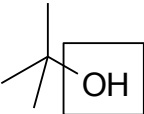
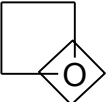
$$y^2 - \left(2p'_{\text{CO}} + \frac{1}{4}K_p \cdot p^o\right) \cdot y + p'_{\text{CO}}^2 - \frac{1}{2}K_p \cdot p'_{\text{CO}_2} \cdot p^o = 0. \quad (8)$$

Podstawiając dane z zadania do równania 8 obliczamy $y = 0,18$ (drugi pierwiastek równania 8 wynosi 13,86, a więc jest dużo większy niż p'_{CO} , co daje $p''_{\text{CO}} < 0$ i nie ma sensu fizycznego). Wstawiając wartość y do równań 6 znajdujemy ciśnienia cząstkowe CO i CO₂: $p''_{\text{CO}} = 4,02$ bar i $p''_{\text{CO}_2} = 0,42$ bar. Całkowite ciśnienie w układzie wzrosło zatem do $p_2 = 4,44$ bar czyli mniej niż dwukrotnie ($2p_1 = 4,62$ bar).

- c. Skład molowy mieszaniny gazów to: $x''_{\text{CO}} = \frac{4,02}{4,44} = 0,905$ i $x''_{\text{CO}_2} = \frac{0,42}{4,44} = 0,095$, a stosunek stężeń $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] = 9,53$ (jest mniejszy niż przed zwiększeniem ciśnienia).

d. Zmniejszenie objętości układu powoduje wzrost ciśnienia, a zatem, zgodnie z regułą przekory, w przypadku reakcji przebiegającej ze zwiększeniem liczby moli powinno to spowodować przesunięcie równowagi reakcji w lewo tj. w kierunku prowadzącym do zmniejszenia liczby moli w układzie. W przypadku z niniejszego zadania zmniejszenie objętości układu rzeczywiście spowodowało zmniejszenie stosunku $[CO]/[CO_2]$, czyli reakcja przebiegła w kierunku zwiększenia ilości substratów.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

Polecenie a.	Polecenie b.
A.  grupa estrowa	$+ NaOH \longrightarrow CH_3COONa + CH_3OH$
B.  podwójne wiązanie, grupa hydroksylowa	$+ H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-CH(OH)-CH_2OH$
C.  grupa hydroksylowa (alkohol drugorzędowy)	$+ KMnO_4 \longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$
D.  grupa karboksylowa	$+ C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_3$
E.  grupa aldehydowa	$+ Cu(OH)_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-C(=O)-OH$
F.  grupa hydroksylowa (alkohol trzeciorzędowy)	$+ HCl \longrightarrow (CH_3)_3CCl$
G.  grupa eterowa (eter cykliczny)	$+ HBr \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Br$

Polecenie c. Izomerami są: A i D ($C_3H_6O_2$), B, E i G (C_3H_6O), C i F ($C_4H_{10}O$).
 Asymetryczny atom węgla występuje w substracie C.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE**ROZWIĄZANIE ZADANIA B1**

1) a) Zgodnie z definicją dla kwasu jednoprotowego:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}$$

gdzie $[A^-]$ to stężenie formy zdysocjowanej kwasu, $[HA]$ to stężenie formy niezdysocjowanej, a c to stężenie obu form. Pamiętaj, że:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

i podstawiając odpowiednie wyrażenie za $[A^-]$, otrzymujemy dla kwasu jednoprotowego (np. octowego):

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

b) Analogicznie dla kwasu dwuprotowego, ułamek molowy anionów A^{2-} :

$$\alpha_1 = \frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}$$

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

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

Podstawiając za $[A^{2-}]$ i $[HA^-]$ odpowiednio przekształcone wzory, otrzymujemy:

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

2) a) Korzystając ze wzoru z punktu 1) a) otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

i stąd:

$$[H^+] = \frac{K_a - \alpha K_a}{\alpha}$$

Dla $\alpha = 0,5$ $[H^+] = 0,000018$, czyli $pH = 4,75$.

b) Analogicznie jak dla punktu 2a), $\alpha > 0,9$ dla $[H^+] > 0,0000020$, czyli $pH > 5,71$.

c) Analogicznie jak dla punktu 2a), $\alpha < 0,1$ dla $[H^+] < 0,00016$, czyli $pH < 3,79$.

3) Podstawiając odpowiednie wartości do wzoru $[H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-1,90} \cdot 10^{-6,07}} = 1.035 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \quad pH = 3,99$$

Podstawiając odpowiednie wartości do drugiego wzoru:

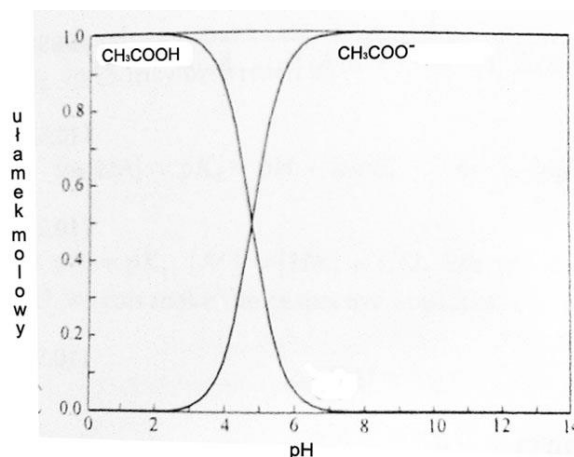
$$\alpha = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{10^{-6,07}}{10^{-1,90}}}} = \frac{1}{1 + 2 \cdot 0,008} = 0,98$$

- 4) Po przeprowadzeniu analogicznej procedury jak w punkcie **1b** otrzymamy wyrażenie opisujące ułamek molowy formy HA^- jako:

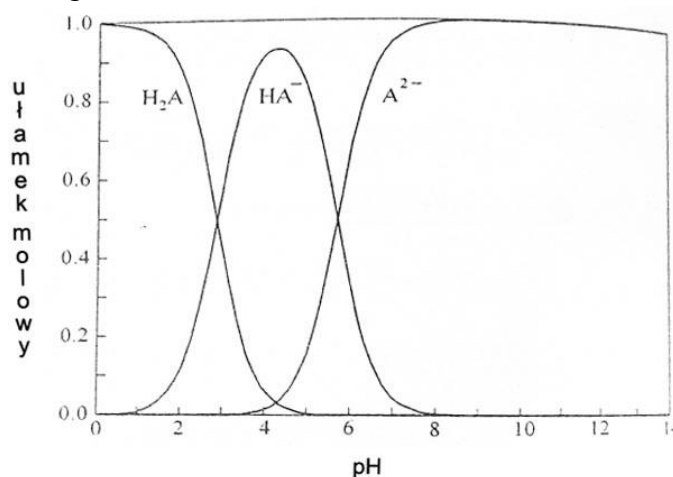
$$\alpha = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Po podstawieniu $[\text{H}^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$ i uproszczeniach otrzymamy równanie występujące w punkcie 3.

- 5) Wykres dla kwasu octowego:



Wykres dla kwasu maleinowego:



Zgodnie z obliczeniami maksymalna wartość ułamku molowego dla formy $[\text{HA}^-]$ jest mniejsza niż 1. W każdym punkcie wykresu suma ułamków molowych wszystkich trzech form jest równa 1. Maksimum dla formy $[\text{HA}^-]$ występuje zgodnie z obliczeniami dla $\text{pH} = 3,99$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

- 1) Dla każdego roztworu i każdego punktu będziemy korzystać z następującego rozumowania:



Liczba moli kwasu przed miareczkowaniem to $n_k = c_k \cdot V_k$

Liczba dodanych moli zasady to $n_z = c_z \cdot V_z$

Objętość roztworu zmienia się podczas miareczkowania i jest równa $V_k + V_z = V$

W reakcji „zużywane są” jony H^+ i OH^- .

Jeśli $n_k > n_z$ to: $[\text{H}^+] = (n_k - n_z)/V \text{ mol/dm}^3$

Jeśli $n_k = n_z$ to: $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, $pH = 7,00$.

Jeśli $n_k < n_z$ to: $[OH^-] = (n_z - n_k)/V \text{ mol/dm}^3$

a. $V_{NaOH} = 0 \text{ ml}$. $[H^+] = [HCl] = 0,1$. $pH = 1$.

$V_{NaOH} = 10 \text{ ml}$. $[H^+] = (n_k - n_z)/V = (0,003/0,05) = 0,06$. $pH = 1,22$.

$V_{NaOH} = 39 \text{ ml}$. $[H^+] = (n_k - n_z)/V = (0,0001/0,079) = 0,0012$. $pH = 2,90$.

$V_{NaOH} = 40 \text{ ml}$. $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, $pH = 7,00$.

$V_{NaOH} = 41 \text{ ml}$. $[OH^-] = (n_z - n_k)/V = (0,0001/0,081) = 0,0012$. $pOH = 2,91$, $pH = 11,09$.

$V_{NaOH} = 70 \text{ ml}$. $[OH^-] = (n_z - n_k)/V = (0,003/0,11) = 0,027$. $pOH = 1,56$, $pH = 12,44$.

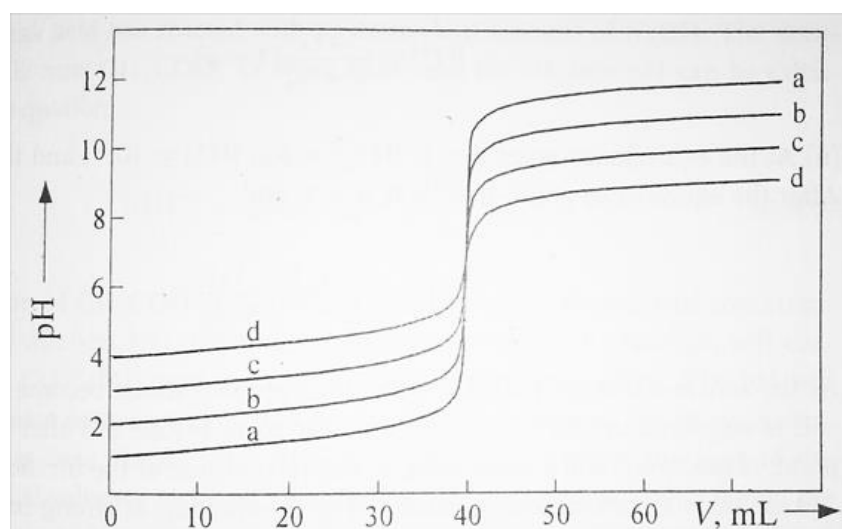
$V_{NaOH} = 80 \text{ ml}$. $[OH^-] = (n_z - n_k)/V = (0,004/0,12) = 0,033$. $pOH = 1,48$, $pH = 12,52$.

b. obliczenia analogiczne jak dla **a.**: $pH = 2; 2,22; 3,90; 7,00; 10,09; 11,44; 11,52$.

c. obliczenia analogiczne jak dla **a.**: $pH = 3; 3,22; 4,90; 7,00; 9,09; 10,44; 10,52$

d. obliczenia analogiczne jak dla **a.**: $pH = 4; 4,22; 5,90; 7,00; 8,09; 9,44; 9,52$

2)



Na wykresie oznaczenia takie jak w zadaniu:

a. $c_k = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

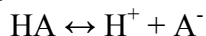
b. $c_k = 0,01 \text{ mol/dm}^3$

c. $c_k = 0,001 \text{ mol/dm}^3$

d. $c_k = 0,0001 \text{ mol/dm}^3$

3) Dla tego roztworu będziemy korzystać z następującego rozumowania:

Kwas octowy jest słabym kwasem, dla którego zachodzi równowaga



opisana stałą równowagi K_a :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Stosując przybliżenia: $[H^+] = [A^-]$ oraz zauważając, że $[HA] = c - [A^-] = c - [H^+]$ dostajemy:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - cK_a = 0$$

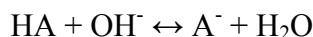
Jeśli stopień dysocjacji jest mniejszy niż 5% ($K_a/c < 0,05$) to możemy w mianowniku wzoru na K_a pominąć $[H^+]$, czyli:

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

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

Przed rozpoczęciem miareczkowania mamy w roztworze wyłącznie słaby kwas i możemy użyć jednego z tych równań do obliczenia pH.

Po rozpoczęciu miareczkowania zachodzi reakcja:



Wzrost pH jest początkowo dość szybki. Gdy $[A^-]$ ma porównywalną wielkość do $[HA]$ ($100 > [HA]/[A^-] > 0,01$) roztwór taki możemy potraktować jako roztwór buforowy, którego pH opisuje równanie:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

I który charakteryzuje się bardzo wolnym wzrostem pH podczas miareczkowania.

W punkcie równoważności miareczkowania cały słaby kwas przereagował z jonami OH^- , więc dominującą formą w tym punkcie jest forma CH_3COO^- , czyli słaba zasada. Stężenie jonów $[OH^-]$ dla tego układu można obliczyć stosując równanie analogiczne do równania słabego kwasu, czyli:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

Dalsze dodawanie zasady spowoduje szybko wzrost pH, spowodowany szybkim wzrostem stężenia jonów $[OH^-]$.

e. $V_{NaOH} = 0$ ml. $[H^+] = (K_a \cdot c)^{1/2} = (10^{-4,75} \cdot 0,1)^{1/2} = 10^{-2,88} = 0,0013$. $pH = 2,88$.

$V_{NaOH} = 10$ ml. Roztwór buforowy. Do 0,004 moli kwasu dodano 0,001 mola zasady co oznacza, że 0,001 mola kwasu przereagowało w tej reakcji, a 0,003 mola pozostało w roztworze. $V = V_k + V_c = 0,05$ dm³.

$$n_{HA} = 0,003 \quad [HA] = 0,003/0,05 = 0,06 \text{ mol/dm}^3$$

$$n_{A^-} = 0,001 \quad [A^-] = 0,001/0,05 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,75 + \log \frac{0,02}{0,06} = 4,75 - 0,48 = 4,27$$

$V_{NaOH} = 39$ ml. Analogiczne jak wyżej, roztwór buforowy.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,75 + \log \frac{0,049}{0,001} = 4,75 + 1,69 = 6,45$$

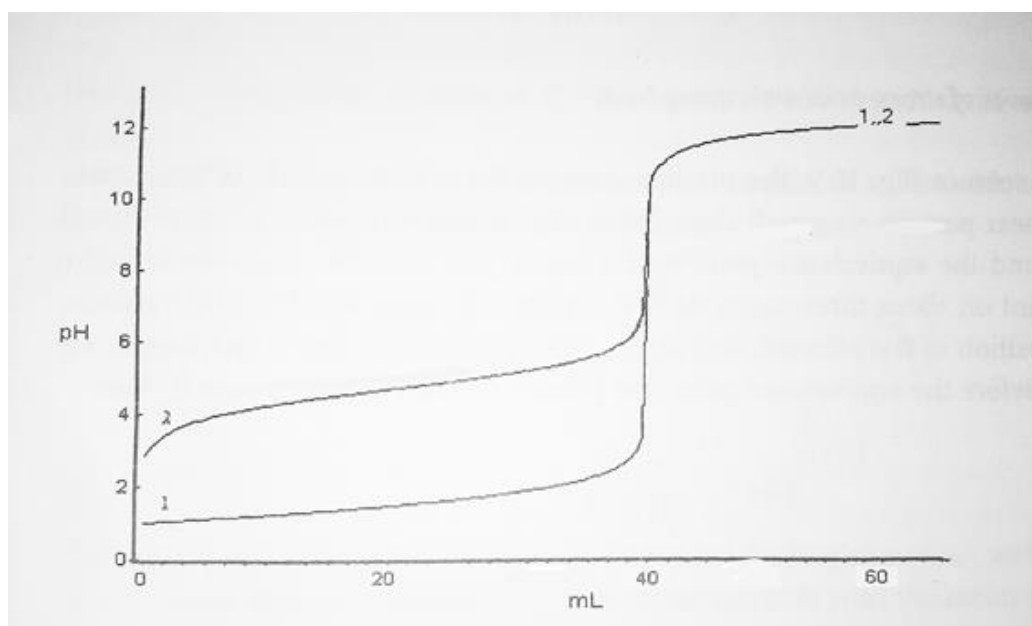
$$V_{NaOH} = 40 \text{ ml. } [OH^-] = (K_b \cdot c)^{1/2} = (10^{14-4,75} \cdot 0,05)^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-6}. \text{ pOH} = 5,28. \text{ pH} = 14 - 5,28 = 8,72.$$

$$V_{NaOH} = 41 \text{ ml. } [OH^-] = (n_z - n_k)/V = (0,0001/0,081) = 0,0012. \text{ pOH} = 2,91, \text{ pH} = 11,09.$$

$$V_{NaOH} = 70 \text{ ml. } [OH^-] = (n_z - n_k)/V = (0,003/0,11) = 0,027. \text{ pOH} = 1,56, \text{ pH} = 12,44.$$

$$V_{NaOH} = 80 \text{ ml. } [OH^-] = (n_z - n_k)/V = (0,004/0,12) = 0,033. \text{ pOH} = 1,48, \text{ pH} = 12,52.$$

4)



ROZWIĄZANIE ZADANIA B3

- a.** Częsteczki zawierające jeden lub więcej niesparowanych elektronów charakteryzują się trwałym momentem magnetycznym. Wartości momentów magnetycznych są związane zarówno z orbitalnym jak i spinowym momentem pędu elektronów. Dla pewnych pierwiastków, np. pierwszego szeregu **d**, do którego należy mangan, wkład spinowy dominuje na tyle, że obserwowane momenty magnetyczne można bezpośrednio powiązać z liczbą niesparowanych elektronów. Zgodnie z teorią kwantową moment magnetyczny jonu uwarunkowany wyłącznie spinem dla n niesparowanych elektronów (o zgodnych spinach) wynosi $\mu = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$. Na tej podstawie można wykazać, że w soli **A** występuje heksaakwa kompleks manganu o niezerowym spinie wynikającym z obecności 5 niesparowanych elektronów $3d$ manganu, gdyż $\sqrt{5(5+2)} = 5,92$. Kompleks ma budowę oktaedryczną i zgodnie z teorią pola krystalicznego stany walencyjne $3d$ ulegają rozszczepieniu na dwa podpoziomy t_{2g} i e_g . Częsteczki wody są jednak ligandami słabo rozszczepiającymi, co prowadzi do wysokospinowej konfiguracji $(t_{2g})^3(e_g)^2$. Dodatkowo, liczba elektronów walencyjnych dowodzi, że mangan występuje na +2 stopniu utlenienia.
- b.** W wyniku roztwarzania manganu w kwasie azotowym powstaje azotan(V) manganu(II). W trakcie ogrzewania soli uwodnionej najpierw zachodzi jej odwodnienie a następnie rozkład, podczas którego aniony azotanowe(V) powodują utlenienie Mn(II) do Mn(IV) redukując się do dwutlenku azotu NO_2 . W fazie stałej powstaje tlenek MnO_2 wykazujący odchylenia od stechiometrii zależne od warunków otrzymywania. Liczbę cząsteczek wody hydratacyjnej można określić na podstawie zaobserwowanego ubytku masy korzystając z równania:

$$\frac{M_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{Mn(NO}_3)_2} + xM_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 30\%$$

Jako rozwiązanie otrzymujemy $x = 6,15 \approx 6$, czyli sól **A** ma wzór $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ lub $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sumaryczne równanie reakcji rozkładu termicznego:



- c.** MnO_2 jest tlenkiem o właściwościach utleniających. Powyżej temperatur 500°C rozkłada się z wydzielaniem tlenu do tlenku manganu(III), Mn_2O_3 (związek **C**). Silne właściwości utleniające

ujawniają się także w reakcji z kwasem chlorowodorowym, która służy często do otrzymywania wolnego chloru. Reakcje zachodzą zgodnie z równaniami:



Dla niestechiometrycznego tlenku o wzorze MnO_{2+x} , równanie rozkładu przyjmuje postać:



Wartość x można określić na podstawie ubytku masy korzystając z równania:

$$\frac{(1+2x)M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{Mn}_2\text{O}_3}} = \frac{8,1\%}{91,9\%}, \text{ skąd } x = \frac{8,1 \cdot M_{\text{Mn}_2\text{O}_3}}{91,9 \cdot M_{\text{O}_2}} - \frac{1}{2} = -0,065.$$

Niestechiometryczny tlenek posiada więc deficyt tlenu i opisany jest wzorem $\text{MnO}_{1,935}$.

- d.** Związek **D** powstaje w wyniku redukcji MnO_2 i jest izotopowy z chlorkiem sodu, co wskazuje, że jest to związek jonowy o stechiometrii 1:1 o liczbach koordynacyjnych kationu i anionu równych 6. Związkiem tym jest tlenek manganu(II), MnO . Zawiera więc jony Mn^{2+} obdarzone trwałym momentem magnetycznym. W normalnych warunkach MnO ma właściwości paramagnetyczne wynikające stąd, że przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, momenty magnetyczne jonów Mn^{2+} nie są uporządkowane, są zorientowane losowo. Dopiero przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje magnesowanie materiału poprzez stopniowe porządkowanie momentów magnetycznych zgodne z kierunkiem zewnętrznego pola. Poniżej temperatury 118 K (zwanej temperaturą Néela) MnO staje się antyferromagnetykiem. Momenty magnetyczne jonów manganu oddziałując ze sobą tworzą wówczas uporządkowaną strukturę magnetyczną, w której sąsiednie wektory momentów magnetycznych zorientowane są antyrównolegle - mają ten sam kierunek ale przeciwny zwrot. W efekcie wypadkowy moment magnetyczny całej sieci jest zerowy i materiał nie wykazuje namagnesowania.
- e.** Zjawisko dyfrakcji na sieci krystalicznej może być interpretowane jako interferencyjne odbicie wiązki promieni rentgenowskich od zespołu równoległych płaszczyzn sieciowych. Płaszczyzny opisywane są odpowiednimi wskaźnikami krystalograficznymi ($h\ k\ l$), zwanymi wskaźnikami Millera i charakteryzują się odległością międzypłaszczyznową d_{hkl} zależną od parametrów sieci. Dla układu regularnego zależność ta (tzw. równanie kwadratowe) przyjmuje następującą postać:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ gdzie } a \text{ oznacza parametr komórki elementarnej.}$$

Warunek wiążący kąt dyfrakcji 2θ (pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbitą”) z odległością międzypłaszczyznową określa równanie Wulfa-Braggów:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \text{ gdzie liczba naturalna } n \text{ oznacza rząd odbicia, a } \lambda \text{ długość fali.}$$

Korzystając z powyższych równań można zauważyć, że im suma kwadratów wskaźników ($h^2 + k^2 + l^2$) jest większa, tym odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} będzie mniejsza a kąt dyfrakcji 2θ większy. Uwzględniając warunki występowania refleksów dla sieci typu F można więc łatwo wyznaczyć wskaźniki dwóch pierwszych refleksów na dyfraktogramie: są to refleksy (1 1 1) i (2 0 0). Z równania Wulfa-Braggów wynika, że:

$$d_{111} = \frac{1,5406}{2\sin(34,94/2)} = 2,566 \text{ \AA} \text{ oraz } d_{200} = \frac{1,5406}{2\sin(40,57/2)} = 2,222 \text{ \AA}$$

Obliczone na tej podstawie wartości parametru a są zgodne i wynoszą odpowiednio:

$$a = \sqrt{3} \cdot d_{111} = 4,444 \text{ \AA} \text{ i } a = 2 \cdot d_{200} = 4,444 \text{ \AA}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

a. Dla reakcji z udziałem fazy gazowej oraz faz skondensowanych, które w założeniu są fazami jednoskładnikowymi można wyrazić bezwymiarową stałą równowagi K (zależną tylko od temperatury) uwzględniając wyłącznie składniki fazy gazowej. W wyrażeniu określającym K występują ciśnienia cząstkowe (p_i) reagentów gazowych (przy założeniu, że faza gazowa stanowi gaz doskonały), przy czym $p^0 = 1 \text{ bar}$. Tak więc otrzymujemy:

$$K = \left(\frac{p_{\text{SeCl}_2}}{p_0} \right) \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_0} \right)$$

Wiedząc, że p_{SeCl_2} i p_{Cl_2} są ciśnieniami cząstkowymi powiązanymi z całkowitym ciśnieniem (p) możemy zapisać: $p_{\text{SeCl}_2} = x_{\text{SeCl}_2} p$ oraz $p_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} p$. Z uwagi na to, że na początku w reaktorze obecny jest tylko substrat, niezależnie od stopnia zaawansowania reakcji musi być spełniony warunek $x_{\text{SeCl}_2} = x_{\text{Cl}_2} = 0,5$.

Tak więc ostatecznie otrzymujemy $K = \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p_0} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2$

b. Dla $T_1 = 120,0 + 273,15 = 393,1 \text{ K}$: $p = 0,0319 \text{ bar}$

$$K_1 = 0,25 \cdot 0,0319^2 = 2,544 \cdot 10^{-4}$$

Dla $T_2 = 140,0 + 273,15 = 413,1 \text{ K}$: $p = 0,0873 \text{ bar}$

$$K_2 = 0,25 \cdot 0,0873^2 = 1,905 \cdot 10^{-3}$$

c. $\Delta G^\circ(393,1 \text{ K}) = -8,314 \cdot 393,1 \cdot \ln 2,544 \cdot 10^{-4} = 27050 \text{ J/mol}$

$$\Delta G^\circ(413,1 \text{ K}) = -8,314 \cdot 413,1 \cdot \ln 1,905 \cdot 10^{-3} = 21511 \text{ J/mol}$$

d. Szukane wartości $\Delta H^\circ_{\text{sr}}$ i $\Delta S^\circ_{\text{sr}}$ policzymy z układu równań:

$$\Delta G^\circ(T_1) = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - T_1 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$\Delta G^\circ(T_2) = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - T_2 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$27050 = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - 393,1 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$21511 = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - 413,1 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sr}} = 135,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{sr}} = 276,9 \text{ J/molK}$$

e. $\Delta H^\circ > 0$ oznacza reakcję endotermiczną (układ pobiera ciepło z otoczenia).

$\Delta S^\circ > 0$ oznacza, że efektem reakcji jest wzrost entropii układu. Jest to typowy efekt dla reakcji, w której liczba utworzonych cząsteczek produktów jest większa niż liczba cząsteczek substratów.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a. $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})} = \text{NH}_{3(\text{g})} + \text{HCl}_{(\text{g})}$

$$\Delta H^\circ(298,0 \text{ K}) = \Delta H^\circ_f(\text{HCl}) + \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3) - \Delta H^\circ_f(\text{NH}_4\text{Cl}) = -92,31 - 45,94 + 314,55 = 176,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ(298,0 \text{ K}) = S^\circ(\text{HCl}) + S^\circ(\text{NH}_3) - S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}) = 186,90 + 192,77 - 95,81 = 283,86 \text{ J/molK}$$

b. $\Delta G^\circ(600,0 \text{ K}) = \Delta H^\circ(298,0 \text{ K}) - 298,0 \Delta S^\circ(298,0 \text{ K}) = 176300 - 600 \cdot 283,86 = 5,984 \text{ J/mol}$

$$K(600,0 \text{ K}) = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp(-5984/(8,314 \cdot 600,0)) = 0,301$$

c. $K = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_0} \right) \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_0} \right) = \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p_0} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2$

$$p = 2p_0 K^{1/2} = 1,097 \text{ bar}$$

d. W celu ułatwienia obliczeń wygodnie jest rozpocząć od bilansu ilości reagentów w formie tabeli 1. Zestawiono w niej liczby moli reagentów w stanie początkowym (n_0) oraz w stanie równowagi (n_r). Symbol v_i oznacza współczynnik stechiometryczny danego reagenta (ujemny dla substratów!), ζ oznacza

liczbę moli reagenta, która uległa przemianie (nie znamy jej wartości). Masa substratu 5,350 g jest równoważna 0,100 mola NH_4Cl . Kolumnę n_{ri} wypełniamy zgodnie z równaniem $n_{ri} = n_{oi} + v_i \zeta$

Tabela 1.

Nazwa związku	v_i	n_{oi}/mol	n_{ri}/mol
NH_4Cl	-1	0,100	$0,100 - \zeta$
NH_3	1	0	ζ
HCl	1	0	ζ

Następnie zakładamy, że w stanie równowagi układ osiąga obliczone wcześniej ciśnienie p (spełnienie tego założenia zależy od ilości moli reagentów wprowadzonych do reaktora). Z równania stanu gazu doskonałego wynika, że: $pV = nRT = 2 \zeta RT$

odpowiada to wartości ζ równej: $\zeta = \frac{pV}{2RT} = \frac{1,097 \times 10^5 \times 2,500 \times 10^{-3}}{2 \times 8,314 \times 600} = 0,027 \text{ mol}$ (uwaga: 1 bar = 100000 Pa)

Otrzymaną wartość ζ wstawiamy do kolumny określającej n_{ri} . W stanie równowagi liczby moli reagentów wynoszą odpowiednio: $n_{r \text{ HCl}} = n_{r \text{ NH}_3} = 0,027 \text{ mol}$ oraz $n_{r \text{ NH}_4\text{Cl}} = 0,100 - 0,027 = 0,073 \text{ mol}$

Wynika z tego, że przyjęte założenie jest spełnione i w układzie w stanie równowagi pod ciśnieniem $p = 1,097 \text{ bar}$ współistnieją wszystkie reagenty.

- e. Przy powiększaniu objętości reaktora osiągnięcie wymuszonego przez zadaną wartość temperatury ciśnienia równowagowego będzie wymagało przereagowania większej ilości substratu. Graniczną objętość obliczymy z równania stanu gazu doskonałego wstawiając do niego ilości moli gazu jaka powstałaby w wyniku całkowitego rozkładu 0,100 mola substratu:

$$V = \frac{2\zeta RT}{P} = \frac{2 \times 0,1 \times 8,314 \times 600}{1,097 \times 10^5} = 0,009094 \text{ m}^3 = 9,094 \text{ dm}^3$$

- f. Mimo, że wprowadzona ilość $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,535 \text{ g}$ (0,010 mola) zmieniła się, otrzymujemy ponownie $\zeta = 0,027 \text{ mol}$ (gdyż nie zmienia się temperatura i objętość reaktora).

Po wstawieniu tej wartości do kolumny n_{ri} w tabeli 2. bilansu masowego otrzymujemy dla NH_4Cl $n_r = -0,017 \text{ mola}$, wartość nie mającą sensu fizycznego.

Tabela 2.

Nazwa związku	v_i	n_{oi}/mol	n_{ri}/mol
NH_4Cl	-1	0,010	$0,010 - \zeta$
NH_3	1	0	ζ
HCl	1	0	ζ

W tym przypadku maksymalna wartość ζ może wynieść 0,01 mola, co wynika z ilości wprowadzonego NH_4Cl . W stanie równowagi ilości moli reagentów wynoszą odpowiednio:

$$n_{r \text{ HCl}} = n_{r \text{ NH}_3} = 0,010 \text{ mola} \text{ oraz } n_{r \text{ NH}_4\text{Cl}} = 0,010 - 0,010 = 0 \text{ mola}$$

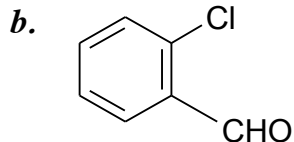
- g. Ujemna (formalnie) wartość n_r dla NH_4Cl informuje nas, że założenie o osiągnięciu ciśnienia równowagowego p nie jest w tym przypadku spełnione. NH_4Cl ulega całkowitemu rozkładowi, a w stanie

równowagi istnieje wyłącznie faza gazowa pod ciśnieniem p_1 niższym niż ciśnienie równowagowe, co wynika z zależności:

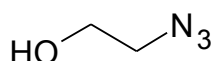
$$p_1 = \frac{2\zeta RT}{V} = \frac{2 \times 0,01 \times 8,314 \times 600}{2,500 \times 10^{-3}} = 39907 \text{ Pa} = 0,3991 \text{ bar} < p$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

a. A

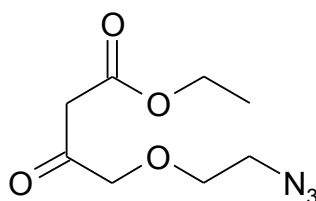


B

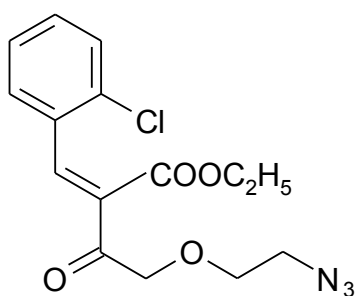


O obecności atomu chloru jako drugiego podstawnika w pierścieniu benzeny wnioskujemy pośrednio z wzoru sumarycznego związku **D** (i oczywiście **F**), ponieważ ani związek **B** ani **C** chloru nie zawierają.

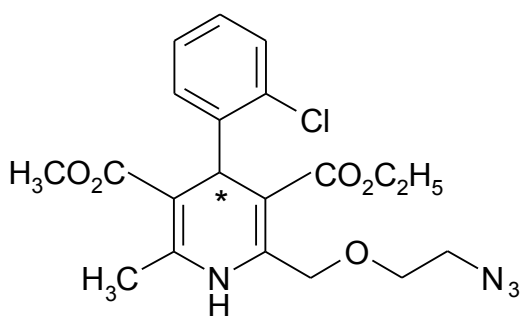
C



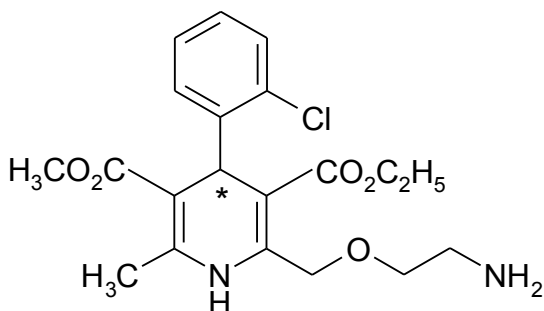
D



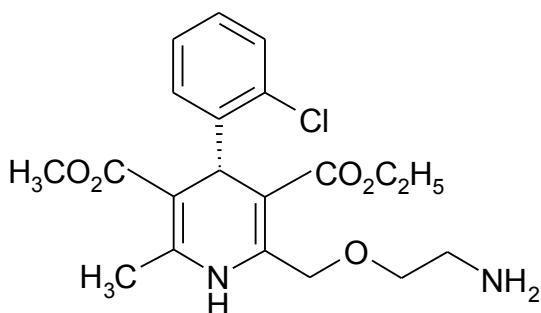
E



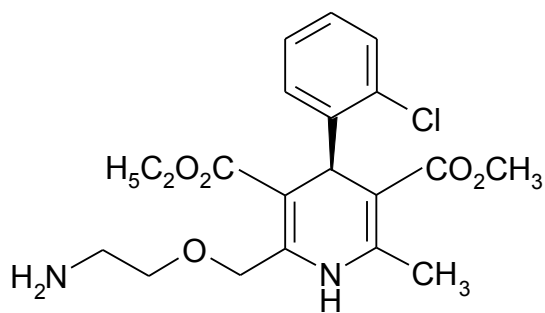
F



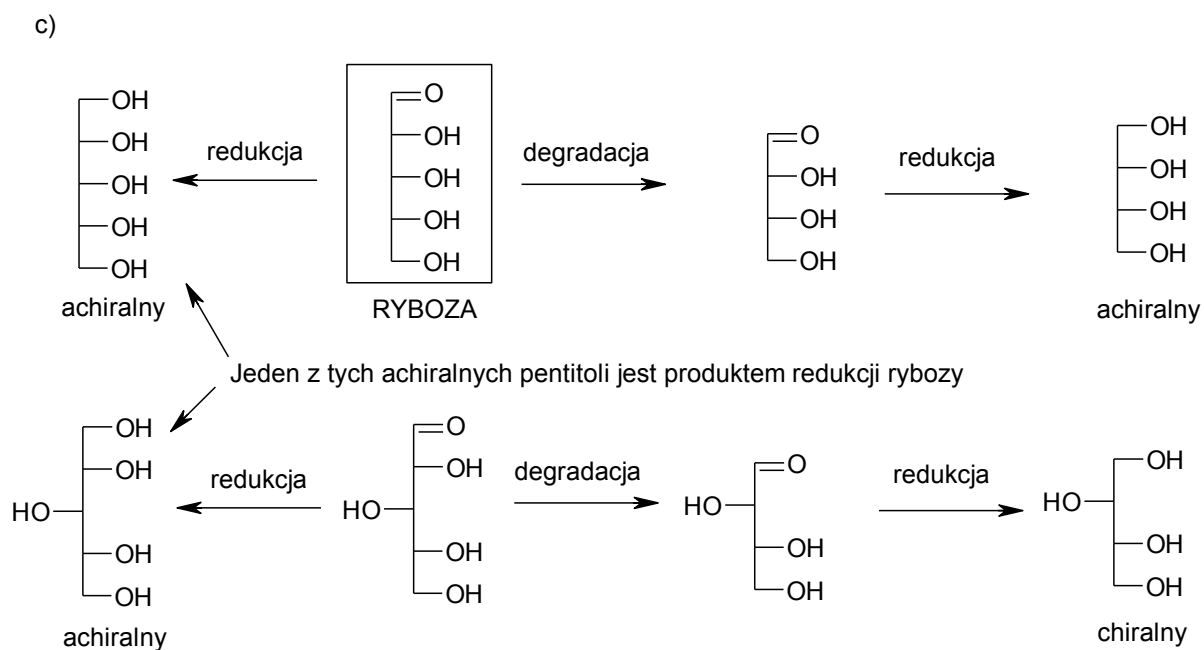
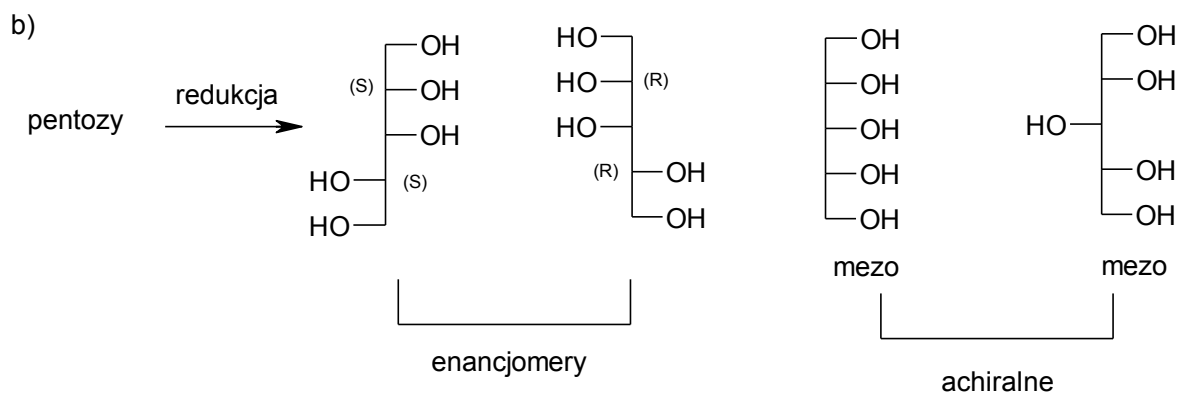
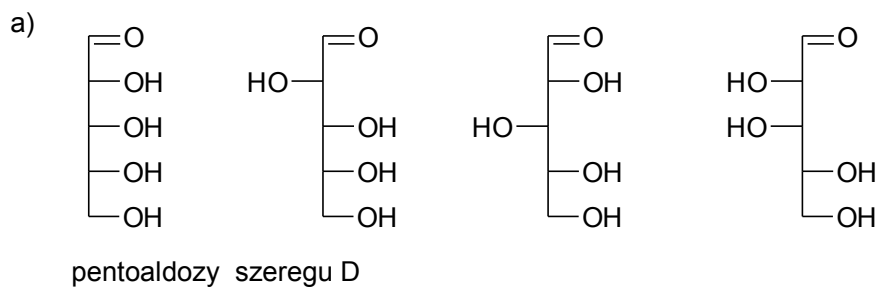
c.

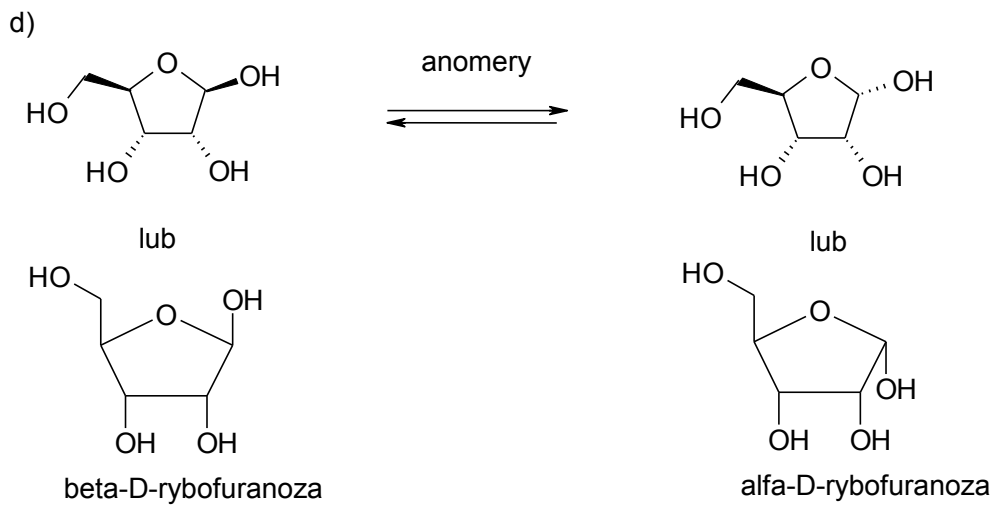


lub

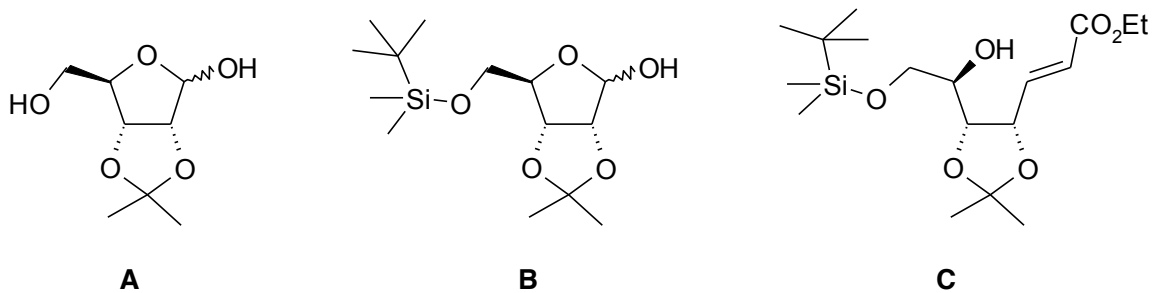


ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

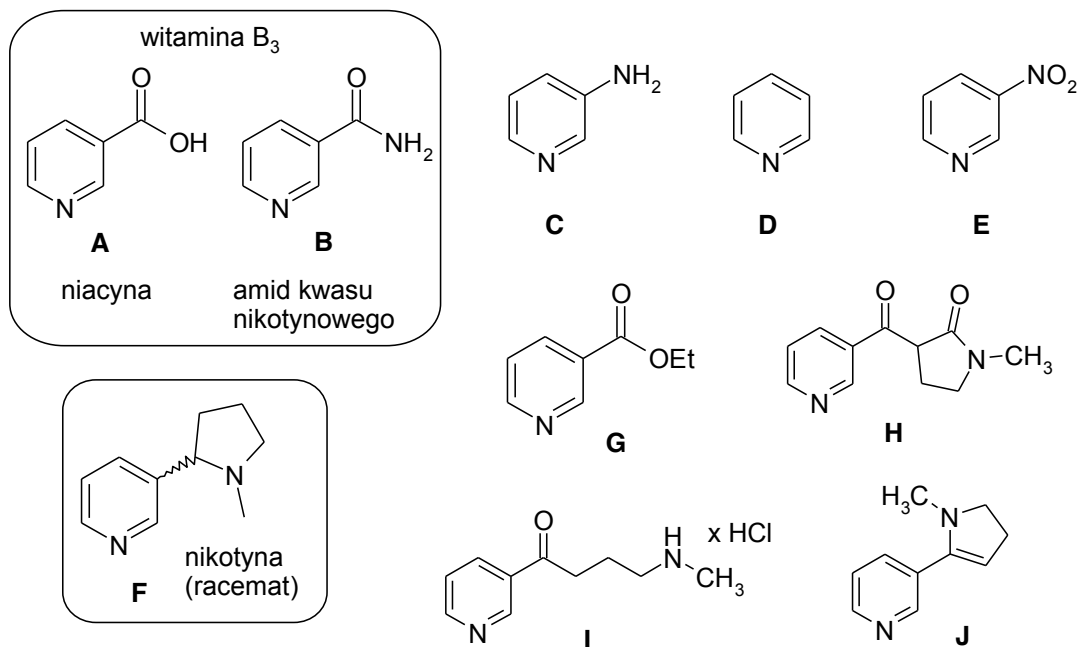




e)

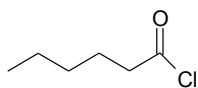


ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

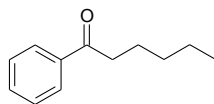


ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

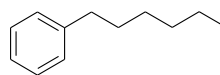
I.a A



B

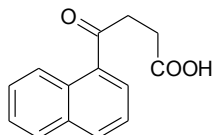


C

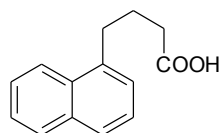


I.b

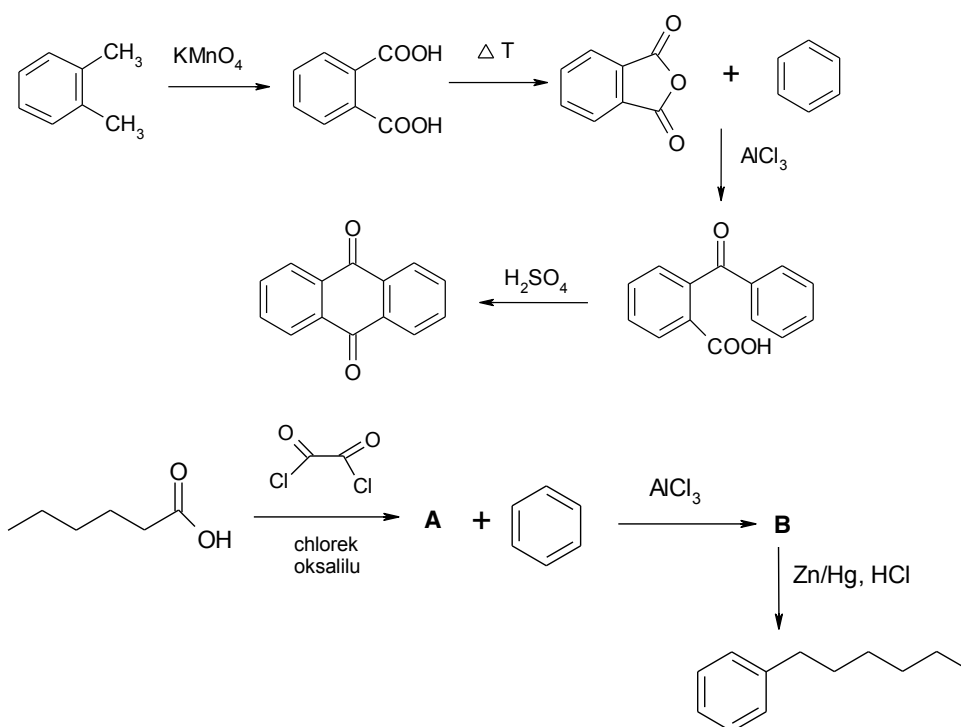
D



E



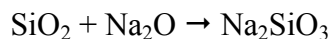
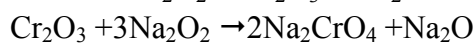
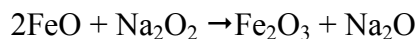
II.



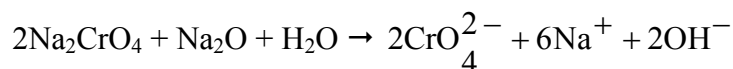
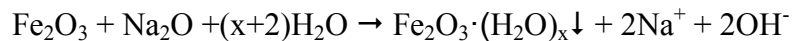
ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

a. Równania reakcji zachodzących podczas:

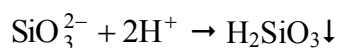
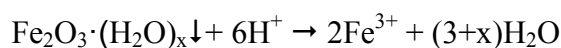
- stapiania:



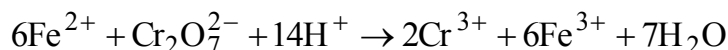
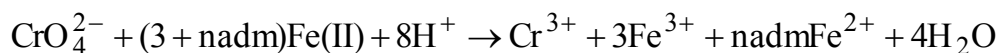
- rozpuszczania stopu w wodzie:



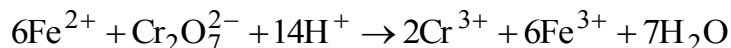
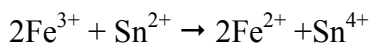
- rozpuszczanie w kwasie:



- oznaczania chromu:



- oznaczania żelaza:



b. Obliczanie procentowej zawartości chromu i żelaza w minerale.

1) obliczenie miana roztworu dichromianu potasu

masa 1 mola $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = M_{\text{dichr}} = 294,2 \text{ mg/mmol}$

masa odważki dichromianu $= m_{\text{dichr}} = 2452,1 \text{ mg}$

objętość kolby $= V_0 = 500 \text{ cm}^3$

stężenie molowe dichromianu $= c_{\text{dichr}} = 0,01667 \text{ mmol/cm}^3 [\text{mol/dm}^3]$

2) obliczenie stężenia roztworu Fe(II), soli Mohra

objętość roztworu soli Mohra $= V_{\text{Fe(II)}}$

objętość dichromianu $= V_{\text{dichr}} = 24,75 \text{ cm}^3$

$$n_{\text{dichr}} = n_{\text{Fe(II)}}/6 \Rightarrow c_{\text{Fe(II)}} = \frac{6 \cdot c_{\text{dichr}} \cdot V_{\text{dichr}}}{V_{\text{Fe(II)}}} = 0,0990 [\text{mmol/cm}^3] (\text{mol/dm}^3)$$

3) obliczenia dla chromu

V kolby 200 cm^3 , pobrano do oznaczania $25,00 \text{ cm}^3$.

Dodano 50 cm^3 roztworu Fe(II), zużyto na miareczkowanie $17,9 \text{ cm}^3$ roztworu

Zgodnie z równaniami przedstawionymi wyżej

$$n_{\text{Fe(II)}} = 6n_{\text{dichr}} + 3n_{\text{Cr}} \Rightarrow n_{\text{Cr}} = n_{\text{Fe(II)}}/3 - 2n_{\text{dichr}}$$
$$n_{\text{Cr}} = 50 \cdot 0,0990/3 - 2 \cdot 0,01667 \cdot 10,9 = 1,287 [\text{mmol}]$$

W całej próbce jest $5,148 \text{ mmola}$ chromu.

Zawartość procentowa chromu wynosi $43,17\%$

4) obliczenia dla żelaza

V kolby 200 cm^3 , pobrano do oznaczania $50,00 \text{ cm}^3$.

Zużyto $25,15$ mianowanego roztworu dichromianu o stężeniu $0,00417 \text{ mmol/cm}^3$

$$n_{\text{Fe}} = 6 \cdot 25,15 \cdot 0,00417 = 0,629 [\text{mmol}]$$

W całej próbce jest $2,515 \text{ mmoli}$ żelaza, co odpowiada liczbie moli FeO

Zawartość procentowa żelaza wynosi $22,66\%$

c. W całej próbce jest $5,148 \text{ mmola}$ chromu. W przeliczeniu na tlenek dichromu w całej próbce jest $2,574 \text{ mmola}$ Cr_2O_3 .

W całej próbce jest $2,515 \text{ mmoli}$ żelaza, co odpowiada liczbie moli FeO

Stosunek molowy FeO do Cr_2O_3 wynosi $0,977$.

d. Tygiel do stapiania z Na_2O_2 powinien być wykonany ze srebra. Dopuszcza się także tygle niklowe.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B11

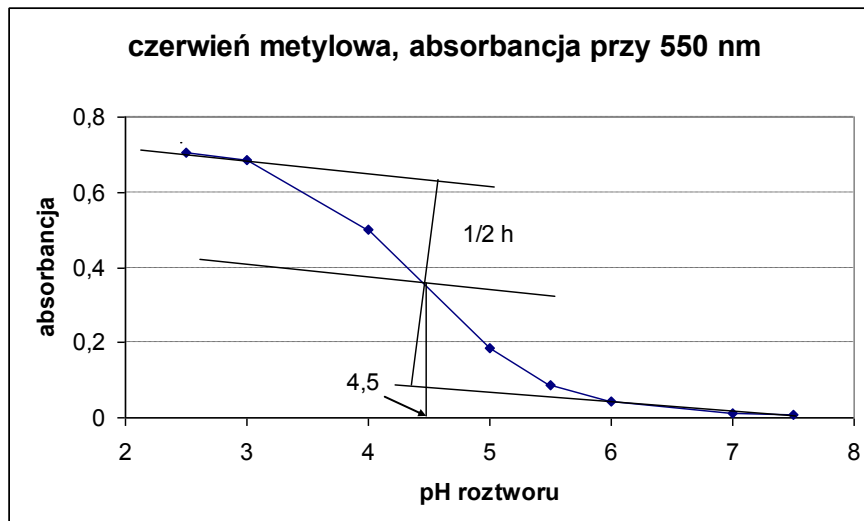
a. Czerwień metylowa jest znanym wskaźnikiem w miareczkowaniu alkacymetrycznym. Punkt izobestyczny dla długości fali wskazuje na to, że przebiega reakcja protonowania anionu wskaźnika według równania: $\text{In} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HIn}$

gdzie In forma nieprotonowana wskaźnika, zaś HIn forma zprotonowana.

b. Pomiaru absorbancji roztworu w celu określenia stężenia czerwieni metylowej w roztworze należałoby dokonywać przy długości fali odpowiadającej punktowi izobestycznemu tj 467 nm . Wiąże się to ze znacznym spadkiem czułości oznaczeń w porównaniu do pomiaru w środowisku kwaśnym.

c. Stałą równowagi protonowania zasady L można zapisać wzorem: $L + H^+ \rightleftharpoons HL$

$$K = \frac{[HL]}{[L] \cdot [H^+]} \text{ a po zlogarytmowaniu } \log K = \log \frac{[HL]}{[L]} + \text{pH}$$



W roztworze, gdzie stężenie obydwu form jest jednakowe, $\log K$ jest równy pH. Wykreślając zależność absorbancji roztworu czerwieni metylowej od pH przy długości fali 550 nm (Rys 2) znajduje się graficznie punkt, gdzie $[HL] = [L]$ (w połowie skoku krzywej) i odczytuje wartość pH dla tego punktu równą 4,5.

Innym sposobem jest określenie w pomiarach spektrofotometrycznych stosunku stężeń formy zprotonowanej i zdeprotonowanej w roztworze gdzie istnieją obydwie formy. Należy przy tym wybrać taką długość fali, by mierzone absorbancje dla czystych form zprotonowanej A_{HL} i zdeprotonowanej A_L maksymalnie się różniły, zaś absorbancję roztworu gdzie istnieją obydwie formy oznacza się A .

Dla pomiarów w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm absorbancja jest iloczynem molowego współczynnika absorpcji i stężenia c zasady lub sprzężonego z nią kwasu :

W środowisku gdzie istnieje jedynie forma niesprotonowana

$$A_L = \varepsilon_L \cdot c \Rightarrow \varepsilon_L = A_L / c$$

W środowisku gdzie istnieje jedynie forma sprotonowana

$$A_{HL} = \varepsilon_{HL} \cdot c \Rightarrow \varepsilon_{HL} = A_{HL} / c$$

W środowisku, gdzie istnieją obydwie formy korzysta się z addytywności absorbancji

$$A = A_L + A_{HL}$$

$$A = \varepsilon_L \cdot [L] + \varepsilon_{HL} \cdot [HL]$$

$$A = \frac{A_L}{c} [L] + \frac{A_{HL}}{c} [HL]$$

mnożąc obie strony równania przez $c/[L]$ dostaje się

$$\frac{A \cdot c}{[L]} = A_L + A_{HL} \frac{[HL]}{[L]}$$

pamiętając, że $c = [L] + [HL]$

$$A \frac{[L]}{[L]} + A \frac{[HL]}{[L]} = A_L + A_{HL} \frac{[HL]}{[L]} \Rightarrow \frac{[HL]}{[L]} = \frac{A_L - A}{A - A_{HL}}$$

Można zapisać:

$$\log K = \log \frac{A_L - A}{A - A_{HL}} + \text{pH}$$

W przypadku rozważanego układu czerwieni metylowej A_L wyznacza się dla roztworu wskaźnika w środowisku o pH 7,5 a A_{HL} w środowisku kwaśnym o pH 2,5. Pomiaru absorbancji dokonuje się przy długości fali 550 nm.

Dane eksperymentalne i obliczone wartości stałej proponowania podano w tabeli.

Bufor	A_{550}	$\log K$
pH 2,5	0,7054	
pH 3,0	0,685	4,52
pH 4,0	0,502	4,43
pH 5,5	0,186	4,56
pH 6,0	0,087	4,63
pH 7,0	0,045	4,78
pH 7,5	0,011	