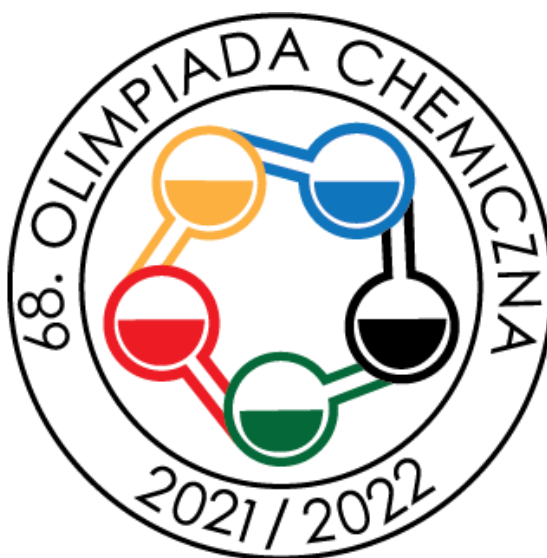


**MINISTERSTWO EDUKACJI I NAUKI
POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE
KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ**

68. OLIMPIADA CHEMICZNA

Rok szkolny 2021/2022



Pani (Pan) Dyrektor
Liceum Ogólnokształcącego nr.....
im.
.....

PTChem Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

ul. Żwirki i Wigury 101

02-089 Warszawa

Tel. (22) 55 26 xxx, tel: 517-755-734

<http://www.olchem.edu.pl/>

Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej

	<i>Funkcja</i>	<i>Imię i Nazwisko</i>	<i>Tel. wew.</i>	<i>e-mail</i>
1	Przewodniczący	Prof. dr hab. Marek Orlik	345	morlik@chem.uw.edu.pl
2	V-ce Przewodniczący	Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik	424	misicka@chem.uw.edu.pl
3	Sekretarz Naukowy	Dr hab. Ewa Poboży	339	ewapob@chem.uw.edu.pl
4	Kierownik organizacyjny	Mgr Wanda Szelągowska	517-755-734	wanda@chem.uw.edu.pl
5	Referent	Dr Dagmara Tymecka	259	dulok@chem.uw.edu.pl

Członkowie Komitetu Głównego

6	Dr Stanisław Banaszkiewicz – członek honorowy	19	Prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk
7	Dr Anna Basa	20	Mgr M. Paulina Matuszewska
8	Dr hab. Agnieszka Chylewska, prof. UG	21	Prof. dr hab. Józef Mieczkowski
9	Dr hab. inż. Monika Bosacka	22	Dr Ewa Odrowąż
10	Dr hab. Romualda Bregier-Jarzębowska	23	Dr Mateusz Penkala
11	Dr hab. inż. Barbara Gawdzik	24	Dr Wojciech Przybylski
12	Mgr Piotr Jakubiec	25	Dr Janusz Pusz
13	Dr Zuzanna Kaczmarek	26	Dr Joanna Reszko-Zygmunt
14	Dr Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk	27	Dr Ludmiła Szterenberga
15	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek	28	Mgr Agata Szumera
16	Dr hab. Mariola Kuczer	29	Prof. dr hab. Jerzy Szydłowski
17	Dr Stanisław Kuś	30	Dr Paweł Urbaniak
18	Dr Włodzimierz Kuśmierczuk	31	Prof. dr hab. inż. Janusz Zachara

skład KG obowiązuje od 1 września 2021 r. do 31 sierpnia 2024 roku

Komitety Okręgowe Olimpiady Chemicznej

1. OKRĘG BIAŁOSTOCKI

Obejmuje woj. podlaskie i część woj. warmińsko-mazurskiego (pow.: ELK, GIŻYCKO, OLECKO, PISZ)

<u>Przewodniczący:</u>	Dr hab. Barbara STARCZEWSKA, prof. UwB	msbasia@uwb.edu.pl 85 738 80 40
<u>Sekretarz:</u>	Dr Anna BASA Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii ul. Ciołkowskiego 1K 15-245 Białystok	abasa@uwb.edu.pl 85 738 80 74

2. OKRĘG GDAŃSKI

Obejmuje woj. **pomorskie** i część woj. **warmińsko-mazurskiego** (wszystkie powiaty oprócz wymienionych wyżej czterech powiatów należących do Okręgu Białostockiego)

<u>Przewodniczący:</u>	Dr hab. Joanna MAKOWSKA, prof. UG	joanna.makowska@ug.edu.pl 58 523 53 15
<u>Sekretarz:</u>	Dr hab. Agnieszka CHYLEWSKA, prof. UG Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii ul. Wita Stwosza 63 80-308 Gdańsk Biuro Dziekana K.O. Olimpiady Chemicznej	agnieszka.chylewska@ug.edu.pl 58 523 50 52

3. OKRĘG KATOWICKI

Obejmuje woj. **śląskie** (wszystkie powiaty oprócz powiatów: CZĘSTOCHOWA, KŁOBUCK, LUBLINIEC, MYSZKÓW należących do Okręgu Kieleckiego)

<u>Przewodniczący:</u>	Prof. dr hab. inż. Stanisław KROMPIEC	stanislaw.krompiec@us.edu.pl
<u>Sekretarz:</u>	Dr Mateusz PENKALA Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii ul. Szkolna 9 40-006 Katowice	mateusz.penkala@us.edu.pl 32 359 1576

4. OKRĘG KIELECKI

Obejmuje woj. **świętokrzyskie** i część woj. **śląskiego** (pow.: CZĘSTOCHOWA, KŁOBUCK, LUBLINIEC, MYSZKÓW)

<u>Przewodniczący:</u>	Dr hab. Mariusz URBANIAK	maur@ujk.edu.pl 41 349 70 55
<u>Sekretarz:</u>	Dr hab. inż. Barbara GAWDZIK prof. UJK Uniwersytet Jana Kochanowskiego - Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii ul. Świętokrzyska 15G 25-406 Kielce Referent: Mgr Jadwiga Trela	b.gawdzik@ujk.edu.pl 41 349 70 11 jadwiga.trela@ujk.edu.pl 41 349 70 41

5. OKRĘG KRAKOWSKI

Obejmuje woj. **małopolskie**

<u>Przewodniczący:</u>	Dr hab. Elżbieta SZOSTAK	szostak@chemia.uj.edu.pl 12 686 24 54
<u>Sekretarz:</u>	Dr Ewa ODROWĄŻ Uniwersytet Jagielloński Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2 30-387 Kraków	ewa.odrowaz@uj.edu.pl 12 686 24 32

6. OKRĘG LUBELSKI

Obejmuje woj. lubelskie

<u>Przewodniczący:</u>	prof. dr hab. Małgorzata GRABARCZYK	mgrabarc@poczta.umcs.lublin.pl 81 537 55 88
<u>Sekretarz:</u>	Dr Joanna RESZKO-ZYGMUT Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej Wydział Chemii Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3 20-031 Lublin	jreszko@poczta.umcs.lublin.pl 81 537 56 95

7. OKRĘG ŁÓDZKI

Obejmuje woj. łódzkie (wszystkie powiaty oprócz wymienionych niżej dwu powiatów należących do Okręgu Warszawskiego) oraz część woj. mazowieckiego (pow.: LIPSKO, PRZYSUCHA, RADOM, SZYDLÓWIEC, ZWOLEŃ)

<u>Przewodniczący:</u>	dr hab. Robert ZAKRZEWSKI Prof. UŁ	robert.zakrzewski@chemia.uni.lodz.pl 42 635 57 90
<u>Sekretarz:</u>	Dr Paweł URBANIAK Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego ul. Tamka 12 91-403 Łódź	pawel.urbaniak@chemia.uni.lodz.pl 42 635 57 75

8. OKRĘG POZNAŃSKI

Obejmuje woj. wielkopolskie oraz część woj. lubuskiego (wszystkie powiaty oprócz wymienionych niżej pięciu powiatów należących do Okręgu Szczecińskiego)

<u>Przewodniczący:</u>	Dr hab. Romualda BREGIER-JARZĘBOWSKA	61 829 17 07
<u>Sekretarz:</u>	Beata HILDEBRANDT Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8 61-614 Poznań	beata.hildebrandt@amu.edu.pl 61 829 15 53

9. OKRĘG RZESZOWSKI

Obejmuje woj. podkarpackie

<u>Przewodniczący:</u>	Prof. dr hab. inż. Andrzej SOBKOWIAK	asobkow@prz.edu.pl
<u>Sekretarz:</u>	Dr Janusz PUSZ Politechnika Rzeszowska Wydział Chemiczny Al. Powstańców Warszawy 6 35-959 Rzeszów	jpusz@prz.edu.pl 17 865 12 59

10. OKRĘG SZCZECIŃSKI

Obejmuje woj. **zachodnio-Pomorskie** oraz część woj. **lubuskiego** (pow.: GORZÓW WLKP., MIĘDZYRZECZ, SŁUBICE, STRZELCE KRAJEŃSKIE, SULĘCIN)

Przewodniczący:	Prof. dr hab. inż. Elżbieta FILIPEK	Elzbieta.Filipek@zut.edu.pl
Sekretarz:	Dr hab. inż. Monika BOSACKA Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Al. Piastów 42 71-065 Szczecin	Monika.Bosacka@zut.edu.pl 91 449 45 63

11. OKRĘG TORUŃSKI

Obejmuje woj. **kujawsko-pomorskie**

Przewodniczący:	Prof. dr hab. Edward SZŁYK	eszlyk@chem.umk.pl
Sekretarz:	Mgr Agata SZUMERA Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Wydział Chemii ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń	dydagata@umk.pl 56 611 43 11

12. OKRĘG WARSZAWSKI

Obejmuje woj. **mazowieckie** (wszystkie powiaty oprócz wymienionych wyżej pięciu powiatów należących do Okręgu Łódzkiego) oraz część woj. **łódzkiego** (pow.: ŁÓWICZ i SKIERNIEWICE)

Przewodniczący:	Prof. dr hab. Józef MIECHKOWSKI	mieczkow@chem.uw.edu.pl
Sekretarz:	Mgr Magda Paulina MATUSZEWSKA Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii ul. Pasteura 1 02-093 Warszawa	paulina@chem.uw.edu.pl 22 55 26 225

13. OKRĘG WROCŁAWSKI

Obejmuje woj. **dolnośląskie** i **opolskie**

Przewodniczący:	Prof. dr hab. Kazimierz ORZECOWSKI	orzech@chem.uni.wroc.pl 71 375 71 14
Sekretarz:	Dr hab. Mariola KUCZER Wydział Chemii UWr ul. F. Joliot-Curie 14 50-383 Wrocław	mariola.kuczer@chem.uni.wroc.pl 71 375 71 51

UWAGA! Wszelką korespondencję urzędową prosimy kierować na adres Sekretarzy Komitetów Okręgowych.

Regulamin zawodów Olimpiady Chemicznej

§ 1

Podstawa prawna

1.1 Olimpiada Chemiczna funkcjonuje na podstawie Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 29 stycznia 2002 r. w sprawie organizacji oraz sposobu przeprowadzania konkursów, turniejów i olimpiad przedmiotowych (Dz.U. Nr 13, poz. 125 z 2002 r.) z późniejszymi zmianami.

§ 2

Cele i zasięg

2.1 Celem Olimpiady Chemicznej jest stymulowanie aktywności i rozwoju naukowego młodzieży uzdolnionej, ze szczególnym uwzględnieniem rozwijania zainteresowania chemią wśród młodzieży szkół ponadpodstawowych.

2.2 Zawody Olimpiady Chemicznej mają zasięg ogólnopolski.

§ 3

Uczestnicy Olimpiady

3.1 Adresatami Olimpiady są uczniowie ponadpodstawowych szkół średnich, ogólnokształcących i zawodowych, dających możliwość uzyskania świadectwa dojrzałości.

3.2 Uczestnikami Olimpiady mogą być również uczniowie szkół podstawowych rekomendowani przez szkołę lub Wojewódzkie Komisje Konkursowe.

3.3 W Olimpiadzie mogą startować zawodnicy uczący się za granicą, spełniający następujące warunki:

- zawodnik musi legitymować się polskim paszportem/dowodem osobistym lub uczęszczać przez minimum 1 rok do szkoły w Polsce,
- zawodnik uczący się za granicą jest zobowiązany do pokrycia kosztów podróży do Polski oraz wykupienia odpowiedniego ubezpieczenia podróżnego,
- jeśli zawodnik jest niepełnoletni, niezbędne jest przedstawienie pisemnej zgody rodziców/prawnych opiekunów na udział w zawodach.

Uwaga: rejestracja do udziału w zawodach wymaga także jednoznacznego przypisania do odpowiedniego Komitetu Okręgowego. Zawody I i II etapu odbywają się w siedzibach Komitetów Okręgowych, a jedynie zawody III etapu w Warszawie.

3.4 Przed przystąpieniem do zawodów Olimpiady Chemiczne uczeń zgłasza swój udział w zawodach poprzez zarejestrowanie się na oficjalnej stronie internetowej Olimpiady: www.olchem.edu.pl i przekazanie rozwiązań zadań z części A folderu informacyjnego nauczycielowi, który po sprawdzeniu przesyła je do odpowiedniego Komitetu Okręgowego.

3.5 Uczestnicy Olimpiady zobowiązani są do:

- przestrzegania regulaminu Olimpiady i terminarza danej edycji,
- informowania Komitetu Głównego lub Komitetów Okręgowych o ewentualnych nieprawidłowościach w przebiegu zawodów.

3.6 Uczestnik ma prawo do:

- zakwaterowania i wyżywienia oraz do zwrotu kosztów przejazdu w II i III etapie, jeżeli zawody odbywają się poza jego miejscem zamieszkania.
- złożenia odwołania od decyzji Komitetu Okręgowego lub Komitetu Głównego, dotyczącej oceny jego pracy konkursowej, zgodnie z zasadami przedstawionymi w § 9.

§ 4

Struktura Organizacyjna

4.1 Organizatorem Olimpiady Chemicznej jest Polskie Towarzystwo Chemiczne. Olimpiada działa za zgodą Ministra Edukacji i Nauki i jest finansowana z budżetu Ministerstwa Edukacji i Nauki.

4.2 Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego powołuje Komitet Główny Olimpiady Chemicznej na okres 3 lat określając zakres jego obowiązków. Przekazując całość zadań organizacyjnych Komitetowi Głównemu, Polskie Towarzystwo Chemiczne zachowuje sobie prawo nadzoru merytorycznego. Komitet Główny Olimpiady Chemicznej ma siedzibę w Warszawie: Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa.

4.3 W skład Komitetu Głównego wchodzi nauczyciele akademicy, nauczyciele szkół ponadpodstawowych oraz przedstawiciele 13 Komitetów Okręgowych. W trakcie kadencji Komitet Główny może, w szczególnie uzasadnionych merytorycznie lub organizacyjnie przypadkach, dokonać zmian w swoim składzie, w porozumieniu z Zarządem Głównym Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

4.4 Organizacja Olimpiady oparta jest na modelu rozproszonym. Komitet Główny, w porozumieniu z terenowymi zarządami Polskiego Towarzystwa Chemicznego, powołuje 13 Komitetów Okręgowych Olimpiady Chemicznej.

4.5 Pracami Komitetu Głównego kieruje przewodniczący, a w jego zastępstwie –zastępca przewodniczącego. Przewodniczący, zastępca przewodniczącego, sekretarz naukowy i kierownik organizacyjny tworzą Prezydium Komitetu Głównego. Uchwały Komitetu Głównego zapadają w sprawach administracyjnych zwykłą, a w sprawach merytorycznych bezwzględną większością głosów, w obecności co najmniej połowy liczby członków. W przypadku równej liczby głosów decyduje głos przewodniczącego zebrania. Prezydium Komitetu Głównego podejmuje uchwały w sprawach bieżących między posiedzeniami Komitetu.

4.6 Do prowadzenia działalności organizacyjno-administracyjnej Prezydium KG powołuje biuro Komitetu Głównego, w którego skład wchodzi: kierownik organizacyjny, księgowy i pracownik administracyjny (referent).

4.7 Prezydium Komitetu Głównego powołuje Kolegium Redakcyjne – zespół zajmujący się opracowywaniem zadań konkursowych wszystkich etapów zawodów – wstępnego, I, II i III, wraz z modelowymi rozwiązaniami i punktacją. W skład Kolegium Redakcyjnego, pracującego pod kierunkiem Przewodniczącego KG, mogą wchodzić wybrani członkowie KG oraz zaproszeni do współpracy pracownicy naukowcy wyższych uczelni, niebędący członkami KG. Nauczyciele szkół ponadgimnazjalnych oraz ponadpodstawowych nie mogą być członkami Kolegium Redakcyjnego. Do dnia zawodów, na które przygotowane zostały zadania, ich treść znana jest wyłącznie członkom Kolegium Redakcyjnego.

§ 5

Zadania Komitetu Głównego

Komitet Główny:

5.1 Opracowuje, wydaje i upowszechnia Informator Olimpiady, w formie zarówno drukowanej, jak i dostępnej na stronie internetowej Olimpiady wersji elektronicznej, zawierający tematykę danej edycji Olimpiady - w formie zadań wstępnych, bibliografię, zasady zawodów pisemnych i laboratoryjnych, ogólne kryteria kwalifikacyjne oraz terminarz zawodów.

5.2 Zapewnia przygotowanie zadań konkursowych na wszystkie etapy Olimpiady.

5.3 Drukuje zadania wszystkich etapów zawodów oraz przekazuje Komitetom Okręgowym zadania I i II etapu.

5.4 Powołuje i odwołuje, w porozumieniu z terenowymi zarządami PTCh, Komitety Okręgowe. Ustala wysokość progu punktów, będącego podstawą kwalifikacji do II etapu zawodów i zatwierdza listę zawodników zakwalifikowanych do tego etapu.

5.5 Przekazuje autorom zadań część prac do dodatkowej weryfikacji (§ 7 pkt. 7.6).

5.6 Ustala wysokość progu punktów będącego podstawą kwalifikacji do III etapu zawodów, zatwierdza listę zawodników zakwalifikowanych do finału i pisemnie zawiadamia ich o kwalifikacji.

5.7 Organizuje zawody III etapu Olimpiady.

- 5.8 Ustala i ogłasza: zwycięzcę Olimpiady, listy laureatów i wyróżnionych finalistów.
- 5.9 Rozpatruje odwołania zawodników dotyczące wyników II i III etapu (§ 9).
- 5.10 Przyznaje nagrody laureatom i wyróżnionym finalistom oraz ich nauczycielom.
- 5.11 Wydaje zaświadczenia laureatom i finalistom.
- 5.12 Organizuje uroczyste zakończenie danej edycji Olimpiady.
- 5.13 Opracowuje sprawozdanie z danej edycji Olimpiady i przekazuje je Ministerstwu Edukacji i Nauki.
- 5.14 Kwalifikuje uczestników do zawodów Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, organizuje ich merytoryczne przygotowanie (obóz przygotowawczy) oraz zapewnia organizacyjną opiekę związaną z wyjazdem.
- 5.15 Po zakończeniu Olimpiady Międzynarodowej przekazuje Ministerstwu Edukacji i Nauki pisemne sprawozdanie z jej przebiegu i wyników.

§ 6

Zadania Komitetów Okręgowych Olimpiady Chemicznej

Komitety Okręgowe:

- 6.1 Rozprowadzają do szkół drukowaną wersję Informatora Olimpiady Chemicznej.
- 6.2 Przyjmują zgłoszenia uczniów do I etapu zawodów.
- 6.3 Przyjmują poświadczone przez nauczycieli prace uczniów wykonane w etapie wstępnym jako warunek zakwalifikowania ich do udziału w I etapie (§ 3.3).
- 6.4 Organizują zawody I i II etapu Olimpiady Chemicznej.
- 6.5 Przekazują wyniki zawodów I i II etapu do Komitetu Głównego.
- 6.6 Rozpatrują odwołania zawodników dotyczące wyników I etapu oraz przesyłają do Komitetu Głównego odwołania dotyczące wyników II etapu.
- 6.7 Przekazują do Komitetu Głównego prace zawodników II etapu w celu przeprowadzenia dodatkowej weryfikacji, której zasady ustala Komitet Główny.
- 6.8 Zawiadamiają uczniów o wynikach I etapu Olimpiady Chemicznej i wydają zaświadczenia o uczestnictwie w II etapie zawodów uczniom, którzy nie zakwalifikowali się do finału.

§ 7

Organizacja zawodów

- 7.1 Zawody Olimpiady Chemicznej mają charakter indywidualny.
- 7.2 Zawody, poprzedzone etapem wstępnym, prowadzone są w trzech etapach. Szczegółowe informacje o organizacji I i II etapu Olimpiady rozsyłane są przez Komitety Okręgowe do szkół.
- 7.3 Tematyka zawodów danej edycji Olimpiady jest corocznie publikowana przez Komitet Główny w Internecie oraz Informatorze Olimpiady. Informator składa się z dwóch części: przeznaczonej dla ucznia, zawierającej zadania etapu wstępnego oraz krótkie sprawozdanie z poprzedniej Olimpiady i części dla nauczyciela, zawierającej rozwiązania zadań, bibliografię oraz wszelkie inne niezbędne informacje dla uczestników Olimpiady Chemicznej.
- 7.4 **Etap wstępny** polega na samodzielnym rozwiązywaniu przez zawodników zadań obowiązkowych, zamieszczonych w Informatorze Olimpiady. Prace zawodników w tym etapie oceniane są przez nauczycieli.
- 7.5 **Etap I** – jednodniowe zawody pisemne organizowane są przez Komitety Okręgowe w miejscach przez nie wyznaczonych. W I etapie zawodów Olimpiady Chemicznej biorą udział wszyscy zawodnicy zgłoszeni przez szkoły. Podstawą uczestnictwa jest nadesłanie na adres Komitetu Okręgowego rozwiązanych samodzielnie przez ucznia zadań etapu wstępnego oraz zarejestrowanie się zawodnika na stronie www.olchem.edu.pl. Do udziału w II etapie kwalifikuje Komitet Główny. Limit punktów będący podstawą kwalifikacji do II etapu jest taki sam dla wszystkich Okręgów i wynosi co najmniej 50 % maksymalnej liczby

punktów. Liczba zawodników w II etapie nie powinna przekraczać 350. Komitety Okręgowe informują odpowiednie Szkoły o pozytywnym wyniku kwalifikacji zawodników do II etapu.

7.6 Etap II – dwudniowe zawody: teoretyczne i laboratoryjne organizowane są przez Komitety Okręgowe w miejscach przez nie wyznaczonych. Listę zawodników zakwalifikowanych do III etapu zawodów ustala Komitet Główny Olimpiady Chemicznej. Celem zapewnienia jednolitych kryteriów oceny i kwalifikacji do III etapu, prace II etapu podlegają weryfikacji przez Komitet Główny. Podstawą kwalifikacji do finału jest uzyskanie łącznej punktacji za zadania II etapu nie mniejszej niż 50% maksymalnej liczby punktów, przy czym liczba zawodników w III etapie nie powinna przekraczać 90. O pozytywnym wyniku kwalifikacji do III etapu szkoły informowane są listownie przez Komitet Główny.

7.7 Etap III (zawody finałowe) – dwudniowe zawody: pisemne i laboratoryjne organizowane są przez Komitet Główny w Warszawie.

Listę laureatów i wyróżnionych ustala Komitet Główny na podstawie końcowej listy klasyfikacyjnej III etapu zawodów. O miejscach na końcowej liście klasyfikacyjnej decydują oceny uzyskane przez zawodników w III etapie zawodów. W przypadku jednakowych ocen bierze się kolejno pod uwagę lokaty zawodników w II i I etapie zawodów. Tytuł laureata Olimpiady Chemicznej uzyskuje 20% – 30% najlepszych zawodników.

7.8 W czasie zawodów I i II etapu uczestnicy mogą korzystać jedynie z własnych przyborów do pisanie i kalkulatorów. W III etapie kalkulatory zapewniają organizatorzy zawodów. Niedozwolone jest korzystanie z modeli. W trakcie zawodów zawodnicy korzystają z układów okresowych zapewnianych przez organizatorów.

7.9 Zawody I, II i III stopnia przeprowadzane są anonimowo. W trakcie przeprowadzania zawodów oraz na etapie recenzji, prace identyfikowane są wyłącznie na podstawie numerów kodowych zawodników. Ujawnienie nazwisk autorów prac następuje dopiero po zakończeniu etapu recenzji i ustaleniu końcowej listy klasyfikacyjnej.

7.10 Po każdym etapie i zatwierdzeniu wyników przez Komitet Główny, są one publikowane na oficjalnej stronie internetowej Olimpiady Chemicznej (www.olchem.edu.pl) z podaniem punktacji uzyskanej za poszczególne zadania. Po I i II etapie nie podaje się imion ani nazwisk zawodników, którzy nie zakwalifikowali się do wyższego etapu, tylko przyjęte przez nich hasła. Zawodnik, który nie życzy sobie publikowania swoich danych, powinien złożyć w tej sprawie pisemne oświadczenie w Komitecie Okręgowym.

§ 8

Przepisy szczegółowe

8.1 Jeżeli wśród zawodników znajdują się osoby z niepełnosprawnościami, organizatorzy Olimpiady dołożą wszelkich starań, żeby miały one dostęp zarówno do sal, w których odbywają się zawody, jak i do miejsc zakwaterowania.

8.2 Wypadki losowe uniemożliwiające zawodnikowi udział w którymkolwiek etapie Olimpiady nie są podstawą do organizowania dodatkowych zawodów, ani do ubiegania się o przyjęcie zawodnika do następnego etapu, z pominięciem poprzedniego, w którym nie mógł z przyczyn losowych uczestniczyć.

8.3 Organizatorzy Olimpiady mogą pozbawić uczestnika prawa do udziału w zawodach, jeżeli naruszy on zasady regulaminu, w tym poprzez korzystanie z niedozwolonej pomocy.

§ 9

Tryb odwoławczy

9.1 Odwołania od decyzji Komitetów Okręgowych i Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej uczestnicy mogą składać w terminie 5 dni roboczych od dnia ogłoszenia na stronie internetowej wyników danego etapu zawodów.

Odwołanie musi być przesłane przez uczestnika zawodów e-mailem, musi zawierać wskazanie, które oceny są kwestionowane oraz merytoryczne uzasadnienie (dysleksja, czy jakakolwiek choroba w dniu zawodów nie

może być podstawą składania odwołań). Po I i II etapie wgląd do prac możliwy jest w siedzibach Komitetów Okręgowych.

9.2 Odwołania dotyczące wyników I etapu mogą składać tylko zawodnicy, którzy nie zakwalifikowali się do II etapu. Są one rozpatrywane przez Komitety Okręgowe Olimpiady Chemicznej w ciągu 7 dni roboczych. Informację o pozytywnie rozpatrzonych odwołaniach Komitety Okręgowe przekazują do Komitetu Głównego w celu zatwierdzenia kwalifikacji zawodnika do II etapu.

9.3 Odwołania dotyczące wyników II etapu zawodnicy składają w Komitetach Okręgowych lub przesyłają e-mailem do Sekretarza KO. Zeskanowane odwołania (lub e-maile) i odpowiednie fragmenty prac Sekretarze KO przesyłają pocztą elektroniczną do Sekretarza Naukowego Olimpiady.

9.4 Po III etapie należy odwołania przysłać pocztą elektroniczną bezpośrednio do Sekretarza Naukowego Olimpiady Chemicznej.

9.5 Po II i III etapie odwołania są rozpatrywane w ciągu 7 dni roboczych od dnia, w którym upływa termin składania odwołań.

9.6. Zawodnik może złożyć odwołanie tylko jeden raz po każdym etapie. Po otrzymaniu od Sekretarza Naukowego odpowiedzi, zawierającej wyniki złożonej reklamacji, zawodnikowi nie przysługuje prawo do składania kolejnych odwołań.

9.7 Decyzje Komitetu Głównego po rozpatrzeniu odwołań są ostateczne.

§ 10

Uprawnienia laureatów i finalistów Olimpiady Chemicznej

10.1 W terminologii Olimpiady przyjmuje się następujące pojęcia:

- **ZWYCIĘZCA OLIMPIADY** – uczestnik, który uzyskał najwyższą ocenę w III etapie zawodów.
- **LAUREAT** – uczestnik III etapu Olimpiady Chemicznej, który uzyskał najwyższą lub zbliżoną do najwyższej liczbę punktów – w przedziale ustalonym przez Komitet Główny Olimpiady (§ 7 pkt. 7).
- **FINALISTA** – zawodnik uczestniczący w III etapie Olimpiady Chemicznej. Komitet Główny ma prawo wyróżnić kilku finalistów (zwanych dalej wyróżnionymi), którzy uzyskali liczbę punktów niewiele niższą od dolnej granicy przedziału punktów dla laureatów. Przedział punktów kwalifikujących do wyróżnienia ustalany jest przez Komitet Główny Olimpiady.

10.2 Uprawnienia laureatów i finalistów ustala Ustawa o systemie oświaty (Dz.U. z 2018 r. poz. 1457) ogłoszona dnia 5 lipca 2018 r. oraz prawo oświatowe (Dz.U. z 2019 r. poz. 1148).

Na podstawie ww. Ustawy uczestnikom zawodów III etapu przysługują następujące uprawnienia:

- a) Finaliści Olimpiady Chemicznej otrzymują najwyższą ocenę z chemii na zakończenie nauki w klasie, do której uczęszczali.
- b) Finaliści Olimpiady Chemicznej są zwolnieni z egzaminu maturalnego z chemii z najwyższą oceną.
- c) Finaliści, a więc także laureaci i wyróżnieni Olimpiady Chemicznej mogą być zwolnieni w części lub całości z egzaminów do szkół wyższych – na mocy uchwał Senatów poszczególnych uczelni (zgodnie z przepisami Prawa o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2018, poz. 1668).

Zgodnie z Art. 70 pkt. 6 Ustawy z dnia 30 sierpnia 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2018, poz. 1668), zasady przyjmowania na studia laureatów, wyróżnionych i finalistów olimpiad przedmiotowych, samodzielnie określają senaty uczelni.

§ 11

Olimpiada Międzynarodowa

11.1 Komitet Główny typuje 8 zawodników do udziału w kursie przygotowawczym do Olimpiady Międzynarodowej. Są to: Zwycięzca Olimpiady oraz 7 uczniów, którzy uzyskali największą liczbę punktów obliczonych wg wzoru:

$$L = 3 \times N(\text{III}) + N(\text{II}) + P_m + P$$

L - całkowita liczba punktów,

N(III) - liczba punktów odpowiadająca procentowemu wynikowi uzyskanemu w III etapie,

N(II) - liczba punktów odpowiadająca procentowemu wynikowi uzyskanemu w II etapie,

P_m - punkty za medalowe miejsca w poprzednich Olimpiadach Międzynarodowych (po 20 punktów za każdy medal),

P - punkty za tytuł laureata lub za tytuł wyróżnionego w poprzednich olimpiadach

$$(P = \frac{(\text{Liczba laureatów i wyróżnionych} - \text{nr pozycji})}{\text{Liczba laureatów i wyróżnionych}} \times 20),$$

Wynik procentowy należy rozumieć jako wyrażony w procentach stosunek liczby punktów uzyskanych przez zawodnika do maksymalnej, możliwej do zdobycia liczby punktów.

11.2 Po ukończeniu kursu, na podstawie wyników zawodników w dodatkowym postępowaniu konkursowym, Komitet Główny wyłoni 4 reprezentantów na Olimpiadę Międzynarodową oraz zawodnika rezerwowego.

11.3 Uczestnikiem Olimpiady Międzynarodowej nie może być uczeń, który przekroczył wiek 20 lat ani absolwent Technikum Chemicznego. Stanowi to regulamin Olimpiady Międzynarodowej.

11.4 Uczestnik Olimpiady Międzynarodowej ma opłacony udział w tej Olimpiadzie oraz podróż, zakwaterowanie i wyżywienie.

§ 12

Postanowienia końcowe

Decyzje w sprawach nieobjętych powyższym regulaminem podejmuje Komitet Główny w porozumieniu z Organizatorem.

§ 13

Sytuacje nadzwyczajne

W sytuacjach nadzwyczajnych (epidemie, klęski żywiołowe, itp.) mających wpływ na przebieg Olimpiady, regulamin może być zmieniony przez Komitet Główny zgodnie z decyzjami MEN oraz innych organów administracji państwowej.

DO DYREKCJI SZKOŁY I DO NAUCZYCIELA CHEMII

Komitety Główne Olimpiady Chemicznej uprzejmie proszą Koleżanki (Kolegów) Nauczycieli Chemii o zachęcenie uczniów do jak najliczniejszego udziału w zawodach, zapoznanie ich z treścią zadań etapu wstępnego oraz podanymi niżej informacjami.

Kalendarz 68. Olimpiady Chemicznej

Etap Wstępny

- | | |
|-------------------------------|--|
| wrzesień - październik | - samodzielna praca zawodników |
| 22.10.2021 | - zakończenie rejestracji internetowej |
| 29.10.2021 | - ostateczny termin przysyłania prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych |

I Etap

- | | |
|--|---|
| 20.11.2021 (sobota) godz. 11.00 | - rozwiązywanie zadań teoretycznych w miejscach podanych przez Komitety Okręgowe. |
|--|---|

II Etap

zawody organizowane przez Komitety Okręgowe:

- | | |
|--|-----------------------|
| 28.01.2022 (piątek) godz. 12.00 | - część teoretyczna |
| 29.01.2022 (sobota) godz. 9.00 | - część laboratoryjna |

III Etap

zawody organizowane przez KG w Warszawie:

- | | |
|--|-----------------------|
| 25.03.2022 (piątek) godz. 14.00 | - część laboratoryjna |
| 26.03.2022 (sobota) godz. 8.30 | - część teoretyczna |

Uwaga! W etapie wstępnym uczniowie rozwiązują zadania części A i przekazują swoje prace nauczycielom, którzy je sprawdzają. Praca musi być podpisana imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy też podać adres e-mail zawodnika. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przysyłają do Komitetów Okręgowych Olimpiady do dnia **29.10.2021** r. Sekretarze Okręgów weryfikują listę zarejestrowanych usuwając z niej osoby, które nie rozwiązały zadań etapu wstępnego.

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

- a. Masa molowa soli PbF_2 to $245,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Równanie dysocjacji soli PbF_2 oraz wzór na jej iloczyn rozpuszczalności można zapisać jako:



Obliczamy rozpuszczalność molową tej soli:

$$S = 0,533 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \cdot 1/245,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Oznacza to, że w stanie równowagi stężenie jonów Pb^{2+} wynosi $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast stężenie jonów F^- wynosi $2 \cdot 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Podstawiając te wartości do wzoru na iloczyn rozpuszczalności otrzymujemy:

$$K_{\text{so}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 2,17 \cdot 10^{-3} \cdot (4,34 \cdot 10^{-3})^2 = 4,09 \cdot 10^{-8}$$

- b. Obliczamy stężenia jonów soli po zmieszaniu roztworów:

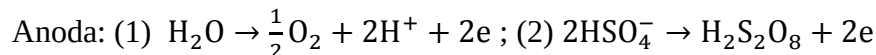
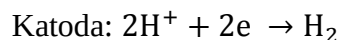
$$[\text{Pb}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4} / 0,03 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad [\text{F}^-] = 3 \cdot 10^{-5} / 0,03 = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Osad strąci się jeśli iloczyn stężeń jonów przekroczy wartość iloczynu rozpuszczalności:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 10^{-2} \cdot (10^{-3})^2 = 10^{-8} < K_{\text{so}} \quad \text{Osad } \text{PbF}_2 \text{ nie strąci się.}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

- a. Reakcje elektrodowe:



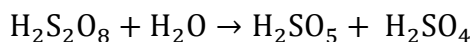
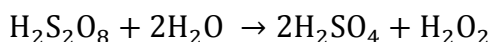
Liczba moli wodoru $n(\text{H}_2) = 0,02/22,4 = 0,00089$ mola, co odpowiada ładunkowi $2 \times 0,00089 = 0,00178$ mola elektronów.

Liczba moli tlenu $n(\text{O}_2) = 0,005/22,4 = 0,00022$ mola, co odpowiada ładunkowi $2 \cdot 2 \cdot 0,00022 = 0,00088$ mola elektronów.

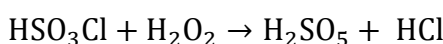
Bilansując ładunek katody i anody otrzymujemy ładunek przypadający na drugi proces anodowy $0,00178 - 0,00088 = 0,0009$ mola elektronów. Na tej podstawie można obliczyć liczbę moli kwasu $n(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,0009/2 = 0,00045$ mola i stężenie kwasu $c(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,00045/0,1 = 0,0045 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

- b. Masa molowa anionu $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $M = 192,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Z różnicy masy molowej soli A i anionu obliczam masę molową kationu, $228,2 - 192,13 = 36,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nie znajdziemy żadnego dwuwartościowego kationu metalu o takiej masie ($M = 36,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), podobnie jak w przypadku jednowartościowego kationu metalu o masie ($36,07/2 = 18,035$). Kationem spełniającym ten warunek jest kation amonowy NH_4^+ . **Wzór soli A: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.**

- c. Reakcje:

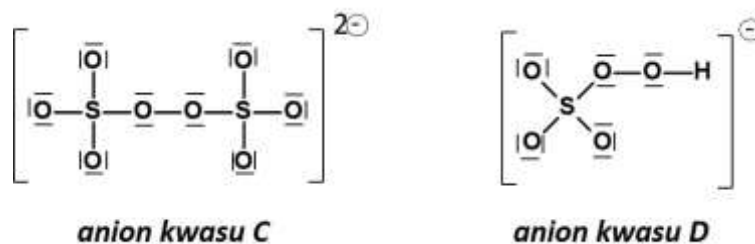


Podana w zadaniu masa molowa związku F $M = 116,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiada HSO_3Cl



C – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, D – H_2SO_5 , E – H_2O_2 , F – HSO_3Cl

d.



e. Przyjmijmy że poszukiwana sól potrójna ma następujący skład: $x\text{B} \cdot y\text{M1} \cdot y\text{M2}$.

Wiedząc że anion soli **B** to HSO_5^- możemy obliczyć masę molową kationu metalu wchodzącego w skład wszystkich soli: $113,065/0,743 = 152,17$ (masa molowa B).

Masa molowa kationu $152,17 - 113,065 = 39,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ co odpowiada kationowi potasu. **Sól B to KHSO_5 .**

Przyjmując $x = 1$ możemy określić masę molową $y\text{M1} \cdot y\text{M2}$, $307,4 - 152,17 = 155,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Każda z soli zawiera potas i siarkę, $2 \cdot (39,1 + 32,06) = 142,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Różnica masy $155,23 - 142,32 = 12,91$ wskazuje, że $y < 1$.

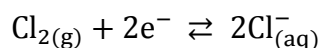
Dla $y = 0,5$ – możemy przemnożyć masę molową $155,23$ przez $2 = 310,46$. Stabilną solą zawierającą potas i siarkę jest K_2SO_4 (M1) o masie $174,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Odejmując masę K_2SO_4 od masy $y\text{M1} \cdot y\text{M2}$, $310,46 - 174,26 = 136,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a następnie odejmując masę siarki i potasu otrzymujemy $136,2 - 32,06 - 39,1 = 65,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Obliczona masa odpowiada $4 \times \text{O} + 1 \times \text{H} = 64 + 1 = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Na tej podstawie można zidentyfikować drugą sól M2: KHSO_4 . Wzór soli potrójnej: **$\text{KHSO}_5 \cdot 1/2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 1/2\text{KHSO}_4$.**

ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

a. Równanie obrazujące równowagę ustalającą się w omawianym półogniwie można zapisać następująco:



a równanie Nernsta jako (dopuszczalne jest opuszczenie przez ucznia $p^\square$ oraz $c^\square$ oraz równoważne do zaproponowanego, zapisanie równania Nernsta):

$$E = E_{(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)}^\square + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\square}\right)}{\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\square}\right)^2} \quad (1)$$

b. Wartość potencjału tego półogniwa, po podstawieniu danych:

$n = 2$; $p^\square = 1 \text{ bar}$; $p_{\text{Cl}_2} = 0,53 \text{ bara}$; $[\text{Cl}^-] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $T = 298,15 \text{ K}$;

$F = 96\,485 \text{ C/mol}$ $E_{(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)}^\square = 1,360 \text{ V}$

$$E (\text{V}) = 1,360 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \ln \frac{\left(\frac{0,53}{1}\right)}{(0,02)^2}$$

względem SHE równa się $1,452 \text{ V}$.

c. Ponieważ półogniwo SCE posiada potencjał $+0,244 \text{ V}$ względem półogniwa SHE, potencjał półogniwa chlorowego, względem tego nowego półogniwa, wyniesie $1,208 \text{ V}$:

$$E (\text{V}) = 1,452 - 0,244 = 1,208$$

d. Po podstawieniu nowych danych ($[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) do równania (1), otrzymujemy wartość potencjału półogniwa chlorowego równą $1,429 \text{ V}$ względem standardowej elektrody wodorowej (SHE).

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

- a. W wyniku rozpadu H-3 powstaje He-3. ${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^0_{-1}e + \bar{\nu}_e$
- b. Po podstawieniu danych do wyrażenia na aktywność izotopu po upływie czasu t :

$$A = A_0 e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t} \quad 0,1 = 0,5 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{12,33} t}$$

otrzymujemy wartość 28,63 lat (29 lat).

- c. Obliczone aktywności promieniotwórczej próbek pobranych w latach 90-tych i przeliczone na rok 2021 zostały przedstawione w Tabeli:

Próbka	Data	Wiek próbki	Obliczona aktywność trytu w próbkach (Bq/ml) na dzień 01.01.2021
A	01.01.1991	30	0,9
B	01.01.1992	29	0,7
C	01.01.1993	28	0,5
D	01.01.1994	27	0,3

Powtórnej analizie poddano próbkę pobraną w roku 1993.

Obliczenia w tym podpunkcie można wykonać także w taki sposób, że obliczana jest aktywność analizowanej próbki w kolejnych latach: 1991 (2,7 Bq/ml), 1992 (2,6 Bq/ml), 1993 (2,4 Bq/ml), 1994 (2,3 Bq/ml).

- d. Masa deuteru (H-2) zawarta w analizowanej próbce wynosi:

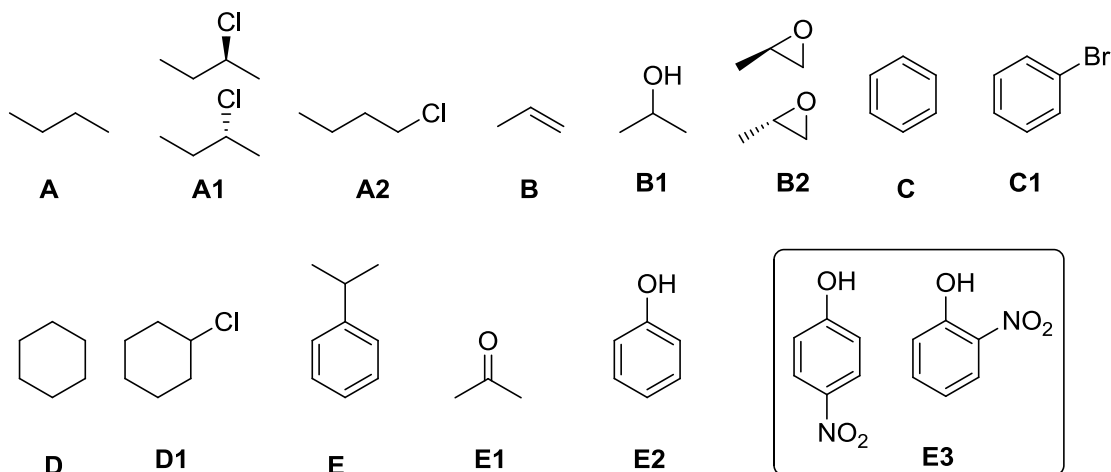
$$m_{\text{H-2}} = \frac{0,015\%}{100\%} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{g} = 3 \cdot 10^{-10} \text{g}$$

1 mol cząsteczek deuteru waży $2 \cdot 2 \text{ g}$ i zawiera $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ atomów. Po podstawieniu danych otrzymujemy liczbę atomów deuteru:

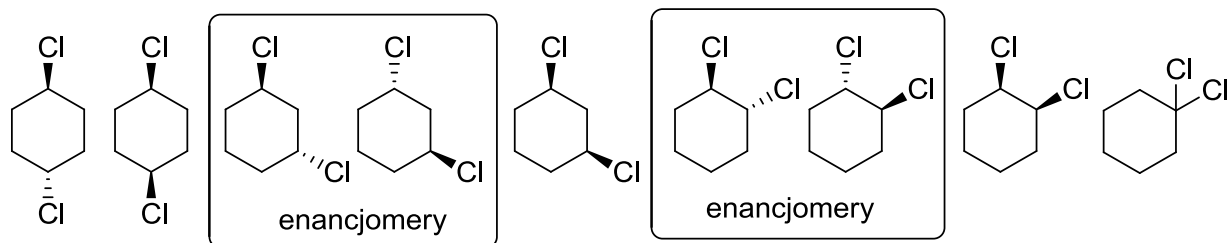
$$N_{\text{H-2}} = \frac{3 \cdot 10^{-10} \text{g}}{2 \text{ g}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomów} = 9,03 \cdot 10^{13} \text{ atomów}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

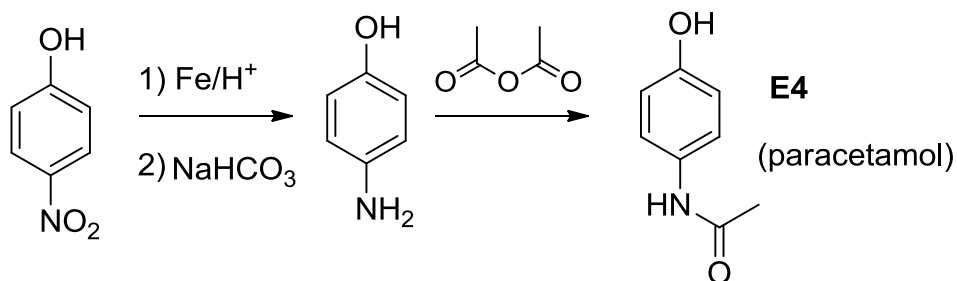
a.



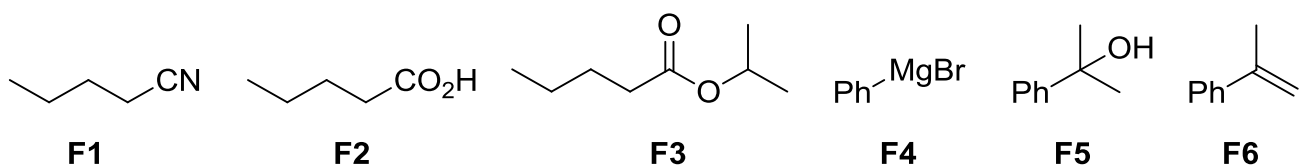
b.



c.

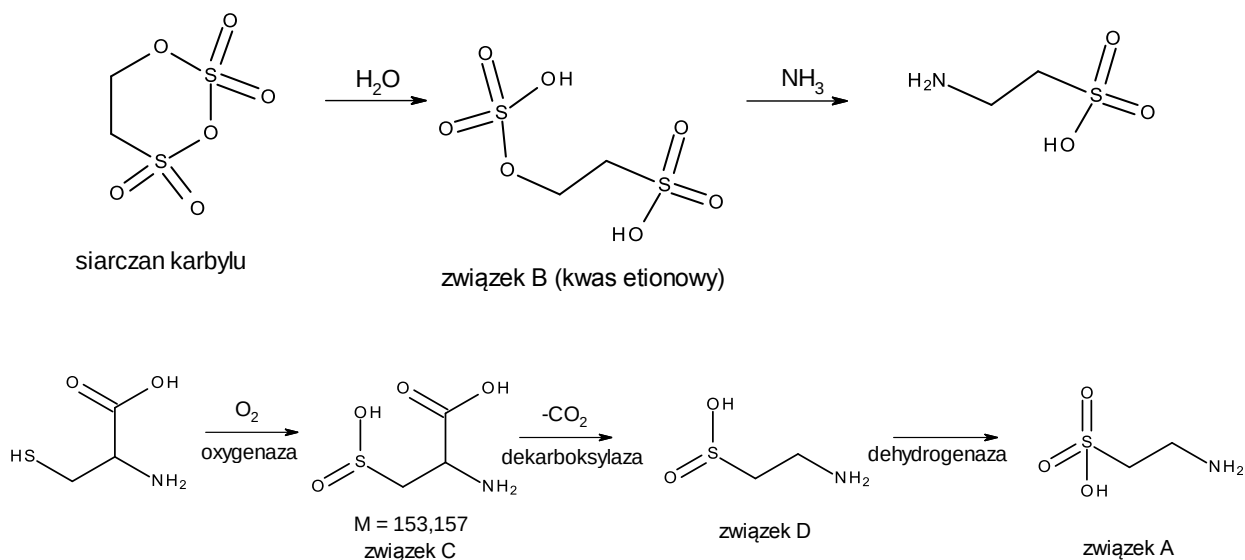


d.



ROZWIĄZANIE ZADANIA A6

a.



Związek A to tauryna

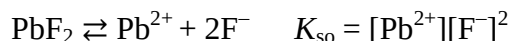
b. Kwasy sulfonowe są bardzo silnymi kwasami (pK_a poniżej 1), kwasy karboksylowe są słabymi kwasami (pK_a 4–5). Grupa kwasowa związku A jest więc znacznie silniejszym kwasem.

c. 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{15}N NMR.

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

Wychodząc z równania reakcji dysocjacji soli PbF_2 :



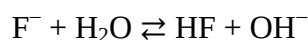
Stężenie soli w jej roztworze nasyconym, równe rozpuszczalności, oznaczmy jako S . Otrzymujemy wtedy (przy założeniu, że HF jest mocnym kwasem):

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad [\text{F}^-] = 2S$$

$$K_{\text{so}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = (K_{\text{so}}/4)^{1/3} = (4,3 \cdot 10^{-8}/4)^{1/3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Jon F^- jest jednak słabą zasadą (bo HF jest słabym kwasem), reagującym z wodą według równania:



które opisane jest stałą dysocjacji K_b :

$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$

Iloczyn rozpuszczalności PbF_2 ma postać $K_{\text{so}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$, a rzeczywista rozpuszczalność molowa opisana jest wyrażeniami:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S$$

$$[\text{F}^-] + [\text{HF}] = 2S$$

Przekształcając to drugie równanie i zauważając, że dla pary sprzężonych ze sobą zasad i kwasów (np. F^- oraz HF) $K_b \cdot K_a = 10^{-14}$ otrzymujemy:

$$2S = [\text{F}^-] + \frac{K_b[\text{F}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right) = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

$$[\text{F}^-] = \frac{2S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$$

Podstawiając do równanie na K_{so} otrzymujemy:

$$K_{\text{so}} = S \cdot \left(\frac{2S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \right)^2 = 4S^3 \left(\frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \right)^2$$

i ostatecznie:

$$S = \left(\frac{K_{\text{so}}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^2 \right)^{1/3}$$

Dla pH = 7,0:

$$S = \left(\frac{K_{so}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)^2 \right)^{1/3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Wartość rozpuszczalności soli przy uwzględnieniu protolizy dla pH=7 jest taka sama jak wartość obliczona bez uwzględnienia protolizy. Wynika to z tego, że dla pH=7 ułamek $[H^+]/K_a$ jest zanedbywalnie mały we wzorze na S.

Dla pH = 5,0:

$$S = \left(\frac{K_{so}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)^2 \right)^{1/3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Wartość rozpuszczalności soli przy uwzględnieniu protolizy dla pH=5 jest taka sama jak wartość obliczona bez uwzględnienia protolizy. Wynika to z faktu, że dla pH=5 ułamek $[H^+]/K_a$ jest również zanedbywalnie mały we wzorze na S.

Dla pH = 3,0:

$$S = \left(\frac{K_{so}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)^2 \right)^{1/3} = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Wartość rozpuszczalności soli przy uwzględnieniu protolizy dla pH=3 jest inna niż wartość obliczona bez uwzględnienia protolizy.

Zadanie to można również rozwiązać za pomocą ułamków molowych. Stopień dysocjacji α jest ułamkiem molowym całkowicie zdysocjowanej części elektrolitu (w tym przypadku termin ułamek dotyczy tylko elektrolitu, a nie całego roztworu). Ułamek molowy jest bezwymiarową liczbą, przyjmującą wartości od 0 do 1.

Dla słabego kwasu można wyprowadzić wzór na ułamek molowy dowolnej jego formy zależny od stężenia jonów wodorowych $[H^+]$ oraz stałych dysocjacji K_a odpowiednich słabych kwasów. Dla kwasu HF wychodząc z definicji ułamka molowego np. formy zdysocjonowanej F^- otrzymujemy:

$$\alpha_{F^-} = \frac{[F^-]}{c} = \frac{[F^-]}{[F^-] + [HF]}$$

gdzie c to stężenie wszystkich form tego związku. Pamiętając, że zgodnie z definicją stałych dysocjacji słabych kwasów:

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

Możemy za wyrażenia na stężenia wszystkich form tego kwasu podstawić odpowiednio przekształcone wzory, otrzymując:

$$\alpha_{F^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

i analogicznie dla formy HF:

$$\alpha_{HF} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

Dla pH=7,0 możemy obliczyć najpierw ułamki molowe poszczególnych form kwasu:

$$\alpha_{F^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-7} + 10^{-3,2}} = 1$$

$$\alpha_{HF} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-7}}{10^{-7} + 10^{-3,2}} \cong 0$$

Oznacza to, że dla pH=7,0 praktycznie cały kwas HF jest w formie jonów F^- , czyli możemy przyjąć że:

$$[Pb^{2+}] = S$$

$$[F^-] + [HF] \approx [F^-] = 2S$$

$$K_{so} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = (K_{so}/4)^{1/3} = (4,3 \cdot 10^{-8}/4)^{1/3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Analogicznie dla pH=5,0:

$$\alpha_{F^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-5} + 10^{-3,2}} = 0,98$$

$$\alpha_{HF} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 10^{-3,2}} = 0,02$$

Oznacza to, że dla pH=5,0 praktycznie cały kwas HF jest w formie jonów F^- , czyli możemy przyjąć że:

$$[Pb^{2+}] = S$$

$$[F^-] + [HF] = [F^-] = 2S$$

$$K_{so} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = (K_{so}/4)^{1/3} = (4,3 \cdot 10^{-8}/4)^{1/3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Natomiast dla pH=3,0:

$$\alpha_{F^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-3,2}}{10^{-3} + 10^{-3,2}} = 0,39$$

$$\alpha_{HF} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-3}}{10^{-3} + 10^{-3,2}} = 0,61$$

Oznacza to, że dla pH=3,0 mniej niż połowa kwasu HF jest w formie jonów F^- , czyli możemy przyjąć że:

$$[Pb^{2+}] = S \quad [F^-] = 2S \cdot \alpha_{F^-}$$

czyli:

$$[F^-] = 2S \cdot \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{2S}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$

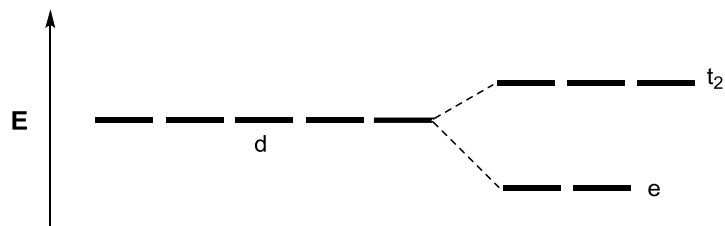
Dalsze obliczenia i wnioski są identyczne jak wyżej.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

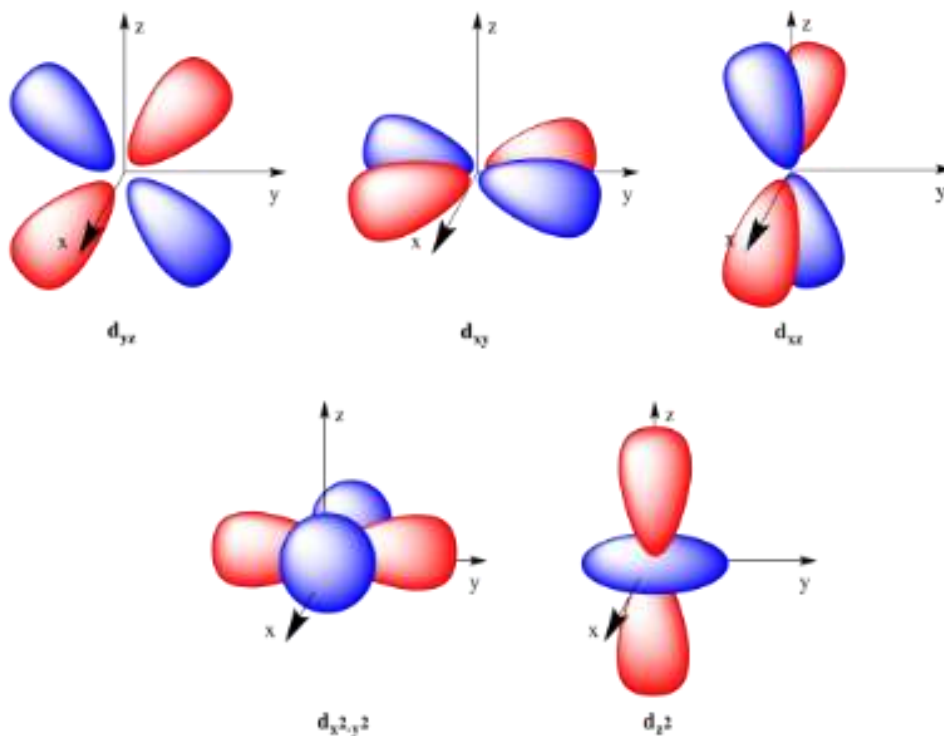
a. Konfiguracja elektronowa atomu Co to $[Ar]3d^7 4s^2$, natomiast konfiguracja elektronowa jonu Co^{2+} to $[Ar]3d^7$. Siedem elektronów na ostatniej powłoce oznacza, że co najmniej jeden jest niesparowany, czyli kompleks jest paramagnetyczny.

Konfiguracja elektronowa atomu Zn to $[Ar]3d^{10} 4s^2$, natomiast konfiguracja elektronowa jonu Zn^{2+} to $[Ar]3d^{10}$. Całkowicie zapełniona powłoka d oznacza, że kompleks jest diamagnetyczny.

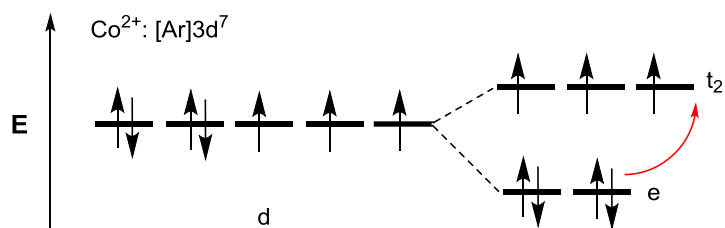
Zgodnie z teorią pola krystalicznego zdegenerowane orbitale d w kompleksach tetraedrycznych dzielą się na dwie grupy orbitali d o różnych energiach. Dwa orbitale (oznaczane zwykle jako e) mają niższą energię niż wyjściowe, pięciokrotnie zdegenerowane orbitale d, a trzy (oznaczane zwykle jako t_2) mają energię wyższą.



To rozszczepienie na dwie grupy orbitali wynika bezpośrednio ze kształtów orbitali d. W tetraedrycznym polu ligandów umieszczenie elektronów na orbitalach e ($d_{x^2-y^2}$ oraz d_{z^2}) jest korzystniejsze energetycznie niż umieszczenie elektronów na orbitalach t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).



W przypadku jonu kompleksowego $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, niebieski kolor wynika z możliwości wzbudzenia jednego z elektronów z orbitali e na jeden z orbitali t_2 . Wiąże się to z absorpcją światła pomarańczowego (długość fali ok. 600 nm), czyli stosunkowo niskiej energii w skali światła widzialnego. Absorpcja fali o niskiej energii wynika z kolei z tego, że rozszczepienie orbitali d w kompleksach tetraedrycznych jest zwykle stosunkowo małe w porównaniu do kompleksów oktaedrycznych.

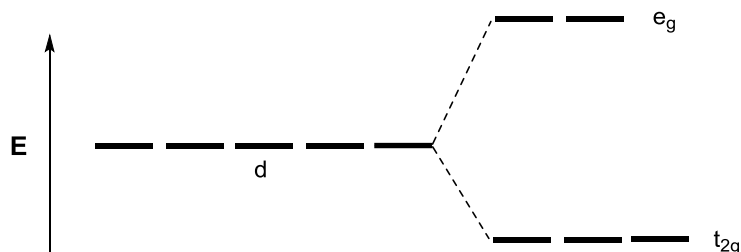


światło absorbowane	długość fali [nm]	światło nie absorbowane
czerwone	700 - 620	zielone
pomarańczowe	620 - 580	niebieskie
żółte	580 - 560	fioletowe
zielone	560 - 490	czerwone
niebieskie	490 - 430	pomarańczowe
fioletowe	430 -380	żółte

W przypadku jonu kompleksowego $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ brak koloru wynika z tego, że w przypadku całkowicie zapełnionej powłoki d nie ma możliwości wzbudzenia elektronowego, a więc także absorpcji promieniowania w zakresie światła widzialnego.

- b.** Konfiguracja elektronowa atomu Co to $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$, natomiast konfiguracja elektronowa jonu Co^{3+} to $[\text{Ar}]3d^6$. Oznacza to, że w przypadku wysokospinowego kompleksu $[\text{CoF}_6]^{3-}$ mamy 4 niesparowane elektrony i paramagnetyczny kompleks, a w przypadku niskospinowego kompleksu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ mamy 0 niesparowanych elektronów i kompleks diamagnetyczny.

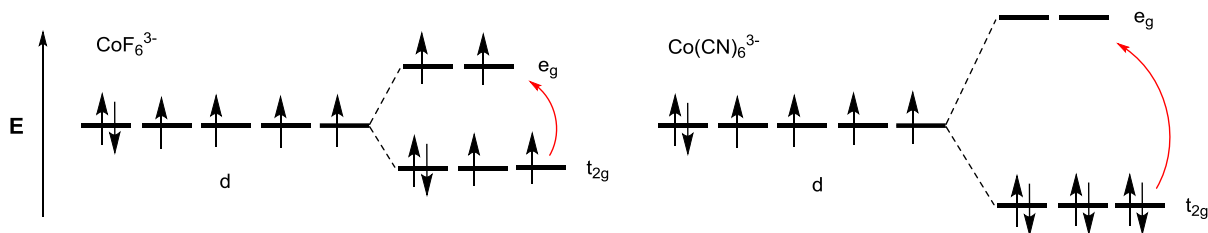
Zgodnie z teorią pola krystalicznego zdegenerowane orbitale d w kompleksach oktaedrycznych dzielą się na dwie grupy orbitali d o różnych energiach. Dwa orbitale (oznaczane zwykle jako e_g do których należą orbitale $d_{x^2-y^2}$ oraz d_{z^2}) mają wyższą energię niż wyjściowe, pięciokrotnie zdegenerowane orbitale d, a trzy (oznaczane zwykle jako t_{2g} do których należą orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) mają energię niższą.



Zgodnie z teorią pola krystalicznego ligandy mają różną zdolność do rozszczepiania energetycznego orbitali d, zarówno w kompleksach tetraedrycznych jak i oktaedrycznych. Tzw. kompleksy słabego pola (takie jak F^-) powodują małe rozszczepienie energetyczne orbitali d, co prowadzi zwykle do powstania kompleksów wysokospinowych, ponieważ elektrony najpierw są umieszczane na wyższych poziomach energetycznych, a dopiero później są parowane (zgodnie z regułą Hunda). Tzw. kompleksy silnego pola (takie jak CN^-) powodują duże rozszczepienie energetyczne orbitali d, co prowadzi zwykle do powstania kompleksów niskospinowych, ponieważ elektrony najpierw są parowane na orbitalach o niższej energii, a potem dopiero umieszczane na wyższych poziomach energetycznych.

W przypadku jonu kompleksowego $[\text{CoF}_6]^{3-}$, niebieski kolor wynika z absorpcji światła pomarańczowego (długość fali ok. 600 nm), czyli stosunkowo niskiej energii w skali światła widzialnego. Niska energia jest konsekwencją tego, że rozszczepienie orbitali d w kompleksach oktaedrycznych zawierających ligandy słabego pola jest stosunkowo małe. Pomarańczowy kolor kompleksu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ jest wynikiem absorpcji światła niebieskiego (długość fali ok. 450 nm), czyli stosunkowo wysokiej energii w skali światła

widzialnego. Wysoka energia wynika z tego, że rozszczepienie orbitali d w kompleksach oktaedrycznych zawierających ligandy silnego pola jest stosunkowo duże.



c. Wzór na przybliżoną wartość momentu magnetycznego kompleksów to:

$$\mu = [n \cdot (n+2)]^{1/2}$$

gdzie n to liczba niesparowanych elektronów w kompleksie, a otrzymana wartość jest w jednostkach - magnetonach Bohra (1 magneton Bohra = $9,274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$).

Dla jonu kompleksowego $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $n = 3$, czyli $\mu = [3 \cdot (3+2)]^{1/2} = 3,9$.

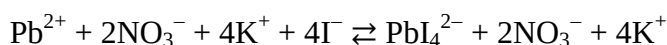
Dla jonu kompleksowego $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ $n = 0$, czyli $\mu = [0 \cdot (0+2)]^{1/2} = 0$

Dla jonu kompleksowego $[\text{CoF}_6]^{3-}$ $n = 4$, czyli $\mu = [4 \cdot (4+2)]^{1/2} = 4,9$.

Dla jonu kompleksowego $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$ $n = 0$, czyli $\mu = [0 \cdot (0+2)]^{1/2} = 0$.

d. Jon Pb^{2+} w tym kompleksie ma konfigurację elektronową $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$, czyli ma wszystkie elektrony sparowane, a zatem nie jest paramagnetyczny.

e. W roztworze zachodzi reakcja:



Stężenia jonów przed reakcją:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{K}^+] = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{I}^-] = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Stężenia po reakcji:

Jony NO_3^- oraz K^+ nie reagują, więc ich stężenia pozostają takie same.

0,1 mola jonów Pb^{2+} reaguje z 0,4 mola jonów I^- tworząc PbI_4^{2-} i pozostawiając 0,4 mola jonów I^- , ponieważ jony I^- były w nadmiarze.

Założmy, że stała trwałości kompleksu PbI_4^{2-} jest dość wysoka: możemy wtedy przyjąć, że końcowe stężenie jonów I^- w roztworze to $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a stężenie jonów PbI_4^{2-} jest w bardzo dobrym przybliżeniu równe $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Stężenie jonów Pb^{2+} możemy obliczyć ze stałej trwałości kompleksu:

$$\beta_4 = \frac{[\text{PbI}_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^4}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{PbI}_4^{2-}]}{\beta_4 [\text{I}^-]^4} = \frac{0,1}{3 \cdot 10^4 \cdot [0,4]^4} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ostatecznie stężenia po reakcji wynoszą:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{K}^+] = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{I}^-] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(W rzeczywistości stała trwałości kompleksu PbI_4^{2-} jest stosunkowo niska. Jeśli przyjmiemy, że po reakcji $[\text{Pb}^{2+}] = x$, to możemy zapisać, że $[\text{PbI}_4^{2-}] = 0,1-x$ oraz $[\text{I}^-] = 0,4+x$. Podstawiając te wartości do równania otrzymujemy:

$$\beta_4 = \frac{[\text{PbI}_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^4} \quad \beta_4 = \frac{0,1-x}{x(0,4+x)^4}$$

Rozwiązując ten wielomian piątego stopnia względem x otrzymujemy $x = 1,2 \cdot 10^{-4}$, czyli dla tak dużego nadmiaru jonów I^- popełniamy bardzo mały błąd. Ostatecznie stężenia po reakcji wynoszą:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{K}^+] = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{I}^-] = 0,4 + 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = 0,1 - 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B3

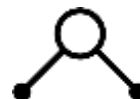
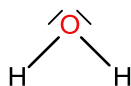
- a.** Z informacji podanych w zadaniu wynika, że związek **A** jest uwodnionym azotanem(V) uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Jedyną stałą pozostałością z rozkładu tego związku jest U_3O_8 . 1 mol tego tlenku powstaje z 3 moli związku **A**. Ubytek masy pozwala na policzenie zawartości wody w tym związku:

$$\frac{6,820 \text{ g}}{3,812 \text{ g}} = \frac{3 \cdot (394,03 + 18,016 \cdot x)}{842,09}$$

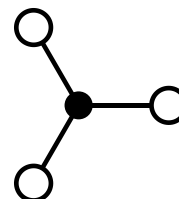
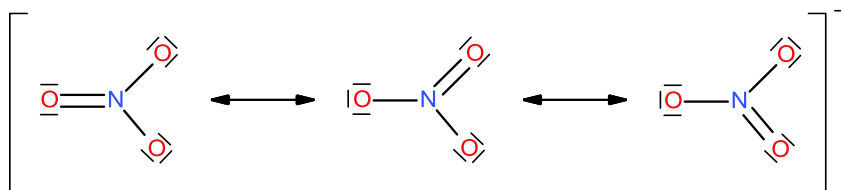
Stąd $x = 6,00$, więc wzór związku **A** to $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- b.** Z treści zadania wynika, że dwukleszczowymi ligandami **D** są aniony azotanowe(V), a ligandami **E** są cząsteczki wody.

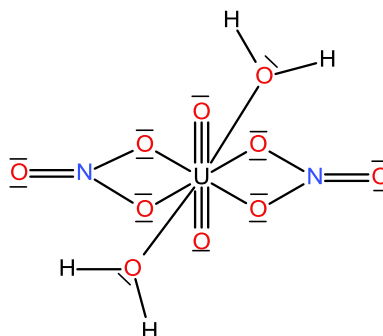
Woda ma budowę kątową (hybrydyzacja orbitali tlenu sp^3) i następujący powiązany z nią wzór elektronowy:



Natomiast aniony azotanowe(V) wykazują budowę płaską trójkątną (hybrydyzacja sp^2) i odpowiada im następujący wzór elektronowy:

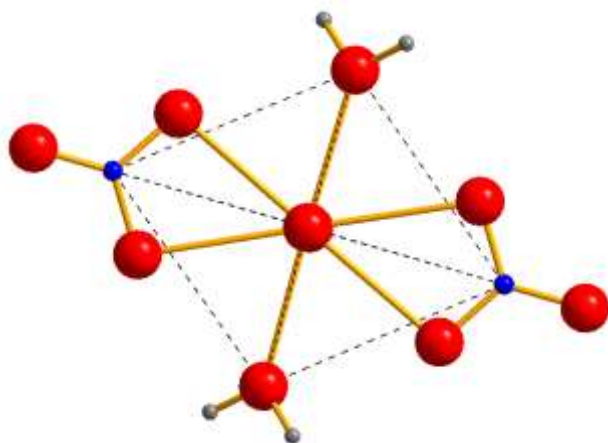


- c.** Z treści zadania wynika poniższy wzór elektronowy Lewisa cząsteczki $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$:

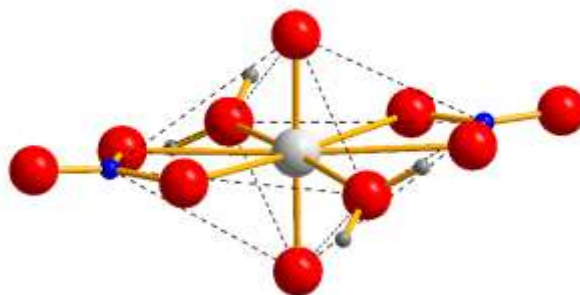


Wzór ten można by rozszerzyć o kolejne struktury rezonansowe obrazujące delokalizację wiązania podwójnego N=O w obrębie ligandów azotanowych. Warto zauważyć, iż wiązania uran-tlen w kationie uranylowym są wiązaniami wielokrotnymi i są one zdecydowanie krótsze niż wiązania uranu z atomami tlenu z pozostałych ligandów.

W centrum tej cząsteczki znajduje się uran, który ma zdeformowane otoczenie oktaedryczne. W pozycjach aksjalnych znajdują się dwa ligandy tlenkowe tworzące wraz z uranem kation uranylowy UO_2^{2+} , zaś w pozycjach ekwatorialnych znajdują się atomy tlenu cząsteczek wody i atomy azotu z dwukleszczowych ligandów azotanowych(V). Aniony azotanowe(V) znajdują się w płaszczyźnie ekwatorialnej cząsteczki, natomiast atomy wodoru z cząsteczek wody znajdują się poza tą płaszczyzną:



widok wzdłuż osi kationu uranylowego



widok z boku

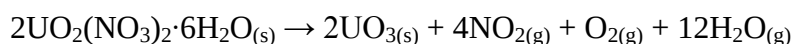
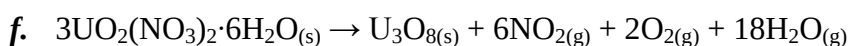
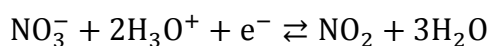
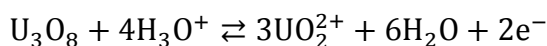
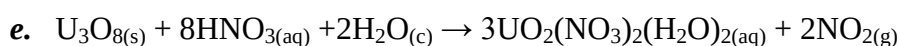
Powyższy wzór cząsteczkowy azotanu(V) uranylu wskazuje, że w strukturze krystalicznej związku A na jedną cząsteczkę azotanu(V) uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ przypadają 4 cząsteczki wody krystalizacyjnej.

- d.** Informacja o tym, że gaz **B** jest brunatny i wydziela się podczas roztwarzania U_3O_8 w kwasie azotowym(V) pozwala stwierdzić, iż jest to tlenek azotu(IV) NO_2 . Z kolei jedynym paramagnetycznym składnikiem powietrza jest ditlen, co pozwala jednoznacznie zidentyfikować gaz **C** jako ditlen O_2 .

Informacja o tym, że uran występuje na stopniach utlenienia od +3 do +6 oraz stechiometria tlenku U_3O_8 pozwalają stwierdzić, że uran może występować na następujących stopniach utlenienia:

- +6 i +4 w proporcji 2:1, ponieważ $2 \cdot (+6) + 1 \cdot (+4) + 8 \cdot (-2) = 0$
- +6 i +5 w proporcji 1:2, ponieważ $1 \cdot (+6) + 2 \cdot (+5) + 8 \cdot (-2) = 0$

Określenie stopnia utlenienia uranu w mieszanych tlenkach nie jest zadaniem prostym i przypisanie stopni utlenienia uranu w tlenku U_3O_8 było przedmiotem szczegółowych badań. Ostatnie badania absorpcji promieniowania rentgenowskiego oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwoliły stwierdzić, że uran występuje w tym związku na +6 i +5 stopniu utlenienia.



g. Do rozwiązania tego problemu skorzystamy ze wzoru Wulfa-Braggów:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

oraz z równania kwadratowego dla układu regularnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Sporządzmy tabelę, która w pierwszej kolumnie zawierać będzie liczbę porządkową refleksu, w drugiej kolumnie kąt 2θ , przy którym pojawił się refleks, w trzeciej kolumnie odległość międzypłaszczyznową odpowiadającą temu refleksowi, a w czwartej odwrotność kwadratu tej odległości międzypłaszczyznowej:

Lp.	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	$d^{-2}/\text{\AA}^{-2}$	(5)	(6)	hkl faza 1	hkl faza 2	(9)	(10)	$a/\text{\AA}$ faza 1	$a/\text{\AA}$ faza 2
1	28,245	3,15702	0,10033	3,00	2,47	111		3		5,468	
2	31,210	2,86353	0,12195	3,65	3,00		111		3		4,960
3	32,728	2,73409	0,13377	4,00	3,29	200		4		5,468	
4	35,001	2,56157	0,15240	4,56	3,75						
5	35,559	2,52264	0,15714	4,70	3,87						
6	36,193	2,47989	0,16261	4,86	4,00		200		4		4,960
7	46,961	1,93330	0,26755	8,00	6,58	220		8		5,468	
8	52,116	1,75355	0,32521	9,72	8,00		220		8		4,960
9	55,707	1,64871	0,36788	11,00	9,05	311		11		5,468	
10	58,416	1,57854	0,40132	12,00	9,87	222		12		5,468	

Identyfikacja wskaźników refleksów oraz ich przypisanie do faz najwygodniej jest przeprowadzić na podstawie odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych, ponieważ zgodnie z powyższym równaniem kwadratowym stosunki odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych dla płaszczyzn z jednej fazy są liczbami naturalnymi.

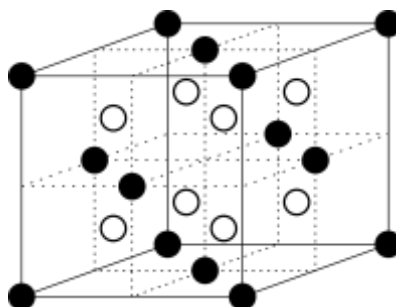
Z treści zadania wynika, że obie fazy **F** i **G** krystalizują w układzie regularnym i sieci ściennie centrowanej. Zatem wszystkie refleksy mają albo wszystkie wskaźniki Millera hkl parzyste, albo wszystkie wskaźniki Millera nieparzyste. Dopuszczalne są więc wskaźniki 111, 200, 220, 311, 222, 331 itd. Aby sprawdzić, które refleksy należą do której fazy, należy na początek podzielić odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez jedną trzecią najmniejszej odległości międzypłaszczyznowej (1/3 wynika z tego, że refleks przy najniższej wartości kąta 2θ w przypadku sieci ściennie centrowanej będzie refleksem o wskaźnikach 111 i suma kwadratów wskaźników wynosi 3). Wynik tego dzielenia znajduje się w kolumnie 5. Po przeanalizowaniu wartości w tej kolumnie widzimy, że liczby zbliżone do naturalnych występują dla refleksów 1, 3, 7, 9 i 10, a zatem te refleksy należą do fazy 1 regularnej ściennie centrowanej. Następnie podzielimy wszystkie odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez jedną trzecią kwadratu odległości międzypłaszczyznowej odpowiadającej refleksowi 2 – najniżej kątowemu refleksowi nie należącemu do fazy 1. Analiza wyników dzielenia znajdujących się w kolumnie 6 wskazuje, że do fazy 2 regularnej ściennie centrowanej należą refleksy 2, 6 i 8. W przypadku refleksów 4 i 5 w obu przypadkach otrzymaliśmy liczby niebędące w przybliżeniu liczbami naturalnymi, co wskazuje, iż nie należą one ani do fazy 1, ani fazy 2. Są to zatem refleksy pochodzące od nieprzereagowanego uranu.

Kolumny 7 i 8 zawierają wskaźniki Millera refleksów, odpowiednio fazy 1 i fazy 2, zaś kolumny 9 i 10 zawierają sumy kwadratów odpowiednich wskaźników Millera faz 1 i 2. W kolumnach 11 i 12 obliczone są wartości stałej sieciowej odpowiednio fazy 1 i 2 dla odpowiednich refleksów. Średnia wartość stałej a fazy 1 wynosi 5,468 Å, zaś dla fazy 2 4,960 Å.

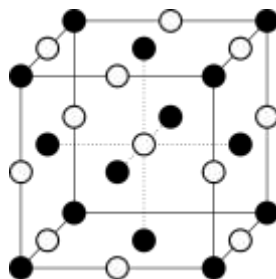
Liczba jonów przypadających na komórkę elementarną w strukturze fluorytu wynosi 12, a w strukturze typu NaCl jedynie 8, co, przy porównywalnych wymiarach jonów, pozwala stwierdzić, że faza 1 o większej wartości stałej sieciowej to faza **F**, a faza 2 to faza **G**. Zatem $a_F = 5,468$ Å, a $a_G = 4,960$ Å.

- h.** Można przypuszczać, że reakcja uranu z dwutlenkiem węgla będzie prowadzić do tlenku i węgliku uranu, ponieważ w obu tych związkach uran występuje na tym samym stopniu utlenienia i jeden z nich ma strukturę typu NaCl (związek **G**) a drugi - typu CaF_2 (związek **F**). Można zatem przypuszczać, że związek **G** to węglik uranu(IV) UC, a związek **F** to tlenek uranu(IV) UO_2 .

Komórka elementarna fazy **F** (czarne i białe kulki oznaczają odpowiednio atomy uranu i tlenu):



Komórka elementarna fazy **G** (struktura ta jest identyczna bez względu na to, czy czarne i białe kulki oznaczają odpowiednio atomy uranu i węgla, czy odwrotnie):



- i.** $2\text{U}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{UC}_{(s)} + \text{UO}_{2(s)}$
- j.** Liczba koordynacyjna uranu w UC wynosi 6 a w UO_2 8. Dlatego należy wyznaczyć promień jonowy jonu U^{4+} opierając się na strukturze krystalicznej tlenku UO_2 . Z powyższego rysunku fazy **F** wynika, że odległość między jonem U^{4+} a anionem O^{2-} równa jest $\frac{1}{4}$ długości przekątnej komórki elementarnej:

$$r_{\text{U}^{4+}}(8) + r_{\text{O}^{2-}}(4) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{stąd } r_{\text{U}^{4+}} = \frac{5,468\sqrt{3}}{4} - 1,38 = 0,99 \text{ Å.}$$

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że liczby koordynacyjne anionów w UC i UO_2 wynoszą odpowiednio 6 i 4. Jest to związane z tym, że iloczyn liczby koordynacyjnej kationu i jego współczynnika stechiometrycznego we wzorze sumarycznym związku musi być równy analogicznemu iloczynowi dla anionu. W tym przypadku $6 \cdot 1 = 6 \cdot 1$ dla węgliku uranu(IV) i $8 \cdot 1 = 4 \cdot 2$ dla tlenku uranu(IV).

Rozwiązanie zadania B4

a. Wzór sumaryczny węglanu uranylu(VI) to UO_2CO_3

b. W wyniku rozpadu U-235 powstaje Th-231. ${}^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{231}_{90}\text{Th}$

c. Ze względu na bardzo długi okres półtrwania izotopu A, wyrażenie: $e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}^A} t}$ jest praktycznie równe 1.

Dodatkowo, ponieważ $(T_{1/2}^A - T_{1/2}^B) \cong T_{1/2}^A$, wyrażenie $\frac{T_{1/2}^A}{T_{1/2}^A - T_{1/2}^B}$ także równa się 1.

Ostatecznie, równanie (1) przyjmuje postać:

$$A_B = A_A^0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}^B} t}\right)$$

d. Wyrażenie na K_{so} węglanu uranylu(VI) przyjmuje postać: $K_{\text{so}} = [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S^2$

Po podstawieniu danych, $S = \sqrt{10^{-14,760}} = 4,17 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jest to stężenie uranu w roztworze. Dla $t = 30$ dni $A_B \cong A_A^0$, czyli aktywność U-235 i Th-231 jest praktycznie taka sama.

Liczba atomów U-235 zawartych w 1 dm^3 roztworu wynosi:

$$N_{\text{U-235}} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,17 \cdot 10^{-8} = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ atomów}$$

a ich aktywność wynosi:

$$A_{\text{U-235}} = \frac{\ln 2}{7,038 \cdot 10^8 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} \cdot 2,5 \cdot 10^{16} \frac{\text{rozp.}}{\text{s}} = 0,78 \frac{\text{rozp.}}{\text{s}}$$

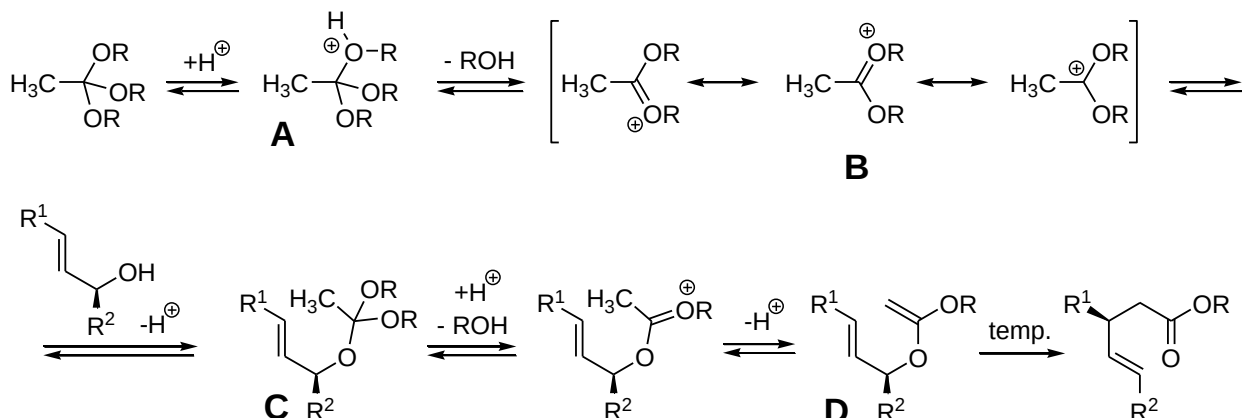
Liczba $7,038 \cdot 10^8 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60$ wynika z potrzeby przeliczenia podanego w latach okresu półrozpadu U-235 na sekundy. Jako długość roku kalendarzowego (uwzględniając lata przestępne) przyjęto wartość 365,25 dni, aczkolwiek w obliczeniach można także użyć wartości 365 dni. Nie prowadzi to do istotnych zmian liczbowych obliczanych wartości.

Aktywność promieniotwórcza roztworu pochodząca od zawartych w nim izotopów U-235 oraz Th-231 wynosi więc:

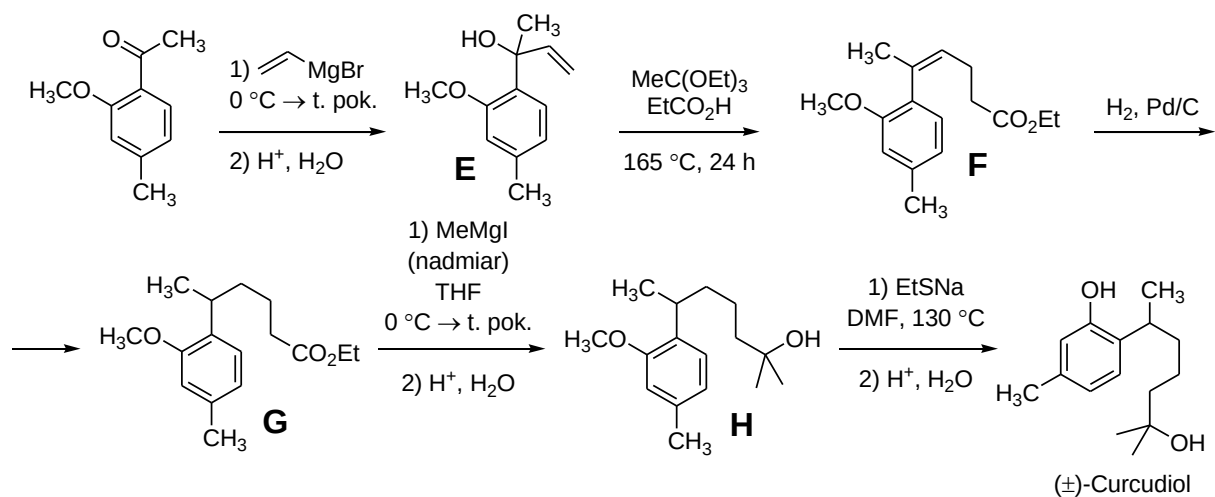
$$A = 2 \cdot A_{\text{U-235}} = 1,56 \frac{\text{rozp.}}{\text{s}} = 156 \frac{\text{rozp.}}{100\text{s}}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a., b.

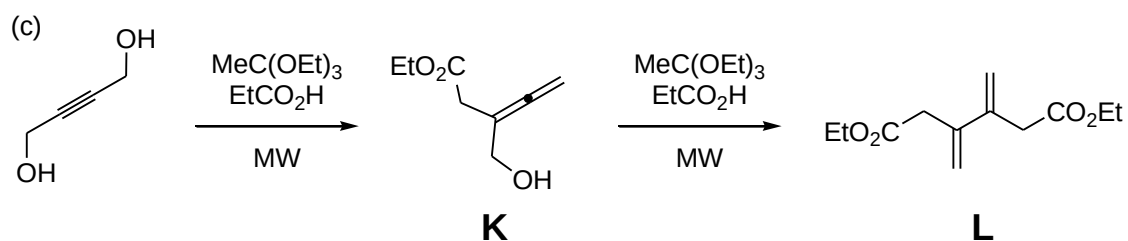
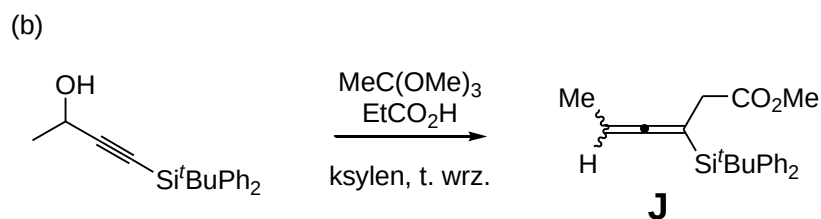
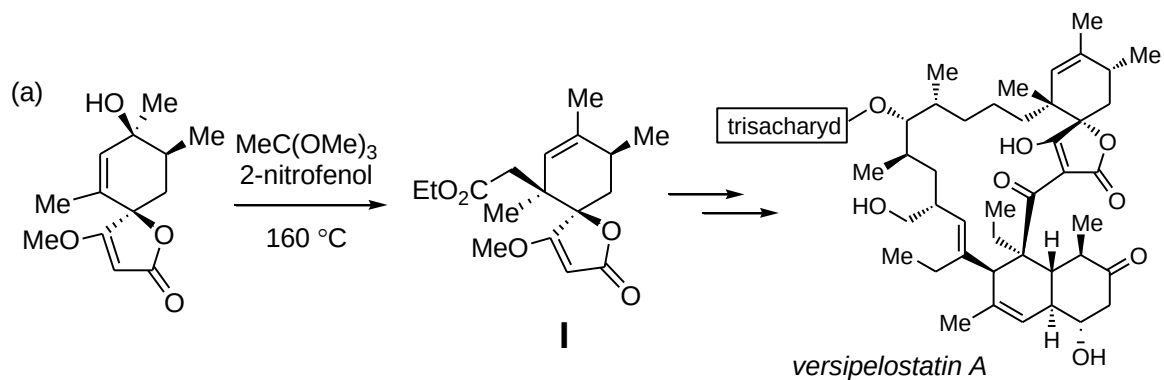


c.



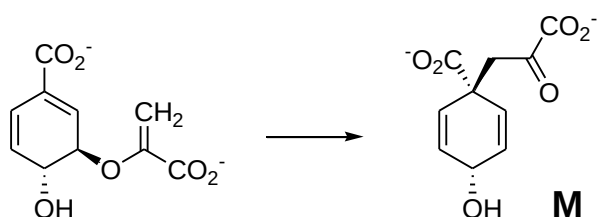
d. EtSMe, substytucja nukleofilowa $\text{S}_{\text{N}}2$

e.



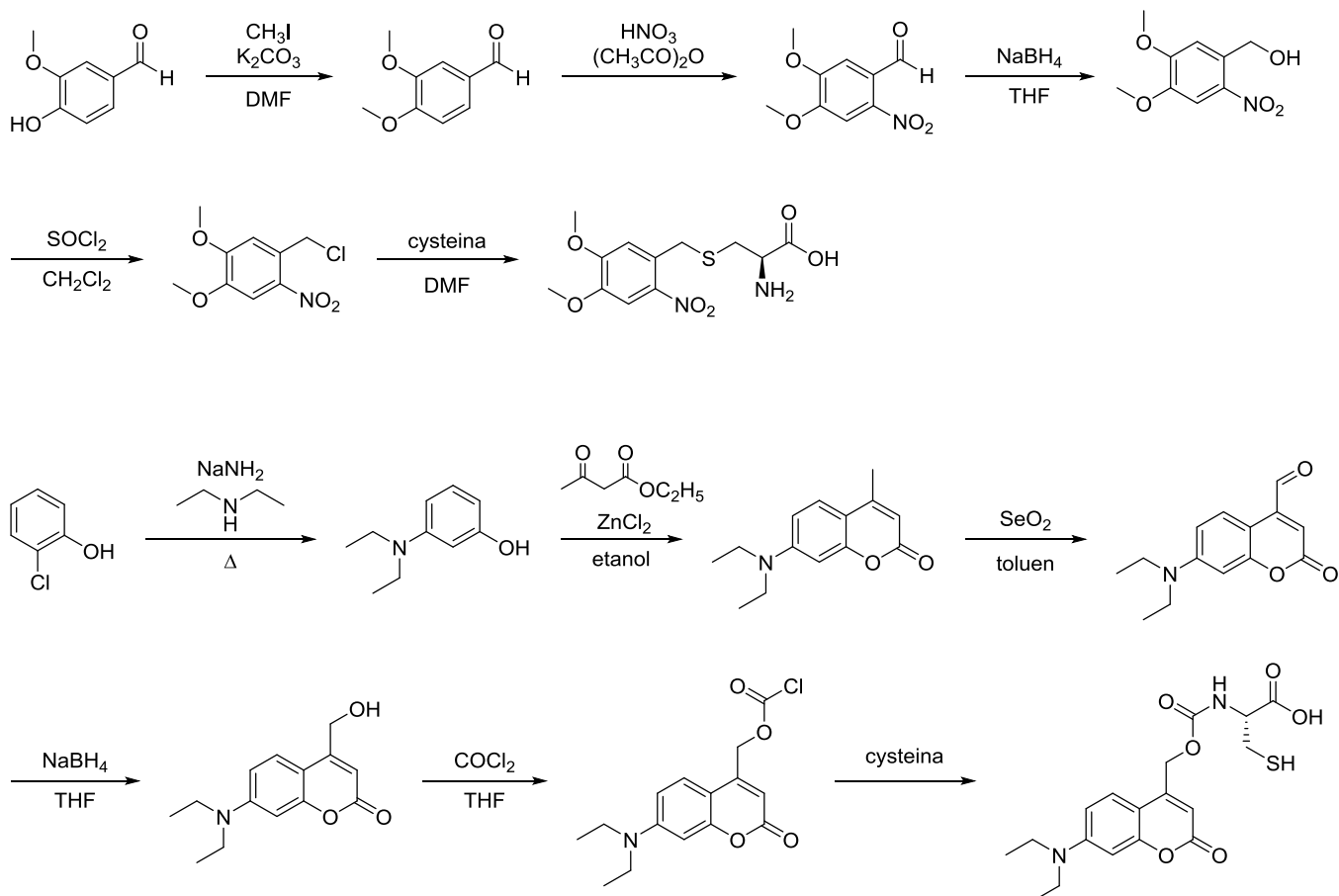
MW – promieniowanie mikrofale

f.

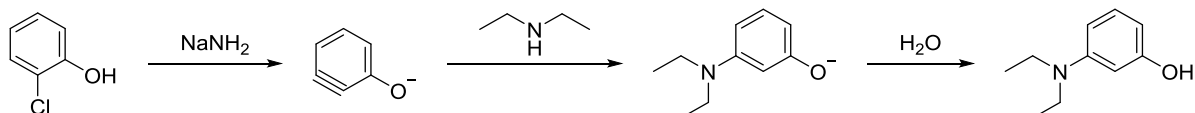


ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

a.



b.



c. Promieniowaniem o większej długości fali (niższej energii) wzbudzany jest chromofor obecny w związkach X2 i Y2, ponieważ ma on większą liczbę sprzężonych wiązań podwójnych.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

I

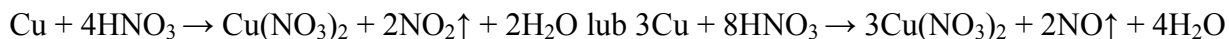
- a. Operacja 1. Przeprowadzenie próbki do roztworu przez rozтворzenie stopu w kwasie utleniającym, redukcja kwasu azotowego(V) do tlenków azotu. Niebieska barwa roztworu wskazuje na obecność akwakompleksów miedzi.
- Operacja 2. Wytrącenie PbSO_4 , odparowanie roztworu ma na celu usunięcie kwasu azotowego, co pozwala na ograniczenie rozpuszczalności PbSO_4 . Zanik niebieskiej barwy jest wynikiem odparowania wody i utworzenia soli bezwodnych.
- Operacja 3. Dodanie wody i ogrzewanie roztworu ma na celu przeprowadzenie bezwodnych soli miedzi i cynku w sole uwodnione - dobrze rozpuszczalne, w odróżnieniu od trudno rozpuszczalnego PbSO_4 .
- Operacja 4. Odsączenie krystalicznego osadu siarczanu(VI) ołowiu i przemycie rozcieńczonym kwasem siarkowym ma na celu odmycie jonów miedzi i cynku oraz ograniczenie rozpuszczalności PbSO_4 .
- Operacja 5. Rozpuszczenie osadu PbSO_4 z utworzeniem octanowego kompleksu ołowiu.
- Operacja 6. Oddzielanie jonów ołowiu od substancji nierozpuszczalnych np SiO_2 aq, BaSO_4 , bibuły.
- Operacja 7. Wytrącenie osadu dichromianu ołowiu, przetworzenie PbCr_2O_7 w trudniej rozpuszczalny PbCrO_4 .

Operacja 8. Odmycie nadmiaru jonów chromianowych do zaniku w przesączu tych jonów, brak brunatnego zabarwienia z jonami srebra

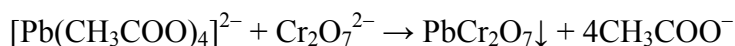
Operacja 9. Wysuszenie osadu do stałej masy ma na celu uzyskanie osadu o cechach wymaganych w analizie wagowej.

Operacja 10. Obliczanie ilości ołowiu wydzielonego w postaci chromianu ołowiu przez pomnożenie masy osadu przez empiryczny mnożnik analityczny.

b. roztwarzanie stopu



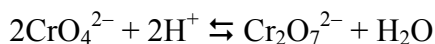
strącenie osadu dichromianu ołowiu



przekształcenie osadu dichromianu ołowiu w chromian ołowiu



c. Równowagę pomiędzy jonami chromianowymi(VI) a dichromianowymi(VI) można zapisać równaniami:



W roztworze octanu amonowego i 5% kwasu octowego (pH ok. 3) równowaga pomiędzy jonami chromianowymi a dichromianowymi jest przesunięta w kierunku jonów dichromianowych. Tak więc wytrąca się żółty osad dichromianu ołowiu. Podczas ogrzewania tworzy się trudniej rozpuszczalny, pomarańczowy osad chromianu ołowiu.

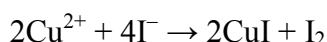
d. Masa wysuszonego do stałej masy chromianu(VI) ołowiu wynosi:

$$15,0826 \text{ g} - 14,9875 \text{ g} = 0,0951 \text{ g}$$

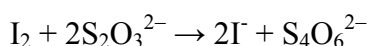
Teoretyczny mnożnik analityczny wynosi $M_{\text{Pb}}/M_{\text{PbCrO}_4} = 207,19/323,19 = 0,6411$

Po użyciu teoretycznego mnożnika analitycznego uzyskany wynik to 0,0610 g ołowiu, zaś po użyciu empirycznego mnożnika analitycznego wynik wynosi 0,0607 g ołowiu. Różnica stanowi zawyżony o 0,5% wynik oznaczania ołowiu.

e. Oznaczanie miedzi w roztworze po oddzieleniu ołowiu można wykonać redoksometrycznie, wykorzystując reakcję jonów jodkowych z jonami miedzi(II) według równania reakcji:



Aby uniknąć błędu wynikającego z utleniania jonów jodkowych tlenem z powietrza, szczególnie w środowisku o dużej kwasowości lub obecności kwasu azotowego(V), reakcję prowadzi się w środowisku kwasu octowego. Wydzielony jod odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.



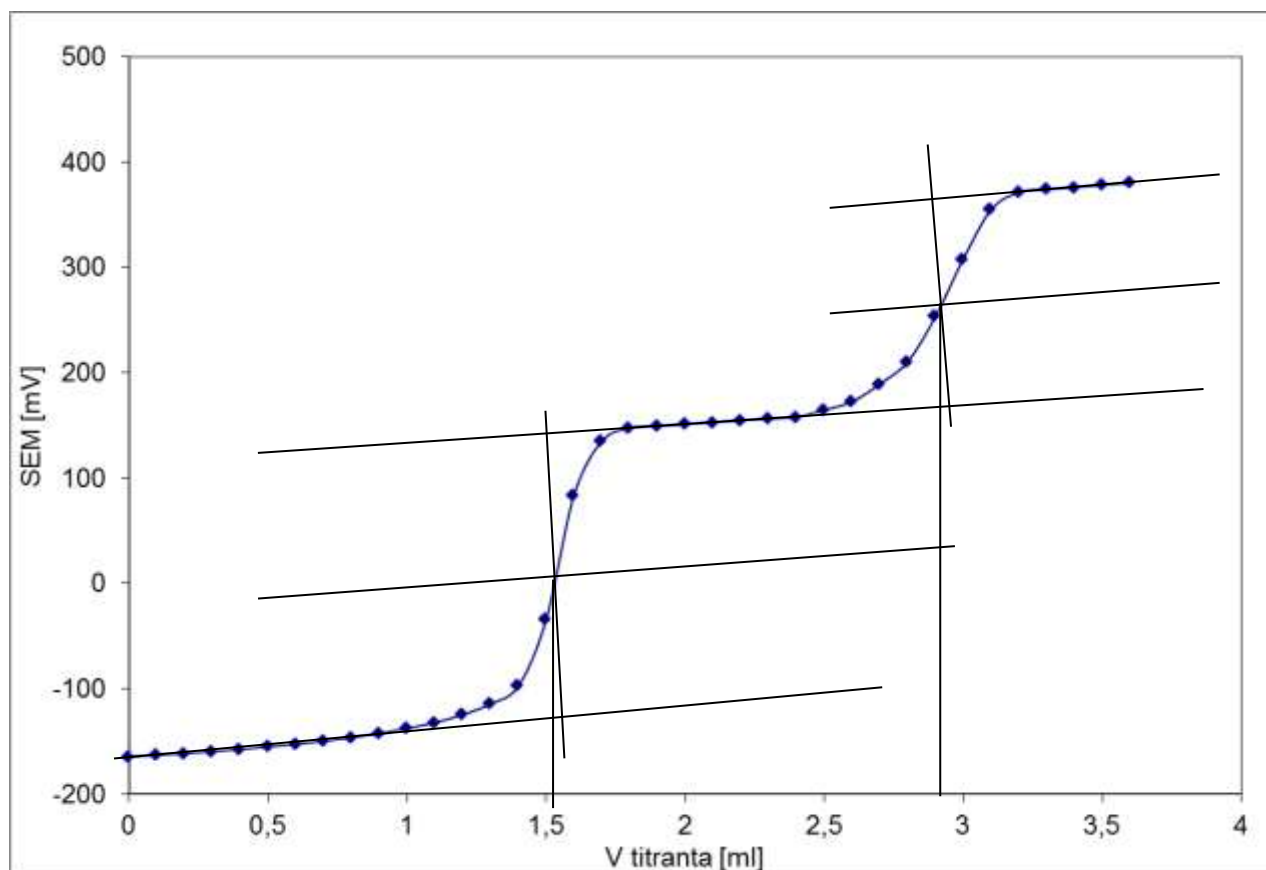
Liczba milimoli zużytego tiosiarczanu odpowiada liczbie milimoli jonów miedzi(II).

II

- a. Łatwiej rozpuszczalny jest siarczek manganu. Dla jonów manganu o stężeniu $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($-\log[\text{Mn}^{2+}] = 3$) początek strącania nastąpi przy $\text{pH} = \frac{1}{2}(22 - 15,2 + 3) = 4,9$
Dla $\text{pH} = \frac{1}{2}(22 - 26,1 + 3) = -0,5$ nastąpi początek strącania CdS.
Dla całkowitego wydzielenia CdS – $\text{pH} = \frac{1}{2}(22 - 26,1 + 6) = 0,95$.
Dla selektywnego wydzielenia CdS, pH roztworu powinno być w zakresie $0,95 < \text{pH} < 4,9$.
- b. Dla jonów manganu o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ strącanie nastąpi przy $\text{pH} = \frac{1}{2}(22 - 15,2 + 1) = 3,9$.
W celu selektywnego wydzielenia CdS, pH roztworu powinno wynosić $0,95 < \text{pH} < 3,9$.
- c. Aby wytrącić ilościowo MnS (stężenie w roztworze nad osadem $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) należy doprowadzić do $\text{pH} = \frac{1}{2}(22 - 15,2 + 6) = 6,4$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

- a. krzywa miareczkowania wykreślona na podstawie danych:



Z wykorzystaniem metody graficznej, znaleziono objętości punktów końcowych:

PK1 – 1,505 ml i PK2 – 2,90 ml.

- dla miareczkowania strąceniowego, w pierwszej kolejności strąca się sól najtrudniej rozpuszczalna, a więc charakteryzująca się najniższym iloczynem rozpuszczalności. Dopiero po całkowitym odmiareczkowaniu tego jonu, strącać się będzie sól o wyższym iloczynie rozpuszczalności. Na podstawie podanych wartości iloczynów rozpuszczalności można więc stwierdzić, że w PK1 został odmiareczkowany jon B^- , a w PK2 jon Cl^- .

- biorąc pod uwagę miano titranta i jego objętość w PK1, ilość jonów B^- w próbce wynosi $0,01505 \cdot 10^{-3}$ mola. Różnica objętości między PK1 a PK2 wynosi 1,395 ml, stąd ilość jonów Cl^- w próbce wynosi $0,01395 \cdot 10^{-3}$ mola.