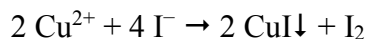


## CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### ZADANIE A1

#### *Rozpuszczalność*

Do 0,3 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego jony miedzi(II) dodano 0,2 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego jodki, co spowodowało wytrącenie osadu jodku miedzi(I), zgodnie z przedstawionym równaniem:



Osad CuI odsączono, a 100 cm<sup>3</sup> przesącza miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,2 mol·dm<sup>-3</sup> wobec kleiku skrobiowego aż do odbarwienia roztworu.

Osad jodku miedzi(I) wysuszono i zważono. Masa osadu wyniosła 4,86 g. Następnie wyznaczono rozpuszczalność analizowanej soli w wodzie. Przygotowano nasycony roztwór CuI, a pozostały osad odsączono. Stwierdzono, że w litrze wody rozpuściło się 0,00042 g CuI.

Do otrzymanego nasyconego roztworu wprowadzano sól talu(I) (objętość roztworu pozostała bez zmian). Zaobserwowano powstawanie osadu, kiedy stężenie jonów Tl<sup>+</sup> przekroczyło wartość 0,055 mol·dm<sup>-3</sup>.

#### Polecenia:

- Zapisz w postaci jonowej równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania przesącza roztworem tiosiarczanu.
- Znając masę osadu i zakładając brak strat roztworu i innych związków podczas jego odsączania, oblicz możliwą objętość titranta zużytą podczas miareczkowania.
- Zakładając, że nasycony roztwór CuI ma gęstość równą gęstości wody, oblicz iloczyn rozpuszczalności tej soli dwoma różnymi sposobami.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

Cu = 63,55, I = 126,90.  $\text{p}K_{\text{so Tl(I)}} = 7,26$

W zadaniu należy pominąć współczynniki aktywności i posługiwać się stężeniami.

### ZADANIE A2

#### *Właściwości magnetyczne związków żelaza*

Próbkę sproszkowanego, metalicznego żelaza o masie 5,14 g roztworzono całkowicie w kwasie siarkowym o stężeniu 2 mol·dm<sup>-3</sup>. W wyniku reakcji powstawał bezbarwny gaz, a z roztworu poreakcyjnego po odparowaniu części wody wykrystalizowały niebieskozielone kryształy soli A. Stwierdzono, że związek ten podczas przechowywania na powietrzu zmienia barwę na żółto-brązową, a ogrzewany w atmosferze beztlenowej w temperaturze poniżej 300 °C przekształca się w biały produkt B, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący około 45%.

W wyniku reakcji wodnego roztworu związku A z 2 mol·dm<sup>-3</sup> NaOH powstaje biały osad, który pozostawiony na powietrzu zmienia barwę na zieloną. Po dodaniu do takiego roztworu azotanu(V) sodu i ogrzaniu próbówki, w wyniku redukcji anionów azotanowych, powstaje gaz o charakterystycznym zapachu, barwiący wilgotny papierek wskaźnikowy przytknięty do wylotu próbówki na niebiesko.

Próbkę związku A o masie 1,67 g rozpuszczono w około 25 cm<sup>3</sup> wody i zmieszano z 50 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu amonu o stężeniu 0,12 mol·dm<sup>-3</sup>. Po zatężeniu i ochłodzeniu roztworu do temperatury 10 °C z roztworu wykrywały się białe krysztale uwodnionej soli C. Związek ten jest odporny na działanie powietrza i dlatego wykorzystywany jest do sporządzania mianowanych roztworów. W związku C kationy żelaza mają koordynację oktaedryczną i w jego otoczeniu znajdują się cząsteczki wody, które stanowią całą wodę w strukturze tej soli.

W wyniku reakcji roztworu związku C o stężeniu 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> z roztworem cyjanku potasu o stężeniu 1 mol·dm<sup>-3</sup> początkowo wytrąca się żółtobrunatny osad, który roztwarza się po dodaniu nadmiaru roztworu KCN. Z roztworu tego krystalizują żółte krysztale trzywodnej soli D o zawartości K, Fe i O wynoszących odpowiednio 37,0%, 13,2% i 11,4%. Ponadto stwierdzono, że związek D jest diamagnetykiem, w odróżnieniu od związku C, który wykazuje właściwości paramagnetyczne.

### **Polecenia:**

- Podaj zbilansowane równanie reakcji roztwarzania metalicznego żelaza w kwasie siarkowym(VI) zapisane w formie jonowej. Podaj, które jony pełnią rolę utleniacza w tej reakcji.
- Podaj wzory związków A i B. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Napisz równanie reakcji zachodzącej w zasadowym roztworze soli A z azotanem(V) sodu zapisanej w formie jonowej. Uzgodnij współczynniki reakcji i zapisz równania reakcji półokwowych redoks.
- Ustal wzór związku C i odpowiedź uzasadnij.
- Napisz równania reakcji w formie jonowej zachodzące podczas dodawania do roztworu soli C roztworu cyjanku potasu.
- Ustal wzór związku D.

### **Podpunkt do uzupełnienia na poziomie B:**

- Wyjaśnij przyczyny różnic we właściwościach magnetycznych związków C i D.

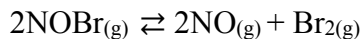
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

K – 39,10, N – 14,01, Fe – 55,85, S – 32,06, O – 16,00, H – 1,008

### **ZADANIE A3**

#### ***Analiza stanu równowagi reakcji chemicznej***

Badano równowagę następującej reakcji:



W naczyniu o stałej objętości  $V = 1 \text{ dm}^3$  umieszczono ampulkę zawierającą 1,1 g NOBr. Po zamknięciu w naczyniu wytworzono próżnię, a ampulkę stłuczono. Następnie naczynie ogrzano do temperatury  $T_1 = 273 \text{ K}$ . Po osiągnięciu stanu równowagi reakcji przedstawionej powyżej, stwierdzono, że wszystkie składniki były w stanie gazowym, a ciśnienie wyniosło  $p_1 = 0,30 \text{ atm}$ . Następnie układ ponownie ogrzano aż temperatura wyniosła  $T_2 = 298 \text{ K}$ , a ciśnienie osiągnęło wartość  $p_2 = 0,35 \text{ atm}$ .

### Polecenia:

- Podaj początkową liczbę moli każdego z reagentów (substratów i produktów) w temperaturze  $T_1$  (przed osiągnięciem stanu równowagi).
- Napisz wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi reakcji  $K$ . Użyj w tym zapisie ułamki molowe odpowiednich reagentów.
- Oblicz równowagowe wartości ułamków molowych każdego z reagentów w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ .
- Oblicz wartość stałej równowagi  $K_1$  w temperaturze  $T_1$ .
- Oblicz wartość stałej równowagi  $K_2$  w temperaturze  $T_2$ .
- Na podstawie o reguły przekory zinterpretuj zmiany równowagowego składu mieszaniny dla temperatur  $T_1$  i  $T_2$ .
- Jak zmieni się ułamek molowy  $\text{Br}_2$  (wzrośnie, zmaleje, nie zmieni się), jeżeli układ znajdujący się w stanie równowagi pod ciśnieniem  $p_2$  i w temperaturze  $T_2$  spręży się, zmniejszając objętość dwukrotnie. Uzasadnij odpowiedź podstawie reguły przekory.

**Uwagi:** Gazy należy potraktować jako doskonałe.

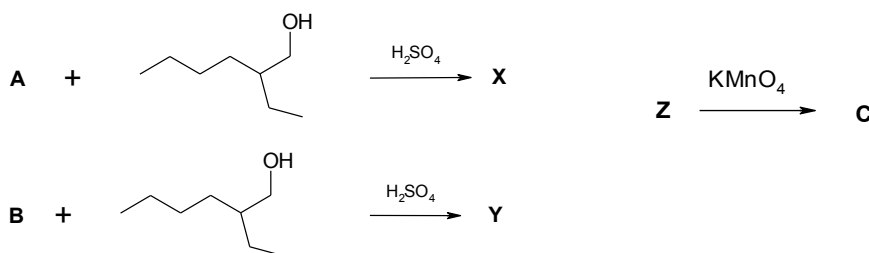
$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, 1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$$

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): N – 14,00, Br – 80,00, O – 16,00.

### ZADANIE A4

#### *Ciekawe związki organiczne*

Związki **X** i **Y**, stosowane jako filtry promieniowania UV, otrzymuje się w wyniku reakcji związków **A** i **B** z 2-etyloheksan-1-olem w obecności katalizatora -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Związki **A** i **B** są pochodnymi związku **C**, który powstaje w wyniku reakcji związku **Z** z  $\text{KMnO}_4$ . Związek **Z** to węglowodór o zawartości węgla 91,25%, jego masa cząsteczkowa jest mniejsza od  $98,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Związek **Z** nie ulega reakcji z wodą bromową.



Informacje o związkach **A**, **B** i **C**:

Związki **A**, **B** i **C** reagują z wodnym roztworem  $\text{NaOH}$ .

Związek **A** zawiera pierwiastki C, H, O a jego masa cząsteczkowa jest o  $45,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  większa od masy cząsteczkowej związku **Z**. Zawartość węgla i wodoru w związku **A** wynosi odpowiednio 60,87% i 4,38%. Związek **A** reaguje z bezwodnikiem octowym. Znane są jeszcze dwa izomery związku **A** spełniające warunki zadania, ale tylko w strukturze związku **A** występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

Związek **B** zawiera pierwiastki C, H, O, N a jego masa cząsteczkowa jest o  $73,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  większa od masy cząsteczkowej związku **Z**. Zawartość węgla, wodoru i azotu w związku **B** wynosi odpowiednio 65,43%, 6,71% i 8,48 %. Związek **B** ulega reakcji z jodkiem metylu i w wyniku wyczerpującego metylowania, w którym zużywa się równomolową ilość  $\text{CH}_3\text{I}$ , uzyskuje się czwartorzędową sól amoniową. Podobnie jak w przypadku

związku **A**, znane są jeszcze dwa izomery związku **B**. Związek **B** jest izomerem, w którym grupy funkcyjne są najbardziej oddalone od siebie.

### **Polecenia:**

- Przedstaw wzory sumaryczne i podaj masę cząsteczkową związków **Z**, **A** i **B**.
- Przedstaw wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **A**, **B**, **C**, **X**, **Y** oraz **Z**.

### **ZADANIE A5**

#### ***Naturalne związki organiczne***

Związki organiczne **A**, **B**, **C**, **D** i **E** mają zbliżoną masę molową (różnice nie większe niż  $3,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Wszystkie one są produktami naturalnymi i występują jako metabolity w żywych komórkach zwierzęcych i/lub roślinnych. Wszystkie są łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Związek **A** jest składnikiem białek i ma następujący skład pierwiastkowy (% mas):

C 40,44; H 7,91; N 15,73; O 35,92.

Związek **B** jest produktem hydrolizy tłuszczów.

Związek **C** występuje w kwaśnym mleku, w kiszonej kapuście, w kiszonych ogórkach oraz w tkankach zwierzęcych.

Związek **D** pojawia się jako metabolit w procesie glikolizy w postaci estru fosforanowego.

Związek **E** występuje w wielu roślinach, w niektórych grzybach, a w stosunkowo większej ilości w szczawiu, rabarbarze i trawach *Salicornia*.

Roztwory wodne związków **C** oraz **E** wykazują odczyn kwaśny.

Związki **A** i **E** w odpowiednich warunkach tworzą estry w reakcjach z alkoholami.

Związki **B** i **D** tworzą estry w reakcji z kwasami (lub ich bardziej aktywnymi pochodnymi – bezwodnikami albo chlorkami kwasowymi).

W określonych warunkach, gdy zostanie zablokowana jedna z grup funkcyjnych, z kwasami (lub ich bardziej aktywnymi pochodnymi – bezwodnikami albo chlorkami kwasowymi) reaguje też związek **A** tworząc odpowiedni amid.

Ze związku **C** można otrzymać estry, zarówno w reakcji z kwasami jak i alkoholami, pod warunkiem zablokowania za każdym razem odpowiedniej grupy funkcyjnej w tym związku.

Tylko cząsteczki związków **A** i **C** zawierają jeden asymetryczny atom węgla (centrum stereogeniczne).

### **Polecenia:**

- Zidentyfikuj związki **A**, **B**, **C**, **D** i **E**; podaj ich nazwy zwyczajowe i systematyczne (bez określania konfiguracji).
- Podaj wzory strukturalne (skrótowe lub szkieletowe bez uwzględniania konfiguracji) związków **A**, **B**, **C**, **D** i **E**.
- Narysuj wzór konfiguracyjny Fischera oraz przestrzenny (z odwzorowaniem wiązań w postaci, kresek, klinów i linii przerywanej w odpowiednich pozycjach) enancjomeru **L** związku **A**.
- Narysuj wzór konfiguracyjny Fischera lub przestrzenny enancjomeru **D** związku **C**.
- Zapisz równania reakcji związku **E** z metanolem.
- Zapisz równanie reakcji związku **B** z kwasem octowym.

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

**CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE**

**ZADANIE B1**

***Współczynniki aktywności***

Założenie roztworu doskonałego znacząco ułatwia obliczenia analityczne i przeszło do rutyny rozwiązywania problemów równowagowych, przy czym często zapomina się, iż dotyczy ono tylko roztworów znacznie rozcieńczonych. W rzeczywistych roztworach należy pamiętać o reakcjach równoległych, aktywności obecnych indywiduów chemicznych, a także o możliwości tworzenia się asocjatów.

Zależność między aktywnością i stężeniem indywiduum określa się następująco:

$$a_x = f_x \frac{[X]}{c_0}$$

$c_0$  oznacza stężenie standardowe równe  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Siła jonowa roztworu jest miarą oddziaływań elektrostatycznych między jonami w roztworze i wyraża się poprzez ich stężenia oraz ładunki.

$$I = \frac{1}{2} \sum_x [X] z_x^2$$

Zależność między siłą jonową roztworu a indywidualnymi współczynnikami aktywności jest skomplikowana i opisana prawem Debye'a-Hückla – uwzględnia ono między innymi przenikalność elektryczną i gęstość rozpuszczalnika.

Dla roztworów rozcieńczonych można zastosować graniczne prawo Debye'a-Hückla (dla  $I < 0,001$ ):

$$\log_{10} f_x = -A z_x^2 \sqrt{I}$$

W przypadku roztworów bardziej stężonych ( $I < 0,01$ ) zalecane jest użycie rozszerzonej postaci równania, jednak jego stosowanie często rozszerza się aż do  $I \approx 0,1$ :

$$\log_{10} f_x = -\frac{A z_x^2 \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \sqrt{I}}$$

Współczynniki  $A$  i  $B$  są parametrami rozpuszczalnika i wynoszą one dla wody odpowiednio 0,509 oraz 0,328 w temperaturze pokojowej. Współczynnik  $a$  odpowiada efektywnej średnicy danego jonu (wraz z otoczką hydratacyjną, liczbowo odpowiadającej wynikowi w Å) – np. dla jonów oksoniowych 9, magnezowych 8, chlorkowych i azotanowych(V) 3, siarczanowych(VI) 4, a talowych(I) i sodowych – odpowiednio 2,5 i 4,5.

W rzeczywistości eksperymentalnie można wyznaczyć tylko średni współczynnik aktywności – którego powiązanie z indywidualnymi współczynnikami wyznaczonymi z równania Debye'a-Hückla dla soli o stechiometrii  $X_x Y_y$  jest następujące:

$$a_{\pm} = (a_x^x \cdot a_y^y)^{1/(x+y)}$$

Wpływ siły jonowej ma niebagatelny wpływ na rozbieżności między rozpuszczalnością, a iloczynem

rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych. **Stężeniowy** iloczyn rozpuszczalności zależy nie tylko od temperatury, ale i siły jonowej roztworu. **Termodynamiczny** (aktywnościowy) iloczyn rozpuszczalności wiąże aktywności termodynamiczne jonów i jest funkcją wyłącznie temperatury.

$$K_{X_X Y_Y} = a_X^x a_Y^y = [X]^x [Y]^y \cdot f_X^x \cdot f_Y^y$$

Dla roztworów o niskiej sile jonowej, stężeniowy iloczyn rozpuszczalności i termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności mają podobne wartości.

W obliczeniach można przyjąć, iż gęstość roztworów odpowiada gęstości wody, a rozpuszczanie małych ilości soli nie zmienia ich objętości, o ile nie jest wskazane inaczej.

### **Polecenia:**

- Rozpuszczalność chlorku talu(I) ( $M = 239,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) w wodzie, w temperaturze 293 K wynosi  $3,30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Oblicz stężeniowy i termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności tego związku w danej temperaturze.
- Oblicz rozpuszczalność masową ( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i molową chlorku talu(I) w  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworze azotanu(V) sodu. Przy tak dużym stężeniu elektrolitu można założyć, iż siła jonowa roztworu jest przez niego zdominowana. Załóż, iż opisane stężenia zawierają się w granicy stosowalności podanej postaci rozszerzonego prawa Debye'a-Hückla.
- Rozpuszczono 4,82 g bezwodnego siarczanu(VI) magnezu ( $M = 120,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) w wodzie otrzymując litr roztworu. Poprzez równoległe pomiary konduktometryczne i potencjometryczne oszacowano siłę jonową otrzymanego roztworu i wyniosła ona  $I = 0,136$ . Jakie jest stężenie jonów magnezowych i siarczanowych(VI) w badanym roztworze? Oblicz zawartość procentową (molową) poszczególnych indywiduów w roztworze.

### **ZADANIE B2**

#### ***Dwupierwiastkowe beztlenowe związki berylowców***

Tlenek pewnego berylowca ( $XI$ ) zmieszano z węglem i prażono w temperaturze ok. 2000 °C. Otrzymano czerwone ciało stałe (związek **A**), które poddano analizie rentgenowskiej. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) zaobserwowano refleksy pochodzące od fazy krystalicznej o strukturze typu antyfluorytu (układ regularny, sieć ściennie centrowana  $F$ ). W zakresie kątów  $2\theta$  do 70° występowały jedynie trzy refleksy przy kątach 35,81°, 41,58° i 60,27°. Związek **A** reaguje łatwo z wodą z wydzielaniem bezbarwnego gazu. Wodną zawiesinę produktów reakcji 1,132 g związku **A** z nadmiarem wody odparowano do sucha i wyprażono na powietrzu do stałej masy. Otrzymano 1,886 g białego proszku.

Tlenek innego berylowca ( $X2$ ) w ilości 5,961 g ogrzewano w temperaturze około 500 °C w przepływie wodoru. Po dłuższym wygrzewaniu otrzymano 4,522 g stałego produktu. Na podstawie dyfraktogramu proszkowego stwierdzono, że zawiera on oprócz związku **B** niewielką domieszkę nieprzereagowanego substratu (<5%). Próbkę 0,238 g tak otrzymanego produktu zadano ostrożnie rozcieńczonym kwasem siarkowym. Zmierzono objętość wydzielonego bezbarwnego gazu, która wyniosła 268,5 cm<sup>3</sup> (pomiary objętości przeprowadzono w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1000 hPa).

Związek **B** zmieszano z drobno sproszkowanym krzemem i otrzymaną mieszaninę ogrzewano w temperaturze około 900°C w warunkach atmosfery ochronnej argonu. Otrzymano związek **C** zawierający około 41,2% krzemu. Związek ten jest dobrym przewodnikiem elektrycznym, łatwo reaguje z wodnymi roztworami kwasów z

wydzieleniem mieszaniny palnych gazów. Chociaż związek **C** wykazuje typowe dla faz metalicznych przewodnictwo elektryczne, to jego strukturę zgodnie z koncepcją Zintl-Klemm można wyprowadzić zakładając formalne, całkowite przeniesienie elektronów walencyjnych z atomów berylowca do atomów bardziej elektroujemnego krzemu, czyli formalnie traktując go jako związek jonowy.

W reakcjach prowadzonych w wysokich temperaturach (ok. 1000°C) w atmosferze ochronnej berylowca reagują także z borem, tworząc związki charakteryzujące się interesującymi właściwościami fizycznymi. W reakcji berylowca **X3** z borem można otrzymać związek o wzorze  $X_3B_2$  wykazujący w temperaturach poniżej 39 K właściwości nadprzewodzące. Struktura krystaliczna tego związku charakteryzuje się obecnością makrowarstw utworzonych przez atomy boru leżące w jednej płaszczyźnie. Pomiedzy warstwami ułożone są kationy berylowca mające w swoim najbliższym otoczeniu 12 równoodległych atomów boru. Kationy znajdują się w wierzchołkach prymitywnej komórki elementarnej należącej do układu heksagonalnego ( $a = 308,5 \text{ pm}$ ;  $c = 352,0 \text{ pm}$ ). Gęstość związku wynosi  $2,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

*W przypadku sieci ściennie centrowanej w obrazie dyfrakcyjnym występują refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych ( $hkl$ ) posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste (pozostałe refleksy są wygaszone). Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma następującą postać:  $d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$ , gdzie:  $a$  – parametr komórki elementarnej;  $d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa;  $h, k, l$  – wskaźniki płaszczyzny sieciowej.*

Stała gazowa  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , stała Avogadra  $N_A = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

### **Polecenia:**

- a.** Zidentyfikuj pierwiastek **X1** i podaj wzór związku **A**. Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji hydrolizy związku **A**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- b.** Oblicz parametry komórki elementarnej kryształu związku **A**.
- c.** Narysuj komórkę elementarną kryształu związku **A** i opisz wielościany koordynacyjne jonów.
- d.** Zidentyfikuj pierwiastek **X2** i zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji jego tlenku z wodorem. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e.** Oblicz wydajność reakcji syntezy związku **B**.
- f.** Podaj wzór związku **C**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami. Zapisz równanie reakcji tworzenia związku **C**.
- g.** Narysuj molekularną budowę elektronową łańcuchowych anionów występujących w strukturze **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- h.** Narysuj molekularną budowę elektronową warstwowych anionów występujących w strukturze  $X_3B_2$ . Odpowiedź uzasadnij.
- i.** Zidentyfikuj pierwiastek **X3**. Odpowiedź uzasadnij stosownymi obliczeniami.
- j.** Narysuj komórkę elementarną kryształu związku  $X_3B_2$ .

### ZADANIE B3

#### *Masa molowa polimeru*

Polimery to wielkocząsteczkowe substancje chemiczne składające się z powtarzających się jednostek (merów). Jeżeli próbka zawiera cząsteczki polimeru o różnych masach molowych to określa się ją jako polidispersyjną. Wówczas pojęcie masy molowej zastępuje się uśrednioną masą molową. Często stosowane są dwie uśrednione masy molowe:

$$(i) \quad \text{liczbowo średnią masę molową } M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i, \quad (1)$$

$$(ii) \quad \text{masowo średnią masę molową } M_w = \sum_i n_i M_i^2 / \sum_i n_i M_i, \quad (2)$$

gdzie  $n_i$  to ilość moli  $i$ -ej cząsteczki polimeru o masie molowej  $M_i$ . Rozrzut mas molowych cząsteczek polimeru określa dyspersyjność

$$D = M_w / M_n. \quad (3)$$

#### Polecenia:

**a.** Korzystając z danych z Tabeli 1 oblicz liczbowo średnią masę molową, masowo średnią masę molową oraz dyspersyjność próbek polietylenu, polipropylenu i polistyrenu.

| polimer         | wzór                                                                                                                                                   | masa molowa monomeru ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | ilość moli w próbce ( $n_i$ ) | ilość merów ( $k$ ) |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| 1. polietylen   | $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_k$             | 28,05                                                     | 0,9                           | 50                  |
|                 |                                                                                                                                                        |                                                           | 0,1                           | 500                 |
| 2. polipropylen | $\left[ \begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_k$          | 42,08                                                     | 0,5                           | 100                 |
|                 |                                                                                                                                                        |                                                           | 0,5                           | 300                 |
| 3. polistyren   | $\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_k$ | 104,15                                                    | 0,1                           | 300                 |
|                 |                                                                                                                                                        |                                                           | 0,4                           | 350                 |
|                 |                                                                                                                                                        |                                                           | 0,3                           | 400                 |
|                 |                                                                                                                                                        |                                                           | 0,2                           | 450                 |

**b.** Wykaż, że dla próbki polimeru składającego się z cząsteczek zbudowanych z tej samej ilości merów (tj. próbki monodispersyjnej) liczbowo średnia masa molowa jest równa wagowo średniej masie molowej.

**c.** Oblicz ile wynosi dyspersyjność próbki składającej się z cząsteczek polimeru o liczbie merów od 100 do 1000, zakładając, że ilość moli każdego rodzaju cząsteczki polimeru jest taka sama. Przy sumowaniu skorzystaj z tego, że  $\sum_{i=1}^n i = \frac{1}{2}n(n+1)$  oraz  $\sum_{i=1}^n i^2 = \frac{1}{6}n(n+1)(2n+1)$ .

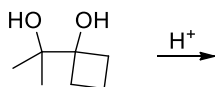


#### ZADANIE B4

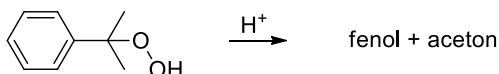
Poniższe zadanie ma na celu wprowadzenie Zawodników w tematykę podstawowych przegrupowań cząsteczkowych oraz zrozumienie ich mechanizmów, co pozwoli przewidywać kierunek przebiegu bardziej złożonych reakcji.

**Przegrupowania cząsteczkowe** stanowią ważną klasę reakcji pozwalających modyfikować szkielet węglowy związków organicznych. Spośród nich przegrupowania karbokationów obejmują szerokie spektrum procesów o rosnącej skali złożoności. Początkowo, wytworzony karbokation może być stabilizowany nakładaniem elektronów  $\sigma$  sąsiedniego wiązania C-H lub C-C na nieobsadzony orbital p. Efekt taki nazywamy hiperkoniugacją. Jeżeli bariera dalszej transformacji jest względnie niska nakładanie to może prowadzić do całkowitego przeniesienia oddziałującej grupy wraz z elektronami, oraz powstania nowego, niżej energetycznego produktu (kationu). Dodatkowo, migrująca grupa może być "wypychana" z pierwotnej pozycji, np. poprzez tworzenie wiązania  $\pi$  grupy karbonylowej. Mechanizm taki wykazuje m.in. przegrupowanie pinakolowe (pinakolinowe), w którym 1,2-diole przekształcają się do związków karbonylowych.

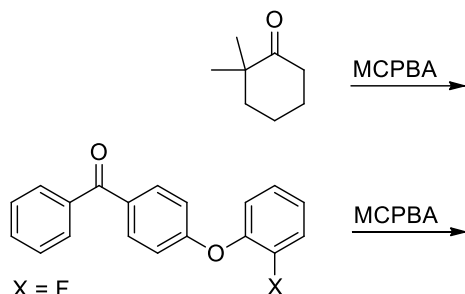
- 1-Chlorobutan poddano reakcji z benzenem wobec chlorku glinu(III) uzyskując, jako główny produkt, (1-metylopropylo)benzen. Wyjaśnij przebieg tej reakcji podając jej mechanizm. Z czego wynika obserwowany kierunek przegrupowania?
- Reakcja 3-metylobut-1-enu z HBr oprócz prostego produktu addycji prowadzi także do produktu przegrupowania. Podaj jego strukturę oraz drogę tworzenia obu związków.
- 2,3-Dimetylobutan-2,3-diol (pinakol) w obecności katalizatora kwasowego przekształca się w keton *tert*-butylo-metylowy (pinakolon). Wyjaśnij przebieg tej reakcji podając jej mechanizm. Czy atom tlenu grupy hydroksylowej stabilizuje karbokation? Z czego to wynika?
- Siłą napędową przegrupowania karbokationów może być zarówno zwiększenie stabilizacji karbokationu, jak i zmniejszenie naprężenia w pozostałym fragmencie cząsteczki. Podaj produkt i wyjaśnij przebieg poniższego przegrupowania.



- Jedną z metod powiększania pierścienia, prowadzącą do cyklicznych ketonów, jest diazowanie 1-hydroksy-1-(aminometylo)cykloalkanów, zwane reakcją Tiffeneau-Demjanova. Wyjaśnij przebieg tej reakcji podając jej mechanizm na przykładzie syntezy cykloheptanonu.
- W niektórych procesach migracja podstawnika następuje synchronicznie z odejściem grupy opuszczającej, a więc produkt pośredni o charakterze kationu w ogóle się nie tworzy. Przykładem jest m.in. przegrupowanie wodoronadtlenku kumylu, które stanowi użyteczną metodę syntezy fenolu i acetonu. Jakich dwóch innych (niepowstających w rzeczywistości) produktów należałoby oczekiwać w tej reakcji, zakładając, że zdolność migracji podstawników ulegaby zmianie?



- g. Użyteczną metodą syntezy estrów jest utlenianie ketonów z użyciem nadkwasów, zwane reakcją Baeyera-Villigera. W reakcji takiej atom tlenu ulega (formalnie) insercji w jedno z wiązań węgiel-węgiel z grupą karbonylową. Reguły migracji podstawników zakładają, że łatwiej migruje ten podstawnik, który silniej dostarcza elektrony (czyli skuteczniej stabilizuje ładunek dodatni w stanie przejściowym, podobnie jak przy stabilizacji karbokationów). Podaj główne produkty poniższych reakcji (MCPBA to kwas *m*-chloroperbenzoesowy).



### ZADANIE B5

#### *Chloropochodne w syntezie związków o znaczeniu farmakologicznym*

Cztery chloropochodne **A**, **B**, **C** i **D** o masie molowej  $92,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  użyto w syntezach różnych substancji stosowanych do celów medycznych (**1-5**). Związki **A**, **B** i **C** zawierają 38,9%<sub>mas</sub> węgla oraz 5,5%<sub>mas</sub> wodoru. Związek **D** składa się z 51,9%<sub>mas</sub> węgla i 9,8%<sub>mas</sub> wodoru. Ponadto mogą również zawierać tlen. Tylko jeden z tych związków jest chiralny. Ich widma  $^1\text{H}$  NMR przedstawiają się następująco:

**A**: 2,9 ppm (q, 2H), 2,2 ppm (t, 3H)

**B**: 4,1 ppm (s, 2H), 2,3 ppm (s, 3H)

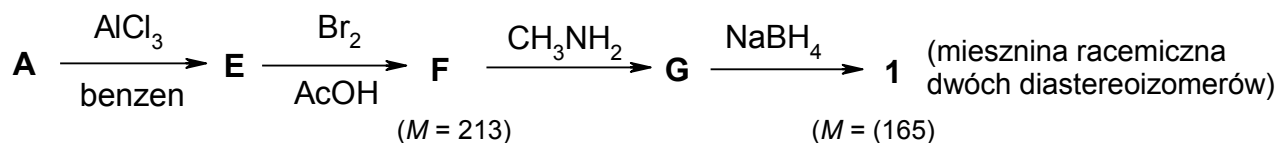
**C**: 3,6 (dd, 1H), 3,5 (dd, 1H), 3,2 (m, 1H), 2,9 (dd, 1H), 2,7 (dd, 1H)

**D**: 3,4 (d, 2H), 1,9 (m, 1H), 1,0 (d, 6H)

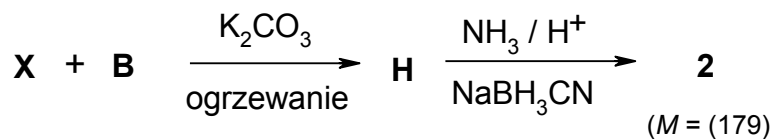
(s – singlet, dd – dublet dubletów, t- tryplet, q – kwartet, m- multiplet)

Ponadto na widmach IR związków **A** i **B** widoczne są intensywne pasma absorpcji w zakresie  $1675\text{-}1820 \text{ cm}^{-1}$ .

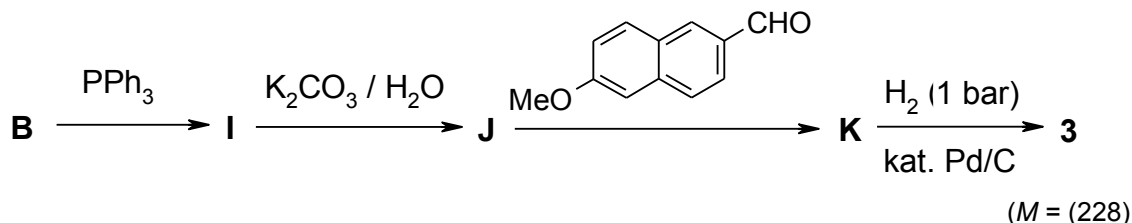
1) Związek **A** zastosowano w syntezie alkaloidu **1** o masie molowej  $165 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . W wyniku przedstawionego ciągu reakcji powstaje mieszanina racemiczna dwóch diastereoizomerów **1**. Jeden z izomerów optycznych **1** stosowany jest jako dodatek np. w lekach na nieżyt górnych dróg oddechowych.



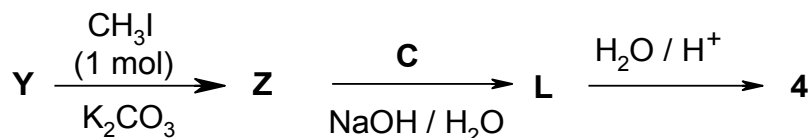
2) Związek **B** użyto w syntezie racemicznego leku przeciwwarytmicznego **2** o masie molowej  $179 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Związek **X** użyty w tej syntezie to pochodne benzenu o wzorze sumarycznym  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ . W widmie  $^{13}\text{C}$  NMR **X** widocznych jest 5 sygnałów, a jego reakcja z nadmiarem wody bromowej prowadzi do produktu monobromowania.



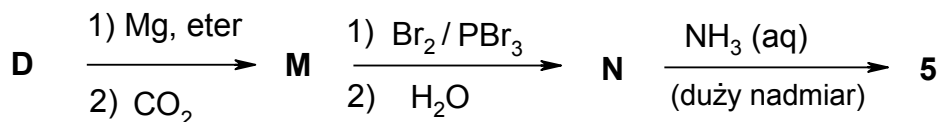
**B** może być również zastosowany do otrzymania leku przeciwzapalnego **3**.



**3)** Związek **C** zastosowano w syntezie leku **4**, ułatwiającego odkrztuszanie. Związek **Y** użyty w tej syntezie to pochodne benzenu o wzorze sumarycznym  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . W widmie  $^{13}\text{C}$  NMR **Y** występują 3 piki.



**4)** Z chloropochodnej **D** otrzymano racemiczny związek **5**, który w postaci enancjomerycznie czystej można uzyskać z odpowiedniego materiału biologicznego. Jest on częstym składnikiem suplementów diety, a jedna z jego pochodnych stosowana jest jako lek kardiologiczny.



### Polecenia:

- Ustal wzory strukturalne związków **A-N**, **X**, **Y**, **Z** oraz **1-5**.
- Narysuj stereoizomer związku **1**, w którym wszystkie centra stereogeniczne mają konfigurację absolutną *R* (podpunkt 1).
- Zaproponuj alternatywną metodę syntezy związku **K** z użyciem aldehydu podanego na schemacie (podpunkt 2).
- Zaproponuj strukturę produktu pośredniego dla reakcji, w której powstaje **L** (podpunkt 3).
- Podaj strukturę głównego produktu reakcji **D** z benzenem wobec  $\text{AlCl}_3$  (podpunkt 4).

W obliczeniach użyj przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

H–1,0; C–12,0; N–14,0; O–16,0; C –35,5; Br – 80,0.

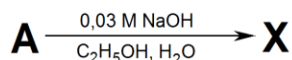
Na schematach dla wybranych związków w nawiasach podano wartości mas molowych w  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### ZADANIE B6

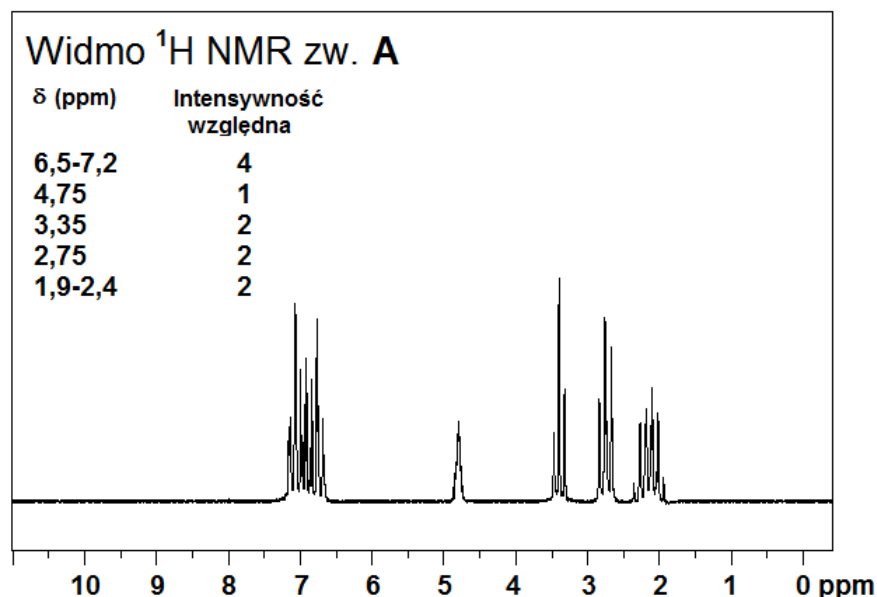
#### *Synteza chemiczna układów naturalnych*

Związek **X** zawiera strukturę, która występuje w wielu związkach naturalnych takich jak jedna z witamin i barwniki roślinne oraz stanowi składnik niektórych leków i związków o charakterze antyoksydantów.

Związek **X** tworzy się ze związku **A** w wyniku następującej reakcji:



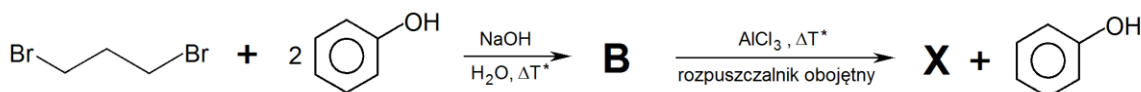
Związek **A** jest *o*-dipodstawioną pochodną benzenu, która w próbach jakościowych daje pozytywny wynik z chlorkiem żelaza(III) oraz z roztworem azotanu srebra(I). W widmie w podczerwieni związku **A** występuje między innymi szerokie pasmo z maksimum przy  $3605 \text{ cm}^{-1}$ . Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku **A** jest następujące:



Po dodaniu do badanej próbki  $\text{D}_2\text{O}$  sygnał przy  $\delta=4,75 \text{ ppm}$  ulega zanikowi.

W widmie MS (spektrometrii mas) związku **A** w zakresie piku molekularnego wyróżniają się dwa sygnały przy 214 i 216 m/z o prawie równych intensywnościach.

Użyteczna metoda syntezy związku **X** jest pokazana na schemacie poniżej:



\*  $\Delta\text{T}$  – oznacza ogrzewanie do wrzenia.

### Polecenia:

- Przedstaw wzór strukturalny (szkieletowy) związku **A**.
- Podaj interpretację poszczególnych sygnałów w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **A**.
- Wyjaśnij obecność dwóch pasm w zakresie piku molekularnego w widmie MS związku **A**.
- Narysuj wzory strukturalne związków **B** i **X**.
- Naszkiecuj fragment widma MS w zakresie piku molekularnego 1,3-dibromopropanu.

## ZADANIE B7

### *Analiza stopów*

Dwie próbki **A** i **B** srebrzystych stopów, każda o masie 0,50 g, roztworzono na gorąco w stężonym kwasie azotowym(V), w zlewkach przykrytych szkiełkami zegarkowymi. Użyto po ok. 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu, roztwarzanie przeprowadzono pod wyciągiem z uwagi na wydzielanie brunatnego gazu. Po roztworzeniu próbek zlewki odkryto, włożono bagietki i zawartość odparowano do połowy objętości. Po ostudzeniu zawartość zlewek przeniesiono do kolb miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, opisanych odpowiednio **A** i **B** dopełniono wodą do kreski i wymieszano. Roztwór w kolbie **A** miał barwę bładoniebieską, w kolbie **B** niebiesko-zieloną.

Metodami klasycznej analizy jakościowej w roztworze z kolby **A** wykryto jony srebra (po dodaniu kilku kropel kwasu chlorowodorowego powstał biały, serowaty, ciemniejący na świetle osad). Dodanie roztworu NaOH powodowało wytrącenie czarnego osadu, który po dodaniu nadmiaru amoniaku przyjmował niebiesko-granatową barwę, co wskazywało na jony miedzi. Tak więc stop **A** to stop jubilerski miedzi i srebra.

Do 1 cm<sup>3</sup> roztworu z kolby **B** dodano 2 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o stężeniu 2 mol·dm<sup>-3</sup>. Powstały niebieskoszary osad odsączono, przemyto rozcieńczonym roztworem NaOH a następnie wodą (osad **B1**, roztwór **R1**). Przesącz (roztwór **R1**) ostrożnie zakwaszano dodając kroplami roztwór HCl o stężeniu 2 mol·dm<sup>-3</sup>. Spowodowało to strącenie białego osadu, który rozpuścił się w nadmiarze amoniaku, co wskazuje na obecność cynku. Osad **B1** rozpuszczono w HCl o stężeniu 2 mol·dm<sup>-3</sup>, przy czym powstały roztwór przybrał barwę zieloną, a po rozcieńczeniu wodą niebiesko-zieloną (roztwór **R2**). Do części roztworu dodano roztworu jodku potasu, co spowodowało wydzielenie osadu i zbrunatnienie roztworu. Dodanie z kolei roztworu tiosiarczanu odbarwiło roztwór i uwidocznilo białą barwę osadu. Wyniki wykonanych prób wskazują na obecność miedzi. Do drugiej części roztworu **R2** dodano 0,5 g kwasu winowego i 2 cm<sup>3</sup> alkoholowego roztworu dimetylogliksymu. Po dodaniu amoniaku pojawił się różowy, kłaczkowaty osad wskazujący na obecność niklu. Tak więc stop **B** to tzw. nowe srebro – stop miedzi, niklu i cynku.

Masz do dyspozycji następujące roztwory i odczynniki:

KSCN, roztwór mianowany o stężeniu 0,0500 mol·dm<sup>-3</sup>

EDTA (sól disodowa kwasu wersenowego, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y), roztwór mianowany o stężeniu 0,0500 mol/dm<sup>3</sup>

NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 10% roztwór,

Bufor amonowy o pH 10,

NH<sub>3</sub>, roztwór 25%,

HNO<sub>3</sub>, stęż.,

KSCN, 10% roztwór,

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 2% roztwór,

Dimetylogliksym, roztwór 1% w etanolu

Mureksyd, stały, 1% utarty z NaCl (HIn)

Dysponujesz podstawowym sprzętem laboratoryjnym takim jak pipety jedno i wielomiarowe, biureta, kolby stożkowe, zlewki, cylindry miarowe, lejki, sączki.

### **Uwaga!**

Zarówno jony miedzi(II) jak i niklu(II) można oznaczać kompleksometrycznie w buforze amonowym wobec mureksydu jako metalowskaźnika. Razem z tymi jonami odmiareczkowane są także jony cynku z uwagi na podobne stałe trwałości kompleksów wymienionych jonów z EDTA (sam cynk nie tworzy barwnego kompleksu z mureksydem). Jony miedzi(II) z badanego roztworu stopu można usunąć przez strącenie osadu tiocyjanianu miedzi(I) po redukcji Cu(II) za pomocą siarczanu(IV) sodu. Natomiast jony niklu(II) można usunąć z trójskładnikowej mieszaniny jonów przez strącenie osadu dimetylogloksymianu niklu (środowisko buforu amoniakalnego).

### **Polecenia:**

- a.** Napisz równania reakcji roztwarzania stopu oraz identyfikacji składników w stopie **A**.
- b.** Na podstawie przeglądu literatury oraz dostępnych odczynników i sprzętu zaproponuj sposób oznaczania procentowej zawartości jonów srebra w stopie jubilerskim. Zapisz równania zachodzących reakcji.
- c.** Wiedząc, że na oznaczenie 1/4 roztworu z kolby A zużyto średnio 17,38 cm<sup>3</sup> (dla trzech miareczkowań) roztworu titranta oblicz skład stopu jubilerskiego zakładając, że wykryte pierwiastki są jedynymi składnikami stopu.
- d.** Napisz równania reakcji roztwarzania stopu oraz identyfikacji składników w stopie **B**.
- e.** Na podstawie przeglądu literatury oraz dostępnych odczynników i sprzętu zaproponuj sposób kompleksometrycznego oznaczania procentowej zawartości jonów w stopie „nowe srebro”. Zapisz równania zachodzących reakcji.
- f.** Wiedząc, że na oznaczenie 1/5 roztworu z kolby B po oddzieleniu jonów niklu(II) zużyto średnio 25,10 cm<sup>3</sup> (dla dwóch miareczkowań) roztworu titranta, a po oddzieleniu jonów miedzi(II) z 1/5 roztworu z kolby B zużyto 15,95 cm<sup>3</sup> titranta, oblicz skład stopu „nowe srebro” zakładając, że wykryte pierwiastki są jedynymi składnikami stopu.

## 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.

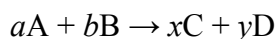
Przed wykonaniem oznaczenia należy starannie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy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

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

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariancie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkaometrii, w drugim wariancie 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  $\text{cm}^3$  na  $\text{dm}^3$ . Stężenie wyrażone w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w  $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , zaś masa 1 mola substancji wyrażana w  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  równa się liczbowo  $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$ . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

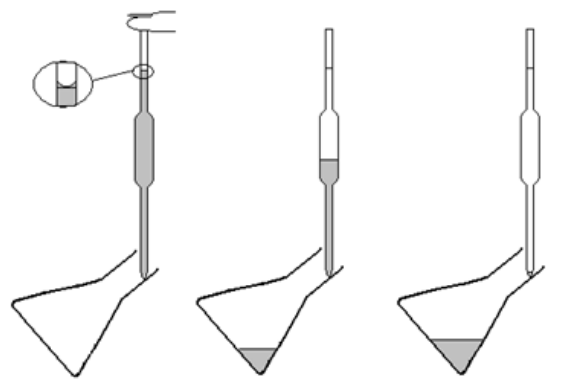
Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0  $\text{cm}^3$ ), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0  $\text{cm}^3$  (z dokładnością 0,05  $\text{cm}^3$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

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

- przemyć pipetę wodą, pozostawić na chwilę w pozycji pionowej celem obcieknięcia, osuszyć bibułą zewnętrzne ścianki. Jeśli pipeta jest czysta, a tylko taką można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki





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

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

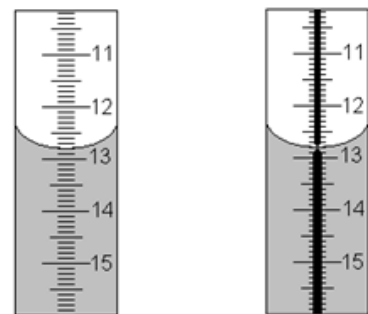
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne 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 ścianie nie mogą pozostawać kropelki cieczy,
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ścianie 2-3 porcje titranta o objętości ok.  $10\text{ cm}^3$
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

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

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

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach, zmiana barwy roztworu wskazująca na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.



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

odmierzania porcji roztworu.

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

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy 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.

## Kalendarz 66. Olimpiady Chemicznej

### Etap Wstępny

- wrzesień - październik** - samodzielna praca zawodników
- 21.10.2019** - zakończenie rejestracji internetowej
- 27.10.2019** - ostateczny termin przysyłania prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych

### I Etap

- 23.11.2019** (sobota) godz. 11.00 - rozwiązywanie zadań teoretycznych w miejscach podanych przez Komitety Okręgowe.

### II Etap

zawody organizowane przez Komitety Okręgowe:

- 31.01.2020** (piątek) godz. 12.00 - część teoretyczna
- 01.02.2020** (sobota) godz. 9.00 - część laboratoryjna

### III Etap

zawody organizowane przez KG w Warszawie:

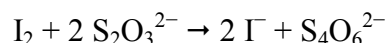
- 27.03.2020** (piątek) godz. 14.00 - część laboratoryjna
- 28.03.2020** (sobota) godz. 8.30 - część teoretyczna

**Uwaga!** W etapie wstępnym uczniowie rozwiązują zadania części A i przekazują swoje prace nauczycielom, którzy je sprawdzają. Praca musi być podpisana imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy też podać adres e-mail zawodnika. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przysyłają do Komitetów Okręgowych Olimpiady do dnia **27.10.2019r.** Sekretarze Okręgów weryfikują listę zarejestrowanych usuwając z niej osoby, które nie rozwiązały zadań etapu wstępnego.

### CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

**a.** Równanie reakcji:



W reakcji jodu z tiosiarczanem, jod zostaje zredukowany do jonów jodkowych, a tiosiarczan ulega utlenieniu do tetratationianu. Reakcja ta jest używana do ilościowego oznaczania jodu wobec kleiku skrobiowego, z którym jod tworzy granatowy kompleks.

**b.** Na początku należy obliczyć liczbę moli jodku miedzi(I):

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4,86 \text{ g}}{190,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0255 \text{ mol}$$

Ze stechiometrii reakcji wynika, że liczba moli jodu jest dwa razy mniejsza niż jodku miedzi(I), a liczba moli tiosiarczanu potrzebna na zmiareczkowanie jodu dwa razy większa od liczby moli jodu.

$$n_{\text{CuI}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,0255 \text{ mol}$$

Należy wziąć pod uwagę, że do miareczkowania użyto  $100\text{ cm}^3$  przesącza, czyli  $1/5$  całej objętości.

$$n'_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{0,0255}{5} = 5,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Znając stężenie roztworu tiosiarczanu, można obliczyć z jego objętość:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{5,10 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 0,0255 \text{ dm}^3$$

Objętość titranta zużyta podczas miareczkowania części przesącza roztworem tiosiarczanu to  $25,5\text{ cm}^3$ .

- c. Pierwszym sposobem obliczenia iloczynu rozpuszczalności CuI jest posłużenie się iloczynem rozpuszczalności Tl(I) i stężeniem kationów talowych koniecznych do wytrącenia jodku talu(I) w nasyconym roztworze jodku miedzi(I).

$$K_{\text{TlI}} = [\text{Tl}^+][\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{TlI}}}{[\text{Tl}^+]} = \frac{10^{-7,26}}{0,55} \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Jony jodkowe pochodzą z jodku miedzi(I):

$$[\text{I}^-] = [\text{Cu}^+] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{1\text{CuI}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 10^{-12}$$

$$\text{p}K_{1\text{CuI}} = 12,0$$

Drugim sposobem obliczenia iloczynu rozpuszczalności jest posłużenie się rozpuszczalnością masową trudnorozpuszczalnej soli.

$$c_{\text{CuI}} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,00042}{190,45 \cdot 1} = 2,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zakładając całkowitą dysocjację rozpuszczonej soli, można zapisać:

$$c_{\text{CuI}} = [\text{Cu}^+] = [\text{Tl}^+] = 2,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{2\text{CuI}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 4,88 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{p}K_{2\text{CuI}} = 11,3$$

*Jak widać, iloczyn rozpuszczalności obliczony drugim sposobem ma większą wartość, chociaż to pierwszy iloczyn rozpuszczalności jest bliższy rzeczywistości ( $\text{p}K_{\text{CuI}}=11,89$ ). W rzeczywistości bowiem podczas rozpuszczania soli zachodzą reakcje uboczne i tworzenie się asocjatów, tym samym rozpuszczalność soli jest większa, niżby na to wskazywały stężenia samych hydratowych jonów wchodzących wcześniej w skład jej sieci krystalicznej.*

## ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

- a. Ponieważ potencjał standardowy reakcji redukcji  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^0$  ma wartość ujemną ( $-0,441 \text{ V}$ ), metaliczne żelazo rozтворя się w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI). Rolę utleniacza w tej reakcji pełnią jony oksoniowe  $\text{H}_3\text{O}^+$  zgodnie z równaniem reakcji:



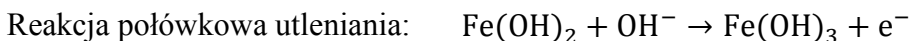
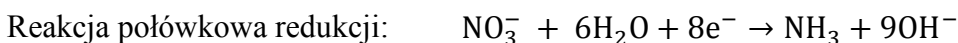
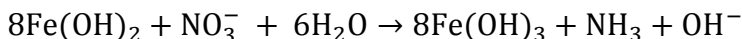
- b. Po rozтворzeniu żelaza w kwasie siarkowym(VI) z roztworu krystalizuje uwodniony siarczan żelaza(II) o wzorze  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (związek **A**). W wyniku ogrzewania uwodnionego siarczanu żelaza(II) w atmosferze beztlenowej w temperaturze poniżej  $300^\circ\text{C}$  powstaje bezwodny siarczan żelaza(II) –  $\text{FeSO}_4$  (związek **B**).

Stopień uwodnienia soli **A** można obliczyć na podstawie ubytku masy obserwowanego podczas ogrzewania:

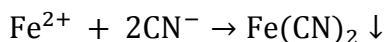
$$x = \frac{M_{\text{FeSO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{(100 - \Delta m)} = \frac{151,91}{18,016} \cdot \frac{45}{55} \approx 7, \text{ czyli związek A ma wzór } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$$

- c. W wyniku reakcji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  z roztworem  $\text{NaOH}$  strąca się biały osad wodorotlenku żelaza(II). Po pozostawieniu osadu  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  na powietrzu barwa osadu zmienia się najpierw na zieloną (odpowiadającą za to powstające jony  $\text{Fe}^{3+}$ ), następnie na czarną (uwodniony tlenek  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{aq})$ ), a na końcu przyjmuje barwę brązową pochodzącą od wodorotlenku żelaza(III).

W środowisku alkalicznym  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  redukuje azotany(V) do amoniaku – gaz o charakterystycznym zapachu, barwiący wilgotny papierek wskaźnikowy przytknięty do wylotu probówki na niebiesko (co wskazuje na odczyn zasadowy), zgodnie z reakcją:



- d. Roztwór z którego wykrystalizowano związek **C** składał się z:  $C_m \cdot V = 0,12 \cdot 0,05 = 0,006$  mola  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oraz  $\frac{m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,67}{278,02} = 0,006$  mola siarczanu żelaza(II), czyli zawierał równomolowe ilości tych związków. Z takiego roztworu krystalizuje podwójna sól – uwodniony siarczan żelazowo-amonowy (sól Mohra) o wzorze  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Stopień uwodnienia można wyznaczyć na podstawie dostępnej w treści zadania informacji, iż woda występująca w strukturze tego związku skoordynowana jest jedynie wokół kationów  $\text{Fe}^{2+}$  o koordynacji oktaedrycznej, czyli w strukturze tego związku na jedną cząsteczkę związku **C** (czyli także na jeden kation  $\text{Fe}^{3+}$ ) przypada 6 cząsteczek wody. Zatem wzór związku **C** to:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- e. W wyniku reakcji roztworu zawierającego jony  $\text{Fe}^{2+}$  z cyjankiem potasu w pierwszym etapie tworzy się trudnorozpuszczalny osad cyjanku żelaza(II), który ulega rozтворzeniu w nadmiarze odczynnika z utworzeniem jonów heksacyjanożelazianowych(II), co opisują poniższe reakcje:



f. Na podstawie podanego składu elementarnego soli **D** możemy określić jego częściową stechiometrię:

$$n_K : n_{Fe} : n_O = \frac{37,0}{M_K} : \frac{13,2}{M_{Fe}} : \frac{11,4}{M_O} = 0,95 : 0,24 : 0,71 \approx 4 : 1 : 3$$

Zatem wzór związku **D** to:  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .

g. W związkach żelaza(II) atom żelaza ma sześć elektronów na orbitalach *d*. W wyniku działania oktaedrycznego pola ligandów następuje rozszczepienie pięciu orbitali *d* na dwa poziomy –  $t_{2g}$  (trzy orbitale o niższej energii) i  $e_g$  (dwa orbitale o wyższej energii). W przypadku słabego pola ligandów, np. pochodzącego od cząsteczek wody, konfiguracja elektronów na orbitalach walencyjnych żelaza(II) jest następująca  $(t_{2g})^4(e_g)^2$ , czyli występują cztery niesparowane elektrony. Natomiast w przypadku silnego pola ligandów (np. pochodzącego od jonów cyjankowych) następuje zmiany konfiguracji w stanach walencyjnych żelaza(II) na  $(t_{2g})^6(e_g)^0$  i związki takie nie posiadają niesparowanych elektronów. Dlatego też związki zawierające wysokospinowe jony  $Fe(H_2O)_6^{2+}$  są paramagnetykami (sól **C**), w odróżnieniu od związków zawierających niskospinowe jony  $Fe(CN)_6^{4-}$ , które są diamagnetykami (sól **D**).

### ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

a.

$$n_C = \frac{1,1}{110} = 0,010 \text{ mola, pozostałych reagentów brak}$$

b.

$$K = \left( \frac{x_{NO} \cdot p}{p^0} \right)^2 \cdot \left( \frac{x_{Br_2} \cdot p}{p^0} \right) \cdot \left( \frac{x_{NOBr} \cdot p}{p^0} \right)^{-2} = \frac{x_{NO}^2 \cdot x_{Br_2} p}{x_{NOBr}^2 \cdot p^0}$$

c. Łączna liczba moli gazu w stanie równowagi:

$$nRT = pV$$

Dla  $T_1$ :

$$n = \frac{p_1 V}{RT_1} = \frac{0,3 \cdot 101325 \cdot 0,001}{8,314 \cdot 273} = 0,0134 \text{ mola}$$

Wprowadzamy niewiadomą „y” wiążącą początkowe i równowagowe ilości reagentów:

$n_i^0$  – początkowa liczba moli,  $n_i^r$  – równowagowa liczba moli,  $x_i^r$  – równowagowy ułamek molowy

| wzór            | $n_i^0$ | $n_i^r$          | $x_i^r$                | $x_i^r$ |
|-----------------|---------|------------------|------------------------|---------|
| NOBr            | 0,010   | 0,010-2y         | $(0,010-2y)/(0,010+y)$ | 0,239   |
| NO              | 0       | 2y               | $2y/(0,010+y)$         | 0,507   |
| Br <sub>2</sub> | 0       | y                | $y/(0,010+y)$          | 0,254   |
|                 |         | Łącznie: 0,010+y |                        |         |

$$0,010 + y = 0,0134$$

$$y = 0,0034$$

Ciśnienie równowagowe  $p = 0,3 \cdot 101325 / 100000 = 0,304 \text{ bar}$

Dla  $T_2$ :

$$n = \frac{p_2 V}{RT_2} = \frac{0,35 \cdot 101325 \cdot 0,001}{8,314 \cdot 298} = 0,0143 \text{ mola}$$

| wzór            | $n_i^0$ | $n_i^r$              | $x_i^r$                    | $x_i^f$ |
|-----------------|---------|----------------------|----------------------------|---------|
| NOBr            | 0,010   | $0,010 - 2y$         | $(0,010 - 2y)/(0,010 + y)$ | 0,098   |
| NO              | 0       | $2y$                 | $2y/(0,010 + y)$           | 0,601   |
| Br <sub>2</sub> | 0       | $y$                  | $y/(0,010 + y)$            | 0,301   |
|                 |         | Łącznie: $0,010 + y$ |                            |         |

$$0,010 + y = 0,0143$$

$$y = 0,0043$$

$$d. K_1 = \frac{x_{NO}^2 \cdot x_{Br_2} p}{x_{NOBr}^2 \cdot p^0} = \frac{0,507^2 \cdot 0,254 \cdot 0,304}{0,239^2} = 0,348$$

$$e. K_2 = \frac{x_{NO}^2 \cdot x_{Br_2} p}{x_{NOBr}^2 \cdot p^0} = \frac{0,601^2 \cdot 0,301 \cdot 0,355}{0,098^2} = 4,029$$

f. Wzrost temperatury spowodował spadek ułamka molowego substratu na korzyść produktów. Świadczy to o tym, że reakcja jest endotermiczna. Zgodnie z regułą przekory układ zareagował tak, aby zniwelować częściowo wzrost temperatury. Może się to odbyć przez przereagowanie części substratu, co jest równoważne pochłonięciu pewnej ilości ciepła przez układ.

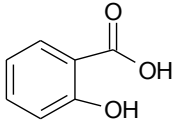
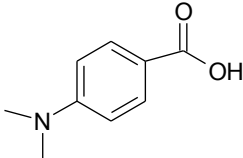
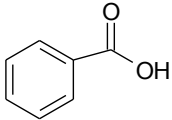
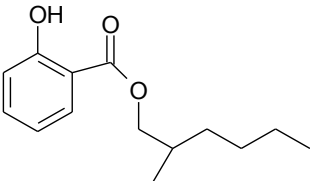
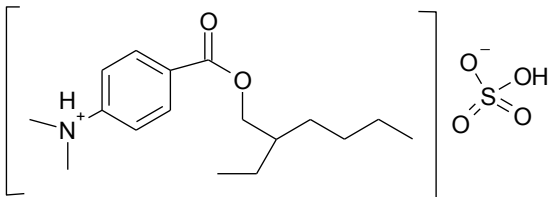
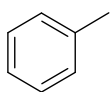
g. Zmaleje – zgodnie z regułą przekory układ zareaguje tak, aby zniwelować częściowo wzrost ciśnienia. Może się to odbyć poprzez zmniejszenie ilości cząsteczek reagentów gazowych, czyli poprzez przesunięcie równowagi w lewo, co jest równoważne zmniejszeniu ułamka molowego Br<sub>2</sub>.

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

a. Związki:

**Z** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> M.cz. 92,13 g·mol<sup>-1</sup>; **A** C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> M. cz. 138,12 g·mol<sup>-1</sup>; **B** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> M. cz. 165,19 g·mol<sup>-1</sup>

b.

|                                                                                                 |                                                                                                  |                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b><br> | <b>B</b><br>  | <b>C</b><br> |
| <b>X</b><br> | <b>Y</b><br> | <b>Z</b><br> |

**ROZWIĄZANIE ZADANIA A5**

**a.** Ustalamy wzór sumaryczny związku **A**:

$$40,44 : 12,01 = 3,3672 \quad 7,91 : 1,008 = 7,8472$$

$$15,73 : 14,01 = 1,1228 \quad 35,92 : 16,00 = 2,2450$$

$$\text{A więc } 3,3672 : 1,1228 = 3,0$$

$$7,8472 : 1,1228 = 6,9890 \approx 7$$

$$2,2450 : 1,1228 = 2,0,$$

a zatem wzór sumaryczny zw. **A** wynosi:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ , co wskazuje po uwzględnieniu treści zadania na alaninę (kwas 2-aminopropanowy) o masie molowej  $89,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Żadna wielokrotność tego wzoru elementarnego nie odpowiada żadnemu innemu aminokwasowi

Następne związki to:

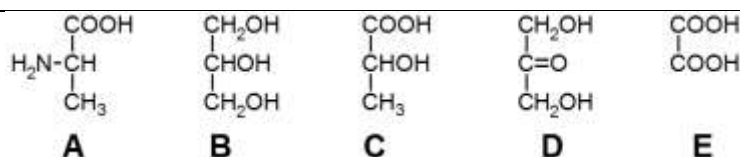
**B** – glicerol (propano-1,2,3-triol), masa molowa  $92,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

**C** – kwas mlekowy (kwas 2-hydroksypropanowy), masa molowa  $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

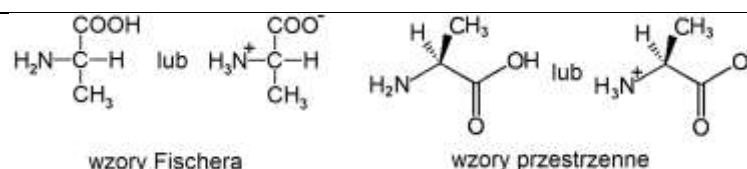
**E** – kwas szczawiowy (kwas etanodiowy), masa molowa  $90,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Pozostaje jeszcze identyfikacja związku **D**. Spośród metabolitów komórkowego procesu glikolizy rozpatrujemy tylko związki trójwęglowe (sześciowęglowe miałyby za dużą masę molową) oraz odrzucamy związki z grupą karboksylową. Pozostają dwie możliwości: aldehyd glicerynowy albo dihydroksyaceton (o masie molowej  $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ponieważ w treści zadania związek **D** nie został wymieniony wśród związków czynnych optycznie, to właściwą odpowiedzią jest drugi z wymienionych: dihydroksyaceton (1,3-dihydroksypropan-2-on).

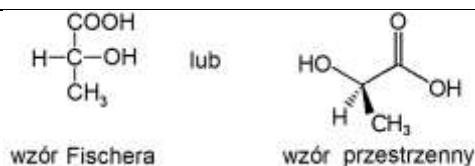
**b.**



**c.**



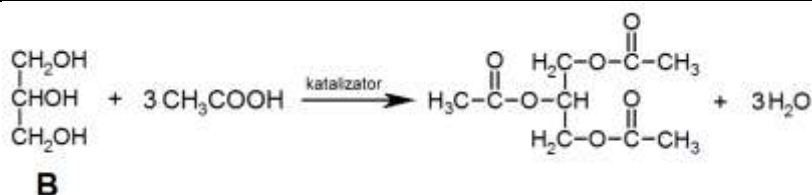
**d.**



**e.**



**f.**





## CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

a. Liczba moli chlorku talu(I) w 1 litrze roztworu wynosi:

$$n = \frac{3,3 \text{ g}}{239,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0138 \text{ mol}$$

Przyjmując całkowitą dysocjację rozpuszczonej soli, stężenie jonów jest następujące:

$$[\text{Tl}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,0138 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stężeniowy iloczyn rozpuszczalności wynosi:

$$K_{\text{TlCl}} = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = 1,90 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_{\text{TlCl}} = 3,72$$

a termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{\text{TlCl}} = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Tl}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}$$

W celu obliczenia termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności, konieczne jest obliczenie współczynników aktywności kationu talowego i anionu chlorkowego, a więc i wyliczenie siły jonowej roztworu. Po rzędzie stężenia jonów pochodzących z soli można wnioskować, iż wpływ autodysocjacji wody jest znikomy.

$$I = \frac{1}{2} ([\text{Tl}^+]z_{\text{Tl}^+}^2 + [\text{Cl}^-]z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (0,0138 + 0,0138) = 0,0138$$

$$\log_{10} f_{\text{Tl}^+} = -\frac{0,509 \cdot z_{\text{Tl}^+}^2 \sqrt{I}}{1 + a_{\text{Tl}^+} \cdot 0,328 \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0138}}{1 + 2,5 \cdot 0,328 \sqrt{0,0138}} = -0,0545$$

$$\log_{10} f_{\text{Cl}^-} = -\frac{0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0138}}{1 + 3 \cdot 0,328 \sqrt{0,0138}} = -0,0536$$

$$f_{\text{Tl}^+} = 0,882$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,884$$

Stąd termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności:

$$K_{\text{TlCl}} = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Tl}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-} = 0,0138^2 \cdot 0,882 \cdot 0,884 = 1,49 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_{\text{TlCl}} = 3,83$$

b. W obecności innej soli, która nie ma wspólnych jonów, mamy do czynienia z **efektem solnym**, czyli zmianą współczynników aktywności z racji zwiększenia siły jonowej roztworu – a tym samym zmianie rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnej.

Korzystając z założenia, iż w przybliżeniu siłę jonową można obliczyć tylko ze stężenia  $\text{NaNO}_3$ :

$$I = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+]z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{NO}_3^-]z_{\text{NO}_3^-}^2) = \frac{1}{2} (0,1 + 0,1) = 0,1$$

Następnie należy obliczyć współczynniki aktywności kationów talowych i anionów chlorkowych w nowym roztworze.

$$\log_{10} f_{\text{Tl}^+} = -\frac{0,509 \cdot z_{\text{Tl}^+}^2 \sqrt{I}}{1 + a_{\text{Tl}^+} \cdot 0,328 \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 2,5 \cdot 0,328 \sqrt{0,1}} = -0,128$$

$$\log_{10} f_{\text{Cl}^-} = -\frac{0,509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 3 \cdot 0,328 \sqrt{0,1}} = -0,123$$

$$f_{\text{Tl}^+} = 0,745$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,754$$

Stężenie jonów pochodzących z trudnorozpuszczalnej soli jest nieznane, jednak korzystając z obliczonego w poprzednim podpunkcie termodynamicznego współczynnika rozpuszczalności i równości stężeń kationów talowych i anionów chlorkowych można zapisać:

$$K_{\text{TlCl}} = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Tl}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-} = x^2 \cdot 0,745 \cdot 0,754 = 1,49 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Tl}^+] = [\text{Cl}^-] = x = 0,0163 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stąd liczba moli chlorku talu(I) rozpuszczonego w 1 litrze roztworu wynosi 0,0163 mola, a jego masa:

$$m = n \cdot M = 0,0163 \cdot 239,84 = 3,90 \text{ g}$$

Stąd też jego rozpuszczalność wynosi  $3,90 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  i jest zauważalnie większa od rozpuszczalności w czystej wodzie.

*Przeprowadzając dokładniejsze obliczenia uwzględniające wpływ rozpuszczanej soli na siłę jonową, wartość ta dodatkowo rośnie do wartości  $3,97 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$*

c. Stężenie otrzymanego roztworu  $\text{MgSO}_4$ :

$$c_{\text{MgSO}_4} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{4,82}{120,37 \cdot 1} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

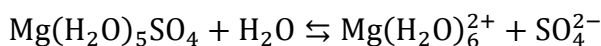
Zakładając całkowitą dysocjację soli, stężenie jonów jest następujące:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zaś siła jonowa takiego roztworu:

$$I = \frac{1}{2} ([\text{Mg}^{2+}] z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,04 \cdot 4 + 0,04 \cdot 4) = 0,160$$

Rzeczywista siła jonowa roztworu jest mniejsza i wynosi 0,135. Jest to spowodowane faktem, iż podczas rozpuszczania siarczynu(VI) magnezu w wodzie ma miejsce również tworzenie asocjatu. Równowagę między asocjatem, a zdysocjowanymi jonami można przedstawić następująco:



Stężenie wolnych kationów i anionów jest równe, czego należy użyć zapisując wyrażenie na siłę jonową roztworu.

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$$

$$I = \frac{1}{2} ([\text{Mg}^{2+}] z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (x \cdot 4 + x \cdot 4) = 0,136$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{MgSO}_4] = 0,040 - 0,034 = 0,006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zawartość procentowa poszczególnych indywiduów jest następująca:

$$\%_{\text{Mg}^{2+}} = \%_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,034}{0,040} \cdot 100\% = 85\%$$

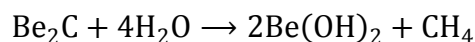
$$\%_{\text{MgSO}_4} = \frac{0,017}{0,040} \cdot 100\% = 15\%$$

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA B2**

**a.** Struktura krystaliczna fluorytu ( $\text{CaF}_2$ ) jest pierwowzorem jednego z najważniejszych typów strukturalnych kryształów jonowych o wzorze  $\text{AX}_2$ . Kryształy fluorytu należą do układu regularnego z siecią ściennie centrowaną ( $F$ ). Aniony tworzą strukturę regularną najgęstszego upakowania ( $ccp$ ), w której kationy zajmują wszystkie luki tetraedryczne. Struktury związków o wzorze  $\text{A}_2\text{X}$  i budowie „odwrotnej” do fluorytu, czyli takiej w której pozycje kationów i anionów są zamienione, zwane są strukturami typu *antyfluorytu* (np.  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Związek **A** ma strukturę antyfluorytu, co wskazuje na to, że zawiera proste kationy i aniony w stosunku 2:1. Ponieważ ładunek trwałych jonów berylowców wynosi 2+ należy przyjąć, że związek zawiera izolowane aniony węglikowe  $\text{C}^{4-}$ . Ulega więc łatwo hydrolizie z utworzeniem metanu i odpowiedniego wodorotlenku, który w wyniku prażenia przekształca się w tlenek berylowca. Na podstawie różnicy mas związku **A** i powstałego tlenku  $\text{XIO}$  można określić masę molową berylowca:

$$n_{\text{XIO}} = (1,886 - 1,132)/(M_0 - 0,5M_{\text{C}}) = 0,754/10 = 0,0754 \text{ mol, stąd}$$

$M_{\text{X1}} = 1,886/0,0754 - 16,00 = 9,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , co odpowiada masie molowej berylu. Związek **A** ma więc wzór  $\text{Be}_2\text{C}$ , a reakcja hydrolizy zachodzi wg równania:

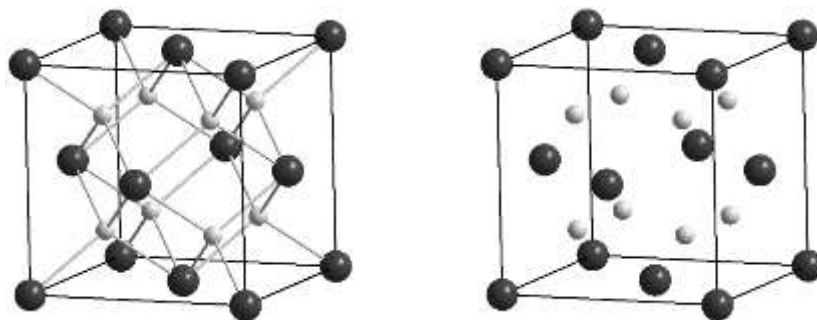


**b.** Kąt dyfrakcji  $2\theta_{hkl}$  pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbitą” związany jest z odległością międzyplaszczynową równaniem Wulfa-Braggów:  $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$ , gdzie  $\lambda$  oznacza długość fali. W przypadku sieci ściennie centrowanej w obrazie dyfrakcyjnym, ze względu na wygaszenia integralne, w obrazie dyfrakcyjnym występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych ( $h k l$ ) posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste. Można więc łatwo wyznaczyć wskaźniki pierwszych trzech refleksów na dyfraktogramie - są to kolejno refleksy (1 1 1), (2 0 0) i (2 2 0). Wynika stąd, że

$$d_{111} = \frac{1,5406}{2 \sin(35,81/2)} = 2,5055 \text{ Å}; d_{200} = 2,1702 \text{ Å} \text{ i } d_{220} = 1,5343 \text{ Å}.$$

Obliczone na podstawie równania kwadratowego wartości parametru  $a$  są zgodne i wynoszą odpowiednio:  $d_{111}\sqrt{3} = 4,3397$ ;  $d_{200}\sqrt{4} = 4,3404$ ;  $d_{220}\sqrt{8} = 4,3397 \text{ Å}$ , co daje wartość średnią  $a = 4,340 \text{ Å} = 434,0 \text{ pm}$ .

c.



Na rysunku kolorem szarym zaznaczono jony berylu, zaś jony  $C^{4-}$  kolorem czarnym. Wielościan koordynacyjny jonów  $Be^{2+}$  przyjmuje formę czworościanu foremnego z jonami  $C^{4-}$  w jego wierzchołkach. Liczba koordynacyjna jonów węglkowych wynosi 8, a wielościan koordynacyjny ma postać sześcianu.

- d. Reakcja tlenku berylowca z wodorem może prowadzić do utworzenia wodoru lub metalu. Na podstawie ubytku masy można obliczyć szacunkową masę molową tlenku przyjmując 95% wydajność reakcji. Przy założeniu, że reakcja redukcji prowadzi do wodoru, masa molowa tlenku wynosi w przybliżeniu:

$$M_{X_2O} \approx \frac{5,961 \cdot 0,95}{(5,961 - 4,522)/(16,00 - 2 \cdot 1,008)} = 55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Zakładając, że w reakcji powstaje metal:  $M_{X_2O} \approx \frac{5,961 \cdot 0,95}{(5,961 - 4,522)/16,00} = 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Z porównania otrzymanych wartości z masami molowymi tlenków berylowców wynika, że produktem reakcji jest wodorek, a berylowcem  $X_2$  wapń ( $M_{CaO} = 56,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Potwierdzeniem tych wniosków jest ilość wydzielonego gazu (wodoru) w reakcji z kwasem:  $CaH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2$ .

$$n_{H_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{100000 \text{ Pa} \cdot 258,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,01083 \text{ mol}.$$

Obliczona na tej podstawie przybliżona masa molowa tlenku wynosi:

$$M_{X_2O} \approx \frac{5,961 \cdot 0,95}{4,522} \cdot \frac{0,238}{0,01083/2} = 55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Reakcja  $CaO$  z diwodorem jest reakcją dysproporcjonacji redoks i zachodzi zgodnie z równaniem:  $CaO + 2H_2 \rightarrow CaH_2 + H_2O$ .

- e. Wydajność reakcji można obliczyć na dwa sposoby.

Pierwszy z nich opiera się na ilości wydzielonego wodoru z próbki produktu. Zawartości  $CaH_2$  i  $CaO$  w próbce o masie  $m_1 = 0,238 \text{ g}$  wynosiły odpowiednio:

$$n_{CaH_2} = n_{H_2}/2 = 5,416 \text{ mmol} \text{ i } n_{CaO} = (m_1 - n_{CaH_2} M_{CaH_2})/M_{CaO} = 0,178 \text{ mmol. Stąd } w\% = 100\% \cdot 5,416/(5,416 + 0,178) = 96,8\%.$$

W drugiej metodzie, do obliczenia ilości  $CaH_2$  można skorzystać z wartości ubytku masy próbki substratu o masie  $m = 5,961 \text{ g}$ , co daje  $n_{CaH_2} = \Delta m/(M_0 - 2M_H) = 0,1029 \text{ mol}$ .

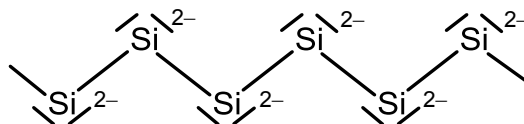
Uwzględniając liczbę moli substratu  $n_{\text{CaO}} = m/M_{\text{CaO}} = 0,1063$  mol, wydajność reakcji wynosi:  
 $w_{\%} = 100\% \cdot 0,1029/0,1063 = 96,8\%$ .

- f.** W warunkach reakcji następuje proces redukcji krzemu i wydzielą się wodór. Powstaje związek zawierający w swoim składzie jedynie wapń i krzem w stosunku molowym:  $n_{\text{Si}}:n_{\text{Ca}} = \frac{41,2}{M_{\text{Si}}} : \frac{58,8}{M_{\text{Ca}}} = 1,00$ .

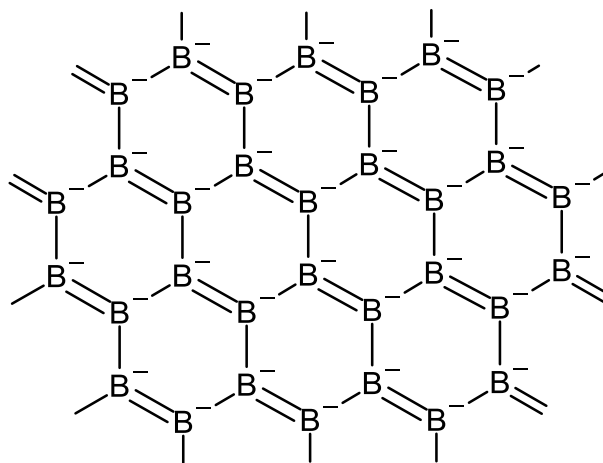
Wzór związku **C** ma postać CaSi.

Równanie reakcji:  $\text{CaH}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{CaSi} + \text{H}_2$ .

- g.** Aniony występujące w CaSi mają formalny ładunek równy  $-2$ . Liczba elektronów walencyjnych przypadających na jeden krzem wynosi 6. Stąd budowa łańcuchowego polianionu  $^{\infty}[\text{Si}^{2-}]$  odpowiada budowie siarki łańcuchowej  $\text{S}_{\mu}$  czy też łańcuchowym cząsteczkom  $^1[\text{Se}^0]$  obecnym w najtrwalszej odmianie alotropowej selenu, selenie szarym. W polianionie występują wiązania pojedyncze, a obecność wolnych par elektronowych powoduje, że łańcuch ma zygzakowaty kształt (kąt Si–Si–Si wynosi około  $105^\circ$ ).



- h.** W strukturze  $\text{X}_3\text{B}_2$  występują makroaniony  $\text{B}^-$ , a liczba elektronów walencyjnych przypadających na jeden atom boru wynosi 5. Stąd płaski, warstwowy anion  $^{\infty}[\text{B}^-]$  ma budowę analogiczną do heksagonalnej warstwy obecnej w strukturze grafitu, czyli grafenu.

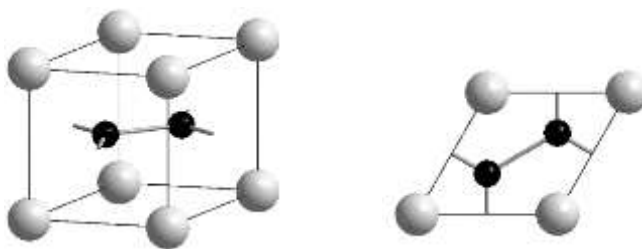


- i.** Objętość heksagonalnej komórki elementarnej  $\text{X}_3\text{B}_2$  równa się  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 2,901 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$ . Kationy berylowca zlokalizowane są jedynie w wierzchołkach komórki elementarnej, więc ich liczba, a w konsekwencji liczba formalnych cząsteczek związku przypadających na jedną komórkę elementarną wynosi 1 ( $Z = 1$ ). Toteż znając gęstość kryształu  $\varrho$  można obliczyć masę molową związku i pierwiastka X3.

$$M_{\text{X}_3\text{B}_2} = \varrho N_A V \cdot 10^{-30} = 2,63 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2,901 \cdot 10^7 \cdot 10^{-30} = 45,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stąd wynika, że  $M_{\text{X}_3} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , czyli pierwiastkiem X3 jest magnez.

- j. W komórce elementarnej znajdują się dwa atomy boru równoodległe od kationów magnezu, a więc na wysokości  $\frac{1}{2}$  w kierunku  $z$ , nad środkami trójkątów równobocznych podstawy komórki. Ich współrzędne krystalograficzne wynoszą odpowiednio  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  i  $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2})$ .



Kolorem szarym zaznaczono jony magnezu, a atomy boru kolorem czarnym.

### Rozwiązanie zadania B3

- a. Korzystając ze wzorów (1)-(3) otrzymujemy:

|    | $M_n$ (g·mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$ (g·mol <sup>-1</sup> ) | $\bar{D}$ |
|----|------------------------------|------------------------------|-----------|
| 1. | 2665                         | 8045                         | 3,02      |
| 2. | 8415                         | 10520                        | 1,25      |
| 3. | 39580                        | 40150                        | 1,01      |

- b. Dla próbki monodispersyjnej równania (1) i (2) przyjmują postać:

$$M_n = \frac{nM}{n} = M$$

$$M_w = \frac{nM^2}{nM} = M$$

gdzie  $n$  i  $M$  to odpowiednio ilość moli oraz masa molowa polimeru, więc  $M_n = M = M_w$ .

- c. Podstawiając równania (1) i (2) do równania (3) otrzymujemy:

$$\bar{D} = (\sum_i n_i M_i^2 / \sum_i n_i) / (\sum_i n_i M_i)^2.$$

Jeżeli ilość moli każdego z rodzaju cząsteczki polimeru wynosi  $n$  to

$$\bar{D} = 901 (\sum_i M_i^2) / (\sum_i M_i)^2.$$

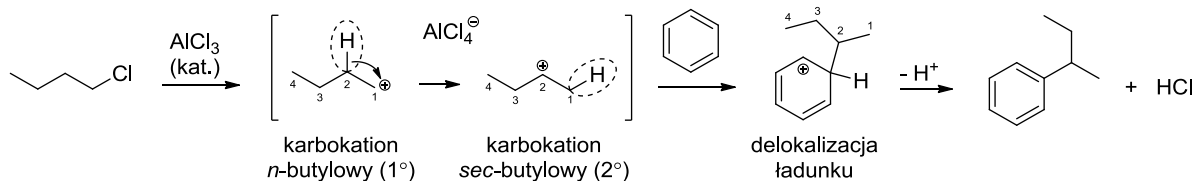
Niech masa molowa monomeru wynosi  $M$ , wówczas

$$\bar{D} = 901 (\sum_i i^2) / (\sum_i i)^2.$$

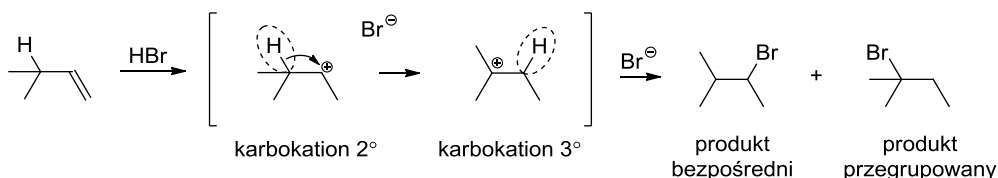
Korzystając z podanej w poleceniu sumy otrzymujemy, że dyspersyjność wynosi 1,22.

## ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

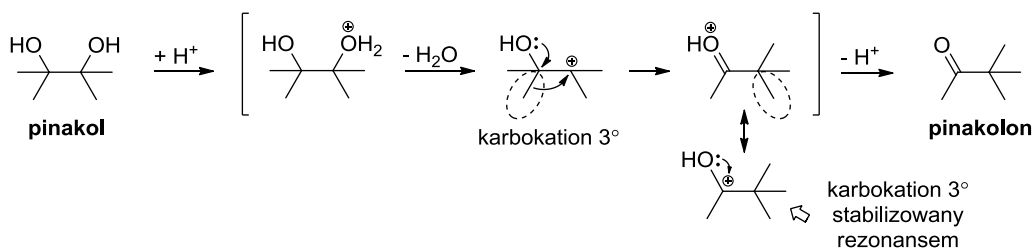
- a. Tworzenie (1-metylopropylo)benzenu w reakcji 1-chlorobutanu z benzenem wobec chlorku glinu(III), zamiast oczekiwanego *n*-butylobenzenu, wynika z przegrupowania powstającego przejściowo karbokationu. Kierunek przegrupowania od kationu *n*-butylowego ( $1^\circ$ ) do *sec*-butylowego ( $2^\circ$ ), na drodze migracji anionu wodorkowego, wynika ze zwiększonej stabilizacji wyżej podstawionego karbokationu.



- b. Jonowa addycja HBr do alkenów przebiega zgodnie z regułą Markownikowa, co oznacza, że proton przyłącza się po tej stronie wiązania C=C, aby powstały karbokation był bardziej stabilny (zwykle jest wyżej rzędowy). W drugim etapie powstały karbokation rekombinuje z anionem bromkowym, tworząc bromoalkan. Ponieważ w treści zadania jest mowa o tworzeniu drugiego produktu, jego powstawanie musi być związane z przegrupowaniem pośredniego karbokationu. W przedstawionym przykładzie produkt ten powstaje na drodze migracji anionu wodorkowego, która jest uprzywilejowana, ze względu na zwiększenie rzędowości karbokationu. Migracja grupy metylowej (wraz z elektronami) prowadziłaby do takiego samego kationu  $2^\circ$ .

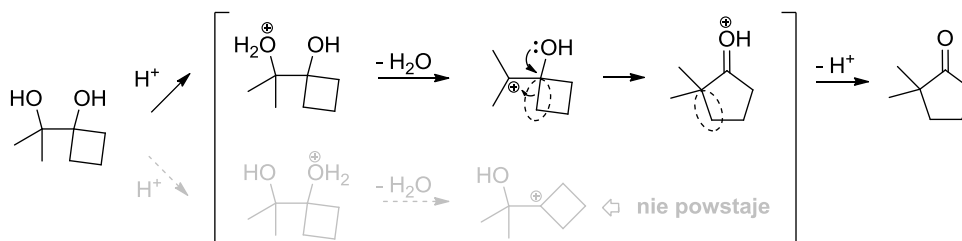


- c. Mechanizm przegrupowania pinakolowego obejmuje kolejno: protonowanie atomu tlenu grupy hydroksylowej, eliminację wody z utworzeniem karbokationu  $3^\circ$ , przegrupowanie cząsteczkowe, a następnie odłączenie protonu z nowoutworzonej grupy karbonylowej. Jedyną różnicę, względem procesów omówionych w punktach a) i b), stanowi proces migracji podstawnika, który jest synchroniczny w tworzeniu wiązania podwójnego C=O. Ponieważ jednak powstający protonowany związek karbonylowy można przedstawić w postaci struktury rezonansowej z ładunkiem dodatnim na atomie węgla zakładamy, że podobnie jak poprzednio w wyniku przegrupowania tworzy się trwalszy karbokation (stabilizowany rezonansem wolnej pary elektronowej atomu tlenu, choć tym razem bez zmiany rzędowości).

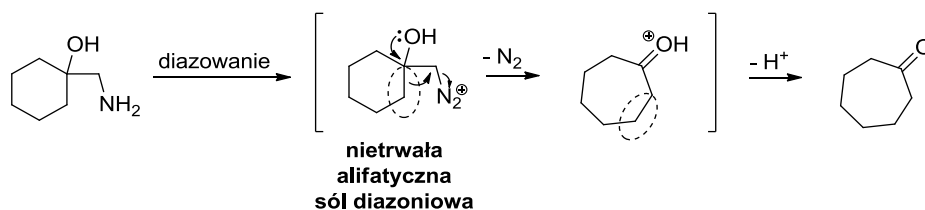


- d. Cząsteczka przedstawiona w pytaniu może być rozważana, jako pochodna pinakolu (2,2-dimetylobutan-2,3-diolu), w której symetria została zaburzona poprzez połączenie podstawników w naprężony pierścień cyklobutanu. W efekcie preferowane będzie przegrupowanie prowadzące do ekspansji (powiększenia) pierścienia, co ogranicza naprężenia. Chociaż obie grupy hydroksylowe w cząsteczce mogą ulec protonowaniu, preferowany przebieg reakcji to przegrupowanie karbokationu, na drodze migracji

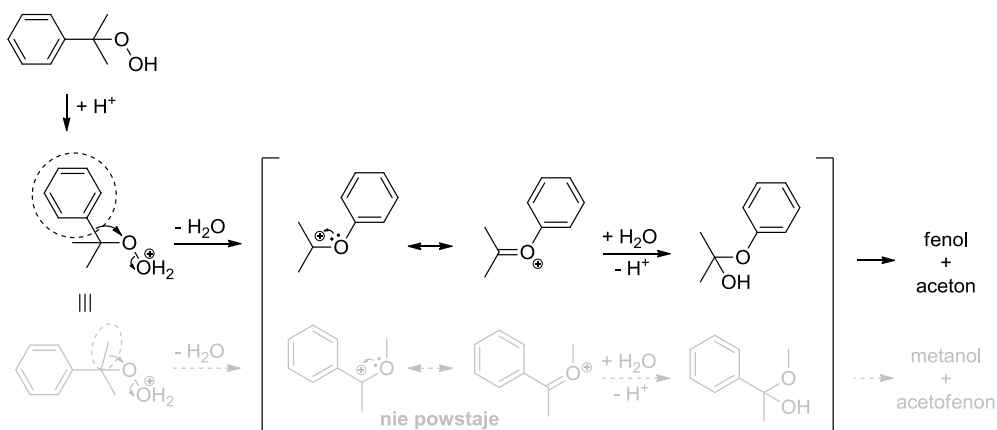
fragmentu pierścienia. Musi to być więc karbokation utworzony przez protonowanie i dysocjację cząsteczki wody z grupy hydroksylowej przy podstawnikach metylowych, jak przedstawiono na poniższym schemacie.



- e. Diazowanie amin alifatycznych (w odróżnieniu od amin aromatycznych!) prowadzi do szczególnie nietrwałych soli diazoniowych, które spontanicznie rozkładają się do karbokationów z wydzielaniem azotu. Stanowi to dogodną metodę generowania tych naładowanych cząsteczek, które ulegają przegrupowaniu według znanego schematu.

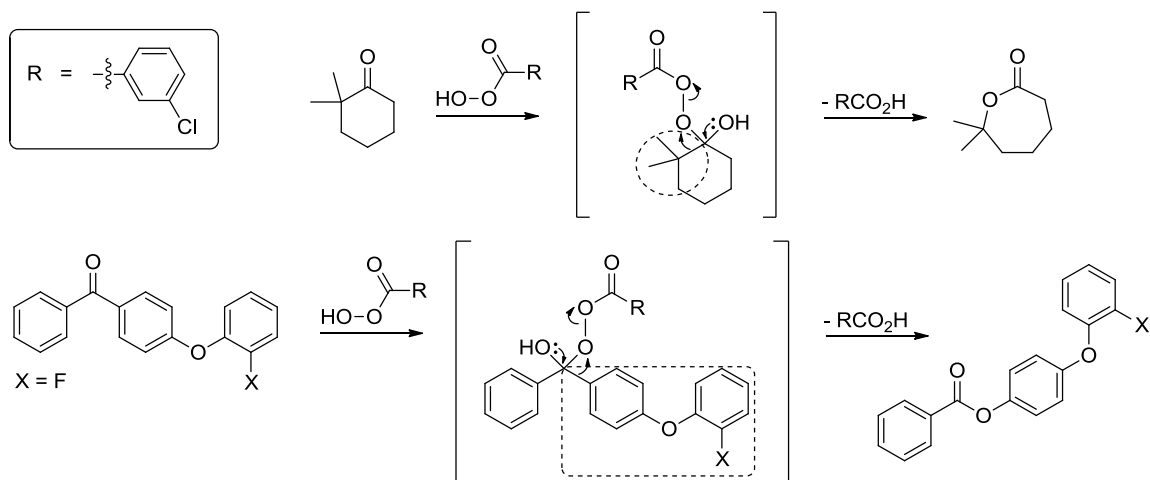


- f. Na reakcję przegrupowania wodoronadtlenku kumylu należy patrzeć w podobny sposób, jak na wcześniejsze procesy. Protonowanie grupy hydroksylowej przeprowadza ją w grupę dobrze opuszczającą. Nie można ona jednak swobodnie uwolnić kationu, gdyż byłby on zlokalizowany na elektroujemnym atomie tlenu. Synchronicznie następuje, więc eliminacja wody wraz z migracją podstawnika fenylowego (lepiej stabilizującego ładunek dodatni). Powstały (przegrupowany) kation rekombinuje z wodą, tworząc hemiacetal - nietrwały układ, który rozpada się do fenolu i acetonu. Zakładając alternatywną (choć nie przebiegającą w rzeczywistości!) migrację podstawnika metylowego, produktami tej reakcji byłby metanol i acetofenon.



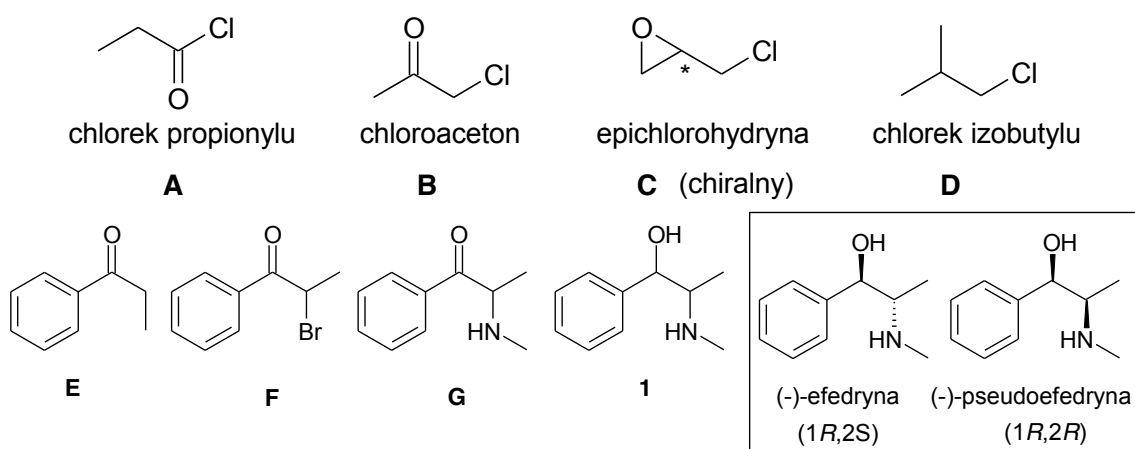
- g. Reakcja Baeyera-Villigera składa się z dwóch etapów. Pierwszym jest addycja grupy hydroksylowej kwasu *m*-chloroperbenzoesowego do grupy karbonylowej. W kolejnym etapie następuje przegrupowanie o mechanizmie zbliżonym do punktu f). Na schematach poniżej przedstawiono warianty migracji tych grup, które w rzeczywistości ulegają przegrupowaniu (silniejszych donorów).



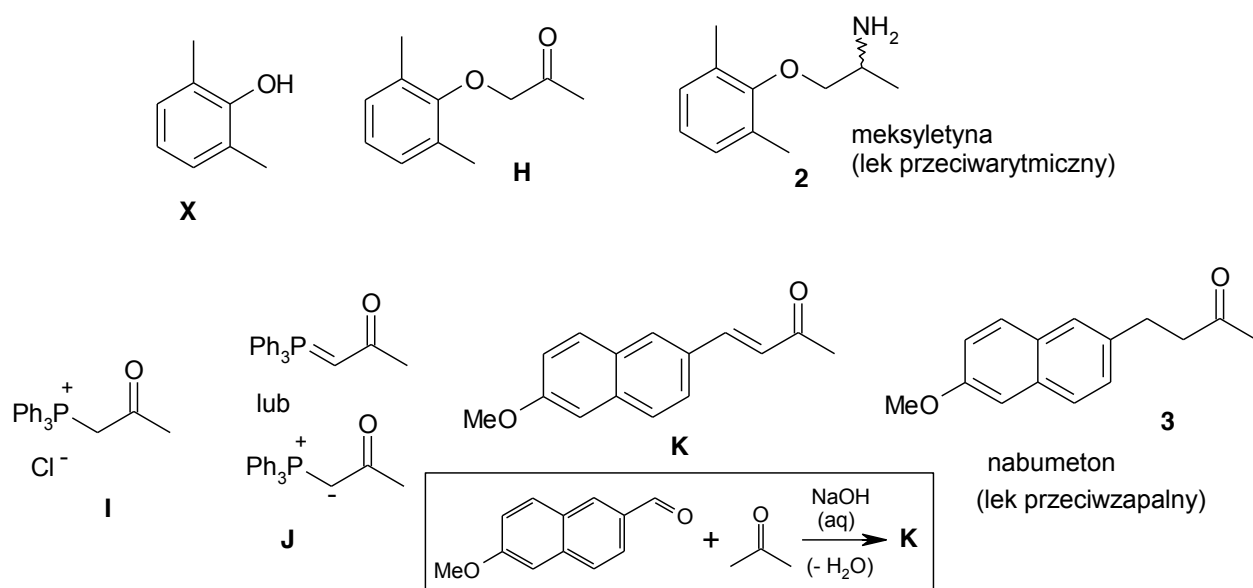


### ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

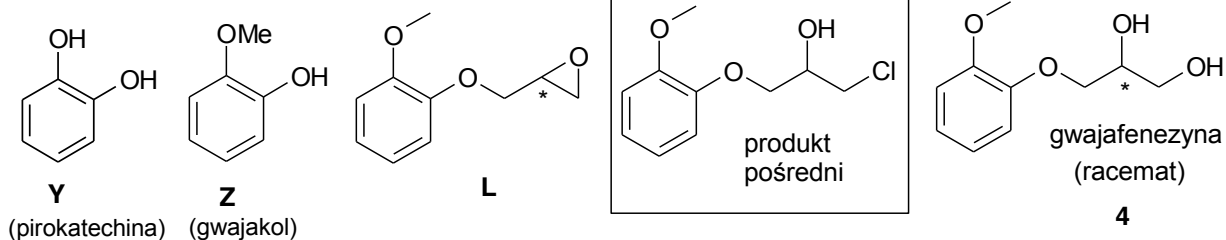
**a.**



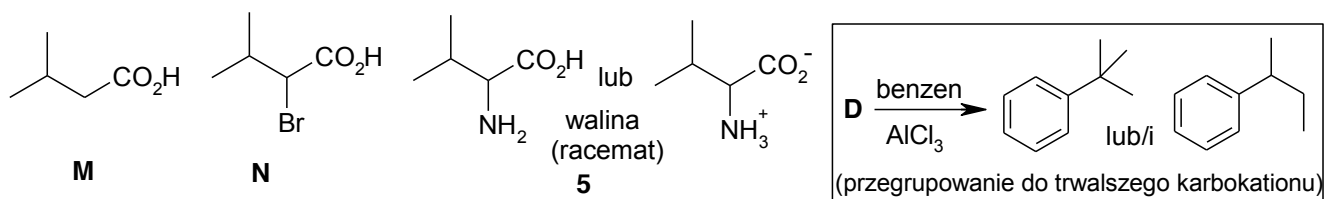
**b.**



c.

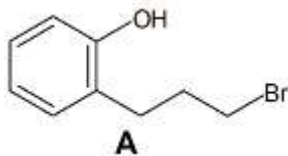


d.

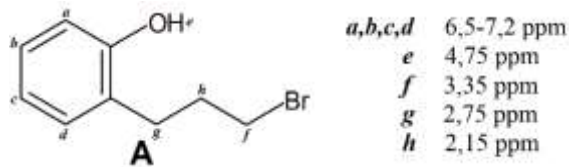


### ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

a.

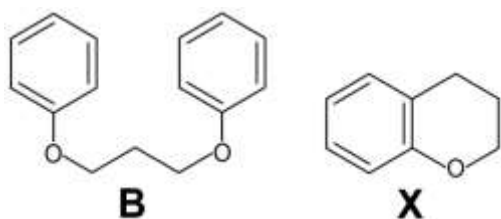


b.

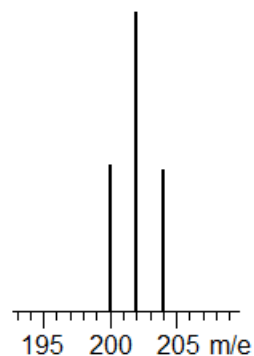


c. Brom występuje w postaci dwóch izotopów o masie atomowej 79 i 81 u o prawie równej zawartości naturalnej (odpowiednio: 50,52 i 49,48 %). W widmach masowych związków z bromem, w zakresie pasma odpowiadającego masie molowej pojawiają się dwa główne, prawie równe, piki różniące się o 2 jednostki m/z.

d.



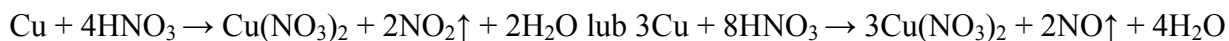
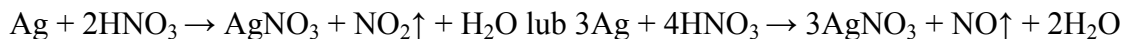
e.



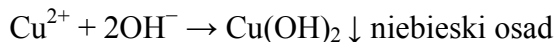
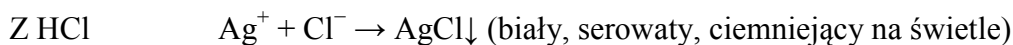
Na szkicu pomijamy pasma izotopowe.

## ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

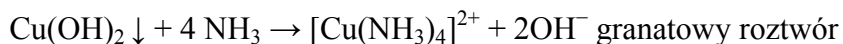
### a. Roztwarzanie stopu A



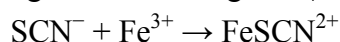
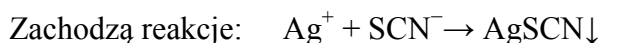
Identyfikacja składników:



Po dodaniu amoniaku



- b. Uwzględniając skład roztworu po roztworzeniu stopu oznaczanie zawartości srebra w stopie można oprzeć o miareczkowanie mianowanym roztworem KSCN wobec jonów żelaza(III) jako wskaźnika. Do kolby stożkowej odmierzyć 25,00 cm<sup>3</sup> (pipetą jednomiarową) roztworu z kolby A. Dodać 2 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu i miareczkować mianowanym roztworem tiocyjanianu potasu do zauważalnego pomarańczowego zabarwienia. Zanotować objętość titranta. Oznaczenie powtórzyć.



- c. Ze stechiometrii reakcji można zapisać :

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{KSCN}} \quad n_{\text{KSCN}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{\text{KSCN}} \text{ w } 25 \text{ cm}^3 \text{ roztworu z kolby A}$$

$$\text{w kolbie A jest } 4 \cdot c_{\text{KSCN}} \cdot V_{\text{KSCN}} = 4 \cdot 0,050 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \cdot 17,38 [\text{cm}^3] = 3,48 [\text{mmol}] \text{ Ag}^+$$

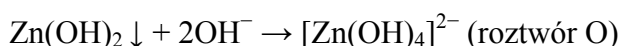
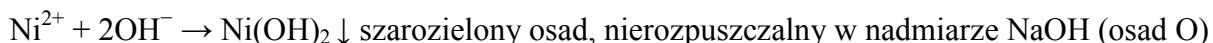
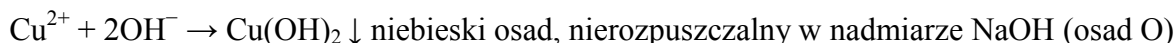
$$M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \quad \text{masa jonów srebra w kolbie A to } 375,4 \text{ mg}$$

Tak więc skład stopu A to 75,08 % srebra i 24,92 % miedzi.

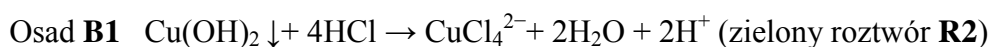
### d. Roztwarzanie stopu B:



Identyfikacja: działanie roztworem NaOH



Działanie roztworem HCl

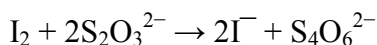


## Analiza roztworu **R2**

Roztwór **R2** po rozcieńczeniu wodą staje się zielono-niebieski

Działanie roztworem KI

$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$  (biały osad, brunatny roztwór, po dodaniu tiosiarczanu odbarwienie roztworu – wykrycie miedzi)



Działanie roztworem dimetylogliksymu ( $\text{H}_2\text{Dm}$ )



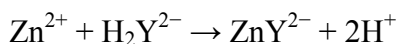
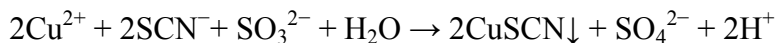
e. Oddzielenie z roztworu **R2** jonów miedzi, oznaczanie jonów niklu i cynku.

Pobrać  $20,00\text{ cm}^3$  (pipetą jednomiarową) roztworu z kolby **B** i przenieść do zlewki o pojemności  $100\text{ cm}^3$ . Dodać  $20\text{ cm}^3$  wody,  $5\text{ cm}^3$   $0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworu KSCN i  $5\text{ cm}^3$  2% roztworu siarczynu(IV) sodu. Wytrącony biały osad tiocyjanianu miedzi(I) odsączyć na sączku średniej gęstości, osad przemyć kilka razy wodą, przesącz i ciecz z przemywania osadu gromadzić w kolbie stożkowej o pojemności  $300\text{ cm}^3$ . Do tej kolby dodawać amoniaku aż do rozpuszczenia powstającego osadu. Dodać  $5\text{ cm}^3$  buforu amonowego, szczyptę mureksydu i miareczkować pomarańczowy roztwór mianowanym roztworem EDTA do uzyskania fioletowej barwy roztworu. Oznaczanie powtórzyć. Zanotować średnią objętość titranta  $V_1$ .

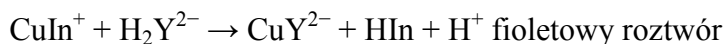
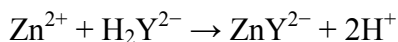
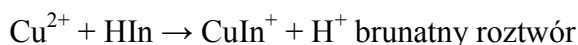
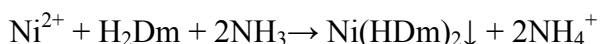
Oddzielenie z roztworu **R2** jonów niklu, oznaczanie jonów miedzi i cynku.

Pobrać  $20,00\text{ cm}^3$  (pipetą jednomiarową) roztworu z kolby **B** i przenieść do zlewki o pojemności  $100\text{ cm}^3$ . Dodać  $20\text{ cm}^3$  wody,  $0,5\text{ g}$  kwasu winowego i  $5\text{ cm}^3$  1% roztworu dimetylogliksymu w etanolu. Dodawać roztwór amoniaku do wytracenia różowego, kłaczkowatego osadu (roztwór powinien pachnieć amoniakiem). Wytrącony osad dimetylogliksymianu niklu po skoagulowaniu odsączyć na miękkim sączku, osad przemyć kilka razy wodą z dodatkiem amoniaku, przesącz i ciecz z przemywania osadu gromadzić w kolbie stożkowej o pojemności  $300\text{ cm}^3$ . Dodać  $5\text{ cm}^3$  buforu amonowego, szczyptę mureksydu i miareczkować granatowy roztwór mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy na brunatną i dalej do uzyskania fioletowej barwy roztworu. Oznaczanie powtórzyć. Zanotować średnią objętość titranta  $V_2$ .

Podczas oznaczania jonów niklu i cynku zachodzą reakcje:



Podczas oznaczania jonów miedzi(II) i cynku zachodzą reakcje:



f. Po uwzględnieniu równań zachodzących reakcji można zapisać:

$$n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} \quad \text{stąd w kolbce B} \quad n_{\text{Ni}} = 5 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Cu}} + n_{\text{Zn}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{2\text{EDTA}} \quad \text{stąd w kolbce B} \quad n_{\text{Cu}} = 5 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{2\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}}$$

Wiedząc, że miedź, nikiel i cynk to jedyne składniki stopu można zapisać dla masy  $m$ :

$$m = M_{\text{Zn}} \cdot n_{\text{Zn}} + M_{\text{Cu}} \cdot n_{\text{Cu}} + M_{\text{Ni}} \cdot n_{\text{Ni}}$$

$$m = M_{\text{Zn}} \cdot n_{\text{Zn}} + M_{\text{Cu}} \cdot (5 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{2\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}}) + M_{\text{Ni}} (5 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}})$$

$$m = M_{\text{Zn}} \cdot n_{\text{Zn}} + 5M_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{2\text{EDTA}} - M_{\text{Cu}} n_{\text{Zn}} + 5M_{\text{Ni}} c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} - M_{\text{Ni}} n_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m - 5 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot (M_{\text{Ni}} \cdot V_1 + M_{\text{Cu}} \cdot V_2)}{M_{\text{Zn}} - M_{\text{Cu}} - M_{\text{Ni}}}$$

Dla  $V_1 = 15,95 \text{ cm}^3$ ;  $V_2 = 25,10 \text{ cm}^3$  uzyskano następujące wyniki:

|                                      |                                      |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $n_{\text{Zn}} = 1,773 \text{ mmol}$ | $n_{\text{Cu}} = 4,002 \text{ mmol}$ | $n_{\text{Ni}} = 2,214 \text{ mmol}$ |
| $m_{\text{Zn}} = 115,9 \text{ mg}$   | $m_{\text{Cu}} = 254,3 \text{ mg}$   | $m_{\text{Ni}} = 129,7 \text{ mg}$   |
| $\% \text{Zn} = 23,19\%$             | $\% \text{Cu} = 50,86\%$             | $\% \text{Ni} = 25,95\%$             |