

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Strącanie osadów

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

Polecenia:

- Oblicz iloczyn rozpuszczalności (K_{so}) tej soli.
- Do 10 ml roztworu zawierającego $3\cdot 10^{-5}$ mola jonów F^- dodano 20 ml roztworu zawierającego $3\cdot 10^{-4}$ mola jonów Pb^{2+} . Czy wytrąci się osad PbF_2 ? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.

ZADANIE A2

Związki siarki jako popularne utleniacze

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

Polecenia:

- Napisz reakcje elektrodowe zachodzące w trakcie elektrolizy roztworu kwasu siarkowego(VI) prowadzące do otrzymania kwasu **C**. Oblicz stężenie molowe kwasu **C** po elektrolizie 100 cm^3 50% roztworu kwasu siarkowego(VI), wiedząc, że na katodzie i anodzie wydzielilo się odpowiednio $20,0$ i $5,0 \text{ cm}^3$ gazów. W obliczeniach załóż warunki normalne i brak zmiany objętości roztworu.
- Wiedząc, że masa molowa soli **A** wynosi $228,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ustal wzór soli **A**.
- Zapisz reakcje rozkładu kwasu **C** oraz alternatywną reakcję otrzymywania kwasu **D**.
- Narysuj wzory elektronowe Lewisa anionów kwasów **C** i **D**.
- Sól **B** jest handlowo dostępna w postaci stabilnej soli potrójnej. Zawiera ona dwie inne, stabilne i nie będące utleniaczami sole **M1** i **M2** w stosunku molowym 1:1.
Wiedząc, że masa molowa soli potrójnej wynosi $307,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, we wszystkich solach występuje siarka i ten sam kation metalu, którego zawartość wagowa w soli **B** wynosi $25,7\%$, określ wzór soli **B** i soli potrójnej.

Masy molowe (w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,00, O – 16,00, S – 32,065.

ZADANIE A3

Półogniwo chlorowe

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

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

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

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

$$E^\circ(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,360 \text{ V (względem SHE)}, 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Polecenia:

- Napisz równanie obrazujące równowagę ustalającą się w półogniwie chlorowym między gazowym chlorem a jonami chlorkowymi oraz równanie Nernsta dla tego układu.
- Oblicz potencjał tego półogniwa względem standardowego półogniwa wodorowego (SHE).
- Oblicz potencjał tego półogniwa względem półogniwa kalomelowego (SCE).
Potencjał elektrody kalomelowej (SCE) względem standardowej elektrody wodorowej (SHE) w temperaturze 25°C równa się + 0,244 V.
- Jak zmieni się potencjał badanego półogniwa, jeśli stężenie chlorków w roztworze wzrośnie 2,5-krotnie a ciśnienie gazowego chloru pozostanie bez zmian?

ZADANIE A4

Oznaczenia radiometryczne

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

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

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

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

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

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

Polecenia:

- Napisz jaki izotop powstaje w wyniku rozpadu H-3 oraz równanie omawianej przemiany promieniotwórczej.
- Po ilu latach, licząc od roku 2021, aktywność trytu spadnie poniżej 0,1 Bq/ml w analizowanej próbce?
- Rozstrzygnij, na podstawie dokonanych obliczeń, którą próbkę poddano powtórnej analizie.
- Oblicz, ile atomów H-2 znajduje się w 2 μg gazowego wodoru przyjmując, że tego zawartość stabilnego izotopu jest na poziomie 0,015% wagowych.

ZADANIE A5

Węglowodory w syntezie organicznej

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

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

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

III. Węglowodór **C** zawiera 92,3%_{mas.} węgla. W reakcji z Br₂ wobec kwasu Lewisa (np. FeBr₃) powstaje wyłącznie jeden produkt **C1** zawierający 50,9%_{mas.} bromu. Ponadto **C** nie reaguje z bromem w obecności światła.

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

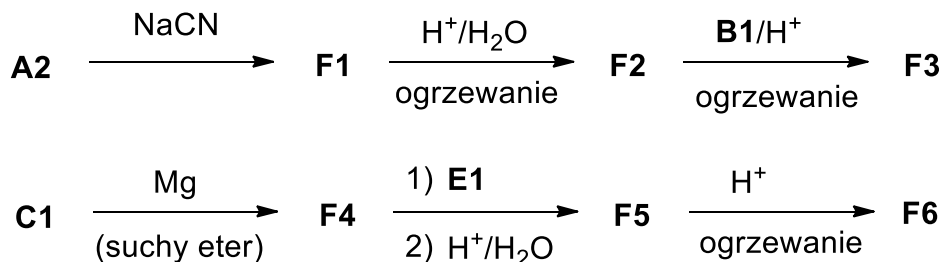
V. Węglowodór **E** to związek pośredni w przemysłowej syntezie ważnych pochodnych tlenowych **E1** i **E2**. Masa molowa **E** wynosi 120,0 g·mol⁻¹, a na skalę przemysłową jest otrzymywany w wyniku ogrzewania węglowodorów **B** i **C** w obecności kwasu Lewisa. Utlenianie związku **E** tlenem (reaguje 1 mol O₂) w obecności inicjatorów rodników, z następczym przegrupowaniem, prowadzi do otrzymania **E1** i **E2**. Ponadto wiadomo, że **E1** można również uzyskać utleniając **B1**. Natomiast **E2** łatwo ulega reakcji nitrowania, tworząc dwa główne produkty **E3** zawierające 10,1%_{mas.} azotu. Jeden z tych izomerów jest wykorzystywany w produkcji popularnego leku przeciwbólowego i przeciwgorączkowego **E4**.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

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

Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne związków **A – A2**, **B – B2**, **C**, **C1**, **D**, **D1**, **E – E3**.
- Podaj wzory strukturalne wszystkich możliwych produktów rodnikowego chlorowania **D**, zawierających 46,4%_{mas.} chloru. Uwzględnij wszystkie stereoisomery i zaznacz które z nich są enancjomerami.
- Ustal strukturę substancji aktywnej **E4** leku przeciwbólowego, zakładając że do jego syntezy użyto izomer **E3**, w którym grupa nitrowa położona jest dalej od drugiej grupy funkcyjnej. Odpowiedni izomer **E3** poddano działaniu żelaza w kwasie solnym. Po zobojętnieniu mieszaniny reakcyjnej uzyskany produkt potraktowano równomolową ilością bezwodnika octowego, w wyniku czego uzyskano związek **E4**.
- Uzupełnij poniższe schematy i podaj wzory strukturalne związków **F1–F6**.

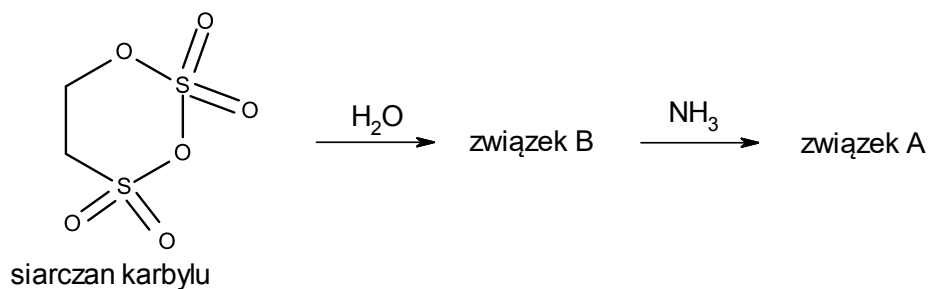


ZADANIE A6

Nietypowe aminokwasy

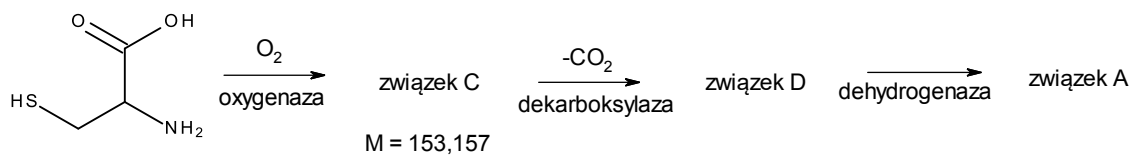
Powszechnie uważa się, że naturalnie występujące aminokwasy to wyłącznie związki zawierające grupę aminową oraz karboksylową. Istnieją jednak naturalne aminokwasy, które zawierają inne kwasowe grupy funkcyjne. Przykład takiego związku poznasz, rozwiązując poniższe zadanie.

Związek **A** to aminokwas pełniący ważne funkcje neuroprzekąźnikowe w mózgu, który w formie obojnaczej zawiera 25,6%_{mas.} siarki. Syntezę chemiczną związku **A** można przeprowadzić wychodząc z siarczanu karbylu, który jest związkiem powstającym w wyniku reakcji SO₃ z etylenem (Rys. 1.) Siarczan karbylu poddaje się hydrolizie, w wyniku której powstaje związek **B**. Związek ten poddaje się następnie reakcji z amoniakiem w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Po zakończeniu reakcji, usuwa się nadmiar amoniaku, zobojętnia mieszaninę reakcyjną i usuwa sole nieorganiczne, co prowadzi do otrzymania związku **A**.



Rysunek 1

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



Rysunek 2

Polecenia:

- a.** Ustal struktury związków **A-D**.
- b.** Porównaj kwasowość najbardziej kwasowej grupy funkcyjnej występującej w związku **A** z kwasowością grupy karboksylowej w β -alaninie.

Podpunkt do uzupełnienia na poziomie B:

- c.** Związki zawierające izotopy o jądrach magnetycznych można analizować za pomocą spektroskopii NMR. Wymień wszystkie warianty metody X NMR (wykorzystującej jądra X), gdzie X to jądro o naturalnej zawartości (abundancji) co najmniej 0,1% i spinie równym $1/2$, którymi to metodami można analizować związek **A**.

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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Wpływ protolizy na strącanie osadów

Oblicz, jakie będzie stężenie jonów ołowiu w roztworze będącym w równowadze z osadem PbF_2 ($pK_{\text{so}} = 7,37$) dla trzech różnych wartości pH: 1. pH = 7,0; 2. pH = 5,0; 3. pH = 3,0.

Ujemny logarytm ze stałej dysocjacji dla słabego kwasu HF, $pK_a(\text{HF}) = 3,2$.

ZADANIE B2

Kompleksy – struktury i kolory

Związki kompleksowe o różnych jonach centralnych, ale zawierające te same ligandy (lub na odwrót) często różnią się znacznie właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Przykładem są cztery jony kompleksowe: $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ oraz $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$.

Polecenia:

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

- a. Tetraedryczny jon kompleksowy $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ jest niebieski i paramagnetyczny, a tetraedryczny jon kompleksowy $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ jest bezbarwny i diamagnetyczny?
- b. Oktaedryczny jon $[\text{CoF}_6]^{3-}$ jest niebieski i paramagnetyczny, a oktaedryczny jon kompleksowy $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ jest pomarańczowy i diamagnetyczny?
- c. Jakie są przybliżone wartości momentu magnetycznego tych jonów (w jednostkach magnetonu Bohra)?

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

- d. Czy ten jon jest paramagnetyczny?
- e. Jakie będzie stężenie poszczególnych jonów w roztworze jeśli do 1 dm³ 0,8-molowego roztworu KI dodamy 0,1 mola $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (zakładając, że objętość roztworu się nie zmienia)?
Stała trwałości kompleksu PbI_4^{2-} , $\beta_4 = 3 \cdot 10^4$. W obliczeniach pominij możliwość tworzenia się kompleksu PbI_3^- i innych kompleksów ołowiu.

ZADANIE B3

Nieorganiczne związki uranu

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

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

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

Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa oraz naszkicuj i omów budowę przestrzenną ligandów **D** i **E**.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa oraz naszkicuj i omów budowę przestrzenną cząsteczek wchodzących w skład związku **A**. Przedstaw tok rozumowania.
- Zidentyfikuj gazy **B** i **C**. Zaproponuj stopień/stopnie utlenienia uranu w tlenku U_3O_8 . Rozważ wszystkie możliwości.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania tlenku U_3O_8 w kwasie azotowym(V). Zapisz również równania reakcji połówkowych redoks.
- Zapisz w formie cząsteczkowej dwa równania reakcji rozkładu związku **A**, z których jedno prowadzi do tlenku U_3O_8 , a drugie do tlenku UO_3 .

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

- Przypisz refleksy obserwowane na dyfraktogramie proszkowym do odpowiednich faz, podaj ich wskaźniki Millera i wyznacz parametry komórki elementarnej kryształów związków **F** i **G**.
- Zidentyfikuj związki **F** i **G** oraz naszkicuj ich komórki elementarne.
- Zapisz reakcję uranu z dwutlenkiem węgla w formie cząsteczkowej.
- Oszacuj promień jonowy kationu uranu(IV) dla liczby koordynacyjnej 8.

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

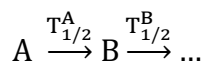
Wartości promieni jonowych (w nawiasach podano odpowiednią liczbę koordynacyjną):

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

ZADANIE B4

Równowagi promieniotwórcze

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



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

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

gdzie: A_B – aktywność izotopu potomnego (B) po czasie t , A_A^0 – aktywność izotopu macierzystego (A) dla $t = 0$, $T_{1/2}^A$ – okres półtrwania izotopu macierzystego, $T_{1/2}^B$ – okres półtrwania izotopu potomnego.

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

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

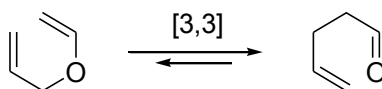
Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny węglanu uranylu(VI).
- Podaj, jaki izotop powstaje w wyniku rozpadu U-235 oraz równanie omawianej przemiany promieniotwórczej.
- Uprość równanie (1) przyjmując, że $T_{1/2}$ (izotop macierzysty) $\gg T_{1/2}$ (izotop potomny) oraz że okres półtrwania izotopu macierzystego jest bardzo długi.
- Stosując wzór uproszczony wyprowadzony w pkt. c., oblicz, jaka będzie aktywność promieniotwórcza roztworu (podana w liczbie rozpadów przypadających na 1 dm^3 w czasie 100 sekund) nad osadem po upływie 30 dni od momentu wprowadzenia soli do wody. Przyjmuj, że aktywność promieniotwórcza roztworu zależy tylko od stężenia izotopów macierzystego i potomnego.

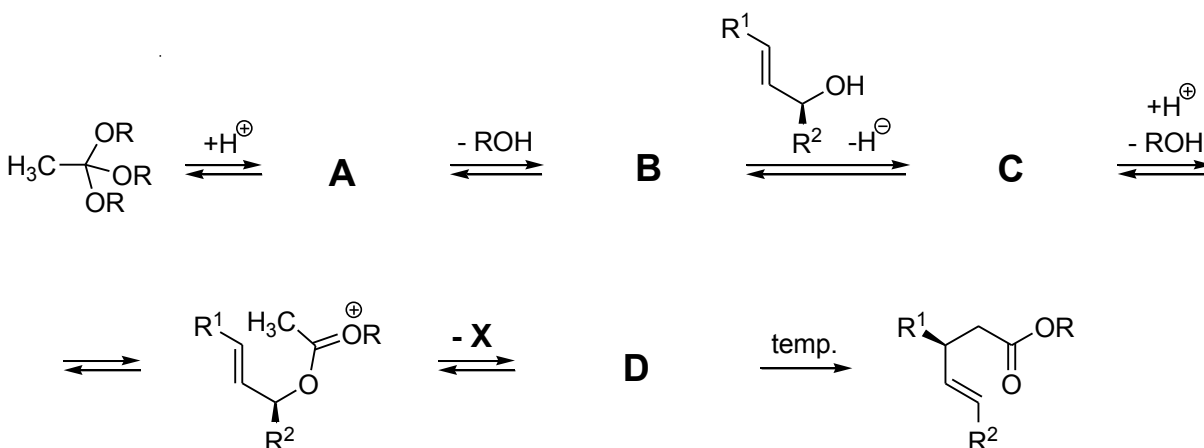
ZADANIE B5

Przegrupowania sigmatropowe

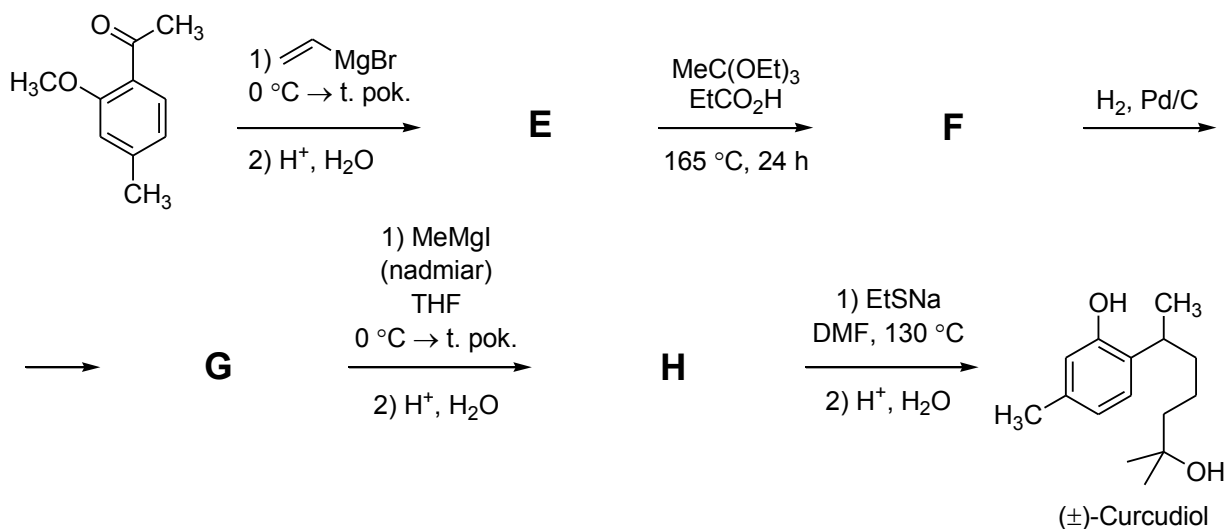
Przegrupowanie Claisena jest jedną z użytecznych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel w syntezie organicznej, wykorzystywaną w syntezie wielu złożonych związków naturalnych. Reakcja ta jest przykładem przegrupowania [3,3]-sigmatropowego i zachodzi z udziałem eterów allilowo-winylowych i ich różnorodnych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



- a. Jednym z szeroko stosowanych wariantów przegrupowania Claisena jest przegrupowanie Johnsona-Claisena, prowadzące do γ,δ -nienasyconych estrów. W tej reakcji, związek ulegający przegrupowaniu przygotowywany jest z alkoholu allilowego oraz ortoestru w warunkach katalizy kwasami Brønsteda. Reakcja przebiega poprzez wysoce uporządkowany, cykliczny stan przejściowy, dlatego konfiguracja centrum stereogenicznego w produkcie jest zdeterminowana przez konfigurację substratu. Wiedząc, że mechanizm reakcji między alkoholem i ortoestrem jest analogiczny do mechanizmu powstawania acetalu, zaproponuj struktury związków pośrednich A – C. Dla związku B wypisz trzy najważniejsze struktury rezonansowe.

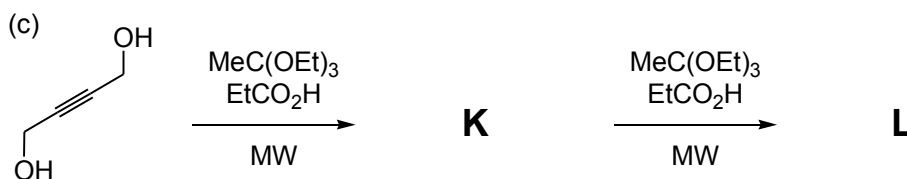
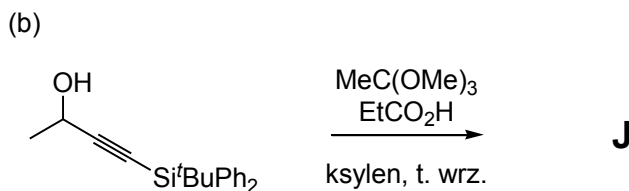
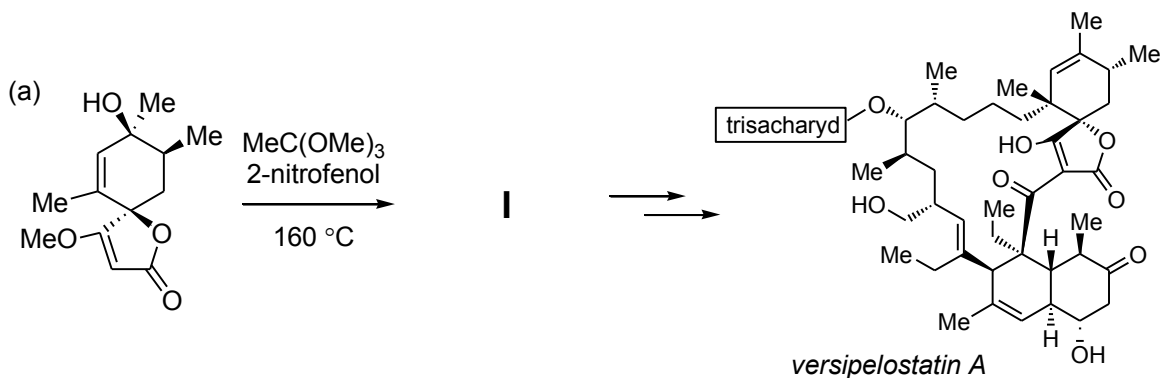


- b. Biorąc pod uwagę możliwe reakcje karbokationów, a jednocześnie ogólny schemat przegrupowań sigmatropowych [3,3], zaproponuj strukturę produktu przejściowego D. Oderwanie jakiej cząstki X towarzyszy utworzeniu D?
- c. W poniższej syntezie seskwiterpenu curcudiolu, uzupełnij wzory strukturalne produktów pośrednich E – H. Związek H zawiera 76,75%_{mas.} węgla i 10,47%_{mas.} wodoru.



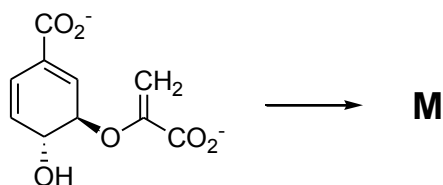
- d. W powyższej syntezie, jaki drugi (uboczny) produkt organiczny powstaje w ostatnim etapie? Jakiego typu jest to reakcja i według jakiego mechanizmu zachodzi?

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



MW – promieniowanie mikrofalowe

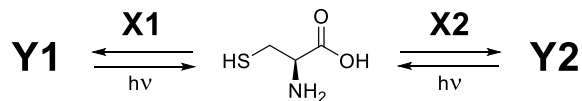
- f. Przegrupowanie Claisena występuje w metabolizmie organizmów żywych, a konkretnie jest jednym z etapów biosyntezy aminokwasów aromatycznych. Zaproponuj strukturę produktu przegrupowania dianionu kwasu choryzmowego z uwzględnieniem stereochemii wiedząc, że produkt jest dienem o niesprzężonych wiąźnaniach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



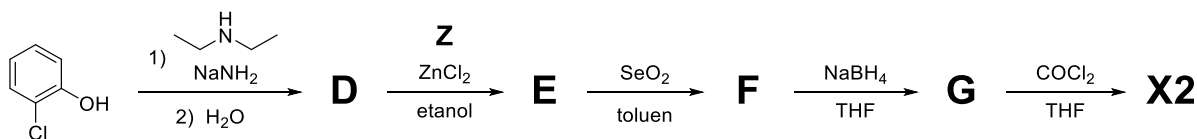
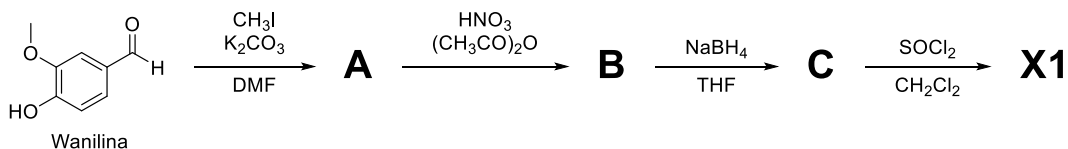
ZADANIE B6

Fotolabilne grupy ochronne

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



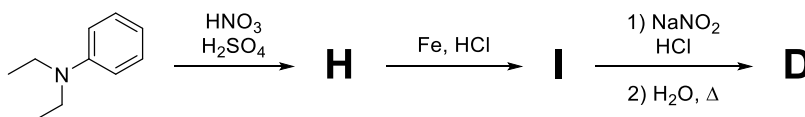
Związki X1 oraz X2 otrzymano w ciągach następujących reakcji:



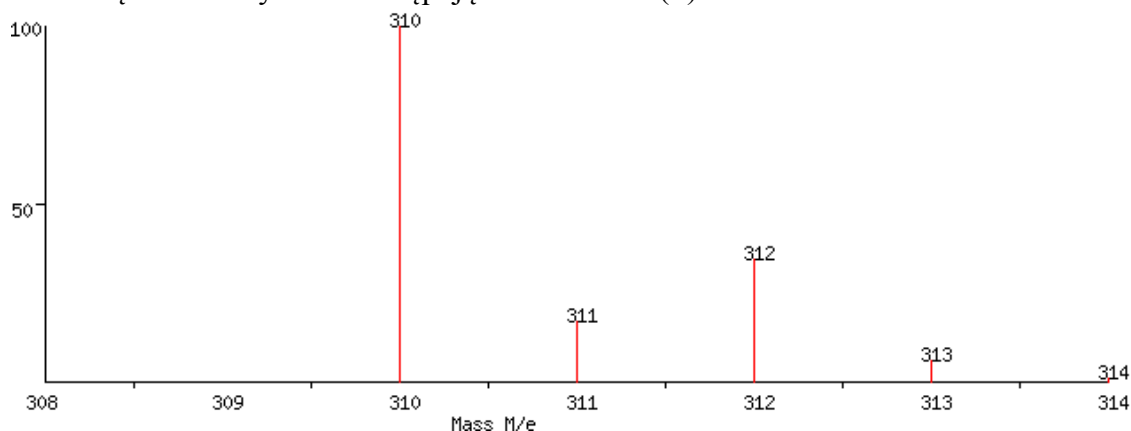
Związek **Z** jest produktem kondensacji octanu etylu w obecności silnej zasady.

Informacje dodatkowe:

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



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



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

Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne związków **A – I** oraz związków **X1, X2, Y1, Y2**.
- Zapisz mechanizm reakcji tworzenia związku **D**.
- Która z grup fotolabilnych wzbudzana jest promieniowaniem o większej długości fali? Wyjaśnij dlaczego.

ZADANIE B7

I. Selektywne strącanie osadów w wagowych metodach oznaczania

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

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

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

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

Czynności wykonane podczas analizy i uzyskane obserwacje.

1. Roztworzenie stopu o masie 0,600 g w kwasie azotowym(V), wydzielanie brunatnego gazu, niebieska barwa roztworu.
2. Dodanie kwasu siarkowego(VI) i ostrożne odparowanie do białych dymów - powstanie zmętnienia, pod koniec odparowywania zanik niebieskiej barwy, pojawienie się białego osadu.
3. Ostudzenie, ostrożne dodanie wody i ogrzanie zawartości zlewki do wrzenia - niebieska barwa roztworu, na dnie zlewki biały osad.
4. Odsączenie osadu na sączku średniej gęstości porów, przemycie osadu roztworem kwasu siarkowego(VI) o stężeniu ok. $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
5. Rozpuszczenie osadu w gorącym roztworze 40% octanu amonu zawierającego 5% kwasu octowego przez wrzucenie sączka z osadem do zlewki i ogrzanie do wrzenia.
6. Przeniesienie zawiesiny na sączek o małej gęstości porów, przemycie gorącą wodą - uzyskanie klarownego roztworu.
7. Ogrzanie roztworu do wrzenia, dodanie powoli, ciągle mieszając, 10 cm^3 10% roztworu dichromianu(VI) potasu i - kontynuując mieszanie - ogrzewanie roztworu do zmiany barwy osadu z żółtej na pomarańczową.
8. Po ostudzeniu, odsączenie osadu na wysuszonym do stałej masy 14,9875 g tygla z dnem porowatym G4, przemycie wodą do odmycia jonów chromianowych (sprawdzić skuteczność odmycia).
9. Wysuszenie tygla z osadem w temperaturze $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do stałej masy 15,0826 g.
10. Obliczenie masy ołowiu z wykorzystaniem mnożnika empirycznego 0,638 zamiast teoretycznego mnożnika analitycznego.

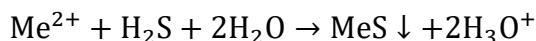
Polecenia:

- a. Przedstaw celowość wykonywanych operacji. Podaj interpretację zachodzących zjawisk.
- b. Podaj równania zachodzących reakcji w przedstawionej procedurze.
- c. Znana jest równowaga pomiędzy jonami chromianowymi i dichromianowymi w zależności od kwasowości roztworu. Podaj równanie charakteryzujące tę równowagę. Jaki osad jest wykorzystywany w przedstawionej metodzie wagowego oznaczania ołowiu? Odpowiedź uzasadnij.

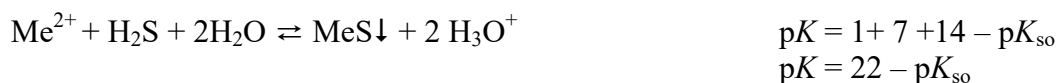
- d. Podaj zawartość ołowiu w stopie. Wyraż w procentach błąd oznaczania, gdyby zamiast empirycznego mnożnika analitycznego stosować teoretyczny mnożnik analityczny.
- e. Zaproponuj sposób selektywnego, dokładnego oznaczania miedzi w roztworze po oddzieleniu ołowiu od pozostałych składników stopu.

II Wpływ pH na strącanie osadu siarczków metali za pomocą siarkowodoru

Strącanie siarczku metalu dwuwartościowego gazowym siarkowodorem można zapisać równaniem reakcji:



Reakcja ta przebiega w kilku stadiach opisanych równaniami reakcji:



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

$$K' = \frac{[\text{MeS}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Przy założeniu, że $[\text{MeS}]$, $[\text{H}_2\text{S}]$ oraz $[\text{H}_2\text{O}]$ są stałe $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}]}$

skąd można obliczyć $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K - \log[\text{Me}^{2+}])$ lub $\log[\text{Me}^{2+}] = \text{p}K - 2\text{pH}$

Po podstawieniu $\text{p}K = 22 - \text{p}K_{\text{so}}$ otrzymuje się:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(22 - \text{p}K_{\text{so}} - \log[\text{Me}^{2+}]) \quad \log[\text{Me}^{2+}] = 22 - \text{p}K_{\text{so}} - 2\text{pH}$$

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

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

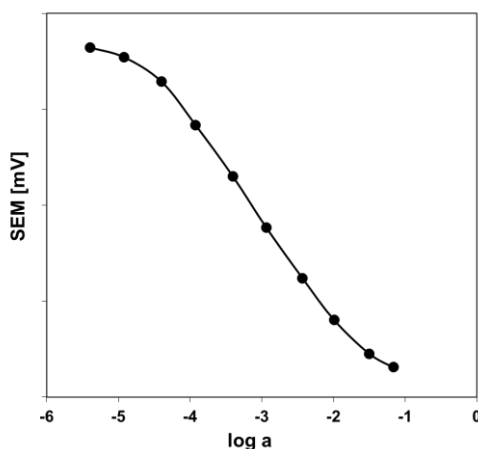
Polecenia:

- a. Oblicz, jakie powinno być pH roztworu, aby selektywnie wydzielić osad siarczku jednego z metali (jony metalu, który tworzy lepiej rozpuszczalny osad zostają w całości w roztworze).
- b. Jak zmieni się pH roztworu dla selektywnego wydzielenia CdS, gdy stężenie jonów manganu w roztworze wyjściowym wzrośnie stukrotnie?
- c. Jakie powinno być pH, aby ilościowo wydzielić osad siarczku manganu przy wyjściowym stężeniu jonów manganu $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?

ZADANIE B8

Potencjometria

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



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

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

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

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

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

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

=

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

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

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

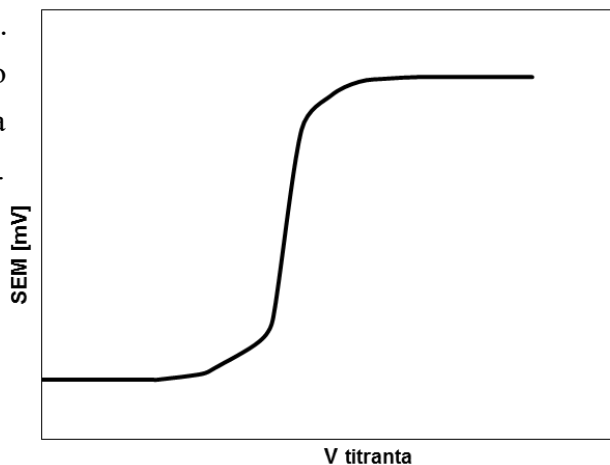
W budowie elektrod wskaźnikowych występuje najczęściej membrana jonoselektywna, mająca zdolność do wymiany jonów z próbką. Dzięki temu procesowi, na granicy faz membrana/próbka powstaje różnica potencjałów, będąca źródłem sygnału analitycznego. Od składu membrany uzależnione jest, jakie jony będą wymieniane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

Elektrody szklane to najstarszy typ elektrod jonoselektywnych. Obecnie używane są tylko do pomiaru pH, choć historycznie były stosowane także do oznaczania niektórych jednowartościowych kationów. Membraną jest banieczka szklana, wykonana ze szkła o odpowiednio dobranym składzie. Są dużą popularnością elektrody szklane zawdzięczają głównie szerokiemu zakresowi odpowiedzi na pH, szybkości ustalania się potencjału oraz niskiemu kosztowi. Główną wadą elektrod szklanych jest niewielka odporność mechaniczna, co jest szczególnym problemem w zastosowaniach przemysłowych.

Elektrody szklane wykorzystuje się zarówno do bezpośredniego pomiaru pH w próbce, jak i do wykrywania punktu końcowego w miareczkowaniach alkacymetrycznych.

Rysunek przedstawia typową krzywą miareczkowania alkacymetrycznego (miareczkowanie mocnej zasady roztworem mocnego kwasu) wobec elektrody szklanej.

Warto pamiętać, że inne typy elektrod wskaźnikowych również są często stosowane w miareczkowaniach potencjometrycznych.



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

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

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

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

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

Polecenia:

- Wykonaj wykres krzywej miareczkowania potencjometrycznego $\text{SEM} = f(V_{\text{AgNO}_3})$ dla tego miareczkowania. Znajdź objętości titranta dla osiągnięcia punktów końcowych miareczkowania metodą graficzną.
- Zidentyfikuj punkty końcowe, odpowiedź uzasadnij.
- Oblicz ilości jonów Br^- i Cl^- na podstawie krzywej miareczkowania.

Miareczkowa analiza ilościowa

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

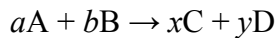
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli to uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę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

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01\text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją $\pm 10\%$ nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok. 70 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00\text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm^3 wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności $50,00\text{ cm}^3$. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

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

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

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



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

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

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

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

Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ równa się liczbowo $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$. W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 cm^3). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0 cm^3 służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór KMnO_4), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

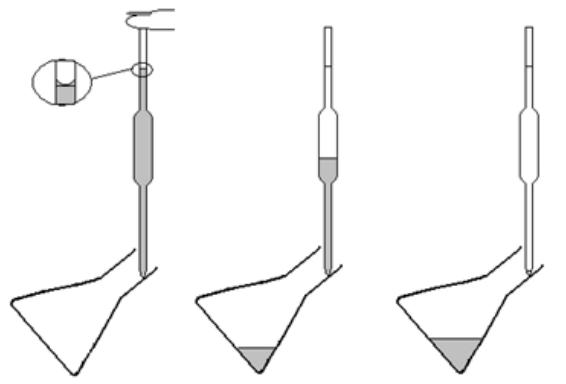
Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję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

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

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

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

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



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

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

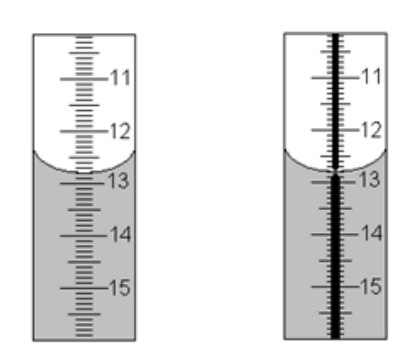
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

- 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:

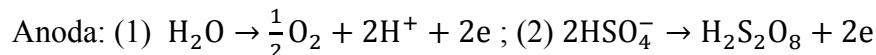
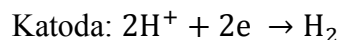
$$[\text{Pb}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4} / 0,03 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad [\text{F}^-] = 3 \cdot 10^{-5} / 0,03 = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

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:



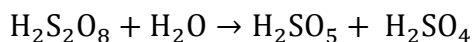
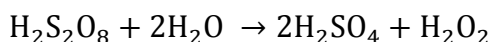
Liczba moli wodoru $n(\text{H}_2) = 0,02/22,4 = 0,00089$ mola, co odpowiada ładunkowi $2 \times 0,00089 = 0,00178$ mola elektronów.

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.

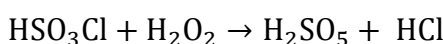
Bilansując ładunek katody i anody otrzymujemy ładunek przypadający na drugi proces anodowy $0,00178 - 0,00088 = 0,0009$ mola elektronów. Na tej podstawie można obliczyć liczbę moli kwasu $n(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,0009/2 = 0,00045$ mola i stężenie kwasu $c(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8)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

- 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:

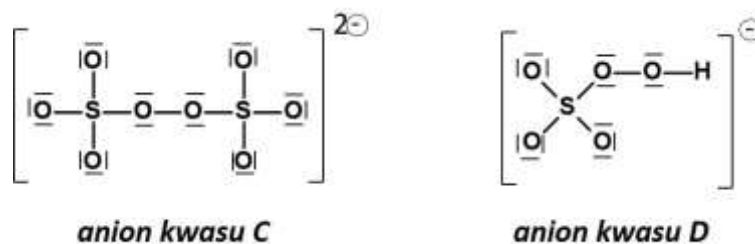


Podana w zadaniu masa molowa związku F $M = 116,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiada HSO_3Cl



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: $x\text{B} \times y\text{M1} \times y\text{M2}$.

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 $y\text{M1} \times y\text{M2}$, $307,4 - 152,17 = 155,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 $y < 1$.

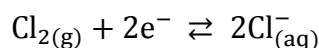
Dla $y = 0,5$ – możemy przemnożyć masę molową $155,23$ przez $2 = 310,46$. Stabilną solą zawierającą potas i siarkę jest K_2SO_4 (M1) o masie $174,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Odejmując masę K_2SO_4 od masy $y\text{M1} \times y\text{M2}$, $310,46 - 174,26 = 136,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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:

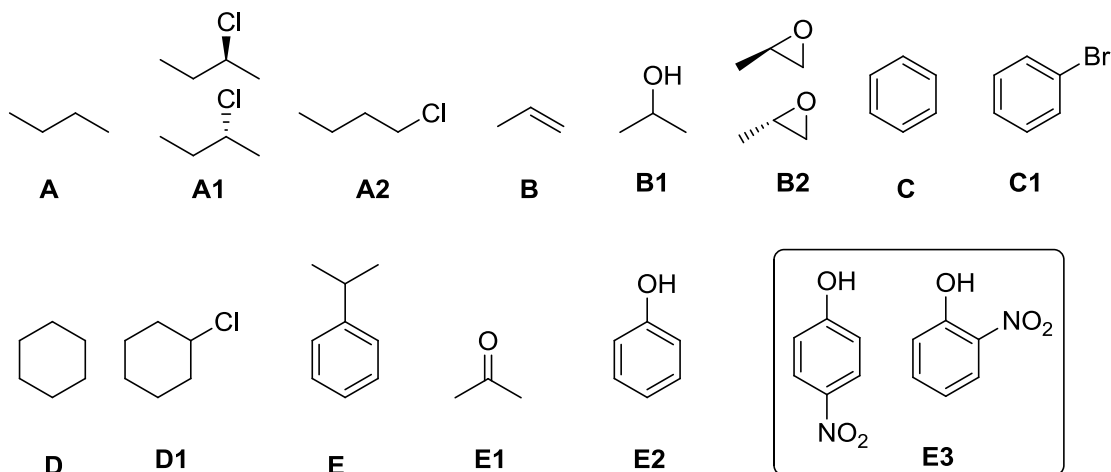
$$m_{\text{H-2}} = \frac{0,015\%}{100\%} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{g} = 3 \cdot 10^{-10} \text{g}$$

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:

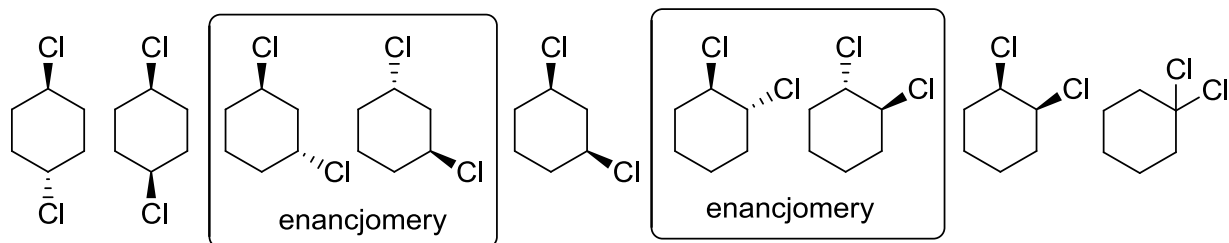
$$N_{\text{H-2}} = \frac{3 \cdot 10^{-10} \text{g}}{2 \text{ g}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomów} = 9,03 \cdot 10^{13} \text{ atomów}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

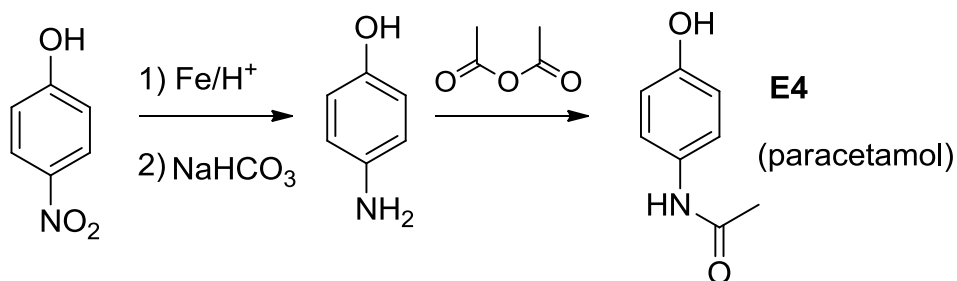
a.



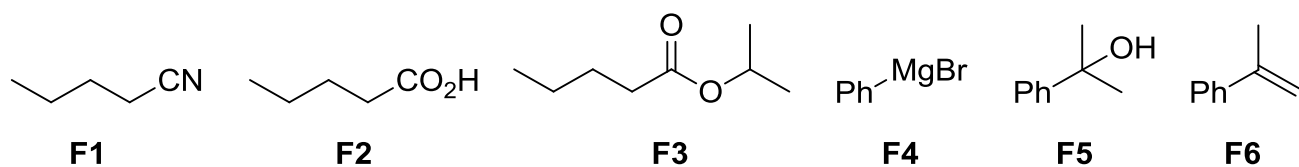
b.



c.

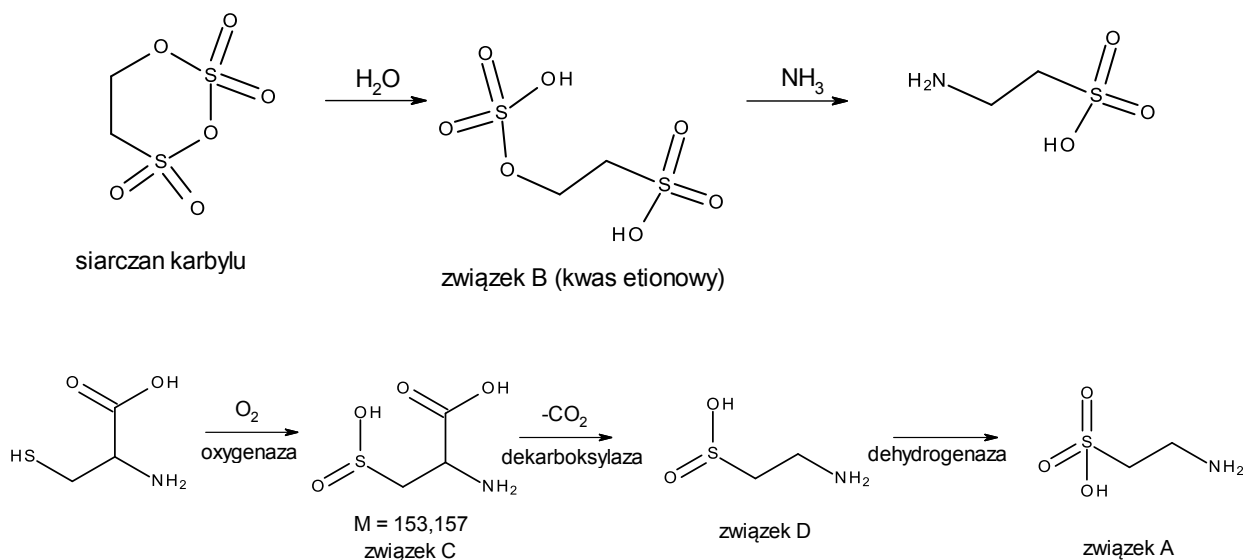


d.



ROZWIĄZANIE ZADANIA A6

a.



Związek A to tauryna

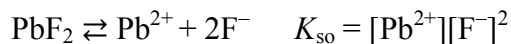
b. Kwasy sulfonowe są bardzo silnymi kwasami (pK_a poniżej 1), kwasy karboksylowe są słabymi kwasami (pK_a 4–5). Grupa kwasowa związku A jest więc znacznie silniejszym kwasem.

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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

Wychodząc z równania reakcji dysocjacji soli PbF_2 :



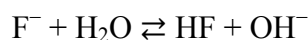
Stężenie soli w jej roztworze nasyconym, równe rozpuszczalności, oznaczmy jako S . Otrzymujemy wtedy (przy założeniu, że HF jest mocnym kwasem):

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

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

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

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:

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

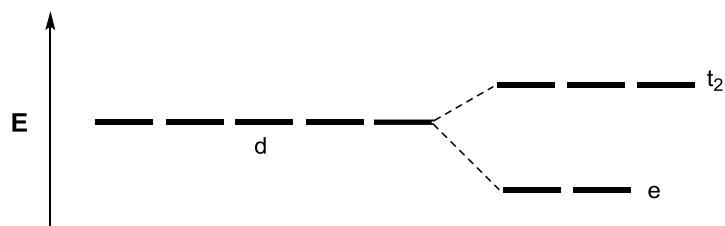
Dalsze obliczenia i wnioski są identyczne jak wyżej.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

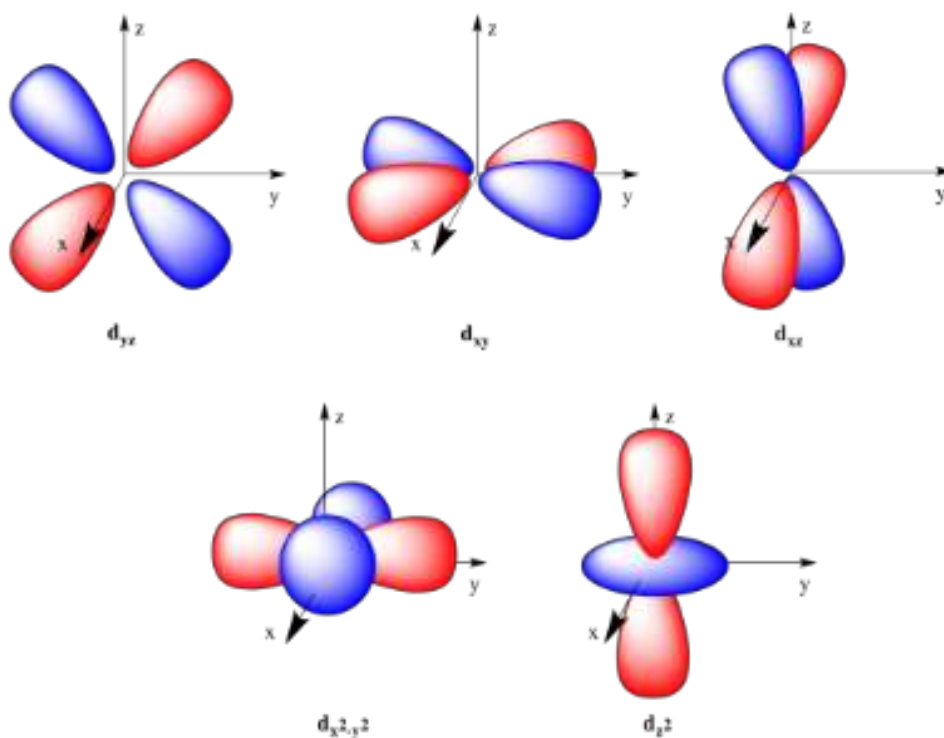
a. Konfiguracja elektronowa atomu Co to $[Ar]3d^7 4s^2$, natomiast konfiguracja elektronowa jonu Co^{2+} to $[Ar]3d^7$. Siedem elektronów na ostatniej powłoce oznacza, że co najmniej jeden jest niesparowany, czyli kompleks jest paramagnetyczny.

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.

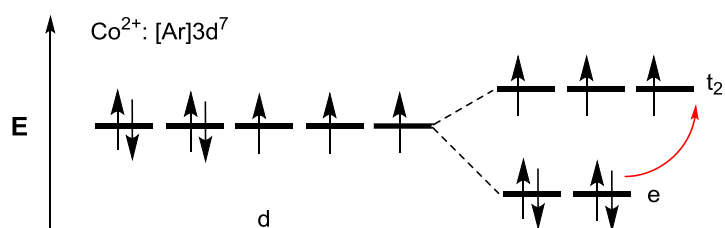
Zgodnie z teorią pola krystalicznego zdegenerowane orbitale d w kompleksach tetraedrycznych dzielą się na dwie grupy orbitali d o różnych energiach. Dwa orbitale (oznaczane zwykle jako e) mają niższą energię niż wyjściowe, pięciokrotnie zdegenerowane orbitale d, a trzy (oznaczane zwykle jako t_2) mają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

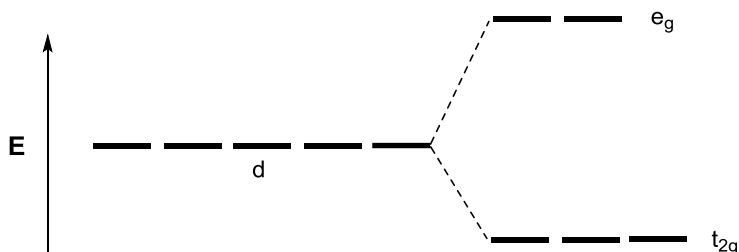


światło absorbowane	długość fali [nm]	światło nie absorbowane
czerwone	700 - 620	zielone
pomarańczowe	620 - 580	niebieskie
żółte	580 - 560	fioletowe
zielone	560 - 490	czerwone
niebieskie	490 - 430	pomarańczowe
fioletowe	430 - 380	żółte

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.

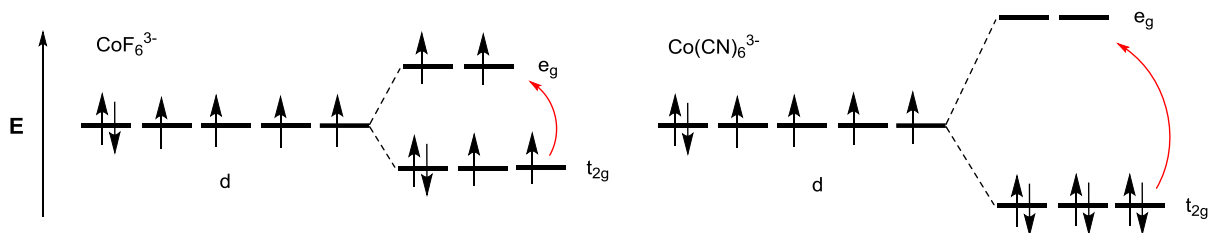
Zgodnie z teorią pola krystalicznego zdegenerowane orbitale d w kompleksach oktaedrycznych dzielą się na dwie grupy orbitali d o różnych energiach. Dwa orbitale (oznaczane zwykle jako e_g do których należą orbitale $d_{x^2-y^2}$ oraz d_{z^2}) mają wyższą energię niż wyjściowe, pięciokrotnie zdegenerowane 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 $\mu = [3 \cdot (3+2)]^{1/2} = 3,9$.

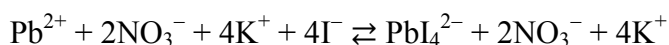
Dla jonu kompleksowego $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ $n = 0$, czyli $\mu = [0 \cdot (0+2)]^{1/2} = 0$

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

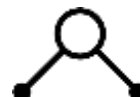
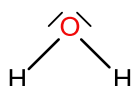
- a. Z informacji podanych w zadaniu wynika, że związek **A** jest uwodnionym azotanem(V) uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Jedyną stałą pozostałością z rozkładu tego związku jest U_3O_8 . 1 mol tego tlenku powstaje z 3 moli związku **A**. Ubytek masy pozwala na policzenie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

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

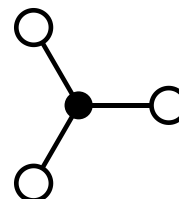
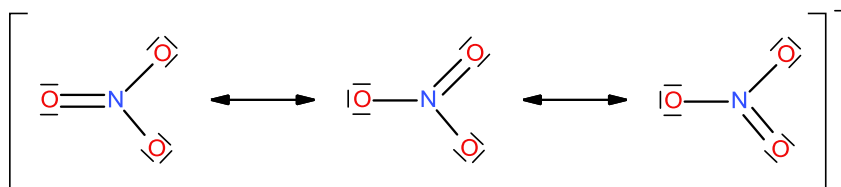
Stąd $x = 6,00$, więc wzór związku **A** to $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

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

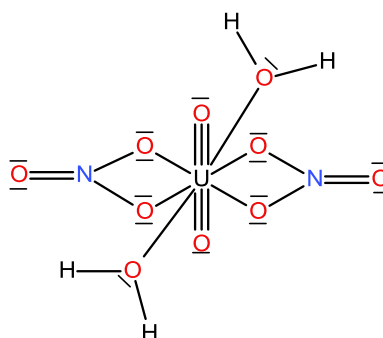
Woda ma budowę kątową (hybrydyzacja orbitali tlenu sp^3) i następujący powiązany z nią wzór elektronowy:



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

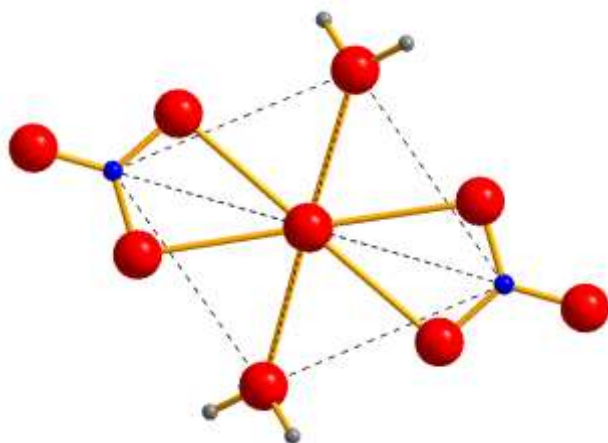


- c. Z treści zadania wynika poniższy wzór elektronowy Lewisa cząsteczki $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$:

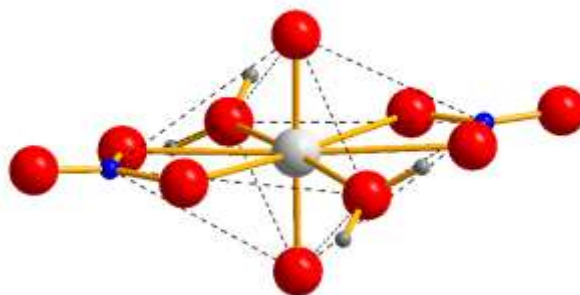


Wzór ten można by rozszerzyć o kolejne struktury rezonansowe obrazujące delokalizację wiązania podwójnego N=O w obrębie ligandów azotanowych. Warto zauważyć, iż wiązania uran-tlen w kationie uranylowym są wiązaniami wielokrotnymi i są one zdecydowanie krótsze niż wiązania uranu z atomami tlenu z pozostałych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

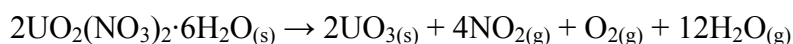
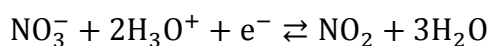
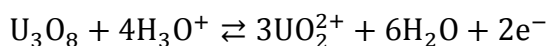
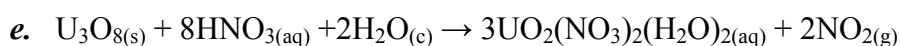
Powyższy wzór cząsteczkowy azotanu(V) uranylu wskazuje, że w strukturze krystalicznej związku A na jedną cząsteczkę azotanu(V) uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ przypadają 4 cząsteczki wody krystalizacyjnej.

- 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.

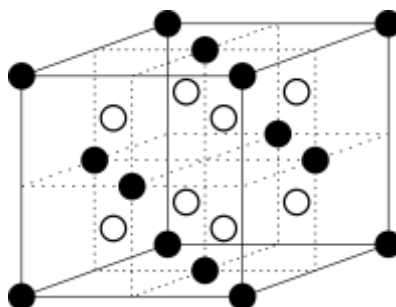
Z treści zadania wynika, że obie fazy **F** i **G** krystalizują w układzie regularnym i sieci ściennie centrowanej. Zatem wszystkie refleksy mają albo wszystkie wskaźniki Millera hkl parzyste, albo wszystkie wskaźniki Millera nieparzyste. Dopuszczalne są więc wskaźniki 111, 200, 220, 311, 222, 331 itd. 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.

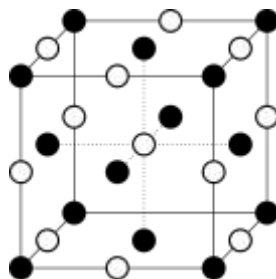
Liczba jonów przypadających na komórkę elementarną w strukturze fluorytu wynosi 12, a w strukturze typu NaCl jedynie 8, co, przy porównywalnych wymiarach jonów, pozwala stwierdzić, że faza 1 o większej wartości stałej sieciowej to faza **F**, a faza 2 to faza **G**. Zatem $a_F = 5,468$ Å, a $a_G = 4,960$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

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

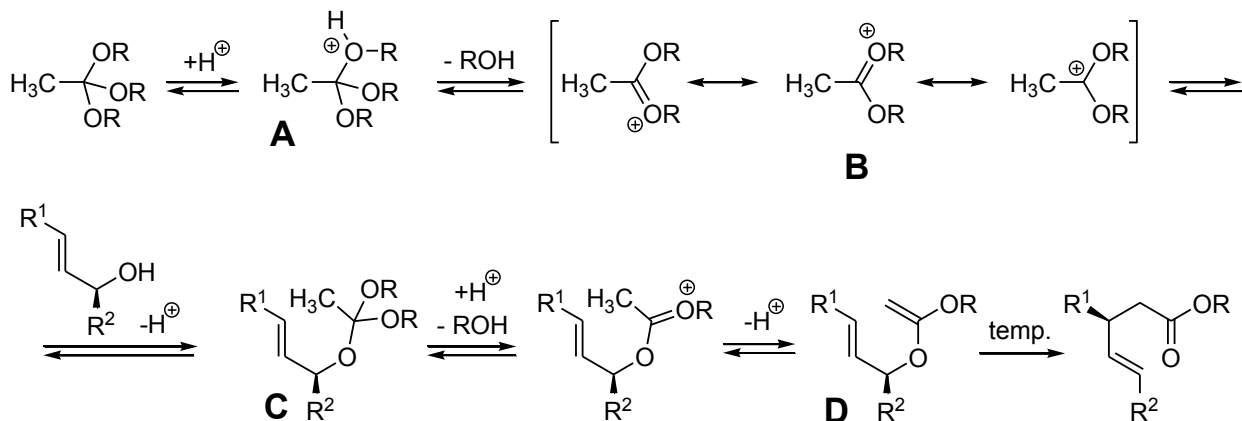
Liczba $7,038 \cdot 10^8 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60$ wynika z potrzeby przeliczenia podanego w latach okresu półrozpadu U-235 na sekundy. Jako długość roku kalendarzowego (uwzględniając lata przestępne) przyjęto wartość 365,25 dni, aczkolwiek w obliczeniach można także użyć wartości 365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

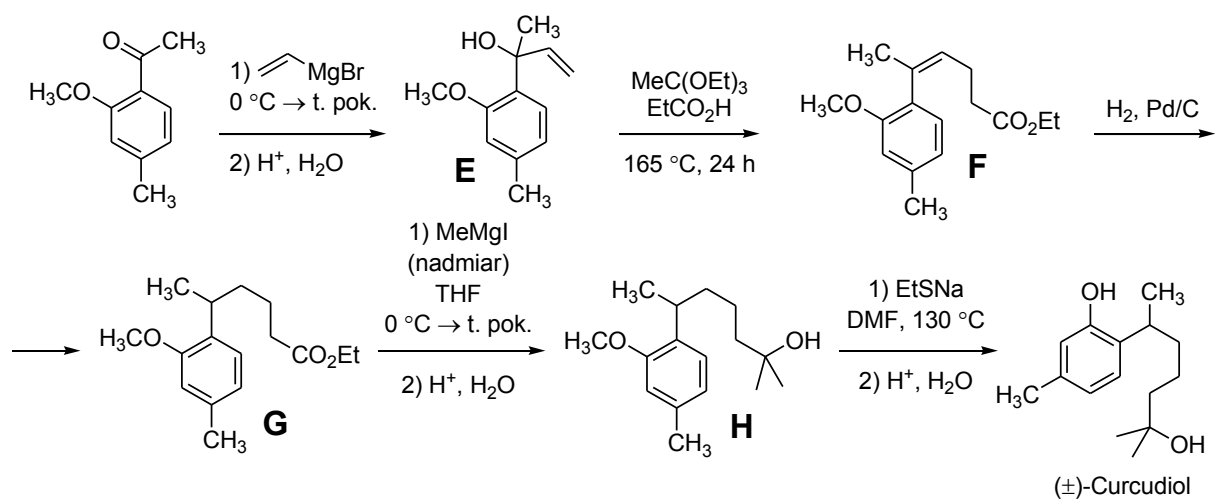
$$A = 2 \cdot A_{\text{U-235}} = 1,56 \frac{\text{rozp.}}{\text{s}} = 156 \frac{\text{rozp.}}{100\text{s}}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a., b.

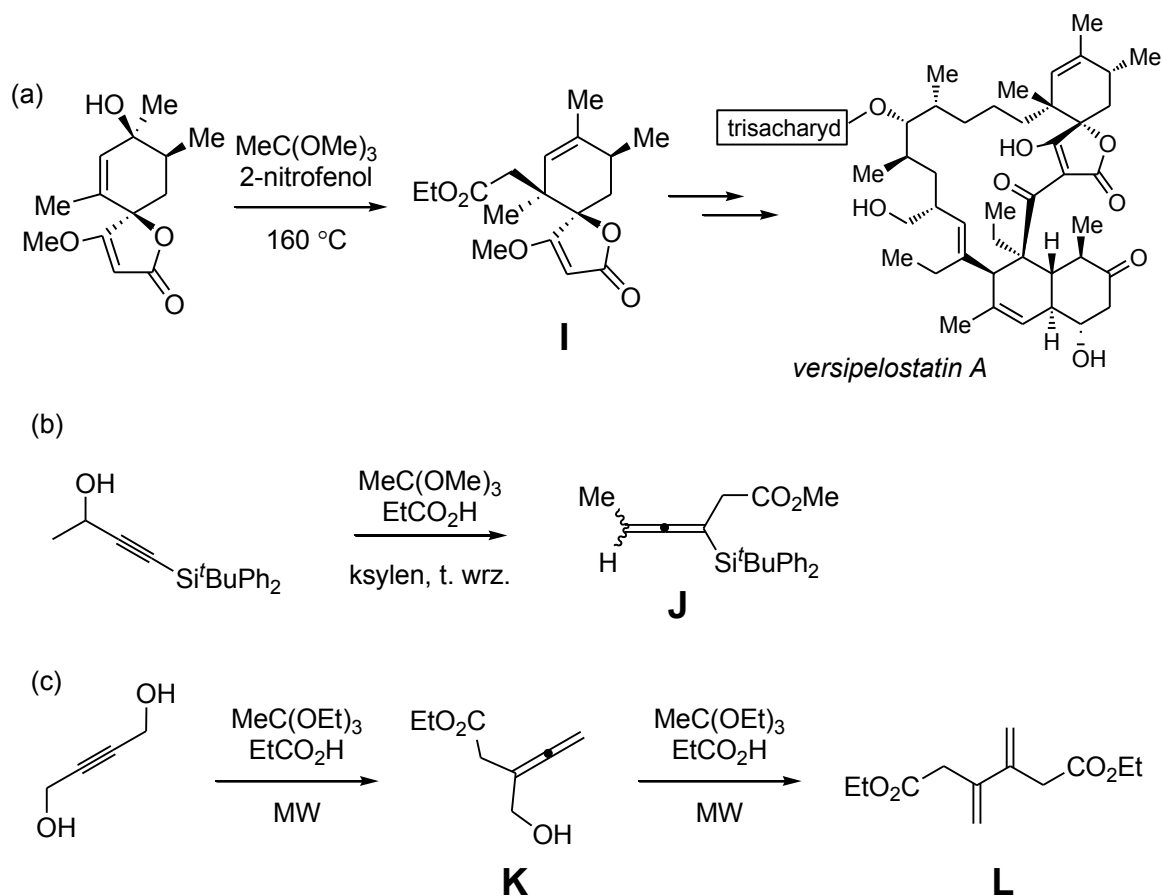


c.



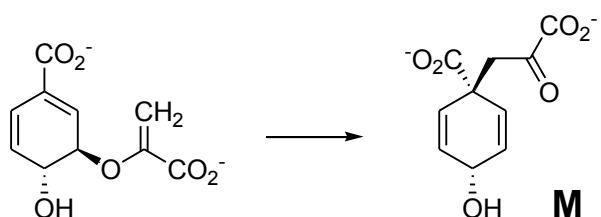
d. EtSMe, substytucja nukleofilowa $\text{S}_{\text{N}}2$

e.



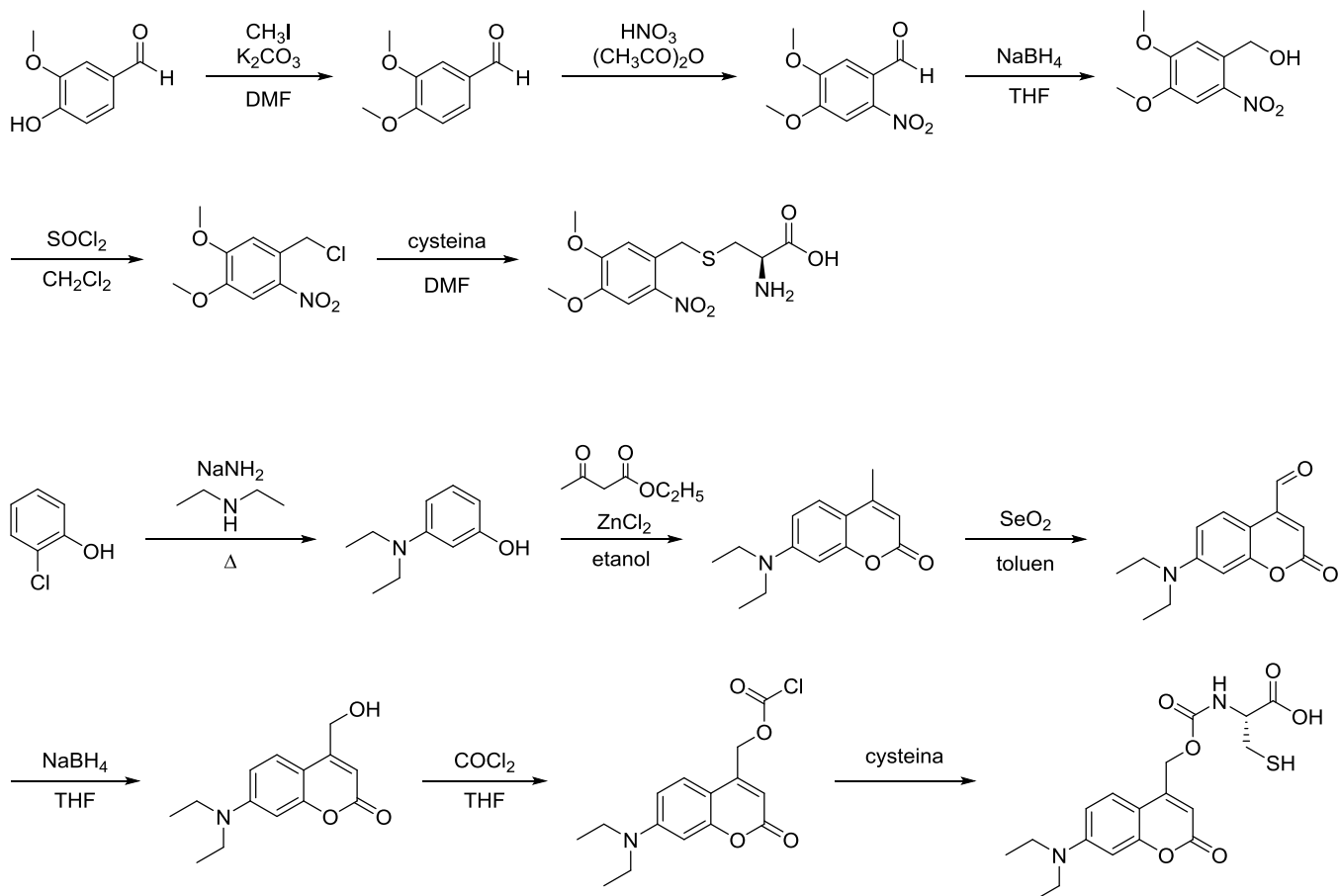
MW – promieniowanie mikrofale

f.

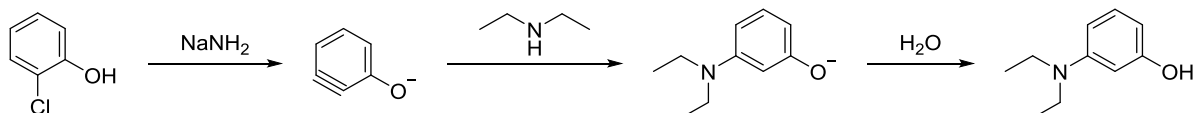


ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

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

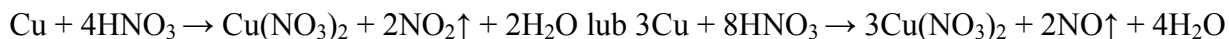
- a. Operacja 1. Przeprowadzenie próbki do roztworu przez rozтворzenie stopu w kwasie utleniającym, redukcja kwasu azotowego(V) do tlenków azotu. Niebieska barwa roztworu wskazuje na obecność akwakompleksów miedzi.
- Operacja 2. Wytrącenie PbSO_4 , odparowanie roztworu ma na celu usunięcie kwasu azotowego, 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

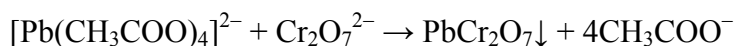
Operacja 9. Wysuszenie osadu do stałej masy ma na celu uzyskanie osadu o cechach wymaganych w analizie wagowej.

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

b. roztwarzanie stopu



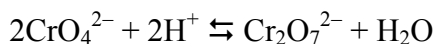
strącenie osadu dichromianu ołowiu



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.

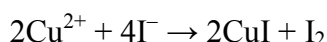
d. Masa wysuszonego do stałej masy chromianu(VI) ołowiu wynosi:

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

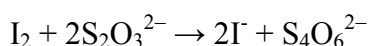
Teoretyczny mnożnik analityczny wynosi $M_{\text{Pb}}/M_{\text{PbCrO}_4} = 207,19/323,19 = 0,6411$

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 odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.



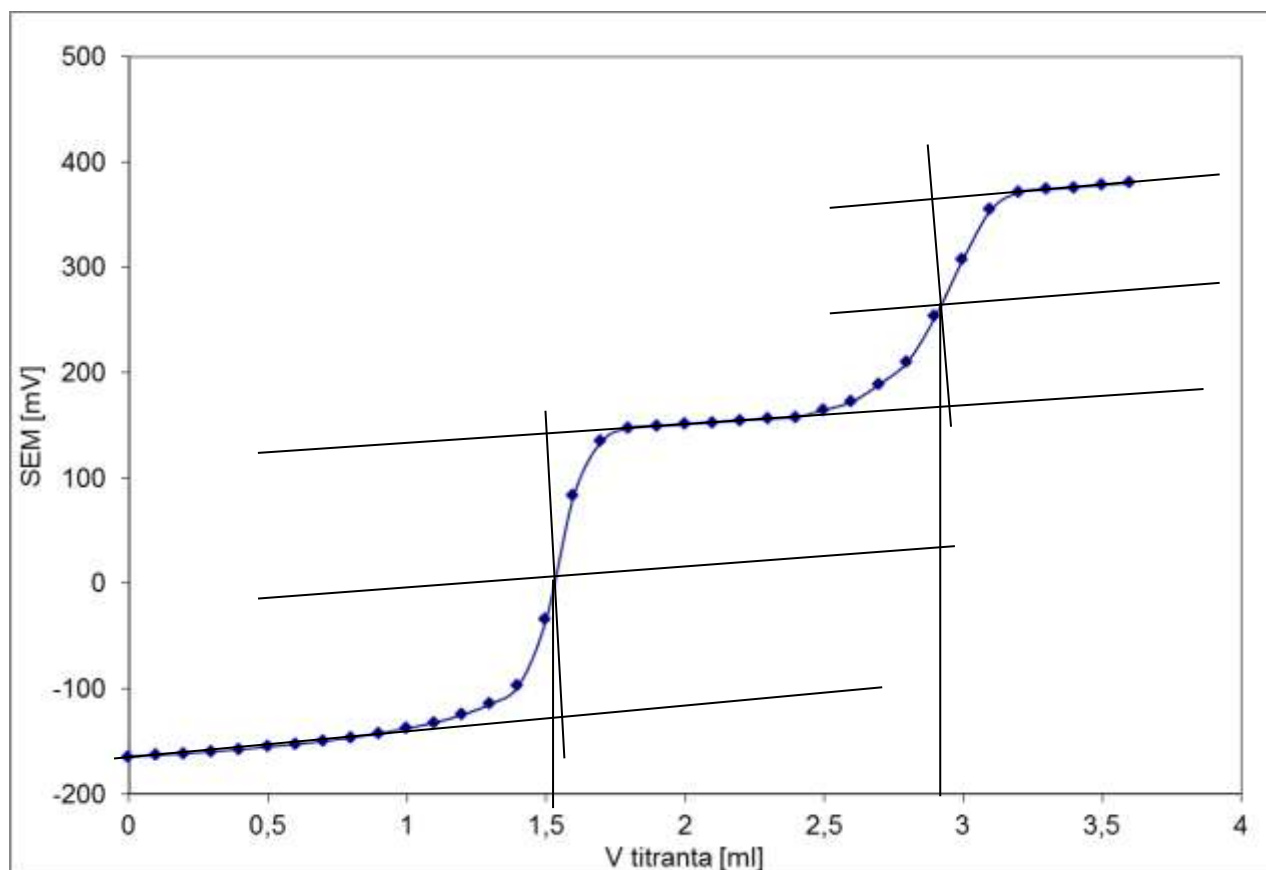
Liczba milimoli zużytego tiosiarczanu odpowiada liczbie milimoli jonów miedzi(II).

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.