

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Delokalizacja elektronów i aromatyczność

Aromatyczność, czyli w najprostszym ujęciu zjawisko występowania cyklicznego układu wiązań podwójnych, które wykazują efekt delokalizacji elektronów π i spełniają regułę Hückla, ma bardzo istotny wpływ na szereg właściwości związków chemicznych. Związki takie są zwykle bardzo stabilne, mniej reaktywne niż alkeny i mają płaską strukturę. Dlatego ważne jest aby umieć rozpoznać na podstawie struktury chemicznej czy dany związek jest aromatyczny.

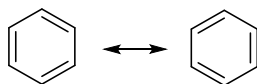
Jedną z metod rozpoznawania związków aromatycznych jest użycie poniższej tabeli, w której przykładowo zanalizowano benzen:

struktura	cykliczny	sprzężone wiązania wielokrotne	wiązania π	wolne pary elektronów sprzężone z wiązaniami π	elektrony π	$4n+2$	aromatyczny
 benzen	tak	tak	3	0	6	tak ($n=1$)	tak

Wypełniając po kolei tabelę widzimy, że benzen a) jest związkiem cyklicznym, b) ma układ sprzężonych wiązań wielokrotnych, posiada c) trzy wiązania π , d) zero wolnych par elektronów oraz e) sześć elektronów π . W związku z tym spełnia regułę Hückla (regułę $4n+2$), która brzmi: związek jest prawdopodobnie aromatyczny, gdy w układzie wiązań wielokrotnych tworzących układ cykliczny występuje $4n+2$ elektronów π (gdzie n – dowolna liczba naturalna).

Pokrewną w stosunku do aromatyczności cechą jest antyaromatyczność, która ma miejsce wtedy, gdy cykliczny układ ze sprzężonymi wiązaniami wielokrotnymi zawiera $4n$ elektronów π . Antyaromatyczność destabilizuje cząsteczkę, która często, aby uniknąć destabilizacji, zmienia kształt i przyjmuje wygiętą konformację, co powoduje zerwanie układu oddziałujących ze sobą elektronów/wiązań π .

Delokalizację elektronów dla związków chemicznych można przedstawić graficznie np. poprzez narysowanie struktur rezonansowych, różniących się jedynie rozmieszczeniem elektronów π lub elektronów niewiążących (obecnych w wolnych parach elektronowych). Przykładowo dla benzenu struktury rezonansowe to:



Polecenia:

Wypełnij analogiczną tabelę dla podanych związków chemicznych i dla każdego z nich narysuj przynajmniej dwie możliwe struktury rezonansowe (o ile istnieją):

a. Naftalen

b. Etylen.

c. Cyklobutadien.

d. Pirol.

e. Pirydyna.

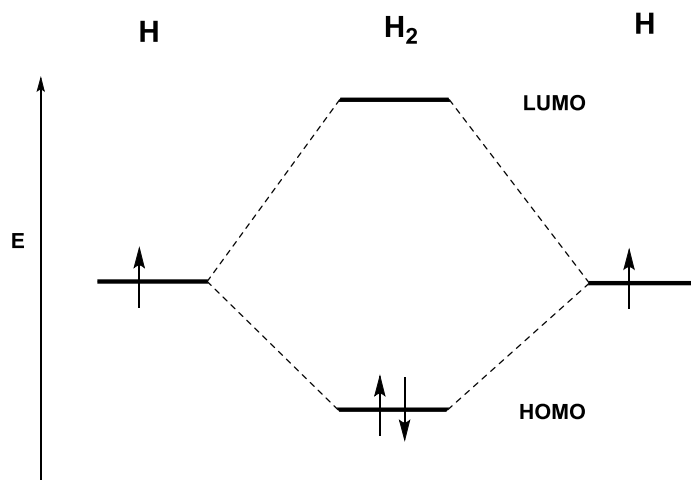
f. Wskaż, które z układów **a-e** są antyaromatyczne i wyjaśnij jednym zdaniem, dlaczego.

ZADANIE A2

Teoria orbitali molekularnych

Opis wiązania chemicznego w ujęciu teorii orbitali molekularnych opiera się na założeniu, że wiązanie chemiczne powstaje w wyniku nakładania się zewnętrznych orbitali atomów tworzących cząsteczkę.

Rozważmy np. cząsteczkę H_2 , która składa się z dwóch atomów H. W graficznym ujęciu teorii orbitali molekularnych rysujemy po lewej i prawej stronie orbitale atomowe atomów tworzących cząsteczkę, a w środku kombinacje/złożenia orbitali atomowych tworzących wiązania/orbitale molekularne. Dla cząsteczki H_2 , ze złożenia dwóch orbitali atomowych 1s atomów H powstają dwa orbitale molekularne, różniące się energią. Orbitale obsadzamy elektronami zaczynając od orbitalu o najniższej energii.



HOMO to najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*), a LUMO to najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Orbital HOMO jest tutaj również orbitalem wiążącym, ponieważ energia elektronów, które na nim przebywają jest niższa niż gdyby te elektrony przebywały na orbitalach atomowych. Analogicznie, orbital LUMO w tym wypadku jest antywiążący, ponieważ energia elektronów, które mogłyby na nim przebywać jest wyższa niż gdyby te elektrony przebywały na orbitalach atomowych. W przypadku H_2 elektrony w cząsteczce mają niższą energię niż elektrony w atomach, w związku z czym jest ona stabilna.

W cząsteczce H_2 występuje wiązanie pojedyncze, wynikające z obsadzenia elektronami jednego orbitalu wiążącego. Inaczej mówiąc, rząd wiązania cząsteczki H_2 jest równy jeden. Rząd wiązania obliczamy jako połowę różnicy pomiędzy liczbą elektronów obsadzających orbitale wiążące i antywiążące, czyli w tym przypadku $(2 - 0)/2 = 1$.

Polecenia:

- Zaproponuj analogiczny diagram dla cząsteczki He_2 oraz kationu He_2^+ .
- Na podstawie diagramów wyjaśnij czy układy te są stabilne i jeśli tak, to podaj rząd wiązania. Skorzystaj z faktu, że zwykle różnica energii pomiędzy elektronami na molekularnym orbitalu antywiążącym i orbitalu atomowym jest większa niż różnica pomiędzy elektronami na orbitalu atomowym i molekularnym orbitalu wiążącym.

ZADANIE A3

Reaktywny wapń

Próbkę metalicznego, sproszkowanego wapnia umieszczono w tyglu aluminiowym i ogrzewano przez około 24 godziny w temperaturze 450 °C w atmosferze osuszonego powietrza. W wyniku reakcji otrzymano mieszaninę (**M1**) składającą się z dwóch związków (**A** oraz **B**). Związek **A** ma barwę białą i strukturę chlorku sodu, natomiast związek **B** jest czarny, ale w wyniku ogrzewania zmienia barwę na żółtą (w wyniku przemiany polimorficznej). Po dodaniu wody do mieszaniny **M1** zachodzi reakcja, w wyniku której wydzielą się gaz **X**, a roztwór przyjmuje odczyn silnie alkaliczny. W celu określenia składu mieszaniny **M1**, jej próbkę o masie 2,17 g umieszczono w kolbie i dodano 50 cm³ wody. Kolbę ogrzano, a wydzielający się gaz **X** przepuszczono przez roztwór zawierający 50,0 cm³ roztworu HCl o stężeniu 0,500 mol·dm⁻³. Nasycany gazem roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 100,0 cm³, uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Na zmiareczkowanie 50,0 cm³ otrzymanego roztworu w obecności oranżu metylowego zużyto 20,0 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 0,120 mol·dm⁻³.

Próbkę sproszkowanego wapnia ogrzewano przez kilka godzin w temperaturze 800 °C w przepływie osuszonego amoniaku. W wyniku reakcji otrzymano związek **B** zanieczyszczony niewielką ilością związku **C**, który zawiera prawie 5 %_{mas.} wodoru i wykazuje właściwości redukujące.

W wyniku ogrzewania w próżni, w temperaturze 800 °C metalicznego wapnia oraz cynku otrzymano homogeniczny stop o barwie szaro-srebrzystej. Na podstawie badań z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono, że próbka zawiera jedną fazę krystaliczną **D**, krystalizującą w układzie regularnym i izostrukturną z fazą CeCu₂. Podczas roztwarzania próbki fazy **D** o masie 4,272 g w 2 mol·dm⁻³ kwasie solnym wydzielilo się 1,68 dm³ gazu w przeliczeniu na warunki normalne.

Polecenia:

- Podaj wzory i nazwy związków **A**, **B** oraz **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- Podaj równanie reakcji hydrolizy związków **A**, **B** oraz **C**.
- Przedstaw budowę przestrzenną cząsteczki gazu **X**.
- Omów budowę elektronową anionów w związku **A**, **B** i **C**.
- Podaj skład ilościowy (%_{mas.}) mieszaniny **M1**.
- Napisz zbilansowane równania reakcji metalicznego wapnia oraz związków **A** i **B** z gazowym wodorem zachodzących w podwyższonej temperaturze. Wyjaśnij jakim reagentem *red-ox* jest wodór w każdej z tych reakcji.
- Określ stechiometrię fazy międzymetalicznej **D**. Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE A4

Termochemia kwasu szczawiowego

Pomiary ciepła wydzielanego lub pochłoniętego w trakcie przebiegu reakcji chemicznych są przedmiotem zainteresowania kalorymetrii. Wykonano analizę kalorymetryczną próbki uwodnionego kwasu szczawiowego o masie 12,6 mg. W trakcie pomiaru zwiększano temperaturę tygielka z próbką zakrytego luźno wieczkiem od temperatury pokojowej do 200 °C i równocześnie rejestrowano ciepło pochłonięte przez

próbkę. W zakresie temperatur od 50 do 70 °C zaszła reakcja **A**, a masa próbki zmniejszyła się o 3,6 mg. W trakcie dalszego ogrzewania w temperaturach powyżej 140 °C zaczęła zachodzić reakcja **B**, w wyniku której połowa ilości stałego produktu reakcji **A** rozłożyła się. W zakresie temperatur od 188 do 191 °C próbka pobrała ciepło.

Polecenia:

- Zapisz równanie reakcji **A**. Uwzględnij stany skupienia reagentów.
- Korzystając z danych podanych w zadaniu, oblicz, ile moli wody przypadało na jeden mol kwasu szczawiowego w badanej próbce.
- Zapisz równanie reakcji **B**. Uwzględnij stany skupienia reagentów.
- Na podstawie danych zamieszczonych w Tabeli 1, oblicz, ile ciepła pobrała próbka w wyniku reakcji **B**, gdyby reakcja przebiegała w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 1 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). Wynik podaj w dżulach z dokładnością do 0,1 J.

Tabela 1. Entalpie tworzenia wybranych substancji z pierwiastków, w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 1 bar.

substancja	$\Delta_{tw}H^\ominus / (\text{kJ/mol})$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241,8
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110,5
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,5
$(\text{COOH})_{2(\text{s})}$	-821,7

- Określ jaka przemiana fizykochemiczna zaszła w zakresie temperatur od 188 do 191 °C.
- Doświadczenie powtórzono z otwartym tygielkiem. W zakresie temperatur od 188 do 191 °C próbka nie pobrała ciepła. Wyjaśnij ten wynik eksperymentu wiedząc, że w temperaturach powyżej 140 °C zachodzi inna przemiana fazowa, niż w przypadku gdy tygielak jest luźno zakryty wieczkiem.
- Załóżmy, że tygielak z próbką byłby szczelnie zamknięty. Wyjaśnij, czy ilość ciepła pobrana przez próbkę byłaby większa, mniejsza czy taka sama jak w opisanym doświadczeniu.

ZADANIE A5

Różnorodność związków organicznych zawierających tlen

Chemik, poszukując odczynników do syntezy znalazł butelkę z uszkodzoną etykietą, na której widoczna była tylko masa molowa związku ($88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) oraz fragment wzoru sumarycznego, z którego wynikało, że zawiera on atomy węgla, wodoru i tlenu (niewidoczne były indeksy liczbowe).

Uwzględniając powyższe informacje, ustal wzory sumaryczne oraz podaj wszystkie możliwe struktury związków, które spełniają następujące warunki:

- zawierają w cząsteczce cztery atomy węgla;
– jeden z atomów węgla w cząsteczce tworzy wiązania z dwoma atomami tlenu;
– w związkach **nie występują** grupy hydroksylowe (-OH), mostki tlenowe (-O-O-) oraz małe pierścienie (trój- i czteroczłonowe).

- b.** – związki zawierają cztery atomy węgla, są trwałe i nie zawierają pierścieni;
 – reagują z wodą bromową;
 – reagują z nadmiarem chlorku acetylu w obecności zasady (pirydyny lub trietyloaminy) tworząc produkty o masie molowej $172 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- c.** – zawierają w cząsteczce pięć atomów węgla i są chiralne.
- d.** – związki **A**, **B** i **C** zawierają w cząsteczce trzy atomy węgla;
 – wśród nich tylko związek **A** jest kwasem;
 – związek **A** zawiera grupę metylową, a ponadto jest ważnym metabolitem;
 – produktami hydrolizy związku **B** są metanol i kwas;
 – jednym z produktów hydrolizy związku **C** jest diol.

Polecenie:

Ustal wzory sumaryczne oraz podaj wszystkie możliwe struktury związków, o których mowa w podpunktach **a.**, **b.**, **c.** i **d.**

W obliczeniach użyj przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H –1,0; C –12,0; O –16,0.

ZADANIE A6

Zagadka (bio)chemiczna

Jeden z enzymów zaangażowanych w procesy regulacji ciśnienia krwi, znajdujący się na zewnętrznej powierzchni błony komórek tworzących m.in. płuca, serce i nerki, został zidentyfikowany jako punkt dostępu dla koronawirusów (w tym SARS-CoV-2). Enzym ten oddziałuje silnie z białkiem S wirusa, co prowadzi do kaskady wydarzeń, których efektem jest endocytoza. Inhibicja wspomnianego enzymu blokuje wnikanie wirusa SARS-Cov-2 do komórek, lecz z drugiej strony zaburza ważne procesy biologiczne gospodarza. Naturalnym substratem tego enzymu jest 8-peptyd (**I–VIII**), od którego odcina on C-końcowy aminokwas **VIII**, z utworzeniem 7-peptydu (**I–VII**) będącego czynnikiem obniżającym ciśnienie krwi.

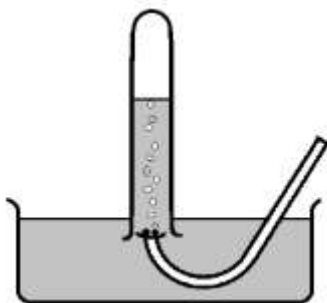
Na podstawie poniższych wskazówek ustal sekwencję aminokwasową peptydu (**I–VIII**).

- Punkt izoelektryczny (*pI*) aminokwasu **I** wynosi ok. 3.
- W organizmach żywych aminokwas **I** powstaje z kwasu szczawiooctowego (w reakcji katalizowanej przez aminotransferazę).
- W roztworach o odczynie obojętnym ($\text{pH} \sim 7$) aminokwasy **II** oraz **VI** posiadają wypadkowy ładunek dodatni.
- Aminokwas **II** w formie elektrycznie obojętnej zawiera 32,2%_{mas.} azotu, 18,4%_{wag.} tlenu oraz węgiel i wodór.
- Aminokwasy **III**, **V** oraz **VIII** zawierają łańcuch boczny zbudowany wyłącznie z atomów węgla i wodoru.
- Masa cząsteczkowa aminokwasu **III** jest o $14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mniejsza niż aminokwasu **V**.
- Aminokwasy **IV**, **VI** oraz **VIII** zawierają w cząsteczce jednopierścieniowe układy aromatyczne.
- Aminokwas **IV** odbarwia wodę bromową.
- Aminokwas **V** posiada 2 centra stereogeniczne.
- Aminokwas **VII** w reakcji z ninhydryną daje żółte zabarwienie.

ZADANIE A7

Analiza gazometryczna do oznaczania składu stopu

Stop cynku i glinu o masie 0,084 g umieszczono na szklanej łyżeczce, którą zanurzono w roztworze kwasu chlorowodorowego w sposób pokazany na rysunku. Wydzielający się gaz zbierano w zamkniętej od góry rurce z podziałką. Po całkowitym rozтворzeniu stopu (zaniku wydzielania pęcherzyków gazu) objętość zebranego gazu wynosiła 78,0 cm³. Eksperyment prowadzono w temperaturze 25 °C, ciśnienie atmosferyczne wynosiło 1006,58 hPa. Prężność pary wodnej nasyconej w podanej temperaturze wynosi 31,46 hPa. Masa 1 mola cynku to 65,37 g, a masa 1 mola glinu to 26,98 g.



Polecenia:

- Oblicz objętość wydzielonego suchego gazu w warunkach normalnych.
- Wyznacz skład procentowy stopu. Obliczoną liczbę milimoli proszę zaokrąglić do 3 miejsc po przecinku, zawartość procentową do 1 cyfry po przecinku.
- Jaki błąd zostanie popełniony, jeśli nie uwzględni się prężności pary wodnej?
- Co należałoby zrobić, aby - korzystając tylko z analizy gazometrycznej - wyznaczyć skład stopu trójskładnikowego, zawierającego oprócz cynku i glinu także magnez?

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

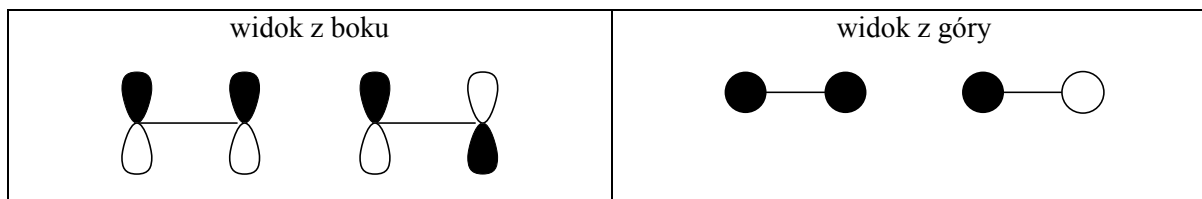
CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

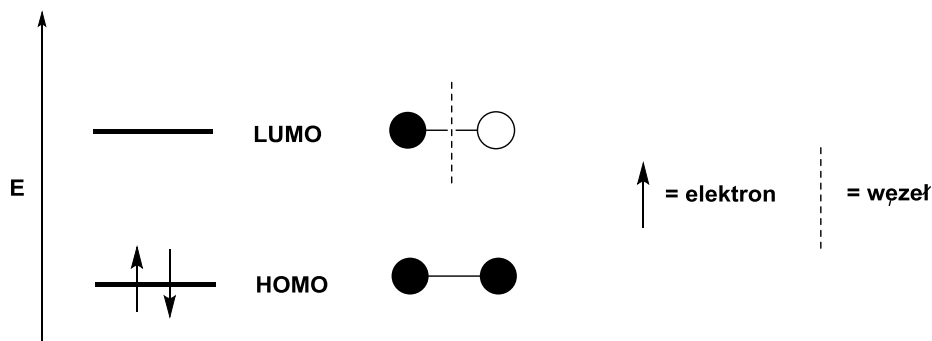
Delokalizacja elektronów i aromatyczność – teoria orbitali molekularnych

W teorii orbitali molekularnych, powstawanie wiązań chemicznych typu σ lub π wyjaśnia się, stosując do opisu tych wiązań orbitale cząsteczkowe (molekularne). Powstają one w wyniku nakładania odpowiednich orbitali atomowych atomów tworzących cząsteczkę. Do związków organicznych z podwójnymi wiązaniami można zastosować rozważania dotyczące tylko orbitali z elektronami π .

W teorii tej na każdym atomie węgla, który tworzy wiązanie podwójne lub ma hybrydyzację sp^2 (czyli np. jest formalnie kationem, anionem albo rodnikiem), rysujemy wolny orbital atomowy 2p, prostopadły do płaszczyzny cząsteczki, którego faza może mieć dwie orientacje („do góry” oraz „do dołu”). Różne kombinacje/złożenia tych orbitali atomowych tworzą orbitale molekularne, które dają nam jakościowy opis molekuł. Na przykład dla etylenu możliwe złożenia orbitali 2p można przedstawić graficznie w następujący sposób:



gdzie różnym kolorem zaznaczono różne znaki wartości funkcji orbitalu (np. czarnym dodatnie, a białym ujemne). Zgodnie z teorią otrzymuje się więc dwa możliwe orbitale molekularne, których względna energia zależy od ilości węzłów (miejsc zmian znaku funkcji) w orbitalu molekularnym (każda zmiana orientacji/fazy orbitala atomowego oznacza jeden węzeł, a każdy kolejny orbital molekularny ma jeden węzeł więcej, dobrany tak aby układ miał jak najwyższą symetrię). W związku z tym, dla etylenu otrzymuje się ostatecznie dwa orbitale molekularne o różnej energii, które można obsadzić dwoma elektronami π , zaczynając od orbitali o najniższej energii:



samej energii. (Dwukrotna degeneracja jest wynikiem symetrii tych układów oraz tego, że są one płaskie). Dla układów cyklicznych, które nie mają sprzężonego układu wiązań podwójnych energie orbitalne nie są zdegenerowane.

Polecenia:

Przygotuj analogiczne wykresy orbitali molekularnych dla następujących związków chemicznych:

- a.  1-propen
- b.  kation 1-propenyłowy (allilowy)
- c.  cyklopropen
- d.  anion cyklopropenyłowy

Dla każdego związku narysuj co najmniej dwie struktury rezonansowe (jeśli to możliwe).

Na podstawie wyników skomentuj, czy elektrony w tych układach są zdelokalizowane i czy oczekujesz, że układy te są aromatyczne lub antyaromatyczne (dla każdego układu osobno).

ZADANIE B2

Aniony pewnego metalu

Przeprowadzono dwie reakcje potasu z metalem **X** w podwyższonej temperaturze i w atmosferze ochronnej. Do pierwszej reakcji mieszano w stosunku stechiometrycznym 0,158 g potasu i 0,842 g pierwiastka **X**. Taką mieszaninę ogrzano do temperatury 420 °C i po ochłodzeniu otrzymano związek **A** z niewielką domieszką nieprzereagowanego metalu **X** i związku **B**. Monokryształy związku **B** otrzymano również w temperaturze 650 °C ze stechiometrycznej mieszaniny zawierającej odpowiednio 0,171 g potasu i 1,83 g pierwiastka **X**. Badania dyfrakcyjne pozwoliły stwierdzić, iż związek **A** zbudowany jest z kationów potasu i polianionów o strukturze helikalnej, zaś badania właściwości elektrycznych wykazały, że jest on półprzewodnikiem o wartości przerwy energetycznej około 0,5 eV. Związek **A** jest izoelektronowy z CaSi, w którym jednak konformacja anionów jest płaska, i który w konsekwencji wykazuje właściwości metaliczne.

Związek **B** krystalizuje w układzie regularnym, a atomy pierwiastka **X** tworzą w nim przestrzenną podsieć anionową, w której zlokalizowane są kationy potasu. Zarejestrowano dyfraktogram proszkowy próbki związku **B** (promieniowanie Cu K α 1 o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) i w zakresie kątów 2θ do 40° zaobserwowano refleksy jedynie dla następujących kątów 2θ : 16,11°, 26,46°, 31,13°, 32,55° i 37,76°.

Metal **X** mieszany z potasem w stosunku molowym 2:3 tworzy w podwyższonej temperaturze związek K_3X_2 , zbudowany m.in. z izolowanych dwuatomowych anionów i wykazujący właściwości metaliczne. Rozpuszczanie związku K_3X_2 w etylenodiaminie z dodatkiem kryptandu[2.2.2] (o strukturze przedstawionej poniżej) prowadzi do otrzymania intensywnie zabarwionego roztworu oraz osadu związku $(\text{K-kryptand}[2.2.2])_2\text{X}_2$, w którym wiązanie **X–X** jest krótsze niż w K_3X_2 .



Bezpośrednia reakcja potasu i metalu **X** w stosunku stechiometrycznym 5:4 prowadzi do związku K_5X_4 zawierającego płaskie łańcuchowe aniony X_4^{4-} . Związek ten wykazuje właściwości metaliczne podobnie jak K_3X_2 , a w temperaturze poniżej 9,5 K staje się nadprzewodnikiem.

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. W przypadku sieci prymitywnej w obrazie dyfrakcyjnym występują refleksy pochodzące od wszystkich płaszczyzn sieciowych (hkl), w przypadku sieci przestrzennie centrowanej tylko refleksy, dla których suma wskaźników jest parzysta ($h + k + l = 2n$), zaś w przypadku sieci ściennie centrowanej w obrazie dyfrakcyjnym występują refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste (pozostałe refleksy są wygaszone).

Polecenia:

- Zidentyfikuj pierwiastek **X**. Odpowiedź uzasadnij i przedstaw stosowne obliczenia.
- Zapisz wzory sumaryczne związków **A** i **B**.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa anionów występujących w związku **A** i anionów występujących w $CaSi$.
- Wyjaśnij, dlaczego zmiana konformacji polianionów od helikalnej w związku **A** do płaskiej w $CaSi$ prowadzi do zmiany właściwości elektrycznych.
- Określ typ sieci regularnej, w którym krystalizuje związek **B**, wyznacz parametr jego komórki elementarnej i przypisz wskaźniki hkl zaobserwowanym refleksom.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa anionów X_2^{2-} .
- Zaproponuj budowę związku K_3X_2 .
- Zaproponuj wzór elektronowy Lewisa anionów X_4^{4-} .
- Podaj wzór sumaryczny związku metalu **X** z potasem, w którym aniony są jednoatomowe.

Przy zapisywaniu wzorów elektronowych Lewisa pamiętaj o zapisaniu wszystkich istotnych struktur rezonansowych.

ZADANIE B3

Ochrona galwaniczna żelaza

Terminem „korozja” określa się m. in. niszczenie metali na drodze procesów elektrochemicznych, które zachodzą na skutek reakcji chemicznych pomiędzy metalem a otoczeniem. Problem zapobiegania korozji, w szczególności korozji żelaza, która powoduje corocznie zniszczenie około 10% wyrobów metalowych jest niezwykle ważny, zarówno z punktu widzenia gospodarki, jak i życia codziennego.

Przeprowadzono trzy doświadczenia z żelazną blaszką:

Doświadczenie 1. Przygotowano dwa naczynia zawierające po 50 cm^3 $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kwasu solnego. W pierwszym zanurzano blaszkę cynkową, a w drugim blaszkę żelazną. Po pewnym czasie blaszki wyjęto z roztworu, umyto i zważono. Masa blaszki cynkowej zmniejszyła się o $65,0\text{ mg}$, a masa blaszki żelaznej o $2,8\text{ mg}$.

Doświadczenie 2. Następnie obie blaszki umieszczono w roztworze powstałym po zmieszaniu roztworów otrzymanych po przeprowadzeniu doświadczenia 1 i połączono je przewodem. Po pewnym czasie blaszki znów wyjęto z roztworu, umyto i zważono. Masa blaszki żelaznej zwiększyła się o $1,4\text{ mg}$.

Doświadczenie 3. Do w/w roztworu dodano chlorku miedzi(II). Stwierdzono, że po umieszczeniu żelaznej blaszki w roztworze, jej masa wzrosła o $10,0\text{ mg}$.

Informacje dodatkowe

Doświadczenia przeprowadzono w temperaturze pokojowej ($T = 298\text{ K}$). Wszystkie roztwory były odtleniane.

$$2,303\cdot RT/F = 59,2\text{ mV}.$$

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76\text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44\text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34\text{ V}$$

W obliczeniach użyj przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Zn -65 ; Cu -64 ; Fe -56 .

Polecenia:

- Podaj reakcje zachodzące na blaszce cynkowej w doświadczeniu 1 i 2. Zapisz reakcje półówkowe.
- Podaj reakcje zachodzące na blaszce żelaznej w doświadczeniu 1 i 2. Zapisz reakcje półówkowe.
- Oblicz potencjał półogniwa cynkowego i żelaznego przed wyjęciem z roztworu w doświadczeniu 1. Wynik podaj w woltach z dokładnością do $0,01\text{ V}$.
- Oblicz potencjał półogniwa żelaznego przed wyjęciem z roztworu w doświadczeniu 2. Wynik podaj w woltach z dokładnością do $0,01\text{ V}$.
- Czy można obliczyć w analogiczny sposób potencjał półogniwa cynkowego? Odpowiedź uzasadnij.
- Wyjaśnij z jakiego powodu masa blaszki żelaznej wzrosła w doświadczeniu 3, powołując się na odpowiednie równania reakcji chemicznych. Wyjaśnij, dlaczego reakcje zachodzą w tę stronę.
- Oblicz o ile zmieniła się masa żelaza znajdującego się w roztworze w doświadczeniu 3 po umieszczeniu w nim blaszki żelaznej. Pomiń reakcję blaszki żelaznej z kwasem. Wynik podaj w miligramach z dokładnością do $0,1\text{ mg}$.
- Podaj jakiego metalu należy użyć, aby ochronić (potencjałowo) przed korozją stalowy widelec – miedzi czy cynku? Odpowiedź uzasadnij.
- Inną metodą ochrony przed korozją jest pokrywanie powierzchni metalu warstwą lakieru. Czy jest to metoda bardziej skuteczna niż pokrywanie stalowego widelca warstwą odpowiedniego metalu? Odpowiedź uzasadnij.

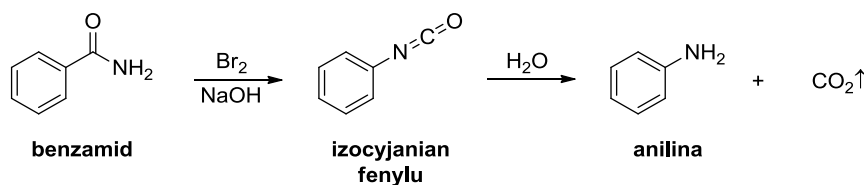
ZADANIE B4

Przegrupowania cząsteczkowe, ich mechanizmy oraz przewidywanie przebiegu reakcji złożonych

Przegrupowania cząsteczkowe stanowią ważną klasę reakcji pozwalających modyfikować szkielet węglowy związków organicznych. Pośród takich procesów szczególne miejsce zajmują metody wydłużania i skracania łańcucha, realizowane także w wariacie wewnątrzcząsteczkowym, jako ekspansje i kontrakcje pierścieni. Poniższe przykłady dotyczą procesów promowanych zasadą, uzupełniając serię przegrupowań katalizowanych kwasem, zaprezentowaną w ubiegłorocznym folderze.

a. Degradacja Hofmanna jest przykładem transformacji amidów w aminy, zawierające skrócony łańcuch węglowy. Mechanizm tej reakcji, na przykładzie benzamidu, obejmuje kolejno: deprotonowanie grupy amidowej, bromowanie atomu azotu, ponowne deprotonowanie, oraz zasadnicze przegrupowanie, w którym następuje migracja pierścienia z utworzeniem izocyjanianu fenylu. Ostatecznym produktem jest anilina, powstała w wyniku hydrolizy izocyjanianu.

Narysuj mechanizm poszczególnych etapów tego przegrupowania, w szczególności kluczowego etapu, w którym migruje grupa fenylowa.



b. Bardzo podobny mechanizm do reakcji przedstawionej w punkcie **a.** wykazuje **przegrupowanie Lossena**. Substratami w tym procesie są tzw. kwasy hydroksamowe, czyli amidy kwasów karboksylowych z hydroksyloaminą (NH_2OH). Związki te przeprowadza się w pochodne *O*-acylowane, a następnie traktuje zasadą. Podaj produkt reakcji związku $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHOC}(=\text{O})\text{CH}_3$ z zasadą, oraz jego następcej hydrolizy.

c. Zaobserwowano, że mechanizm opisany w punkcie b) wykazuje cechy **autopropagacji**, kiedy jako substraty wykorzystamy wolne kwasy hydroksamowe oraz katalityczną ilość zasady. Zaproponuj, jaki czynnik aktywuje grupę hydroksylową wolnego kwasu hydroksamowego, wiedząc, że w warunkach bezwodnych uzyskuje się bezpośrednio wolną aminę.

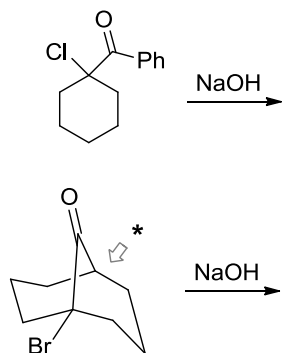
Wskazówka: należy założyć, że grupa hydroksylowa może być grupą opuszczającą nawet bez aktywacji, choć proces ten biegnie powoli.

d. Kolejną reakcją przekształcającą azotowe pochodne kwasów karboksylowych w aminy o skróconym łańcuchu węglowym jest **reakcja Curtiusa**. W odróżnieniu od procesów opisanych w punktach **a.-c.** nie wymaga ona obecności zasady. Typowa procedura obejmuje ogrzewanie azydków acylowych, $\text{RC}(=\text{O})\text{N}_3$, z uwolnieniem cząsteczkowego azotu, oraz następczą hydrolizę. Zaproponuj mechanizm tego przegrupowania rozpoczynając od narysowania struktur rezonansowych w obrębie grupy azydkowej (N_3).

e. Homologacja Arndta-Eisterta stanowi dogodną metodę wydłużania łańcucha węglowego kwasów karboksylowych. W standardowej procedurze kwas karboksylowy przeprowadza się w chlorek kwasowy, a następnie traktuje diazometanem, otrzymując α -diazoketon. W kolejnym etapie, pod wpływem katalizatora metalicznego (zwykle Ag_2O), światła lub wysokiej temperatury, następuje przegrupowanie Wolffa, w trakcie którego wydziela się cząsteczkowy azot. Jaki produkt powstanie w wyniku potraktowania kwasu butanowego

kolejno: (1) chlorkiem tionylu (SOCl_2), (2) diazometanem, a następnie (3) dietyloaminą w podwyższonej temperaturze? Analizując mechanizm należy założyć, że przegrupowanie ma charakter uzgodniony (nie powstaje przejściowy karben).

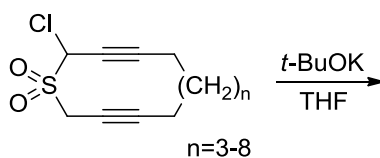
- f.** Poprzez potraktowanie 2-bromocykloheksanonu wodnym roztworem NaOH możliwe jest utworzenie dwóch różnych anionów typu enolanowego, powstałych w wyniku deprotonowania odpowiednio pozycji 2- oraz 6-. Choć elektroujemny atom bromu stabilizuje ładunek ujemny w pozycji 2-, jednak to mniej trwałe izomeryczny anion w pozycji 6- podstawia anion bromkowy, prowadząc ostatecznie do produktu zawierającego pierścień pięcioczłonowy. Zaproponuj mechanizm tego procesu zwanego **przegrupowaniem Faworskiego**.
- g.** Etap "wypchnięcia" grupy opuszczającej w przegrupowaniu Faworskiego (patrz punkt **f.**) może wynikać nie tylko z procesu cyklizacji do cykloproponu, ale także dyskutowanej w punktach **a-e**) migracji podstawnika, indukowanej tworzeniem wiązania podwójnego $\text{C}=\text{O}$. Podaj strukturę produktów poniższych reakcji, które stanowią przykłady **przegrupowania quasi-Faworskiego**.



*- ta pozycja nie deprotonuje się z uwagi na niekorzystną geometrię enolanu (reguła Bredta)

- h.** Podobieństwo do przegrupowania Faworskiego wykazuje także jego siarkowy "odpowiednik", zwany reakcją Ramberga-Bäcklunda. Reakcja ta nie prowadzi jednak do soli odpowiednich kwasów, lecz do produktów indukowanej zasadą ekstruzji dwutlenku siarki z pośrednich ditlenków tiiranu.

Podaj produkt poniższej reakcji.



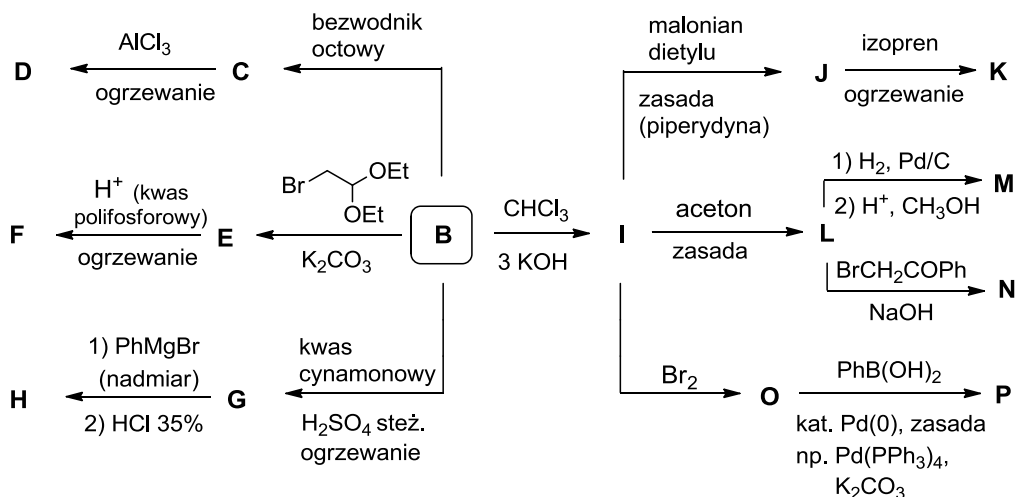
ZADANIE B5

Pochodne benzenu – zastosowanie w syntezie organicznej

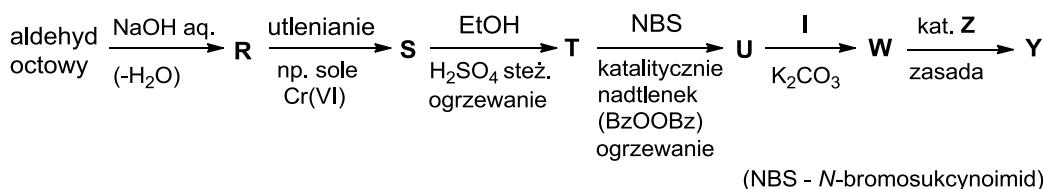
Trójpodstawione pochodne benzenu o masie molowej $152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ wykazują kwasowość w zakresie pK_a : 3 – 4,5. Wszystkie związki zawierają 63,15% wagowych węgla, a w wyniku ich spalania powstaje tylko para wodna i dwutlenek węgla.

W wyniku pirolizy jednej z pochodnych (**A**) powstaje związek **B**, na którego widmie ^{13}C NMR widocznych jest pięć sygnałów. Sól związku **A** można otrzymać w wyniku działania wodorotlenku sodu na **B**, a następnie dwutlenku węgla w warunkach podwyższonej temperatury ($\sim 130^\circ\text{C}$) i ciśnienia.

Związek **B** ma szerokie zastosowanie w syntezie organicznej, co ilustruje poniższy schemat.

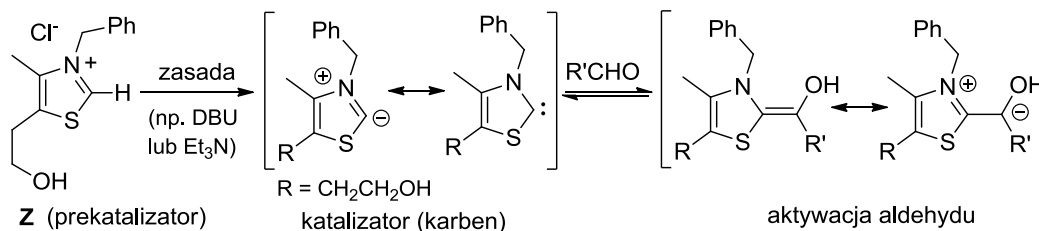


Związku **I** użyto również w wieloetapowej syntezie **Y**:



Prekatalizator **Z**: jego reakcja z zasadą oraz sposób aktywacji aldehydu.

Związek **Z** jest strukturalnie podobny do witaminy B_1 (tiaminy).



Wskazówki:

W wyniku utleniania związku **I** powstaje **A**.

Znane są masy molowe sześciu związków przedstawionych na powyższych schematach:

F : $132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **G** : $238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **J** : $232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **L** : $176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **P** : $212 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; **Y** : $248 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ponadto sześć związków (**G**, **H**, **K**, **M**, **N**, **Y**) jest chiralnych, w tym **K** i **N** zawierają dwa centra stereogeniczne, a w przypadku **N** powstaje mieszanina diastereoizomerów. Do otrzymania związku **P** wykorzystano reakcję opracowaną przez laureata Nagrody Nobla z 2010 roku.

Polecenia:

- Podaj struktury wszystkich trójpodstawionych pochodnych benzenu spełniające warunki zadania.
($M=152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 63,15% wagowych węgla; pK_a w zakresie 3 – 4,5)
- Ustal struktury związków **A** i **B**.
- Podaj struktury produktów syntez przedstawionych na schematach: **C**-**Y**.

ZADANIE B6

Związki karbonylowe i aminy w syntezie heterocykli azotowych

I. Związki karbonylowe są ważnymi substratami wykorzystywanymi w syntezie różnorodnych heterocykli. Poniżej przedstawiono osiem związków **A-H** zawierających co najmniej jedną grupę karbonylową. W tabeli podano masy molowe związków **A-F** oraz dane spektroskopowe.

Związek	Masa molowa (g·mol ⁻¹)	Opis widma ¹ H NMR (ppm)	Liczba sygnałów w widmie ¹³ C NMR	Informacje dodatkowe
A	120	8,0-7,9 (m, 2H), 7,6-7,4 (m, 3H), 2,6 (s, 3H)	6	
B	106	10,0 (s, 1H), 7,9-7,5 (m, 5H)	5	
C	122,5	1,4 (t, 3H), 4,1 (s, 2H), 4,3 (q, 2H)	4	zawiera chlor
D	130	1,3 (t, 3H), 2,3 (s, 3H), 3,4 (s, 2H), 4,2 (q, 2H)	6	
E	86	3,8 (s, 3H), 5,8 (dd, 1H), 6,1 (dd, 1H), 6,4 (dd, 1H)	4	zawiera 55,8% _{mas} C
F	84	2,3-2,1 (m), 2,0-1,8 (m) względna integracja multipletów 1:1	3	zawiera 71,4% _{mas} C

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

Związek **G** jest produktem bromowania **A** w kwasie octowym (6 sygnałów w ¹³C NMR).

H jest gazem o charakterystycznym ostrym zapachu, natomiast w syntezie organicznej najczęściej stosowany jest w postaci roztworu wodnego (35-40%) lub polimeru.

W widmie ¹H NMR związku **D** widoczne są również sygnały pochodzące od tautomeru (zawartość około 10%). **D** może być otrzymany z popularnego rozpuszczalnika w obecności alkoholu.

II. W syntezie heterocykli azotowych poza amoniakiem i jego solami najczęściej stosowane są aminy. Poniżej w tabeli przedstawiono pięć zasad organicznych **I-M**, które zbudowane są wyłącznie z trzech pierwiastków (C, H, N) i wszystkie zawierają pierścień aromatyczny.

Związek	Masa molowa (g·mol ⁻¹)	pK _a	¹ H NMR: Sygnały w zakresie 0 – 6 ppm	Liczba sygnałów w widmie ¹³ C NMR
I	93	4,6	3,6 (bs)	4
J	108	8,79	ok. 4 (bs, 1H), ok. 2-3 (bs, 2H)	4
K	107	5,08	2,3 (s, 3H), 3,5 (bs, 2H)	5
L	107	9,34	1,4 (bs, 2H), 3,8 (s, 2H)	5
M	79	5,23	brak	3

bs – poszerzony singlet (ang. *broad singlet*)

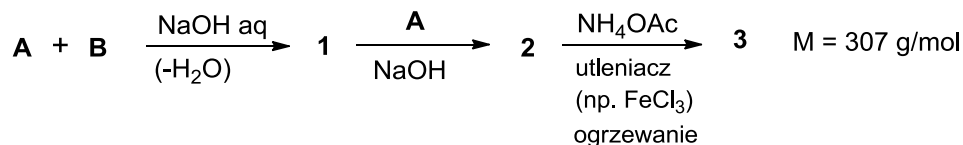
(Dla porównania pK_a amoniaku wynosi 9,25)

Związek **J** można uzyskać z **I** w wyniku reakcji z NaNO₂ / HCl, a następnie redukcji, np. SnCl₂.

III. Synteza heterocykli azotowych

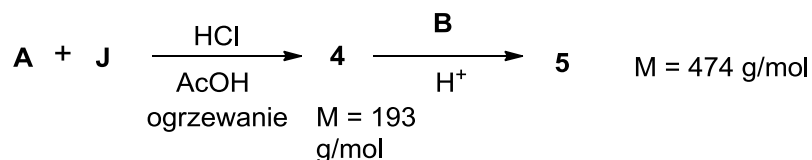
Poniżej przedstawiono reakcje/syntezy z użyciem związków **A-M** jako substratów, prowadzące do wybranych azotowych związków heterocyklicznych. Są wśród nich między innymi pochodne pirolu, indolu, imidazolu, pirazolu, pirydyny, chinoliny, pirolidyny, piperidyny oraz azyrydyny.

a)



Wskazówka: W widmie ^1H NMR związku **3** brak sygnałów w zakresie 0 – 6 ppm.

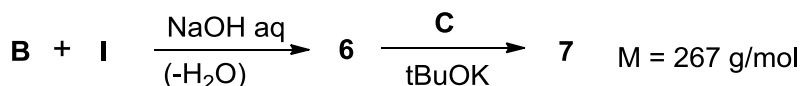
b)



Wskazówka: Reakcja, w której powstaje związek **4** została odkryta przez drugiego w historii laureata Nagrody Nobla w dziedzinie chemii.

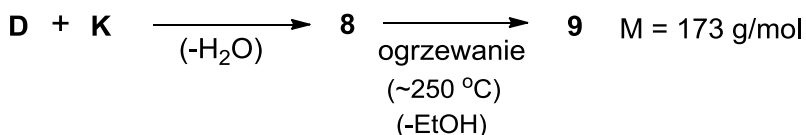
W widmie ^{13}C NMR związku **5** w zakresie 0-100 ppm widoczny jest tylko jeden sygnał (pozostałe mają przesunięcia chemiczne powyżej 100 ppm).

c)



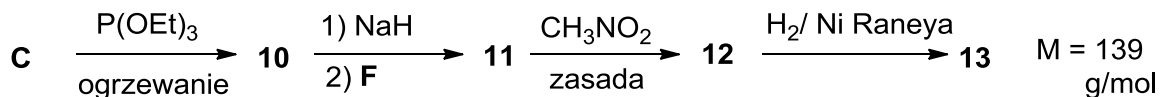
Wskazówka: Produkt **7** jest mieszaniną diastereoizomerów.

d)



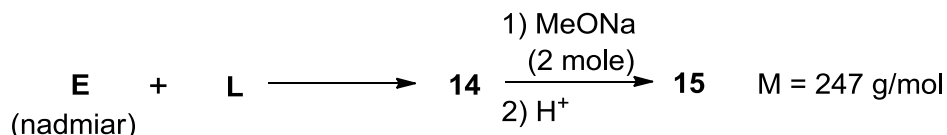
Wskazówka: Końcowy produkt można przedstawić w postaci dwóch tautomerów.

e)



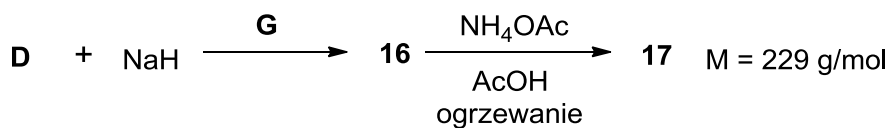
Wskazówka: Tworzy się związek spirocykliczny.

f)



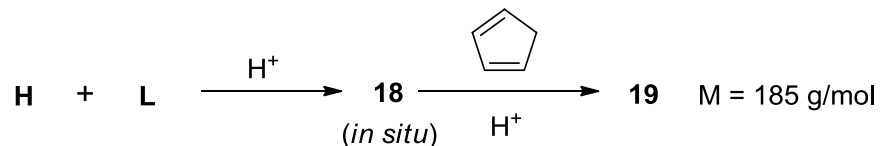
Wskazówka: W wyniku ogrzewania produktu **15** z kwasem solnym wydzielą się dwutlenek węgla.

g)



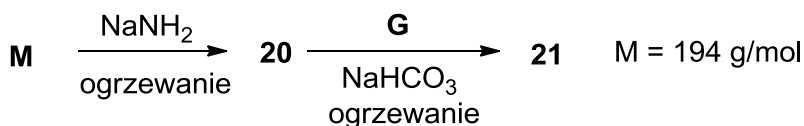
Wskazówka: Powstaje trójpodstawiony aromatyczny związek heterocykliczny.

h)



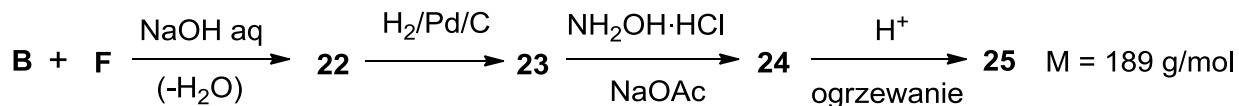
Wskazówka: Powstaje związek bicykliczny.

i)



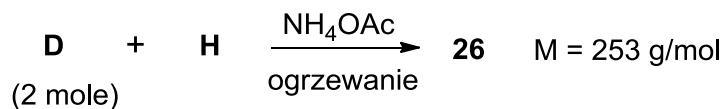
Wskazówka: Produkt **21** jest pochodną imidazolu.

j)



Wskazówka: Końcowy produkt reakcji może być mieszaniną regioizomerów, dominuje jeden z nich.

k)

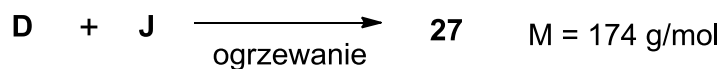


Wskazówka: Produkt **26** łatwo aromatyzuje pod wpływem utleniaczy np. FeCl_3

Niekiedy używany jest jako reduktor w syntezie organicznej.

Swoją budową przypomina kluczowy fragment zredukowanej formy cząsteczki, pełniącej istotną rolę w procesach oddychania komórkowego.

l)



Wskazówka: **27** można przedstawić w formie tautomerów.

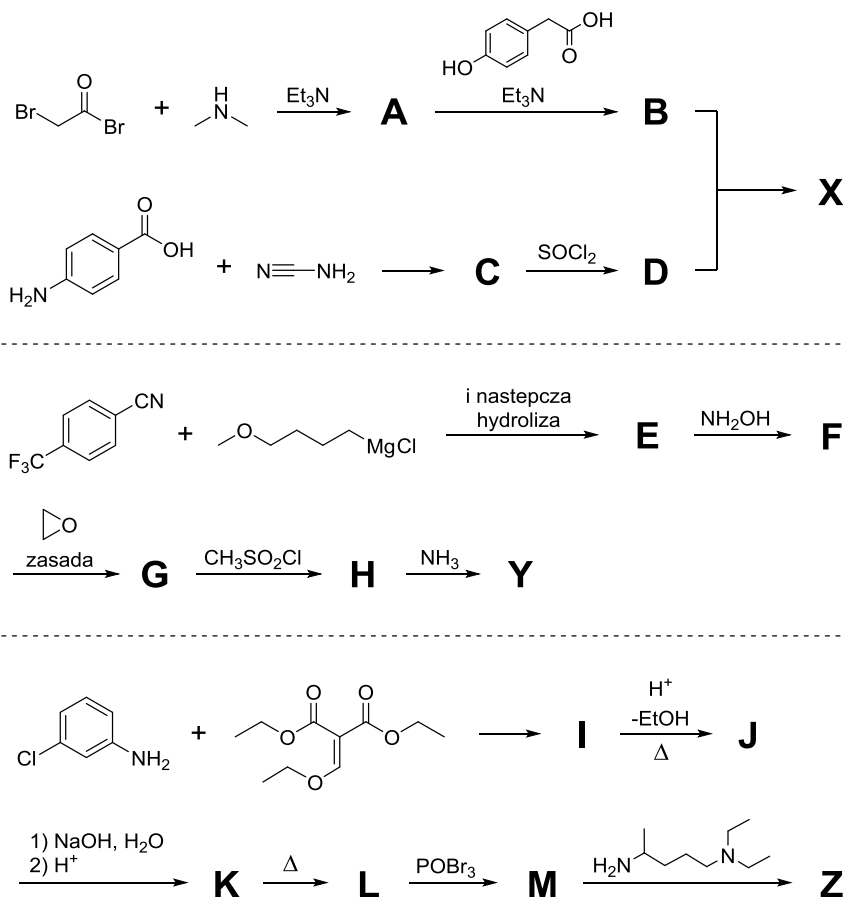
Polecenie:

a. Ustal wzory strukturalne związków **A-M** oraz **1-27**.

ZADANIE B7

Leki na koronawirusa

Największe nadzieje na szybkie wprowadzanie na rynek leku przeciwko koronawirusowi SARS-CoV-2 dają badania w kierunku zmiany/rozszerzenia przeznaczenia znanych leków, które zostały już zaakceptowane do użytku w leczeniu innych chorób lub co najmniej ukończyły pozytywnie pierwszą fazę badań klinicznych (badanie toksyczności). Poniższe schematy przedstawiają ścieżki syntezy przykładowych małowczątkowych związków **X** ($398 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), **Y** ($318 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) oraz **Z** ($319,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), które są aktualnie testowane klinicznie w kierunku leczenia COVID-19. Związek **X** jest inhibitorem proteaz serynowych, stosowanym w leczeniu przewlekłego zapalenia trzustki, związek **Y** jest lekiem przeciwdepresyjnym, działającym na zasadzie selektywnego blokowania wychwytu zwrotnego serotoniny, natomiast związek **Z** to lek pierwotniakobójczy stosowany w leczeniu i zapobieganiu malarii.



Informacje dodatkowe:

- Do syntezy związku **A** użyto równomolowych ilości bromku kwasu bromooctowego oraz dimetyloaminy.
- Związek **B** w obecności chlorku żelaza(III) tworzy barwny kompleks.
- Związek **C** zawiera w cząsteczce ugrupowanie guanidynowe, obecne m.in. w aminokwasie argininie.
- O geometrii związku **F** decyduje efekt steryczny pierścienia aromatycznego.
- Związek **G** zawiera 56,42%_{mas.} węgla, 17,85%_{mas.} fluoru, 4,39%_{mas.} azotu, 15,03%_{mas.} tlenu oraz wodór.
- Reakcja prowadząca do związku **I** jest ciekawym przypadkiem reakcji Michaela, w której podstawnik przy atomie węgla β pełni następnie rolę grupy odchodzącej.

- Związek **J** jest dwupierścieniowym związkiem aromatycznym.
- Masa cząsteczkowa związku **L** jest o 19,7% mniejsza niż masa cząsteczkowa związku **K**.
- Związek **Z** zawiera węgiel, azot, chlor i wodór.

Polecenie:

a. Narysuj wzory szkieletowe związków **A–M** oraz **X, Y i Z**.

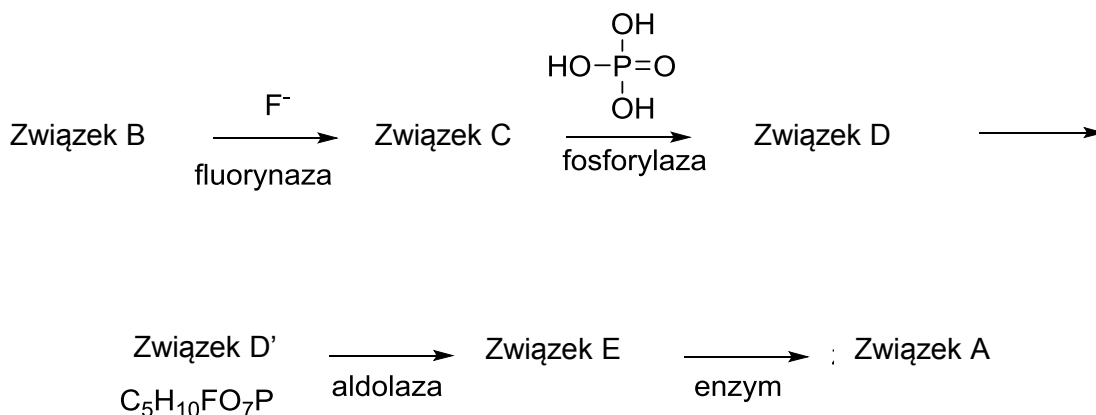
ZADANIE B8

Fluor w związkach bioorganicznych

W przeciwieństwie do innych halogenów, fluor niezwykle rzadko występuje w naturalnych związkach organicznych. Do tej pory zidentyfikowano mniej niż dziesięć naturalnych związków fluoroorganicznych. Dzięki niskiej zawartości fizjologicznej fluoru związki organiczne fluoru znalazły wiele unikalnych zastosowań, m.in. w spektroskopii ^{19}F NMR.

Jednym z tych nielicznych wyjątków, czyli naturalnych związków fluoroorganicznych, jest związek **A**. Jest on toksyną wytwarzaną przez niektóre gatunki roślin i zawiera 24,34%_{mas} fluoru.

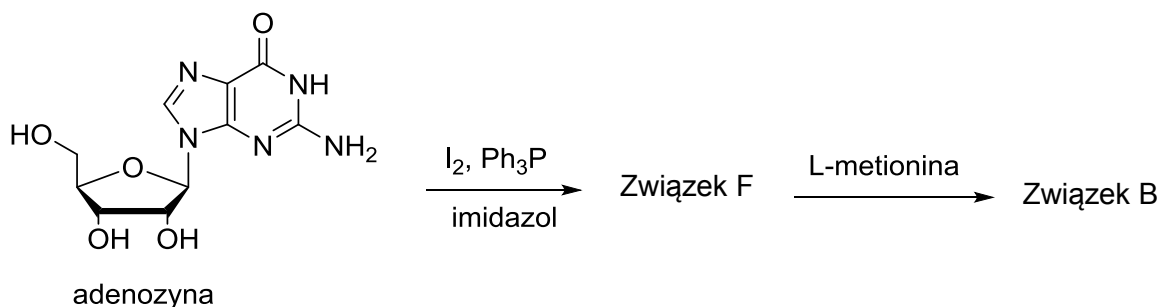
Biosynteza związku **A** przebiega w wieloetapowej sekwencji przedstawionej na Rys. 1. Pierwszym etapem jest asymilacja nieorganicznego fluorku katalizowana przez enzym fluorynazę, która jest reakcją substytucji nukleofilowej. Przekształcenie związku **C** do związku **D** jest reakcją fosforolizy wiązania glikozydowego, w której nieorganiczny fosforan odgrywa rolę nukleofila. Związek **D** spontanicznie izomeryzuje do związku **D'**, który jest liniową pochodną ketopentozy. W widmie ^1H NMR związku **D'** rozpuszczonego w D_2O widoczne są 4 sygnały o następujących intensywnościach i multipletowościach: 2H (d), 1H (d), 1H (m), 2H (dd), w widmach ^{19}F NMR oraz ^{31}P NMR widoczny jest jeden sygnał, który w obu przypadkach jest trypletem. Związek **D'** ulega przekształceniu do związku **E** po wpływie aldolazy. Związek **E** można również otrzymać ze związku **D** w wyniku traktowania go wodnym roztworem nadjodanu sodu. Związek **E** jest bezpośrednim substratem do enzymatycznej syntezy związku **A**.



Rysunek 1.

Związek **B** jest związkiem naturalnym występującym we wszystkich organizmach żywych. Jego główną funkcją jest udział w endogennych reakcjach metylowania. Substratami do laboratoryjnej syntezy związku **B** są

metionina i adenozyne (Rys. 2). Pierwszy etap tej syntezy to *regioselektywna* substytucja na pierwszorzędownym atomie węgla.



Rysunek 2.

Polecenia:

- Ustal struktury związków **A-F**.
- Wiedząc, że jądro ^{19}F ma spin równy $\frac{1}{2}$, zaproponuj ile sygnałów i o jakich multipletowości będą zawierały (nieodsprężane szerokopasmowo) widma ^1H NMR oraz ^{19}F NMR związku **A** wykonane w $\text{d}_6\text{-DMSO}$. Pamiętaj o uwzględnieniu spinowo-spinowych sprzężeń heterojądrowych.
- Wartości pK_a monoestrów kwasu ortofosforowego wynoszą odpowiednio $\text{pK}_{a1} \sim 1,5$ oraz $\text{pK}_{a2} \sim 6,5$. Na podstawie tej informacji narysuj wzory formy jonowej związku **D'** przeważającej w roztworach wodnych o następujących wartościach pH: 1, 5,5, 6,5 oraz 7,5.

Informacje dodatkowe:

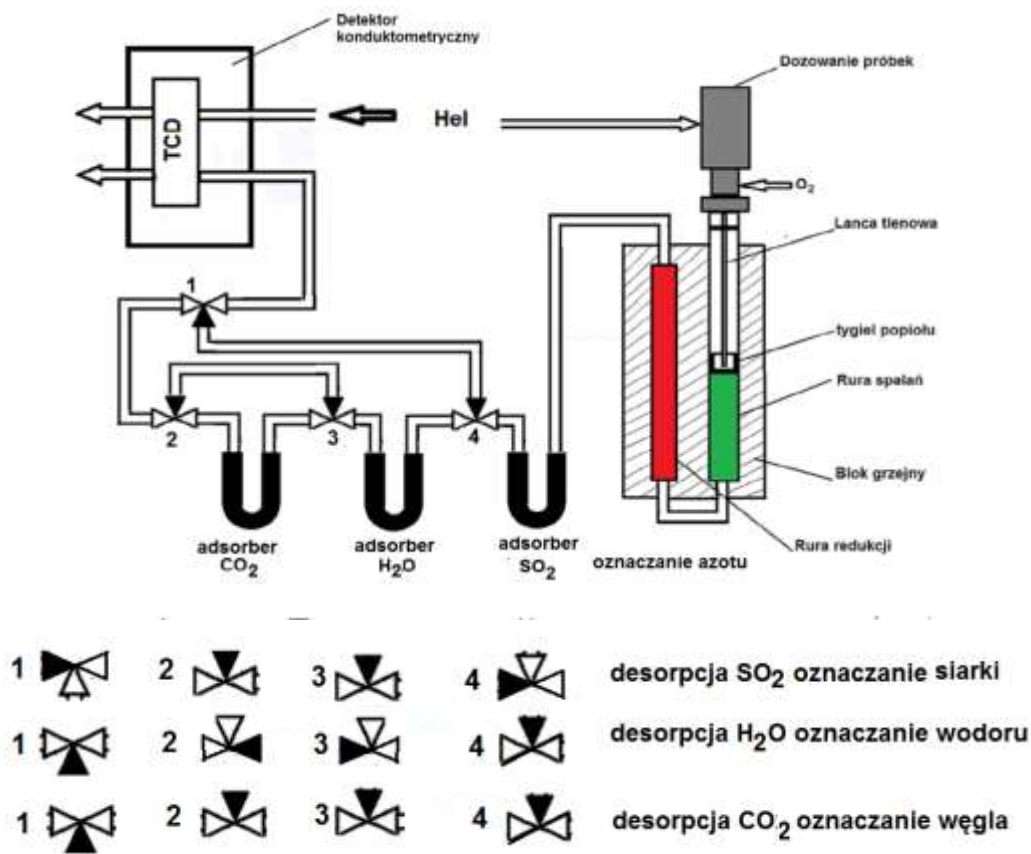
Rozwiązując zadanie uwzględnij występowanie sprzężeń spinowo-spinowych pomiędzy jądrami ^{19}F i ^1H oraz ^{31}P i ^1H . Typowe stałe sprzężenia pomiędzy tymi jądrami (przez 3 wiązania) wynoszą 2-15 Hz (H-F) oraz 4-10 Hz (H-P.)

W przypadku związków posiadających grupy fosforanowe w rozwiązaniu narysuj je w formie kwasowej, o ile nie jest to inaczej sformułowane w poleceniu.

ZADANIE B9

Analiza elementarna. Oznaczanie procentowej zawartości węgla, wodoru, azotu oraz siarki w związkach organicznych

Analiza elementarna jest nowoczesnym rozwinięciem metod spaleniowych, gdzie po spaleniu próbki (w miligramowej ilości) związku organicznego analizowany jest skład powstałego gazu. Umożliwia to wyznaczenie procentowej zawartości węgla, wodoru, azotu oraz siarki w badanych substancjach w sposób automatyczny. W tym przypadku mierzy się stężenie w gazie nośnym (helu) poszczególnych składników gazowych, takich jak azot, ditlenek węgla, para wodna i ditlenek siarki przez porównanie składu gazu otrzymanego dla spalania odpowiedniego wzorca, np. kwasu sulfanilowego (tzw. kalibracja analizatora) i substancji badanej. Pozwala to na oznaczenie zawartości w procentach masowych C, H, N i S, co umożliwia wyznaczenie empirycznego wzoru związku. Na rysunku pokazano schemat ideowy automatycznego analizatora C, H, N i S.



Po wprowadzeniu próbki następuje jej spalanie w tlenie w rurze spalań. Następuje pełna mineralizacja próbki. Z węgla powstaje CO_2 , z azotu tlenki NO_x , z wodoru H_2O a z siarki SO_3 . Następnie mieszanina gazów wraz z gazem nośnym przechodzi do rury redukcji, gdzie adsorbowany jest pozostały tlen oraz następuje redukcja tlenków azotu NO_x do azotu, a SO_3 redukuje się do SO_2 . Następnie gaz nośny wraz z N_2 , CO_2 , SO_2 i H_2O przechodzi przez adsorbery SO_2 , H_2O i CO_2 (odpowiedni układ zaworów 1, 2, 3 i 4). W gazie nośnym pozostaje tylko azot i ta mieszanina trafia do celki pomiarowej detektora termokonduktometrycznego (katarometru). Do celki porównawczej trafia czysty hel. Z powodu różnej pojemności cieplnej helu i w tym przypadku azotu następuje różnica przewodności elementów pomiarowych celek. Następnie, po podgrzaniu adsorbera SO_2 i odpowiednim ustawieniu zaworów, wraz z gazem nośnym do celki pomiarowej trafia ditlenek siarki, po czym kolejno po desorpcji para wodna i CO_2 . Analizator przelicza uzyskane pomiary na procentowy udział masowy pierwiastków w próbce o masie (1,2 – 1,6 mg, z dokładnością do 0,001 mg) podanej przy wprowadzeniu próbki do aparatu.

Każda próbka analizowana jest co najmniej dwukrotnie, dopuszczalna jest różnica do 0,3 % zawartości. W przypadku większej różnicy oznaczenie należy powtórzyć.

Uzyskana zawartość procentowa pierwiastków (zawartość tlenu znajduje się jako uzupełnienie do 100%) pozwala na wyznaczenie wzoru empirycznego (elementarnego) badanego związku i stanowi podstawę do identyfikacji substancji. Ustalenie wzoru rzeczywistego wymaga znajomości masy 1 mola substancji.

LITERATURA

1. Binkowski J.: *Automatyczne oznaczanie węgla, wodoru i azotu w związkach organicznych*, Chem. Anal., Warsaw, **29**, 3 (1984),
2. Głuch I. (praca zbiorowa): *Chemia analityczna*, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2007.

Dla dwóch związków **A** i **B** otrzymano następujące zawartości procentowe pierwiastków (procenty masowe):

	%C	%H	%N	%S
A	29,74	5,82	11,56	26,46
B	29,99	5,03	11,66	26,69

W niezależnym eksperymencie metodą ebulliometryczną znaleziono masy 1 mola tych związków. Wynoszą one $121,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla związku **A** i $240,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ związku **B**. Wiadomo także, że dopełnieniem do 100% jest zawartość tlenu.

Polecenia:

- Podaj wzór elementarny (empiryczny) obydwu związków.
- Znajdź wzory sumaryczne tych związków.

ZADANIE B10

I Analiza gazometryczna

Analiza gazometryczna obejmuje metody opierające się na pomiarze objętości gazu wydzielanego w wyniku reakcji chemicznej próbki, co pozwala na wnioskowanie o składzie chemicznym badanej próbki.

Należy zauważyć, że masy jednakowych objętości gazów są wprost proporcjonalne do ich mas cząsteczkowych. W warunkach normalnych (0°C i $1013,25 \text{ hPa}$) objętość $22,4 \text{ dm}^3$ zawiera masę 1 mola gazu (dla gazu doskonałego). Do przeliczania objętości w innych warunkach korzysta się z zależności:

$$pV/T = \text{const}$$

$$pV = nRT$$

gdzie

p – ciśnienie gazu hPa,

V – objętość gazu w cm^3 ,

n – liczba moli gazu,

T – temperatura bezwzględna w K,

R – stała gazowa

$$R = 8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 83,14 \frac{\text{hPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,314 \cdot 10^4 \frac{\text{hPa} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Jeżeli znana jest masa cząsteczkowa i objętość zajmowana przez pewną ilość gazu w warunkach normalnych, to można obliczyć masę tej ilości gazu. Jest to podstawą analizy gazometrycznej. Na ogół mierzy się objętość gazu w danej temperaturze i ciśnieniu i przelicza na warunki normalne.

Pomiaru objętości gazu dokonuje się w tzw. pipecie gazowej, wykalibrowanej rurce szklanej zanurzonej wylotem w roztworze solanki (powoduje to zmniejszenie rozpuszczalności gazu w porównaniu z rozpuszczalnością w wodzie). Należy uwzględnić prężność pary wodnej w danej temperaturze.

W wyniku reakcji próbki kamienia wapiennego o masie $0,500 \text{ g}$ z kwasem chlorowodorowym wydzielilo się $98,7 \text{ cm}^3$ ditlenku węgla. Objętość CO_2 zmierzono nad wodą wysyconą tym gazem w temperaturze 23°C i pod ciśnieniem $1014,58 \text{ hPa}$. Pozostałość po roztwarzaniu próbki rozcieńczono wodą, ogrzano i przesączono przez sączek. Przesącz przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 , skąd pobrano dwie próbki po $25,00 \text{ cm}^3$ do dwóch zlewok o pojemności 100 cm^3 . Po rozcieńczeniu wodą i doprowadzeniu pH do ok. 6 za pomocą

rozcieńczonego roztworu amoniaku, powstało brunatne zmętnienie. Zawartość zlewek przesączono zbierając przesącz w kolbach stożkowych o pojemności 250 cm³. Po dodaniu buforu amonowego o pH 10, dodano metalowskażnik odpowiedni dla jonów magnezu – czerni eriochromowej T, przy czym roztwór zabarwił się na fioletowo. Na zmiareczkowanie roztworów w kolbach stożkowych za pomocą mianowanego roztworu EDTA do granatowego zabarwienia zużyto 22,7 i 22,8 cm³ titranta o stężeniu 0,0170 mol·dm⁻³.

Polecenia:

- Oblicz procentową zawartość (%_{mas.}) CO₂ w próbce. Ciśnienie pary wodnej w temp 23 °C wynosi 27,86 hPa.
- Zakładając, że zanieczyszczeniami kamienia wapiennego jest SiO₂, związki żelaza(II) i śladowe ilości magnezu, sprawdź zawartość węglanowych zanieczyszczeń i ewentualnie oblicz ich udział procentowy w próbce.
- Wyjaśnij, dlaczego można miareczkować jony wapnia w roztworze po rozтворzeniu próbki kamienia wapiennego wobec czerni eriochromowej T, wiedząc, że kompleks Ca – EDTA jest trwalszy niż kompleks Mg – EDTA.

II Gazometria, metody spalania

W przypadku, gdy w mieszaninie gazów jeden lub kilka składników reaguje z tlenem, można oznaczyć ich skład przeprowadzając spalanie i mierząc zmianę objętości spowodowaną powstaniem ditlenku węgla, zużyciem tlenu lub oboma procesami. Zależy to od liczby i rodzaju palnych składników mieszaniny. Zmiana objętości gazu jest mierzona przy takim samym ciśnieniu i temperaturze jak objętość wyjściowej mieszaniny.

W tabeli przedstawiono równania reakcji spalania gazów powszechnie stosowanych w analizie gazowej oraz zmiany objętości gazów dla każdej reakcji.

Przy pomocy tej tablicy można ułożyć odpowiednie równania potrzebne do oznaczenia składu mieszanin na podstawie spalania. Należy ułożyć i rozwiązać tyle niezależnych równań, ile jest oznaczanych składników mieszaniny gazów.

W przypadku, gdy do spalania stosuje się powietrze, należy przyjąć, że procentowy ułamek molowy tlenu wynosi 20,9%.

Zmiany objętości spalania gazów

Gaz palny	Równanie reakcji spalania	Objętość gazu palnego	Zużycie tlenu	Zmniejszenie objętości	Powstało CO ₂
wodór	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1	0,5	1,5	0
tlenek węgla	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	1	0,5	0,5	1
metan	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	2	2	1
acetylen	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	2,5	1,5	2
etylen	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	3	2	2
etan	$2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1	3,5	2,5	2
propylen	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1	4,5	2,5	3
propan	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1	5	3	3
butan	$2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	1	6,5	3,5	4

Tablica dotyczy objętości gazów po schłodzeniu. Wydzielona podczas spalania woda jest w formie ciekłej. Zmniejszenie objętości jest podawane na 1 mol gazu palnego (objętość gazu palnego+ zużycie tlenu = zmniejszenie objętości + powstały CO₂).

Mieszanina gazów składa się z tlenku węgla, metanu i azotu. Pobrano 20,0 cm³ tej mieszaniny, dodano 80,0 cm³ tlenu i przeprowadzono spalanie nad rtęcią. Po ochłodzeniu objętość mieszaniny wynosiła 79,0 cm³. Objętość mieszaniny zmalała do 61,0 cm³ po przepuszczeniu przez roztwór wodorotlenku potasu. Objętości podane są dla warunków normalnych.

Polecenia:

- a.* Oblicz zawartość każdego gazu w mieszaninie początkowej wyrażoną w procentach molowych.
- b.* Oblicz masową zawartość procentową węgla w mieszaninie.

III Gazometria, metody absorpcyjne

Metody absorpcyjne analizy gazów stosuje się do oznaczania ilości składników w mieszaninach gazowych. Mieszanina gazów poddawana jest działaniu serii absorbentów w stałych warunkach pomiarowych (temperatura, ciśnienie). Różnica objętości gazu przed i po działaniu odpowiedniego absorbenta odpowiada ilości gazu zaabsorbowanego. Powszechnie stosowane odczynniki służące do absorpcji poszczególnych gazów podano w tabeli.

Absorpcja gazów

Gaz	Odczynniki absorbujące
Ditlenek węgla	Wodorotlenek sodu lub wodorotlenek potasu
Węglowodory nienasycone	Woda bromowa lub dymiący kwas siarkowy(VI)
Tlen	Zasadowy roztwór pirogalolu lub fosfor biały
Tlenek węgla	Amoniakalny roztwór chlorku miedzi(I)
Wodór	Roztwór chlorku palladu lub gąbka palladowa
Para wodna	Wapno chlorowane

Próbkę gazu świetlnego o objętości 80,0 cm³ przepuszczono kolejno przez roztwór wodorotlenku potasu, dymiący kwas siarkowy, zasadowy roztwór pirogalolu i amoniakalny roztwór chlorku miedzi(I). Po każdym absorbencie mierzono objętość pozostałego gazu, która wynosiła kolejno 78,7; 75,5; 75,1 i 68,3 cm³ (w przeliczeniu na warunki normalne).

Polecenia:

- a.* Oblicz skład gazu świetlnego w procentach molowych.
- b.* Podaj równania reakcji absorpcji CO₂, CO i O₂.

Miareczkowa analiza ilościowa

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

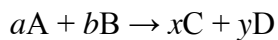
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy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

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01\text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około 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 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00\text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm^3 wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności $50,00\text{ cm}^3$. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

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

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

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



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 anlizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 cm^3). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0 cm^3 służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór KMnO_4), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

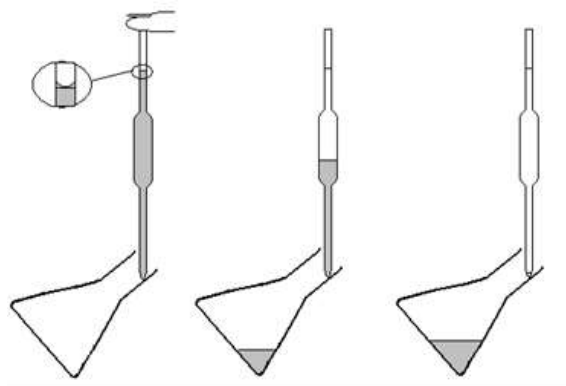
Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję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

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

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

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

lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie.



Pipetę dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzenie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

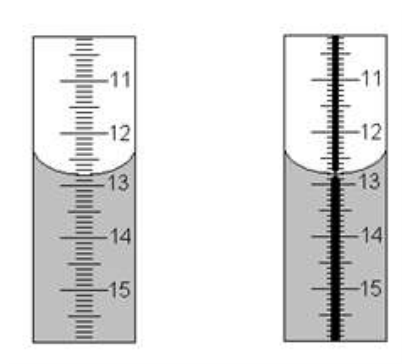
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne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

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

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

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

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



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

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm³). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm³) służą do odmierzania przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

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

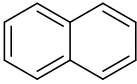
Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt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

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

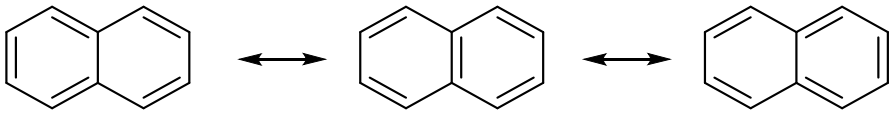
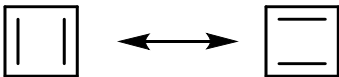
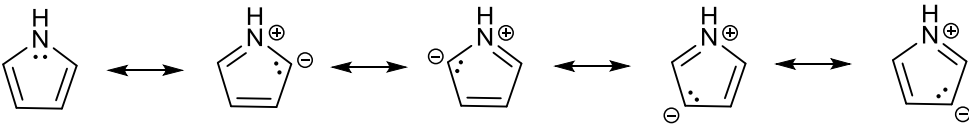
Tryskawka – służy do dopełniania do kreski wodą destylowaną kolb miarowych, do zmywania z brzegów naczyń lub ze szlifów i korka resztek roztworów z zawartym w nich analitem. Należy pamiętać, by pod koniec miareczkowania ścianki kolby spłukać wodą. W czasie uzupełniania tryskawki wodą destylowaną należy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

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

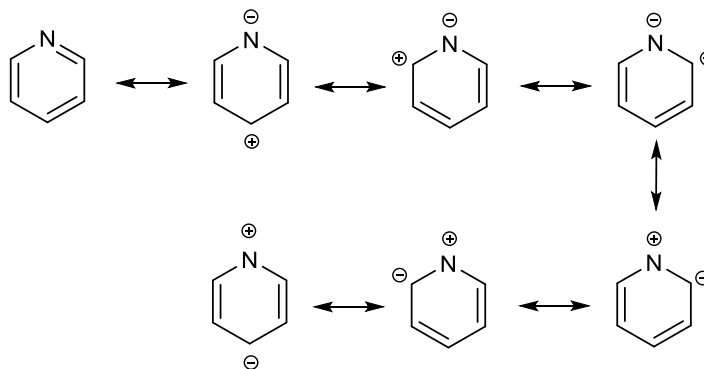
ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

struktura	cykliczny	sprzężone wiązania wielokrotne	wiązania π	wolne pary elektronów sprzężone z wiązaniami π	elektrony π	$4n+2$	aromatyczny
 naftalen	tak	tak	5	0	10	tak ($n=2$)	tak
 etylen	nie	nie	1	0	2	nie	nie
 cyklobutadien	tak	tak	2	0	4	nie	nie
 pirol	tak	tak	2	1	6	tak ($n=1$)	tak
 pirydyna	tak	tak	3	0	6	tak ($n=1$)	tak

Uwaga: wolna para elektronów na atomie azotu w piroli i pirydynie może brać udział w tworzeniu układu aromatycznego (tak jak dla piroli), ale nie musi (tak jak dla pirydyny). Decyduje o tym fakt, czy powstały w taki sposób układ jest aromatyczny, co zapewnia dodatkową stabilizację tego układu. Dla piroli optymalne jest uczestniczenie wolnej pary elektronowej w stabilizacji układu aromatycznego i dlatego tak się dzieje. Dla pirydyny optymalne jest nieuczestniczenie wolnej pary elektronowej w stabilizacji układu aromatycznego, a dodatkowo ta para elektronowa atomu azotu leży w płaszczyźnie pierścienia pirydyny i nie może ulec sprzężeniu z wiązaniami π . Podobna sytuacja w innych układach z heteroatomami takimi jak O czy S.

a. 	b. 
c. 	d. 

e.

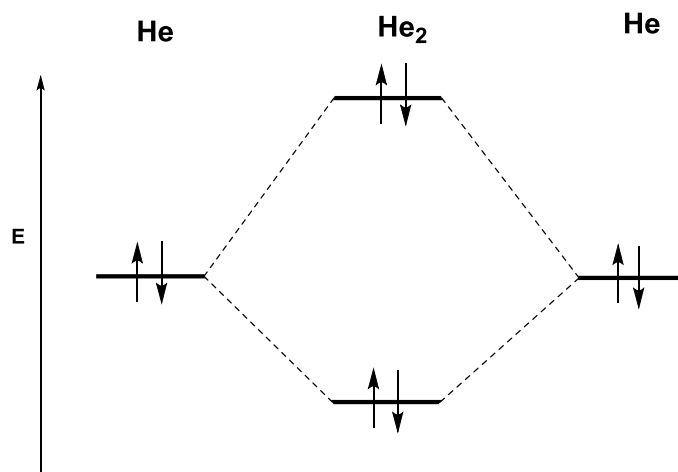


W przypadku pirydyny możemy zauważyć, że część struktur rezonansowych jest bardziej prawdopodobna niż inne. W tym konkretnym przypadku bardziej prawdopodobne są struktury które posiadają formalny ładunek ujemny na atomie azotu, który ma wysoką elektroujemność, a mniej prawdopodobne struktury mające formalny ładunek dodatni na atomie azotu. W związku z tym substytucja nukleofilowa zachodzi w pirydynie najczęściej w pozycje orto (2) i para (4), ponieważ na tych atomach węgla jest formalny ładunek dodatni. Z tego samego powodu pozycja meta (3) jest w pirydynie uprzywilejowana w substytucji elektrofilowej.

f. Cyklobutadien, ponieważ ma $4n$ ($n=1$) elektronów π .

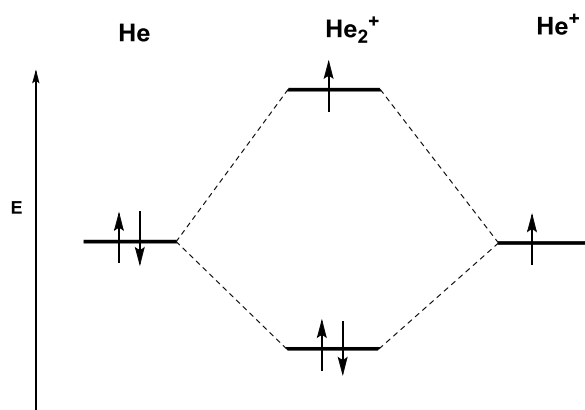
ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

Schemat dla cząsteczki He_2 :



Cztery elektrony dwóch atomów He obsadzają w pełni zarówno orbital wiążący jak i antywiązący hipotetycznej cząsteczki He_2 co oznacza, że cząsteczka ta nie jest trwała, ponieważ różnica energii pomiędzy elektronami na orbitalu antywiązącym a atomowym jest większa niż różnica pomiędzy elektronami na orbitalu atomowym a wiążącym. Hipotetyczny rząd wiązania wynosi $(2 - 2)/2 = 0$ co oznacza brak wiązania chemicznego, zgodnie ze stanem faktycznym.

Schemat dla kationu He_2^+ :



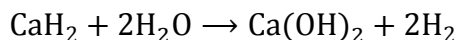
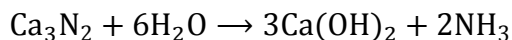
Trzy elektrony He obsadzają w pełni orbital wiążący oraz częściowo orbital antywiązący He_2^+ . Rząd wiązania wynosi $(2 - 1)/2 = 1/2$ co oznacza wiązanie chemiczne słabsze niż wiązanie o rzędzie 1 (pojedyncze), ale wystarczające do utworzenia trwałego kationu. Wyniki te zgadzają się z obserwacjami eksperymentalnymi.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

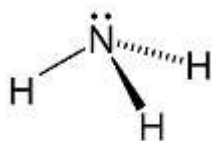
- a. Wapń w temperaturze 450 °C reaguje z dwoma jego składnikami powietrza – tlenem i azotem. W wyniku reakcji z tlenem powstaje tlenek wapnia (o strukturze NaCl), natomiast w reakcji z azotem – azotek wapnia. W reakcji wapnia z amoniakiem powstaje głównie azotek wapnia, a produktem ubocznym jest wodorek wapnia (o zawartości wodoru 4,8 %_{mas.}).

Zatem: **A** – CaO, **B** – Ca_3N_2 , **C** – CaH_2 .

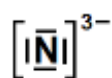
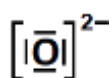
- b. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$



- c. Gazem **X** jest amoniak. Cząsteczka NH_3 ma kształt piramidy trygonalnej z atomem azotu w wierzchołku (cząsteczka ψ -tetraedryczna). Wolna para elektronowa przy azocie zajmuje więcej miejsca niż wiążące pary elektronowe, dlatego też kąty $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ mają mniejszą wartość niż w prawidłowym tetraedrze i wynoszą 107,3°.



- d. Związki **A**, **B** i **C** posiadają jednoatomowe aniony o stechiometrii O^{2-} , N^{3-} i H^- . Anion tlenkowy oraz azotkowy są izoelektronowe, i w stanach walencyjnych posiadają oktet elektronowy. Natomiast jon wodorkowy posiada parę elektronową na orbitalu walencyjnym 1s. Budowę elektronową przedstawiają następujące wzory elektronowe Lewisa:



- e. W wyniku reakcji hydrolizy azotku wapnia powstaje amoniak, który podczas ogrzewania ulatnia się z roztworu. Podczas przepuszczania amoniaku przez roztwór kwasu solnego zachodzi reakcja zobojętnienia zgodnie z równaniem: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Liczba moli NaOH zużyta na zmiareczkowanie nieprzereagowanego kwasu HCl w oznaczanej próbce wynosiła: $n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,120 \cdot 0,0200 = 2,4 \text{ mmol}$. Czyli w kolbie miarowej o objętości $100,0 \text{ cm}^3$ było $4,8 \text{ mmol HCl}$.

Początkowa ilość użytego kwasu solnego wynosiła: $C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,500 \cdot 0,0500 = 25,0 \text{ mmol}$, czyli z amoniakiem przereagowało $25,0 - 4,8 = 20,2 \text{ mmol HCl}$, co odpowiada ilości amoniaku wydzielonego w wyniku hydrolizy azotku wapnia.

Liczba moli Ca_3N_2 , który uległ hydrolizie wynosi: $n_{\text{Ca}_3\text{N}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{NH}_3} = 0,0101 \text{ mola}$, a jego masa: $m_{\text{Ca}_3\text{N}_2} = n_{\text{Ca}_3\text{N}_2} \cdot M_{\text{Ca}_3\text{N}_2} = 0,0101 \cdot 148,25 = 1,497 \text{ g}$.

Mieszanina **M1** zawiera: $\frac{m_{\text{Ca}_3\text{N}_2}}{m_{\text{M1}}} \cdot 100\% = \frac{1,497}{2,17} \cdot 100\% = 69,0\% \text{ Ca}_3\text{N}_2$ oraz $31,0\% \text{ CaO}$.

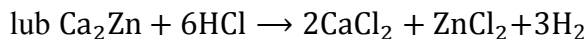
f. $\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta T} \text{CaH}_2$. W tej reakcji wodór jest utleniaczem.

$\text{CaO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta T} \text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Wodór jest zarówno utleniaczem, jak i reduktorem, czyli ulega reakcji dysproporcjonacji *red-ox*.

$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta T} 3\text{CaH}_2 + 2\text{NH}_3$. Wodór ulega dysproporcjonacji *red-ox* (zarówno redukuje się, jak i utlenia się).

g. Ponieważ faza międzymetaliczna **D** jest izostrukuralna z CeCu_2 to jej stechiometria musi wynosić 1:2, zatem może to być faza o stechiometrii CaZn_2 lub Ca_2Zn .

W wyniku roztwarzania stopu w kwasie solnym wydziela się wodór zgodnie z reakcją:

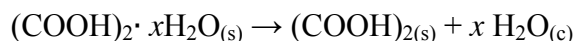


Podczas roztwarzania stopu wydzielilo się: $\frac{1,68 \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,075 \text{ mola wodoru}$.

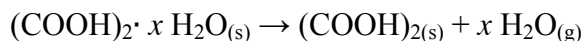
Masa molowa stopu wynosi: $\frac{4,272 \text{ g}}{\frac{1}{3} \cdot 0,075 \text{ mol}} = 170,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, zatem faza **D** to CaZn_2 .

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

a. Reakcja **A** to reakcja odwodnienia w trakcie której uwodniony kwas szczawiowy traci wodę hydratacyjną



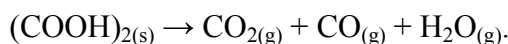
W typowych warunkach laboratoryjnych powstająca woda wydostaje się z tygielka, więc zapis



także jest poprawny.

b. Zgodnie z równaniem reakcji **A** przed i po reakcji liczba moli kwasu szczawiowego jest taka sama. Przed reakcją liczba moli uwodnionego kwasu szczawiowego wynosiła $12,6 \text{ mg} / (90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + x \cdot 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$, a po reakcji otrzymano $0,1 \text{ mola}$ bezwodnego kwasu szczawiowego, stąd liczba moli cząsteczek wody przypadająca na 1 mol kwasu szczawiowego w hydracie wynosi $x = 2$.

c. W trakcie rozkładu kwasu szczawiowego zachodzi głównie reakcja:

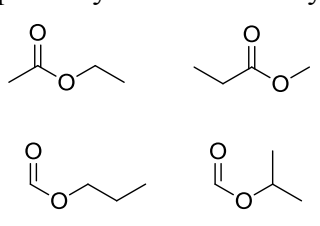
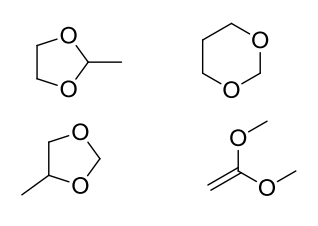
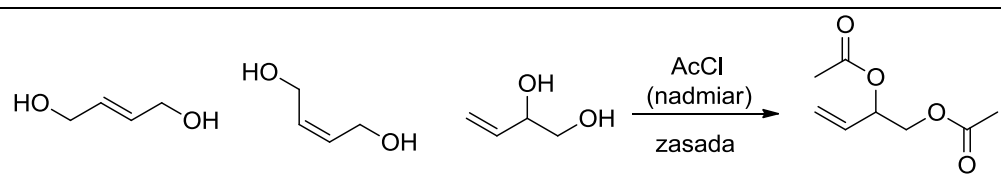
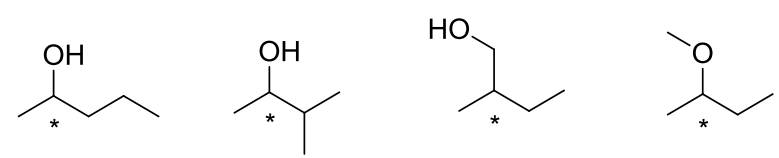
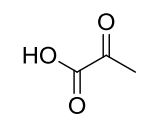
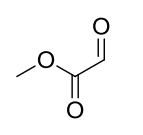
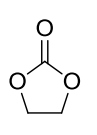


Częściowo kwas szczawiowy może rozkładać się także zgodnie z równaniem reakcji:



- d.* Korzystając z prawa Hessa otrzymujemy, że standardowa entalpia reakcji **B** wynosi 75,9 kJ/ (1 mol (COOH)₂), czyli 7,59 J/(9 mg (COOH)₂). Uwzględniając to, że wydajność reakcji wynosi 50 % otrzymujemy ostatecznie, że próbka pobrała w wyniku reakcji 3,8 J.
- e.* Wąski zakres temperatur wskazuje na przejście fazowe. Obserwowaną przemianą było topnienie.
- f.* W całkowicie otwartym tygielku kwas szczawiowy na skutek sublimacji został usunięty z próbki, w związku z czym nie był obecny w próbce w temperaturze, w której mógłby ulec stopieniu.
- g.* Ilość ciepła pobrana przez próbkę byłaby mniejsza. Gazowe produkty reakcji **B** wykonują pracę przeciwko ciśnieniu atmosferycznemu, w związku z czym jeżeli próbka jest szczelnie zamknięta, to potrzeba dostarczyć mniejszą ilość ciepła, aby zaszła reakcja z wydzieleniem produktów gazowych.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

<i>a.</i> Warunki zadania spełnia tylko wzór sumaryczny C₄H₈O₂  (estry)  (acetale)	
<i>b.</i> C₄H₈O₂ 	
<i>c.</i> Warunki zadania spełnia tylko wzór sumaryczny C₅H₁₂O 	<i>d.</i> Warunki zadania spełnia tylko wzór sumaryczny C₃H₄O₃  A (kwas pirogronowy)  B  C

ROZWIĄZANIE ZADANIA A6

Sekwencja peptydu: **Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe**

Aminokwas **I** – Asp: zawiera w cząsteczce grupę karboksylową w łańcuchu bocznym (Asp/Glu), stąd niska wartość pI, szkielet węglowy identyczny jak dla kwasu szczawiooctowego.

Aminokwas **II** – Arg: zawiera w cząsteczce grupę o właściwościach zasadowych (Arg/His/Lys), a skład pierwiastkowy sugeruje dużą zawartość azotu.

Aminokwas **III** – Val: zawiera w cząsteczce łańcuch boczny złożony wyłącznie z atomów węgla i wodoru (Ala/Ile/Leu/Pro/Val/Phe), masa cząsteczkowa o 14 g·mol⁻¹ (CH₂) mniejsza niż innego aminokwasu z tej grupy.

Aminokwas **IV** – Tyr: zawiera w cząsteczce pojedynczy pierścień aromatyczny (Phe/Tyr/His), reaguje z bromem (układ fenolowy).

Aminokwas **V** – Ile: łańcuch boczny złożony wyłącznie z atomów węgla i wodoru (Ala/Ile/Leu/Pro/Val), masa cząsteczkowa o $14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CH_2) większa niż innego aminokwasu z tej grupy ($\rightarrow$ Ile/Leu), posiada 2 centra stereogeniczne (C_α , C_β).

Aminokwas **VI** – His: zawiera w cząsteczce grupę o właściwościach zasadowych (Arg/His/Lys) oraz pojedynczy pierścień aromatyczny (Phe/Tyr/His).

Aminokwas **VII** – Pro: II-rzędowa amina w reakcji z ninhydryną daje żółte zabarwienie (aminy pierwszorzędowe dają fioletowe zabarwienie).

Aminokwas **VIII** – Phe: zawiera w cząsteczce łańcuch boczny złożony wyłącznie z atomów węgla i wodoru (Ala/Ile/Leu/Pro/Val/Phe) oraz pojedynczy pierścień aromatyczny (Phe/Tyr/His).

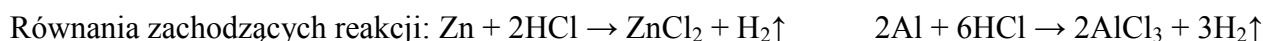
ROZWIĄZANIE ZADANIA A7

a. Ciśnienie suchego gazu wynosi $1006,58 - 31,46 = 975,12 \text{ hPa}$

$$p \cdot V/T = p_1 \cdot V_1/T_1 \Leftrightarrow V = p_1 \cdot V_1 \cdot T/(T_1 \cdot p)$$

$$V = (975,12 \text{ hPa} \cdot 78 \text{ cm}^3 \cdot 273 \text{ K}) / (298 \text{ K} \cdot 1013,25 \text{ hPa}) = 68,8 \text{ cm}^3$$

b. Oznaczmy liczbę moli Zn – x; liczbę moli Al – y



Liczba milimoli wydzielonego gazu to $68,8/22,400 = 3,070 \text{ mmol}$ ($22,400 \text{ cm}^3$ to objętość 1 milimola gazu w warunkach normalnych).

$$n_{\text{H}_2(\text{Zn})} = n_{\text{Zn}} = x \quad n_{\text{H}_2(\text{Al})} = 3/2 \cdot n_{\text{Al}} = 3/2 \cdot y$$

Układamy równania:

$$x + 3/2y = 0,00307$$

$$65,37 \cdot x + 26,98 \cdot y = 0,084$$

Po rozwiązaniu $x = 0,607 \text{ mmol Zn}$; $y = 1,642 \text{ mmol Al}$

Skład procentowy **% Al = 52,7** **% Zn = 47,3**

c. Ciśnienie gazu wynosi $1006,58 \text{ hPa}$

$$V = (1006,58 \text{ hPa} \cdot 78 \text{ cm}^3 \cdot 273 \text{ K}) / (298 \text{ K} \cdot 1013,25 \text{ hPa}) = 71 \text{ cm}^3 \text{ w warunkach normalnych.}$$

Liczba milimoli wydzielonego gazu to $71/22,400 = 3,170 \text{ mmol}$

Układamy równania:

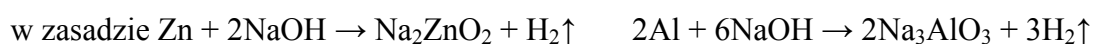
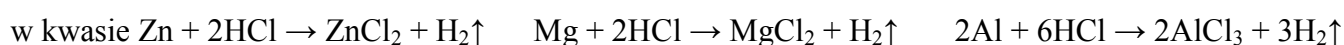
$$x + 3/2y = 0,00317 \quad 65,37 \cdot x + 26,98 \cdot y = 0,084$$

Po rozwiązaniu $x = 0,569 \text{ mmol Zn}$; $y = 1,734 \text{ mmol Al}$

Skład procentowy **% Al = 55,7** **% Zn = 44,3**

Uzyskany wynik znacznie odbiega od wyznaczonego z uwzględnieniem ciśnienia cząstkowego pary wodnej.

d. Należałoby wykonać dodatkowe oznaczenie roztwarzając stop w roztworze NaOH. W tym przypadku magnez by się nie roztworzył. Równania zachodzących reakcji:

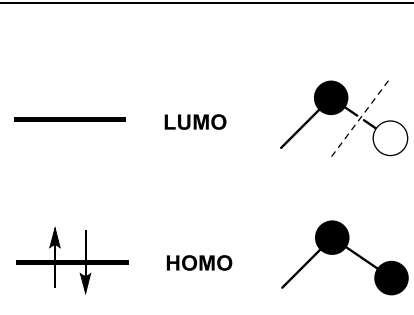


Równania reakcji zapisane z hydroksokompleksami też są w pełni poprawne.

Różnica w objętości zebranego gazu pomiędzy roztwarzaniem w kwasie, a roztwarzaniem w roztworze wodorotlenku odpowiadałaby ilości gazu z rozpuszczenia magnezu w kwasie.

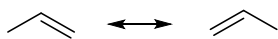
CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

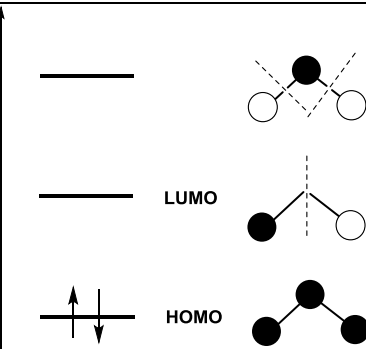
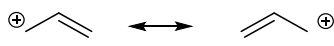
ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

a.  1-propen	
Struktury rezonansowe: brak	

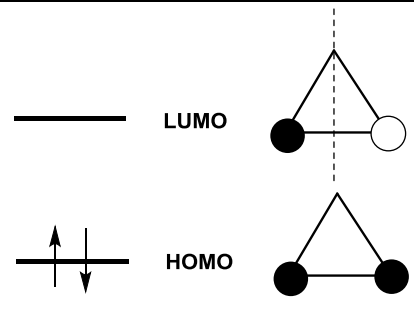
Orbitale molekularne 1-propenu są jakościowo identyczne z orbitalami etylenu, ponieważ tworzą je orbitale 2p tylko dwóch atomów węgla. Trzeci atom węgla posiada hybrydyzację sp^3 i wszystkie jego orbitale 2p wraz z orbitalami s biorą udział w wiązaniach C-H lub C-C. Związek ten nie ma trwałych struktur rezonansowych. 1-Propen nie jest aromatyczny ani antyaromatyczny ponieważ nie jest cykliczny.

Uwaga: narysowane poniżej struktury rezonansowe są BŁĘDNE, ponieważ trzeci atom węgla nie ma wolnych orbital 2p. Efektem tego jest różna długości wiązań C-C w cząsteczce 1-propenu i brak struktur rezonansowych.



b.  kation 1-propenylowy	
Struktury rezonansowe: 	

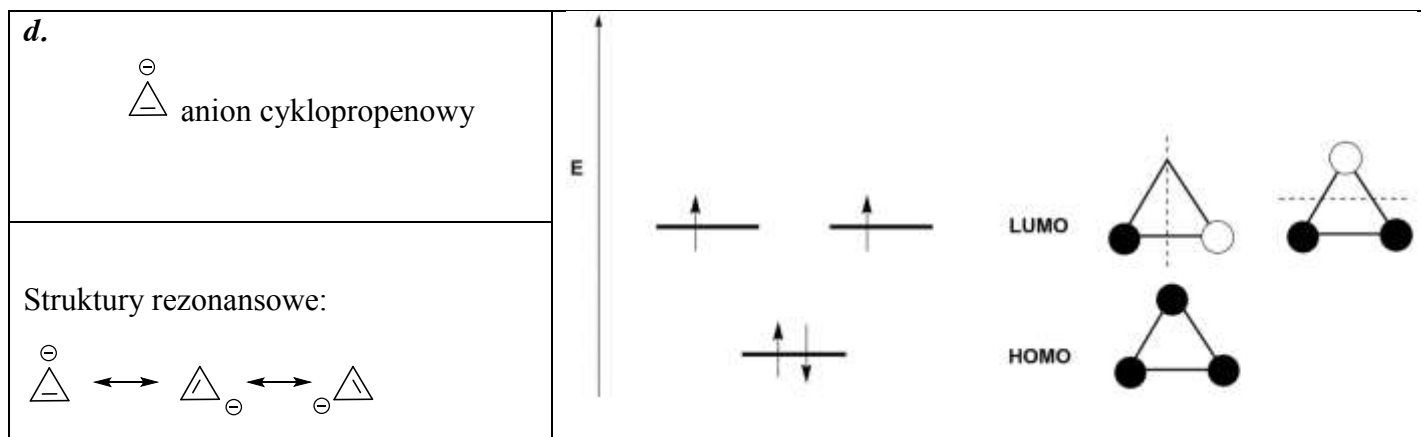
Orbitale molekularne kationu propylenowego są inne niż orbitale propenu, ponieważ tworzą je orbitale 2p trzech atomów węgla. Trzeci wolny atom węgla ma hybrydyzację sp^2 i jeden wolny orbital 2p, który nie bierze udziału w wiązaniach C-H. Wynikiem tego jest delokalizacja elektronów na całą cząsteczkę kationu, co przejawia się m.in. równą długością obydwu wiązań C-C w kationie oraz tym, że atomy węgla 1 oraz 3 są równocenne. Kation nie jest aromatyczny ani antyaromatyczny ponieważ nie jest cykliczny.

c.  cyclopropen	
Struktury rezonansowe: brak	

Orbitale molekularne cyclopropenu są jakościowo identyczne do orbitali etylenu, ponieważ tworzą je tylko orbitale 2p dwóch atomów węgla. Trzeci atom węgla ma hybrydyzację sp^3 i wszystkie jego orbitale

walencyjne (w tym 2p) biorą udział w wiązaniach C-H lub C-C. Związek ten nie ma struktur rezonansowych. Cyklopropen nie jest aromatyczny ani antyaromatyczny ponieważ nie ma układu sprzężonych wiązań podwójnych.

Uwaga: narysowane poniżej struktury rezonansowe są BŁĘDNE, ponieważ trzeci atom węgla nie ma wolnych orbitali 2p. Efektem tego jest różna długości wiązań C-C w cząsteczce i brak struktur rezonansowych.

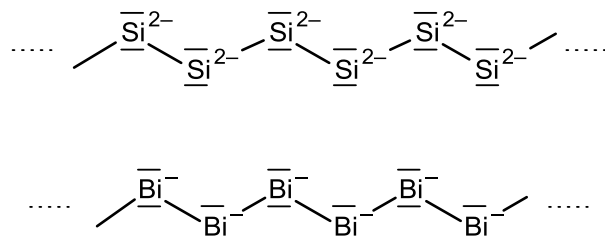


Orbitale molekularne anionu cyklopropylenowego są trochę podobne do orbitali kationu propylenowego, ale ponieważ jest to układ cykliczny to orbitale drugi i trzeci są zdegenerowane, tzn. mają taką samą energię i taką samą liczbę węzłów (jeden każdy). Na rysunku schematycznym trzeci atom węgla ma hybrydyzację sp^2 i jeden orbital 2p który nie bierze udziału w wiązaniach C-C oraz C-H, ale który zawiera wolną parę elektronową. Wynikiem tego jest delokalizacja elektronów na całą cząsteczkę anionu, co przejawia się m.in. równą długością wiązań C-C w anionie oraz tym, że atomy węgla 1, 2 oraz 3 są równocenne. Anion jest antyaromatyczny ponieważ jest cykliczny, elektrony są zdelokalizowane na cały anion oraz ma 4 elektrony π , przez co spełnia regułę $4n$ ($n = 1$). Jest również paramagnetyczny.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

- Pierwiastek **X** można zidentyfikować na podstawie stosunków stechiometrycznych w dwóch reakcjach opisanych w zadaniu. Do pierwszej reakcji wzięto $0,158 \text{ g} / 39,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 4,041 \text{ mmol}$ potasu, a do drugiej $0,171 \text{ g} / 39,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 4,373 \text{ mmol}$. Dzieliąc masy pierwiastka **X** wzięte do pierwszej i drugiej reakcji przez liczby moli potasu wzięte do tych reakcji otrzymamy odpowiednio $208,4$ i $418,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pozwala to zidentyfikować pierwiastek **X** jako bizmut o masie molowej $208,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i dodatkowo stwierdzić, że stosunki molowe reagentów w pierwszej i drugiej reakcji wynoszą odpowiednio 1:1 i 1:2. Identyfikację bizmutu potwierdza dodatkowo informacja, że związek **A**, czyli KBi, jest izoelektronowy z CaSi. Anion X^- ze związku **A** musi być anionem pierwiastka o ładunku rdzenia atomowego +5, żeby był izoelektronowy z Si^{2-} .
- Na podstawie obliczeń stechiometrycznych z poprzedniego punktu można zapisać wzory sumaryczne:
A – KBi
B – KBi_2
- W izoelektronowych anionach Bi^- oraz Si^{2-} na jeden rdzeń atomowy pierwiastka przypada 6 elektronów walencyjnych, co oznacza, że dwa z nich muszą zostać uwspólnione z sąsiednimi rdzeniami atomowymi, aby każdy z nich osiągnął oktet elektronowy. Taka sytuacja prowadzi do powstawania cząsteczek

pierścieniowych lub polimerycznych łańcuchów, podobnie jak w odmianach alotropowych siarki. Z treści zadania wynika, że zarówno aniony Bi^- jak i Si^{2-} mają budowę łańcuchową ${}^\infty[\text{Bi}]^-$ i ${}^\infty[\text{Si}]^{2-}$, zatem ich wzór elektronowy Lewisa wygląda następująco:



- d. Zmiana konformacji łańcuchowych anionów z helikalnej na płaską łańcuchowych pozwala na nakładanie się orbitali p_z krzemu o symetrii π względem wiązań Si-Si co pozwala na swobodne przepływanie elektronów pomiędzy nimi i w konsekwencji powoduje właściwości metaliczne. Podobny efekt jest obserwowany w amoniakacie związku **A** o stechiometrii $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Związek ten ma analogiczną strukturę krystaliczną do CaSi z płaskimi łańcuchowymi anionami ${}^\infty[\text{Bi}]^-$ i również wykazuje właściwości metaliczne. Należy tutaj zaznaczyć, że powyższe rozważania są jedynie przybliżeniem rzeczywistego, dużo bardziej skomplikowanego obrazu, polegającym na założeniu czysto jonowego charakteru wiązań w tych związkach.
- e. Rozróżnienie pomiędzy typami sieci regularnych możliwe jest poprzez sprawdzenie, jakim liczbom naturalnym odpowiadają stosunki odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych. W przypadku sieci prymitywnej możliwe są dowolne wskaźniki płaszczyzn sieciowych (hkl), stąd odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych są proporcjonalne kolejno do 1 ($= 1^2 + 0^2 + 0^2$), 2 ($= 1^2 + 1^2 + 0^2$), 3 ($= 1^2 + 1^2 + 1^2$), 4 ($= 2^2 + 0^2 + 0^2$), 5 ($= 2^2 + 1^2 + 0^2$), 6 ($= 2^2 + 1^2 + 1^2$), 8 ($= 2^2 + 2^2 + 0^2$) itd. Natomiast w przypadku sieci wewnątrznie i ściennie centrowanych część refleksów nie będzie się pojawiać ze względu na wygaszenia. Na przykład, w przypadku sieci ściennie centrowanej spośród podanych wcześniej liczb nie pojawią się refleksy, którym odpowiadają liczby 1, 2, 5 i 6.

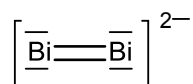
Korzystając ze wzoru Wulfa-Braggów: $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$, gdzie λ – oznacza długość fali, możemy policzyć odległości międzypłaszczyznowe refleksów zaobserwowanych na dyfraktogramie, i następnie policzyć odwrotności kwadratów tych liczb:

$2\theta_{hkl}$	d_{hkl}	$p = 1/d_{hkl}^2$	$p/p_{\min}$	$3p/p_{\min}$	n	hkl	$a / \text{\AA}$
16,11	5,4973	0,03309	1,00	3,00	3	111	9,522
26,46	3,3658	0,08827	2,67	8,00	8	220	9,520
31,13	2,8707	0,12135	3,67	11,00	11	311	9,521
32,55	2,7486	0,13236	4,00	12,00	12	222	9,522
37,76	2,3805	0,17647	5,33	16,00	16	400	9,522

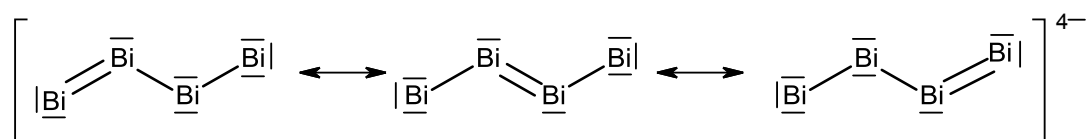
W czwartej kolumnie tabeli policzono stosunek odwrotności kwadratów danej odległości międzypłaszczyznowej i najmniejszej z tych odwrotności, dla której zaobserwowano refleks na dyfraktogramie. W kolumnie piątej znajdują się stosunki z kolumny czwartej pomnożone przez 3, tak żeby wszystkie z nich były zbliżone do liczb naturalnych. W kolumnie szóstej znajdują się sumy kwadratów wskaźników refleksów $h^2 + k^2 + l^2 = n$. Liczby te odpowiadają sieci ściennie centrowanej. W kolumnie siódmej

zamieszczono wskaźniki *hkl* poszczególnych refleksów. Warto zauważyć, że na dyfraktogramie nie pojawił się refleks 200 który nie musi być wygaszony w ogólnym przypadku sieci ściennie centrowanej, jednak w przypadku związku **B** jest on wygaszony z powodu obecności w strukturze krystalicznej dodatkowych elementów symetrii. W kolumnie ósmej umieszczono obliczony na podstawie równania kwadratowego parametr komórki elementarnej *a*. Średnia wartość stałej sieciowej wynosi $a_{sr} = 9,521 \text{ \AA}$.

- f. Wzór elektronowy Lewisa anionu można zapisać po zauważeniu, że anion ten jest izoelektronowy z cząsteczką ditlenu:



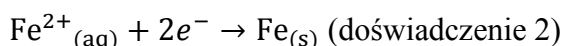
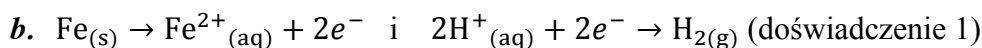
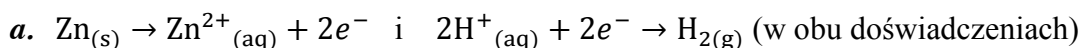
- g. Związek K_3Bi_2 zbudowany jest z kationów K^+ , anionów Bi_2^{2-} oraz zdelokalizowanych elektronów. Świadczy o tym, fakt, że po rozpuszczeniu tej substancji w etylenodiaminie z dodatkiem kryptandu otrzymuje się intensywnie zabarwiony roztwór oraz osad $(\text{K-kryptand}[2.2.2])_2\text{X}_2$. Silne zabarwienie roztworu pochodzi od solwatowanych elektronów, a dodatkowo informacja o właściwościach metalicznych K_3Bi_2 wskazuje, że wolne elektrony w nim są zdelokalizowane.
- h. Aniony Bi_4^{4-} są płaskie i zawierają 24 elektrony. Informacja o tym, że są płaskie wskazuje na to, że pomiędzy atomami Bi w anionach tych występują wiązania π . Można zatem strukturę elektronową tych anionów wyrazić za pomocą następujących wzorów mezoemerycznych:



Rząd wiązania Bi–Bi wynosi na podstawie powyższego wzoru $4/3$ i wiązania te powinny być krótsze niż wiązania pojedyncze. W związku K_5Bi_4 występują dodatkowo zdelokalizowane w obrębie całego kryształu elektrony nadające mu właściwości metaliczne. Gęstość elektronowa od tych elektronów występuje po części w antywiązących orbitalach π^* , co powoduje dodatkowe wydłużenie wiązań Bi–Bi tak, że są one jedynie nieco krótsze niż pojedyncze wiązania Bi–Bi.

- i. Jednoatomowe aniony bizmutu muszą zawierać oktet elektronów walencyjnych i w konsekwencji mają ładunek $3-$. Związek potasu zawierający te aniony będzie miał więc wzór sumaryczny K_3Bi .

Rozwiązanie zadania B3



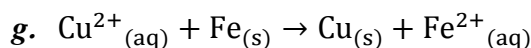
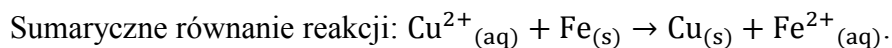
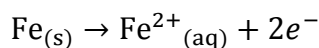
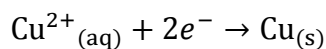
c. $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] = E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{2,303RT}{2F} \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{0,001}{0,05} \right] = -0,81 \text{ V}$

$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,53 \text{ V}$ (obliczenia analogiczne)

d. $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Fe}^{2+}] = E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{2,303RT}{2F} \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{0,000025}{0,1} \right] = -0,55 \text{ V}$

e. W analogicznych obliczeniach potencjał półogniwa cynkowego wynosi $-0,82\text{ V}$, jednak blaszka jest zanurzona w kwasie, związku z czym na półogniwie może zachodzić również wydzielanie wodoru, a to również będzie mieć wpływ na stężenie jonów cynku w próbce.

f. Żelazo jest położone w szeregu elektrochemicznym przed wodorem, a miedź za wodorem, dlatego w doświadczeniu 3 żelazo ulega utlenieniu, a miedź redukcji:



Czyli dla 1 mola zmiana masy płytki żelaznej wynosi $64 - 56 = 8\text{ g}$

$8\text{ g} - 1\text{ mol jonów żelaza przeszedł do roztworu}$

$10\text{ mg} - 1,25\text{ mmola}$

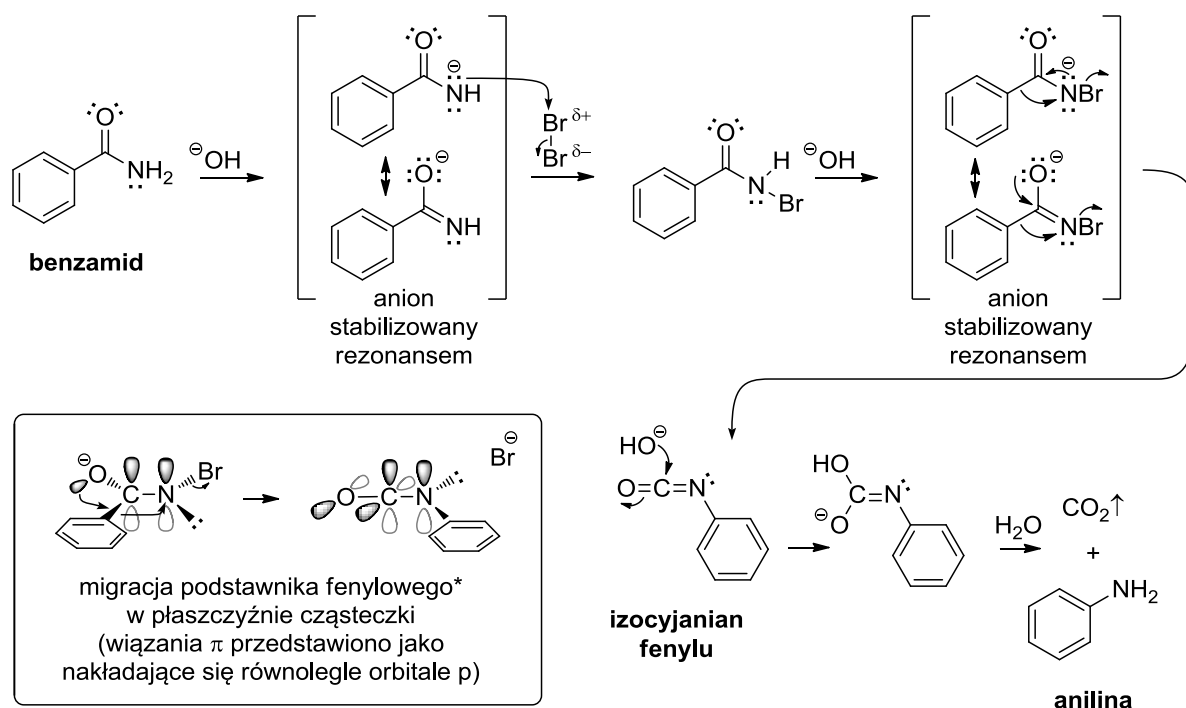
$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 56 = 70\text{ mg}$$

h. Należy użyć cynku ponieważ cynk, ze względu na położenie w szeregu elektrochemicznym będzie pełnił rolę anody, czyli będzie pierwszy ulegał korozji.

i. Pokrywanie warstwą cynku jest metodą skuteczniejszą niż warstwą lakieru – warstwa lakieru zapewnia ochronę tylko pod warunkiem, że jest nienaruszona. Warstwa metalu chroni również w przypadku jeżeli nie pokrywa w całości powierzchni widelca.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

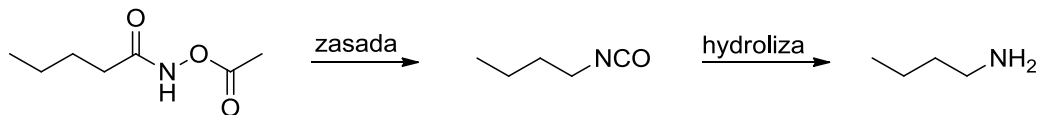
a. Mechanizm przegrupowania Hofmanna przedstawiony jest poniżej:



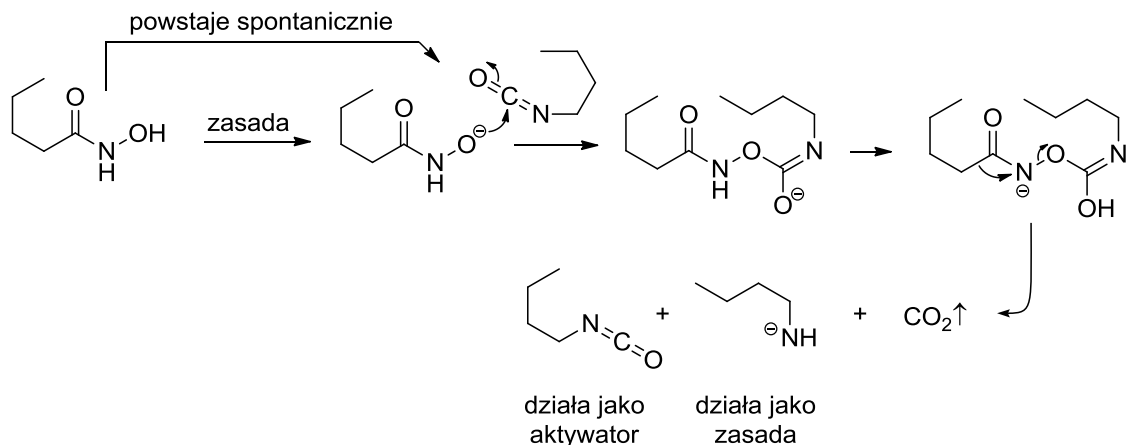
* - pierścień ustawiono na płasko dla uproszczenia

Warto zwrócić uwagę, że na projekcji trójwymiarowej migracja podstawnika fenylowego następuje w płaszczyźnie cząsteczki tworząc izocyjanian zawierający dwa skumulowane wiązania podwójne (ramka). Ruch elektronów na etapie migracji podstawnika (zakrzywione strzałki) możemy zapisać dla każdej ze struktur rezonansowych anionu *N*-bromoamidu (patrz nawias w górnym prawym rogu rysunku).

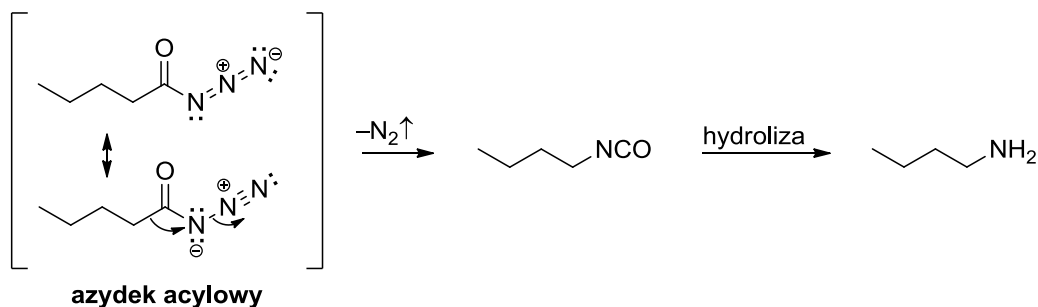
- b.** Mechanizm przegrupowania Lossena jest bardzo podobny do przegrupowania Hofmanna, z tą różnicą, że grupą opuszczającą nie jest anion halogenkowy (np. Br^-), lecz karboksylan (np. CH_3CO_2^-). Produktem przegrupowania i następczej hydrolizy przedstawionego związku będzie więc *n*-butyloamina.



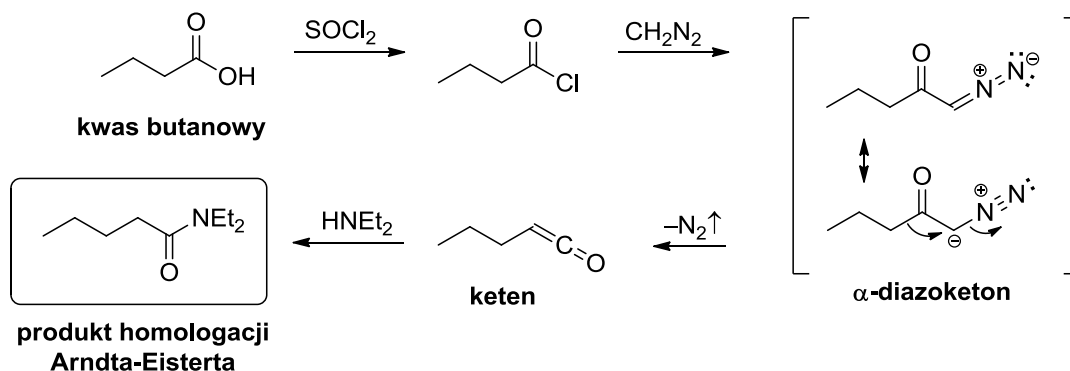
- c.** Wskazówka sugeruje, że w warunkach reakcji spontanicznie może utworzyć się pewna niewielka ilość izocyjanianu. Reakcja izocyjanianu z *O*-anionem kwasu hydroksamowego (podobnie jak w przypadku hydrolizy w warunkach zasadowych), prowadzi do pochodnej tego amidu, zawierającej na atomie azotu grupę opuszczającą.



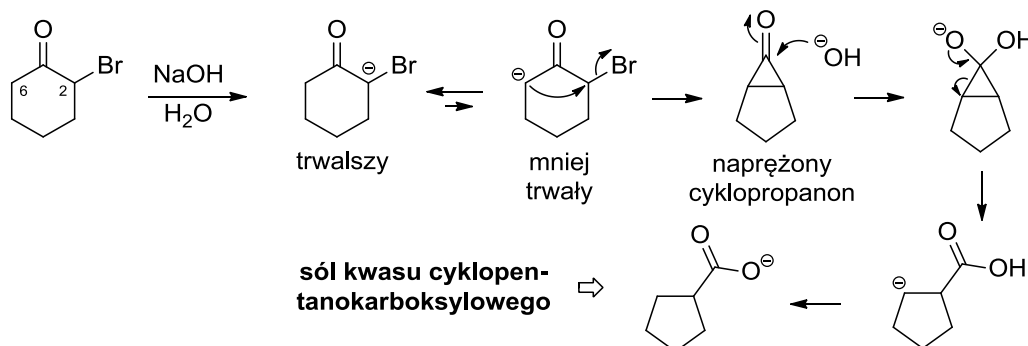
- d.** W przegrupowaniu Curtiusa azydków acylowych migracja podstawnika wypycha cząsteczkę azotu (N_2), która jest szczególnie dobrą grupą opuszczającą. Ładunek ujemny na atomie azotu związanym z grupą karbonylową występuje w jednej z form rezonansowych anionu azydkowego.



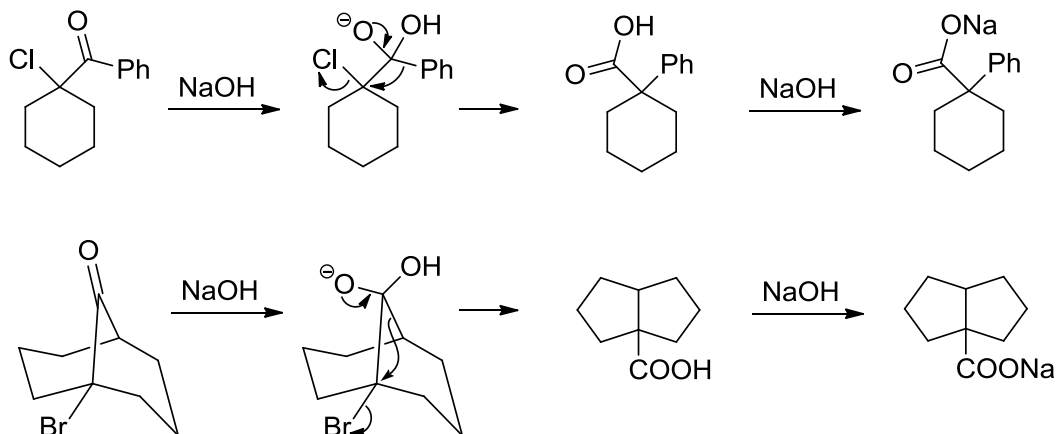
- e.** Mechanizm przegrupowania Wolffa wykazuje znaczne podobieństwo do przegrupowania Curtiusa, diskutowanego w punkcie d). Rozważając struktury rezonansowe α -diazoketonu możemy, podobnie jak dla azydków acylowych, zidentyfikować centrum nukleofilowe na atomie związanym bezpośrednio z grupą karbonylową. W efekcie migracja podstawnika i odejście grupy opuszczającej (N_2) prowadzi do układu skumulowanych wiązań podwójnych (podstawionego ketenu), a w reakcji z dietyloaminą tworzy się ostatecznie do amid o przedłużonym łańcuchu węglowym (*N,N*-dietyloamid kwasu pentanowego).



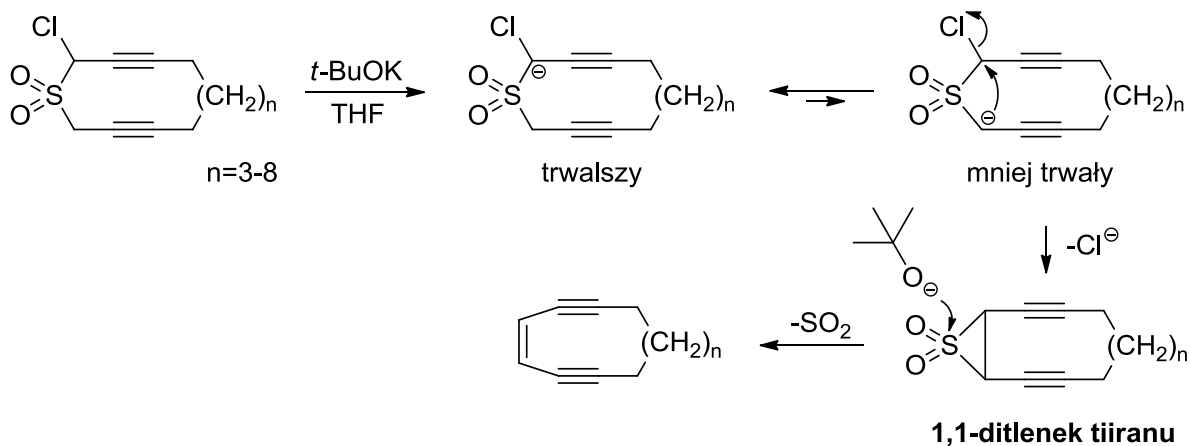
f. Mechanizm przegrupowania Faworskiego przedstawiony jest na schemacie poniżej:



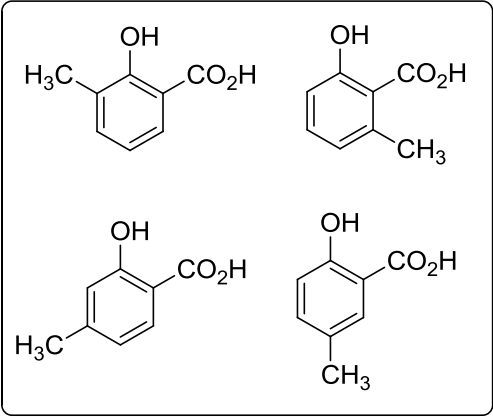
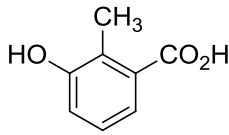
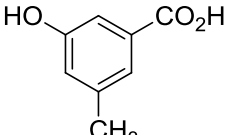
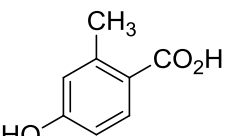
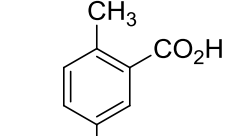
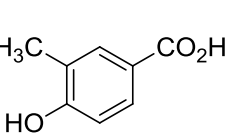
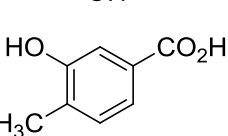
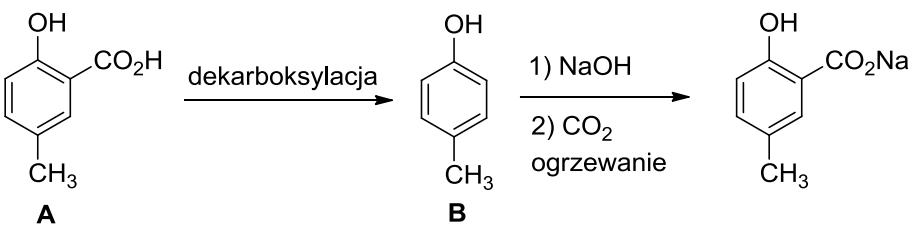
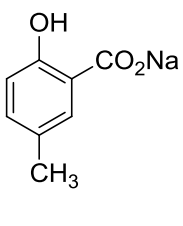
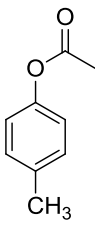
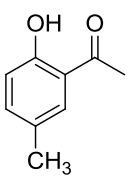
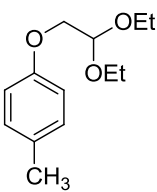
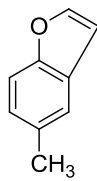
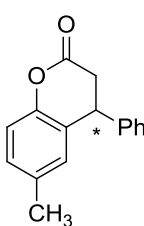
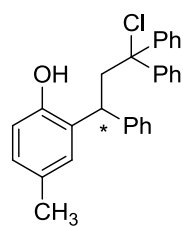
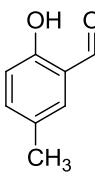
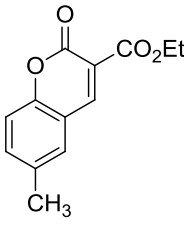
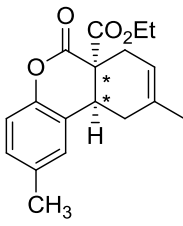
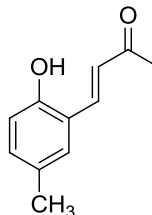
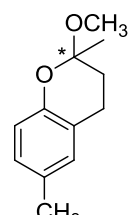
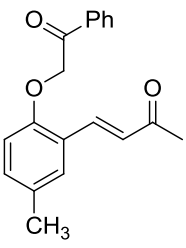
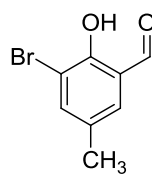
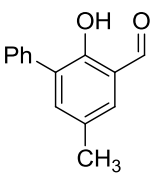
g. Ponieważ przedstawione poniżej substraty nie posiadają kwasowych atomów wodoru w pozycjach α względem grupy karbonylowej, jon wodorotlenowy działa jako nukleofil, przyłączając się do grupy karbonylowej. W kolejnym etapie migracja podstawnika (szkieletu węglowego) z jednoczesnym "wypchnięciem" anionu chlorkowego, prowadzi jak w punkcie f) do soli kwasów karboksylowych.

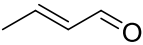
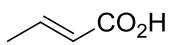
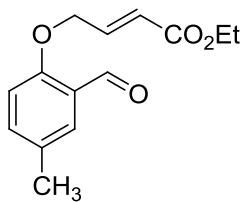
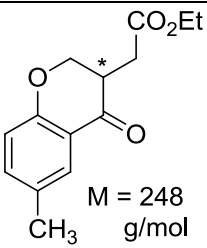
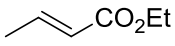
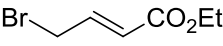


h.



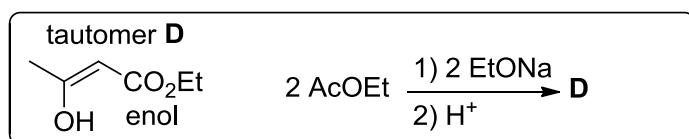
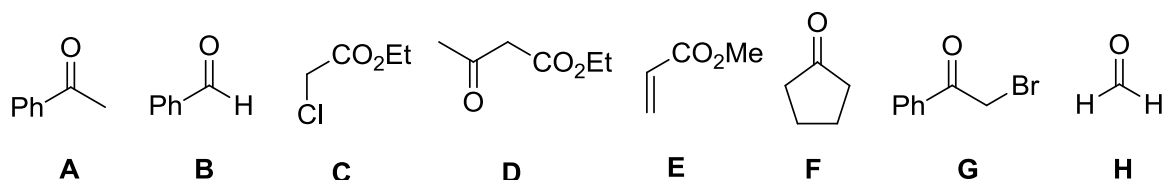
ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a.	 kwasy metylsalicylowe      
b.	 A dekarboksylacja B 1) NaOH 2) CO₂ ogrzewanie 
c.	 C  D  E  F M = 132 g/mol  G M = 238 g/mol  H  I  J M = 232 g/mol  K  L M = 176 g/mol  M  N cis/trans  O  P M = 212 g/mol

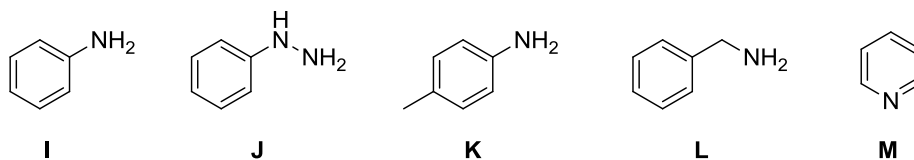
	 R	 S	 W	 Y
	 T	 U		M = 248 g/mol

ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

I.

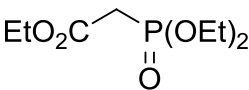
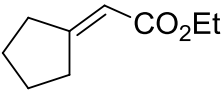
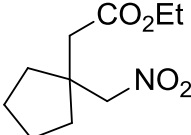
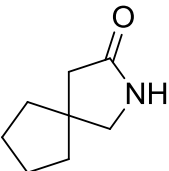
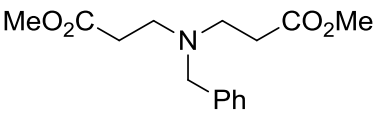
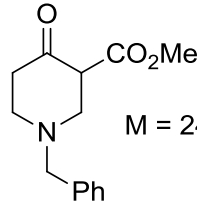
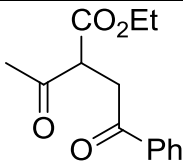
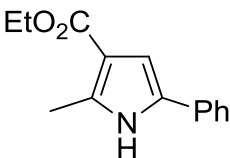
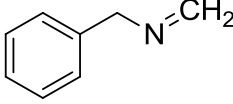
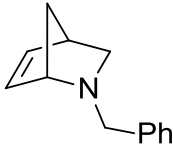
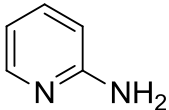
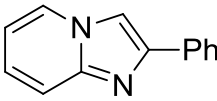
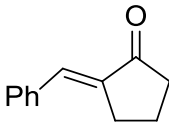
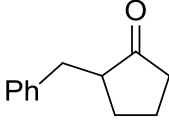
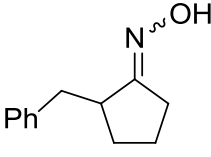
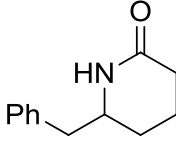
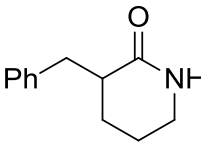
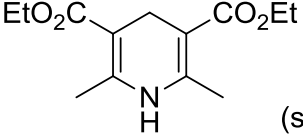
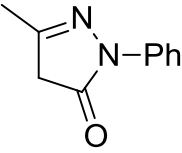
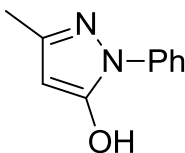


II.

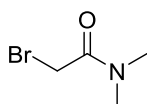


III.

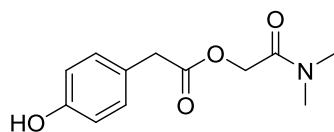
a)	<chem>O=C(C=Cc1ccccc1)c2ccccc2</chem> 1 <chem>O=C(Cc1ccccc1)C(c2ccccc2)C(=O)c3ccccc3</chem> 2 <chem>c1cc(ccc1N2C=CC(=C2)c3ccccc3)c4ccccc4</chem> 3 (synteza pirydyny Kröhnke) M = 307 g/mol
b)	<chem>c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)c3ccccc3</chem> 4 (synteza indoli Fishera) M = 193 g/mol (Emil Fisher - laureat Nagrody Nobla z 1902 roku) <chem>c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)C(c3ccccc3)C4=CC(=C5C=CC=CC5N4C6=CC=CC=C6)C7=CC=CC=C7</chem> 5 M = 474 g/mol
c)	<chem>O=C1C=CN(=C1)c2ccccc2</chem> 6 <chem>CCOC(=O)C1CN(=C1)c2ccccc2</chem> <i>trans</i> 7 <chem>CCOC(=O)C1CN(=C1)c2ccccc2</chem> <i>cis</i> M = 267 g/mol
d)	<chem>CCOC(=O)/C=C/CNc1ccc(C)cc1</chem> 8 <i>E/Z</i> <chem>Cc1ccc2c(c1)c(=O)c[nH]2</chem> 9 tautomery <chem>Cc1ccc2c(c1)c(O)c[nH]2</chem> M = 173 g/mol

e)	 10  11  12  13 M = 139 g/mol
f)	 14  15 M = 247 g/mol
g)	 16  17 (produkt reakcji Paala-Knorra) M = 229 g/mol
h)	 18 (nie jest wydzielany)  19 (produkt reakcji aza-Diels-Aldera) M = 185 g/mol
i)	 20 (produkt reakcji Cziczibabina)  21 M = 194 g/mol
j)	 22  23  24  25  uboczny M = 189 g/mol (produkt przegrupowania Beckmanna)
k)	 26 M = 253 g/mol (synteza dihydropirydyn Hantzsch)
l)	 27 tautomery  M = 174 g/mol

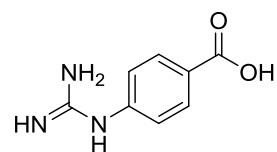
ROZWIĄZANIE ZADANIA B7



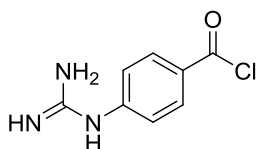
A



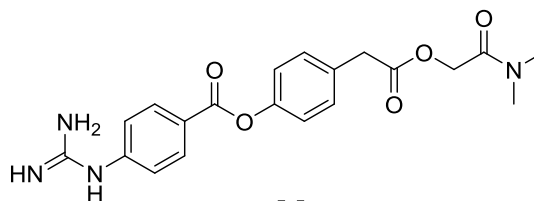
B



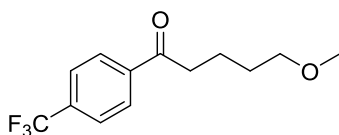
C



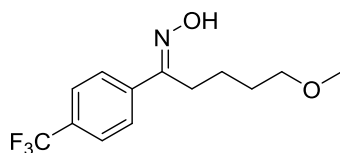
D



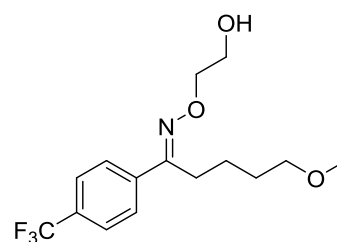
X



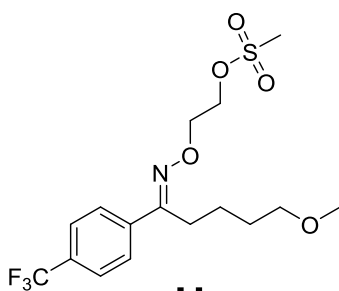
E



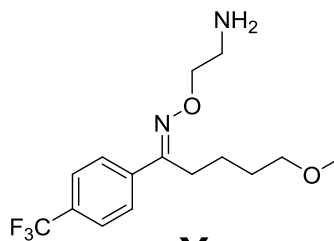
F



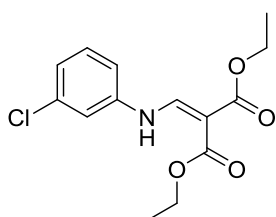
G



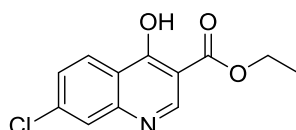
H



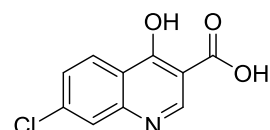
Y



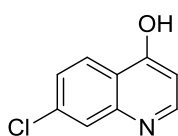
I



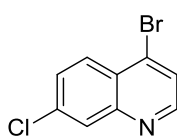
J



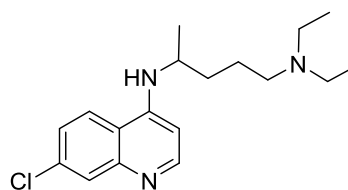
K



L



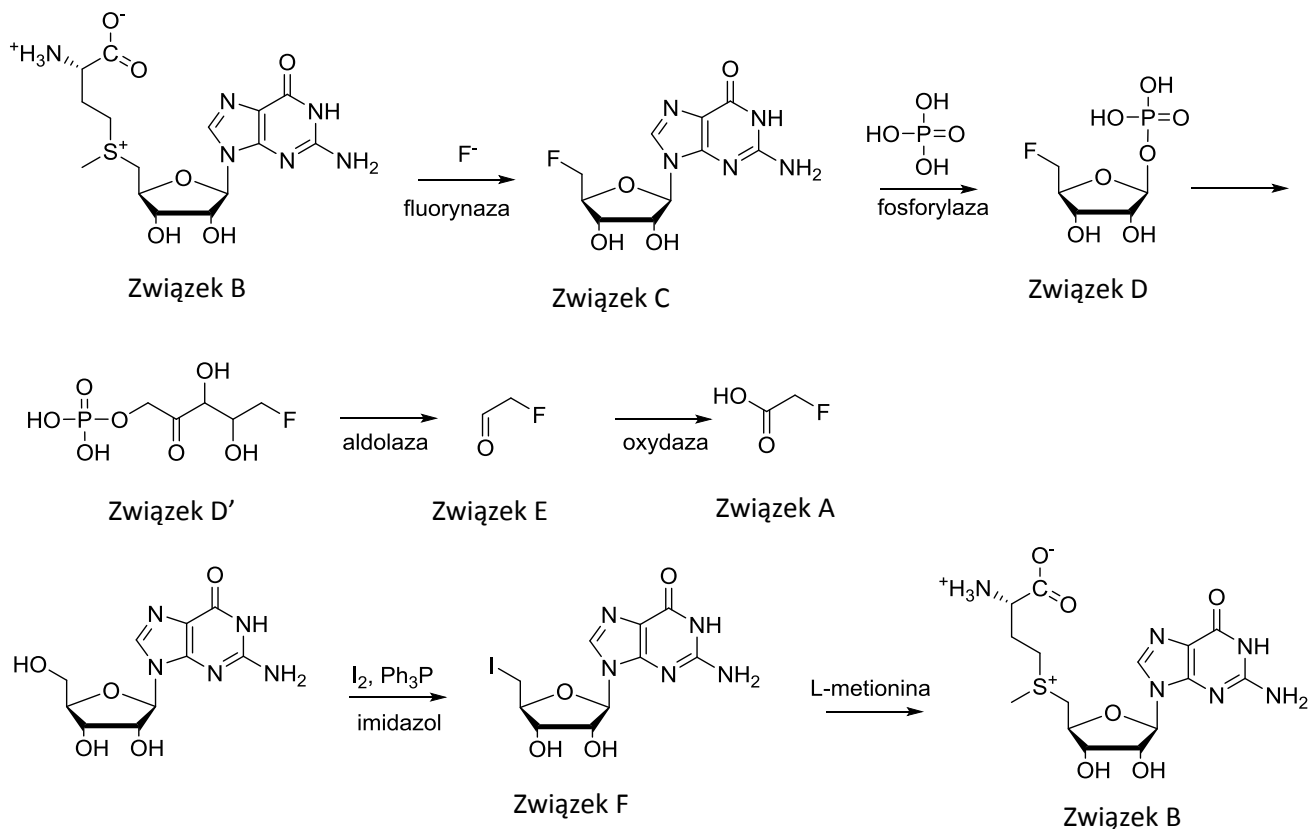
M



Z

ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

a.

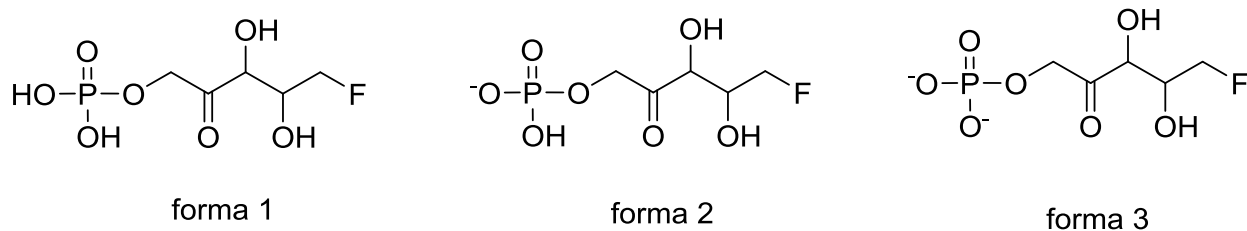


b. Widma NMR związku A:

1H NMR: 1H (br s), 2H (d) (ze względu na sprzężenie z F)

^{19}F NMR: 1F (t) (ze względu na sprzężenie z CH_2)

c.



pH 1 – przewaga formy 1

pH 5,5 – przewaga formy 2

pH 7,5 – przewaga formy 3

pH 6,5 – brak formy przeważającej, mniej więcej równomolowa mieszanina form 2 i 3.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

- a. Znajdujemy zawartość procentową tlenu. Wynosi ona odpowiednio 26,42% dla związku **A** i 26,69% dla związku **B**.

Dzieląc zawartości procentowe pierwiastków przez ich masy atomowe otrzymujemy:

	n_C	n_H	n_N	n_O	n_S
A	2,476	5,774	0,825	1,651	0,825
B	2,497	4,990	0,832	1,664	0,832

Dzieląc z kolei uzyskane wartości przez najmniejszą wartość w wierszu (zaokrąglając do liczb całkowitych) otrzymujemy :

	n_C	n_H	n_N	n_O	n_S
A	3	7	1	2	1
B	3	6	1	2	1

Tak więc uzyskuje się empiryczne wzory: **A** – $C_3H_7NO_2S$ **B** - $C_3H_6NO_2S$

- b. Obliczając masy molowe ze wzoru empirycznego otrzymujemy $M_A=121,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $M_B=120,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Porównując te wartości z masami 1 mola związku **A** i **B** można stwierdzić, że związek **A** ma wzór sumaryczny taki jak wzór elementarny, zaś wzór sumaryczny związku **B** to podwojenie jego wzoru elementarnego i wynosi $C_6H_{12}N_2O_4S_2$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

I

- a. Ciśnienie czystego CO_2 wynosi $1014,58 - 27,86 = 986,72 \text{ hPa}$

$$987,72 \cdot 98,7 = \frac{m_{\text{gazu}}}{44} \cdot 296 \cdot 8,314 \cdot 10^4 \rightarrow m_{\text{gazu}} = 0,174 \text{ g}$$

Zawartość procentowa = 34,8%

- b. Z próbki wydzielilo się 0,174 g CO_2 co stanowi 3,957 mmola.

W wyniku miareczkowania kompleksometrycznego oznaczono liczbę milimoli jonów wapnia:

$$n_{Ca} = n_{EDTA} = c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \quad n_{Ca} = 0,0170 \cdot 22,75 = 0,3868 \text{ mmol}$$

Uwzględniając, że do miareczkowania pobrano 1/10 część próbki całość oznaczonych jonów wapnia to 3,868 mmol.

Tak więc liczba milimoli CO_2 jest większa niż liczba milimoli wapnia, wobec czego część wydzielonego ditlenku węgla tj. 0,0891 mmol pochodzi prawdopodobnie z rozkładu $FeCO_3$. Zanieczyszczenia węglanowe w postaci $FeCO_3$ wynoszą 10,3 mg co stanowi 2,1%.

- c. Jeśli w roztworze znajdują się jony $Ca(II)$ i mała ilość jonów $Mg(II)$ to dodanie czerni eriochromowej T powoduje powstanie barwnego kompleksu $Mg(In)^+$. Miareczkowanie tej mieszaniny za pomocą EDTA powoduje najpierw powstawanie kompleksów $Ca(Y)^{2-}$ a w samej końcówce miareczkowania $Mg(Y)^{2-}$ z wyparciem wskaźnika i zmiany barwy roztworu na granatową.

II

- a. Oznaczmy liczbę mmoli CO przez x, CH_4 przez y a N_2 przez z.

$$x + y + z = 20,0/22,4 = 0,892$$

Korzystając z danych z tabeli

$$0,5x + 2y = (100,0 - 79,0)/22,4 = 21,0/22,4 = 0,938$$

Powstało CO₂ (z tablicy)

$$x + y = (79,0 - 61,0)/22,4 = 18,0/22,4 = 0,803$$

Po rozwiązaniu równań :

$$x = 0,446 \text{ mmol CO} \quad y = 0,357 \text{ mmol CH}_4 \quad z = 0,089 \text{ mmol N}_2$$

Procentowe ułamki molowe:

$$\text{CO} = 0,446 \cdot 100\% / 0,892 = 50\%; \quad \text{CH}_4 = 0,357 \cdot 100\% / 0,892 = 40\%; \quad \text{N}_2 = 0,089 \cdot 100\% / 0,892 = 10\%$$

b. Masa mieszaniny $m = m_{\text{CO}} + m_{\text{CH}_4} + m_{\text{N}_2}$

$$m_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \cdot M_{\text{CO}}; \quad m_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4}; \quad m_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2};$$

$$m = (0,446 \cdot 28 + 0,357 \cdot 16 + 0,089 \cdot 28) \cdot 10^{-3} = 0,02069 \text{ g}$$

$$m_{\text{C}} = (n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4}) \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{C}} = (0,446 + 0,357) \cdot 10^{-3} \cdot 12 = 0,00964 \text{ g}$$

Zawartość procentowa węgla w mieszaninie wynosi 46,6%.

Należy zaznaczyć, że możliwe jest obliczenie procentowej zawartości węgla bez obliczania mas mieszaniny (CO, CH₄ i N₂) i masy CO i CH₄.

III

a. Liczba mmoli CO₂: $(80,0 - 78,7)/22,4 = 1,3/22,4 = 0,058$

Liczba mmoli węglowodorów nienasyconych: $(78,7 - 75,5)/22,4 = 0,143$

Liczba mmoli O₂: $(75,5 - 75,1)/22,4 = 0,018$

Liczba mmoli CO: $(75,1 - 68,3)/22,4 = 0,304$

Liczba mmoli gazu świetlnego $80/22,4 = 3,571$

Procentowe ułamki molowe poszczególnych składników wynoszą:

$$0,058 \cdot 100\% / 3,571 = 1,6\% \text{ CO}_2$$

$$0,143 \cdot 100\% / 3,571 = 4,0\% \text{ węglowodorów nienasyconych}$$

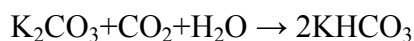
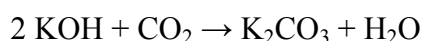
$$0,018 \cdot 100\% / 3,571 = 0,5\% \text{ O}_2$$

$$0,304 \cdot 100\% / 3,571 = 8,5\% \text{ CO}$$

$$3,049 \cdot 100\% / 3,571 = 85,4\% \text{ gazów nie absorbujących się (N}_2, \text{CH}_4)$$

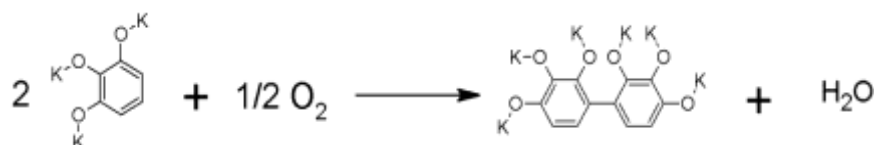
b. Równania reakcji pochłaniania gazów.

CO₂ absorbowany jest w 30% roztworze KOH, gdzie zachodzą reakcje:



Do pochłaniania tlenu stosowany jest zasadowy (KOH) roztwór pirogalolu C₆H₃(OH)₃.

W procesie tym, tlen utlenia pirogalolan potasu, a jednym z wielu produktów jest sól potasowa heksahydroksybifenylu.



Do absorpcji tlenku węgla stosowany jest amoniakalny roztwór chlorku miedzi(I), w którym powstają związki kompleksowe.



Obecność amoniaku powoduje przesuwanie równowagi reakcji w prawo:

