

Informacja na temat ostatniej Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

W dniach 20 – 29 lipca 2014 r w Baku odbyła się 47 Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), w której wzięło udział 292 uczestników z 79 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodziło:

1. **Michał Gala** – z II klasy I LO im. I LO im. E. Dembowskiego w Gliwicach (nauczyciele: mgr Katarzyna Czapała, prof. dr hab. Stanisław Krompiec.), zwycięzca Krajowej 61. Olimpiady Chemicznej.
2. **Karol Jakub Rząd** – z III klasy II LO im. Mieszka I w Szczecinie (nauczyciel: mgr Teresa Kołogrecka-Bajek), laureat 4. miejsca w 60., laureat 2. miejsca w 61. i wyróżniony (36. miejsce) w 59. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej. Zdobywca srebrnego medalu 46 Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Hanoi.
3. **Damian Jędrzejowski** – z III klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie (nauczyciel: dr Wojciech Przybylski), laureat 3. miejsca 61. Krajowej Olimpiady Chemicznej.
4. **Michał Kopyt** – z III klasy II LO im. K. Morawskiego w Przemyślu (nauczyciel: mgr inż. Marian Sztaba), laureat 6. miejsca w 61. i 19. miejsca w 59. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.

Opiekunami naszej reprezentacji byli profesorowie Wydziału Chemii U.W.: prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik i prof. dr hab. Marek Orlik, którzy również zostali członkami międzynarodowego jury zawodów.

Część laboratoryjna zawodów odbyła się 23 lipca a teoretyczna - 25 lipca. Organizatorzy zawodów przygotowali 3 zadania laboratoryjne i 8 zadań teoretycznych.

Niewątpliwymi zwycięzcami 47 IChO byli zawodnicy chińscy, którzy zajęli cztery pierwsze miejsca w klasyfikacji indywidualnej..

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

1. **Michał Kopyt**- złoty medal (11 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Karol Rząd** - srebrny medal (39 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Michał Gala**- srebrny medal (58 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Damian Jędrzejowski** - brązowy medal (147 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Równowagi kwasowo-zasadowe

Kwas octowy jest popularnym związkiem organicznym, obecnym w kuchni i przemyśle. Zaliczany jest do słabych kwasów a jego stała dysocjacji $pK_a = 4,76$. Jego analogi również znalazły szereg zastosowań – chlorowcopochodne kwasu octowego są kluczowymi związkami przy produkcji pestycydów i wielu leków.

Sporządzono roztwory pięciu pochodnych kwasu octowego – roztwór kwasu trichlorooctowego (TCA), dichlorooctowego (DCA), chlorooctowego (CA), trifluorooctowego (TFA) oraz fluorooctowego (FA). Wybrane parametry dotyczące tych roztworów zebrano w tabeli poniżej:

kwas	stężenie całkowite c_o (mol/dm ³)	pH	stopień dysocjacji α
TCA	–	1,08	0,670
DCA	0,810	–	0,231
CA	$2,89 \cdot 10^{-2}$	–	0,196
TFA	–	0,47	0,471
FA	$3,11 \cdot 10^{-2}$	2,11	–

Polecenia:

- Oblicz brakujące dane dotyczące roztworów kwasów z tabeli (c_0 , pH, α).
- Wyznacz pK_a każdej podanej w tabeli chlorowcopochodnej kwasu octowego i uszereguj te kwasy zgodnie ze wzrostem ich mocy.
- Na podstawie wyznaczonych mocy chlorowcopochodnych kwasu octowego, określ wpływ liczby atomów chlorowca w cząsteczce kwasu na jego moc. Jaka wielkość charakteryzująca te pierwiastki jest przyczyną zaobserwowanych wyników? Odpowiedź uzasadnij porównując odpowiednie kwasy.

ZADANIE A2

Reakcja siarczanu(VI) glinu z siarczanem(VI) potasu

Próbkę uwodnionego siarczanu(VI) glinu (związek **A**), w postaci bezbarwnych kryształów o pokroju igieł, ogrzewano przez długi czas w temperaturze 850 °C. Po ochłodzeniu próbkę zważono i stwierdzono, że masa próbki zmniejszyła się o 84,7 %. W próbce poreakcyjnej zidentyfikowano tylko jedną fazę stałą – związek **B**. Poddano ją badaniom termogravimetrycznym i stwierdzono, że próbka ulega przemianie w temperaturze około 1000 °C, której nie towarzyszy zmiana masy.

Próbkę związku **A** o masie 33 g rozpuszczono w 25 cm³ gorącej wody i zmieszano z 80 cm³ 10 %-owego roztworu siarczanu(VI) potasu o gęstości 1,079 g/cm³. Otrzymany roztwór zatężono poprzez odparowanie części wody i bardzo powoli ochłodzono do temperatury pokojowej, czemu towarzyszyło wydzielenie się kryształów związku **C**. Po oddzieleniu kryształów, przemyto je metanolem, a następnie wysuszono do stałej masy w temperaturze pokojowej. Masa próbki wyniosła 28,7 g. Na podstawie analizy rentgenostrukturalnej stwierdzono, że w strukturze związku **C** kationy potasowe i glinowe(III) zajmują pozycje identyczne jak jony w strukturze chlorku sodu, a każdy z tych jonów otoczony jest sześcioma cząsteczkami wody (na jedną komórkę elementarną przypada 48 cząsteczek wody), natomiast aniony siarczanowe(VI) znajdują się w środku każdego z ośmiu sześcianów składowych komórki elementarnej.

Polecenia:

- Napisz zbilansowane równania reakcji zachodzących podczas ogrzewania uwodnionego siarczanu glinu do temperatury 850 °C.
- Oblicz stopień uwodnienia siarczanu(VI) glinu – związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn kwaśny. Odpowiedź uzasadnij podając odpowiednie równanie reakcji zapisane w formie jonowej.
- Jakiej przemianie uległ związek **B** podczas wygrzewania go w temperaturze około 1000 °C? Wyjaśnij krótko na czym polega ten typ przemiany.
- Ile cząsteczek związku **C** znajduje się w jego komórce elementarnej?
- Podaj wzór związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- Oblicz wydajność otrzymywania związku **C**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

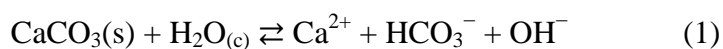
K – 39,10 g/mol, Al – 26,98 g/mol, S – 32,06 g/mol, O – 16,00 g/mol, H – 1,008 g/mol

ZADANIE A3

Zjawiska krasowe

Zjawiska krasowe występują w górach pochodzenia osadowego, czyli złożonych głównie z trudno rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu, a najczęściej z ich węglanów. Zjawiska te polegają na powolnym wypłukiwaniu tych trudno rozpuszczalnych soli przez przepływającą przez istniejące szczeliny wodę, a następnie osadzaniu się tych soli wytrącających się w wyniku zmieniających się warunków. Zmieniające się warunki to głównie temperatura przepływającej wody oraz stężenie rozpuszczonego w wodzie ditlenku węgla, przy czym zmiany tych parametrów mogą następować w długim czasie w wyniku zmieniających się warunków klimatycznych na Ziemi, lub też w krótkim czasie w wyniku zmiennych warunków w różnych miejscach, przez które przepływają wody krasowe.

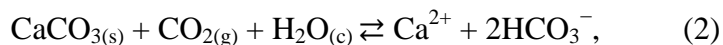
W pewnej jaskini, której ściany zbudowane są z kalcytu (krystaliczna forma CaCO_3) bije źródło wody geotermalnej o temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$. W tej temperaturze możemy pominąć rozpuszczalność atmosferycznego CO_2 w wodzie i rozpuszczanie CaCO_3 zachodzi głównie w wyniku zapisanej niżej reakcji z wodą:



Stała równowagi tej reakcji w temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$ wynosi $K_{s1} = 1,93 \cdot 10^{-12} (\text{mol}/\text{dm}^3)^3$.

Uwaga: *Termodynamiczne stałe równowagi są wielkościami bezwymiarowymi (występujące w nich stężenia dzielimy zawsze przez stężenie standardowe $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$, a ciśnienia cząstkowe – przez ciśnienie standardowe $1 \text{ bar} = 1000 \text{ hPa}$). Ponieważ w dalszej części zadania będziemy używać „mieszanej” stałej równowagi, w której występują równocześnie stężenia i ciśnienie cząstkowe gazowego substratu, dla uproszczenia zapisu rezygnujemy z formalnego zapisu i stosujemy stałe równowagi z odpowiednimi jednostkami, mające tę samą wartość liczbową, co odpowiednie stałe bezwymiarowe.*

Woda nasycona jonami wapnia w temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$ przepływa wolno podziemnymi szczelinami do komory jaskini i ulega schłodzeniu do temperatury $10\text{ }^\circ\text{C}$ oraz nasycy się atmosferycznym ditlenkiem węgla, którego procent molowy w powietrzu wynosi $r = 0,038\%$. Można przyjąć, iż zmiany te zachodzą na tyle wolno, że procesy przebiegają przez kolejne stany równowagi i interesuje nas tylko nowy stan równowagi jaki ustala się w tym układzie otwartym w nowych warunkach niezależnie od warunków początkowych tj. w temperaturze $10\text{ }^\circ\text{C}$ i przy nasyceniu wody ditlenkiem węgla. Należy zauważyć, że istniejąca w tych warunkach równowaga dotyczy reagentów występujących w trzech różnych stanach skupienia i przy dużym nadmiarze kalcytu oraz wody. Równowagę tę opisuje reakcja (2):



oraz stała równowagi $K_{s2} = 1,60 \cdot 10^{-6} (\text{mol}/\text{dm}^3)^3/\text{bar}$.

Uwaga: *Należy przyjąć, że ciśnienie całkowite w jaskini jest równe ciśnieniu atmosferycznemu, $p = 1,013 \text{ bar}$, a składniki powietrza są gazami doskonałymi, czyli ciśnienie cząstkowe, p^* , każdego ze składników jest równe iloczynowi ciśnienia całkowitego i procenta molowego, tj. $p^* = p \cdot r/100$.*

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – $12,01 \text{ g/mol}$, Ca – $40,08 \text{ g/mol}$, O – $16,00 \text{ g/mol}$.

Polecenia:

- Zapisz równanie na stałą równowagi K_{s1} reakcji (1).
- Oblicz stężenie molowe jonów wapnia oraz rozpuszczalność CaCO_3 w $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ wody w części jaskini o temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$.

- c. Zapisz równanie na stałą równowagi K_{s2} reakcji (2) oraz oblicz ciśnienie cząstkowe CO_2 w atmosferze dolnej części jaskini.
- d. Oblicz całkowite stężenie molowe jonów wapnia oraz rozpuszczalność CaCO_3 w $\text{g}/100\text{cm}^3$ wody nasyconej atmosferycznym ditlenkiem węgla w części jaskini o temperaturze 10°C .
- e. Oblicz stężenie molowe jonów wapnia oraz rozpuszczalność CaCO_3 w $\text{g}/100\text{cm}^3$ wody o temperaturze 10°C , ale nie zawierającej ditlenku węgla wiedząc, że stała równowagi odpowiedniej reakcji w temperaturze 10°C wynosi $K_{s3} = 0,65 \cdot 10^{-12} (\text{mol}/\text{dm}^3)^3$.
- f. Oblicz stosunek rozpuszczalności CaCO_3 w dwóch częściach jaskini, oraz stosunek rozpuszczalności z poleceń **d** i **e**.
- g. Skomentuj wyniki obliczeń i opisz jakich zjawisk występujących w jaskini, a wpływających na jej wygląd, można się spodziewać na podstawie twoich obliczeń.

ZADANIE A4

Zadania z chemii organicznej

I Dwa estry: **A** o zapachu bananowym i **B** o zapachu rumowym poddano hydrolizie i uzyskane alkohole, odpowiednio **A1** i **B1**, poddano dehydratacji w środowisku kwaśnym uzyskując w przypadku **A1** mieszaninę 3-metylobut-1-enu i 2-metylobut-2-enu, zaś w przypadku **B1** tylko 2-metylopropen. Utlenianie alkoholi **A1** i **B1** w łagodnych warunkach prowadzi do powstania związków **A2** i **B2**, które wykazują własności redukujące w próbie z Ag_2O .

- a. Przedstaw wzory szkieletowe alkoholi **A1** i **B1** oraz związków **A2** i **B2**.
- b. Przedstaw wzory estrów **A** i **B** wiedząc, że są one izomerami szkieletowymi o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$.

II Po redukcji pewnego związku o masie cząsteczkowej mniejszej niż 100 g/mol , zawierającego węgiel, wodór i azot otrzymano aminę **C** zawierającą 61% węgla, 23,7% azotu i 15,3% wodoru. Do wyczerpującego metylowania $47,2 \text{ g}$ aminy **C** zużyto 227 g jodku metylu.

- c. Przedstaw wzór sumaryczny związku **C** i obliczenia uzasadniające ten wzór.
- d. Przedstaw wzór szkieletowy związku **C**.
- e. Przedstaw wzór związku **D** – produktu wyczerpującego metylowania **C**.

III Podczas termicznej polimeryzacji 1,3-butadienu zaobserwowano, że oprócz polimeru wielkocząsteczkowego powstaje również cykliczny dimer **E**, nie ulegający polimeryzacji. Badając strukturę tego związku stwierdzono, że w czasie bromowania następuje przyłączenie czterech atomów bromu i powstaje związek **F**, a w wyniku energicznego utleniania powstaje kwas 3-karboksyadypinowy (kwas adypinowy $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

- f. Przedstaw wzory szkieletowe związków **E** i **F**.

IV W wyniku energicznego utleniania pochodnej benzenu o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ powstaje kwas tereftalowy, a prowadząc utlenianie w łagodniejszych warunkach otrzymuje się kwas p-toluilowy.

Kwas tereftalowy $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ Kwas p-toluilowy $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

- g. Przedstaw wzór pochodnej benzenu.

ZADANIE A5

Cyklizacja związków dwufunkcyjnych

Dwufunkcyjne związki **A**, **B** i **C** zawierają proste, nasycone łańcuchy węglowe z grupą karboksylową oraz drugą grupą funkcyjną zlokalizowaną na przeciwnych końcach tych łańcuchów.

Wyniki analizy elementarnej tych związków są następujące:

A: C 40,68 %, H 5,12 %, O 54,20 %;

B: C 50,84 %, H 8,53 %, O 40,63 %;

C: C 54,94 %, H 9,99 %, N 10,68 %, O 24,39 %;

Związki te poddano reakcjom wewnątrzcząsteczkowej reakcji odwadniania z utworzeniem układów cyklicznych.

Polecenia:

- Podaj wzory sumaryczne związków **A** – **C**.
- Podaj wzory strukturalne związków **A** – **C**.
- Narysuj wzory strukturalne cyklicznych produktów reakcji.

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

CZEŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Równowagi kompleksowania

Związki kompleksowe i kwasy wieloprotonowe to przykłady układów charakteryzujących się złożonymi równowagami w roztworach wodnych. W wielu przypadkach obliczenia z nimi związane ograniczane są wieloma przybliżeniami, często prowadzącymi do znacznych błędów. Prosty przykład, służący do analizy zależności zachodzących w roztworze wodnym może być reakcja kompleksowania jonów srebra cząsteczkami amoniaku. Jony srebra tworzą w obecności amoniaku dwa kompleksy jonowe: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ oraz $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, opisane stałymi trwałości β_1 oraz β_2 :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

gdzie wyrażenia w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenia równowagowe.

Bardziej intuicyjną wielkością opisującą równowagi kompleksowanie może być stopniowa stała trwałości kompleksu K_n . Można wykazać, że w ogólnym przypadku $K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \beta_n$.

W laboratorium sporządzono roztwór zawierający znane stężenie całkowite srebra = c_{Ag} oraz znane stężenie całkowite amoniaku = c_{NH_3} . Rozwiąż przedstawione poniżej problemy zaniebując wpływ autodysocjacji wody.

Polecenia:

- Zapisz wyrażenie na stopniowe stałe trwałości obydwu powstałych w roztworze kompleksów.
- Zakładając, że stężenie równowagowe wolnego ligandu $[\text{NH}_3]$ jest znane, wyprowadź wyrażenia na stężenia form $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ tylko w funkcji stężenia równowagowego wolnego ligandu $[\text{NH}_3]$ oraz stężenia całkowitego srebra c_{Ag} , a także stopniowych stałych trwałości
- Wyraź całkowite stężenie amoniaku c_{NH_3} poprzez stężenia równowagowe poszczególnych indywidualów obecnych w roztworze, zakładając brak hydrolizy amoniaku.
- Korzystając z wyrażen wyprowadzonych w punktach **b** i **c**, wyprowadź wzór na stężenie równowagowe wolnego ligandu $[\text{NH}_3]$ tylko w funkcji stężeń całkowitych c_{NH_3} i c_{Ag} oraz stopniowych stałych trwałości.
- Amoniak ulega w roztworze hydrolizie, która może być opisana stałą dysocjacji zasadowej K_b . Biorąc pod uwagę proces hydrolizy, zmodyfikuj wyrażenie na sumaryczne stężenie amoniaku wyprowadzone w podpunkcie **c** tak, aby nie wprowadzać nowych niewiadomych (czyli wyłącznie za pomocą $[\text{NH}_3]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ oraz $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$).

ZADANIE B2

Kompleksy EDTA

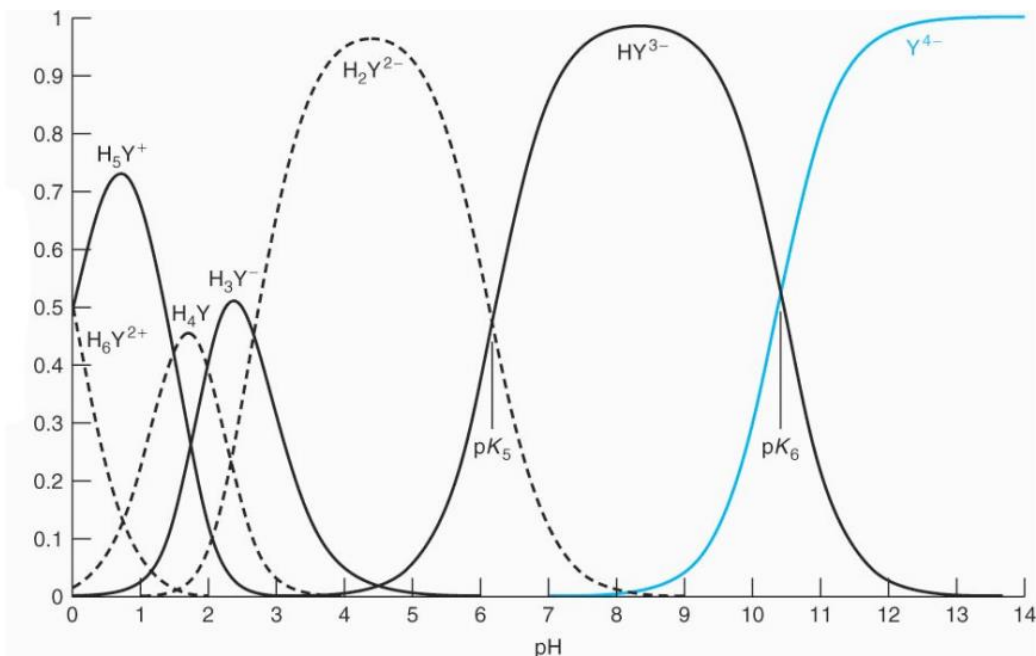
Oznaczanie jonów metali z zastosowaniem EDTA jest jedną z podstawowych metod kompleksometrycznych. Najczęściej używanym odczynnikiem jest sól disodowa kwasu wersenowego (kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego) – oznaczana jako $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, Na_2EDTA lub po prostu EDTA. Związek ten, znany również jako komplekson III, po rozpuszczeniu w wodzie tworzy z jonami metali kompleksy chelatowe, w których stosunek molowy jon metalu:EDTA wynosi 1:1. EDTA tworzy związki kompleksowe z wieloma jonami metali i o bardzo różnych wartościach stałych trwałości.

Dzięki określonej stechiometrii tworzonych związków kompleksowych z EDTA, możliwe jest przeprowadzenie dokładnych obliczeń dotyczących równowag zachodzących w roztworze. Przykładem może być kompleksowanie jonów baru, ponieważ nie ulegają one wytrąceniu w postaci wodorotlenku nawet przy bardzo wysokich wartościach pH. Pewnym utrudnieniem jest jednak złożona struktura kwasu wersenowego – jest to kwas zawierający cztery grupy karboksylowe i dwie trzeciorzędowe aminy, charakteryzujący się następującymi wartościami pK_a (ujemnych logarytmów ze stałych dysocjacji):

$$pK_{a1} = 0,0 \quad pK_{a2} = 1,5 \quad pK_{a3} = 2,1$$

$$pK_{a4} = 2,8 \quad pK_{a5} = 6,2 \quad pK_{a6} = 10,3$$

Przybliżony wykres zależności ułamków molowych poszczególnych form EDTA od pH przedstawiony jest poniżej:



Na podstawie tych danych możemy założyć, że w silnie zasadowym środowisku ($\text{pH} > 12$) w roztworze istnieje głównie forma Y^{4-} . Kompleks EDTA z jonami Ba^{2+} opisany jest stałą tworzenia β_1 , dla której $\log \beta_1 = 7,6$. W tym przypadku tworzy się tylko jeden kompleks o stechiometrii 1:1, dla którego:

$$\beta_1 = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

W laboratorium przygotowano roztwór zawierający jony Ba^{2+} o całkowitym stężeniu $c_{\text{Ba}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ oraz EDTA o stężeniu analitycznym (równym stężeniu wszystkich form EDTA) $c_{\text{EDTA}} = 0,04 \text{ mol/dm}^3$ i $\text{pH} = 13$. Rozwiąż przedstawione poniżej problemy zanedbując wpływ autodysocjacji wody.

Polecenia:

- Wiedząc, że Y^{4-} jest ligandem sześciokleszczowym narysuj jego wzór strukturalny oraz zaznacz wszystkie atomy będące potencjalnymi donorami pary elektronowej podczas tworzenia kompleksu z jonami metalu.
- Dla ww. roztworu wyraż równowagowe stężenie kompleksu BaY^{2-} oraz stężenie wolnych jonów Ba^{2+} poprzez stężenie wolnego liganda i dane zawarte w treści zadania, bez użycia stałej trwałości β_1 .
- Na podstawie rozwiązania punktu **b** oraz korzystając ze stałej trwałości β_1 wyprowadź wzór na równowagowe stężenie wolnego liganda Y^{4-} i oblicze je dla ww. roztworu. Otrzymaną wartość porównaj ze stężeniem wolnego liganda w przypadku założenia, że wszystkie jony Ba^{2+} ulegają kompleksowaniu (tzn. stężenie wolnych jonów metalu jest równe zero). Kiedy to założenie jest słuszne? Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE B3

Izoelektronowe cząsteczki związków azotu

W wyniku ostrożnego ogrzewania azotanu(V) amonu w temperaturze około 170°C otrzymano bezbarwny gaz **A** o słodkawym zapachu izoelektronowy z dwutlenkiem węgla. Przez stopiony sód przepuszczano bezwodny amoniak i otrzymano białą, krystaliczną sól **B**, zawierającą anion **B1**. Rozpuszczanie soli **B** w wodzie prowadzi do wydzielenia amoniaku i otrzymywania silnie zasadowego roztworu. Zawartość sodu w soli **B** wynosi ok. $59\%_{\text{mas}}$. Gaz **A** przepuszczano przez stopiony związek **B** i w wyniku reakcji otrzymano sól **C** zawierającą

anion **C1** izoelektronowy z gazem **A**. Anion **C1** ze względu na swoje właściwości chemiczne, zbliżone do właściwości anionów halogenkowych, zaliczany jest do grupy anionów pseudohalogenowych.

Sól **C**, stosowana do otrzymywania bardzo czystego azotu w laboratorium, krystalizuje w heksagonalnym układzie krystalograficznym z komórką elementarną o centrowaniu romboedrycznym. Struktura krystaliczna soli **C** może być wyprowadzona ze struktury krystalicznej chlorku sodu przez zastąpienie anionów chlorkowych anionami **C1**. Kierunek *Z* w układzie heksagonalnym stosowanym do opisu struktury soli **C** odpowiada kierunkowi przekątnej przestrzennej komórki elementarnej NaCl. Podsieć kationowa złożona jest z warstw najgęstszego upakowania kul ułożonych w sekwencji ABCABC.... Wszystkie aniony **C1** w podsieci anionowej ułożone są równoległe do siebie, a ich środki ciężkości również tworzą warstwy najgęstszego upakowania kul. Wykonano dyfraktogram proszkowy soli **C** przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) i stwierdzono, że występują na nim tylko refleksy, których wskaźniki Millera *hkl* spełniają warunek $-h + k + l = 3n$, gdzie *n* jest liczbą całkowitą. Ponadto stwierdzono, że poniżej 35° na dyfraktogramie występują tylko trzy refleksy przy kątach 2θ równych $17,46$, $28,75$ i $30,63^\circ$ o wskaźnikach Millera odpowiednio 003, $\bar{1}11$ i 012.

Równanie kwadratowe dla układu heksagonalnego ma postać: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$,

gdzie *a*, *c* – parametry komórki elementarnej; d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa; *h*, *k*, *l* – wskaźniki Millera płaszczyzny sieciowej.

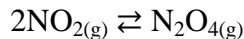
Polecenia:

- Zidentyfikuj związek **A** i podaj wzór elektronowy tej substancji.
- Zapisz równanie reakcji otrzymywania związku **A**.
- Podaj wzór elektronowy dwutlenku węgla i porównaj go ze wzorem elektronowym związku **A**. Wyjaśnij pojęcie izoelektronowości związków chemicznych.
- Podaj wzór sumaryczny soli **B** oraz wzór elektronowy anionu **B1**. Podaj przykład cząsteczki lub jonu izoelektronowego z anionem **B1**.
- Zapisz równanie reakcji otrzymywania soli **B**.
- Zapisz równanie reakcji soli **B** z wodą w postaci cząsteczkowej i jonowej (skrótowej).
- Podaj wzór sumaryczny soli **C** oraz wzór elektronowy anionu **C1**.
- Zapisz równanie reakcji otrzymywania soli **C**.
- Jaka jest liczba koordynacyjna kationów sodu i anionów **C1** w soli **C**?
- Wyznacz parametry komórki elementarnej związku **C**.
- Wyjaśnij, dlaczego na dyfraktogramie proszkowym występują tylko refleksy o wskaźnikach Millera spełniających warunek $-h + k + l = 3n$?
- Wyznacz najmniejszą odległość między kationami sodowymi w podsieci kationowej i między środkami ciężkości anionów **C1** w podsieci anionowej.
- Wyznacz odległość między sąsiednimi warstwami w podsieci kationowej.

ZADANIE B4

Analiza stanu równowagi dimeryzacji tlenku azotu IV

Badano równowagę następującej reakcji:



W tabelicy zestawiono wybrane dane dotyczące reagentów badanej reakcji:

wzór sumaryczny	$\Delta H^\circ_{\text{tw}}$ (298 K) [kJmol ⁻¹]	S° (298 K) [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	C_p° (298-350 K) [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]
NO ₂	33,2	240,1	37,2
N ₂ O ₄	9,16	304,3	77,8

W pierwszej części eksperymentu do naczynia o stałej objętości $V = 15 \text{ dm}^3$ wprowadzono 64,4 g NO₂, po czym doprowadzono układ do stanu równowagi w stałej temperaturze $T_1 = 298 \text{ K}$.

Polecenia:

- Oblicz stałą równowagi K_1 reakcji korzystając z danych z tabeli.
- Oblicz ciśnienie w reaktorze w stanie równowagi.

W drugiej części eksperymentu do reaktora o stałej objętości $V = 15 \text{ dm}^3$ wyposażonego w regulowany zawór oraz manometr, wprowadzono w temperaturze 298 K pewną ilość NO₂. Następnie zawór zamknięto i doprowadzono układ do stanu równowagi w temperaturze $T_2 = 350 \text{ K}$. Zmierzone w stanie równowagi ciśnienie wyniosło $p = 300000 \text{ Pa}$. Następnie otwarto zawór, co spowodowało spadek ciśnienia w reaktorze. Spadek odbywał się z szybkością 0,1 % na sekundę, przy czym proces był izotermiczny, a ciśnienie całkowite w reaktorze zmieniało się w czasie zgodnie z następującym równaniem:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{całk}}^0}{p_{\text{całk}}}\right) = kt \quad \text{gdzie } k = 0,001 \text{ s}^{-1}$$

Polecenie:

- Oblicz ciśnienie NO₂ oraz ułamek molowy NO₂ w reaktorze po czasie $t_1 = 5 \text{ min}$.

Uwaga: Gazy należy potraktować jako doskonałe. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Należy przyjąć, że przy zmianie ciśnienia nowy stan równowagi ustala się natychmiastowo.

ZADANIE B5

Ketony i ich reakcje

Chemik otrzymał do identyfikacji pięć ketonów **A**, **B**, **C**, **D** i **E** o tym samym wzorze sumarycznym i masie molowej wynoszącej 98 g/mol. Na widmach ¹³C NMR związków **A**, **B** i **C** widocznych jest sześć pików, w **D** jest ich pięć, natomiast w **E** są cztery sygnały. Dalsze badania właściwości chemicznych wykazały że tylko ketony **A**, **B** i **D** ulegają uwodornieniu na katalizatorze palladowym (Pd/C) pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym redukcja **A** i **B** w tych warunkach prowadzi do tego samego achiralnego produktu. Wiadomo również, że związek ten daje pozytywny wynik próby jodoformowej, a w jego widmie ¹³C NMR widocznych jest sześć

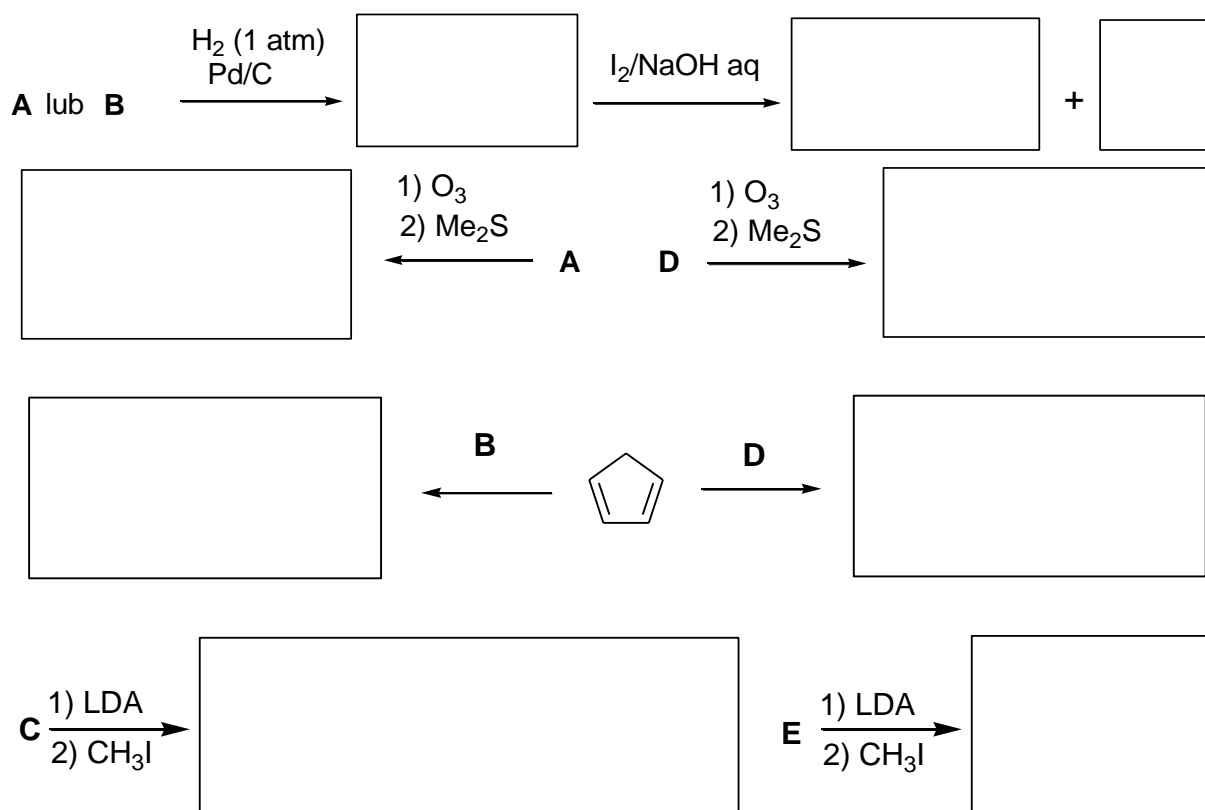
pików. Ketony **A-E** poddano także reakcji z ozonem a następnie działaniu nadmiaru siarczku dimetylu. Ponownie reakcji uległy tylko ketony **A, B** i **D** przy czym dla **A** i **D** obserwowano tworzenie produktów o takich samych masach molowych, wynoszących 100 g/mol. Do badanych ketonów dodano również cyklopentadien, który jak się okazało reagował z **B** i **D**.

W celu zidentyfikowania związków **C** i **E** poddano je działaniu równomolowej ilości LDA (diizopropylamidku litu) w obniżonej temperaturze, a następnie dodano równomolową ilość jodku metylu. Z analizy produktów o masie molowej 112 g/mol, okazało się, że w przypadku ketonu **E** powstała wyłącznie mieszanina racemiczna, natomiast dla **C** była to mieszanina zawierająca cztery produkty, z których dwa są enancjomerami.

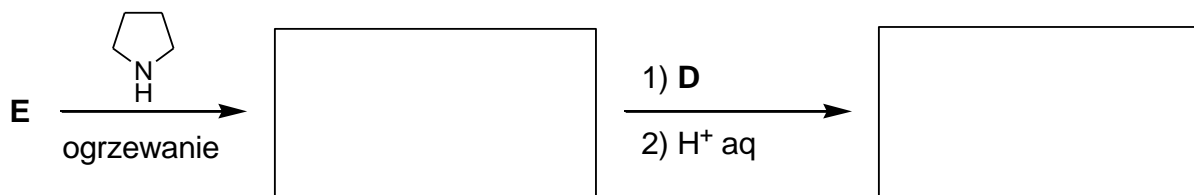
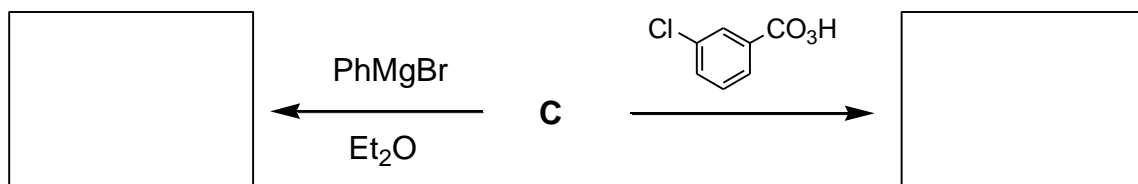
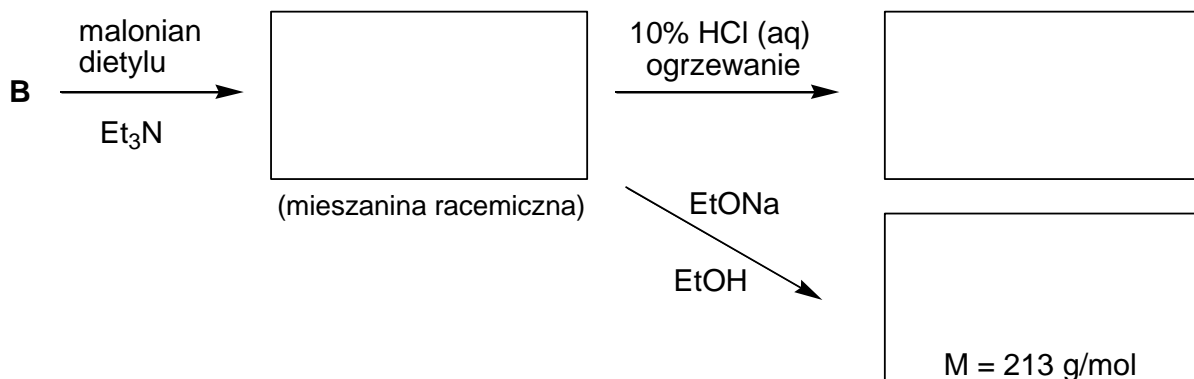
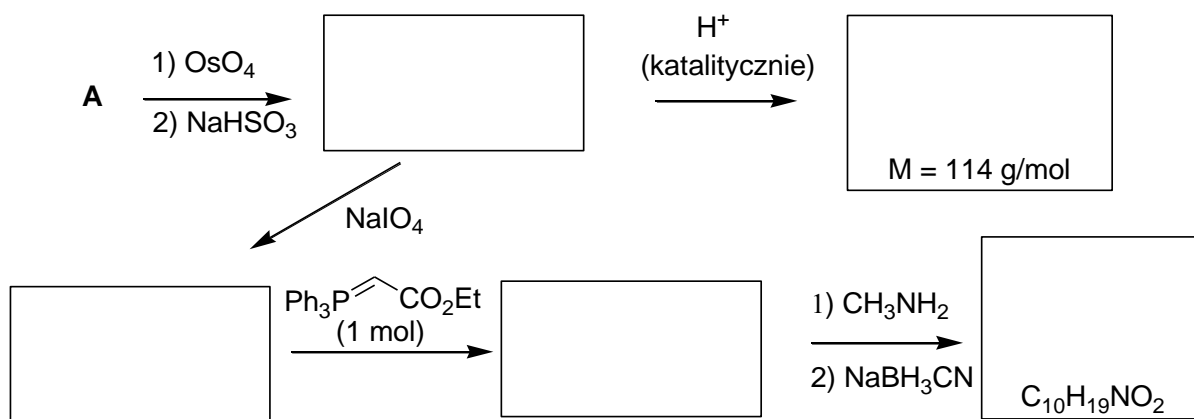
Uwaga: W rozważaniach pomiń struktury, które zawierają pierścienie cztero- i trójczłonowe.

Polecenia:

- Na podstawie przedstawionych powyżej informacji określ wzór sumaryczny oraz strukturę ketonów **A, B, C, D** i **E**. Podaj również inne możliwe ketony odpowiadające temu wzorowi sumarycznemu z pominięciem struktur zawierających pierścienie cztero- i trójczłonowe.
- Uzupełnij poniższe równania potwierdzające strukturę ketonów **A-E**:



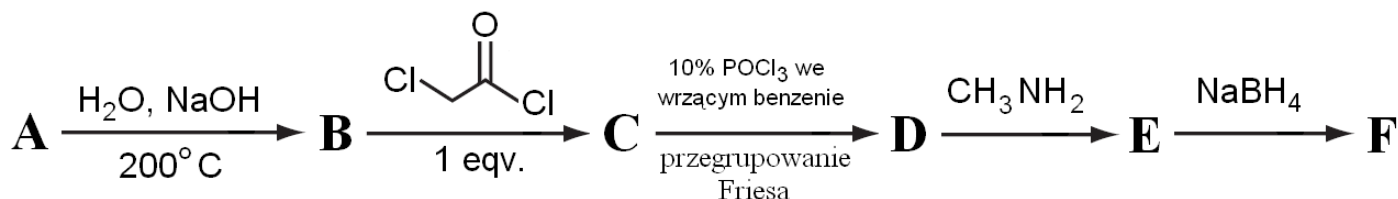
c. Ketony A-E użyto również w innych syntezach, przedstawionych na poniższych schematach. Uzupełnij brakujące struktury.



ZADANIE B6

Synteza związków naturalnych

Poniżej podany schemat przedstawia chemiczną syntezę jednego z ważnych hormonów (związku **F**).



Związek **A** jest dwupodstawioną pochodną benzenu o masie molowej 147,0 g/mol, wykazującą na standardowym widmie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR obecność tylko trzech sygnałów (symbol $\{^1\text{H}\}$ oznacza całkowite odprężanie od protonów). Związek **F** zawiera jedno centrum stereogeniczne (asymetryczny atom węgla). W wyniku tej syntezy otrzymuje się mieszaninę racemiczną. Naturalny hormon wykazuje konfigurację absolutną **R**. Mieszaninę racemiczną związku **F** można rozdzielić na enancjomery wykorzystując różnice w rozpuszczalności soli z czynnym optycznie kwasem winowym.

Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A** – **E**.
- Narysuj wzór enancjomeru związku **F** o konfiguracji **R** (wiązanie C—H przy centrum stereogenicznym zaznacz adekwatnie do konfiguracji jako pełny klin bądź kreskowany klin).
- Jakie inne metody chemiczne, fizyko- i biochemiczne stosuje się w celu otrzymywania czystych enancjomerów?

ZADANIE B7

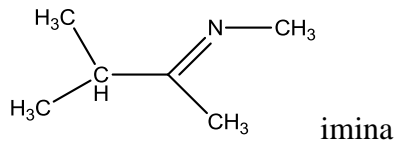
Przykłady izomerii szkieletowej

Wiele związków organicznych może występować w równowadze dwóch odmian izomerycznych różniących się położeniem protonu i podwójnego wiązania.

Octan etylu ulega w obecności alkoholanu sodu reakcji kondensacji do związku **A** o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Związek **A** łatwo reaguje z bromem (odbarwienie wody bromowej) oraz z sodem wydzielając wodór. Na widmie ^{13}C NMR tego związku obserwuje się obecność 12 sygnałów (6 intensywnych i 6 znacznie słabszych) natomiast na widmie ^1H NMR można zaobserwować szereg sygnałów m. in. sygnał o przesunięciu chemicznym ok. 15 ppm.

Polecenia:

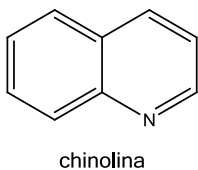
- Napisz równanie reakcji prowadzącej do otrzymania związku **A** i podaj jego wzór szkieletowy lub półstrukturalny.
- Wyjaśnij reaktywność związku **A** w reakcjach z bromem i sodem. Napisz schematy odpowiednich reakcji.
- Wyjaśnij wygląd widma ^{13}C NMR oraz obecność sygnału przy ok. 15 ppm w widmie ^1H NMR.
- Analogiczne współistnienie izomerów szkieletowych ma również miejsce w takich grupach związków organicznych jak np. amidy (także cykliczne amidy) lub iminy (zasady Schiffa). Napisz wzory obu izomerycznych form dla poniższych związków: 2-pirolidon, guanina oraz przykładowa imina (zasada Schiffa).



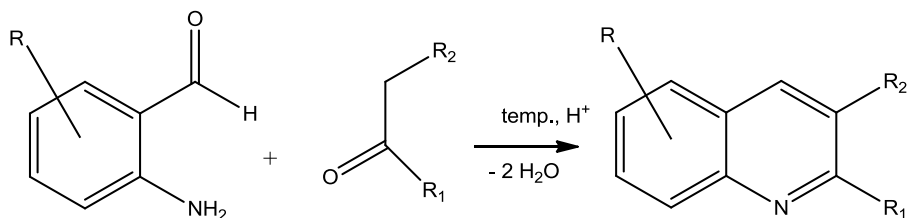
ZADANIE B8

Synteza pochodnej chinoliny

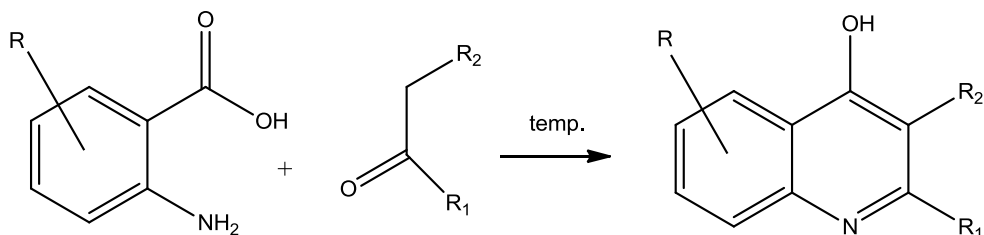
Związki zawierające w swej strukturze pierścien chinoliny obecne są w rozmaitych naturalnych i syntetycznych alkaloidach oraz w wielu lekach. Wykazują one działanie przeciwwirusowe, przeciwgruźlicze, przeciwzapalne a także przeciwgrzybiczne i hipotensyjne.



Związki zawierające układ heterocykliczny chinoliny można otrzymać w reakcji Friedländera z aldehydów 2-aminobenzoesowych i ketonów posiadających w pozycji α grupę metylenową (CH_2) przez ogrzewanie w obecności silnych kwasów.



W pokrewnej reakcji Niementowskiego, gdy substratem jest kwas antranilowy (kwas 2-aminobenzoesowy) powstają pochodne 4-hydroksychinoliny.



Obaj chemicy, niemiecki i polski, działali na przełomie XIX i XX wiek.

Bardzo ważny związek przeciwnowotworowy i antymalaryczny **A** z grupy podstawionych chinolin posiada wzór sumaryczny $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$, a w jego widmie ^1H NMR widoczne są sygnały od protonów jedynie z zakresu 7,5–8,3 ppm, natomiast w widmie ^{13}C NMR wszystkie sygnały znajdują się w przedziale 119–157 ppm. Związek **A** można otrzymać przez ogrzewanie w warunkach kwaśnych aldehydu **B** i ketonu **C**.

Polecenia:

- a. Ustal strukturę aldehydu **B** i ketonu **C** wiedząc, że aldehyd **B** jest aldehydem aromatycznym o wzorze sumarycznym C_7H_7NO , natomiast keton **C** powstaje w reakcji benzenu z bezwodnikiem octowym w obecności bezwodnego chlorku glinu. Napisz równanie reakcji otrzymywania związku **C**.
- b. Podaj budowę związku **A** i równanie reakcji jego otrzymywania ze związków **B** i **C**.

ZADANIE B9

Odczynniki nieorganiczne w analizie jakościowej

Wśród odczynników chromogenicznych, dających z wykrywanymi metalami reakcje barwne, na uwagę zasługują odczynniki nieorganiczne takie jak nadtlenek wodoru, chlorek cyny(II), jony tiocyjanianowe, chlorkowe, bromkowe i jodkowe.

W tabeli podano charakterystyczne obserwacje dla jonów takich jak Au(III), Ce(IV), Fe(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(VI), Ti(IV), W(VI) i V(V) z przedstawionymi odczynnikiemami. Molibden, wanad i wolfram występują jako sole sodowe odpowiednich kwasów.

	?	?	?	?	?	?	?	?	?
Probówka	A	B	C	D	E	F	G	H	I
barwa	żółty	żółty	bezb	bezb	żółty	bezb	żółty	żółty	żółty
odczyn	kw	kw	oboj	kw	kw	oboj	kw	kw	kw
HCl	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	int żółty
HCl +Zn	?	?	?	?	?	?	?	?	?
H ₂ SO ₄	bz	bz	zmętn rozp w nadmiarze	bz	bz	biały↓ po ogrz żółty	bz	bz	blado żółty
NaOH	?	?	?	?	?	?	?	?	?
KBr	żół- pomar	pomar	bz	bz	bz	bz	bz	żół- pomar	pomar
KI	czerw brun *	pomar zab skrob gran	bz	bz	bz	bz	pomar zab skrob gran	czerw brun	pomar zab skrob gran
SnCl ₂	pomar	purp	nieb + SCN czerw	bz	nieb	bz, SCN pomar	odb	ziel brun	odb, SCN bz
H ₂ O ₂	bz	bz	żółte	pomar	brun	bz	bz	bz	bz

* odbarwienie po dodaniu siarczanu(IV) sodu

Polecenia:

- a. Na podstawie danych literaturowych dopasuj obserwacje do wymienionych w zadaniu jonów, uzupełnij tabelkę obserwacji.
- b. Podaj równania charakterystycznych reakcji z nadtlaniem wodoru, chlorkiem cyny i jonami jodkowymi.
- c. Jak nadtlenek wodoru może być wykorzystany do identyfikacji chromu?

ZADANIE B10

Emisyjna spektrometria atomowa

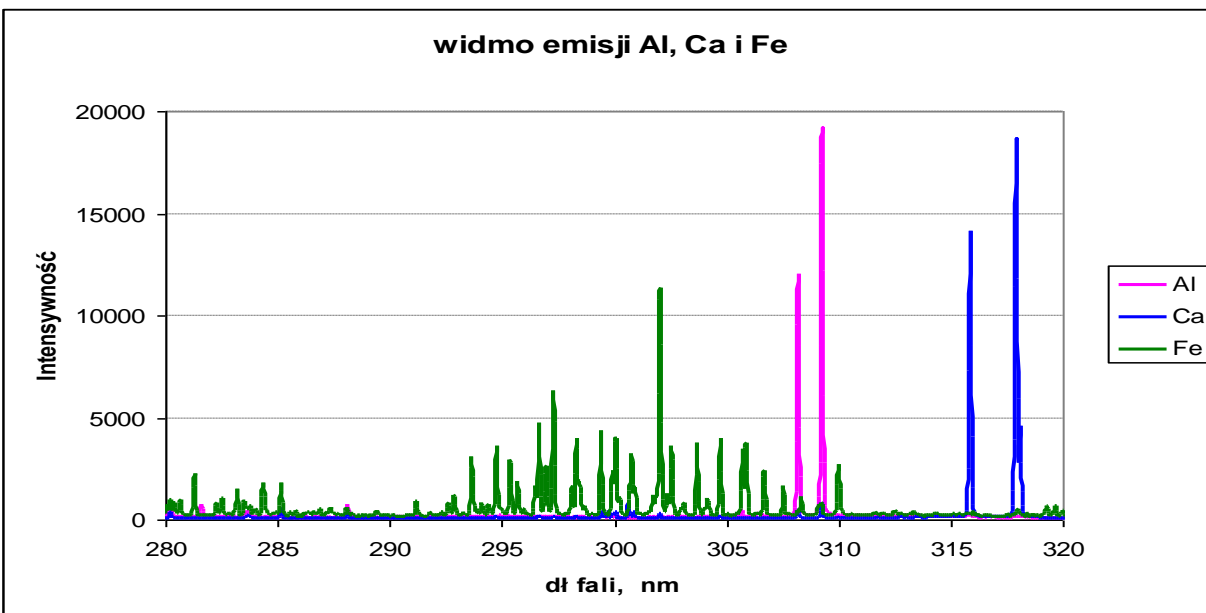
Podstawą emisyjnej spektrometrii atomowej jest specyficzne dla każdego pierwiastka widmo w zakresie UV-VIS emitowane przez wzbudzone atomy lub jony. Przykładem wykorzystania widma emisyjnego do identyfikacji pierwiastków jest obserwowanie barwy płomienia po wprowadzeniu pierwiastków łatwo wzbudzanych np. po wprowadzeniu sodu płomień barwi się na żółto. Widmo takie charakteryzuje się występowaniem bardzo ostrych pików o specyficznym dla każdego pierwiastka położeniu i różnej intensywności. Elektrony walencyjne pierwiastka, będącego w stanie gazowym (termiczne odparowanie, przejście w stan plazmy), pod wpływem energii przechodzą ze stanu podstawowego na metastabilny stan wzbudzony. Poziom energii elektronu jest skwantowany, opisany czterema liczbami kwantowymi. Powrót elektronu na niższy poziom energetyczny prowadzi do emisji kwantu promieniowania, przy czym wielkość zmiany energii ΔE wiąże się z długością fali promieniowania λ następującym wzorem:

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

gdzie h to stała Plancka, a c to prędkość światła. Ze wzoru wynika, że widmo pierwiastka powinno składać się z linii o ściśle określonej długości fali. Z uwagi na liczne procesy zachodzące w plazmie, a także właściwości aparatury spektralnej, następuje tzw. poszerzenie linii i kontur piku ma kształt krzywej dzwonowej.

Liczba możliwych przejść elektronów, a tym samym liczba linii w widmie, związana jest z naturą pierwiastka oraz warunkami wzbudzenia, głównie temperaturą. Każde przejście charakteryzuje się także odpowiednim prawdopodobieństwem, obrazowanym na widmie intensywnością piku. Przy niewielkiej temperaturze źródła wzbudzenia najbardziej prawdopodobne są przejścia z pierwszego poziomu wzbudzonego na stan podstawowy (piki o najwyższej intensywności). Tak więc emisyjne widmo atomowe pierwiastka, obok położenia linii, charakteryzuje się też odpowiednim stosunkiem intensywności linii. Przy niewielkich zawartościach pierwiastka w próbce linie o niewielkiej intensywności mogą być niewidoczne.

Na rysunku pokazano fragment emisyjnych widm atomowych glinu, wapnia i żelaza.



Wzbudzenie za pomocą łuku prądu zmiennego wymaga użycia elektrod wykonanych z badanego materiału (gdy próbka przewodzi prąd elektryczny) lub elektrod pomocniczych wykonanych z grafitu. Wtedy możliwa jest analiza proszków (wsypywanych do elektrod w formie kwaterek) lub roztworów, nanoszonych na płaskie elektrody grafitowe (rozpuszczalnik należy odparować).

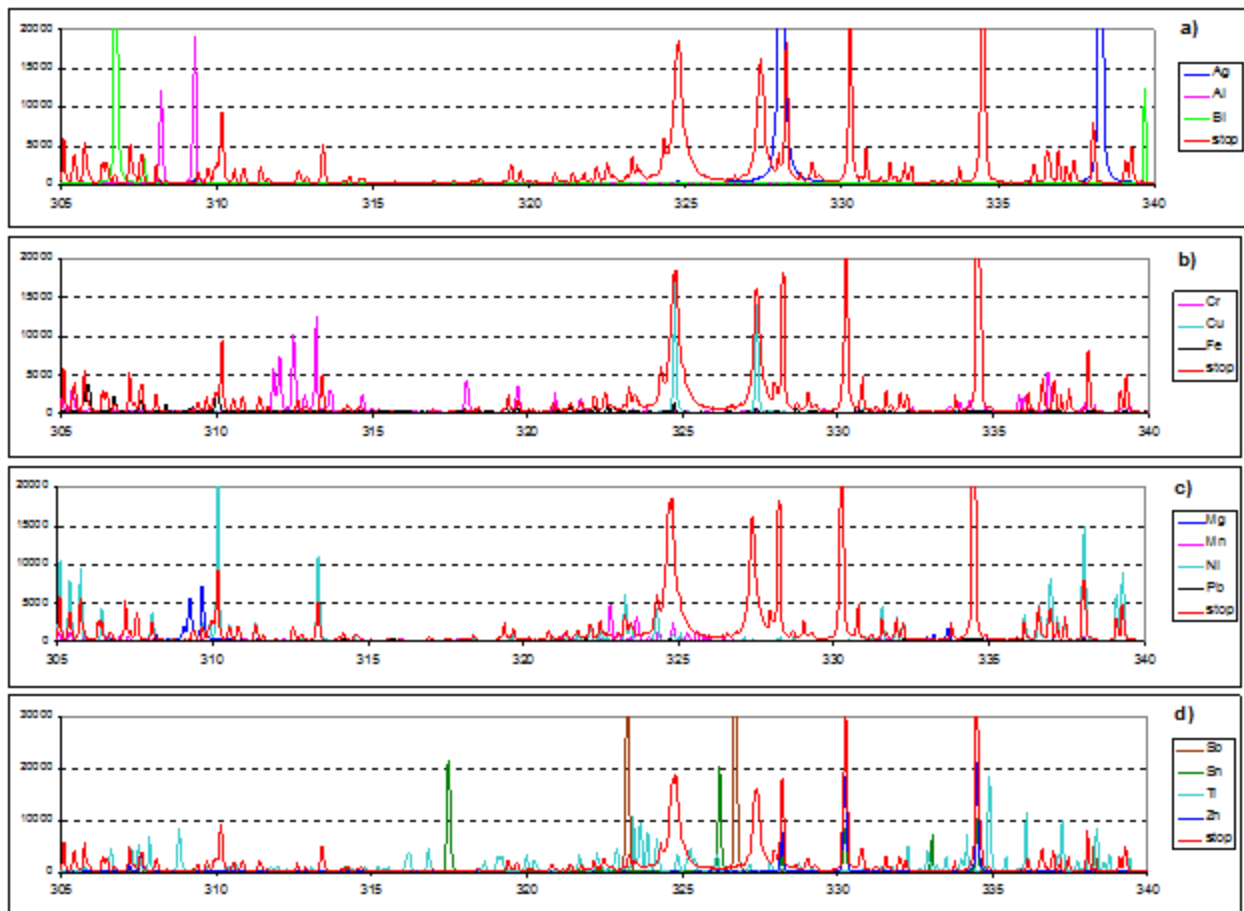
Należy podkreślić, że spektroskopia atomowa pozwala na identyfikację **pierwiastków** obecnych w badanej próbce.

Zastosowana technika wzbudzenia oraz zakres rejestrowanych widm w zakresie 215-440 nm, pozwala na oznaczanie większości pierwiastków metalicznych oraz nielicznych niemetalii (bor, fosfor, krzem, węgiel – przy próbkach metalicznych). Niektóre metale, np. żelazo, molibden, wolfram, wanad, mają widma bardzo bogate, składające się z setek linii, co utrudnia oznaczenie składu próbek zawierających te metale.

Jak wspomniano wcześniej intensywność linii danego pierwiastka zależy od prawdopodobieństwa przejścia energetycznego elektronów. Dla danego źródła wzbudzenia można znaleźć wzajemny stosunek tych linii, przy czym linie o największej intensywności przyjmowałyby wartość 10, a pozostałe poniżej 10. Pozwala to na łatwiejszą identyfikację linii poszczególnych pierwiastków lub porównanie widma wzorcowego pierwiastka z widmem próbki badanej. Poszukiwania pierwiastków obecnych w próbce na ogół zaczyna się od potwierdzenia występowania linii najbardziej intensywnych.

Przykładowe zadanie.

Próbkę metaliczną **srebrzystego stopu** o nieznanym składzie poddano wzbudzeniu w łuku zmiennoprądowym i zarejestrowano atomowe widmo emisji, którego charakterystyczny fragment w zakresie 305-340 nm pokazano na rysunku. Dla łatwiejszej identyfikacji podano także widma wzorcowe takich metali jak Ag, Al, Bi, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti i Zn, uzyskane z roztworów soli tych metali.



Polecenia:

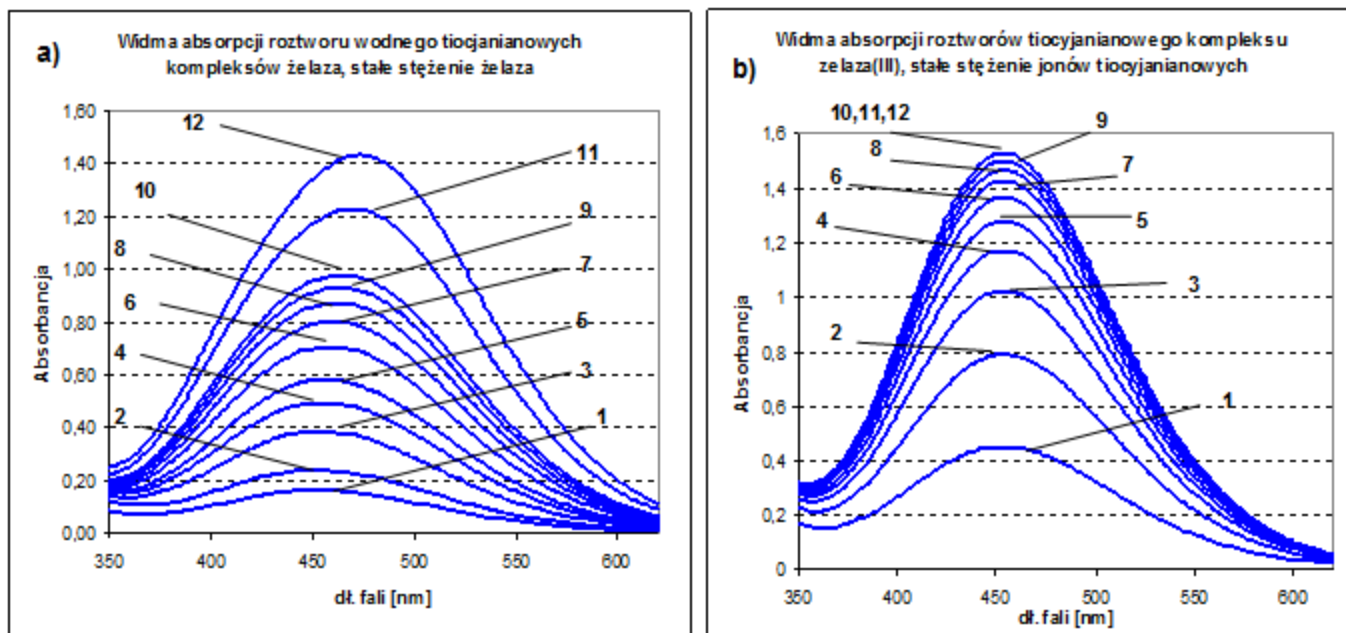
- Zidentyfikuj, jakie pierwiastki wchodzi w skład próbki.
- Zaproponuj czynnik powodujący roztwarzanie próbki.
- Zaproponuj sposób oznaczenia składu procentowego próbki (podaj przepis wykonawczy) metodami klasycznej analizy ilościowej, zakładając, że znana jest dokładna masa próbki (ok. 0,6g). Jeden ze składników stopu można oznaczyć elektrogravimetrycznie (znajdując masę selektywnie (przy kontrolowanym potencjale) wydzielonego podczas elektrolizy metalu) z kwaśnego roztworu. Podczas elektrolizy masa wydzielonego na katodzie metalu nie powinna przekraczać 0,2 g. Wiadomo także, że zawartość procentowa tego metalu w stopie nie przekracza 65%, zaś pozostałych jest na mniej więcej równym poziomie.

Zadanie B11

Badanie składu kompleksów żelaza

Tworzenie przez jony metali przejściowych barwnych kompleksów prostych jest często wykorzystywane w analizie jakościowej do identyfikacji jonów metali, a nawet do określania w jakiej formie występują w próbce badanej, co w pewien sposób wiąże się ze specjacją. Przykładem może być wykorzystanie jonów tiocyjanianowych (rodankowych) do wykrywania żelaza(III). W środowisku kwaśnym, np. w rozcieńczonym kwasie chlorowym(VII), tworzy się czerwono-kasztanowy kompleks $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{(6-n)}\text{SCN}_n^{(3-n)}$. Skład tego kompleksu, a tym samym i intensywność i odcień barwy zależy od stężenia jonów tiocyjanianowych w roztworze.

Na rysunku **a)** pokazano widma absorpcji kompleksów żelaza(III) (stałe stężenie) przy wzrastającym stężeniu jonów tiocyjanianowych.



Do pomiarów stosowano kuwetę o długości drogi optycznej 0,5 cm, stężenie jonów żelaza(III) wynosiło $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, natomiast stężenie jonów tioocyanianowych oraz położenie λ_{\max} i absorbancji w maksimum podaje tabela:

nr krzywej	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
stęż. KSCN, mol/dm ³	0,001	0,0025	0,005	0,0075	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,055	0,075
λ_{\max} , nm	454	455	456	456	457	460	462	463	464	470	472	473
A_{\max}	0,159	0,237	0,385	0,493	0,579	0,706	0,800	0,873	0,931	0,974	1,226	1,431

Na rysunku **b)** pokazano otrzymane widma przy stałym stężeniu jonów tioocyanianowych a zmieniającym się stężeniu jonów żelaza. Do pomiarów stosowano kuwetę o długości drogi optycznej 1 cm, stężenie jonów tioocyanianowych wynosiło $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, zaś stężenie jonów żelaza oraz położenie λ_{\max} i absorbancji w maksimum podaje tabela:

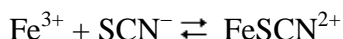
nr krzywej	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
stęż. Fe(III), mol/dm ³	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,01	0,02	0,05
λ_{\max} , nm	455	455	455	454	454	454	454	454	455	454	454	454
A_{\max}	0,4495	0,7887	1,023	1,172	1,279	1,365	1,426	1,465	1,499	1,529	1,532	1,535

Polecenia:

- Sporządź wykres zależności absorbancji od molowego stosunku czynnik kompleksujący – jony żelaza dla rysunku **a)** oraz wykres zależności absorbancji od molowego stosunku jonów żelaza – jony tioocyanianowe dla rys **b)**. Wyjaśnij odmienne przebiegi krzywych.
- Oblicz z odpowiednich danych wartość molowego współczynnika absorpcji kompleksu FeSCN^{2+} , wiedząc, że pomiary spektrofotometryczne wykonano w kuvecie o długości drogi optycznej 1 cm.
- Oblicz stałą trwałości kompleksu FeSCN^{2+} zdefiniowaną wzorem:

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^{-}]}$$

gdzie $[\text{FeSCN}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{SCN}^{-}]$ to stężenia równowagowe indywiduów dla reakcji:



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.

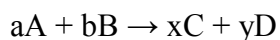
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej, podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy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

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do 0,01 cm³) 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 +/- 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 cm³, a pobrano dokładnie 25,00 cm³ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm³ wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności 50,00 cm³. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

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

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

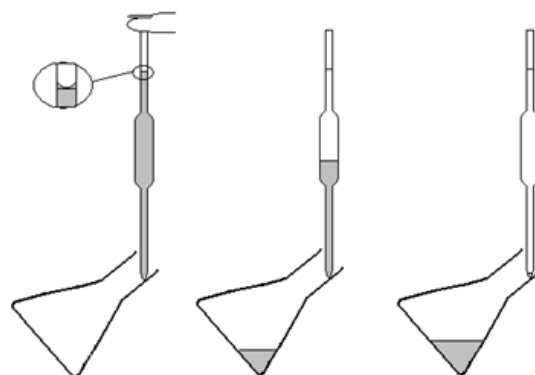
Uwzględniając masę 1 mola substancji A, M_A , masa substancji A, m_A , będzie równa: $m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$

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 odmierzenia żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzenie 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. Pipetę 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 (brzeży 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 cm³

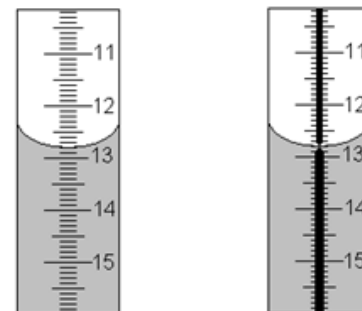
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy 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 cm³ 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 cm³. 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. Dla TCA oraz TFA podano w tabeli pH oraz stopnie dysocjacji tych kwasów. Z definicji pH możemy obliczyć stężenia jonów H^+ dla podanych roztworów tych kwasów:

$$[H^+]_{TCA} = 10^{-pH(TCA)} = 0,083 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+]_{TFA} = 10^{-pH(TFA)} = 0,339 \text{ mol/dm}^3$$

Stopień dysocjacji α to z definicji stosunek liczby moli (lub stężenia) cząsteczek związku, które uległy dysocjacji do całkowitej liczby moli (stężenia) danego związku.

$$\alpha = \frac{c_{dys}}{c_0}$$

Pomijając autodysocjację wody możemy założyć, że $[H^+] = [RCOO^-]$, a ponieważ wszystkie rozważane kwasy są jednoprotonowe to $[H^+] = c_{dys}$. Przekształcając wyrażenie na stałą dysocjacji otrzymujemy:

$$c_0 = \frac{[H^+]}{\alpha}$$

Obliczamy stężenia całkowite dla TCA oraz TFA:

$$c_0(TCA) = 0,124 \text{ mol/dm}^3$$

$$c_0(TFA) = 0,720 \text{ mol/dm}^3$$

Dla DCA oraz CA znane są stężenia całkowite oraz stopnie dysocjacji. Stężenie jonów H^+ możemy policzyć przekształcając wyżej wyprowadzony wzór:

$$[H^+]_{DCA} = \alpha_{DCA} \cdot c_0(DCA) = 0,187 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+]_{CA} = \alpha_{CA} \cdot c_0(CA) = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

co oznacza, że

$$pH_{DCA} = 0,73$$

$$pH_{CA} = 2,25$$

Dla FA niewiadomą jest stopień dysocjacji, który obliczamy używając tego samego wzoru, obliczając najpierw stężenie jonów $[H^+]$:

$$[H^+]_{FA} = 10^{-pH(FA)} = 7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\alpha_{FA} = \frac{[H^+]_{FA}}{c_0(FA)} = 0,250$$

b. Ogólny wzór na stałą dysocjacji opierający się na prawie rozcieńczeń Ostwalda to:

$$K_a = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Stałą dysocjacji można także obliczyć używając rozwinięcia wyrażenia na stałą dysocjacji oraz zastosowaniu założenia $[H^+] = [RCOO^-]$:

$$K_a = \frac{[H^+][RCOO^-]}{[RCOOH]} = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [H^+]}$$

Wyniki uzyskane obydwoma metodami są praktycznie identyczne, a obliczone ujemne logarytmy z obliczonych stałych uszeregowane wraz ze wzrostem ich mocy wynoszą:

$$pK_a(\text{CA})=2,86$$

$$pK_a(\text{FA})=2,59$$

$$pK_a(\text{DCA})=1,25$$

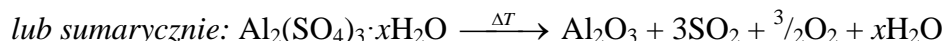
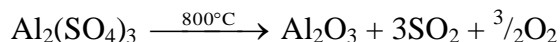
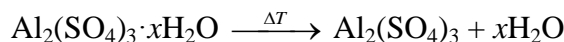
$$pK_a(\text{TCA})=0,77$$

$$pK_a(\text{TFA})=0,52$$

- c. Z wyników uzyskanych w punkcie **b.** oczywiste są dwie zależności. Pierwsza z nich wynika z porównania TCA, DCA i CA, która prowadzi do wniosku, że im więcej atomów chlorowca w cząsteczce, tym mocniejszy kwas. Druga, wynikająca z porównania par TCA/TFA lub CA/FA sugeruje, że przy takiej samej liczbie atomów chlorowca mocniejsze są kwasy zawierające fluor od tych zawierających chlor. Wzrost mocy kwasów spowodowany jest efektem indukcyjnym - atomy chlorowców są podstawnikami wyciągającymi elektrony i tym samym obniżają gęstość elektronową na atomie tlenu w grupie hydroksylowej będącej częścią grupy karboksylowej. Powoduje to ułatwienie zerwania wiązania O-H i stabilizuje powstający anion reszty kwasowej. Dobrą miarą tego efektu jest elektroujemność, która jest wysoka dla obydwu pierwiastków, ale wyższa dla atomów fluoru.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

- a. W wyniku ogrzewania uwodnionego siarczanu(VI) glinu (związek **A**) najpierw zachodzi jego dehydratacja, a w wyższych temperaturach (powyżej 800 °C) rozkład siarczanu z wydzieleniem gazowych produktów – dwutlenku siarki i tlenu, zgodnie z równaniami reakcji:



- b. Jedynym stałym produktem rozkładu uwodnionego siarczanu(VI) glinu jest tlenek glinu. Zakładając, że masa $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wynosi 100 g, to w wyniku rozkładu powstaje 15,3 g tlenku glinu, co odpowiada

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 0,15 \text{ mola}. \text{ Ponieważ taka sama była ilość moli } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{ jego masa molowa}$$

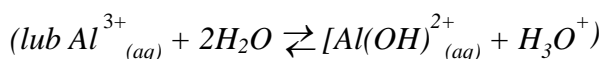
wynosi:

$$M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100}{0,15} = 666,7 \text{ g/mol}, \text{ zatem cząsteczka hydratu zawiera:}$$

$$x = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{666,7 - 342,2}{18,0} = 18,0$$

Związkiem **A** jest osiemnastowodny siarczan(VI) glinu – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

- c. Jony glinu(III) w roztworze wodnym występują w postaci uwodnionej, jako kationy heksaakwaglinu(III). Posiadają one silne właściwości kwasowe i ulegają hydrolizie zgodnie z równaniem reakcji:



- d. Związek **B** – tlenek glinu występuje w postaci wielu odmian polimorficznych. W wyniku prażenia w temperaturze powyżej 1000 °C γ -Al₂O₃ ulega przemianie polimorficznej w wyniku której powstaje odmiana α -Al₂O₃. Podczas przemiany polimorficznej następuje zmiana struktury krystalicznej związku chemicznego.
- e. Związkiem **C** jest ałun – uwodniony siarczan(VI) glinowo-potasowy – KAl(SO₄)₂ · xH₂O. W komórce elementarnej tego związku znajduje się osiem anionów siarczanowych(VI), a ponieważ w jednej cząsteczce znajdują się dwa aniony SO₄²⁻, czyli liczba cząsteczek tego związku w jednej komórce elementarnej Z = 4.
- f. W komórce elementarnej znajdują się 4 cząsteczki ałunu i 48 cząsteczek wody, zatem na jedną cząsteczkę soli przypada 12 cząsteczek wody. Wzór związku **C**: KAl(SO₄)₂ · 12H₂O.
- g. Do syntezy ałunu użyto:

$$n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}}} = \frac{33}{666,7} = 49,5 \text{ mmol} \text{ związku A.}$$

$$\text{oraz } n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{C\% \cdot d \cdot V}{100\% \cdot M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \frac{10 \cdot 1,079 \cdot 80}{100 \cdot 174,3} = 49,5 \text{ mmol}$$

czyli oba związki użyto w ilościach stechiometrycznych. Wydajność reakcji otrzymywania związku **C** wynosi:

$$w\% = \frac{n_{\text{C}}}{2 \cdot n_{\text{A}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{C}} / M_{\text{C}}}{2 \cdot n_{\text{A}}} \cdot 100\% = \frac{28,7 \text{ g} / 474,4 \text{ g/mol}}{2 \cdot 0,0495} \cdot 100\% = 61,1\%$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

- a. Stała równowagi K_{s1} wynikająca z równania reakcji (1) jest równa:

$$K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3)$$

W równaniu na stałą równowagi reakcji (2) nie uwzględniamy stężenia wody ani kalcytu jako składników reakcji występujących w dużym nadmiarze.

- b. Ze stechiometrii reakcji (1) wynika, że jeśli stężenie jonów $[\text{Ca}^{2+}] = x$, to $[\text{HCO}_3^-] = x$ oraz $[\text{OH}^-] = x$. Wstawiamy te zmienne do równania (3):

$$K_{s1} = x^3 = 1,93 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3$$

i obliczamy $x = \sqrt[3]{K_{s1}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ jonów Ca^{2+} w wodzie górnej (gorącej) części jaskini. Wiedząc, że $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ g/mol}$ otrzymujemy rozpuszczalność $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ w 1 dm^3 wody czyli **0,0013 g CaCO₃ w 100 cm³ wody** o temperaturze 50°C w górnej części jaskini.

- c. Postępując podobnie jak w poleceniu **a**. zapisujemy równanie na stałą równowagi reakcji (2):

$$K_{s2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{p_{\text{CO}_2}^*} = 1,60 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3/\text{bar.} \quad (4)$$

W atmosferze dolnej części jaskini procent molowy CO₂ wynosi $r = 0,038\%$. Przy założeniu, że składniki powietrza są gazami doskonałymi, cząstkowe CO₂ w powietrzu obliczamy jako:

$$p_{CO_2}^* = 3,8 \cdot 10^{-4} \cdot p,$$

gdzie p jest ciśnieniem atmosferycznym i wynosi 101325 Pa = 1,013 bar.

Zatem ciśnienie cząstkowe CO₂ wynosi:

$$p^* = 3,80 \cdot 10^{-4} \cdot 1,013 \text{ bar} = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ bar}.$$

- d.* Biorąc pod uwagę stechiometrię równania (2) oznaczamy stężenia jonów jako $[Ca^{2+}] = y$ i $[HCO_3^-] = 2y$. Wstawiamy do równania (4) wraz z obliczonym wcześniej ciśnieniem cząstkowym CO₂, otrzymując:

$$K_{s2} = \frac{y \cdot (2y)^2}{3,85 \cdot 10^{-4}} = 1,60 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3/\text{bar}$$

Obliczamy stężenie jonów Ca²⁺ w dolnej części jaskini:

$$4y^3 = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ bar} \cdot 1,60 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3/\text{bar} = 0,616 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3/\text{bar}$$

i stąd $y = 5,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ jonów Ca²⁺ w dolnej części jaskini o temperaturze 10 °C. Ta liczba moli Ca²⁺ odpowiada $5,36 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$, co daje rozpuszczalność **0,0054 g CaCO₃ w 100 cm³ wody zawierającej CO₂** w dolnej części jaskini.

- e.* Stężenie molowe jonów wapnia w wodzie nie zawierającej ditlenku węgla obliczamy tak jak w poleceniu *b* wstawiając wartość stałej równowagi $K_{s3} = 0,65 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3$:

$$K_{s3} = z^3 = 0,65 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^3$$

a stąd $z = \sqrt[3]{K_s}$ i $z = 0,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ jonów Ca²⁺ w wodzie o temperaturze 10°C. Rozpuszczalność CaCO₃ wynosi $8,7 \cdot 10^{-3} \text{ g w } 1 \text{ dm}^3$ wody czyli **0,0009 g CaCO₃ w 100 cm³ wody o temperaturze 10°C nie zawierającej CO₂**.

- f.* Stosunek stężenia CaCO₃ w gorącej (50°C) części jaskini bez CO₂ do stężenia w położonej niżej komorze z atmosferycznym CO₂ i o temperaturze 10°C wynosi $0,0013/0,0054 \approx 1/4$. Rozpuszczalność CaCO₃ jest zatem ok. 4-krotnie większa w części, w której temperatura jest niższa, ale woda zawiera CO₂.

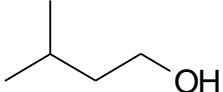
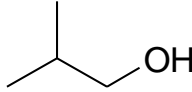
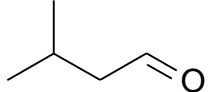
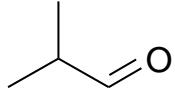
Porównanie wyników z poleceń *d* i *e* pokazuje wpływ samej temperatury wody (bez CO₂) na rozpuszczalność CaCO₃. Stosunek stężenia w temperaturze 50°C do stężenia w temperaturze 10°C wynosi $13/9 = 1,4$. Wynik obliczeń pokazuje, że w zakresie temperatury od 10°C do 50°C rozpuszczalność CaCO₃ zmienia się nieznacznie i w temperaturze 50°C jest tylko 1,4-krotnie wyższa niż w temperaturze 10°C. Przy zaproponowanych w zadaniu zmianach warunków wpływ obecności CO₂ w wodzie przewyższa ok. 3-krotnie wpływ wzrostu temperatury rozpuszczania (hydrolizy) kalcytu.

- g.* Obliczenia pokazują, że zawartość CO₂ w atmosferze znacząco zwiększa rozpuszczalność kalcytu, a więc i innych minerałów węglanowych. Wpływ ten jest znacznie większy niż wpływ temperatury pomimo bardzo małego ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w atmosferze. W procesach decydujących o zjawiskach krasowych zachodzących w skali tysięcy lat jest to różnica bardzo znacząca. Obliczenia pokazują, że przy rosnącym stężeniu CO₂ w atmosferze jaskinie będą się powiększać w wyniku rozpuszczania kalcytu, a bogate formy naciekowe będą powoli znikać.

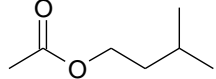
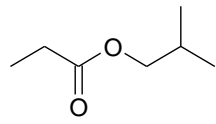
ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

I

a.

alkohol A1	alkohol B1	związek A2	związek B2
			

b.

ester A	ester B
	

II

c. Określenie wzoru sumarycznego aminy C

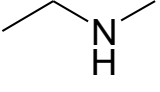
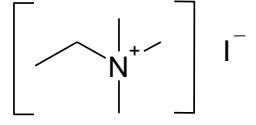
C:H:N 0,61/12 : 1,53/1 : 0,237/14 3 : 9 : 1

Określenie masy cząsteczkowej C 59 g/mol

Określenie rzędowości aminy – liczba moli jodku metylu 1,6; liczba moli aminy 0,8 – amina II-rzędowa

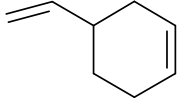
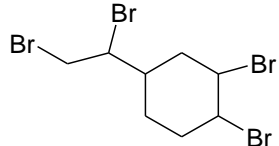
d.

e.

Związek C	Związek D
	

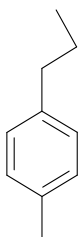
III

f.

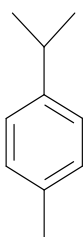
Związek E	Związek F
	

IV

g. Należy przedstawić struktury dwóch związków spełniających warunki zadania



i



ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

a. **A:** $40,68/12,01 : 5,12/1,008 : 54,20/16 = 3,39 : 5,08 : 3,39 = 2 : 3 : 2$;

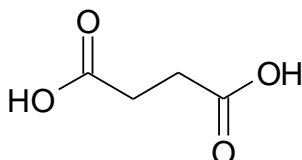
wzór $C_2H_3O_2$ nie odpowiada realnie istniejącej, stabilnej cząsteczce, natomiast wzór podwojony: $C_4H_6O_4$ jest poprawny i oznacza obecność drugiej grupy karboksylowej.

B: $50,84/12,01 : 8,53/1,008 : 40,63/16 = 4,23 : 8,46 : 2,54 = 5 : 10 : 3$;
wzór sumaryczny $C_5H_{10}O_3$ wskazuje na obecność grupy hydroksylowej.

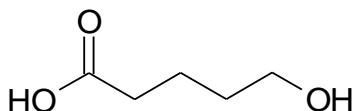
C: $54,94/12,01 : 9,99/1,008 : 10,68/14,01 : 24,39 = 4,57 : 9,91 : 0,76 : 1,52 = 6 : 13 : 1 : 2$;
wzór sumaryczny $C_6H_{13}NO_2$ oznacza obecność grupy aminowej.

b.

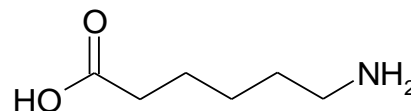
A



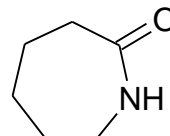
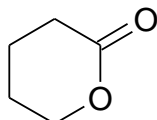
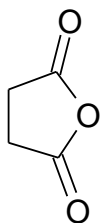
B



C



c.



CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

a.

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = \beta_1$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

b. Stężenie sumaryczne srebra jest równe stężeniu wszystkich form, w jakich może występować w roztworze:

$$c_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Podstawiając za $[Ag(NH_3)^+]$ oraz $[Ag(NH_3)_2^+]$ wyrażenia uzyskane po przekształceniu wzorów na K_1 oraz K_2 z punktu a otrzymujemy:

$$c_{Ag} = [Ag^+] + K_1 \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3] + K_1 \cdot K_2 \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]^2$$

Przekształcając powyższy wzór otrzymujemy ostatecznie wyrażenia na stężenia form $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag}}}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = \frac{c_{\text{Ag}}K_1[\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{c_{\text{Ag}}K_1K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2}$$

c. Przy pominięciu hydrolizy amoniaku, całkowite stężenie amoniaku wynosi:

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

d. Korzystając z wzorów wyprowadzonych w punktach b. i c. podstawiamy stężenia poszczególnych form srebra odpowiednimi wyrażeniami i przekształcamy równanie, porządkując wyrazy:

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + \frac{c_{\text{Ag}}K_1[\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2} + \frac{2c_{\text{Ag}}K_1K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$K_1K_2[\text{NH}_3]^3 + K_1(1 + 2K_2c_{\text{Ag}} - K_2c_{\text{NH}_3})[\text{NH}_3]^2 + (1 + K_1c_{\text{Ag}} - K_1c_{\text{NH}_3})[\text{NH}_3] - c_{\text{NH}_3} = 0$$

e. Biorąc pod uwagę hydrolizę amoniaku w równaniu opisującym całkowite stężenie amoniaku musimy uwzględnić dodatkowy człon – stężenie jonów NH_4^+ :

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Ponieważ założyliśmy znikomy wpływ autodysocjacji wody, $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$. Zapisując i przekształcając wyrażenie na stałą dysocjacji zasadowej otrzymujemy:

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

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{NH}_3]}$$

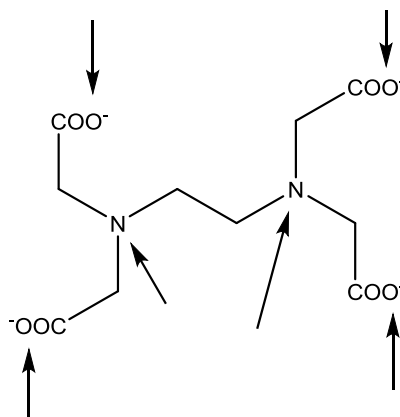
$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt{K_b[\text{NH}_3]}$$

Ostatecznie całkowite stężenie amoniaku jest równe:

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + (K_b[\text{NH}_3])^{1/2} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

a. Schemat:



b. Stężenie równowagowe kompleksu jest równe stężeniu całkowitemu liganda pomniejszonemu o stężenie równowagowe wolnego liganda (dla pH=13 zakładamy, że EDTA występuje wyłącznie w formie Y^{4-}):

$$[BaY^{2-}] = c_{EDTA} - [Y^{4-}]$$

Stężenie równowagowe jonów Ba^{2+} jest więc równe:

$$[Ba^{2+}] = c_{Ba} - [BaY^{2-}] = c_{Ba} - c_{EDTA} + [Y^{4-}]$$

c. Wyrażenie uzyskane w punkcie b. wstawiamy do równanie na stałą trwałości kompleksu:

$$\beta_1 = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{c_{EDTA} - [Y^{4-}]}{(c_{Ba} - c_{EDTA} + [Y^{4-}])[Y^{4-}]}$$

Po przekształceniach otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$\beta_1 \cdot [Y^{4-}]^2 + (\beta_1 c_{Ba} - \beta_1 c_{EDTA} + 1) \cdot [Y^{4-}] - c_{EDTA} = 0$$

Podstawiając wartości liczbowe otrzymujemy:

$$10^{7,6} \cdot [Y^{4-}]^2 + (10^{7,6} \cdot 0,01 - 10^{7,6} \cdot 0,04 + 1) \cdot [Y^{4-}] - 0,04 = 0$$

Rozwiązaniem tego równanie jest wartość $[Y^{4-}] = 0,030000008 \text{ mol/dm}^3 \approx 0,03 \text{ mol/dm}^3$ (drugie rozwiązanie równania kwadratowego ma wartość ujemną i nie ma sensu fizycznego), co oznacza, że równowagowe stężenie kompleksu $[BaY^{2-}] = 0,009999992 \text{ mol/dm}^3 \approx 0,01 \text{ mol/dm}^3$, a równowagowe stężenie wolnych jonów metalu $[Ba^{2+}] = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ i jest zanedbywalnie małe.

Założenie, że stężenie wolnych jonów metalu jest równe praktycznie zero jest słuszne dla ww. przypadku.

Założenie to jest także słuszne, kiedy stężenia c_{Ba} oraz c_{EDTA} są wyższe.

Na przykład dla $c_{Ba} = c_{EDTA} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ otrzymujemy:

$$[Y^{4-}] = 0,00005 \text{ mol/dm}^3$$

$$[BaY^{2-}] = 0,09995 \text{ mol/dm}^3$$

$$[Ba^{2+}] = 0,00005 \text{ mol/dm}^3$$

Dla odpowiednio niskich stężeń c_{Ba} oraz c_{EDTA} założenie to przestaje być słuszne.

Na przykład dla $c_{Ba} = c_{EDTA} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ otrzymujemy:

$$[Y^{4-}] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$[BaY^{2-}] = 9,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

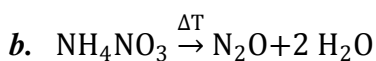
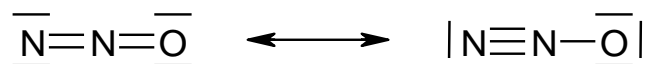
$$[Ba^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

Zakładając w powyższym przykładzie całkowite kompleksowanie ($[\text{BaY}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) popełniamy błąd ok. 1,5% w wyznaczeniu stężenia kompleksu BaY^{2-} .

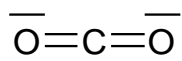
W ogólnym przypadku założenie, że stężenie wolnych jonów metalu jest równe praktycznie zero, zależy oczywiście od wartości stałej kompleksowania β – im większa wartość stałej β , tym lepiej spełnione jest założenie, że stężenie wolnych jonów metalu jest nieistotne.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B3

- a. W wyniku rozkładu azotanu(V) amonu powstaje woda i bezbarwny gaz **A**, który musi być tlenkiem azotu. Jedyne tlenek azotu, który jest izoelektronowy z dwutlenkiem węgla, to N_2O o następującym wzorze elektronowym (struktura rezonansowa z dwoma wiązaniami podwójnymi jest strukturą dominującą):



- c. Wzór elektronowy dwutlenku węgla:

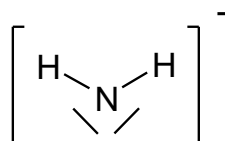


Izoelektronowość związków chemicznych polega na tym, że cząsteczki lub jony tych związków zawierają taką samą liczbę elektronów walencyjnych i posiadają taką samą budowę (taką samą liczbę rdzeni atomowych i taki sam sposób ich połączenia, bez uwzględniania krotności wiązań). Stąd drobinami izoelektronowymi są np. CO , NO^+ i N_2 , natomiast cząsteczki CH_3COCH_3 i $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$ nie są izoelektronowe mimo, że zawierają taką samą liczbę elektronów.

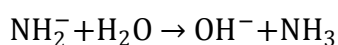
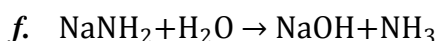
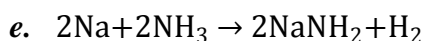
- d. Przepuszczanie gazowego amoniaku przez ciekły sól prowadzi do deprotonacji amoniaku z wydzieleniem wodoru. W wyniku reakcji powstaje amidk sodu NaNH_2 (sól **B**) zawierająca anion amidkowy NH_2^- (**B1**). Taki wzór soli **B** jest zgodny z podaną w treści zadania procentową zawartością sodu:

$$\frac{22,99}{22,99 + 14,01 + 2 * 1,01} = 59\%$$

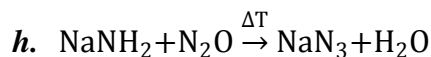
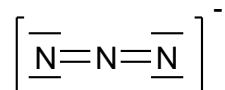
Wzór elektronowy anionu amidkowego:



Anion amidkowy jest izoelektronowy między innymi z cząsteczką wody H_2O i z kationem H_2F^+ .



- g. Reakcja tlenku azotu(I) z amidkiem sodu prowadzi do otrzymania azydku sodu o wzorze NaN_3 (sól **C**). Anion azydkowy (**C1**) jest izoelektronowy zarówno z CO_2 jak i N_2O (na poniższym rysunku przedstawiono tylko dominującą strukturę rezonansową):



i. Liczba koordynacyjna kationów sodu i anionów azydkowych jest w soli **C** taka sama jak liczba koordynacyjna kationów sodu oraz anionów chlorkowych w chlorku sodu i wynosi 6.

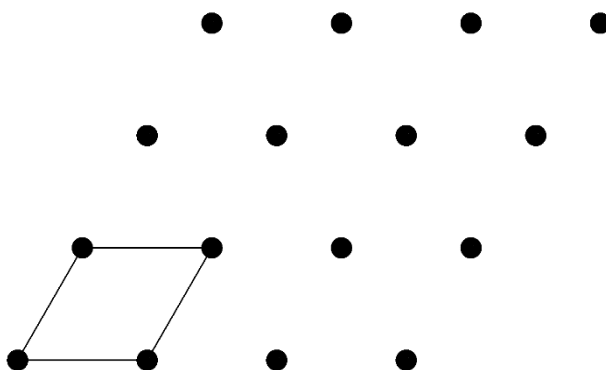
j. Na podstawie równania Braggów-Wulfa $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ można wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe dla płaszczyzn 003, $\bar{1}11$ i 012. Wynoszą one odpowiednio 5,075, 3,103 i 2,916 Å (przykładowe obliczenia dla płaszczyzny 012: $d_{012} = \frac{1,5406}{2 \sin \frac{30,63^\circ}{2}} = 2,916 \text{ Å}$).

Korzystając z podanego w treści zadania równania kwadratowego dla układu heksagonalnego można wyznaczyć parametr c z odległości międzypłaszczyznowej dla płaszczyzn 003: $c = 3 \cdot d_{003} = 15,23 \text{ Å}$. W celu wyznaczenia parametru a stosujemy równanie kwadratowe dla refleksu $\bar{1}11$ lub refleksu 012 i uwzględniamy policzoną wartość parametru c . W pierwszym przypadku otrzymujemy $a = \frac{2d_{\bar{1}11}c}{\sqrt{3(c^2 - d_{\bar{1}11}^2)}} = 3,659 \text{ Å}$, a w

drugim $a = \frac{2d_{012}c}{\sqrt{3(c^2 - 4d_{012}^2)}} = 3,646 \text{ Å}$. Ostatecznie średnia wartość parametru a wynosi 3,653 Å, a parametr c 15,23 Å.

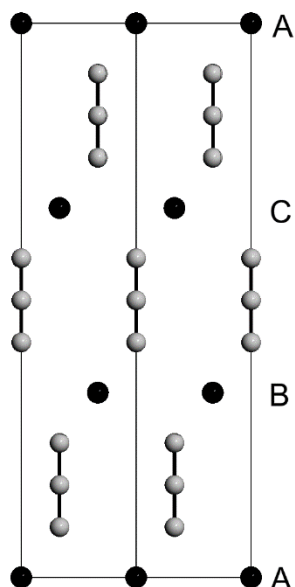
k. Jest to związane z centrowaniem romboedrycznym komórki elementarnej, które powoduje występowanie tzw. wygaszeń integralnych w obrazie dyfrakcyjnym. Centrowanie romboedryczne oznacza, że w heksagonalnej sieci przestrzennej występuje dodatkowy wektor symetrii translacyjnej o współrzędnych $-\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$. Obecność takiego wektora translacji wymusza zerową intensywność wszystkich refleksów nie spełniających warunku $-h + k + l = 3n$, gdzie n jest liczbą całkowitą.

l. Warstwy tworzące podsieć kationową i anionową są warstwami o symetrii heksagonalnej:

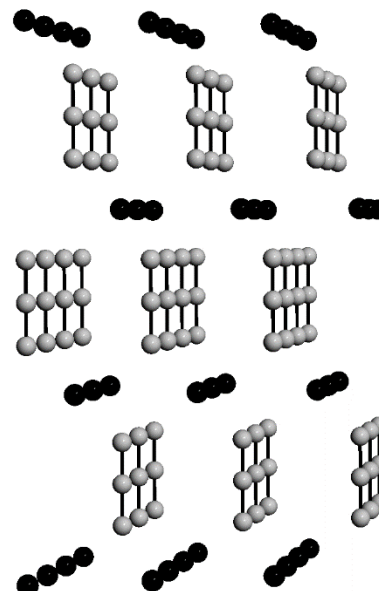


Najmniejsza odległość między kationami w warstwach w podsieci kationowej i najmniejsza odległość między środkami ciężkości anionów azydkowych równa jest więc parametrowi komórki elementarnej a i wynosi 3,653 Å.

m. W strukturze azydku sodu warstwy heksagonalne w podsieci kationowej ułożone są w sekwencji ABCABC... w kierunku osi Z :



widok komórki elementarnej wzdłuż kierunku Y



widok perspektywiczny fragmentu struktury krystalicznej azydku sodu

W związku z tym, co czwarta warstwa jest równoważna przez translację o jeden okres w kierunku osi Z. Dlatego parametr c jest trzykrotnie większy niż odległość między sąsiednimi warstwami z podsieci kationowej. Odległość między sąsiednimi warstwami wynosi zatem $15,23 \text{ \AA} / 3 = 5,08 \text{ \AA}$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

- a. Stała równowagi K jest powiązana ze zmianą standardowej entalpii swobodnej ΔG° następującą relacją:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

przy czym zarówno K jak i ΔG° są funkcjami temperatury. Należy obliczyć $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$ poprzez wyznaczenie standardowej entalpii $\Delta H^\circ(298 \text{ K})$ oraz entropii $\Delta S^\circ(298 \text{ K})$ reakcji korzystając z danych termodynamicznych zamieszczonych w tabeli oraz z równania:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T).$$

Zarówno ΔH° jak i ΔS° dla dowolnej reakcji chemicznej oblicza się odejmując od sumy standardowych entalpii tworzenia lub entropii produktów sumę standardowych entalpii tworzenia lub entropii substratów. Należy pamiętać, że funkcje te zależą od ilości reagentów, więc należy uwzględnić stechiometrię reakcji.

$$\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = 9,16 - 2 \cdot 33,2 = -57,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta S^\circ(298 \text{ K}) = 304,3 - 2 \cdot 240,1 = -175,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -57240 + 298 \cdot 175,9 = -4822 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{4822}{8,314 \cdot 298}\right) = 7,00$$

- b. Stała równowagi K_1 jest powiązana z ciśnieniem równowagowym p i ciśnieniami cząstkowymi reagentów $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ i p_{NO_2} wyrażeniem $K_1 = \left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^0}\right) \left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^0}\right)^{-2} = \left(\frac{x_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot p}{p^0}\right) \left(\frac{x_{\text{NO}_2} \cdot p}{p^0}\right)^{-2}$. Ciśnienie $p^0 = 100000 \text{ Pa}$ i jest nazywane ciśnieniem standardowym. Do obliczenia p potrzebna jest wartość K oraz ułamki molowe reagentów w stanie równowagi. Przy znanej początkowej liczbie moli substratu (n^0_i), liczba moli

reagentów w stanie równowagi (n_i^r) oraz ich ułamki molowe (x_i^r) mogą zostać powiązane poprzez niewiadomą „y” (patrz tabela poniżej). Początkowa liczba moli NO_2 wynosi $64,4/46,0 = 1,40$

wzór	n_i^o	n_i^r	x_i^r
NO_2	1,40	$1,40 - 2y$	$(1,40 - 2y)/(1,40 - y)$
N_2O_4	0	y	$y/(1,40 - y)$
		Suma = 1,40-y	

Równanie stanu gazu doskonałego wiąże niewiadomą „y” z równowagowym ciśnieniem p oraz sumaryczną liczbą moli reagentów wynikającą z dodawania wyrażeń w trzeciej kolumnie tabeli:

$$(1,40 - y)RT = pV$$

Po wstawieniu do wzoru na K wyrażeń na ułamki molowe z tabeli i po wykonaniu uproszczeń otrzymujemy:

$$K = \frac{\frac{y}{1,40 - y}}{\left[\frac{1,40 - 2y}{1,40 - y}\right]^2} \cdot \frac{p^0}{p}$$

Rozwiązanie powyższego układu równań prowadzi do równania kwadratowego

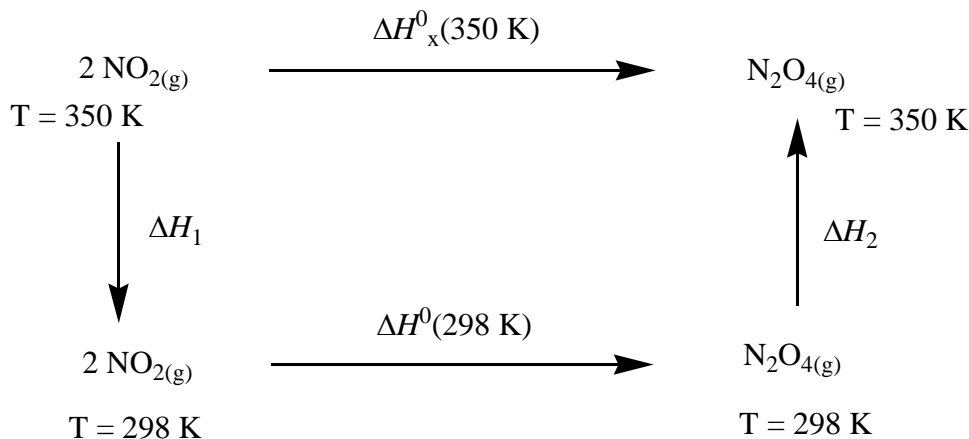
$$-y^2 + 1,422y - 0,490 = 0$$

Rozwiązania: $y_1 = 0,836$; $y_2 = 0,587$. Tylko y_2 ma sens fizyczny, gdyż po wstawieniu do tabeli w kolumnę „ n_i^r ” wszystkie wartości są dodatnie. Stąd $p = 134284 \text{ Pa} = 1,34 \text{ bar}$.

c. Stałą równowagi K_2 oblicza się z zależności

$$K_2 = e^{\frac{-\Delta G^o}{RT}}$$

Zmiana temperatury powoduje konieczność obliczenia zmiany entalpii ΔH^o oraz entropii ΔS^o reakcji w temperaturze $T_2 = 350 \text{ K}$. Obliczenie oparte jest o właściwość *funkcji stanu*, jaką jest entalpia oraz entropia. Polega ona na niezależności zmiany funkcji stanu od drogi przemiany. Reakcję w temperaturze $T_2 = 350 \text{ K}$ można opisać zmianą funkcji stanu ΔH^o lub ΔS^o , która jest równoważna zmianie tych funkcji na zaproponowanej drodze trzyetapowej (patrz schemat dla zmiany entalpii poniżej):



Tak więc $\Delta H_x^o(350 \text{ K}) = \Delta H_1 + \Delta H^o(298 \text{ K}) + \Delta H_2$.

Analogiczny bilans można ułożyć dla zmiany entropii.

Chcąc obliczyć w ten sposób zmiany funkcji H i S w danej temperaturze należy dysponować wartościami ΔH° i ΔS° w wybranej temperaturze (najczęściej dane tablicowe dotyczą temperatury 298 K) oraz molowymi pojemnościami cieplnymi C_p^0 reagentów (indeks górny 0 oznacza pojemności cieplne pod ciśnieniem standardowym) w rozważanym zakresie temperatur. W tabeli zestawiono uśrednione dla zakresu temperatury 298 – 350 K (czyli wtedy niezależne od temperatury) standardowe molowe pojemności cieplne reagentów. Wpływ zmiany temperatury na zmianę entalpii lub entropii substancji oblicza się wtedy z uproszczonej zależności:

$$\Delta H = n \cdot C_p^0 \cdot (T_B - T_A)$$

$$\Delta S = n \cdot C_p^0 \cdot \ln \frac{T_B}{T_A}$$

(T_A – temperatura układu przy początku strzałki na schemacie, T_B – temperatura układu przy grocie strzałki)

Odpowiednie zmiany entalpii oraz entropii liczy się ze wzorów:

$$\Delta H_1 = n_{\text{NO}_2} \cdot C_{p\text{NO}_2}^0 (T_1 - T_2) = 2 \cdot 37,2(298 - 350) = -3869 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot C_{p\text{N}_2\text{O}_4}^0 (T_2 - T_1) = 77,8 \cdot (350 - 298) = 4046 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = n_{\text{NO}_2} \cdot C_{p\text{NO}_2}^0 \ln \frac{T_1}{T_2} = 2 \cdot 37,2 \ln \frac{298}{350} = -11,97 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot C_{p\text{N}_2\text{O}_4}^0 \ln \frac{T_2}{T_1} = 77,8 \ln \frac{350}{298} = 12,51 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(350 \text{ K}) = \Delta H_1 + \Delta H^\circ(298 \text{ K}) + \Delta H_2 = -57063 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(350 \text{ K}) = \Delta S_1 + \Delta S^\circ(298 \text{ K}) + \Delta S_2 = -175,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ(350 \text{ K}) = \Delta H^\circ(350 \text{ K}) - 350 \Delta S^\circ(350 \text{ K}) = 4327 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Uwaga: W trzech powyższych wynikach wprowadzono jednostki molowe mimo otrzymania cząstkowych zmian entalpii i entropii w jednostkach J oraz J/K . Jest to zgodne z definicją standardowej zmiany dowolnej funkcji stanu, która liczona jest na określoną liczbę moli reagentów.

$$K_2 = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-4327}{8,314 \cdot 350}} = 0,226$$

Z równania opisującego szybkość wypływu gazu z reaktora obliczamy całkowite ciśnienie po czasie $t = 5 \text{ min}$:

Po przekształceniu: $\frac{p_{\text{całk}}^0}{p_{\text{całk}}} = e^{kt}$

$$p_{\text{całk}} = \frac{300000}{e^{0,3}} = 222245 \text{ Pa} = 2,22 \text{ bar}$$

Ponieważ $p_{\text{całk}} = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{NO}_2} + \frac{K p_{\text{NO}_2}^2}{p^0}$

Otrzymujemy równanie kwadratowe z niewiadomą p_{NO_2} :

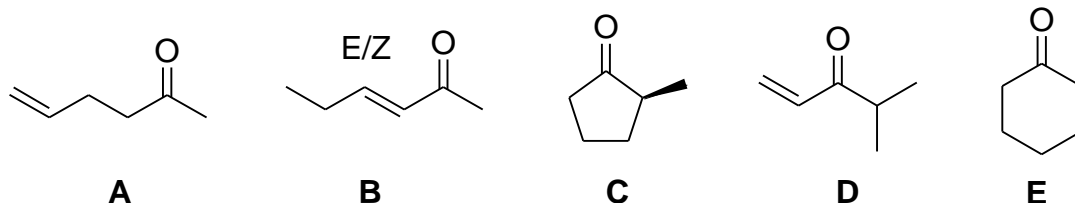
$$K p_{\text{NO}_2}^2 + p^0 p_{\text{NO}_2} - p_{\text{całk}} p^0 = 0$$

Rozwiązanie daje: (1) $p_{\text{NO}_2} = -6,04$ (2) $p_{\text{NO}_2} = 1,62 \text{ bar}$, przy czym pierwsze nie ma sensu fizycznego. Stosunek ciśnienia cząstkowego p_{NO_2} do $p_{\text{całk}}$ wynosi $\frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{całk}}} = \frac{x_{\text{NO}_2} p_{\text{całk}}}{p_{\text{całk}}} = x_{\text{NO}_2}$

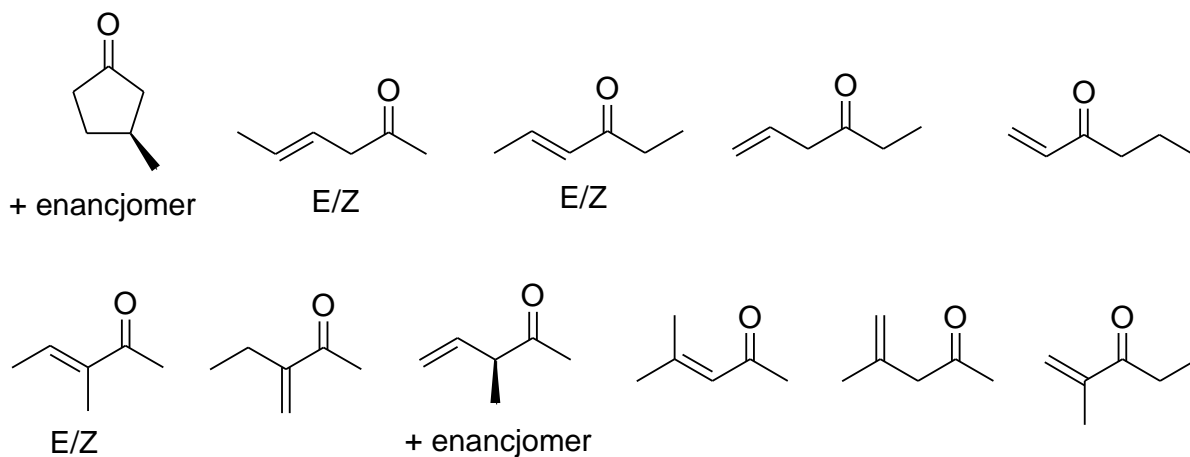
Stąd: $x_{\text{NO}_2} = \frac{1,62}{2,22} = 0,73$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

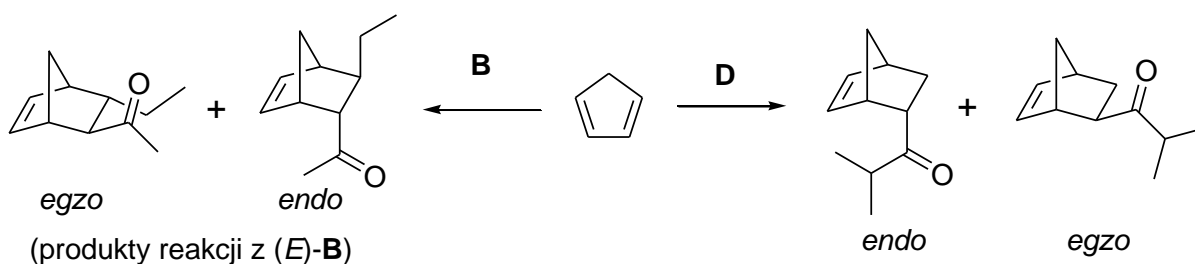
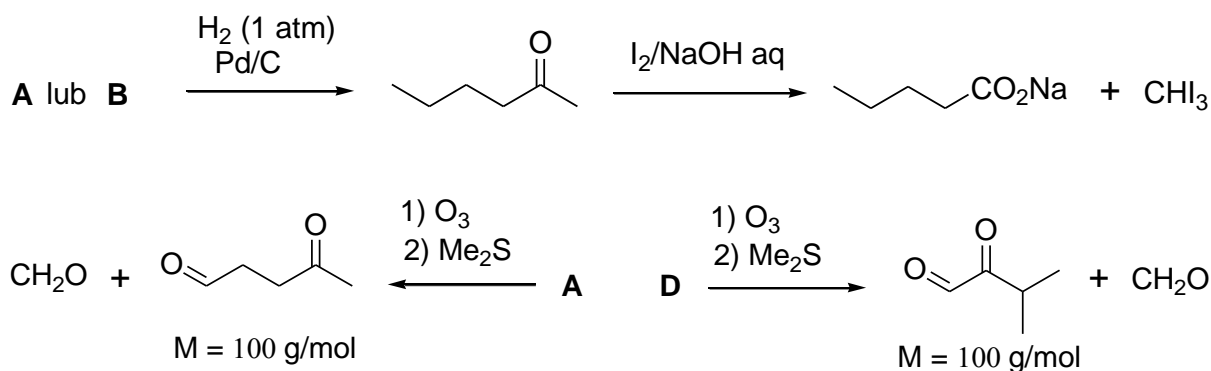
a. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

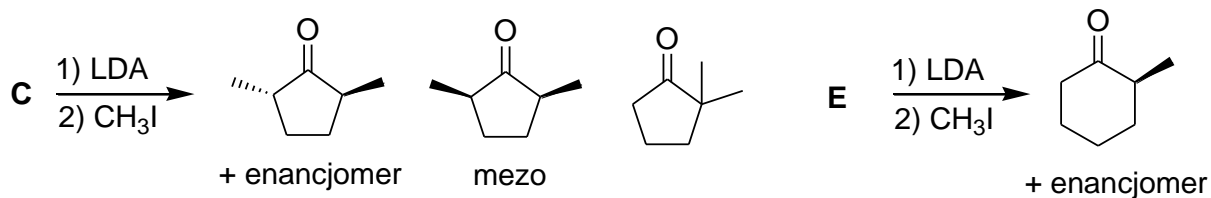


Inne możliwe ketony odpowiadające wzorowi $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ z pominięciem struktur zawierających pierścienie cztero- i trójcłonowe:

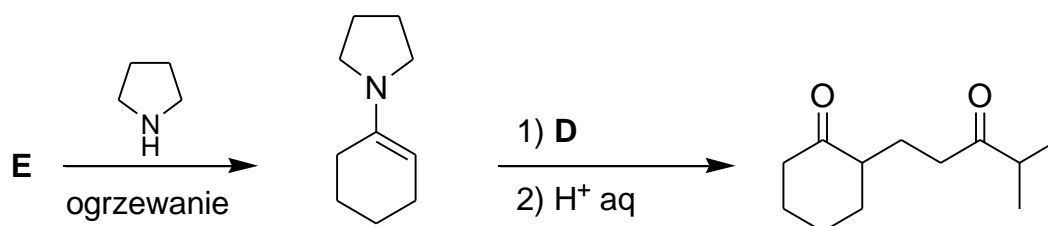
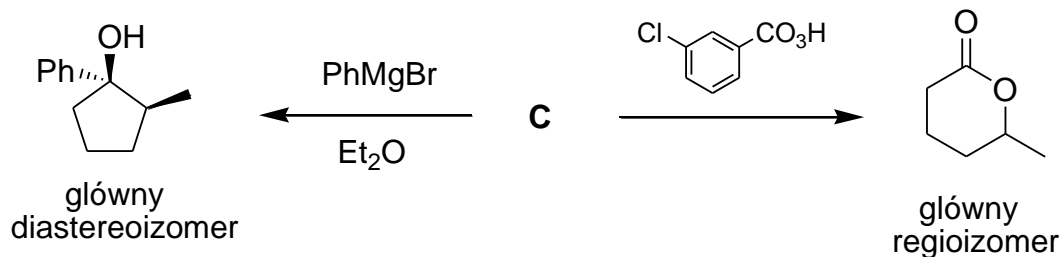
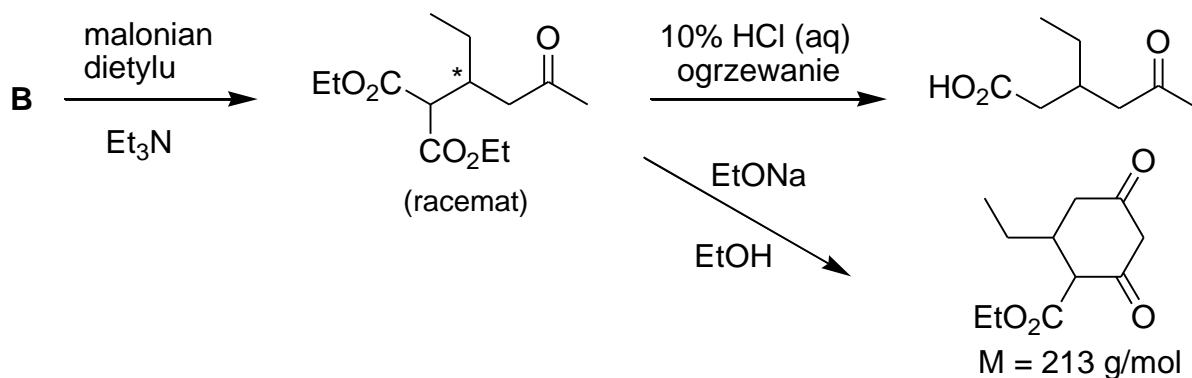
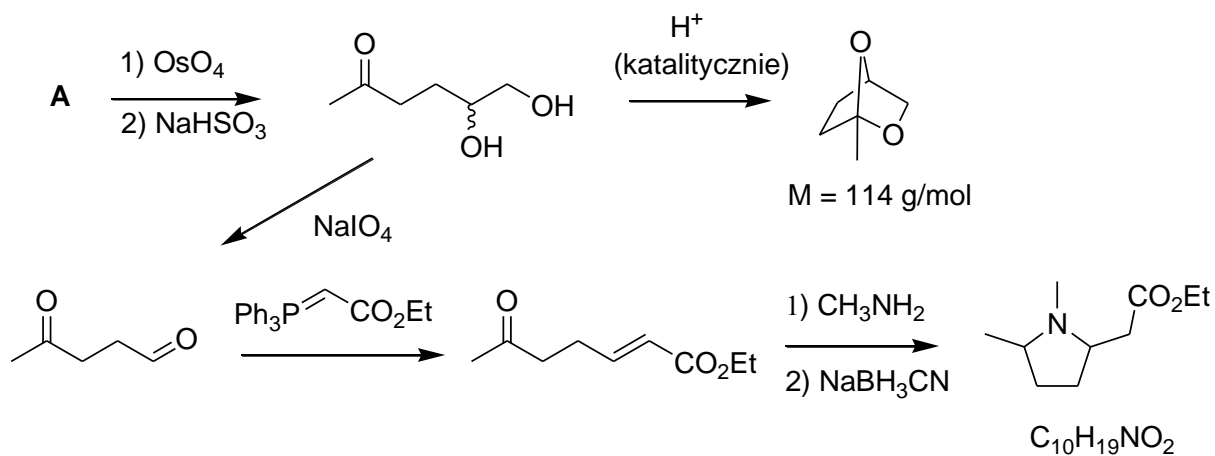


b.



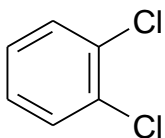


c.



ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

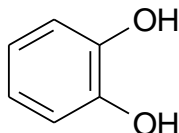
a. A



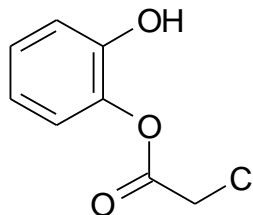
Z warunków zadania wnioskujemy po pierwsze, że podstawniki nie zawierają atomów węgla, po drugie, że są jednakowe i po trzecie znajdują się w położeniu 1,2 (orto). Izomer meta wykazywałby cztery sygnały, a izomer para – dwa. Masa molowa tych dwu podstawników wynosi:

$147 - 6 \times 12 - 4 \times 1 = 71$ [g/mol], a więc związkiem A jest 1,2-dichlorobenzen.

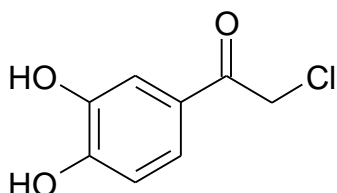
B



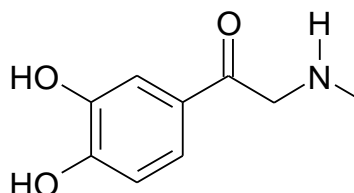
C



D

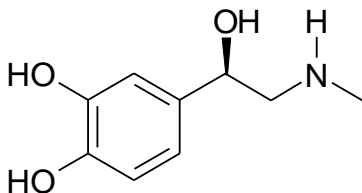


E



b.

F



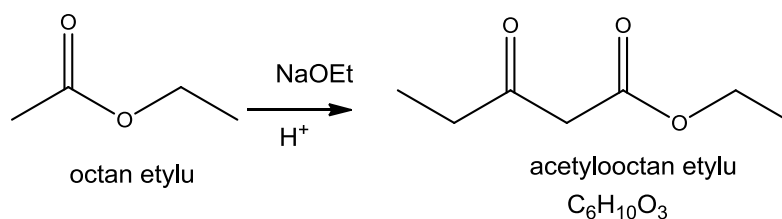
c. 1. Chromatografia z zastosowaniem kolumny z chiralnym wypełnieniem.

2. Synteza stereoselektywna (synteza asymetryczna) z wykorzystaniem na wybranym etapie syntezy chiralnej substancji pomocniczej, którą można usunąć w dalszym etapie syntezy.

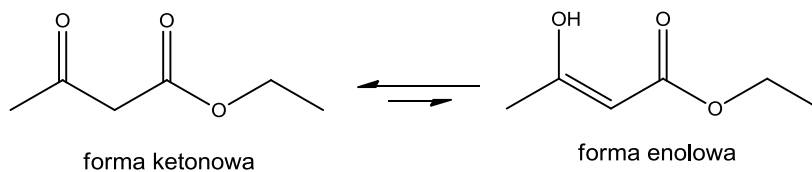
3. Wykorzystanie reakcji z udziałem enzymów, w których reaguje wyłącznie jeden enancjomer substratu racemicznego.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

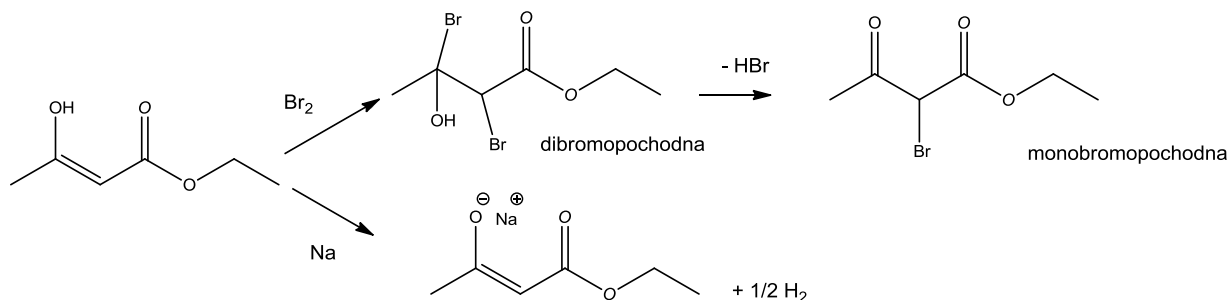
a. Reakcja nosi nazwę kondensacji Claisena, a jej produktem jest acetyloctan etylu



Acetylooctan etylu jest przykładem związków β -dikarbonylowych, w których występuje zjawisko tautomerii tj. występowanie dwóch odmian różniących się położeniem protonu i podwójnego wiązania. W tym przypadku jest to tautomeria keto-enolowa.

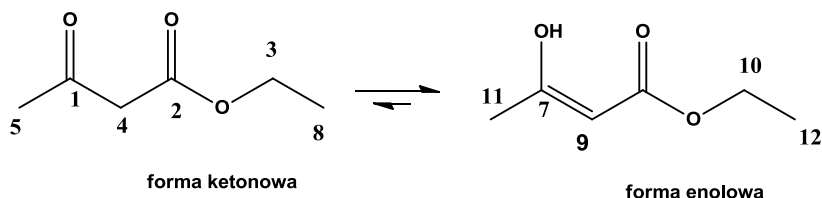


b. Reakcji z bromem i sodem ulega forma enolowa acetylooctanu etylu:



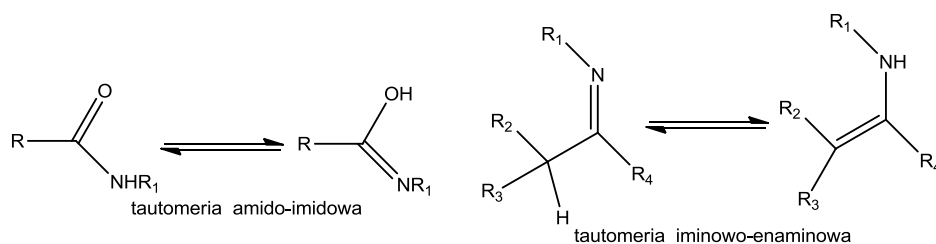
c. Wygląd widma ^{13}C NMR dla związku **A** wynika z występowania w równowadze obu form tautomerycznych, dlatego obserwuje się podwajanie sygnałów - widocznych jest sześć sygnałów od atomów węgla odmiany ketonowej (forma dominująca, intensywne sygnały) i sześć sygnałów od atomów węgla odmiany enolowej (sygnały mniej intensywne). Sygnał przy ok. 15 ppm w widmie ^1H NMR pochodzi od protonu grupy hydroksylowej enolu. Jest to tzw. „kwaśny” proton, gdyż może dodatkowo tworzyć wiązanie wodorowe z sąsiednią estrową grupą karbonylową.

Dane literaturowe:



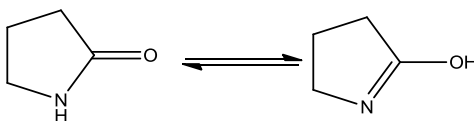
^{13}C NMR acetylooctanu etylu (200,7 ppm – węgiel nr 1; 175,5 ppm – nr 7; 172,7 ppm – nr 8; 167,2 ppm – nr 2; 89,8 ppm – nr 9; 61,3 ppm – nr 3; 59,9 ppm – nr 10; 50,1 ppm – nr 4; 30,1 ppm – nr 5; 21,1 ppm – nr 11; 14,3 ppm – nr 12; 14,1 ppm – nr 5).

d. Wyróżnia się kilka typów tautomerii. Oprócz tautomerii keto-enolowej w amidach może wystąpić tautomeria amidowo-imidowa i jej odmiana laktamowo-laktimowa, a w zasadach Schiffa tautomeria iminowo-enaminowa.

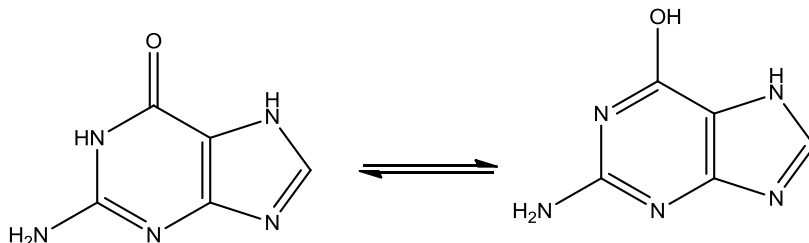


dla podanych związków:

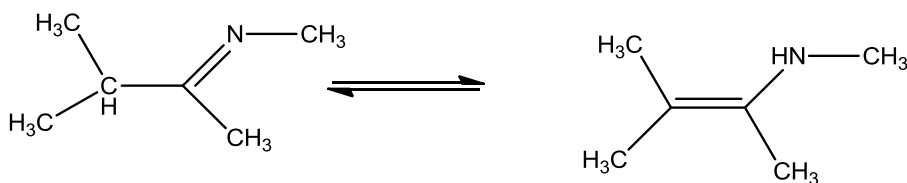
2-pirolidon



guanina

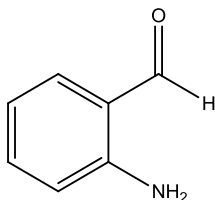


imina (zasada Schiffa)



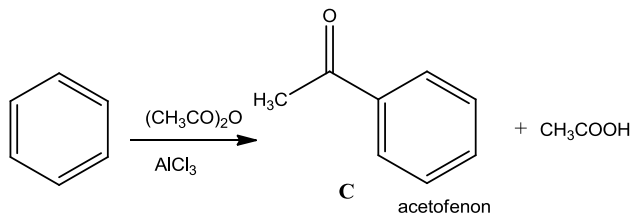
ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

- a. Z informacji, że aldehyd **B** jest związkiem aromatycznym o wzorze sumarycznym C_7H_7NO wynika, że jest to prosty aldehyd aminobenzoesowy. Ponieważ produkt końcowy **A** ma być pochodną chinoliny musi to być izomer *ortho* czyli aldehyd 2-aminobenzoesowy.

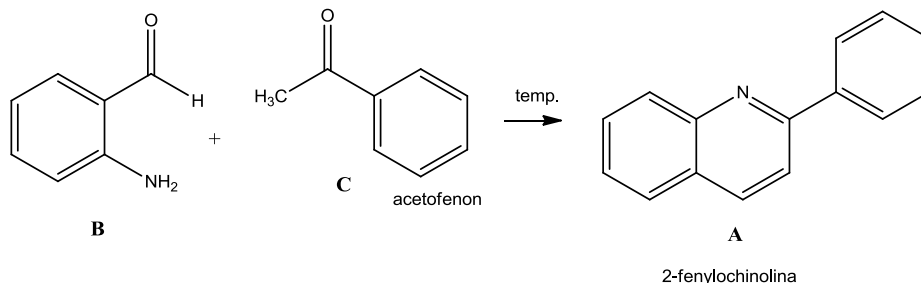


B

Reakcja otrzymywania ketonu **C** w podanych warunkach to reakcja acetylowania benzenu bezwodnikiem octowym metodą Friedla - Craftsa. Keton ten nosi nazwę acetofenonu.



- b. W reakcji Friedländera aldehydu **B** z acetofenonem **C** powstaje 2-fenylchinolina **A**.



Potwierdzenie tego jest wzór sumaryczny $C_{15}H_{11}N$ związku **A** i to, że w widmach 1H i ^{13}C NMR obserwuje się jedynie protony aromatyczne i sygnały tylko od aromatycznych atomów węgla.

Dane literaturowe:

2-fenylchinolina, 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 7,46-7,51$ (m, 1 H), $7,53-7,57$ (m, 3 H), $7,70-7,78$ (m, 1 H), $7,85$ (d, $J = 8,08$ Hz, 1 H), $7,43$ (d, $J = 8,59$ Hz, 1 H), $8,15-8,28$ (m, 4 H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): $\delta = 157,39, 136,84, 129,75, 129,71, 129,36, 128,88, 127,62, 127,49, 127,22, 127,20, 126,33, 119,04$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

a.

	Pt(IV)	Au(III)	Mo(VI)	Ti(IV)	V(V)	W(VI)	Ce(IV)	Pd(II)	Fe(III)
Probówka	A	B	C	D	E	F	G	H	I
barwa	żółty	żółty	bezb	bezb	żółty	bezb	żółty	żółty	żółty
odczyn	kw	kw	oboj	kw	kw	oboj	kw	kw	kw
HCl	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	bz	int żółty
HCl + Zn	zmętn	zmętn	nieb	fiolet	nieb, ziel	zawies nieb	odb	zmętn	odb
H ₂ SO ₄	bz	bz	zmętn rozp w nadmiarze	bz	bz	bały↓ po ogrz żółty	bz	bz	blado żółty
NaOH	brun↓	brun↓	bz	białe zmętn	bz	bz	żółty↓	brun↓	brun↓
KBr	żół-pomar	pomar	bz	bz	bz	bz	bz	żół-pomar	pomar
KI	czerw brun *	pomar zab skrob gran	bz	bz	bz	bz	pomar zab skrob gran	czerw brun	pom zab skrob
SnCl ₂	pomar	purp	nieb +SCN czerw	bz	nieb	bz, SCN pomar	odb	ziel brun	odb, SCN bz
H ₂ O ₂	bz	bz	żółte	pomar	brun	bz	bz	bz	bz

b. Reakcje z nadtlenkiem wodoru:

$\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]^+$ lub $\text{HVO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HVO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (tworzenie pomarańczowego kwasu nadtlenowanadowego, po dodaniu fluorków nie odbarwia się)

$\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{TiO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ (dodanie fluorków powoduje odbarwienie)

$\text{MoO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ lub $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (tworzenie kwasu nadtlenomolibdenowego, żółtego w środowisku kwaśnym)

Reakcje z chlorkiem cyny(II):

$\text{PtCl}_6^{2-} + 5\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4^{2-} + \text{SnCl}_4$ (tworzenie pomarańczowego zabarwienia)

$\text{PdCl}_4^{2-} + 4\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Pd}(\text{SnCl}_3)_4^{2-}$ (tworzenie żółto-zielonego zabarwienia)

$2\text{AuCl}_4^- + 3\text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{Au} \downarrow + 3\text{SnCl}_4 + 2\text{Cl}^-$ (tworzenie purpurowego zabarwienia)

$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ (odbarwienie)

$2\text{Ce}^{4+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$ (odbarwienie)

$2\text{HVO}_3 + \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{VO}_3 + \text{Sn}^{4+}$ (tworzenie niebieskiego kwasu wanadowego(IV))

$2\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{HMoO}_3 + \text{Sn}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$ (tworzenie niebieskiego kwasu molibdenowego(V))

Reakcje z SnCl_2 i jonami tiocyjanianowymi:

$2\text{MoO}_4^{2-} + \text{SnCl}_2 + 10\text{SCN}^- + 2\text{Cl}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-} + \text{SnCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (tworzenie czerwonego tiocyjanianowego kompleksu molibdenu(V), podobnie przebiega reakcja z jonami wolframu, przy czym kompleks ma barwę pomarańczową.)

Reakcje z jonami jodkowymi:

$\text{PtCl}_6^{2-} + 6\text{I}^- \rightarrow [\text{Pt}(\text{I}_3)\text{I}_3]^{2-} + 6\text{Cl}^-$ (tworzenie czerwono-brunatnego zabarwienia)

$[\text{Pt}(\text{I}_3)\text{I}_3]^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PtI}_4]^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ (odbarwienie, odróżnienie od Pd)

$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PdI}_2 \downarrow + 4\text{Cl}^-$ (przy małym stężeniu jonów jodkowych powstanie czarnego osadu)

$\text{PdI}_2 \downarrow + 2\text{I}^- \rightarrow [\text{PdI}_4]^{2-}$ (czarny osad roztwarza się w nadmiarze jonów jodkowych tworząc brunatno-czerwone zabarwienie)

$\text{Au}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Au}^+ + \text{I}_2$ (utlenianie jonów jodkowych do jodu przez jony Ce^{4+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , barwna reakcja ze skrobią)

c. Wykorzystanie nadtlenu wodoru w identyfikacji chromu(III).

Do roztworu zawierającego jony Cr^{3+} dodaje się nadmiar NaOH, nadtlenek wodoru i ogrzewa. Roztwór staje się żółty, po zakwaszeniu pomarańczowy.

$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^-$

$2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

Na stronie olimpiady umieszczony jest plik zawierający widma wymienionych pierwiastków w arkuszu kalkulacyjnym Excel.

a. Na podstawie rys a) można stwierdzić, że w próbce nie ma Ag, Al, Bi.

Na podstawie rys b) można stwierdzić, że w próbce nie ma Cr i Fe, natomiast jest Cu–piki przy 325 i 328 nm.

Na podstawie rys c) można stwierdzić, że w próbce nie ma Mn i Pb, natomiast jest Ni–piki przy 305-307, 310 i 335-340 nm.

Na podstawie rys d) można stwierdzić, że w próbce nie ma Sb, Sn i Ti, natomiast jest Zn–piki przy 328, 330 i 335 nm.

Tak więc srebrzysty stop metali zawiera jedynie miedź, nikiel i cynk.

b. Do rozтворzenia tego stopu należy użyć kwasu o charakterze utleniającym, np. kwasu azotowego(V) (1+1).

Zachodzi reakcja: $3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Podobnie przebiegają reakcje z niklem i cynkiem. Powstaje roztwór o barwie niebieskozielonej.

Po rozpuszczeniu stopu roztwór należy rozcieńczyć wodą i przenieść do kolby miarowej o pojemności 100 cm³.

c. Przykładowy sposób analizy stopu.

Pobrano próbkę stopu o masie 0,5630 g. Korzystając z informacji w treści zadania oraz wyników analizy spektroskopowej można zauważyć, że jonami metalu ulegającym elektrolizie przy kontrolowanym potencjale są jony miedzi(II). Do elektrolizy można pobrać część próbki oznaczoną jako x.

$0,6 \cdot 0,65 \cdot x < 0,2$, stąd $x = 0,51$, czyli należy pobrać tyle roztworu, by zawierał połowę odważonej próbki.

Oznaczenie miedzi.

Pobrano z kolby 50 cm³ roztworu, przeniesiono do wysokiej zlewki o pojemności 250 cm³, dodano wody do ok. 150 cm³ i ogrzano. Gorący roztwór poddano elektrolizie przy kontrolowanym potencjale 2,2 V, stosując jako katodę siatkę platynową, zaś anodę stanowił drut platynowy w postaci spirali. Siatka platynowa pokryła się warstewką metalu o barwie łososiowej, charakterystycznej dla barwy miedzi metalicznej. Pod koniec elektrolizy roztwór przybrał barwę bladozieloną. Całkowite wydzielenie miedzi sprawdzono za pomocą roztworu dietyloditiokarbaminianu sodu. Kropla roztworu naniesiona na bibułę po dodaniu amoniaku i Na-DDTK nie dawała brunatnego zabarwienia.

Po zakończeniu elektrolizy, katodę przemyto wodą, alkoholem i wysuszono w 110°C. Po ostudzeniu w eksykatorze, zważono na wadze analitycznej uzyskując masę **19,4538** g. Następnie elektrodę zanurzono do roztworu kwasu azotowego(V) roztwarzając warstewkę miedzi. Masa osuszonej elektrody platynowej wynosiła **19,2839** g.

Masa wydzielonej miedzi wyniosła **0,1699** g. W całej próbce było więc **0,3398** g, co stanowi **60,36%**.

Z treści zadania oraz wyników analizy spektralnej wynika, że zawartość pozostałych składników stopu, czyli niklu i cynku wynosiła po ok. 20%.

Oznaczenie cynku.

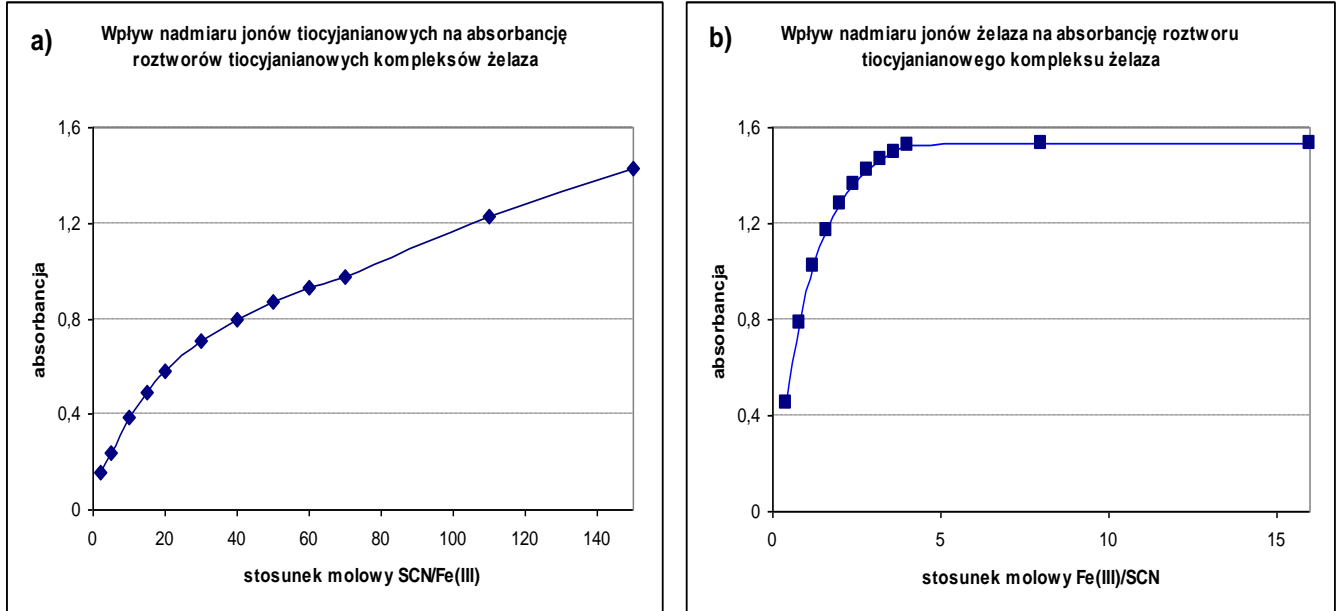
Do roztworu po elektrolizie dodano 10 cm³ 2% roztworu dimetyloglioksymu w alkoholu i amoniaku do uzyskania wyraźnego zapachu. Strącił się różowy, kłaczkowaty osad. Po lekkim ogrzaniu celem koagulacji, osad odsączono na sączku średniej gęstości, osad przemyto wodą. Przesącz wraz z wodą z przemycia osadu zebrano w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ i dopełniono do kreski. Pobrano do dwóch kolb stożkowych po 50,00 cm³ roztworu, dodano po ok. 50 cm³ wody, 5 cm³ buforu amonowego o pH 10 i szczyptę czerni eriochromowej T. Próbkę miareczkowano roztworem Na-EDTA o stężeniu 0,0100 mol/dm³ do zmiany koloru z czerwono-fioletowego na niebiesko-granatowy zużywając 20,6 i

20,65 cm³ titranta. Oznaczono **53,9** mg Zn w kolbie z przesączem, co daje **0,1079** g cynku w próbce stopu. Tak więc zawartość cynku w stopie to **20,17%**.

Pozostałość, czyli **19,47%** stopu to nikiel.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B11

a. Uzyskane wykresy



Z wykresu **a)** wynika, że wraz ze wzrostem stężenia jonów tiocyjanianowych tworzą się stopniowo kompleksy o wyższym stosunku ligand – jon metalu. Widać także, że nie można stwierdzić występowania tylko jednego typu kompleksu. Nawet znaczny nadmiar jonów tiocyjanianowych nie powoduje osiągnięcia plateau krzywej.

Z kolei z rysunku **b)** można wywnioskować, że przy niewielkim stężeniu jonów tiocyjanianowych i dużym nadmiarze jonów żelaza tworzy się jeden, najprostszy kompleks FeSCN^{2+} . Z danych do tego rysunku można obliczyć molowy współczynnik absorpcji kompleksu FeSCN^{2+}

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot L} = \frac{1,532}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1} = 1532 \text{ [mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}\text{]}$$

Pozwala to obliczyć stężenie kompleksu $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ a dalej stałą trwałości kompleksu biorąc pod uwagę dane dla pierwszego punktu serii 1 (stałe stężenie jonów żelaza(III))

$$c_{\text{FeSCN}^{2+}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot L} = \frac{0,159}{1532 \cdot 0,5} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ [mol./dm}^3\text{]}$$

$$K_{1(1)} = \frac{c_{\text{FeSCN}^{2+}}}{(c_{\text{Fe}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}}) \cdot (c_{\text{SCN}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}})} = \frac{2,08 \cdot 10^{-4}}{(5 \cdot 10^{-4} - 2,08 \cdot 10^{-4}) \cdot (1 \cdot 10^{-3} - 2,08 \cdot 10^{-4})} = 892$$

Dla drugiego punktu serii 1

$$c_{\text{FeSCN}^{2+}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot L} = \frac{0,237}{1532 \cdot 0,5} = 3,09 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{1(2)} = \frac{c_{\text{FeSCN}^{2+}}}{(c_{\text{Fe}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}}) \cdot (c_{\text{SCN}} - c_{\text{FeSCN}^{2+}})} = \frac{3,09 \cdot 10^{-4}}{(5 \cdot 10^{-4} - 3,09 \cdot 10^{-4}) \cdot (2,5 \cdot 10^{-3} - 3,09 \cdot 10^{-4})} = 738$$

Inny sposób wyliczenia polega na tzw. przesuwaniu równowagi.

$$K = \frac{[\text{MA}]}{[\text{M}] \cdot [\text{A}]} = \frac{x}{(c_{\text{M}} - x) \cdot (c_{\text{A}} - x)}$$

gdzie $[\text{MA}] = x$ – to stężenie równowagowe kompleksu $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, $[\text{M}]$ – stężenie równowagowe Fe^{3+} , c_{M} – stężenie wyjściowe Fe^{3+} , $[\text{A}]$ – stężenie równowagowe tiocyjanianów, c_{A} – stężenie wyjściowe SCN^- .

Dla dwóch pierwszych punktów serii można zapisać (zakładając, że stężenie ligandu jest dużo większe niż stężenie równowagowe kompleksu):

$$\frac{x_1}{(c_{\text{M}} - x_1) \cdot c_1} = \frac{x_2}{(c_{\text{M}} - x_2) \cdot c_2}$$

a po uwzględnieniu, że stosunek x_2 do x_1 równa się p (podobnie jak i wartości absorbancji, $A_2 : A_1 = p$)

$$\frac{x_1}{(c_{\text{M}} - x_1) \cdot c_1} = \frac{x_1 \cdot p}{(c_{\text{M}} - x_1 \cdot p) \cdot c_2} \quad \text{a stąd} \quad x_1 = \frac{c_{\text{M}} \cdot (c_2 - p c_1)}{(c_2 - c_1) \cdot p}$$

Po podstawieniu wartości i obliczeniu otrzymuje się:

$$p = 0,237/0,159 = 1,49, \quad c_1 = 0,001, \quad c_2 = 0,0025, \quad c_{\text{M}} = 0,0005 \quad x_1 = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd $K_1 = 1055$. Otrzymany wynik jest zbliżony do uzyskanych wyżej.