



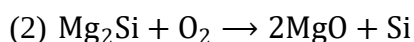
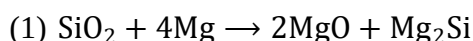
ETAP III

27.03.2021

Rozwiązania zadań

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Struktury krystaliczne typu antyfluorytu, jak i chlorku sodu należą do układu regularnego i charakteryzują się siecią ściennie centrowaną F . Ze względu na wygaszenia integralne, w ich obrazach dyfrakcyjnych występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych (hkl) posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste. Stąd wskaźniki trzech pierwszych, nie wygaszonych refleksów dla faz **A** i **B** to kolejno $(1\ 1\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$ i $(2\ 2\ 0)$. Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać: $d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$, gdzie a oznacza parametr komórki elementarnej. Stąd stosunek kwadratów odległości międzypłaszczyznowych refleksów dla danej fazy odpowiada stosunkowi liczb wynoszących 3, 4 i 8, będących sumami kwadratów wskaźników hkl . Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} można obliczyć znając kąt dyfrakcji $2\theta_{hkl}$ z równania Wulfa-Braggów: $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$, gdzie λ oznacza długość fali. Stąd wartości d dla kolejnych refleksów wynoszą: $d_1 = 3,678\ \text{\AA}$, $d_2 = 3,185\ \text{\AA}$, $d_3 = 2,453\ \text{\AA}$, $d_4 = 2,431\ \text{\AA}$, $d_5 = 2,252\ \text{\AA}$, $d_6 = 2,105\ \text{\AA}$. Analizując stosunki kwadratów tych wartości można zauważyć, że: $d_1^2/d_2^2 = 1,333 = 4/3$ i $d_1^2/d_5^2 = 2,667 = 8/3$ oraz $d_4^2/d_6^2 = 1,333 = 4/3$. Na tej podstawie refleksy 1, 2 i 5 o wskaźnikach $(1\ 1\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$ i $(2\ 2\ 0)$ należy przypisać do jednej fazy, refleksy 4 i 6 o wskaźnikach $(1\ 1\ 1)$ i $(2\ 0\ 0)$ do drugiej, a refleks 3 do fazy metalicznej Mg. Obliczone wartości parametru a dla pierwszej fazy wynoszą: $d_1\sqrt{3} = 6,370$; $d_2\sqrt{4} = 6,370$; $d_5\sqrt{8} = 6,370\ \text{\AA}$. Odpowiednio, dla fazy drugiej: $d_4\sqrt{3} = 4,211$; $d_6\sqrt{4} = 4,210\ \text{\AA}$. Liczba jonów przypadających na komórkę elementarną w strukturze antyfluorytu wynosi 12, zaś w strukturze typu NaCl jest ich tylko 8. Stanowi to wystarczającą przesłankę do przyjęcia, że parametr a komórki elementarnej fazy **B** jest większy i równa się $6,370\ \text{\AA}$, a dla fazy **A** wynosi $4,210\ \text{\AA}$.
- b. Związkiem **A** magnezu o strukturze typu NaCl jest tlenek tego metalu MgO. Pierwiastek X wchodzi więc w skład związku **B**. Ponieważ ma on strukturę antyfluorytu musi zawierać proste kationy magnezu i aniony X w stosunku 2:1, co wskazuje, że pierwiastek X występuje na -4 stopniu utlenienia. Należy więc do grupy 14 układu okresowego. Właściwości związków podane w zadaniu sugerują, że jest to krzem. Można więc przyjąć, że reakcje zachodzą wg następujących równań:

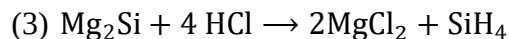


Ponieważ w produktach reakcji (1) występowała jedynie nieznaczna ilość magnezu, przyrost masy w reakcji (2) powinien być bliski wartości:

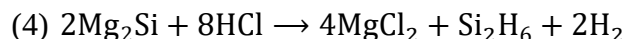
$$\Delta m_{\%} = \frac{M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{MgO}} + M_{\text{Mg}_2\text{Si}}} \cdot 100\% = \frac{32,00 \cdot 100\%}{2 \cdot 40,305 + 76,70} = 20,3\%,$$

co jest zgodne z warunkami zadania. Kolejnym elementem potwierdzającym identyfikację pierwiastka X jako krzemu jest gęstość gazowego produktu reakcji związku **B** z kwasem solnym (p. podpunkt c). Natomiast trawienie produktów reakcji (2) kwasem solnym powoduje rozтворzenie MgO, co pozwala otrzymać nanoporowaty krzem – materiał **C**.

- c. W reakcji Mg_2Si z kwasami prowadzonej w warunkach beztlenowych głównym produktem jest monosilan SiH_4 .

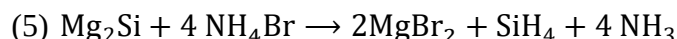


Obok niego powstaje mieszanina krzemowodorów składająca się z disilanu Si_2H_6 i trisilanu Si_3H_8 (a nawet wyższych homologów) oraz wodór H_2 , np.:

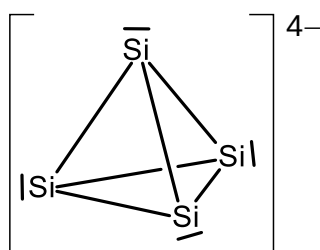


Silany są związkami gwałtownie reagującymi z tlenem. Produktami pirolizy monosilanu są wodór i czysty krzem. Masa molowa monosilanu wynosi $32,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a więc jego gęstość będzie zbliżona do gęstości suchego powietrza (średnia masa molowa ok. $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

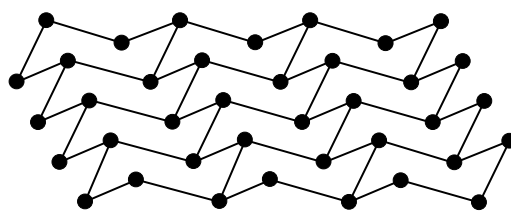
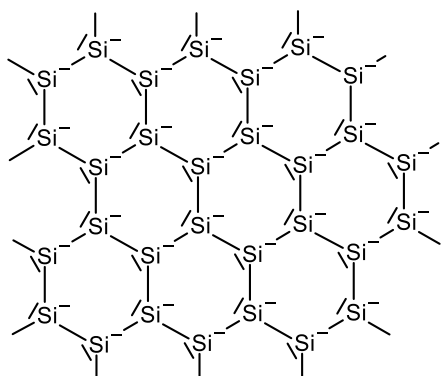
- d. Kation amonowy, podobnie jak inne kwasy, pełni w reakcji z krzemkiem rolę utleniacza:



- e. W anionie Si_4^{4-} na jeden rdzeń krzemu przypada 5 elektronów walencyjnych. Drobina jest więc izoelektronowa z cząsteczką P_4 występującą w fosforze białym i ma kształt czworościanu foremnego:

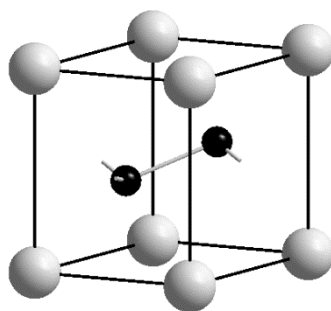


- f. Warstwa polianionu ${}^2_{\infty}[\text{Si}^-]$ zbudowana jest z równocennych atomów krzemu. Opis struktury krystalicznej (układ trygonalny, komórka heksagonalna) wskazuje, że tworzą one sześcioczłonowe pierścienie, podobnie jak ma to miejsce w strukturze czarnego fosforu. Obecność wolnej pary elektronowej powoduje, że krzem ma hybrydyzację sp^3 , a pierścienie przyjmują konformację krzesłową:



- g. Kationy baru zlokalizowane są jedynie w wierzchołkach komórki elementarnej, więc ich liczba, a w konsekwencji liczba formalnych cząsteczek związku przypadających na jedną komórkę elementarną

wynosi 1 ($Z = 1$). Tak więc w komórce elementarnej znajdują się dwa atomy krzemu w tej samej odległości od trzech kationów baru, czyli nad środkami trójkątów równobocznych podstawy komórki, ale na różnych wysokościach. Jeden na wysokości z , a drugi na wysokości $c - z$.



Na rysunku kolorem szarym zaznaczono jony baru, a atomy krzemu kolorem czarnym.

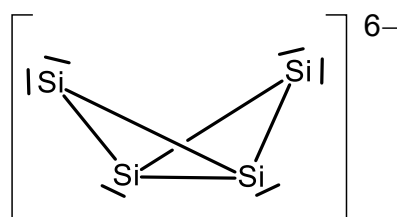
Aby obliczyć długość wiązania Si-Si należy najpierw wyznaczyć wysokość z . Można skorzystać z twierdzenia Pitagorasa dla trójkąta prostokątnego wyznaczonego przez kation baru leżący w podstawie, środek trójkąta równobocznego w podstawie oraz pozycję atomu krzemu. Przeciwprostokątna ma długość równą długości wiązania Ba-Si (d), stąd:

$$z = \sqrt{d^2 - a^2/3} = \sqrt{3,281^2 - 4,047^2/3} = 2,303 \text{ Å}$$

Następnie należy rozwiązać drugi trójkąt prostokątny oparty na odcinku łączącym atomy krzemu, dla którego przyprostokątne równe są $a/\sqrt{3}$ i $(c - 2z)$. Stąd:

$$d_{\text{Si-Si}} = \sqrt{a^2/3 + (c - 2z)^2} = \sqrt{4,047^2/3 + (5,330 - 2 \cdot 2,303)^2} = 2,446 \text{ Å}$$

- h.** Strukturę anionu Si_4^{6-} w soli Ba_3Si_4 można wyprowadzić ze struktury tetraedrycznego anionu Si_4^{4-} . W wyniku przyłączenia dwóch elektronów (redukcja barem) następuje usunięcie jednego z wiązań w tetraedrze. Przy dwóch rdzeniach krzemu będą obecne po dwie wolne pary elektronowe, a przy dwóch pozostałych po jednej.

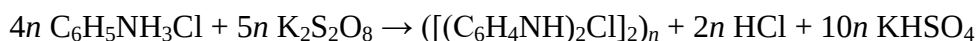
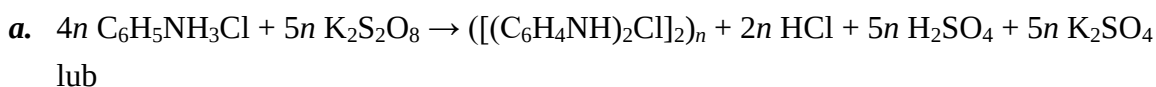


Punktacja:

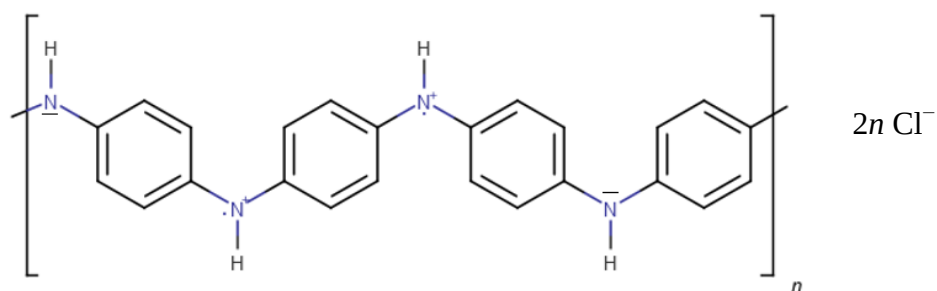
a. Za przypisanie refleksów 1, 2 i 5 do jednej fazy. Za przypisanie refleksów 4 i 6 do jednej fazy. Za wyznaczenie parametrów komórki elementarnej fazy A . Za wyznaczenie parametrów komórki elementarnej fazy B .	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
b. Za identyfikację pierwiastka X i uzasadnienie. Za poprawne zapisanie reakcji tlenku X z magnezem. Za poprawne zapisanie reakcji związku B z tlenem. Za wykonanie odpowiednich obliczeń.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
c. Za poprawne zapisanie reakcji związku B z kwasem solnym. Za podanie wzorów dwóch innych ubocznych produktów reakcji.	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.

d. Za poprawne zapisanie reakcji związku B z bromkiem amonu.	2 – 1 – 0 m.
e. Za narysowanie wzoru elektronowego i budowy przestrzennej anionów obecnych w BaX ₂ (I). Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
f. Za narysowanie wzoru elektronowego anionów warstwowych w BaX ₂ (II) Za rysunek przedstawiający budowę przestrzenną warstwowych anionów obecnych w BaX ₂ (II). Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
g. Za poprawne narysowanie komórki elementarnej kryształu BaX ₂ (II). Za obliczenie długości wiązań X-X w BaX ₂ (II).	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
h. Za narysowanie wzoru elektronowego i budowy przestrzennej anionów obecnych w Ba ₃ X ₄ . Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
RAZEM	28 m.

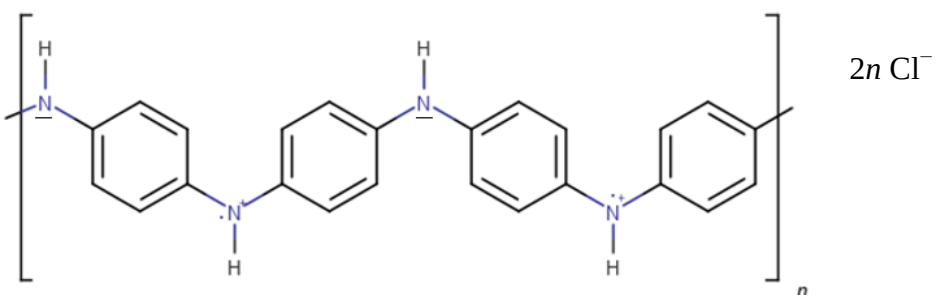
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2



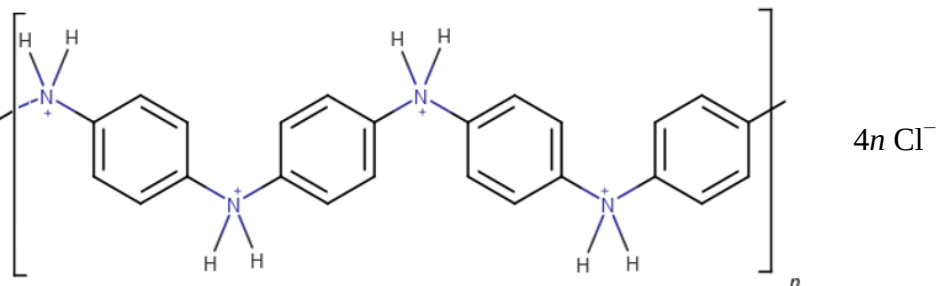
b.

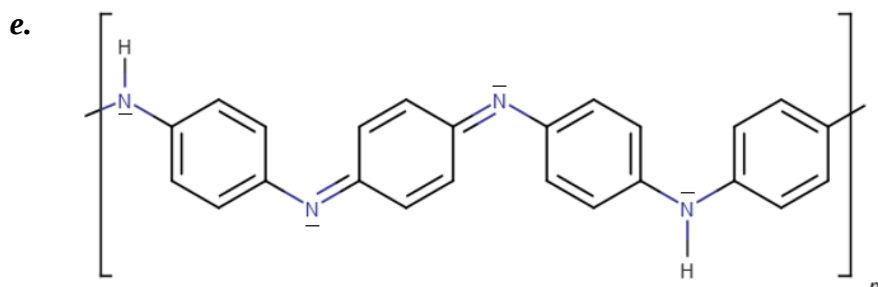
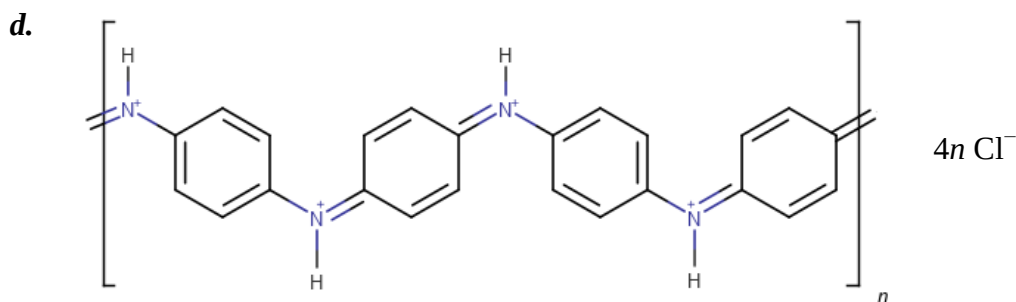


lub



c.





f. I — forma **D**, II — forma **A**.

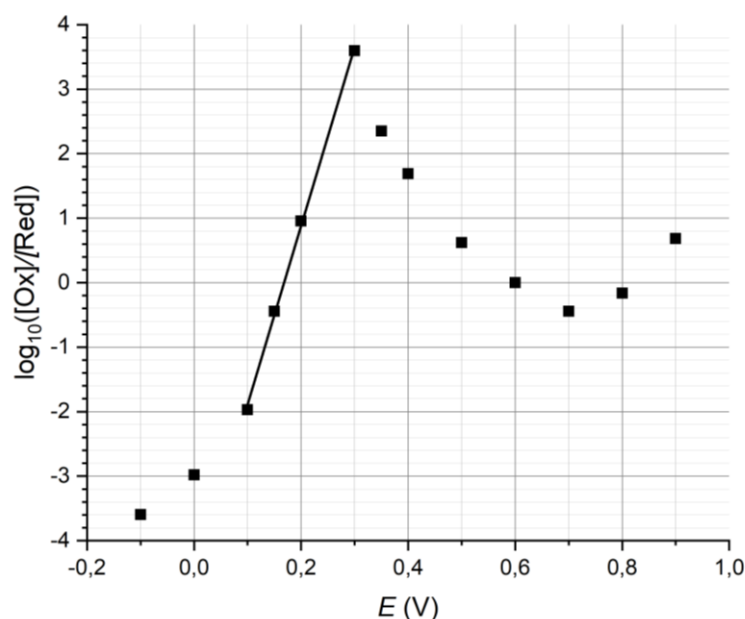
g. Forma **B** polianiliny nie ma układu wiązań podwójnych obejmującego całą cząsteczkę, więc na podstawie podanej informacji w zadaniu powinna mieć mniejsze przewodnictwo elektryczne niż forma polianiliny **C**, która ma układ wiązań podwójnych obejmujący całą cząsteczkę.

h. Forma **A** polianiliny ma większe przewodnictwo elektryczne niż inne formy polianiliny, ponieważ posiada (i) układ wiązań podwójnych obejmujący całą cząsteczkę oraz równocześnie (ii) niedomiar elektronów w porównaniu z utworzeniem układu sprzężonych wiązań podwójnych (forma **C** posiada ilość elektronów odpowiadającą utworzeniu układu sprzężonych wiązań podwójnych).

i. W temperaturze $T = 305 \text{ K}$, $2,303 \frac{RT}{F} = 60,5 \text{ mV}$.

j. $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl})_4]_n \rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{Cl}]_n + 2n\text{Cl}^- + 4n\text{H}^+ + 2ne^-$

k.



l. Na podstawie równania Nernsta $z = 60,5 \text{ mV} \cdot 0,028 (\text{mV})^{-1} = 1,694$, czyli na jeden mer przypada średnio 1,7 nośnika ładunku. Liczba nośników ładunku otrzymana z eksperymentu jest mniejsza o 15 % od oczekiwanej na podstawie równania reakcji połówkowej.

Punktacja:

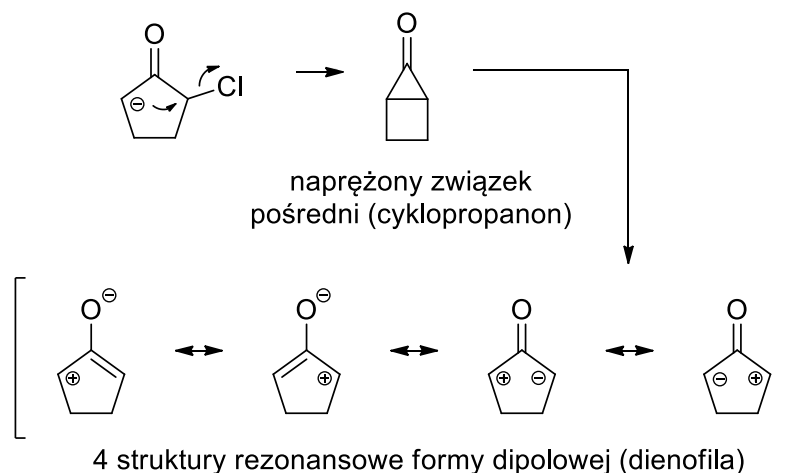
a. Za napisanie poprawnego równania reakcji.	4 – 0 m.
b. Za narysowanie poprawnego wzoru formy A polianiliny.	2 – 0 m.
c. Za narysowanie poprawnego wzoru formy B polianiliny.	2 – 0 m.
d. Za narysowanie poprawnego wzoru formy C polianiliny.	2 – 0 m.
e. Za narysowanie poprawnego wzoru formy D polianiliny.	2 – 0 m.
f. Za poprawne przyporządkowanie form polianiliny do widm.	2 – 0 m.
g. Za poprawne wskazanie formy polianiliny o wyższym przewodnictwie elektrycznym z uzasadnieniem	2 – 0 m.
h. Za poprawne wyjaśnienie dlaczego forma A polianiliny przewodzi znacznie lepiej prąd elektryczny niż forma C.	3 – 0 m.
i. Za poprawne obliczenie współczynnika.	2 – 0 m.
j. Za poprawne zapisanie reakcji.	2 – 0 m.
k. Za narysowanie poprawnego wykresu i podanie nachylenia.	5 – 0 m.
l. Za poprawne obliczenie liczby nośników ładunków i procentowej rozbieżności pomiędzy eksperymentem i równaniem reakcji połówkowej.	2 – 0 m.
RAZEM	30 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Przekształcenie 2-chlorocykloheksanonu w kwas cyklopentanokarboksylowy jest przykładem przegrupowania Faworskiego, którego mechanizm prezentowany był w tegorocznym folderze. W przypadku pochodnej cyklopentanonu proces ten utrudniają **naprężenia** występujące w pośredniej formie bicyklicznej (cyklopropanonie), zawierającej skondensowane pierścienie trój- i czterocłonowy.

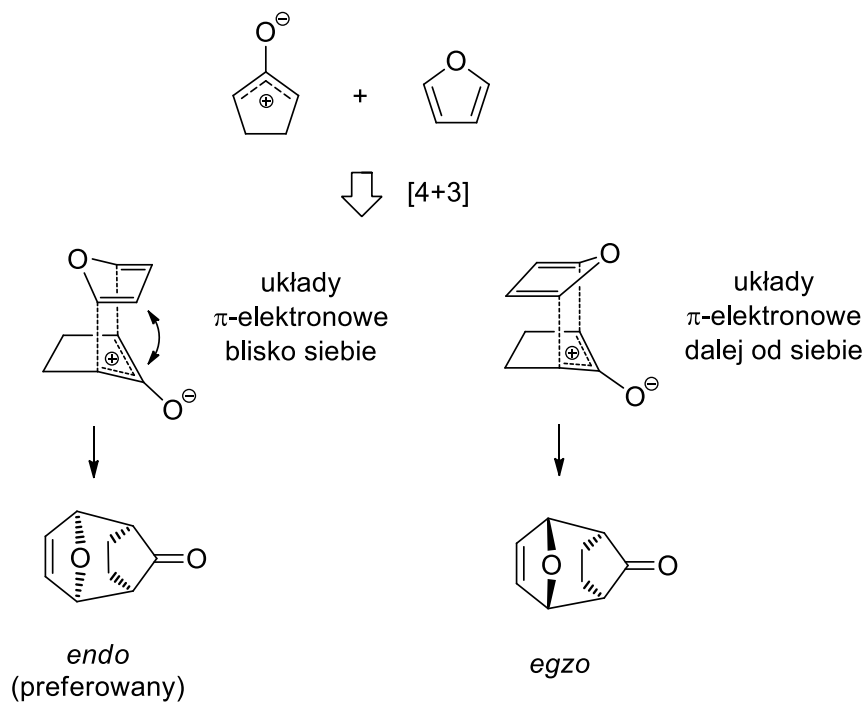
2 marki przyznajemy za wskazanie naprężeń (wysokiej energii) związku pośredniego, jako przyczyny zmiany przebiegu reakcji.

- b. Forma dipolowa powstaje w wyniku dysrotacyjnego otwarcia naprężonego związku pośredniego (cyklopropanonu). Formalnie struktura taka jest dwurodnikiem singletowym (to określenie nie jest wymagane).



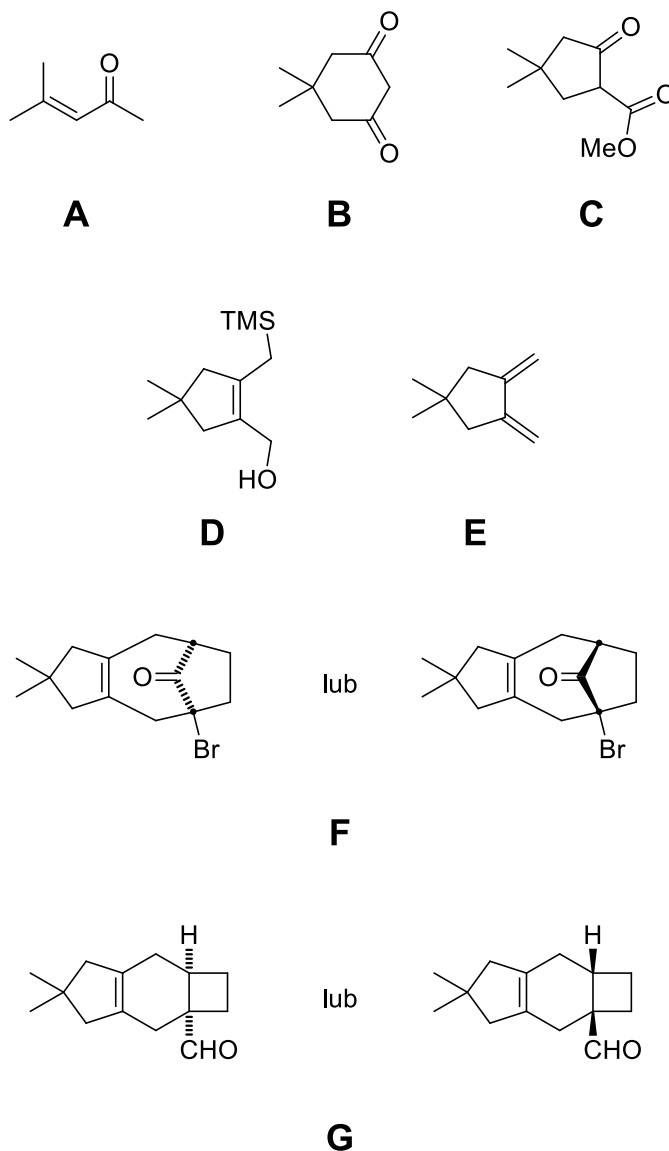
Inne formy rezonansowe nie są punktowane.

- c. Reakcja z furanem jest przykładem cykloaddycji [4+3], w której furan pełni rolę dienu, a przejściowa forma dipolowa jest analogiem kationu allylowego (dienofilem). Możliwe jest zbliżenie reagentów na dwa sposoby, prowadzące do powstania diastereoizomerycznych adduktów.



- d. • Synteza rozpoczyna się od kondensacji aldolowej dwóch cząsteczek acetonu z utworzeniem tlenku mezytylu (4-metylopent-3-en-2-onu, związek **A**).
- Następnie anion malonianu dietylu przyłącza się na sposób Michaela (addycja sprzężona), po czym następuje podstawienie w obrębie jednej grupy estrowej terminalnym enolanem ketonu (reakcja Claisena w wariantcie wewnątrzcząsteczkowym, zwana reakcją Dieckmanna) tworząc sześcioczłonowy związek cykliczny, który ulega hydrolizie i dekarboksylacji do dimedonu (5,5-dimetylocykloheksa-1,3-dionu, związek **B**, widmo ^{13}C NMR zawiera 5 sygnałów rezonansowych).
 - Azydek tosyłu przenosi w pozycję pomiędzy grupami karbonyłowymi związku **B** grupę N_2 tworząc diazodiketon. W wyniku naświetlania następuje pierwsze wspomniane w treści zadania przegrupowanie połączone z kontrakcją pierścienia (przegrupowanie Wolffa), którego produktem jest związek **C** (racemat). Podobna transformacja wspomniana była folderze na przykładzie homologacji Arndta-Eisterta.
 - Działanie bezwodnikiem triflowym na **C** wprowadza grupę trifluorometylosulfonową na atom tlenu formy enolowej ketonu, tworząc α,β -nienasycony ester. Związek ten w obecności soli miedzi ulega sprzężonej addycji związku Grignarda z następczą eliminacją dobrej grupy opuszczającej OTf (addycja-eliminacja). W wyniku redukcji glinowodorkiem litu grupa estrowa redukuje się do alkoholu **D**.
 - Działanie na **D** kwasem w obecności krzemionki usuwa grupę silylową i hydroksylową w procesie eliminacji 1,4. Powstaje węglowodór **E**, którego widmo ^{13}C NMR wykazuje 5 sygnałów rezonansowych. Związek ten jest dienem o „zamrożonej” konformacji *s-cis*, co umożliwia jego selektywne reagowanie w następczym procesie cycloaddycji [4+3].
 - Z 2,5-dibromocyklopentanonu w środowisku zasadowym powstaje forma dipolowa, która przyłącza się do dienu **E**. W tym przypadku (pomijając zabroniony ze względu na symetrię orbitali atak antarafacjalny) może utworzyć się tylko jeden addukt **F** (w postaci racematu).
 - W ostatnim etapie, po redukcji grupy karbonyłowej związku **F**, alkohol (w postaci soli potasowej) ulega drugiemu wspomnianemu w treści zadania przegrupowaniu połączonemu z kontrakcją pierścienia, w wyniku

którego „odtworza się” grupa karbonylowa i odchodzi anion bromkowy. Przegrupowanie to przypomina nieco przegrupowanie quasi-Faworskiego, jednak w tym przypadku alkoholan generowany jest poprzez deprotonowanie alkoholu (a nie addycję do grupy karbonylowej). Jest to przykład przegrupowania semi-pinakolowego, a produktem jest wspomniany trójpierścieniowy, nienasycony aldehyd **G** (w postaci racematu).



Dopuszczalne są inne orientacje i projekcje, o ile odpowiadają tej samej strukturze. Wskazanie stereochemii w związku **C** jest opcjonalne. W strukturach **F** i **G** stereochemia jest wymagana – w przypadku braku wskazania, częściowego wskazania lub nieprawidłowego wskazania przyznajemy 1 markę (za sam szkielet).

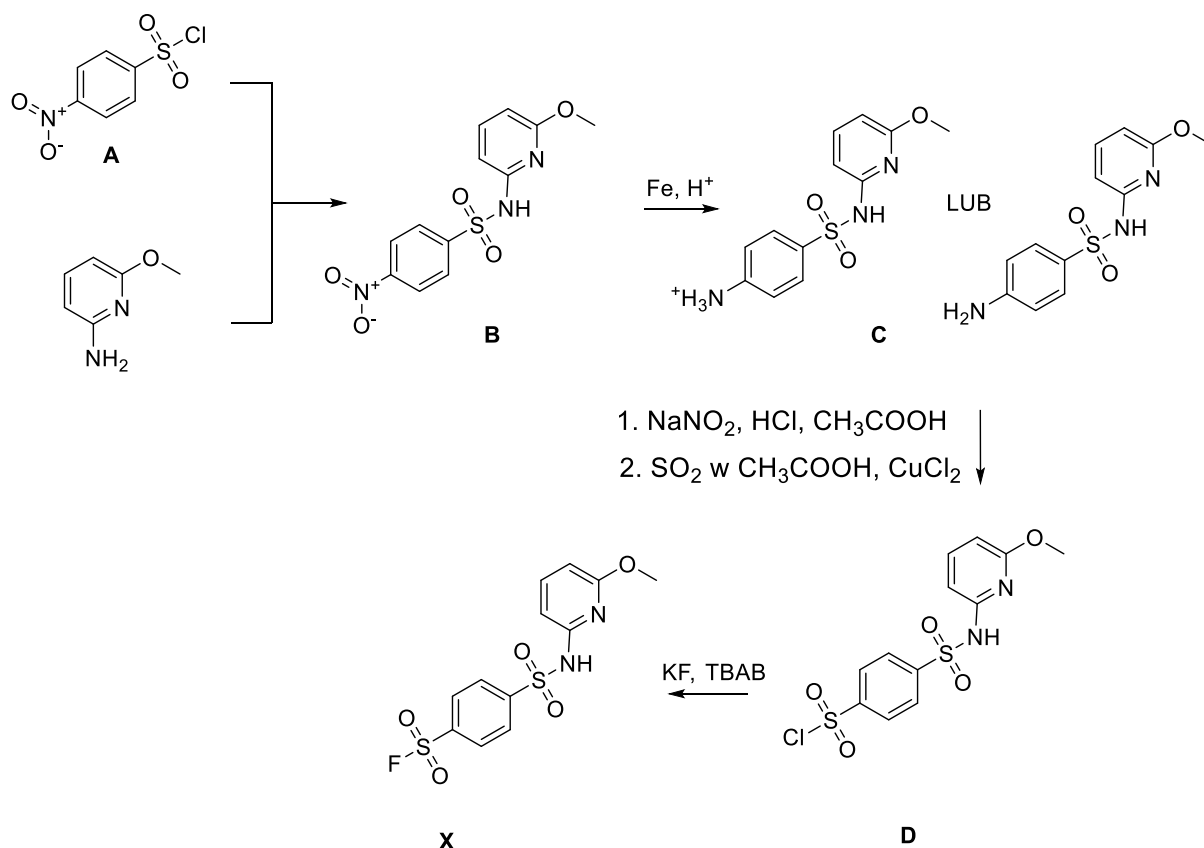
Punktacja:

a. Za podanie poprawnego wyjaśnienia.	2 m.
b. Za poprawne narysowanie czterech struktur rezonansowych.	4 × 1 m.
c. Za poprawne narysowanie struktur dwóch możliwych diastereoizomerów (w dowolnej orientacji i sposobie projekcji) . Za wskazanie produktu uprzywilejowanego (nazwy <i>endo/egzo</i> nie są punktowane).	2 × 1 m. 1 m.
d. Za poprawne narysowanie struktur związków A-G .	7 × 2 m.
RAZEM	23 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

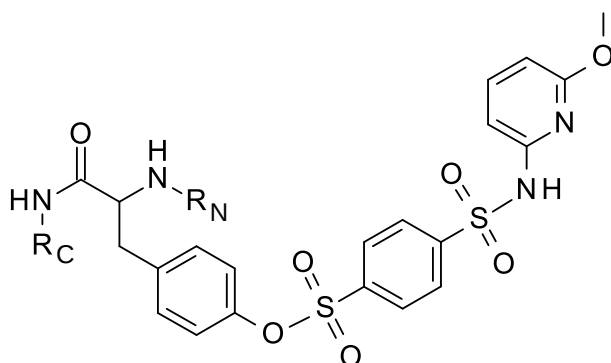
Informacje uzupełniające (niepunktowane): Barry Sharpless (ur. 1941) to jeden z wybitnych chemików, który opracował wiele niezwykle przydatnych reakcji chemicznych powszechnie stosowanych w chemii bioorganicznej. W 2001 Sharpless otrzymał nagrodę Nobla za opracowanie metod stereoselektywnego utleniania, natomiast w roku 2002 Sharpless i współpracownicy, niezależnie od Meldala, opublikowali zastosowanie katalizy jonami miedzi(I) do tworzenia pierścienia 1,2,3-triazolu – reakcji, która jest obecnie powszechnie wykorzystywana do tworzenia związków biologicznie czynnych i biokoniugatów. Jednym z najnowszych osiągnięć jego zespołu jest właśnie opracowanie reakcji SuFEx.

a.



b. Tyrozyna. Z treści zadania wynika, że aminokwas musi mieć właściwości nukleofilowe. Jedynymi aminokwasami znajdującymi się w miejscu aktywnym białka spełniającymi ten warunek są tyrozyna i asparaginian. Jedynie tyrozyna może utworzyć w wyniku reakcji produkt, który jest stabilny w warunkach wodnych.

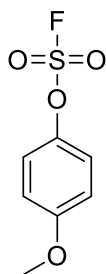
c. Struktura adduktu z białkiem P:



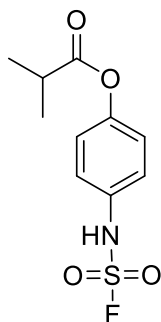
d. Jon fluorkowy (F^-)

e. SO_2F_2

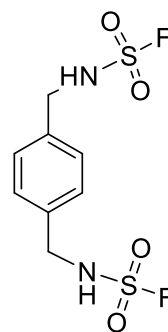
f.



K



L



M

g. Związki typu $R-SO_2F$ (tak jak w związku X) wykazują większą reaktywność niż związki typu $R-OSO_2F$ (tak jak związku K). Przyczyną tego jest obecność dodatkowego atomu tlenu w grupie OSO_2F , który zmniejsza elektrofilowość atomu siarki.

Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A-D oraz X.	5 × 2 m.
b. Za poprawne podanie aminokwasu, który reaguje z związkiem X i uzasadnienie.	1 m.
c. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego adduktu.	2 m.
d. Za poprawną identyfikację.	1 m.
e. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego gazu Y.	1 m.
f. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków K, L, M.	3 × 2 m.
g. Za podanie pochodnych o większej reaktywności i uzasadnienie.	2 m.
RAZEM	23 m.

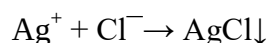
Rozwiązanie zadania 5 – laboratoryjnego

Ad a. równania reakcji zachodzących podczas roztwarzania stopu	punkty	
$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$ lub $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$ $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $Ni + 4HNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Ni + 8HNO_3 \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $Sn + 4HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$ lub $3Sn + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SnO_3\downarrow + 4NO\uparrow$	REC 1	REC 2
	5 m	
Ad b. pierwiastek i jego forma oznaczany w wagowej metodzie opisanej w treści zadania	REC 1	REC 2
	4 m	
Pierwiastkiem T jest cyna. Po wyprażeniu do stałej masy osad kwasu cynowego(IV) przechodzi w ditlenek cyny wg równania: $H_2SnO_3\downarrow \xrightarrow{temp} SnO_2\downarrow + H_2O\uparrow$ Mnożnik analityczny do przeliczenia ditlenku cyny na cynę metaliczną wynosi $\frac{M_{Sn}}{M_{SnO_2}} = 0,7877$. Uzyskana masa osadu wynosi 45,3 mg , co jest równoważne 35,7 mg metalu.		

Ad c. Obliczenie liczby milimoli jonów Q w kolbie P , masy Q w stopie (w zaokrągleniu do 0,1 mg), równania zachodzących reakcji, wyprowadzenie wzoru							REC 1	REC 2
							15 m	
Miareczkowane jony	Objętość użytego roztworu cm^3	Titrant	wskaźnik (obj. w cm^3)	Substancja pomocnicza (obj.w cm^3)	Objętości zużytych porcji titranta (cm^3)	średnia objętość titranta cm^3	Oznaczono jonów Q w kolbie P	
							mmol	mg
Ag^+	25,0 pip. jm.	KSCN	Fe^{3+} (2) cyl. m.	-	V_1 12,55; 12,45; biureta	$V_{1\text{sr}}$ 12,50	5,00	539,4
Ag^+	25,0 pip. jm.	KSCN	Fe^{3+} (2) cyl. m.	NaBr (10,0) pip. jm.	V_2 8,45; 8,55 biureta	$V_{2\text{sr}}$ 8,50		
Zachodzą reakcje: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$ $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$ $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$ Na podstawie stechiometrii reakcji można zapisać : $n_{\text{Ag}^+} = n_{1\text{KSCN}} \qquad n_{1\text{KSCN}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{1\text{KSCN}}$ w 25,00 cm^3 roztworu z kolby P $n_{\text{Ag}^+} = n_{2\text{KSCN}} + n_{\text{NaBr}} \qquad n_{2\text{KSCN}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{2\text{KSCN}}$ $n_{1\text{KSCN}} = n_{2\text{KSCN}} + n_{\text{NaBr}} \qquad c_{\text{KSCN}} \cdot V_{1\text{KSCN}} = n_{\text{NaBr}} + c_{\text{KSCN}} \cdot V_{2\text{KSCN}}$ $c_{\text{KSCN}} \cdot (V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}) = n_{\text{NaBr}} \Rightarrow c_{\text{KSCN}} = \frac{n_{\text{NaBr}}}{V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}}$ w kolbie P jest $n_{\text{Ag}} = 8 \cdot c_{\text{KSCN}} \cdot V_{1\text{KSCN}} = \frac{8 \cdot V_{1\text{KSCN}} \cdot n_{\text{NaBr}}}{V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}}$ [mmol] $M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ mg/mmol}$ masa jonów srebra w kolbie P to $\frac{107,87 \cdot 8 \cdot V_{1\text{KSCN}} \cdot n_{\text{NaBr}}}{V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}}$ [mg]								
Ad d. Możliwość zastąpienia bromku sodu chlorkiem sodu							REC 1	REC 2
							3m	
Tiocyanian srebra jest trudniej rozpuszczalny niż chlorek srebra. Podczas miareczkowania mogłoby następować wypieranie jonów chlorkowych z AgCl według równania: $\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$ Prowadziłoby to do zawyżonego wyniku oznaczania jonów srebra. Bromek srebra jest trudniej rozpuszczalny niż tiocyanian srebra. Bromek srebra (wytrącony po dodaniu NaBr) nie ulega reakcji z titrantem.								

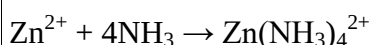
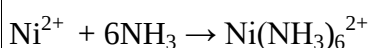
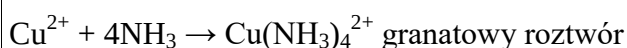
Ad e. kompleksometryczne oznaczanie sumy milimoli jonów X(II), Y(II) i Z(II), równania zachodzących reakcji.						REC 1	REC 1
						15m	
Jony w roztworze miareczko- wanym	Objętość pobranego roztworu z kolby P/kolby A cm ³	Titrant/ stężenie mol/dm ³	wskaźnik	Objętości zużytych porcji titranta cm ³	średnia objętość titranta V ₃ cm ³	Liczba milimoli w kolbie P jonów X(II) Y(II) i Z(II) mmol	
Cu(II), Ni(II) Zn(II)	z kolby P 25,00 z kolby A 25,00	EDTA 0,0200	mureksyd	16,95; 16,85	16,90	10,82	

Wytrącenie jonów srebra z 25,00 cm³ roztworu z kolby P za pomocą 10 cm³ 5% NaCl.

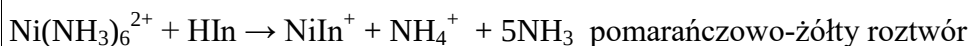


Podczas oznaczania jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II) zachodzą reakcje:

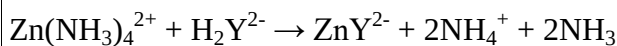
Po dodaniu amoniaku i buforu amonowego:



Po dodaniu metalowskiego:



Odmiareczkowanie za pomocą EDTA:



Na zmiareczkowanie 25,00 cm³ roztworu z kolbki A zużywa się V_{EDTA} titranta. Po uwzględnieniu równań zachodzących reakcji można zapisać:

$$n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}} + n_{\text{Cu}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \quad \text{stąd w kolbce A} \quad n_{\text{A,Me}} = 4 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

$$\text{stąd w kolbce P} \quad n_{\text{PMe}} = 8 \cdot n_{\text{A,Me}} = 32 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = 32 \cdot 0,02 \cdot 16,90 = 10,816 \text{ [mmol]}$$

Ad f. Spektrofotometryczne wyznaczenie stężenia molowego jonów X(II) i Y(II) w kolbie P						REC 1	REC 2
						8m	

Absorbancja próbki dla 657 nm, 722 nm i 810 nm to odpowiednio **0,2009; 0,4908; 0,6786**

Długość drogi optycznej to **2,00 cm**

Obliczenie molowych współczynników absorpcji i rozwiązanie układu równań

	657 nm	722 nm	810 nm	$A_{\text{sum}, 657} = A_{\text{Cu}, 657} + A_{\text{Ni}, 657} \quad A_{\text{P}, 657} = \varepsilon_{\text{Cu}, 657} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \varepsilon_{\text{Ni}, 657} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$	
ε_{Ni}	1,989	2,280	0,819	$A_{\text{sum}, 722} = A_{\text{Cu}, 722} + A_{\text{Ni}, 722} \quad A_{\text{P}, 722} = \varepsilon_{\text{Cu}, 722} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \varepsilon_{\text{Ni}, 722} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$	
ε_{Cu}	3,365	8,591	12,218	$A_{\text{sum}, 810} = A_{\text{Cu}, 810} + A_{\text{Ni}, 810} \quad A_{\text{P}, 810} = \varepsilon_{\text{Cu}, 810} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \varepsilon_{\text{Ni}, 810} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$	

$0,2009/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 3,365 + c_{\text{Ni}} \cdot 1,989$ $0,6786/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 12,218 + c_{\text{Ni}} \cdot 0,819$ $c_{\text{Cu}} = \mathbf{0,02750 \text{ mol/dm}^3};$ $c_{\text{Ni}} = \mathbf{0,00397 \text{ mol/dm}^3}$	$0,4908/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 8,591 + c_{\text{Ni}} \cdot 2,280$ $0,6786/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 12,218 + c_{\text{Ni}} \cdot 0,819$ $c_{\text{Cu}} = \mathbf{0,02750 \text{ mol/dm}^3};$ $c_{\text{Ni}} = \mathbf{0,00400 \text{ mol/dm}^3}$
--	--

Ad g. Obliczenie procentowej zawartości wymienionych w treści zadania metali w badanym stopie					REC 1	REC 1
					10 m	
Masa stopu to 1,275 g . Liczba milimoli Cu(II) - 5,50 ; liczba milimoli Ni(II) - 0,797 Obliczenie liczby moli Zn(II) w kolbie P $n_{\text{Zn}} = 10,816 - (5,50 + 0,797) = \mathbf{4,52 \text{ [mmol]}}$ $M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g/mol}$ $M_{\text{Ni}} = 58,21 \text{ g/mol}$ $M_{\text{Zn}} = 65,37 \text{ g/mol}$						
Pierwiastek	Q Ag	Y Cu	X Ni	T Sn	Z Zn	
ilość, mg	539,4	349,5	46,4	35,7	295,5	
zawartość, %	42,31	27,41%	3,64%	2,80%	23,18%	