PROSIMY O BARDZO UWAŻNĄ LEKTURĘ PONIŻSZEGO TEKSTU

INFORMACJA DLA UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ DO UDZIAŁU W 68. OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ

W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół ponad-podstawowych, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas szkół podstawowych. **Udział w zawodach oznacza zaakceptowanie Regulaminu Olimpiady i wymaga zarejestrowania się na stronie internetowej www.olchem.edu.pl do dnia 22.10.2021 r. Kwalifikacja do zawodów w etapie wstępnym polega na obowiązkowym rozwiązaniu zadań, zawartych w części A niniejszego Informatora i przekazaniu pisemnych rozwiązań nauczycielowi do zatwierdzenia. Prace te muszą być podpisane imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy także podać swój numer telefonu i adres e-mail. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przesyłają następnie do odpowiednich Komitetów Okręgowych, do dnia 29.10.2021 r.**

Startujących w zawodach (I etap) obowiązywać będzie znajomość analizy jakościowej i całego materiału objętego programem klas liceum ogólnokształcącego z rozszerzonym programem chemii, niezależnie od profilu klasy, do której uczęszcza zawodnik, ze szczególnym uwzględnieniem tematyki sygnalizowanej w zadaniach w **części A folderu**. Od uczestników wyższych etapów (II i III) wymagana jest także znajomość podstaw analizy ilościowej, elektrochemii, kinetyki, termodynamiki chemicznej, analizy spektralnej UV-VIS, IR, NMR, emisyjnej spektrometrii atomowej, spektroskopii mas oraz podstaw analizy rentgenograficznej kryształów w stopniu sygnalizowanym w zadaniach **części B** niniejszego folderu.

Zawodnicy wszystkich etapów powinni także wykazywać się znajomością nazewnictwa chemicznego (systematycznego i zwyczajowego) oraz umiejętnością zapisu równań reakcji chemicznych, także w postaci jonowej.

W swoich pracach uczniowie powinni zwracać uwagę na poprawność języka oraz zwięzłość wypowiedzi. Z własnych kalkulatorów można korzystać tylko w trakcie zawodów I i II etapu.

ZALECANA LITERATURA

1) Podręczniki CHEMII i BIOLOGII do LO. (zakres rozszerzony) wydane po 2000;
2) „Zbiór zadań z Olimpiad Chemicznych", PWN, Warszawa 2014;
3) Bielański A., „Podstawy chemii nieorganicznej", PWN, Warszawa 2002 lub 2005;
4) McMurry J., „Chemia organiczna", PWN, Warszawa 2012;
5) Morrison R.T., Boyd R.N., „Chemia organiczna", PWN Warszawa 2013;
6) Atkins P. W., „Podstawy chemii fizycznej", Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002;
7) Galus Z. (red.), „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej", PWN Warszawa 2005;
8) Hulanicki A., „Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej", PWN Warszawa 1992;
9) Polskie Towarzystwo Chemiczne, „Nomenklatura związków nieorganicznych", Ossolineum 1988;
10) Szmal Z., Lipiec T., „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej", PZWL, Warszawa 1988;
11) Woliński J., Terpiński J., „Organiczna analiza jakościowa", Warszawa 1985;
12) Vogel A. „Preparatyka Organiczna", Rozdział VII, WNT, Warszawa 1984 lub 2006;
13) Berg J.M., Stryer L., Tymoczko J.L., „Biochemia", PWN 2011;
14) Filipowicz B., Więckowski W. „Biochemia", t. 1,2 PWN 1990;
15) „Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej nieorganicznej", Praca zbiorowa pod red. Śliwy A., Wydanie II, PWN, Warszawa 1987;
16) Minczewski J., Marczenko Z., „Chemia Analityczna", Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001, 2005;
17) Kołodziejczyk A., „Naturalne Związki Organiczne", Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2012;
18) Pigoń K., Ruziewicz Z., „Chemia Fizyczna", Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2005;
19) Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P., „Chemia organiczna", WNT, 2010;
20) Szczepaniak W. „Metody instrumentalne w analizie chemicznej" Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2011.
21) Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych", Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008.
22) „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych", Praca zbiorowa pod red. Zielińskiego W. i Rajcy A., WNT, Warszawa 1995.

Krótka informacja na temat 67. Olimpiady Chemicznej

W **I** etapie **67.** Olimpiady Chemicznej uczestniczyło **790** uczniów. Największą liczbę punktów – 99,26 (na 100 pkt. możliwych do zdobycia) uzyskał: **Adam Sukiennik,** uczeń 2 klasy Publicznego LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi.
W **II etapie** wzięło udział **302** uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 4 zadania teoretyczne (100 pkt.) i jedno zadanie z zagadnień laboratoryjnych (30 pkt). Najwyższą lokatę z wynikiem 118,71 pkt. uzyskał **Michał Lipiec,** uczeń 1 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie.
W dniu 17.04.2021 roku, 103 uczniów przystąpiło do **III etapu** Olimpiady. Zawodnicy rozwiązywali 4 zadania teoretyczne (100 pkt.) oraz jedno z zagadnień laboratoryjnych (40 pkt.). Najlepszy wynik – 126,72 pkt. uzyskał **Jakub Krajnik,** uczeń 2 klasy V LO im. Stefana Żeromskiego w Gdańsku. Komitet Główny Olimpiady Chemicznej przyznał tytuły Laureatów **31** uczestnikom III etapu, a **9** zawodników zostało wyróżnionych.
19 czerwca 2021 roku, w trybie zdalnym, odbyło się uroczyste zakończenie 67. Olimpiady Chemicznej.

Zwycięzcą 67. Olimpiady Chemicznej został:
JAKUB KRAJNIK

z 2 klasy V LO im. Stefana Żeromskiego w Gdańsku
nauczyciele: mgr Paweł Rudnicki-Velásquez

Lista Finalistów 67. Olimpiady Chemicznej

	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
1	**Krajnik**	Jakub Mariusz	2	V LO im. Stefana Żeromskiego	Gdańsk	mgr Paweł Rudnicki-Velásquez
2	**Siedlar**	Jakub	2	II LO im. Bolesława Chrobrego	Sopot	mgr Paweł Rudnicki-Velasquez mgr Anna Brzezicka
3	**Lipiec**	Michał Piotr	1	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski mgr Iwona Król Tomasz Ślusarczyk
4	**Skoczeń**	Bruno Andrzej	3	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś
5	**Sukiennik**	Adam Szymon	2	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz dr Krzysztof Klimaszewski
6	**Kwiatkowski**	Jakub Krzysztof	3	Uniwersyteckie LO	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan
7	**Malinowski**	Jakub	3	I LO im. Edwarda Dembowskiego	Zielona Góra	mgr Agnieszka Murawska dr Michał Zabiszak
8	**Buksak**	Roman	2	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek dr hab. inż. Krzysztof Lubkowski
9	**Zadworny**	Jan Robert	3	XIII LO	Szczecin	dr inż. Małgorzata Kępińska-Żerko
10	**Maćczak**	Dawid Michał	3	I LO im. Mikołaja Kopernika	Łódź	mgr inż. Maciej Sienkiewicz dr inż. Justyna Staluszka
11	**Przech**	Katarzyna Zofia	3	I LO im. Zbigniewa Herberta	Częstochowa	mgr Marta Bednarczyk dr Arkadiusz Owczarek
12	**Futyma**	Anna Maria	3	Uniwersyteckie LO	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan
13	**Jachowicz**	Jan	2	I LO im. Jana Długosza	Nowy Sącz	dr Anna Waksmundzka-Góra
14	**Blumowski**	Kacper Kamil	3	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
15	**Kalisz**	Jakub	3	I LO im. Mikołaja Kopernika	Krosno	mgr Katarzyna Sitek-Guzik
16	**Petryczkiewicz**	Kamil Daniel	3	V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk dr hab. inż. Michał Fedoryński
17	**Pająk**	Kacper	3	III LO im. Adama Mickiewicza	Katowice	mgr Monika Gałkiewicz

18	**Suchecka**	Natalia Anna	3	III LO im. Adama Mickiewicza	Wrocław	mgr Teresa Pikuta-Byrka dr Piotr Połomka
19	**Dziewiatowski**	Mikołaj	3	VIII LO im. Adama Mickiewicza	Poznań	Marta Supłat
20	**Buczak**	Jakub	3	CXXII LO im. Ignacego Domeyki	Warszawa	mgr Bożena Krawczyńska
21	**Cembrowski**	Krzysztof	2	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr. Hubert Bednarski mgr. inż. Agnieszka Kuś
22	**Tokarska**	Julia	2	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
23	**Łaba**	Piotr	2	I LO im. ONZ	Biłgoraj	dr Włodzimierz Kuśmierczuk dr Jadwiga Stachowicz
24	**Grzegrzółka**	Łukasz	3	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Szymon Kucharski
25	**Pielok**	Mateusz Leszek	3	I LO im. prof. Zbigniewa Religi	Zabrze	mgr. Justyna Wojciechowska dr Arkadiusz Owczarek
26	**Kawka**	Aleksandra	2	I LO im. Stanisława Staszica	Lublin	mgr Piotr Jakubiec
27	**Kusior**	Jakub, Tomasz	2	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
28	**Siąkała**	Kacper	3	Technikum nr IV	Jastrzębie-Zdrój	mgr Jerzy Maduzia
29	**Pazdro**	Daniel Franciszek	2	II LO im. Mikołaja Kopernika	Mielec	lek. Patryk Wiśniewski mgr Anna Lewandowska
30	**Szpak**	Maciej	2	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk Jakub Narodowiec
31	**Rymarz**	Jakub Maksymilian	3	III LO im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin

Zawodnicy wyróżnieni						
1	Kochanowski	Krzysztof Jan	3	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk
2	Stodółkiewicz	Szymon Krzysztof	3	VI LO im. Janusza Korczaka	Sosnowiec	mgr Małgorzata Korżak
3	Jażdżewska	Adrianna Maria	2	V LO im. Stefana Żeromskiego	Gdańsk	dr inż. Tomasz Boinski
4	Madej	Mikołaj	2	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski mgr Iwona Król
5	Bugla	Kacper Marcin	3	II LO im. Andrzeja Frycza Modrzewskiego	Rybnik	mgr Małgorzata Kamińska dr Arkadiusz Owczarek
6	Wojciechowski	Ksawery	3	III LO im. Cypriana Kamila Norwida	Konin	mgr Aniela Burda
7	Kaszuba	Sebastian Jakub	3	II LO im. płk. Leopolda Lisa-Kuli	Rzeszów	mgr Marzena Kozub
8	Owecki	Wojciech	3	II LO im. Generałowej Zamoyskiej i Heleny Modrzejewskiej	Poznań	mgr Ewa Staninska dr Damian Mikulski
9	Prokopski	Mikołaj Stanisław	3	I LO im. Juliusza Słowackiego	Przemyśl	dr Justyna Sekuła mgr Marian Sztaba mgr inż. Katarzyna Harasimowicz-Gąska

Skład reprezentacji na 53. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Japonii

Olimpiada będzie odbywała się w trybie zdalnym

1. Bruno Skoczeń	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa
2. Michał Lipiec	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków
3. Jakub Kwiatkowski	Uniwersyteckie LO	Toruń
4. Adam Sukiennik	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej	Łódź

Informacja na temat ostatniej Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 21 – 29 lipca 2020 r. w Istambule, Turcja. Wzięło w niej udział 231 zawodników z 59 krajów. Zawody przeprowadzono zdalnie w dniu 25 lipca 2020 r.

W skład polskiej reprezentacji wchodzili:

1. **Tomasz Ślusarczyk** z V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie, finalista (5. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej, laureat 6. miejsca 65. Olimpiady Chemicznej oraz laureat 2. miejsca 64. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: mgr Iwona Król, dr Wojciech Przybylski);
2. **Michał Lipiec** z SSP nr 1 im. Ewarysta Estkowskiego w Łodzi, finalista (3. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: mgr Maciej Sienkiewicz, dr Justyna Staluszka, mgr Dorota Taźbierska);
3. **Adam Sukiennik** z Publicznego LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi, finalista (4. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej, laureat 7. miejsca 65. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz, dr Krzysztof Klimaszewski);
4. **Wojciech Michalski** z IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie, finalista (7. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: Wojciech Łyczek, mgr Anna Kończyk, mgr Agata Jagielska).

Opiekunami naszej reprezentacji (i zarazem – członkami Międzynarodowego Jury) było dwoje pracowników naukowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: **prof. dr hab. Marek Orlik** (przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej) i **prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik** (wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego).
Zawodnicy rozwiązywali 9 zadań teoretycznych. Pierwsze miejsce w klasyfikacji indywidualnej zdobył Alex Zihan Li (USA), a na następnych pozycjach ulokowali się, kolejno zawodnicy z Korei Płd., Chin i Wietnamu.

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

1. **Tomasz Ślusarczyk** – **srebrny** medal (28. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Michał Lipiec** – **brązowy** medal (77. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Adam Sukiennik** – **brązowy** medal (92. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Wojciech Michalski** – **brązowy** medal (103. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Strącanie osadów

Eksperymentalnie wyznaczona rozpuszczalność soli PbF_2 wynosi 0,533 $g \cdot dm^{-3}$.

Polecenia:

a. Oblicz iloczyn rozpuszczalności (K_{so}) tej soli.

b. Do 10 ml roztworu zawierającego $3 \cdot 10^{-5}$ mola jonów F^- dodano 20 ml roztworu zawierającego $3 \cdot 10^{-4}$ mola jonów Pb^{2+}. Czy wytrąci się osad PbF_2? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.

ZADANIE A2

Związki siarki jako popularne utleniacze

W licznej grupie związków siarki znajdziemy popularne utleniacze takie jak dostępne handlowo sole **A** i **B**. Obie analizowane sole wywodzą się z dwóch różnych kwasów nadtlenosiarkowych, odpowiednio **C** i **D**. Kwas **C** otrzymuje się w wyniku elektrolizy niezbyt rozcieńczonych (~50%) roztworów kwasu siarkowego(VI) dla dużych gęstości prądu. Kwas **C** można wydzielić w postaci krystalicznej. W stanie stałym i roztworze ulega rozkładowi pod działaniem wody do kwasu siarkowego(VI) i związku **E**. Natomiast prowadząc rozkład kwasu **C** wobec wody w niższej temperaturze można otrzymać kwas **D** i kwas siarkowy(VI). Alternatywną reakcją otrzymywania kwasu **D** jest reakcja związku **E** z innym, zawierającym siarkę kwasem (**F)** o masie molowej 116,5 $g \cdot mol^{-1}$.

Polecenia:

a. Napisz reakcje elektrodowe zachodzące w trakcie elektrolizy roztworu kwasu siarkowego(VI) prowadzące do otrzymania kwasu **C**. Oblicz stężenie molowe kwasu **C** po elektrolizie 100 cm^3 50% roztworu kwasu siarkowego(VI), wiedząc, że na katodzie i anodzie wydzieliło się odpowiednio 20,0 i 5,0 cm^3 gazów. W obliczeniach załóż warunki normalne i brak zmiany objętości roztworu.

b. Wiedząc, że masa molowa soli **A** wynosi 228,2 $g \cdot mol^{-1}$ ustal wzór soli **A**.

c. Zapisz reakcje rozkładu kwasu **C** oraz alternatywną reakcję otrzymywania kwasu **D**.

d. Narysuj wzory elektronowe Lewisa anionów kwasów **C** i **D**.

e. Sól **B** jest handlowo dostępna w postaci stabilnej soli potrójnej. Zawiera ona dwie inne, stabilne i nie będące utleniaczami sole **M1** i **M2** w stosunku molowym 1:1.
Wiedząc, że masa molowa soli potrójnej wynosi 307,4 $g \cdot mol^{-1}$, we wszystkich solach występuje siarka i ten sam kation metalu, którego zawartość wagowa w soli B wynosi 25,7%, określ wzór soli **B** i **soli potrójnej**.

Masy molowe (w $g \cdot mol^{-1}$):
H – 1,00, O – 16,00, S – 32,065.

ZADANIE A3

Półogniwo chlorowe

Pomiarów potencjału danego układu utleniania-redukcji (układ redos) można dokonywać względem półogniwa wodorowego, często nazywanego także elektrodą wodorową. Jest ono skonstruowane w taki sposób, że gazowy wodór obmywa kolektor prądu (zwykle blaszkę platynową) zanurzony w danym roztworze. Równowaga, która się ustala w tym układzie, dotyczy reakcji zachodzącej pomiędzy $H_{2(g)}$ a $H^+_{(aq)}$. Przyjmuje się, że potencjał standardowej elektrody wodorowej (SHE) równa się 0,000 V we wszystkich temperaturach. W przypadku tego półogniwa, ciśnienie gazowego wodoru równa się 1 bar, a aktywność jonów $H^+_{(aq)}$ wynosi 1.

Innym przykładem półogniwa gazowego jest elektroda chlorowa. Jest ono zbudowane w analogiczny sposób do półogniwa wodorowego z tą różnicą, że w procesie elektrochemicznym uczestniczą chlorki a kolektor prądu obmywany jest strumieniem gazowego chloru.

Przygotowano roztwór zawierający 0,02 $mol \cdot dm^{-3}$ jonów chlorkowych i napełniono nim naczynie elektrody gazowej. Rozpoczęto przepuszczanie gazowego chloru przez roztwór. Jego ciśnienie wynosiło 0,53 bara w temperaturze 25^0C. Po osiągnięciu stanu równowagi, zmierzono potencjał tego półogniwa przeliczając jego wartość względem standardowej elektrody wodorowej (SHE) oraz nasyconej elektrody kalomelowej (SCE).

Przyjmij, że współczynniki aktywności jonów w roztworze równają się 1 oraz że stężenie jonów chlorkowych podczas przepuszczania gazowego chloru przez układ nie ulega zmianie.

$E^o(Cl^-/Cl_2)$ = 1,360 V (względem SHE), 1 bar = 10^5 Pa

Polecenia:

a. Napisz równanie obrazujące równowagę ustalającą się w półogniwie chlorowym między gazowym chlorem a jonami chlorkowymi oraz równanie Nernsta dla tego układu.

b. Oblicz potencjał tego półogniwa względem standardowego półogniwa wodorowego (SHE).

c. Oblicz potencjał tego półogniwa względem półogniwa kalomelowego (SCE).
Potencjał elektrody kalomelowej (SCE) względem standardowej elektrody wodorowej (SHE) w temperaturze 25^0C równa się + 0,244 V.

d. Jak zmieni się potencjał badanego półogniwa, jeśli stężenie chlorków w roztworze wzrośnie 2,5-krotnie a ciśnienie gazowego chloru pozostanie bez zmian?

ZADANIE A4

Oznaczenia radiometryczne

Jednym ze sposobów oznaczania wieku substancji jest wykorzystanie technik radiometrycznych polegających na pomiarze aktywności promieniotwórczej radioizotopów zawartych w analizowanych próbkach. Rozpad promieniotwórczych jąder opisywany jest równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. W przypadku próbek ciekłych, przygotowanych w XX wieku można wykorzystać datowanie na podstawie zawartości w nich trytu. Ten izotop wodoru ulega przemianie beta minus, a jego okres półtrwania wynosi 12,33 lat.

Warto nadmienić, że pomiary zawartości radioizotopów w próbkach np. mleka, mięsa, wody są wykonywane rutynowo.

01.01.2021 przeprowadzono powtórne oznaczenie trytu jednej spośród analizowanych w latach 90-tych XX wieku próbek A, B, C, D wody gruntowej. Ustalono, że zawartość tego radioizotopu w 2021 roku wyniosła 0,5 Bq/ml (1 Bq = 1 rozpad/s).

Aktywność trytu w próbkach, w odpowiednich latach, została zestawiona w Tabeli 1:

Tabela 1. Aktywność promieniotwórcza H-3 w analizowanych próbkach wód gruntowych

Próbka	Data dokonania pomiaru radiometrycznego	Oznaczona aktywność trytu (Bq/ml)
A	01.01.1991	5,0
B	01.01.1992	3,6
C	01.01.1993	2,4
D	01.01.1994	1,4

Polecenia:

a. Napisz jaki izotop powstaje w wyniku rozpadu H-3 oraz równanie omawianej przemiany promieniotwórczej.

b. Po ilu latach, licząc od roku 2021, aktywność trytu spadnie poniżej 0,1 Bq/ml w analizowanej próbce?

c. Rozstrzygnij, na podstawie dokonanych obliczeń, którą próbkę poddano powtórnej analizie.

d. Oblicz, ile atomów H-2 znajduje się w 2 μg gazowego wodoru przyjmując, że tego zawartość stabilnego izotopu jest na poziomie 0,015% wagowych.

ZADANIE A5

Węglowodory w syntezie organicznej

Trudno wyobrazić sobie współczesny świat bez węglowodorów. Wchodzą one w skład wielu paliw, rozpuszczalników, służą do produkcji polimerów oraz są podstawowymi surowcami w syntezie sfunkcjonalizowanych związków organicznych, które następnie wykorzystuje się do otrzymywania bardziej złożonych cząsteczek, mających zastosowanie np. jako leki.

I. Węglowodór **A** w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym jest gazem. To główny składnik jednego z popularnych paliw. Związek ten nie odbarwia roztworu wody bromowej. W wyniku rodnikowego chlorowania węglowodoru **A** powstają dwa produkty monochlorowania **A1** i **A2**, spośród których tylko **A1** jest chiralny.

II. Węglowodór **B** to gaz, który odbarwia roztwór wody bromowej. Jest kluczowym składnikiem w produkcji jednego z ważnych polimerów. W obecności kwasu reaguje z wodą tworząc achiralny produkt **B1** zawierający 60,0%$_{mas.}$ węgla. Utlenianie **B** w odpowiednich warunkach prowadzi natomiast do powstania chiralnego związku **B2** zawierającego mały pierścień. Związek **B2** można uzyskać również działając zasadą (np. NaOH) na produkt otrzymany w reakcji **B** z wodą bromową.

III. Węglowodór **C** zawiera 92,3% $_{mas.}$ węgla. W reakcji z Br_2 wobec kwasu Lewisa (np. $FeBr_3$) powstaje wyłącznie jeden produkt **C1** zawierający 50,9% $_{mas.}$ bromu. Ponadto **C** nie reaguje z bromem w obecności światła.

IV. Węglowodór **D** zawiera 14,3%$_{mas.}$ wodoru i nie odbarwia roztworu wody bromowej. Jego temperatura wrzenia wynosi 81°C. W przypadku chlorowania **D** wobec światła powstaje tylko jeden produkt **D1**, zawierający 30,0% $_{mas.}$ chloru.

V. Węglowodór **E** to związek pośredni w przemysłowej syntezie ważnych pochodnych tlenowych **E1** i **E2**. Masa molowa **E** wynosi 120,0 g·mol^{-1}, a na skalę przemysłową jest otrzymywany w wyniku ogrzewania węglowodorów **B** i **C** w obecności kwasu Lewisa. Utlenianie związku **E** tlenem (reaguje 1 mol O_2) w obecności inicjatorów rodników, z następczym przegrupowaniem, prowadzi do otrzymania **E1** i **E2**. Ponadto wiadomo,, że **E1** można również uzyskać utleniając **B1**. Natomiast **E2** łatwo ulega reakcji nitrowania, tworząc dwa główne produkty **E3** zawierające 10,1%$_{mas.}$ azotu. Jeden z tych izomerów jest wykorzystywany w produkcji popularnego leku przeciwbólowego i przeciwgorączkowego **E4**.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych (g·mol^{-1}):

C – 12,0, H – 1,0, O – 16,0, N – 14,0, Cl – 35,5 i Br – 79,9.

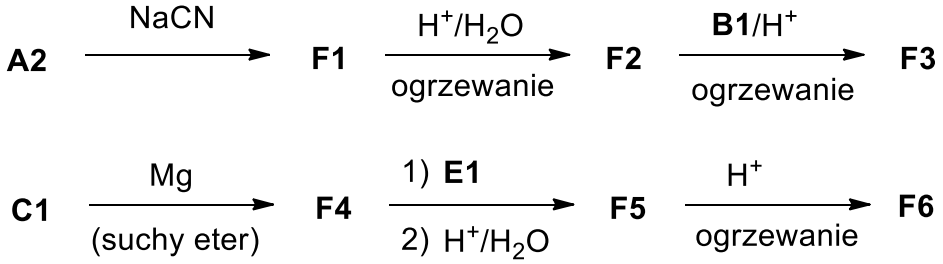
Polecenia:

a. Podaj wzory strukturalne związków **A – A2**, **B – B2**, **C**, **C1**, **D**, **D1**, **E – E3**.

b. Podaj wzory strukturalne wszystkich możliwych produktów rodnikowego chlorowania **D**, zawierających 46,4%$_{mas.}$ chloru. Uwzględnij wszystkie stereoizomery i zaznacz które z nich są enancjomerami.

c. Ustal strukturę substancji aktywnej **E4** leku przeciwbólowego, zakładając że do jego syntezy użyto izomer **E3**, w którym grupa nitrowa położona jest dalej od drugiej grupy funkcyjnej. Odpowiedni izomer **E3** poddano działaniu żelaza w kwasie solnym. Po zobojętnieniu mieszaniny reakcyjnej uzyskany produkt potraktowano równomolową ilością bezwodnika octowego, w wyniku czego uzyskano związek **E4**.

d. Uzupełnij poniższe schematy i podaj wzory strukturalne związków **F1–F6**.

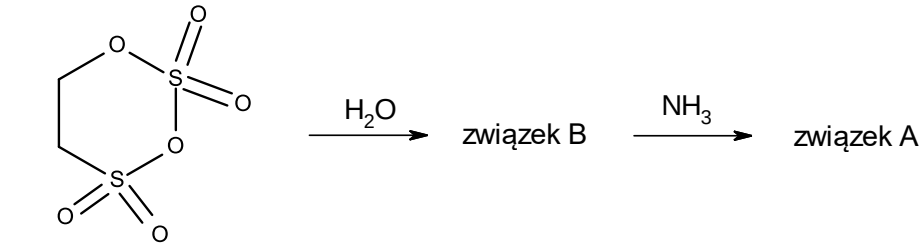


ZADANIE A6

Nietypowe aminokwasy

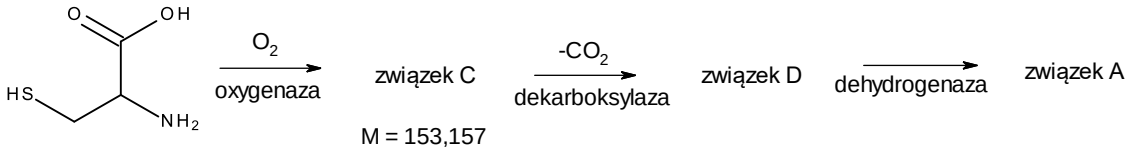
Powszechnie uważa się, że naturalnie występujące aminokwasy to wyłącznie związki zawierające grupę aminową oraz karboksylową. Istnieją jednak naturalne aminokwasy, które zawierają inne kwasowe grupy funkcyjne. Przykład takiego związku poznasz, rozwiązując poniższe zadanie.

Związek **A** to aminokwas pełniący ważne funkcje neuroprzekaźnikowe w mózgu, który w formie obojnaczej zawiera 25,6% $_{mas.}$ siarki. Syntezę chemiczną związku **A** można przeprowadzić wychodząc z siarczanu karbylu, który jest związkiem powstającym w wyniku reakcji SO_3 z etylenem (Rys. 1.) Siarczan karbylu poddaje się hydrolizie, w wyniku której powstaje związek **B**. Związek ten poddaje się następnie reakcji z amoniakiem w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Po zakończeniu reakcji, usuwa się nadmiar amoniaku, zobojętnia mieszaninę reakcyjną i usuwa sole nieorganiczne, co prowadzi do otrzymania związku **A**.



Rysunek 1

Biosynteza związku **A** rozpoczyna się natomiast od aminokwasu cysteiny i przebiega z udziałem trzech enzymów (Rys. 2). Wiadomo, że zarówno oksygenaza jak i dehydrogenaza są enzymami katalizującymi reakcje utleniania.



Rysunek 2

<u>Polecenia</u>:

a. Ustal struktury związków **A-D**.

b. Porównaj kwasowość najbardziej kwasowej grupy funkcyjnej występującej w związku **A** z kwasowością grupy karboksylowej w β-alaninie.

Podpunkt do uzupełnienia na poziomie B:

c. Związki zawierające izotopy o jądrach magnetycznych można analizować za pomocą spektroskopii NMR. Wymień wszystkie warianty metody X NMR (wykorzystującej jądra X), gdzie X to jądro o naturalnej zawartości (abundancji) co najmniej 0,1% i spinie równym $^1/_2$, którymi to metodami można analizować związek **A**.

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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Wpływ protolizy na strącanie osadów

Oblicz, jakie będzie stężenie jonów ołowiu w roztworze będącym w równowadze z osadem PbF_2 (pK_{so} = 7,37) dla trzech różnych wartości pH: 1. pH = 7,0; 2. pH = 5,0; 3 pH = 3,0.
Ujemny logarytm ze stałej dysocjacji dla słabego kwasu HF, $pK_a(HF)$ = 3,2.

ZADANIE B2

Kompleksy – struktury i kolory

Związki kompleksowe o różnych jonach centralnych, ale zawierające te same ligandy (lub na odwrót) często różnią się znacznie właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Przykładem są cztery jony kompleksowe: $[CoF_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ oraz $[ZnCl_4]^{2-}$.

Polecenia:

Na podstawie konfiguracji elektronowych, kształtów orbitali oraz teorii pola krystalicznego wyjaśnij dlaczego:

a. Tetraedryczny jon kompleksowy $[CoCl_4]^{2-}$ jest niebieski i paramagnetyczny, a tetraedryczny jon kompleksowy $[ZnCl_4]^{2-}$ jest bezbarwny i diamagnetyczny?

b. Oktaedryczny jon $[CoF_6]^{3-}$ jest niebieski i paramagnetyczny, a oktaedryczny jon kompleksowy $[Co(CN)_6]^{3-}$ jest pomarańczowy i diamagnetyczny?

c. Jakie są przybliżone wartości momentu magnetycznego tych jonów (w jednostkach magnetonu Bohra)?

Sól PbI_2, to żółty, trudnorozpuszczalny w wodzie osad. Po dodaniu nadmiaru jodków osad ten rozpuszcza się, z powodu tworzenia tetraedrycznego kompleksu PbI_4^{2-}.

d. Czy ten jon jest paramagnetyczny?

e. Jakie będzie stężenie poszczególnych jonów w roztworze jeśli do 1 dm^3 0,8-molowego roztworu KI dodamy 0,1 mola $Pb(NO_3)_2$ (zakładając, że objętość roztworu się nie zmienia)?
Stała trwałości kompleksu PbI_4^{2-}, $\beta_4 = 3 \cdot 10^4$. W obliczeniach pomiń możliwość tworzenia się kompleksu PbI_3^- i innych kompleksów ołowiu.

ZADANIE B3

Nieorganiczne związki uranu

Uran jest srebrzystym metalem o wysokiej gęstości, reagującym ze wszystkimi składnikami powietrza poza gazami szlachetnymi. Tworzy związki na +3, +4, +5 i +6 stopniu utlenienia. Roztwarzanie najtrwalszego tlenku uranu U_3O_8 w kwasie azotowym(V) i krystalizacja z roztworu po częściowym zobojętnieniu nadmiaru kwasu prowadzi do żółtych kryształów uwodnionego związku **A**. Związek ten podczas ogrzewania w zależności od

temperatury i składu atmosfery rozkłada się z utworzeniem tlenku U_3O_8 albo tlenku uranu(VI). Dodatkowo w tych reakcjach powstają brunatny gaz **B**, paramagnetyczny gaz **C** występujący w powietrzu i para wodna. Gaz **B** powstaje również podczas roztwarzania tlenku U_3O_8 w kwasie azotowym(V).

Rozłożono całkowicie 6,820 g soli **A** i otrzymano 3,812 g stałej pozostałości. Zarejestrowano dyfraktogram proszkowy tej pozostałości i stwierdzono, że był to czysty fazowo tlenek U_3O_8. W toku dalszych badań stwierdzono, że sól **A** zawiera uran na +6 stopniu utlenienia i zbudowana jest z dwóch rodzajów cząsteczek. Jeden rodzaj składa się z charakterystycznego dla uranu na +6 stopniu utlenienia kationu uranylowego, w którym centrum koordynacji w postaci uranu połączone jest dodatkowo w płaszczyźnie ekwatorialnej z dwukleszczowymi ligandami **D** i dwiema cząsteczkami pewnego ligandu **E**. Drugi rodzaj cząsteczek występujący w związku **A** to wolne ligandy **E**.

Polecenia:

a. Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.

b. Zapisz wzór elektronowy Lewisa oraz naszkicuj i omów budowę przestrzenną ligandów **D** i **E**.

c. Zapisz wzór elektronowy Lewisa oraz naszkicuj i omów budowę przestrzenną cząsteczek wchodzących w skład związku **A**. Przedstaw tok rozumowania.

d. Zidentyfikuj gazy **B** i **C**. Zaproponuj stopień/stopnie utlenienia uranu w tlenku U_3O_8. Rozważ wszystkie możliwości.

e. Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania tlenku U_3O_8 w kwasie azotowym(V). Zapisz również równania reakcji połówkowych redoks.

f. Zapisz w formie cząsteczkowej dwa równania reakcji rozkładu związku **A**, z których jedno prowadzi do tlenku U_3O_8, a drugie do tlenku UO_3.

Metaliczny uran reaguje w temperaturze 750°C z gazowym dwutlenkiem węgla. Produkty tej reakcji ostrożnie ochłodzono do temperatury pokojowej i poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie Cu Kα1 o długości fali λ = 1,5406 Å) w zakresie kątów 2θ do 60° zaobserwowano refleksy pochodzące od dwóch faz krystalicznych oraz tylko dwa bardzo słabe refleksy od nieznacznej domieszki nieprzereagowanego uranu (<2%). Refleksy występowały dla następujących kątów 2θ: (1) 28,245°, (2) 31,210°, (3) 32,728°, (4) 35,001, (5) 35,559, (6) 36,193°, (7) 46,961°, (8) 52,116°, (9) 55,707° i (10) 58,416°. Stwierdzono, że obie fazy są związkami uranu na tym samym stopniu utlenienia. Jeden z nich (faza **F**) ma strukturę typu fluorytu, a drugi (faza **G**) strukturę typu NaCl.

g. Przypisz refleksy obserwowane na dyfraktogramie proszkowym do odpowiednich faz, podaj ich wskaźniki Millera i wyznacz parametry komórki elementarnej kryształów związków **F** i **G**.

h. Zidentyfikuj związki **F** i **G** oraz naszkicuj ich komórki elementarne.

i. Zapisz reakcję uranu z dwutlenkiem węgla w formie cząsteczkowej.

j. Oszacuj promień jonowy kationu uranu(IV) dla liczby koordynacyjnej 8.

Masy molowe (w $g \cdot mol^{-1}$): U – 238,03; H – 1,008; C – 12,01; N – 14,01; O –16,00.

Wartości promieni jonowych (w nawiasach podano odpowiednią liczbę koordynacyjną):

$r_{O^{2-}}(4)$ = 1,38 Å; $r_{O^{2-}}(6)$ = 1,40 Å; $r_{C^{4-}}(6)$ = 0,16 Å.

ZADANIE B4

Równowagi promieniotwórcze

W przypadku izotopów aktynowców, bardzo często następuje przekształcanie się jednego izotopu promieniotwórczego w inny, który także jest promieniotwórczy:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{T^{\mathrm{A}}_{1/2}} \mathrm{B} \xrightarrow{T^{\mathrm{B}}_{1/2}} \ldots$$

W celu obliczenia aktywności izotopu potomnego B, znając początkową aktywność izotopu macierzystego A, korzysta się z ogólnych rozwiązań takiego problemu kinetycznego, które w odpowiednich warunkach zyskują postać znaną jako równania Batemana. W przypadku, gdy chcemy obliczyć aktywność izotopu B, który powstaje z izotopu A, jedno z równań można zapisać w postaci (1):

$$A_{\mathrm{B}} = \frac{T^{\mathrm{A}}_{1/2}}{T^{\mathrm{A}}_{1/2} - T^{\mathrm{B}}_{1/2}} \cdot \mathrm{A}^0_{\mathrm{A}} \cdot \left(\mathrm{e}^{-\frac{\ln 2}{T^{\mathrm{A}}_{1/2}} t} - \mathrm{e}^{-\frac{\ln 2}{T^{\mathrm{B}}_{1/2}} t} \right) \qquad (1)$$

gdzie: A_{B} – aktywność izotopu potomnego (B) po czasie *t*, A^0_{A}-aktywność izotopu macierzystego (A) dla $t = 0$, $T^{\mathrm{A}}_{1/2}$ – okres półtrwania izotopu macierzystego, $T^{\mathrm{B}}_{1/2}$ – okres półtrwania izotopu potomnego.

Przygotowano węglan uranylu(VI), w którym jedynym izotopem uranu był uran-235 oczyszczony ze śladów izotopów potomnych. Sól tę wprowadzono do wody celem określenia jej rozpuszczalności. Wyniki badań wykazały, że jej iloczyn rozpuszczalności wynosi pK_{so} = 14,760. Aktywność zależy od liczby jąder (N) danego radioizotopu oraz jego stałej rozpadu (λ): $A = \lambda \cdot N = \left(\frac{ln2}{T_{1/2}}\right) N$.

$T_{1/2}$ (izotop macierzysty) = $7{,}038 \cdot 10^8$ lat, $T_{1/2}$ (izotop potomny) = 25,5 godz.

Polecenia:

a. Podaj wzór sumaryczny węglanu uranylu(VI).

b. Podaj, jaki izotop powstaje w wyniku rozpadu U-235 oraz równanie omawianej przemiany promieniotwórczej.

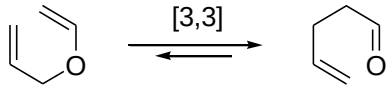
c. Uprość równanie (1) przyjmując, że $T_{1/2}$ (izotop macierzysty) >> $T_{1/2}$ (izotop potomny) oraz że okres półtrwania izotopu macierzystego jest bardzo długi.

d. Stosując wzór uproszczony wyprowadzony w pkt. ***c***., oblicz, jaka będzie aktywność promieniotwórcza roztworu (podana w liczbie rozpadów przypadających na 1 dm^3 w czasie 100 sekund) nad osadem po upływie 30 dni od momentu wprowadzenia soli do wody. Przyjmuj, że aktywność promieniotwórcza roztworu zależy tylko od stężenia izotopów macierzystego i potomnego.

ZADANIE B5

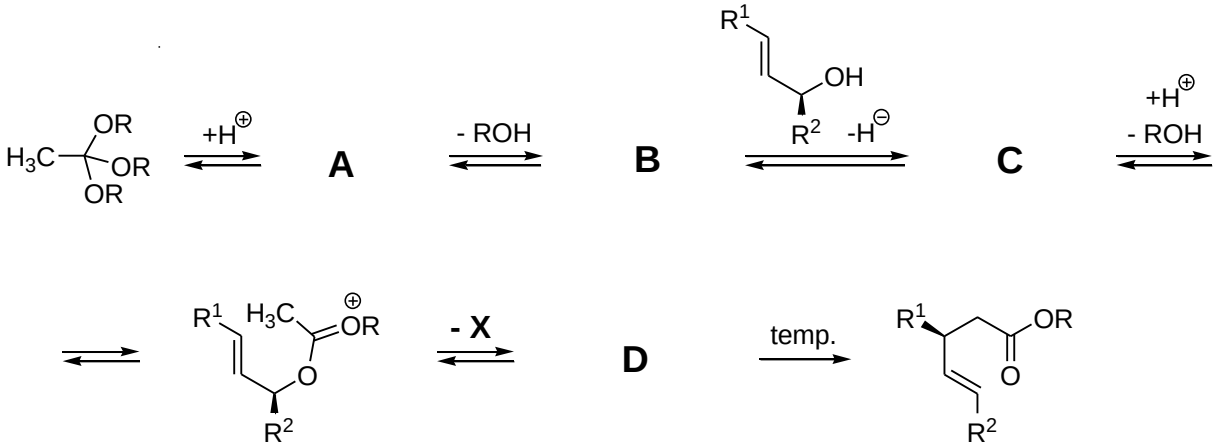
Przegrupowania sigmatropowe

Przegrupowanie Claisena jest jedną z użytecznych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel w syntezie organicznej, wykorzystywaną w syntezie wielu złożonych związków naturalnych. Reakcja ta jest przykładem przegrupowania [3,3]-sigmatropowego i zachodzi z udziałem eterów allilowo-winylowych i ich różnorodnych pochodnych, zazwyczaj w podwyższonej temperaturze. Polega na rozerwaniu centralnego wiązania węgiel-tlen, z jednoczesnym utworzeniem nowego wiązania pomiędzy końcowymi atomami węgla oraz przesunięciem dwóch wiązań podwójnych:



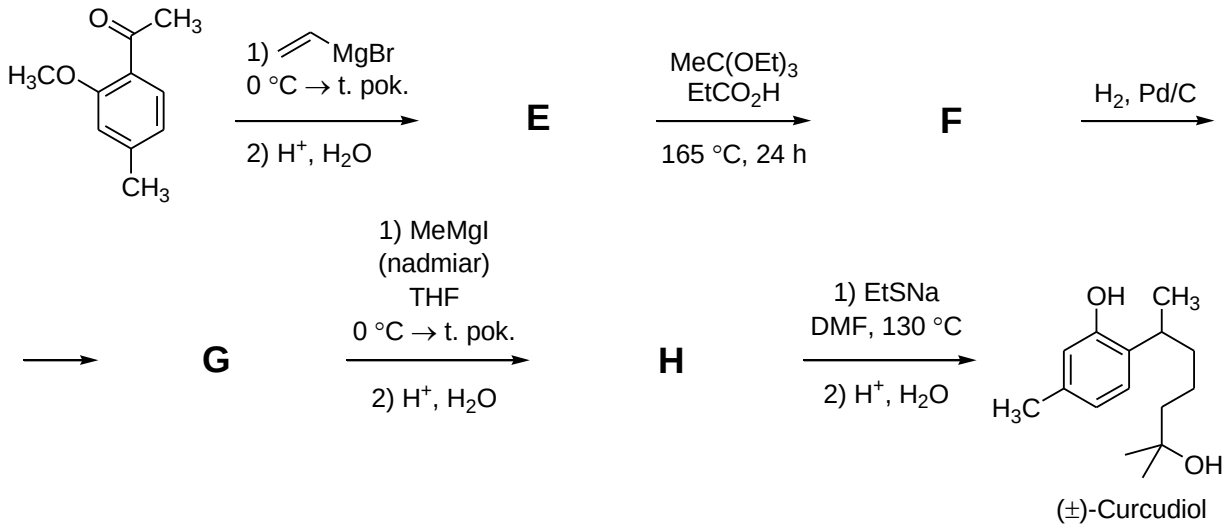
a. Jednym z szeroko stosowanych wariantów przegrupowania Claisena jest przegrupowanie Johnsona-Claisena, prowadzące do γ,δ-nienasyconych estrów. W tej reakcji, związek ulegający przegrupowaniu przygotowywany jest z alkoholu allilowego oraz ortoestru w warunkach katalizy kwasami Brønsteda. Reakcja przebiega poprzez wysoce uporządkowany, cykliczny stan przejściowy, dlatego konfiguracja centrum stereogenicznego w produkcie jest zdeterminowana przez konfigurację substratu.

Wiedząc, że mechanizm reakcji między alkoholem i ortoestrem jest analogiczny do mechanizmu powstawania acetali, zaproponuj struktury związków pośrednich **A** – **C**. Dla związku **B** wypisz trzy najważniejsze struktury rezonansowe.



b. Biorąc pod uwagę możliwe reakcje karbokationów, a jednocześnie ogólny schemat przegrupowań sigmatropowych [3,3], zaproponuj strukturę produktu przejściowego **D**. Oderwanie jakiej cząstki **X** towarzyszy utworzeniu **D**?

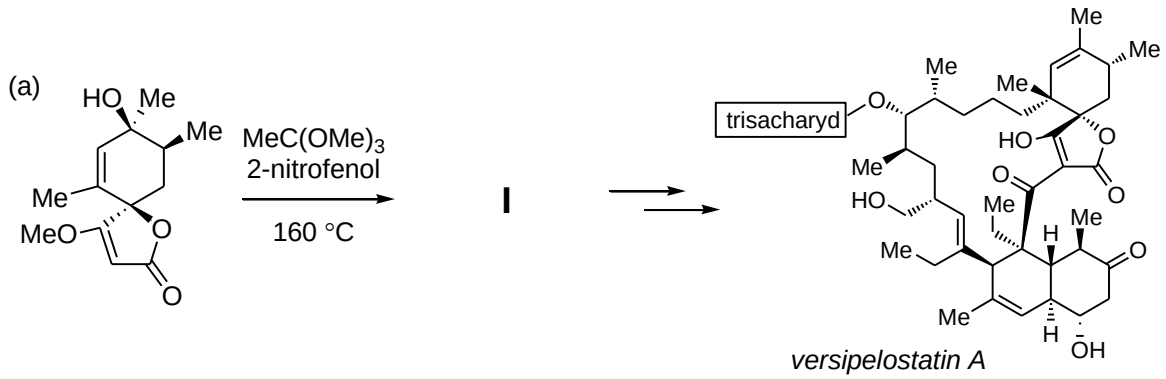
c. W poniższej syntezie seskwiterpenu curcudiolu, uzupełnij wzory strukturalne produktów pośrednich **E** – **H**. Związek **H** zawiera 76,75%$_{mas.}$ węgla i 10,47%$_{mas.}$ wodoru.



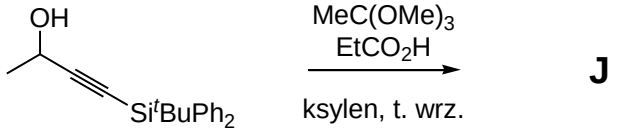
(±)-Curcudiol

d. W powyższej syntezie, jaki drugi (uboczny) produkt organiczny powstaje w ostatnim etapie? Jakiego typu jest to reakcja i według jakiego mechanizmu zachodzi?

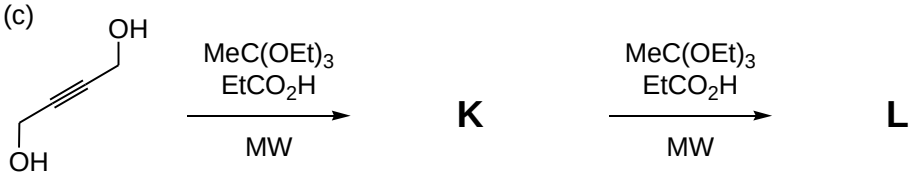
e. Zaproponuj produkty poniższych reakcji zachodzących z udziałem alkoholi i ortoestrów w obecności kwasu, w punkcie (a) z uwzględnieniem stereochemii:



(b)

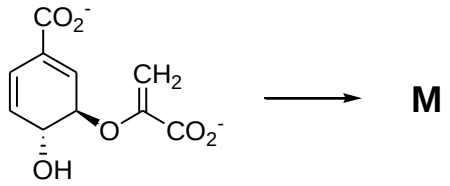


(c)



MW – promieniowanie mikrofalowe

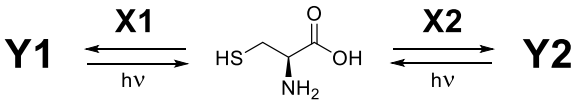
f. Przegrupowanie Claisena występuje w metabolizmie organizmów żywych, a konkretnie jest jednym z etapów biosyntezy aminokwasów aromatycznych. Zaproponuj strukturę produktu przegrupowania dianionu kwasu choryzmowego z uwzględnieniem stereochemii wiedząc, że produkt jest dienem o niesprzężonych wiązaniach podwójnych:



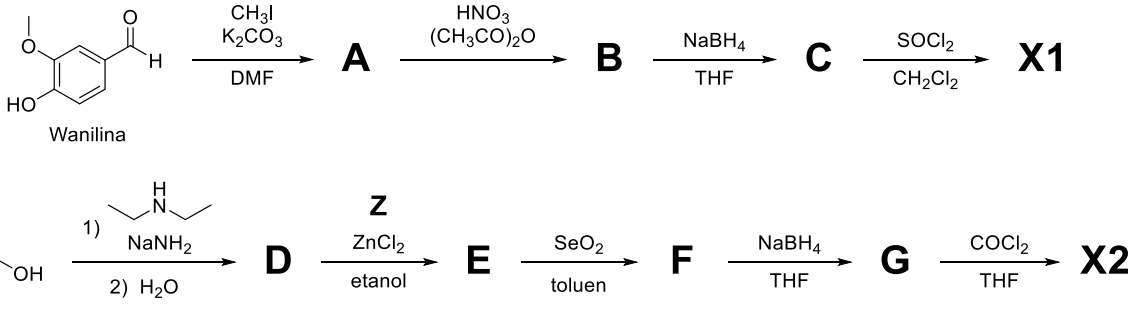
ZADANIE B6

Fotolabilne grupy ochronne

Stosowanie w syntezie złożonych związków organicznych grup ochronnych, usuwanych w różnych warunkach, jest podstawowym sposobem zapewnienia selektywności reakcji. Jednym z typów grup ochronnych są pochodne ulegające fotolizie, najczęściej pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Przykład wykorzystania takich grup do selektywnego zabezpieczenia jednej z funkcji cysteiny obrazuje poniższy schemat:



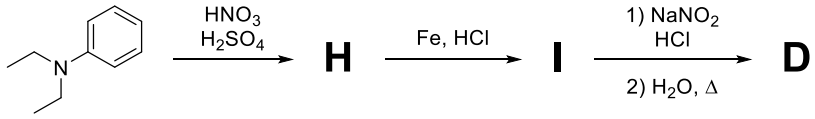
Związki **X1** oraz **X2** otrzymano w ciągach następujących reakcji:



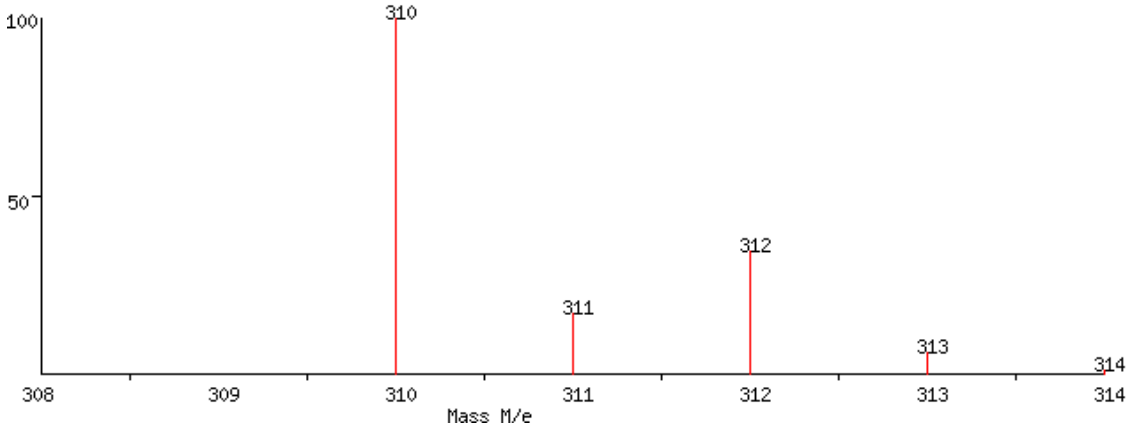
Związek **Z** jest produktem kondensacji octanu etylu w obecności silnej zasady.

Informacje dodatkowe:

- O kierunku podstawienia związku **A** w reakcji z kwasem azotowym(V) decyduje efekt kierowania podstawnika w pozycję *para*.
- Alternatywną ścieżkę syntezy związku **D** przestawia poniższy schemat:



- Związek **E** składa się z 72,7%$_{mas.}$ węgla, 13,83% $_{mas.}$ tlenu, 6,06% $_{mas.}$ azotu oraz wodoru.
- Dla związku **X2** uzyskano następujące widmo ESI(+) MS:



- Reakcja cysteiny ze związkiem **X2** prowadzi do najbardziej trwałego produktu.

Polecenia:

a. Narysuj wzory strukturalne związków **A – I** oraz związków **X1, X2, Y1, Y2.**

b. Zapisz mechanizm reakcji tworzenia związku **D**.

c. Która z grup fotolabilnych wzbudzana jest promieniowaniem o większej długości fali? Wyjaśnij dlaczego.

ZADANIE B7

I. Selektywne strącanie osadów w wagowych metodach oznaczania

Wagowe metody oznaczania należą do metod klasycznej analizy chemicznej. Są metodami o dużej dokładności oznaczeń. Podstawą tych metod jest strącanie trudno rozpuszczalnego osadu powstającego w reakcji analitu i odczynnika strącającego. Strącony osad po wysuszeniu lub wyprażeniu jest ważony na odpowiednio dokładnej

wadze. Wybór odczynnika strącającego wiąże się najczęściej z wydzieleniem jonu oznaczanego z mieszaniny innych jonów. Odczynnik strącający powinien w określonych warunkach strącać osad tylko z wybranym jonem, mówimy wtedy o odczynniku specyficznym, a jeśli z kilkoma jonami, to mówimy o odczynniku selektywnym. Na strącanie osadów mają wpływ: typ osadu, pH roztworu, obecność elektrolitów, czynniki maskujące, temperatura, sposób wprowadzania odczynnika strącającego oraz przemywanie osadu.

Strącany osad niekoniecznie stanowi podstawę jedynie wagowej metody oznaczania. Po wydzieleniu osadu z roztworu macierzystego (roztwóru, w którym strącany jest osad) przez odsączenie i po przemyciu go roztworem przemywającym, może być on następnie rozpuszczony, a analit oznaczany metodami miareczkowymi lub instrumentalnymi.

I. Oznaczanie ołowiu w mosiądzu ołowiowym (stop miedzi, cynku i ołowiu).

Czynności wykonane podczas analizy i uzyskane obserwacje.

1. Roztworzenie stopu o masie 0,600 g w kwasie azotowym(V), wydzielanie brunatnego gazu, niebieska barwa roztworu.

2. Dodanie kwasu siarkowego(VI) i ostrożne odparowanie do białych dymów - powstanie zmętnienia, pod koniec odparowywania zanik niebieskiej barwy, pojawienie się białego osadu.

3. Ostudzenie, ostrożne dodanie wody i ogrzanie zawartości zlewki do wrzenia - niebieska barwa roztworu, na dnie zlewki biały osad.

4. Odsączenie osadu na sączku średniej gęstości porów, przemycie osadu roztworem kwasu siarkowego(VI) o stężeniu ok. 0,05 $mol \cdot dm^{-3}$.

5. Rozpuszczenie osadu w gorącym roztworze 40% octanu amonu zawierającego 5% kwasu octowego przez wrzucenie sączka z osadem do zlewki i ogrzanie do wrzenia.

6. Przeniesienie zawiesiny na sączek o małej gęstości porów, przemycie gorącą wodą - uzyskanie klarownego roztworu.

7. Ogrzanie roztworu do wrzenia, dodanie powoli, ciągle mieszając, 10 cm^3 10% roztworu dichromianu(VI) potasu i - kontynuując mieszanie - ogrzewanie roztworu do zmiany barwy osadu z żółtej na pomarańczową.

8. Po ostudzeniu, odsączenie osadu na wysuszonym do stałej masy 14,9875 g tyglu z dnem porowatym G4, przemycie wodą do odmycia jonów chromianowych (sprawdzić skuteczność odmycia).

9. Wysuszenie tygla z osadem w temperaturze 120 °C do stałej masy 15,0826 g.

10. Obliczenie masy ołowiu z wykorzystaniem mnożnika empirycznego 0,638 zamiast teoretycznego mnożnika analitycznego.

Polecenia:

a. Przedstaw celowość wykonywanych operacji. Podaj interpretację zachodzących zjawisk.

b. Podaj równania zachodzących reakcji w przedstawionej procedurze.

c. Znana jest równowaga pomiędzy jonami chromianowymi i dichromianowymi w zależności od kwasowości roztworu. Podaj równanie charakteryzujące tą równowagę. Jaki osad jest wykorzystywany w przedstawionej metodzie wagowego oznaczania ołowiu? Odpowiedź uzasadnij.

d. Podaj zawartość ołowiu w stopie. Wyraź w procentach błąd oznaczania, gdyby zamiast empirycznego mnożnika analitycznego stosować teoretyczny mnożnik analityczny.

e. Zaproponuj sposób selektywnego, dokładnego oznaczania miedzi w roztworze po oddzieleniu ołowiu od pozostałych składników stopu.

II Wpływ pH na strącanie osadu siarczków metali za pomocą siarkowodoru

Strącanie siarczku metalu dwuwartościowego gazowym siarkowodorem można zapisać równaniem reakcji:

$$Me^{2+} + H_2S + 2H_2O \rightarrow MeS\downarrow + 2H_3O^+$$

Reakcja ta przebiega w kilku stadiach opisanych równaniami reakcji:

$H_2S \rightleftarrows H_2Saq$	$pK_1 = 1$
$H_2Saq + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$	$pK_2 = 7$
$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+$	$pK_3 = 14$
$Me^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows MeS\downarrow$	$pK_4 = -pK_{so}$
$Me^{2+} + H_2S + 2H_2O \rightleftarrows MeS\downarrow + 2\,H_3O^+$	$pK = 1+ 7 +14 - pK_{so}$ $pK = 22 - pK_{so}$

Iloczyn stałych równowagi kolejnych stadiów reakcji odpowiada stałej równowagi procesu sumarycznego:

$$K' = \frac{[MeS] \cdot [H_3O^+]^2}{[Me^{2+}] \cdot [H_2S] \cdot [H_2O]^2}$$

Przy założeniu, że [MeS], [H_2S] oraz [H_2O] są stałe $K = \frac{[H_3O^+]^2}{[Me^{2+}]}$

skąd można obliczyć pH = ½(pK – log[Me^{2+}]) lub log[Me^{2+}] = pK – 2pH

Po podstawieniu pK = 22 – pK_{so} otrzymuje się:

$$pH = \tfrac{1}{2}(22 - pK_{so} - \log[Me^{2+}]) \qquad \log[Me^{2+}] = 22 - pK_{so} - 2pH$$

Dane są iloczyny rozpuszczalności siarczku manganu i siarczku kadmu: $pK_{so\ MnS} = 15{,}2$ i $pK_{so\ CdS} = 26{,}1$.

Przygotowano roztwór, w którym stężenie jonów każdego metalu wynosiło 0,001 mol·dm^{-3}. Aby ilościowo wydzielić osad siarczku metalu, w roztworze nad osadem stężenie jonów metalu nie powinno przekraczać 0,1 % wyjściowego stężenia.

Polecenia:

a. Oblicz, jakie powinno być pH roztworu, aby selektywnie wydzielić osad siarczku jednego z metali (jony metalu, który tworzy lepiej rozpuszczalny osad zostają w całości w roztworze).

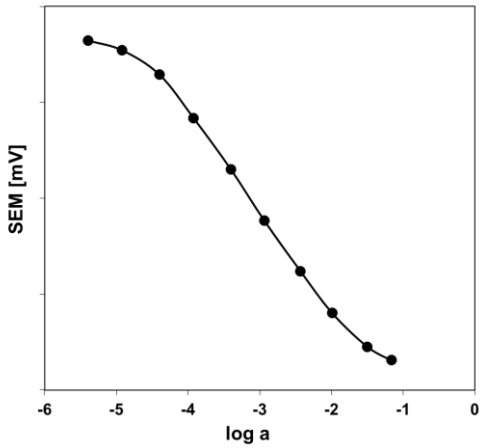
b. Jak zmieni się pH roztworu dla selektywnego wydzielenia CdS, gdy stężenie jonów manganu w roztworze wyjściowym wzrośnie stukrotnie?

c. Jakie powinno być pH, aby ilościowo wydzielić osad siarczku manganu przy wyjściowym stężeniu jonów manganu 0,001 mol·dm^{-3}?

ZADANIE B8

Potencjometria

Potencjometria to technika elektrochemiczna, w której sygnałem analitycznym jest siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego z dwu elektrod zanurzonych w badanej próbce. Jedna z tych elektrod to elektroda odniesienia (inaczej referencyjna), jej potencjał powinien być stały niezależnie od składu roztworu badanego. Druga z elektrod to elektroda wskaźnikowa – jej potencjał zależny jest od składu próbki. Pomiar siły elektromotorycznej układu elektrod jest realizowany w warunkach bezprądowych. Specyficzną cechą potencjometrii jest zależność sygnału analitycznego od aktywności jonów, a nie od ich stężeń. Należy także pamiętać, że zależność ta jest logarytmiczna (SEM = f log a). Poniższy wykres przedstawia typową krzywą kalibracji elektrody anionoselektywnej. Wraz ze wzrostem aktywności oznaczanego anionu, siła elektromotoryczna maleje. Należy zwrócić uwagę, że analogiczna krzywa kalibracji dla elektrody kationoselektywnej ma w analogicznym układzie współrzędnych charakter rosnący.



Podstawowym równaniem w potencjometrii jest równanie Nernsta, opisujące zależność potencjału elektrody od aktywności formy utlenionej i zredukowanej substancji biorących udział w procesie elektrodowym.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Po podstawieniu wartości stałych i przeliczeniu logarytmu naturalnego na logarytm dziesiętny, w temperaturze 298 K równanie przyjmuje postać:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{z}\log\frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Selektywność jest bardzo ważnym parametrem analitycznym, decydującym o możliwości zastosowania danej metody do analizy próbek o skomplikowanej matrycy. Wpływ jonów przeszkadzających na potencjał elektrody wskaźnikowej określa równanie Nikolskiego-Eisenmana, będące rozszerzonym równaniem Nernsta, uwzględniającym potencjometryczny współczynnik selektywności, $K_{A,B}$ (A-jon główny, B-jon przeszkadzający).

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_A F}\ln[a_A + \sum_B K_{A,B}^{pot}\,(a_B)^{\frac{z_A}{z_B}}]$$

=

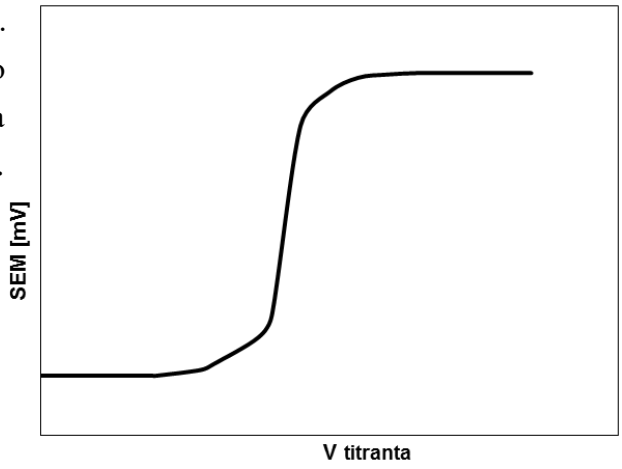
Selektywność elektrod jonoselektywnych wyznaczyć można kilkoma metodami, z których najczęściej stosowana jest metoda roztworów rozdzielonych (ang. *Separate Solutions Method*, SSM). W metodzie tej dokonuje się pomiaru siły elektromotorycznej badanego układu elektrod w roztworach poszczególnych jonów o takiej samej aktywności. Współczynnik selektywności można obliczyć korzystając z odpowiedniego wzoru:

$$\log K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) z_A F}{RT \ln 10} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A$$

W obecnej praktyce laboratoryjnej, jako elektrody odniesienia stosuje się najczęściej elektrodę kalomelową lub elektrodę chlorosrebrową. Potencjał obydwu tych elektrod zależy od stężenia jonów chlorkowych w roztworze, z którym się kontaktują, dlatego też zazwyczaj w układzie pomiarowym znajduje się klucz elektrolityczny (często podwójny) wypełniony roztworem o stałym, wysokim stężeniu soli chlorkowej (najczęściej KCl).

W budowie elektrod wskaźnikowych występuje najczęściej membrana jonoselektywna, mająca zdolność do wymiany jonów z próbką. Dzięki temu procesowi, na granicy faz membrana/próbka powstaje różnica potencjałów, będąca źródłem sygnału analitycznego. Od składu membrany uzależnione jest, jakie jony będą wymieniane w największym stopniu, co bezpośrednio przekłada się na selektywność elektrody. Najczęściej wyróżnia się elektrody z membranami: szklanymi, krystalicznymi oraz ciekłymi (polimerowymi).

Elektrody szklane to najstarszy typ elektrod jonoselektywnych. Obecnie używane są tylko do pomiaru pH, choć historycznie były stosowane także do oznaczania niektórych jednowartościowych kationów. Membraną jest banieczka szklana, wykonana ze szkła o odpowiednio dobranym składzie. Swą dużą popularność elektrody szklane zawdzięczają głównie szerokiemu zakresowi odpowiedzi na pH, szybkości ustalania się potencjału oraz niskiemu kosztowi. Główną wadą elektrod szklanych jest niewielka odporność mechaniczna, co jest szczególnym problemem w zastosowaniach przemysłowych. Elektrody szklane wykorzystuje się zarówno do bezpośredniego pomiaru pH w próbce, jak i do wykrywania punktu końcowego w miareczkowaniach alkacymetrycznych. Rysunek przedstawia typową krzywą miareczkowania alkacymetrycznego (miareczkowanie mocnej zasady roztworem mocnego kwasu) wobec elektrody szklanej. Warto pamiętać, ze inne typy elektrod wskaźnikowych również są często stosowane w miareczkowaniach potencjometrycznych.



Elektrody krystaliczne posiadają membranę wykonaną z pojedynczego monokryształu lub sprasowanych drobnych kryształów trudnorozpuszczalnej soli. Wykazują one selektywność na jony, z których zbudowany jest kryształ, tak więc na przykład elektroda z membraną Ag_2S może być używana do oznaczania jonów siarczkowych oraz jonów srebra. Elektrody te charakteryzują się korzystnymi parametrami analitycznymi oraz długim czasem życia i dużą odpornością mechaniczną. Do wad zaliczyć można ich dość wysoki koszt oraz komercyjną dostępność tylko kilku typów elektrod krystalicznych.

Elektrody z membraną polimerową to rozwinięcie elektrod z membraną ciekłą, wykonaną z niemieszającej się z wodą cieczy organicznej. Głównymi składnikami membran polimerowych są polimer (najczęściej poli(chlorek winylu)) oraz plastyfikator (najczęściej lipofilowe estry lub etery). Najważniejszy z punktu widzenia parametrów

analitycznych elektrody jest jednak składnik elektroaktywny, obecny w membranie w niewielkiej ilości (najczęściej 1% wagowy). Składnikiem tym może być wymieniacz jonów lub jonofor. W przypadku zastosowania wymieniacza jonów, elektroda wykazuje wysoką selektywność na jony lipofilowe, natomiast jej odpowiedź na jony hydrofilowe jest nieznaczna. Jako wymieniacze kationów stosuje się najczęściej pochodne tetrafenyloboranu, natomiast jako wymieniacze anionów powszechne są sole tetraalkiloamoniowe. Jonofory stosuje się w celu wykonania elektrody o wysokiej selektywności na wybrany jon. Związki te są zdolne do selektywnego kompleksowania wybranego jonu, dzięki czemu membrana w sposób preferencyjny jest zdolna do wymiany danego jonu z próbki. Znane są jonofory o wysokiej selektywności na większość ważnych analitycznie kationów i anionów, dzięki czemu elektrody z membranami polimerowymi są powszechnie stosowane w analityce. Prowadzone są także prace nad miniaturyzacją tych elektrod oraz obniżeniem ich granicy oznaczalności.

Wykonano miareczkowania potencjometryczne wodnego roztworu zawierającego jony Br^- i Cl^- wobec układu elektrod: krystalicznej elektrody selektywnej na jony srebra oraz elektrody chlorosrebrowej z podwójnym kluczem elektrolitycznym. Miareczkowanie prowadzono roztworem $AgNO_3$ o stężeniu 0,0100 mol dm^{-3}. Wyniki miareczkowania tj. objętość titranta i wartość odczytanej SEM ogniwa przedstawiono w tabeli. Iloczyny rozpuszczalności strącanych soli w temperaturze 298 K wynoszą: dla AgCl $1{,}77 \cdot 10^{-10}$; dla AgBr $6{,}3 \cdot 10^{-13}$.

V titranta [ml]	SEM [mV]		*V* titranta [ml]	SEM [mV]
0,0	-164,4		2,0	151,1
0,1	-162,9		2,1	152,9
0,2	-161,3		2,2	154,7
0,3	-159,4		2,3	156,3
0,4	-157,4		2,4	157,8
0,5	-155,0		2,5	164,5
0,6	-152,5		2,6	172,5
0,7	-149,6		2,7	189,3
0,8	-146,3		2,8	210,5
0,9	-142,3		2,9	253,4
1,0	-137,6		3,0	307,9
1,1	-132,0		3,1	354,6
1,2	-124,6		3,2	371,2
1,3	-114,3		3,3	373,9
1,4	-97,3		3,4	375,8
1,5	-33,8		3,5	378,0
1,6	84,0		3,6	380,1
1,7	134,9			
1,8	147,5			
1,9	149,1			

Polecenia:

a. Wykonaj wykres krzywej miareczkowania potencjometrycznego SEM = f(V_{AgNO3}) dla tego miareczkowania. Znajdź objętości titranta dla osiągnięcia punktów końcowych miareczkowania metodą graficzną.

b. Zidentyfikuj punkty końcowe, odpowiedź uzasadnij.

c. Oblicz ilości jonów Br^- i Cl^- na podstawie krzywej miareczkowania.

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 odmierzania 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, a z drugiej strony pozwoli to uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę należy zwrócić na pojęcia „dokładnie" i „około".

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do 0,01 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 odmierzania. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją +/- 10% nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzanie 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 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 cm^3. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzania części roztworu próbki pobieranej do analizy.

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

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

oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania: $aA + bB \rightarrow xC + yD$

Uzyskano w wyniku miareczkowania objętość V_B titranta o stężeniu c_B. Liczba moli substancji A, n_A, w miareczkowanej próbce wyniesie:

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

Uwzględniając masę 1 mola substancji A, M_A, masa substancji A, m_A, będzie równa:

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

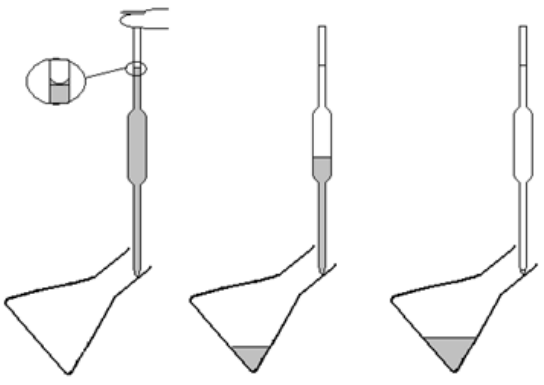
Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3. Stężenie wyrażone w $mol \cdot dm^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $mmol \cdot cm^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $g \cdot mol^{-1}$ równa się liczbowo $mg \cdot mmol^{-1}$. 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 takej można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

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



- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie.

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

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

Cała odmierzona porcja cieczy powinna znaleźć się na dnie naczynia, do którego była wypuszczana. Tak więc miejsca, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzegi naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy obmyć 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 spuszczaniu roztworu na ściance nie mogą pozostawać kropelki cieczy,

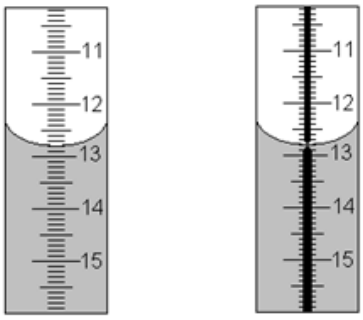
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ściance 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm^3

- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,

- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. 1-2 cm^3 objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkowuje 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 cm^3. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

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



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

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

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

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

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

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

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