

Marek Orlik
Janusz Stępiński

40. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Stałe i wzory

Liczba Avogadry:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$
Stała gazowa:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energia swobodna Gibbsa:	$G = H - TS$
Stała Faradaya:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$	
Stała Plancka:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Równanie Nernsta:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$
Prędkość światła:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia fotonu:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zero skali Celsjusza:	273.15 K	Prawo Lamberta-Beera:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

W obliczeniach opartych na stałej równowagi wszystkie stężenia odniesione są do standardowego stężenia równego 1 mol/dm^3 . W zadaniach zakładaj, że wszystkie gazy zachowują się jak gazy doskonałe.

Zadania teoretyczne

Zadanie 1

Etykieta na butelce zawierającej rozcieńczony wodny roztwór kwasu uległa zniszczeniu. Udało się odczytać jedynie jego stężenie. Za pomocą znajdującego się w pobliżu pH-metru wykonano szybki pomiar, który wykazał, że stężenie jonów wodorowych jest równe wartości liczbowej pokazanej na etykiecie.

a) Podaj wzory czterech kwasów, które mogłyby znajdować się w roztworze, jeśli pH zmieniło się o jednostkę po dziesięciokrotnym rozcieńczeniu.

b) Czy możliwe jest, aby rozcieńczony roztwór zawierał kwas siarkowy ?

Kwas siarkowy: $pK_{a2} = 1,99$

Jeśli tak, oblicz wartość pH (lub przynajmniej spróbuj ją oszacować) i pokaż obliczenia.

c) Czy możliwe jest, aby roztwór zawierał kwas octowy ?

Kwas octowy: $pK_a = 4,76$

Jeśli tak, oblicz wartość pH (lub przynajmniej spróbuj ją oszacować) i pokaż sposób prowadzenia obliczeń.

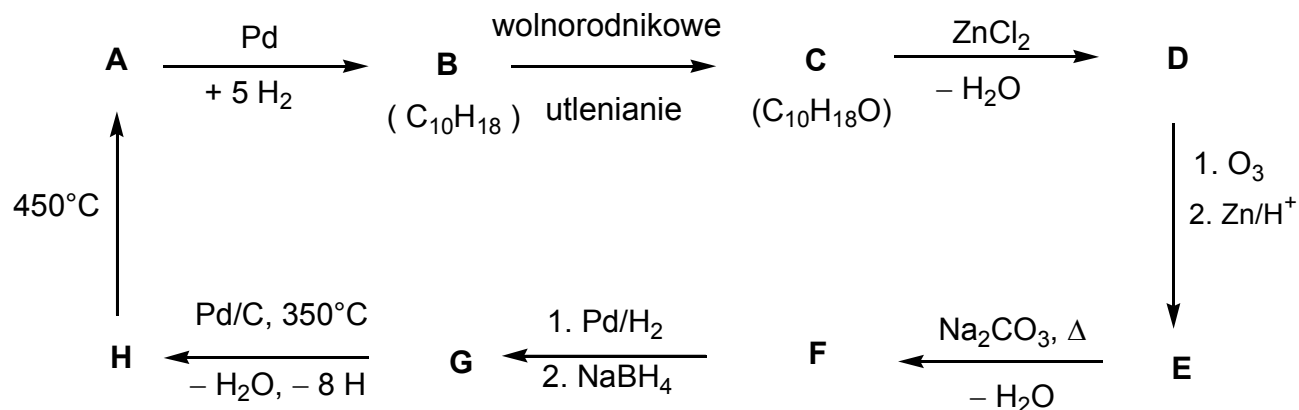
d) Czy możliwe jest, aby roztwór zawierał EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy)? Możesz przyjąć rozsądne założenia upraszczające.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Jeśli tak, oblicz stężenie takiego roztworu.

Zadanie 2

Ustal strukturę związków **A-H** (wzory stereochemiczne nie są wymagane) na podstawie informacji podanych na następującym schemacie reakcji:

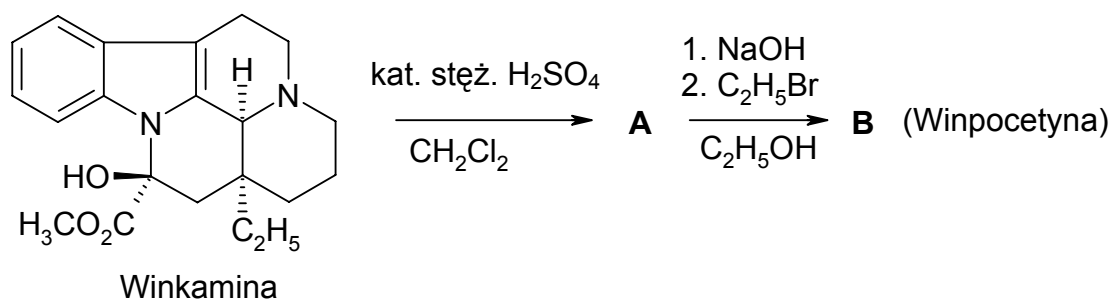


Wskazówki:

- Związek **A** jest dobrze znanym węglowodorem aromatycznym.
- Roztwór związku **C** w heksanie reaguje z sodem (obserwuje się wydzielanie gazu), ale związek **C** nie reaguje z kwasem chromowym.
- Widma ^{13}C NMR związków **D** i **E** wskazują na obecność tylko dwu rodzajów grup CH_2 .
- W czasie ogrzewania roztworu związku **E** z węglanem sodu tworzy się najpierw nietrwały związek pośredni, z którego w wyniku dehydratacji powstaje związek **F**.

Zadanie 3

Winpocetyna (Cavinton®, Calan®) jest jednym z najlepiej sprzedających się leków, które zostały opracowane oryginalnie na Węgrzech. Otrzymuje się ją z naturalnego prekursora, (+)-winkaminy ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$), którą wyodrębnia się z rośliny – barwinka pospolitego (*vinca minor*). (+)-Winkaminę przekształca się w winpocetynę w dwu przedstawionych niżej etapach:



Wszystkie związki (**A** do **F**) są czystymi enancjomerami.

- Skład pierwiastkowy związku **A** wynosi: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- Związek **B** ma 3 inne stereoizomery.

a) Podaj wzory strukturalne związku pośredniego **A** i winpocetyny (**B**).

Badanie metabolizmu każdego leku stanowi istotną część jego dokumentacji. Z winpocetyny (**B**) tworzą się cztery główne metabolity: związki **C** i **D** powstające w wyniku reakcji hydrolizy albo hydratacji, oraz związki **E** i **F** będące produktami utleniania.

Wskazówki:

- Kwasowość metabolitów maleje w następującym porządku: **C** >> **E** >> **D**. Związek **F** nie zawiera kwaśnego protonu.
- Związki **C** i **E** mają po 3 inne stereoizomery, natomiast związki **D** i **F** mają po 7 innych stereoizomerów.
- Związek **F** jest jonem obojnaczym (zwitterjonem) zawierającym pięć pierścieni i ma taki sam skład pierwiastkowy jak związek **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.

- Związek **E** tworzy się ze związku **B** według mechanizmu elektrofilowego.
 - Reakcja tworzenia się związku **D** ze związku **B** jest zarówno regio- jak i stereoselektywna.
- b) Zaproponuj jeden **możliwy** wzór strukturalny dla każdego metabolitu **C**, **D**, **E** i **F**!
- c) Narysuj strukturę rezonansową (mezomeryczną) związku **B**, która wyjaśnia regioselektywne tworzenie się związku **D**, a w szczególności brak alternatywnego regioizomeru.

Zadanie 4

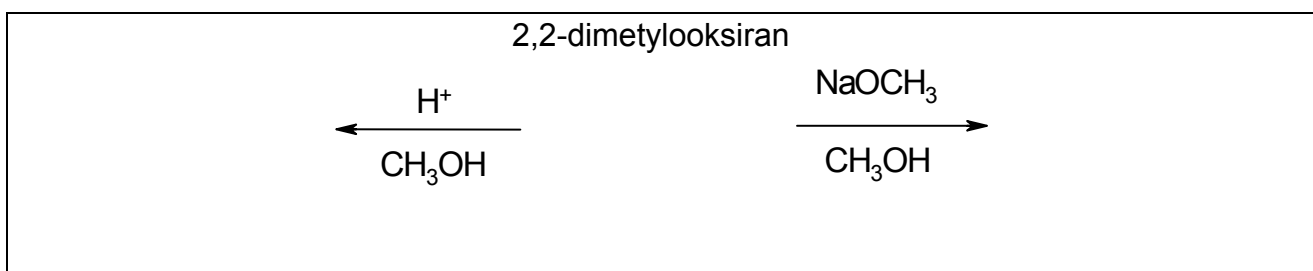
Główną drogą przekształcania oksiranów (epoksydów) jest otwieranie pierścienia. Może się to odbywać różnymi sposobami.

W warunkach katalizy kwasowej reakcje przebiegają poprzez formy kationowe (analogiczne do jonów karbeniowych). W podstawionych oksiranach kierunek otwarcia pierścienia (tzn., które wiązanie C–O ulega rozerwaniu) zależy od trwałości pośredniego jonu karbeniowego. Im bardziej trwały jest pośredni jon karbeniowy, tym bardziej prawdopodobne jest jego powstawanie. Jednakże otwarty jon karbeniowy (o płaskiej budowie) tworzy się tylko wtedy, gdy jest trzeciorzędowy, benzyłowy lub alilowy.

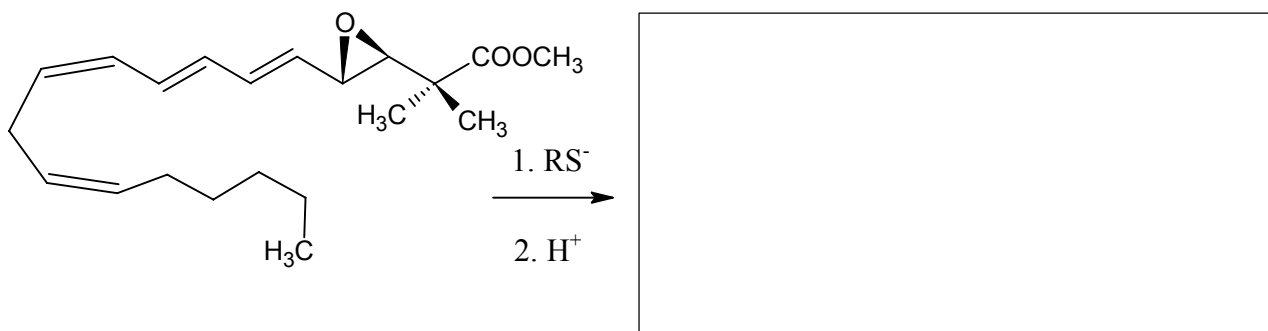
W warunkach katalizy zasadowej rozerwaniu ulega głównie wiązanie C–O, charakteryzujące się mniejszą zawadą przestrzenną.

Podczas rozwiązywania tego zadania cały czas zwracaj uwagę na stereochemię związków. Pisząc wzory stereochemiczne używaj w odpowiednich miejscach tylko następujących symboli wiązań chemicznych: \blacktriangleleft \cdots ||||| — i żadnych innych.

- a) Narysuj wzór strukturalny substratu, 2,2-dimetylooksiranu (1,2-epoksy-2-metylopropanu), oraz głównych produktów jego reakcji z metanolem w niskiej temperaturze katalizowanych przez:
- kwask siarkowy
 - NaOCH_3 .



- b) Narysuj wzór strukturalny głównego produktu reakcji otwierania pierścienia epoksydowego w niżej podanej pochodnej leukotrienu pod działaniem tiolanu (RS^-).



Katalityczne przekształcanie oksiranów alkilowych można również wykonać, stosując różne porowate **kwasowe** glinokrzemiany. Oprócz otwierania pierścienia, dominującą reakcją jest cykliczna dimeryzacja, w wyniku której powstają głównie pochodne 1,4-dioksanu (sześciocłonowe nasycone pierścienie z dwoma atomami tlenu w pozycjach 1,4).

- c) Narysuj wzór(ory) strukturalny(e) najbardziej prawdopodobnego(ych) pochodnej(ych) 1,4-dioksanu tworzących się z (*S*)-2-metyloksiranu ((*S*)-1,2-epoksypropanu). Podaj również wzór strukturalny substratu.
- d) Narysuj wzór(ory) strukturalny(e) podstawionego(-ych) 1,4-dioksanu(ów) w przypadku, gdy reagującym epoksydem jest (*R*)-1,2-epoksy-2-metylobutan ((*R*)-2-etylo-2-metyloksiran). Podaj również wzór strukturalny substratu.
- e) Podaj wzór(ory) strukturalny(e) podstawionego(-ych) 1,4-dioksanu(ów) w przypadku, gdy reakcję prowadzi się z racemicznym 1,2-epoksy-2-metylobutanem (2-etylo-2-metyloksiranem).

Zadanie 5

A i **B** to białe substancje krystaliczne. Obie są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i mogą być umiarkowanie ogrzewane (do temp. 200 °C) bez ulegania zmianie, ale obie rozkładają się w wysokich temperaturach. Jeśli do wodnego roztworu 11,52 g **B** (który jest słabo kwaśny, pH ≈ 4,5-5) doda się wodny roztwór 20,00 g **A** (który jest słabo zasadowy, pH ≈ 8,5-9), tworzy się biały osad **C**, który po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu waży 20,35 g. Przesącz jest zasadniczo obojętny i przyjmuje brązową barwę po dodaniu zakwaszonego roztworu KI. Podczas gotowania przesącz wyparowuje bez wykazywania jakiegokolwiek pozostałości.

Białą stałą substancję **D** można otrzymać przez ogrzewanie **A** bez dostępu powietrza. W egzotermicznej reakcji **D** z wodą powstaje bezbarwny roztwór. Z roztworu tego, jeśli przechowywany jest w otwartym zbiorniku, powoli wypada biały osad **E** i pozostaje woda. W trakcie długotrwałego kontaktu z powietrzem w temperaturze pokojowej, stała substancja **D** również przekształca się w **E**. Jednak, ogrzewanie **D** na powietrzu w 500 °C prowadzi do powstania innej białej substancji **F**, która jest bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie, a jej masa stanowi zaledwie 85,8% masy **E** wytworzonej z tej samej ilości **D**. **F** wykazuje barwną reakcję – zmianę koloru na brązowy pod wpływem zakwaszonego roztworu KI.

E może być na powrót przekształcony w **D**, ale w tym celu potrzebne jest prażenie powyżej 1400 °C. Reakcja między **B** i **D** w wodzie prowadzi do powstania osadu **C**, a towarzyszy jej powstanie charakterystycznego zapachu.

- Podaj wzory substancji **A - F**
- Napisz zbilansowane równania reakcji **dla wszystkich wymienionych reakcji**.
(Równanie reakcji termicznego rozkładu **B** nie jest potrzebne)

Zadanie 6

Jeśli gazowy chlor przepuszczany jest przez wodę w temperaturze bliskiej jej punktu krzepnięcia, można zaobserwować powstawanie pierzastego, zielonkawego osadu. Podobne osady powstają z innymi gazami, takimi jak metan i gazy szlachetne. Substancje te są ciekawe, ponieważ przypuszcza się, że w przyrodzie istnieją ogromne ilości tzw. hydratów metanu (porównywalne z ilością innych naturalnych złóż gazu).

Wszystkie te osady mają pokrewne struktury. Cząsteczki wody, tuż powyżej jej temperatury krzepnięcia, tworzą szczególną strukturę, w której powiązane są wiązaniami wodorowymi. Cząsteczki gazu stabilizują tę strukturę, wypełniając dość duże wnęki w strukturze wody i w ten sposób powstają klatraty.

Kryształy klatratów chloru i metanu mają tę samą strukturę. Jej zasadniczym elementem są dwunastościany (dodekaedry) wytworzone z 20 cząsteczek wody. Za komórkę elementarną kryształu można uważać uporządkowanie regularne, przestrzennie centrowane, złożone z tych dodekaedrów, które są niemal kulistymi obiektami. Dodekaedry są połączone poprzez dodatkowe cząsteczki wody, umiejscowione na ścianach komórki elementarnej. Na każdej ścianie komórki elementarnej można znaleźć dwie cząsteczki wody. Długość krawędzi komórki elementarnej wynosi 1,182 nm.

W takiej strukturze istnieją dwa typy luk. Jeden typ obejmuje wewnętrzną przestrzeń w dodekaedrach (**A**). Luki te są nieco mniejsze niż puste przestrzenie innego typu (**B**), których jest 6 w obrębie każdej komórki elementarnej.

- Ile luk typu **A** może znajdować się w jednej komórce elementarnej ?
- Ile cząsteczek wody znajduje się w komórce elementarnej ?
- Jeśli wszystkie luki zawierają cząsteczkę „gościa”, to ile wynosi stosunek liczby cząsteczek wody do liczby cząsteczek „gościa” ?
- Hydrat metanu powstaje, przyjmując strukturę **c**), w temperaturach 0-10 °C. Ile wynosi gęstość takiego klatratu ?
- Gęstość hydratu chloru wynosi 1,26 g/cm³. Ile wynosi stosunek liczby cząsteczek wody do liczby cząsteczek „gościa” w tym kryształ ?

Które luki mogą być wypełnione w idealnym kryształ hydratu chloru ? Zaznacz jedną lub więcej odpowiedzi.

- Część **A** Część **B** Wszystkie **A** Wszystkie **B**

Promienie kowalencyjne odzwierciedlają odległości międzyatomowe, jeśli atomy są połączone wiązaniem kowalencyjnym. Promienie van der Waalsa są miarą rozmiarów atomowych, gdy atomy te nie są powiązane wiązaniem kowalencyjnym (modelowo uznawane za twarde kule).

Atom	Promień kowalencyjny (pm)	Promień van der Waalsa (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Na podstawie promieni kowalencyjnych i van der Waalsa oszacuj dolne i górne granice dla średnich promieni luk, w przypadkach gdy to możliwe. Pokaż sposób rozumowania.

$< r(\mathbf{A}) <$	$< r(\mathbf{B}) <$
---------------------	---------------------

Rozważmy następujące procesy:



g) Określ znaki następujących wielkości molowych odnoszących się do tych procesów, we wskazanym kierunku, w 4 °C? Wprowadź oznaczenia w postaci: -, 0 lub +.

	Znak
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Zadanie 7

Jon ditionianowy ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) jest raczej inertnym jonem nieorganicznym. Można go otrzymać przez ciągłe przepuszczanie ditlenku siarki przez chłodzoną lodem wodę, do której dodano drobne porcje ditlenku manganu. W tych warunkach tworzą się jony ditionianowe i siarczanowe.

a) Napisz zbilansowane równania tych dwu reakcji chemicznych.

Po zakończeniu reakcji, do mieszaniny dodaje się $\text{Ba}(\text{OH})_2$, dopóki jony siarczanowe nie ulegną całkowitemu wytrąceniu. Następnie dodaje się Na_2CO_3 .

b) Napisz zbilansowane równanie reakcji, która zachodzi pod wpływem dodatku Na_2CO_3 .

Następnie ditionian sodu jest krystalizowany przez odparowanie części rozpuszczalnika. Powstałe kryształy łatwo rozpuszczają się w wodzie i nie tworzą osadu z roztworem BaCl_2 . Kiedy stała substancja jest ogrzewana i utrzymywana w temp. $130\text{ }^\circ\text{C}$, obserwuje się utratę jej masy o $14,88\%$. Powstały biały proszek rozpuszcza się w wodzie i nie tworzy osadu z roztworem BaCl_2 . Jeśli inna próbka oryginalnych kryształów utrzymywana jest w temp. $300\text{ }^\circ\text{C}$ przez kilka godzin, następuje utrata jej masy o $41,34\%$. Powstały biały proszek rozpuszcza się w wodzie i po dodaniu roztworu BaCl_2 powstaje biały osad.

- c) Podaj skład wypreparowanych kryształów i napisz zbilansowane równania reakcji dla dwóch procesów, które zachodzą w trakcie ogrzewania.

Wzór:

Równanie reakcji ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Równanie reakcji ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Jakkolwiek z termodynamicznego punktu widzenia jon ditionianowy jest dość dobrym reduktorem, nie reaguje on z utleniaczami w roztworze o temperaturze pokojowej. Jednak w $75\text{ }^\circ\text{C}$ może on ulegać utlenieniu w roztworach kwaśnych. Przeprowadzono serię kinetycznych eksperymentów z udziałem bromu jako utleniacza.

- d) Napisz zbilansowane równanie reakcji chemicznej między bromem i jonem ditionianowym.

Początkowe szybkości (v_0) reakcji wyznaczone zostały w szeregu eksperymentów, w temp. $75\text{ }^\circ\text{C}$.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm^3)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm^3)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm^3)	v_0 ($\text{nmol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

- e) Wyznacz rząd reakcji względem Br_2 , H^+ i $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, eksperymentalne równanie kinetyczne, a także wartość i jednostkę stałej szybkości.

W podobnych eksperymentach użyto jako utleniaczy - chloru, jonu bromianowego, nadtlenu wodoru i jonu chromianowego, w temp. $75\text{ }^\circ\text{C}$. Dla tych procesów równania kinetyczne są analogiczne do tego, które wynikało z badań dla bromu. Jednostki wszystkich stałych szybkości są takie same, a ich wartości wynoszą, odpowiednio: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2) oraz $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Przeprowadzono także eksperymenty z kwaśnym roztworem ditionianu sodu bez dodatku jakiegokolwiek utleniacza. W trakcie monitorowania zachodzących procesów za pomocą spektrofotometrii UV zauważono powolne pojawianie się nowego pasma absorpcji około 275 nm . Jakkolwiek jon wodorosiarczanowy jest wykrywalnym produktem tej reakcji, nie absorbuje on żadnego światła powyżej 200 nm .

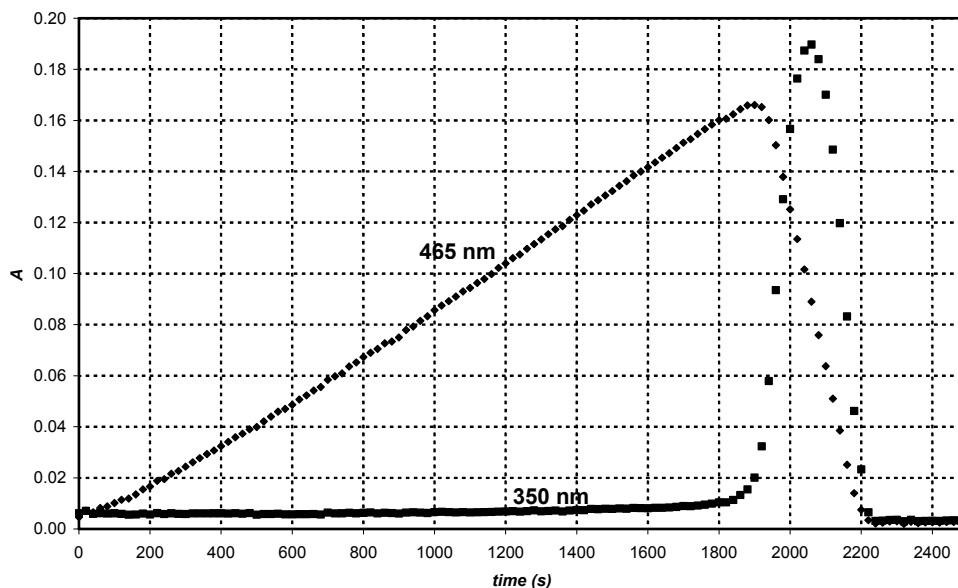
- f) Podaj wzór głównej substancji wywołującej pojawienie się nowego pasma absorpcji i napisz zbilansowane równanie reakcji chemicznej zachodzącej w nieobecności utleniaczy.

Przeprowadzono eksperyment w celu śledzenia absorbancji przy 275 nm , dla początkowych stężeń: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022\text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70\text{ mol/dm}^3$, w temperaturze $75\text{ }^\circ\text{C}$. Wyznaczono krzywą odpowiadającą kinetyce pseudo-pierwszego rzędu, z czasem połówkowym równym $10\text{ godzinom i }45\text{ minutom}$.

- g) Oblicz stałą szybkości reakcji.

Zaproponuj zbilansowane równanie reakcji chemicznej dla etapu decydującego o szybkości reakcji, przebiegających z udziałem utleniacza.

Kiedy jako utleniacza jonu ditionianowego użyto jonu nadjodanowego (istniejącego w wodnym roztworze jako H_4IO_6^-), dla temp. $75\text{ }^\circ\text{C}$, dla tego samego eksperymentu, ale dla dwóch różnych długości fali, otrzymano dwie krzywe kinetyczne, pokazane na rysunku. Początkowe stężenia wynosiły: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519\text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728\text{ mol/dm}^3$. Przy 465 nm absorbuje tylko I_2 , a jego molowy współczynnik absorpcji wynosi $715\text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Przy 350 nm absorbuje tylko I_3^- , a jego molowy współczynnik absorpcji wynosi $11000\text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Długość drogi optycznej wynosiła $0,874\text{ cm}$.



- h) Napisz zbilansowane równania reakcji chemicznych dla reakcji zachodzących wtedy, gdy absorbancja wzrasta przy 465 nm, i wtedy gdy absorbancja obniża się przy 465 nm.

Oblicz czas odpowiadający maksymalnej absorbancji dla krzywej kinetycznej mierzonej przy 465 nm.

Oszacuj oczekiwany stosunek nachyleń narastającego i spadającego obszaru krzywej kinetycznej mierzonej przy 465 nm.

Zadanie 8

Panna Z. była bystrą studentką, której projekt badawczy polegał na pomiarach reakcji kompleksowania jonów wszystkich lantanowców(III) z nowo zaprojektowanymi ligandami. Pewnego dnia badała ona w spektrofotometrze absorpcję promieniowania w zakresie UV-vis, dla Ce(III) i szczególnie słabo kompleksującego ligandu. Po zakończeniu 12-godzinnego eksperymentu zauważyła, że w zamkniętym naczynku utworzyło się nieco małych bąbelków. Szybko zdała sobie sprawę z tego, że obecność ligandu nie jest potrzebna dla zaobserwowania powstawania bąbelków i kontynuowała eksperymenty z zakwaszonym roztworem CeCl_3 . Tworzenie się bąbelków nie następowało nigdy, jeśli Panna Z. po prostu trzymała roztwór w spektrofotometrze, bez włączenia tego przyrządu. Następnie, Panna Z. użyła małej kolbki kwarcowej, do której zanurzyła jonoselektywną elektrodę chlorkową i z której także mogła regularnie pobierać próbki do badań spektrofotometrycznych. Wykalibrowała jonoselektywną elektrodę chlorkową, używając dwóch roztworów NaCl, otrzymując następujące wyniki:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Podaj wzór pozwalający na obliczenie stężenia jonów chlorkowych w nieznannej próbce na podstawie odczytu potencjału elektrody (E).

Panna Z wyznaczyła także molowy współczynnik absorpcji dla Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) przy 295 nm, oraz, na wszelki wypadek, także dla Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Podaj wzór, pozwalający na obliczenie stężenia Ce^{3+} na podstawie odczytu absorbancji przy 295 nm (A), mierzonej w roztworze zawierającym CeCl_3 (długość drogi optycznej kuwety: 1,000 cm).

Panna Z przygotowała roztwór zawierający $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ i $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, i rozpoczęła eksperyment przez włączenie lampy kwarcowej. HCl nie absorbuje przy 295 nm.

- c) Jakie są oczekiwane wartości odczytu początkowej absorbancji i potencjału ?

Przed rozpoczęciem eksperymentu ilościowego Panna Z. wprowadzała utworzony gaz do starannie zubożonego roztworu oranżu metylowego (wskaźnika kwasowo-zasadowego i wskaźnika redoks). Chociaż widziała bąbelki gazu wędrujące przez roztwór, jego barwa nie zmieniała się, ani nie wyblakła nawet po upływie dnia.

- d) Podaj wzory dwóch gazów, złożonych z pierwiastków w naświetlanej próbce, które to gazy nie mogły być w niej obecne, w świetle wyników eksperymentów.

W czasie eksperymentu ilościowego Panna Z. regularnie rejestrowała wartości absorbancji i potencjału. Niepewność pomiaru spektrofotometrycznego wynosiła $\pm 0,002$, a niepewność pomiaru potencjału była równa $\pm 0,3 \text{ mV}$.

Czas (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
$E \text{ (mV)}$	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Oszacuj średnią szybkość zmiany stężeń Ce^{3+} , Cl^- i H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Następnego dnia, Panna Z. użyła intensywnej monochromatycznej wiązki światła (254 nm), o intensywności 0,0500 W. Przepuszczała to światło przez kwarcowy fotoreaktor o długości 5 cm, wypełniony tym samym kwaśnym roztworem CeCl_3 , którego używała poprzednio. Wyznaczyła molowy współczynnik absorpcji Ce^{3+} jako równy $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ przy 254 nm.

- f) Ile procent światła ulega absorpcji w tym układzie eksperymentalnym?

Odpowiednie wyposażenie pozwoliło jej przeprowadzić gaz najpierw przez rurkę osuszającą, która usunęła ślady pary wodnej, a potem wprowadzić go do zamkniętej komory o pojemności 68 cm^3 . Komora ta była zaopatrzona w manometr wysokiej precyzji i urządzenie zapłonowe. Panna Z. najpierw wypełniła komorę suchym argonem do ciśnienia 102165 Pa, a następnie włączyła lampę. W ciągu 18,00 godzin ciśnienie osiągnęło wartość 114075 Pa. Temperatura układu wynosiła $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

g) Oszacuj ilość substancji gazowej (n_{gaz}) zgromadzonej w komorze.

W tym momencie Panna Z. wyłączyła źródło światła i nacisnęła przycisk zapalnika. Kiedy komora ochłodziła się do początkowej temperatury, końcowe ciśnienie osiągnęło wartość 104740 Pa.

Zaproponuj wzór(-ory) gazu(-ów), wytworzonych i zebranych oraz podaj zbilansowane równanie oryginalnej reakcji chemicznej, zachodzącej pod wpływem naświetlania.

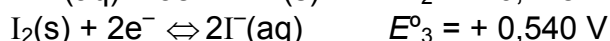
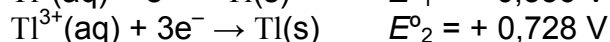
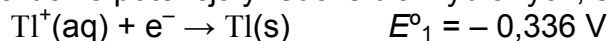
h) Jakie byłoby końcowe ciśnienie po zaiskrzeniu, jeśli komora byłaby wypełniana przez 24 godziny przed zapłonem ?

i) Oszacuj wydajność kwantową tworzenia produktu w roztworze Ce(III).

Zadanie 9

Tal występuje na dwóch stopniach utlenienia: Tl^+ i Tl^{3+} . Jony jodkowe mogą łączyć się z jodem, z utworzeniem jonów trijodkowych (I_3^-) w roztworach wodnych.

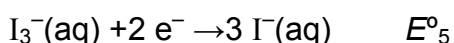
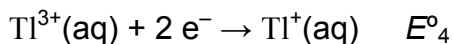
Standardowe potencjały redoks dla wybranych, stosownych reakcji wynoszą:



Stała równowagi dla reakcji $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq})$: $K_1 = 0,459$.

Rozwiązując to zadanie załóż temperaturę $T=25^\circ\text{C}$.

a) Oblicz potencjał redoks dla następujących reakcji:



b) Napisz wzory empiryczne dla wszystkich teoretycznie możliwych związków elektroobojętnych, które zawierają jeden jon talu i dowolną liczbę jonu(-ów) jodkowych i/lub trijodkowych jako anionu(-ów).

Jeden z empirycznych wzorów mógłby odpowiadać dwóm różnym związkom. Który z nich ?

Na podstawie wartości standardowych potencjałów redoks, odpowiedz, który z dwóch wymienionych wyżej izomerów jest trwały w warunkach standardowych ? Napisz równanie reakcji chemicznej dla izomeryzacji drugiego izomeru jodku talu.

Tworzenie związku kompleksowego może przesunąć tę równowagę. Całkowita stała trwałości dla reakcji $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ wynosi $\beta_4 = 10^{35,7}$

c) Napisz równanie reakcji, która zachodzi, gdy roztwór bardziej trwałego izomeru jodku talu zostaje potraktowany nadmiarem KI. Oblicz stałą równowagi tej reakcji.

Jeśli roztwór bardziej trwałego izomeru jest traktowany mocną zasadą, obserwuje się wytrącanie czarnej substancji. Po usunięciu wody z osadu, pozostały materiał zawiera 89,5% masowych talu.

- d) Jaki jest empiryczny wzór tego związku ? Pokaż przebieg obliczeń. Napisz zbilansowane równanie reakcji jego tworzenia.

Zadania laboratoryjne

Instrukcja (wybrane punkty)

- Pracę możesz rozpocząć dopiero po wydaniu polecenia **START**. Pracę musisz zakończyć natychmiast po wydaniu polecenia **STOP** po każdej części. Opóźnienie w wykonaniu tego polecenia sięgające 3 minut doprowadzi do unieważnienia całej Twojej części eksperymentalnej.
- Stosuj się do **reguł bezpieczeństwa** podanych w regulaminie IChO. Przez cały czas pracy w laboratorium musisz nosić **okulary ochronne** lub własne okulary, o ile zostały zaakceptowane. Używaj dostarczonej **gruszki do napełniania pipet**. Używaj **rękawiczek**, gdy masz do czynienia z cieczami organicznymi.
- Jeśli naruszysz zasady bezpieczeństwa, otrzymasz tylko **JEDNO OSTRZEŻENIE** od osoby nadzorującej laboratorium. Jeśli sytuacja się powtórzy, zostaniesz usunięty z laboratorium z zerową liczbą punktów za całą część eksperymentalną.
- Nie wahaj się przed zadawaniem pytań asystentowi, jeśli masz jakiegokolwiek pytania dotyczące problemów bezpiecznej pracy lub jeśli musisz wyjść z laboratorium.
- Używaj wyłącznie dostarczonego długopisu i kalkulatora.
- Wszystkie wyniki muszą być zapisane w odpowiednich miejscach arkuszy odpowiedzi. Wszystko, co zostanie napisane poza tymi obszarami, nie będzie oceniane. Jako brudnopisu użyj odwrotnych stron arkuszy.
- Liczba **cyfr znaczących** w odpowiedziach liczbowych musi odpowiadać regułom określania błędów eksperymentalnych. Błędy w tym zakresie będą źródłem punktów karnych, nawet jeśli Twoja technika eksperymentalna była bezbłędna.
- Nie zakłada się **ponownego uzupełniania** odczynników lub **wymiany** sprzętu. Każde takie zdarzenie (z wyjątkiem pierwszego, na które masz pozwolenie) spowoduje **ustratę 1 punktu** z całkowitej liczby 40 za część laboratoryjną.

Aparatura

Do wspólnego użytku w laboratorium
Przyrząd do ogrzewania, wstępnie nastawiony na 70 °C, pod wyciągiem
Zapas wody destylowanej (H ₂ O) w zbiornikach
Rękawice lateksowe (poproś o inne w przypadku alergii na lateks)
Oznaczone kontenery na odpadki do Zadania 1 (ciecze organiczne) i Zadania 3 (wszystkie ciecze)
Pojemnik na stłuczone szkło i kapilary
Na każdym stanowisku:

Okulary ochronne
Dmuchała ciepła
Flamaster wodoodporny (marker)
Ołówek i linijka
Stoper – jeśli potrzebujesz pomocy w obsłudze, zapytaj asystenta. (Stoper możesz zatrzymać dla siebie)
Szczypczyki
Łopata
Pręt szklany
Płyta ceramiczna
Bibułki
Tryskawka z wodą destylowaną
9 fiolek Eppendorfa w piankowym statywie
Płyta TLC w oznaczonej, zamykanej torebce.
Plastikowa strzykawka (100 cm ³) z polipropylenowym filtrem w kształcie dysku
Gruszka do napełniania pipet
14 plastikowych pipet Pasteura z podziałką
Szalka Petriego z wytrawionym numerem kodowym zawodnika
Biureta
Statyw i łapa
Pipeta (10 cm ³)
2 zlewki (400 cm ³)
Zlewka z pokrywką ze szkiełka zegarkowego i kawałkiem bibuły filtracyjnej do TLC
10 kapilar
2 cylindry miarowe (25 cm ³)
3 kolbki Erlenmeyera (200 cm ³)
Zlewka (250 cm ³)
2 zlewki (100 cm ³)
Lejek
Kolba miarowa (100 cm ³)
30 probówek w statywie*
Kawałki papierków wskaźnikowych i skala pH w zamykanej torebce *
Drewniany uchwyt do probówek*
2 korki do probówek*

* Wydawane wyłącznie do Zadania 3

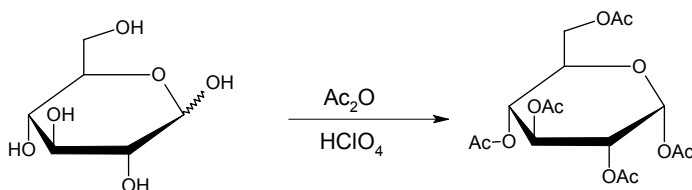
Odczynniki

Stanowiska zbiorcze dla 4-6 zawodników
0,025 mol/dm ³ roztwór ferroiny
0,2 % difenylamina, (C ₆ H ₅) ₂ NH, roztwór w stężonym H ₂ SO ₄
0,1 mol/dm ³ roztwór K ₃ [Fe(CN) ₆]
Kamyki pumeksowe
Na każdym stanowisku:
50 mg bezwodnego ZnCl ₂ w małej probówce (w statywie piankowym, oznaczone kodem)

100 mg pentaacetylo-β-D-glukopiranozy (oznaczone jako BPAG)
3,00 g bezwodnej glukozy, C ₆ H ₁₂ O ₆ , odważonej w buteleczce
(CH ₃ CO) ₂ O w kolbce Erlenmeyera (12 cm ³)
(CH ₃ CO) ₂ O w buteleczce (10 cm ³)
CH ₃ COOH w buteleczce (15 cm ³)
CH ₃ OH w buteleczce (10 cm ³)
30 % HClO ₄ w CH ₃ COOH w buteleczce (1cm ³)
1:1 octan izobutyly – octan izoamylu w buteleczce (20 cm ³), oznaczone jako ELUENT
Próbka stałego K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O oznaczona kodem, w małej buteleczce
Roztwór ZnSO ₄ , oznaczony kodem i o podanym stężeniu (200 cm ³)
0,05136 mol/dm ³ roztwór Ce ⁴⁺ (80 cm ³)
1,0 mol/dm ³ roztwór H ₂ SO ₄ (200 cm ³)
Roztwory próbek do Zadania 3 (zostaną wydane na początku wykonywania zadania 3)

Zadanie laboratoryjne 1

Synteza pentaacetylo-α-D-glukopiranozy

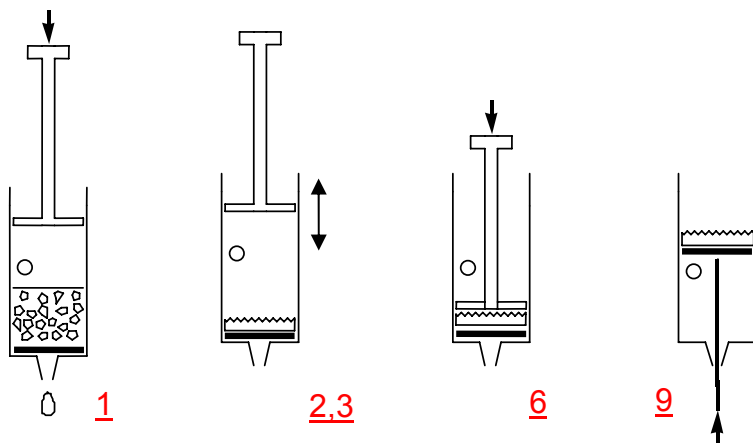


Uwaga: Używaj rękawic ochronnych podczas pracy z kwasem octowym i bezwodnikiem octowym. Powiadom asystenta, jeżeli którykolwiek z tych odczynników się rozlał.

Do kolby Erlenmeyera z 12 cm³ bezwodnika octowego dodaj 12 cm³ czystego kwasu octowego, wymieszaj i dodaj 3,00 g glukozy (użyto nadmiaru bezwodnika octowego). Za pomocą pipety Pasteura dodaj 5 kropli 30% HClO₄ w kwasie octowym. Po dodaniu katalizatora roztwór mógł znacznie się ogrzać.

Odstaw mieszaninę pod przykryciem na 10 minut, lekko mieszając kolistymi ruchami co jakiś czas. Wlej mieszaninę reakcyjną do zlewki zawierającej 100 cm³ wody. Potrzymaj pręt szklanym ściankę zlewki w celu zapoczątkowania krystalizacji i pozwól jej trwać przez 10 minut. Za pomocą strzykawki z porowatym filtrem polipropylenowym odsącz produkt i przemyj go dwukrotnie porcjami po 10 cm³ wody.

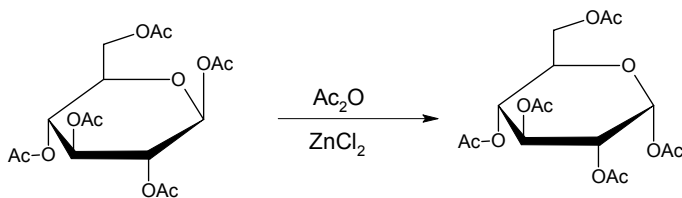
Sączenie za pomocą plastikowej strzykawki



1. Wyciągnij tłok. Napełnij strzykawkę od góry sączoną zawiesiną. Strzykawkę napełnia się tylko do poziomu otworu w boku strzykawki. Włóż na powrót tłok.
 2. Zakryj otwór palcem i przesunij tłok do poziomego otworu.
 3. Odkryj otwór i cofnij tłok. Nie naciągaj powietrza przez filtr.
 4. Powtórz etapy 2-3 kilka razy, aby pozbyć się cieczy.
 5. Powtórz etapy 1-4, aż cały osad znajdzie się na filtrze.
 6. Przyciśnij tłokiem osad na filtrze i wyciśnij ciecz.
 7. Przemyj produkt dwa razy porcjami po 10 cm³ wody powtarzając etapy 1-4.
 8. Przyciśnij tłokiem osad na filtrze i wyciśnij ciecz.
 9. Wyciągnij tłok przy zamkniętym otworze w celu wyprowadzenia filtra z osadem (może w tym pomóc popchnięcie filtra od dołu za pomocą łopatk).
- a) Przenieś produkt na otwartą szalkę Petriego oznaczoną Twoim numerem kodowym. Pozostaw ją na stole. Organizatorzy wysuszą, zważą i sprawdzą czystość produktu.
- b) Oblicz teoretyczną wydajność (masę) produktu w g (gramach). ($M(C) = 12$ g/mol, $M(O) = 16$ g/mol, $M(H) = 1,0$ g/mol)

Synteza pentaacetylo- α -D-glukopiranozy z pentaacetylo- β -D-glukopiranozy

Pentaacetylo- α -D-glukopiranozę można alternatywnie otrzymać z łatwo dostępnej pentaacetylo- β -D-glukopiranozy. W czasie tego ćwiczenia zbadamy kinetykę tej reakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej.



Do 50 mg bezwodnego $ZnCl_2$ (już odważonego w dostarczonej w probówce) dodaj 1,5 cm³ bezwodnika octowego. Następnie dodaj 100 mg czystej pentaacetylo- β -D-glukopiranozy (BPAG) i zamieszaj kolistymi ruchami do całkowitego rozpuszczenia. Z tej mieszaniny pobierz trzy krople do fiolki Eppendorfa, dodaj 0,5 cm³ metanolu i zachowaj tę próbkę. Mieszaninę reakcyjną umieść w przyrządzie do ogrzewania, nastawionym na temperaturę 70°C i znajdującym się pod wyciągiem najbliższej Twojego stanowiska. Od czasu do czasu zamieszaj zawartość probówki. W trakcie reakcji pobierz trzy krople mieszaniny za pomocą pipet Pasteura po 2, 5, 10 i 30 minutach do fiolek Eppendorfa. Do każdej próbki natychmiast dodaj 0,5 cm³ metanolu, aby przerwać reakcję.

Pobrane próbki nanieś na płytkę TLC z silikażelem w celu zbadania kinetyki reakcji. Nanieś również odpowiednie związki wzorcowe, które pomogą w identyfikacji plamek na płytce. Zaznacz ołówkiem plamki i rozwiń płytkę w eluencie (octan izobutyłu/octan izoamylu, 1:1). Ogrzej płytkę za pomocą dmuchawy cieplnej (pod wyciągiem!) w celu wywołania plam (kolor jest trwały). Możesz poprosić o drugą płytkę TLC (bez punktów karnych), jeżeli potrzebujesz jej w celu uzyskania lepszych wyników.

- c) Przerysuj obraz płytki do arkusza odpowiedzi, a płytkę zostaw w oznaczonej, zamykanej torebce plastikowej.
- d) Zinterpretuj wyniki swoich badań, odpowiadając na pytania w arkuszu odpowiedzi.

Zadanie laboratoryjne 2

Wskazówka: Pipeta ma dwie kreski wyznaczające objętość. Zatrzymaj wyprowadzanie cieczy na drugiej kresce, żeby odmierzyć dokładnie jej objętość. Nie pozwalaj roztworowi wypłynąć z pipety.

Podczas dodawania heksacyjanożelazianu(II) potasu, $K_4[Fe(CN)_6]$ do roztworu zawierającego jony cynku(II), natychmiast tworzy się nierozpuszczalny osad. Twoim zadaniem jest wyznaczenie składu tego stechiometrycznego osadu, który nie zawiera wody krystalizacyjnej.

Reakcja strącania przebiega ilościowo i tak szybko, że może być wykorzystana do miareczkowania. Punkt końcowy można wykryć za pomocą wskaźnika redoks, ale najpierw należy wyznaczyć stężenie roztworu heksacyjanożelazianu(II).

Przygotowanie roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$ i wyznaczenie jego dokładnego stężenia

Rozpuść próbkę stałego $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) w małej kolbce Erlenmeyera i przenieś ją ilościowo do kolby miarowej o pojemności $100,00$ cm³. Pobierz porcję $10,00$ cm³ roztworu heksacyjanożelazianu(II). Dodaj 20 cm³ 1 mol/dm³ kwasu siarkowego i dwie krople wskaźnika ferroinowego do każdej próbki przed miareczkowaniem. Miareczkuj $0,05136$ mol/dm³ roztworem Ce^{4+} . Powtarzaj miareczkowanie w miarę potrzeby. Cer(IV) jest w środowisku kwaśnym silnym utleniaczem, przechodzącym w cer(III).

- a) Zapisz objętości roztworu Ce^{4+} zużyte podczas miareczkowania.
- b) Podaj równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania. Ile wynosiła masa Twojej próbki $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$?

Reakcja między jonami cynku i heksacyjanożelazianem(II) potasu

Pobierz próbkę $10,00$ cm³ roztworu heksacyjanożelazianu(II) i dodaj 20 cm³ 1 mol/dm³ kwasu siarkowego. Dodaj trzy krople roztworu wskaźnika (difenylaminy) i dwie krople roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$. Wskaźnik działa tylko wtedy, gdy próbka zawiera nieco

heksacyjanożelazianu(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Miareczkuj próbkę powoli roztworem soli cynku. Kontynuuj miareczkowanie do momentu, aż pojawi się niebieskavo-fioletowe zabarwienie. Powtarzaj miareczkowanie w miarę potrzeby.

- c) Zapisz objętości roztworu soli cynku, zużyte w trakcie miareczkowania
- d) Zinterpretuj przebieg miareczkowania, odpowiadając na pytania podane w Arkuszu Odpowiedzi.
- e) Wyznacz wzór osadu.

Zastrzeżenie: Najwyższa liczba punktów niekoniecznie musi być przyznana za wyniki eksperymentów prowadzące do teoretycznie oczekiwanych wartości.

Zadanie laboratoryjne 3

Uwaga: Traktuj wszystkie nieznanne roztwory jako potencjalnie toksyczne i żrące. Usuwać je wyłącznie do odpowiednich zbiorników na odpady. Dmuchawa cieplna ogrzewa powietrze do aż do 500 °C. Nie kieruj gorącego strumienia na palne materiały i części ciała. Uważaj na gorącą dyszę dmuchawy.

Zawsze umieszczaj pojedynczy kawałek pumeksu w cieczach przed rozpoczęciem ogrzewania, aby zapobiec gwałtownemu wrzeniu przegrzanej cieczy. Nigdy nie kieruj wylotu ogrzewanej probówki na inną osobę.

Masz osiem nieznanymi roztworów wodnych. Każdy roztwór zawiera tylko jeden związek. Ten sam jon może pojawić się w więcej niż jednym roztworze. Każdy związek formalnie składa się z jednego typu kationu i jednego typu anionu, z następującej listy:

Kationy: H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

Aniony: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

Masz do dyspozycji probówkę i możliwość ogrzewania, ale nie możesz używać dodatkowych odczynników, z wyjątkiem wody destylowanej i papierków wskaźnikowych (pH).

Zidentyfikuj związki w roztworach **1 – 8**. Możesz korzystać z tabeli rozpuszczalności na następnej stronie, zawierającej dane dla niektórych anionów. Jeśli nie jesteś w stanie jednoznacznie zidentyfikować jonu, podaj najbliższy możliwy wybór.

Uwagi:

Nieznanne roztwory mogą zawierać niewielkie ilości zanieczyszczeń, wynikające z ich kontaktu z powietrzem. Stężenie każdego z roztworów wynosi ok. 5 % masowych, tak więc możesz oczekiwać, że główne składniki będą tworzyć łatwe do zaobserwowania osady.

W niektórych przypadkach wytrącanie osadu nie przebiega natychmiast; niektóre substancje mogą pozostawać przez chwilę w stanie przesylenia. Nie formułuj

negatywnych wniosków zbyt pośpiesznie, poczekaj 1-2 min., jeśli to potrzebne. Zawsze uważnie obserwuj wszelkie przejawy przebiegającej reakcji.

Pamiętaj, że ogrzewanie przyspiesza wszystkie procesy, podwyższa rozpuszczalność większości substancji i może zainicjować reakcje, które nie zachodzą w temperaturze pokojowej.

Tabela rozpuszczalności dla temp. 25 °C

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
CH ₃ COO ⁻														HR			1.0	↓	↓	↓			↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3.6	↓			↓		↓	↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0.41 ((Y))	↓ R	↓	↓			↓
NO ₃ ⁻																							
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓					0.16	↓	↓
SO ₄ ²⁻							0.21									↓	0.84		↓		↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓ (W)	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1.0	HR	HR		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2.1																	
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R	
Br ⁻																	↓ ((Y))					0.98	
I ⁻											R			↓ R			↓ (Y)	1.0				↓ (Y)	↓ (B)

Brak informacji: Związek rozpuszczalny ↓: Związek nierozpuszczalny **R:** Reakcja redoks w temp. pokojowej
HR: Rozpuszczalny w temperaturze pokojowej. W gorącym roztworze zachodzi reakcja z widocznym efektem (niekoniecznie osad)
Rozpuszczalności w g (substancji) / 100 g wody. Pokazane są tylko dokładnie znane wartości między 0,1 i 4.
Osady, których barwa znacznie różni się od barwy odpowiednich hydratowanych jonów: **(B)** = czarny, **(P)** = purpurowy (fioletowy), **(W)** = biały, **((Y))** = bladożółty, **(Y)** = żółty.

Rozwiązania zadań teoretycznych

Zadanie 1

- a) dowolny mocny kwas jednoprotowy (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄), ale nie HF !
- b) nie, pierwszy stopień dysocjacji można uważać za stu procentowy w roztworach wodnych, stąd $[H^+] > c_{\text{kwasu}}$
- c) tak, ale musi być roztwór dość rozcieńczony.

$$c = [HA] + [A^-] = [H^+]$$

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Oznacza to, że $[HA] = [OH^-]$

Wzór:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]([H^+] - [OH^-])}{[OH^-]} = \frac{[H^+]^3}{K_w} - [H^+]$$

pH roztworu musi odpowiadać roztworowi kwaśnemu, ale być bliskie 7. Dobre oszacowanie (odgadnięcie) to pH = 6,5.

Dobre przybliżenie opisane jest wzorem: $[H^+] = \sqrt[3]{(KK_w)}$

Pełne równanie: $[H^+] = \sqrt[3]{(K + [H^+])K_w}$ można rozwiązać metodą kolejnych przybliżeń; poczynając od roztworu obojętnego w ciągu 2 iteracji otrzymuje się identyczny wynik: $5,64 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$. Dokładna wartość pH wynosi 6,25.

- d) Tak, roztwór powinien wykazywać istotny kwaśny odczyn, tak więc 3-ci i 4-ty stopień dysocjacji można pominąć. Prawdziwe są wtedy następujące zależności:

$$c = [H_4A] + [H_3A^-] + [H_2A^{2-}] = [H^+] \quad (1 \text{ pt})$$

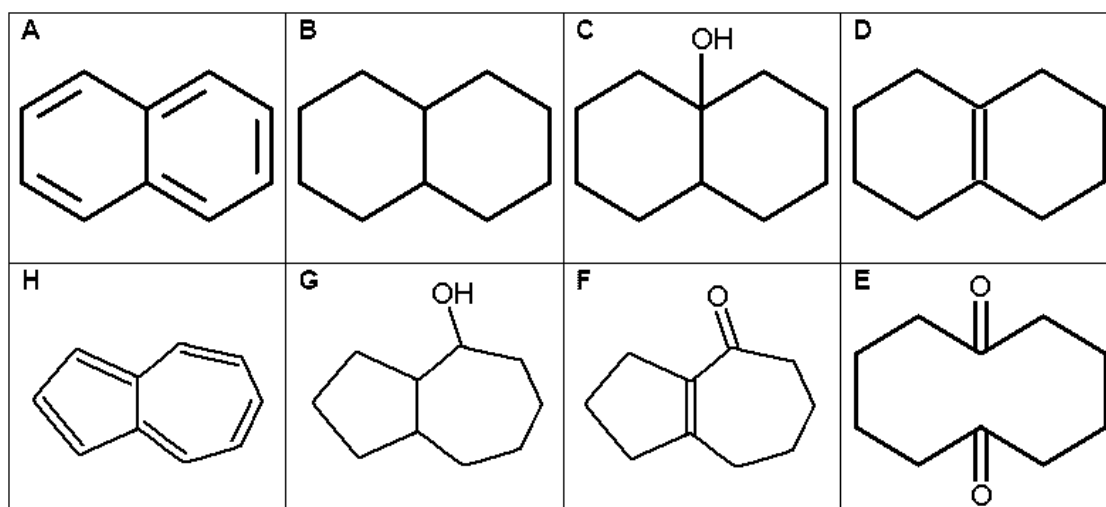
$$[H^+] = [H_3A^-] + 2[H_2A^{2-}] \quad (1 \text{ pt})$$

Oznacza to, że $[H_4A] = [H_2A^{2-}]$

$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [H_2A^{2-}]}{[H_4A]} = [H^+]^2 \quad (\text{lub } \text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) / 2 = 2,15)$$

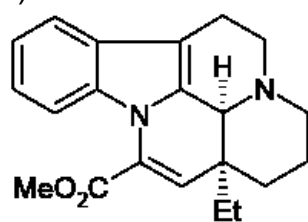
$$c = 0,0071 \text{ mol/dm}^3$$

Zadanie 2

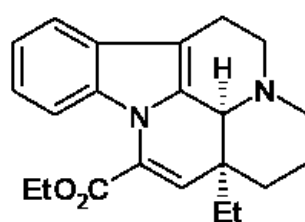


Zadanie 3

a)

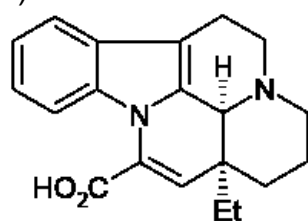


A



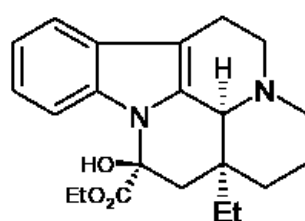
B

b)



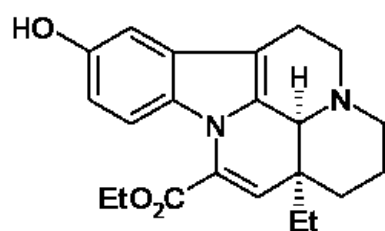
C

kwask apowinkaminowy



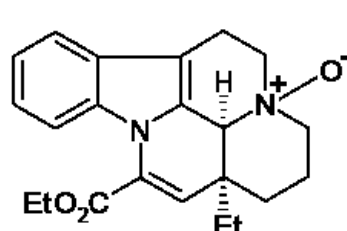
D

winkaminian etylu



E

10-hydroksywincocetyna

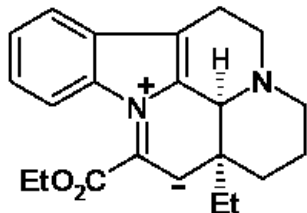


F

N-tlenek wincocetyny

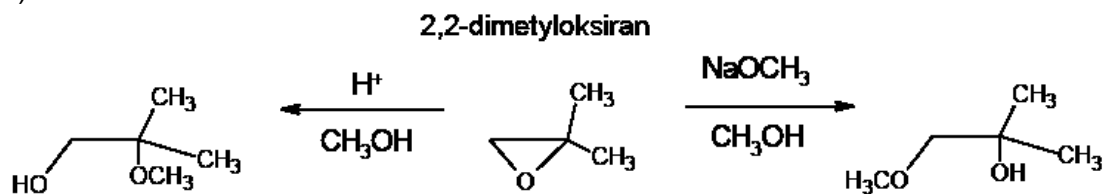
Oba stereoisomery związku **D** uznawano za poprawną odpowiedź.
 Za poprawne uznawano wzory związku **E** z grupą hydroksylową w każdej pozycji pierścienia aromatycznego.

c)

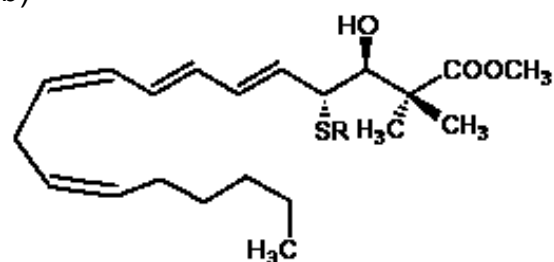


Zadanie 4

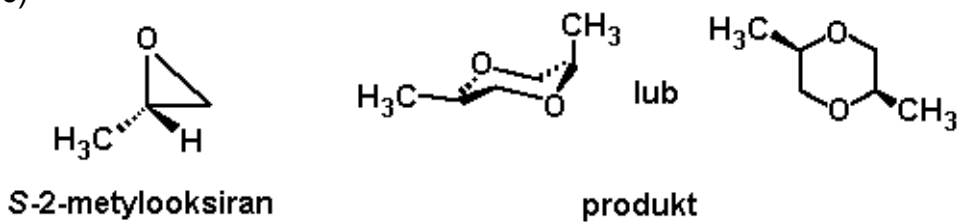
a)



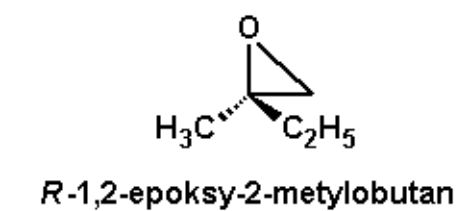
b)

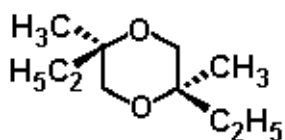


c)

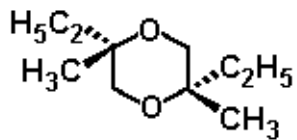


d)

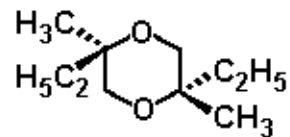




R,R

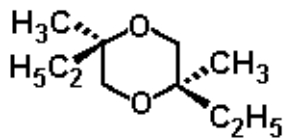


S,S

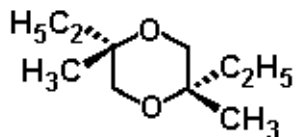


R,S

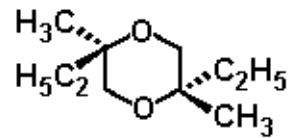
e)



R,R



S,S



R,S

Zadanie 5

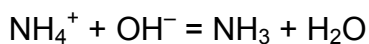
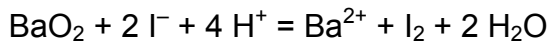
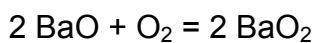
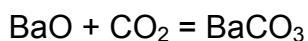
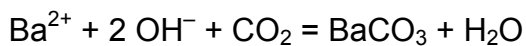
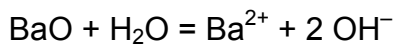
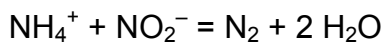
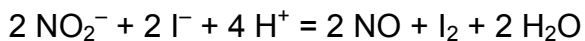
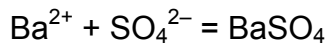
a)

A Ba(NO ₂) ₂	B (NH ₄) ₂ SO ₄	C BaSO ₄
D BaO	E BaCO ₃	F BaO ₂

b)



(Uwaga: NH₄HSO₄ wrze bez dalszego rozkładu w 490 °C, ale nie można oczekiwać jego znajomości przez zawodników)



W zadaniu zawarte są różne wskazówki służące identyfikacji związków. Jest jasne, że **A**, **D**, **E** i **F** zawierają ten sam pierwiastek; jego rozpuszczalny w wodzie stały związek, trwały w 1400°C wskazuje, że to prawdopodobnie metal. Fakt, że w wodnym roztworze połączenia metalu, w kontakcie z powietrzem stopniowo tworzy się osad i czysta woda, jest mocną przesłanką, że powstaje węglan, prawdopodobnie z roztworu wodorotlenku. Jest prawdopodobne, że **D** to tlenek, co ogranicza wybór metalu do Sr i Ba (można też rozważyć Li, Ca lub Tl, które jednak są mniej odpowiednie, ponieważ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest słabo rozpuszczalny, podczas gdy rozpuszczalności Li_2CO_3 i Tl_2CO_3 są znaczące). Jeśli **E** jest węglanem metalu ziem alkalicznych, to masa molowa **F** może wynosić albo $M_{\text{Ca}} + 45,8$, or $M_{\text{Sr}} + 39,05$ lub $M_{\text{Ba}} + 32$. Ponieważ **F** powstaje przez ogrzewanie tlenku na powietrzu, pierwsze dwa tlenki nie są właściwe, ale ostatni wybór zgadza się z koncepcją BaO_2 . Potwierdzają to właściwości utleniające **F**. Zapach uwalniany się w trakcie reakcji **B** z $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wskazuje, że związek **B** może być solą amonową. Zakładając, że reakcja między **A** i **B** jest prostą reakcją strącania między solą baru i solą amonu, otrzymujemy wartość 48 jako równoważną masę anionu w osadzie. Anionem tym może być albo SO_4^{2-} albo HPO_4^{2-} , ale kwasowe właściwości **B** wskazują na pierwszy z nich, a ponadto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nie wytworzyłby tego samego osadu BaHPO_4 z $\text{Ba}(\text{OH})_2$ i $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Jeśli przyjmiemy, że **B** to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, to równoważna masa anionu **A** wyniesie 46. Wynik ten wskazuje na jon NO_2^- .

Zadanie 6

- a) 2
 b) $46 = 20 \times 2$ (dwunastościany) + $6 \times 2 / 2$ (ściany)
 c) $46:8 = 5.75$
 d) Komórka elementarna ma objętość $1,182^3 \text{ nm}^3 = 1.651 \text{ nm}^3$.
 Zawiera ona 8 cząsteczek metanu i 46 cząsteczek wody o masie $957 \text{ g mol}^{-1} / N_A = 1.589 \cdot 10^{-21} \text{ g}$.
 Gęstość wynosi $1,589/1,651 = 0,962 \text{ g/cm}^3$.

e) Masa komórki elementarnej o takiej gęstości wynosi $1,651 \text{ nm}^3 \cdot 1,26 \text{ g/cm}^3 = 2,081 \cdot 10^{-21} \text{ g}$, co oznacza 1253 g/mol dla zawartości. Po odjęciu cząsteczek wody oznacza to 424,3 g/mol dla atomów chloru, czyli w komórce elementarnej zawarte jest 11,97 atomów chloru. Oznacza to, iż 6 (5.98) cząsteczek chloru przypada na 46 cząsteczek wody, lub ich stosunek równy 7,68. Należy oczekiwać, że tylko 6 większych wnek typu B zawiera cząsteczki chloru.

f) Cząsteczka metanu pasuje do obu wnęk, jej promień wynosi w przybliżeniu $37 + 77 + 120 \text{ pm} = 234 \text{ pm}$. Cząsteczka chloru o promieniu $180 + 99 \text{ pm} = 279 \text{ pm}$, pasuje tylko do wnęk **B**.

Zatem $234 \text{ pm} < r(\mathbf{A}) < 279 \text{ pm}$ oraz $279 \text{ pm} < r(\mathbf{B})$

	Znak
$\Delta G_m(1)$	+
$\Delta G_m(2)$	-
$\Delta H_m(1)$	-
$\Delta H_m(2)$	-
$\Delta S_m(1)$	-
$\Delta S_m(2)$	-
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	-
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	-

W tych warunkach tworzy się klatrat metanu, podczas gdy lód topi się do wody, zatem zmiany entalpii swobodnej mają przeciwne znaki. Krystalizacja jest procesem egzotermicznym, z obniżeniem entropii dotyczącym obu przypadków. Obniżenie entropii w wyniku tworzenia klatratu jest większe, ponieważ dotyczy przejścia gaz-ciało stałe. Relacja między entalpiami reakcji może być wywnioskowana z następujących faktów:

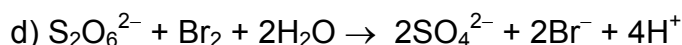
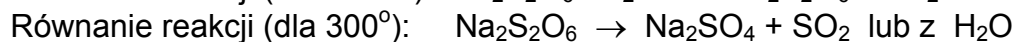
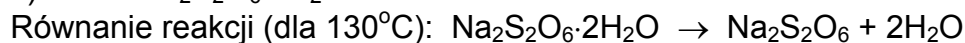
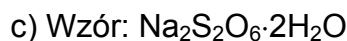
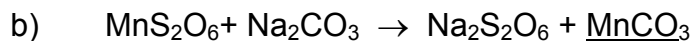
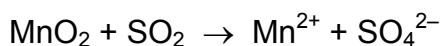
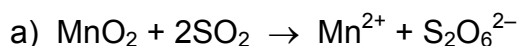
$$\Delta G_m(1) > \Delta G_m(2)$$

$$\Delta H_m(1) - T \Delta S_m(1) > \Delta H_m(2) - T \Delta S_m(2)$$

$$T (\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)) > \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$$

$$\text{Wartość ujemna} > \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$$

Zadanie 7



e)

Rząd reakcji	względem Br ₂ :	względem H ⁺ :	względem S ₂ O ₆ ²⁻ :
	0	1	1
Eksperymentalne równanie kinetyczne:	$v = k[S_2O_6^{2-}][H^+]$		
Stała szybkości:	$k = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		

f) SO₂ (lub H₂SO₃) (niżej punktowany był wybór HSO₃⁻ lub SO₃²⁻)

S₂O₆²⁻ + H⁺ → HSO₄⁻ + SO₂ (akceptowano też wybór innego związku siarki(IV), jeśli był zgodny z wcześniejszym wyborem substancji)

g) $t_{1/2} = 10 \text{ h } 45 \text{ min} = 3.87 \cdot 10^4 \text{ s}$

$k_{\text{obs}} = \ln 2 / t_{1/2} = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$k = k_{\text{obs}} / [H^+] = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Etap kontrolujący szybkość: S₂O₆²⁻ + H⁺ → HSO₄⁻ + SO₂

h)

Wzrost: $2 \text{ H}_4\text{IO}_6^- + 7 \text{ S}_2\text{O}_6^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ \rightarrow 14 \text{ HSO}_4^- + \text{I}_2$

Obniżenie: $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HSO}_4^- + 2 \text{ I}^- + 2 \text{ H}^+$

$$t_{\text{max}} = \frac{7}{2} \frac{[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{k[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0[\text{H}^+]_0} = \frac{7 \times 5.3 \times 10^{-4} \text{ M}}{2 \times 2.56 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0.0519 \text{ M} \times 0.728 \text{ M}} = 1900 \text{ s}$$

Stosunek nachyleń: slope 1: -7 (odpowiada stechiometrii)

Zadanie 8

a) $[\text{Cl}^-] = 10^{-(E+32.2\text{mV})/59.1\text{mV}}$

b) $[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A_{295\text{nm}}}{35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}$

c) $[Ce^{3+}] = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow A_{295\text{nm}} = 0.352$

$[Cl^-] = 3 \cdot 0.0100 \text{ mol/dm}^3 + 0.1050 \text{ mol/dm}^3 = 0.1350 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow E = 19.2 \text{ mV}$

d) HCl, Cl₂, (O₃, ClO₂) (utleniałyby wskaźnik)

e) Nie następują żadne istotne zmiany w stężeniu ani Cl⁻, ani Ce³⁺

$[H^+] = [Cl^-] - 3 [Ce^{3+}]$, brak istotnej zmiany.

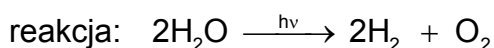
Wszystkie trzy wartości są (z uwzględnieniem błędu pomiaru) równe zero.

f) $A = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm} \cdot 0.0100 \text{ M} = 120 \Rightarrow (100 - 10^{-118})\% \approx 100\%$

g) $p_{\text{partial}} = p_{\text{final}} - p_{\text{initial}} = 114075 \text{ Pa} - 102165 \text{ Pa} = 11910 \text{ Pa}$

$n = p_{\text{partial}} V / (RT) = 11910 \text{ Pa} \cdot 0.000068 \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J/mol/K} \cdot 295.15 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

identyfikacja gazów: H₂, O₂



h) Cisnienie końcowe: 104740 Pa (prężność pary wodnej nasyconej)

i) Wydajność kwantowa:

$3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ gazu utworzonego łącznie: $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2$ oraz $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol O}_2$.

Intensywność wiązki światła $0,0500 \text{ Js}^{-1} \Rightarrow \frac{0.0500 \text{ J/s } \lambda}{hcN_A} = 1.06 \cdot 10^{-7} \text{ mols}^{-1} \text{ photon}$

Całkowity czas 18,00 h = 64800 s

Całkowita liczba pochłoniętych fotonów: $64800 \text{ s} \cdot 1,06 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} = 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Wydajność kwantowa tworzenia H₂: $\Phi = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,032$

Wydajność kwantowa tworzenia O₂: $\Phi = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,016$

Zadanie 9

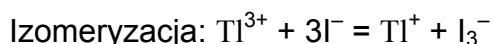
a) $E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = 1.26 \text{ V}$

$E_5^\circ = E_3^\circ + 0,059/2 \lg(1/K_1) = 0,550 \text{ V}$

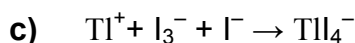
b) Tl, Tl₃, Tl₅, Tl₇, Tl₉

Związek o stechiometrii TlI₃ może mieć skład Tl³⁺(I⁻)₃ lub Tl⁺(I₃⁻)

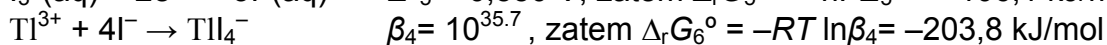
Bardziej trwały jest Tl⁺(I₃⁻), ponieważ $E_4^\circ > E_5^\circ$ lub E_3° ,



(połowę punktów przyznawano za TlI₃ = Tl(I₃); zero punktów za Tl³⁺ + 3I⁻ = Tl⁺ + I₂)



Reakcję tę można uważać za sumę trzech procesów:



Wypadkowa zmiana entalpii swobodnej $\Delta_r G_7^\circ = \Delta_r G_4^\circ + \Delta_r G_5^\circ + \Delta_r G_6^\circ = -66,8 \text{ kJ/mol}$

Zatem $K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_7^\circ}{RT}\right) = 4,96 \cdot 10^{11}$

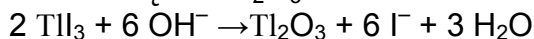
d) Przy założeniu, że substancja zawiera Tl i anion, wzór związku ma postać: Tl_aX_b i spełnione jest równanie::

$$\frac{a \cdot 204,4}{a \cdot 204,4 + bM_x} = 0,895$$

Z wartości $b = 1, 3$ oraz $a = 1, 2, 3$ jedynie $b = 3, a = 2$ prowadzą do realistycznej wartości $M_x = 16,0 \text{ g/mol}$.

X oznacza tlen.

Wzór związku: Tl_2O_3 .



Rozwiązania zadań laboratoryjnych

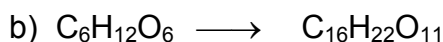
Zadanie laboratoryjne 1

a) Należało wykonać syntezę pentaacetylo- α -D-glukopiranozy według przepisu, a wytrącony w wodzie osad odsączyć w specjalnej plastikowej strzykawce z wymiennym filtrem polipropylenowym. Po przemyciu wodą, osad trzeba było odcisnąć w strzykawce i przenieść na wytarowaną szalkę Petriego.

Organizatorzy suszyli osad, ważyli i sprawdzali na obecność substancji obcych.

Wydajność powyżej 60% oceniana była na maksymalną liczbę punktów. Mniejsze

wydajności (0 – 60 %) punktowane były według liniowej skali od 0 do maksimum punktów.



$$m = \frac{3,00 \text{ g} \cdot 390 \text{ g/mol}}{180 \text{ g/mol}} = 6,5 \text{ g}$$

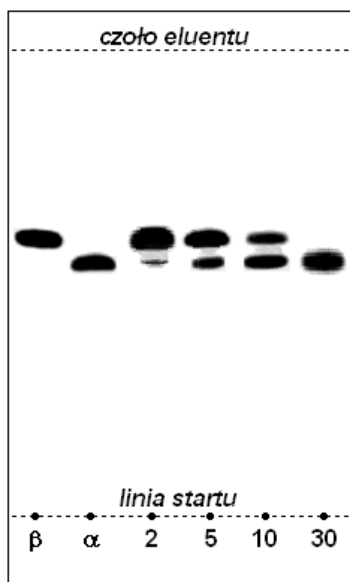
c) Ocena wykonania pomiarów TLC składała się z trzech części.

c1) Na płytce powinny być naniesione plamki dwóch związków wzorcowych – substratu i produktu reakcji izomeryzacji (małą próbkę pentaacetylo- α -D-glukopiranozy otrzymanej w podpunkcie a) należało zachować jako wzorec produktu) oraz cztery plamki odpowiadające roztworom pobranym z mieszaniny reakcyjnej po wyznaczonym czasie trwania reakcji.

c2) Oceniana była ilość naniesionych substancji. W przypadku przeładowania (bądź naniesienia zbyt małej ilości substancji) zawodnik mógł poprosić o drugą płytkę i wykonać poprawny pomiar.

c3) Oceniany był sposób rozwinięcia płytki (odseparowanie plamek substancji od siebie).

Obraz dobrze wykonanej płytki pokazany jest na rysunku poniżej (substrat i produkt mają zbliżone wartości R_f ; staranne rozwinięcie płytki miało więc kluczowe znaczenie w ocenie w podpunktach c2, c3 i d).



d) a (tak), a (tak)

W sumie ocena tego zadania zależała w największej mierze od wydajności uzyskanej w podpunkcie a) (6,25 % całkowitej liczby punktów zawodów). Za poprawne wykonanie TLC (podpunkt c) i dobre odpowiedzi w podpunktach b) i d) można było uzyskać 3,75 % całkowitej liczby punktów zawodów.

Zadanie laboratoryjne 2

- a) Maksymalna liczba punktów przyznawana była za wartość V_1 w granicach $\pm 0.15 \text{ cm}^3$, w stosunku do wartości oczekiwanej na podstawie masy $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Zero punktów przyznawano za odchylenie większe od $0,50 \text{ cm}^3$. Pomiedzy tymi wartościami obowiązywała liniowa skala błędu.
- b) Równanie reakcji miareczkowania: $\text{Ce}^{4+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Ce}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
(lub, oceniane na połowę maksymalnej liczby punktów: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$)

Obliczenie masy próbki $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $m = c_{\text{Ce}} V_1 10 \cdot M$

- c) Zużycie roztworu cynku: maksymalna liczba punktów przyznawana była za wartość V_2 w granicach $\pm 0.15 \text{ cm}^3$, w stosunku do wartości oczekiwanej na podstawie masy $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, stężenia $\text{Zn}(\text{II})$ i relacji empirycznej. Zero punktów przyznawano za odchylenie większe od $0,50 \text{ cm}^3$. Pomiedzy tymi wartościami obowiązywała liniowa skala błędu.
- d) b, b, a
- e) Stosunek molowy jonów cynku do jonów heksacyjanożelazianu(II) w osadzie można obliczyć zgodnie ze wzorem:

$$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{10c_{\text{Zn}}V_2M}{m}$$

Zawodnicy otrzymywali roztwory o następujących molowych stężeniach Zn(II): 0,0500; 0,0450; 0,0475 oraz 0,0525 mol/dm³.

Empiryczna relacja otrzymana z eksperymentów wynosi 1,489.

Dla zachowania elektroobojętności osadu niezbędne są kationy, a obecne są jedynie jony potasu. Wzór osadu to K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂.

Uznawano również przyjęcie udziału jonów wodorowych w osadzie (H₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ lub KHZn₃[Fe(CN)₆]₂).

Każdy błąd w jednostkach, współczynnikach rozcieńczenia, liczbie cyfr znaczących (innej niż 3 lub 4 w pkt. 2b) karano 1 pkt.

Zadanie laboratoryjne 3

Za każdy poprawnie zidentyfikowany jon przyznawano 6 pkt, z wyjątkiem HCO₃⁻ oraz HS⁻, które były warte 12 pkt.

W następujących przypadkach przyznawano punkty częściowe:

Aniony:

AgNO₃: maksimum punktów jeśli NO₃⁻ jest jedynym wskazanym anionem. 3 pkt. tylko za ClO₄⁻. 3 pkt., jeżeli fluorki pojawiają się razem z azotanami i/lub nadchloranami, w przeciwnym przypadku zero punktów.

Pb(CH₃COO)₂: 3 pkt jeśli NO₃⁻ i/lub ClO₄⁻ pojawiają się razem z CH₃COO⁻. 1 pkt. Za azotan i/lub nadchloran, w przeciwnym przypadku 0 pkt.

3 pkt za CO₃²⁻ zamiast HCO₃⁻, i za S²⁻ zamiast HS⁻.

Kationy:

W przypadku związków wszystkich metali alkalicznych: 2 pkt za nieprawidłowy metal alkaliczny.

1 pkt za Ca²⁺ lub Sr²⁺ zamiast Ba²⁺.

Roztwory, które otrzymali zawodnicy, zestawione były według następującego schemata:

Kod kolorowy	1	2	3	4	5	6	7	8
Niebieski	AgNO ₃	KHCO ₃	NH ₄ ClO ₄	NaOH	NaHS	Pb(OAc) ₂	BaCl ₂	MgSO ₄
Zielony	Pb(OAc) ₂	NH ₄ ClO ₄	NaOH	NaHS	MgSO ₄	KHCO ₃	AgNO ₃	BaCl ₂
Kość słoniowa	NH ₄ ClO ₄	Pb(OAc) ₂	KHCO ₃	BaCl ₂	AgNO ₃	MgSO ₄	NaHS	NaOH
Jasnoniebieski	NaHS	MgSO ₄	BaCl ₂	NH ₄ ClO ₄	Pb(OAc) ₂	AgNO ₃	NaOH	KHCO ₃
Jasnozielony	BaCl ₂	NaHS	MgSO ₄	AgNO ₃	NaOH	NH ₄ ClO ₄	KHCO ₃	Pb(OAc) ₂
Różowy	MgSO ₄	NaOH	AgNO ₃	Pb(OAc) ₂	KHCO ₃	BaCl ₂	NH ₄ ClO ₄	NaHS
Czerwony	NaOH	BaCl ₂	Pb(OAc) ₂	KHCO ₃	NH ₄ ClO ₄	NaHS	MgSO ₄	AgNO ₃
Żółty	KHCO ₃	AgNO ₃	NaHS	MgSO ₄	BaCl ₂	NaOH	Pb(OAc) ₂	NH ₄ ClO ₄

Zadanie można rozwiązać na różne sposoby. We wstępnym rozpoznaniu niektórych związków przydatna jest intuicja. Poniżej przedstawiono systematyczny sposób postępowania dla próbek oznaczonych kolorem niebieskim.

Wszystkie roztwory są bezbarwne (NaHS może być nieco żółtawy z powodu zanieczyszczeń polisiarczkami). Roztwory **1**, **3**, **6**, **7** i **8** są praktycznie obojętne (papierki uniwersalne wskazują pH 5-6). Roztwór **2** jest zasadowy (pH = 9), a roztwory **4** i **5** są bardzo silnie zasadowe (pH > 11).

Możemy wykluczyć wszystkie jony, które tworzą jedynie barwne połączenia w roztworach wodnych: Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} i MnO_4^- . W zasadzie można by wykluczyć także Mn^{2+} , ale roztwory soli z tym kationem mają tak słabo różową barwę, że można je pomylić z bezbarwnymi. Roztwór żółtawy jest silnie zasadowy, a zatem nie może być uznany za roztwór soli żelaza. Połączenia H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} i HSO_4^- z odpowiednimi przeciwjonami mogłyby przetrwać tylko w znacznie zakwaszonych roztworach, dlatego można je również wykluczyć. Zatem lista możliwych jonów przedstawia się następująco:

Kationy: NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} .

Aniony: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , Br^- , I^- .

Nieznane roztwory reagują ze sobą według poniższego schematu (\downarrow = osad; \uparrow = lotny produkt; "bez zmian" oznacza sytuację nawet po doprowadzeniu do wrzenia, o ile nie zaznaczono inaczej):

	1 AgNO ₃	2 KHCO ₃	3 NH ₄ ClO ₄	4 NaOH	5 NaHS	6 Pb(OAc) ₂	7 BaI ₂	8 MgSO ₄
1 AgNO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
2 KHCO ₃	\downarrow jasno-żółty \uparrow oboj, bez zapachu	—	—	—	—	—	—	—
3 NH ₄ ClO ₄	bez zmian	\downarrow białe kryształy (*)	—	—	—	—	—	—
4 NaOH	\downarrow brązowo-czarny	bez zmian	wrzenie: \uparrow zasadowy, zapach amoniaku	—	—	—	—	—
5 NaHS	\downarrow czarny roztwór ulega zakwaszeniu	bez zmiany	wrzenie: \uparrow zasadowy, zapach NH ₃ , H ₂ S	bez zmiany	—	—	—	—

6 Pb(OAc) ₂	↓ białe kryształy	↓ biały ↑ oboj., bez zapachu	bez zmiany	↓ biały	↓ czarny	—	—	—
7 BaI ₂	↓ żółty	↓ biały ↑ (**)	bez zmiany	bez zmiany	bez zmiany	↓ żółty	—	—
8 MgSO ₄	↓ białe kryształy	bez zmiany (***)	bez zmiany	↓ biały	bez zmiany (****)	↓ biały	↓ biały	—

(*): w trakcie gotowania wykrywa się tworzenie NH₃ (zapach i zmiana barwy papierka wskaźnikowego)

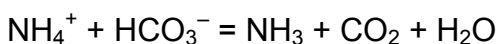
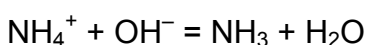
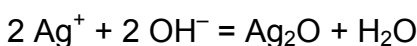
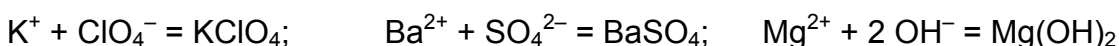
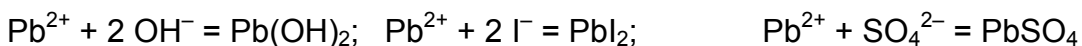
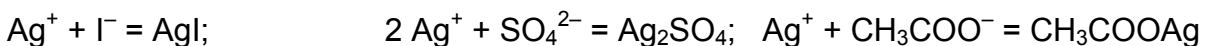
(**): bąbelki gazu nie są zwykle obserwowane, gdy **2** zastosuje się w nadmiarze

(***): w trakcie gotowania wywiązuje się bezwonny gaz i wytrąca się biały osad.

(****): w trakcie gotowania powstaje biały osad i pojawia się zapach H₂S.



$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (dokładniej, tworzą się zasadowe węglany o różnym składzie)



Dwie grupy obserwowanych zjawisk stanowią natychmiastową wskazówkę do identyfikacji niektórych jonów.

Po pierwsze, reakcjom z próbką **2** często towarzyszy tworzenie bezbarwnego i bezwonnego gazu, którym może być tylko CO₂. Zatem **2** zawiera CO₃²⁻ lub HCO₃⁻.

Po drugie, z udziałem danych jonów mogą tworzyć się tylko 3 ciemne osady: Ag₂O, Ag₂S, and PbS. Fakt ten, łącznie z wartościami pH roztworów, natychmiast pozwala na identyfikację kationu w **1** jako **Ag**⁺, kationu w **6** jako **Pb**²⁺, anionu w **4** jako **OH**⁻ oraz anionu w **5** jako **siarczkowego** lub **wodorosiarczkowego** (co potwierdza wyraźny zapach tego roztworu).

Wyboru między dwoma ostatnimi jonami można dokonać na podstawie pomiarów pH roztworu powstałego w reakcji **5** z nadmiarem **1** lub **6**. W przypadku **1** mieszanina reakcyjna jest silnie kwaśna. Zatem anionem w **5** jest **HS⁻**.

Wywiązywanie się CO₂ w reakcji z Ag⁺ i Pb²⁺ także pozwala na zidentyfikowanie anionu w **2** jako **HCO₃⁻** (w zgodzie z umiarkowanie zasadowym odczynem roztworu).

Reakcja między **3** i **4** prowadzi do powstania amoniaku. **4** nie jest oczywiście roztworem samego amoniaku. Zatem kationem w **3** jest NH₄⁺.

2 + **4** nie prowadzi ani do powstania osadu, ani wywiązania amoniaku. Kationami w **2** i **4** są Na⁺ lub K⁺.

2 + **5** nie prowadzi ani do powstania osadu, ani wywiązania amoniaku. Kationem w **5** jest metal alkaliczny.

3 jest jedynym roztworem, który nie tworzy osadu z Ag⁺. Może to więc być azotan, fluorek lub nadchloran amonu. Ale **3** tworzy osad z **2**, wodorowęglan Na⁺ lub K⁺. Zatem, anionem w **3** jest **ClO₄⁻**, a kationem w **2** jest **K⁺**.

4 nie tworzy osadu z NH₄ClO₄. Kationem w **4** jest **Na⁺**.

5 nie tworzy osadu ani z NH₄ClO₄ (K⁺), ani z mieszaniną KHCO₃ i NaOH (Li⁺). Kationem w **5** jest **Na⁺**.

7 nie tworzy ani osadu, ani amoniaku z NaOH, ale tworzy osad z KHCO₃. **7** nie może być nadchloranem metalu alkalicznego, ponieważ tworzy żółte osady z **1** i **6**. Zatem kationem w **7** jest **Ba²⁺**, a anionem w **7** jest **I⁻**.

W temperaturze pokojowej **8** tworzy osad z OH⁻, ale nie z HS⁻, co oznacza, że może to być jedynie sól metalu grupy 2A. Zatem, reakcja **8** z BaI₂ polega oczywiście na reakcji między Ba²⁺ i anionem z **8**. Tym ostatnim jest najprawdopodobniej SO₄²⁻, ale HCO₃⁻ i H₂PO₄⁻ są także teoretycznie możliwe. Roztwór **8** nie ulega zmianie w trakcie gotowania i wytwarza biały osad z jonami Ag⁺. Wyklucza to zarówno HCO₃⁻, jak i H₂PO₄⁻. Zatem, anionem w **8** jest **SO₄²⁻**. Pozwala to na natychmiastową identyfikację kationu w **8** jako **Mg²⁺**.

6 jest rozpuszczalnym związkiem ołowiu. Anionem mógłby być jon CH₃COO⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, lub ClO₄⁻. Wskazówką mógłby być lekki zapach kwasu octowego. W przeciwieństwie do **1**, reakcja nadmiaru **6** z HS⁻ nie prowadzi do powstania znacząco kwaśnego roztworu, co pokazuje, że **6** jest solą słabego kwasu. Gdyby **6** był azotanem(III), powstałby żółtawy osad z Ag⁺. Reagowałby także z NH₄ClO₄, wydzielając pod wpływem ogrzewania gazowy azot N₂ (tlenki azotu pochodzące z reakcji z HS⁻ także byłyby wykrywalne). Fakt, że takie reakcje nie zachodzą świadczy o tym, że anionem zawartym w **6** jest **CH₃COO⁻**.

Rozpuszczalnych soli srebra jest niewiele, jedyny możliwy wybór anionów to NO₃⁻, F⁻ i ClO₄⁻. Anion może być wykryty po usunięciu jonów srebra z roztworu **1** za pomocą nadmiaru NaOH. Osad Ag₂O szybko oddziela się od roztworu, który może być łatwo zdekantowany. Roztwór ten, zawierający anion z **1**, nie tworzy osadu z BaI₂, co wyklucza fluorki. Rozpuszczalność KClO₄ jest dość znacząca, zatem nieobecność osadu po dodaniu KHCO₃ nie jest mocną przesłanką. Anionem w **1** jest zatem albo **NO₃⁻** albo **ClO₄⁻**.