

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Miareczkowanie kwasowo-zasadowe

Miareczkowano roztwór kwasu octowego roztworem NaOH.

Polecenia:

- Podaj równanie reakcji (w postaci jonowej skróconej) zachodzącej w czasie miareczkowania.
- Oblicz ile cm^3 roztworu NaOH o stężeniu $0,250 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ trzeba zużyć na zmiareczkowanie 100 cm^3 próbki o stężeniu $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kwasu octowego.
- Oblicz początkowe pH roztworu kwasu octowego przed miareczkowaniem.
- Oblicz pH roztworu miareczkowanego, gdy zmiareczkowaniu uległa połowa całkowitej ilości kwasu octowego.
- Oblicz pH roztworu miareczkowanego w punkcie równoważności (PR).

pK_a kwasu octowego = 4,8

ZADANIE A2

Rozpuszczalność soli

Rozpuszczalność Hg_2Cl_2 w $T = 25^\circ\text{C}$ wynosi $3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ na 100 cm^3 wody.

Polecenia:

- Zapisz równanie reakcji opisujące równowagę jonową rozpuszczalności, ustalającą się w powstałym roztworze.
- Oblicz wartość iloczynu rozpuszczalności tej soli w $T = 25^\circ\text{C}$.
- Oblicz rozpuszczalność tej soli (w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w roztworze NaCl o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- Jakiej objętości roztworu NaCl o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ należy użyć aby rozpuścić w nim taką samą ilość Hg_2Cl_2 jaka rozpuszcza się w 1000 cm^3 wody?

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): Hg – 200,61; Cl – 35,4.

ZADANIE A3

Wielobarwne związki niklu

Z wodnego roztworu soli niklu(II) o barwie jasnozielonej po dodaniu NaOH strąca się zielony osad związku **A**, nierozpuszczalny w nadmiarze NaOH, ale roztwarzający się w amoniaku z utworzeniem niebieskiego oktaedrycznego jonu kompleksowego. Z powstałego roztworu w reakcji z wodą bromową powstaje czarny osad związku **B** – hydroksytlenek niklu(III), który w swoim składzie zawiera $64,0\%_{\text{mas.}}$ niklu. Związek **B** stosowany jest w akumulatorze Edisona, w którym **anodę** stanowi sproszkowane żelazo, **katodę** związek **B**, a rolę elektrolitu pełni roztwór wodorotlenku potasu. W wyniku działania na związek **B** kwasu solnego powstaje roztwór o zielonej barwie, z którego wydziela się zielonkawo-żółty gaz **X** o ostrym, charakterystycznym zapachu. Po dodaniu do otrzymanego roztworu cyjanku potasu strąca się jasnozielony osad związku **C**, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem anionów kompleksowych o koordynacji płaskiej kwadratowej. Z roztworu tego pod działaniem jonów potasowych(I)

krystalizuje jednowodna pomarańczowa sól **D**. Związki **A** i **B** są paramagnetyczne, natomiast sól **D** jest diamagnetyczna.

Polecenia:

- a.* Wyjaśnij w jakiej postaci występują w roztworze wodnym jony niklu(II).
- b.* Podaj wzór związku **A** oraz napisz zbilansowane równanie reakcji jego otrzymywania zapisane w formie jonowej.
- c.* Dlaczego osad związku **A** roztwarza się w amoniaku? Podaj równanie zachodzącej reakcji.
- d.* Zidentyfikuj związek **B**. Odpowiedź potwierdź obliczeniami.
- e.* Napisz równanie reakcji otrzymywania związku **B** zapisane w formie cząsteczkowej.
- f.* Napisz równania reakcji elektrodowych podczas pracy akumulatora Edisona.
- g.* Zidentyfikuj gaz **X**. Zapisz zbilansowane równanie reakcji związku **B** z kwasem solnym zapisane w formie cząsteczkowej.
- h.* Podaj wzór związku **C** i **D**. Zapisz równania reakcji prowadzące do ich powstania zapisane w formie jonowej.
- i.* Wyjaśnij różnice we właściwościach magnetycznych związku **A** (koordynacja oktaedryczna) i **D**, odwołując się do konfiguracji elektronowej niklu. (**Folder B**)
- j.* Nikiel rozpuszcza się w zakwaszonych roztworach zawierających ligandy cyjankowe. Zapisz jonowe równanie rozpuszczania niklu w roztworze KCN w obecności tlenu. (**Folder B**)

ZADANIE A4

Reakcje elektrodowe

20 g siarczanu(VI) potasu rozpuszczono w 150 cm³ wody. Następnie roztwór poddano elektrolizie. Po zakończeniu elektrolizy stężenie siarczanu(VI) potasu w roztworze wynosiło 15%_{mas}.

Polecenia:

- a.* Zapisz równania reakcji półokowych zachodzących na katodzie i anodzie oraz zbilansowane sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w trakcie elektrolizy.
- b.* Oblicz objętości każdego gazu otrzymanego w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1013,25 hPa.

Stała gazowa $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

ZADANIE A5

Izomery

I. Węglowodory **A**, **B** i **C** mają ten sam wzór sumaryczny C₆H₁₂. Spośród nich tylko węglowodór **A** nie odbarwia roztworu wody bromowej. W wyniku rodnikowego chlorowania węglowodoru **A** powstaje tylko jeden produkt o wzorze C₆H₁₁Cl. Węglowodór **B** jest związkiem chiralnym. Ozonoliza węglowodoru **C** prowadzi do powstania jednego produktu, natomiast w wyniku addycji HBr do **C** tworzy się achiralny związek.

II. Bromopochodne **D**, **E** i **F** o wzorze sumarycznym C₈H₉Br zawierają pierścień benzenowy i w wyniku reakcji z magnezem, a następnie wodą, prowadzą do tego samego węglowodoru. Związki **D** i **F** można otrzymać

bezpośrednio z tego węglowodoru, stosując typowe odczynniki. Halogenki **D** i **E** łatwo reagują z wodnym roztworem NaOH, natomiast **F** nie reaguje z NaOH. Ponadto wiadomo że **D** jest związkiem chiralnym. Odczynnik wygenerowany z **F** i magnezu, poddano działaniu CO₂, a następnie uwodornieniu na odpowiednim katalizatorze (np. PtO₂), w wyniku czego powstał achiralny kwas karboksylowy zawierający 10,3%_{mas.} wodoru.

III. Alkohole **G**, **H** i **I** o wzorze sumarycznym C₆H₁₄O w wyniku odwodnienia (dehydratacji) a następnie redukcji (H₂/Pd) prowadzą do tego samego węglowodoru. W wyniku działania na nie odczynnikiem Jonesa (CrO₃/H₂SO₄ aq.) tylko alkohol **G** nie ulega utlenianiu. Produkty utlenienia **H** i **I** różnią się masami molowymi. W wyniku utleniania chiralnego **H** powstaje produkt achiralny, który daje negatywny wynik próby jodoformowej. Ponadto wiadomo że produkt utleniania związku **I** jest chiralny.

IV. Związki **J**, **K** i **L** o wzorze sumarycznym C₅H₈O₂ zawierają wiązanie estrowe. **J** jest popularnym monomerem, który bardzo łatwo ulega polimeryzacji. Jednym z produktów hydrolizy **J** jest metanol. Związek **K** poddany reakcji dihydroksylacji (np. z użyciem OsO₄) a następnie hydrolizy prowadzi do powstania produktu hydrolizy tłuszczów. **L** jest związkiem chiralny i zawiera jedną grupę metylową. Reakcja **L** z wodą (hydroliza) w środowisku kwaśnym, a następnie utlenianie, prowadzi do achiralnego produktu o wzorze sumarycznym C₅H₈O₃, który zawiera fragment acetylowy (CH₃CO-). Tylko związek **J** zawiera w cząsteczce trzeciorzędowy atom węgla.

Polecenie:

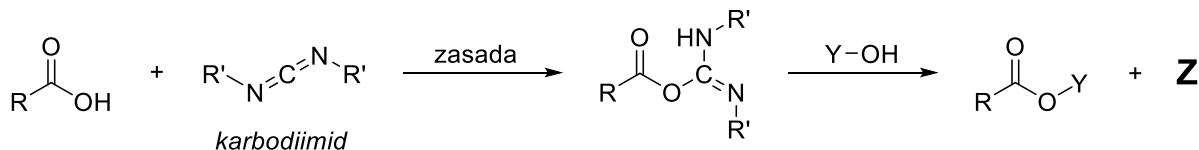
a. Narysuj wzory strukturalne związków **A-L**.

ZADANIE A6

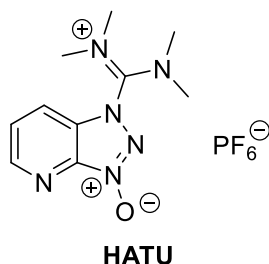
Biokoniugacja, chemia organiczna w roztworach wodnych

Biokoniugacja to proces kowalencyjnego łączenia dwóch cząsteczek, z których co najmniej jedna jest biocząsteczką, np. białkiem lub kwasem nukleinowym. Jest to ważna technika w biotechnologii, medycynie i nanotechnologii, wykorzystywana do modyfikacji biomolekuł, które znajdują zastosowanie w badaniach podstawowych, a także w diagnostyce i terapii.

Jedną z klasycznych w tym kontekście reakcji jest tworzenie wiązania amidowego, jednak ze względu na rozpuszczalność substratów często konieczne jest przeprowadzenie jej w roztworach wodnych, co uniemożliwia wykorzystanie np. chlorków kwasowych. Najpowszechniejszym sposobem aktywacji grupy karboksylowej jest jej przekształcenie w tzw. estry aktywne, będące stabilnymi pochodnymi związków takich jak **A** lub **B** (oznaczone poniżej jako **Y-OH**), np. z wykorzystaniem karbodiimidów jako odczynników kondensujących:



Ciekawymi połączeniami alternatywnymi do karbodiimidów są związki takie jak **HATU**, będące jednocześnie czynnikami kondensującymi i zawierające grupę aktywującą Y-OH:



Informacje dodatkowe:

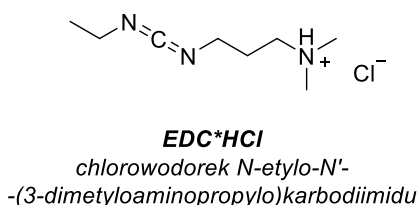
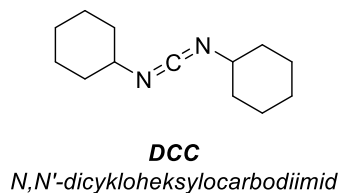
Związek **A** zawiera 39,15%_{mas.} węgla, 51,61%_{mas.} fluoru, 8,69%_{mas.} tlenu oraz wodór.

Związek **B** powstaje w wyniku ogrzewania bezwodnika kwasu dwukarboksylowego **B'** z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w obecności mocnej zasady.

Kwas **B'** jest związkiem naturalnym (biorącym udział m.in. w cyklu Krebsa), zawiera w cząsteczce 4 atomy węgla, 54,2%_{mas.} tlenu i nie ma stereoizomerów.

Polecenia:

- a.* Zapisz równanie reakcji chlorku kwasowego RCOCl z wodą.
- b.* Narysuj wzory szkieletowe związków **A**, **B**, **B'** oraz **Z**.
- c.* Zapisz równanie reakcji bezwodnika związku **B'** z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w obecności zasady, prowadzącej do związku **B**.
- d.* Zapisz szczegółowy schemat (mechanizm) reakcji estru aktywnego RCOOY z pierwszorzędową aminą R-NH_2 alifatyczną.
- e.* Jakie środowisko (kwasowe, lekko kwasowe, obojętne, lekko zasadowe, zasadowe) jest optymalne dla reakcji estrów aktywnych RCOOY z aminami? Odpowiedź krótko uzasadnij.
- f.* *Wyjaśnij dlaczego ester związku **A** ulega reakcji z aminami znacznie szybciej niż analogiczna pochodna niezawierająca atomów fluoru. (**Folder B**)
- g.* *Który z poniższych karbodiimidów byłby odpowiedni do aktywacji kwasów karboksylowych w środowisku wodnym? Odpowiedź krótko uzasadnij. (**Folder B**)



- h.* *Zidentyfikuj grupę Y-OH , której pochodną jest produkt aktywacji kwasu karboksylowego za pomocą HATU. (**Folder B**)
- i.* *Zaproponuj mechanizm reakcji aktywacji kwasu karboksylowego RCOOH za pomocą HATU. (**Folder B**)

**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ
ZAMIESZCZONE NA KOŃCU MATERIAŁY**

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Kwasy i zasady

I. Roztwór **1** zawiera dwa słabe kwasy:

HA o stałej dysocjacji $K_{HA} = 1,74 \cdot 10^{-7}$ i **HB** o stałej dysocjacji $K_{HB} = 1,34 \cdot 10^{-7}$. pH roztworu **1** wynosi 3,75. Do zmiareczkowania 100 cm^3 tego roztworu zużyto 100 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu $c = 0,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Roztwór **2** zawiera $6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaA oraz $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaB.

I. Polecenia:

a. Oblicz początkowe (całkowite) stężenie ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) każdego z kwasów HA i HB w roztworze **1**.

b. Oblicz pH roztworu **2**.

W uzasadnionych przypadkach należy stosować odpowiednie przybliżenia. $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (w 298 K).

II. Pewien kwas dikarboksylowy H_2A jest słabym kwasem. Stężenia form występujących w jego roztworze można przedstawić za pomocą ułamków molowych:

$$x_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} \quad x_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{c} \quad x_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c}$$

przy czym:

dla pH = 1,92 $x_0 = x_1$

dla pH = 6,22 $x_1 = x_2$

II. Polecenia:

c. Oblicz wartości stałych dysocjacji $K_{a,1}$ i $K_{a,2}$ tego kwasu.

d. Oblicz wartości x_0 , x_1 i x_2 dla pH = 1,92, pH = 6,22 oraz pH = 4,00.

III. Polecenie:

e. Oblicz wartości stałych dysocjacji K_{a1} i K_{a2} w $T=25^\circ\text{C}$ kwasu siarkowodorowego, jeżeli standardowe entalpie swobodne tworzenia reagentów w roztworze wodnym mają wartości:

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{S}}^0 = -27,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta G_{\text{HS}^-}^0 = +12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta G_{\text{S}^{2-}}^0 = +83,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

IV. Polecenie:

f. Oblicz pH roztworu zasady $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o stężeniu $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

V. Polecenie:

g. Oblicz w jakim stosunku molowym należy zmieszać Na_2CO_3 i NaHCO_3 aby przygotować 1 dm³ roztworu o pH 10,0.

$$pK_{a1\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,35 \quad pK_{a2\text{HCO}_3^-} = 10,33$$

ZADANIE B2

Chemiczne zagadki nieorganiczne

Zagadka 1

Dwa tlenowe kwasy nieorganiczne **A** i **B** różnią się masą molową o 2 g·mol⁻¹, co stanowi około 2%_{mas.}, i różnią się podstawieniem liganda **X** na ligand **Y**. Kwas **B** w reakcji z pewnym związkiem antymonu **C** zawierającym ligandy **Y** tworzy mieszaninę wykazującą właściwości superkwasu.

- Zidentyfikuj związki **A**, **B** i **C** oraz ligandy **X** i **Y**.
- Zapisz wzory elektronowe Lewisa związków **A-C** oraz naszkicuj i opisz ich budowę przestrzenną.
- Zapisz równanie reakcji kwasu **B** ze związkiem **C**.
- Napisz, czym są superkwasy i podaj kilka przykładów.

Zagadka 2

Ciekła mieszanina dwóch związków **D** i **E**, będących sprotonowanymi pochodnymi homodwuatomowych anionów, stosowana jest jako paliwo raketowe.

- Zidentyfikuj związki **D** i **E**.
- Zapisz sumaryczne równanie reakcji związków **D** i **E** zachodzącej w silnikach raketowych formie cząsteczkowej. Zapisz równania reakcji połówkowych redoks oraz wskaż utleniacz i reduktor.
- Zapisz reakcje związków **D** i **E** z wodą w formie jonowej.

Zagadka 3

- Które trzy litowce leżące w kolejnych okresach i tworzą różne (w sensie różnej stechiometrii) produkty reakcji spalania w tlenie?
- Zapisz równania reakcji spalania tych litowców w tlenie w formie cząsteczkowej. Z czego wynikają różnice w produktach reakcji?
- Zapisz równania reakcji w formie cząsteczkowej tych produktów reakcji spalania, które znajdują zastosowanie w łodziach podwodnych, jako reagujące z dwutlenkiem węgla.

Zagadka 4

- Wyjaśnij tendencję węgla do tworzenia wielu odmian alotropowych w porównaniu z krzemem, który tworzy tylko jedną odmianę polimorficzną.

Zagadka 5

- Zapisz, w formie cząsteczkowej, równania reakcji chemicznej diboranu z amoniakiem, prowadzącej do stałego produktu w temperaturze pokojowej i w podwyższonej temperaturze.
- Zapisz wzór elektronowy oraz naszkicuj i opisz budowę przestrzenną kationu powstającego w jednej z tych reakcji.

Zagadka 6

Pewien fluorek **F** znajduje zastosowanie w branży elektroenergetycznej oraz w medycynie. Sól litowa z izoelektronowym anionem **G** jest obecnie szeroko stosowana w ogniwach litowo-jonowych. Z kolei izoelektronowy (w sensie elektronów walencyjnych) fluorek **H** znajduje swoje zastosowanie przemysłowe ze względu na swoją wysoką lotność.

n. Podaj wzory sumaryczne cząsteczek **F** i **H** oraz anionów **G**.

Zagadka 7

o. Z jakich drobin (atomów, cząsteczek lub jonów) składają się następujące substancje: Ca_3N_2 , CaN_2 , Ca_2N .

p. Zapisz, w formie jonowej, równania reakcji tych związków z nadmiarem wody i określ, jakie właściwości chemiczne wykazują substraty tych reakcji.

q. Zapisz wzory elektronowe oraz naszkicuj budowę przestrzenną powstałych związków azotu.

ZADANIE B3

Perowskity

Współcześnie określenie perowskity kojarzone jest z nanomateriałami z powodzeniem testowanymi w ogniwach słonecznych i diodach emitujących światło. Ta nazwa wywodzi się bezpośrednio ze struktury perowskitu pochodzącej od minerału o ogólnym wzorze ABX_3 odkrytego w 1839 roku. Minerał ten jest solą zawierającą kation dwuwartościowego metalu (**A**) i anion kwasu tlenowego BO_3 , gdzie **B** to czterowartościowy metal. Stosunek mas molowych tlenków, $M(\text{AO})/M(\text{BO}_2) = 0,7022$. Natomiast z 1,000 g soli ABO_3 otrzymuje się 2,212 g mieszaniny chlorków ACl_2 i BCl_4 . Struktura perowskitu może być opisana przez regularną sieć prymitywną. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha 1$ o długości fali $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) zarejestrowanym dla ABO_3 obserwujemy refleksy przy wartościach kątów 2θ (1) $22,864^\circ$, (2) $32,557^\circ$, (3) $40,157^\circ$, (4) $46,708^\circ$, (5) $52,617^\circ$, (6) $58,091^\circ$. Obecnie otrzymuje się szereg nanokrystalicznych perowskitów o zróżnicowanym składzie wśród których znajdziemy proste struktury takie jak CDY_3 , złożone z jednowartościowego metalu **C** i dwu-wartościowego metalu **D** oraz jednego z halogenków ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). W wyniku analizy 1,000 g próbki jednego z tego typu perowskitów otrzymano 309,7 mg **DO** oraz 528,2 mg halogenu Y_2 .

Polecenia:

a. Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastki **A** i **B**.

b. Wyznacz wskaźniki Millera hkl zaobserwowanych refleksów oraz parametr komórki elementarnej.

c. Oblicz gęstość kryształów perowskitu ABO_3 , wiedząc że liczba jednostek w jednej komórce elementarnej $Z = 1$.

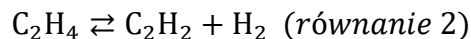
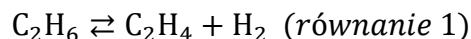
d. Wiedząc, że kation A^{2+} w komórce elementarnej zajmuje współrzędne 0,0,0 natomiast kation B^{4+} współrzędne $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, naszkicuj komórkę elementarną perowskitu ABO_3 .

e. Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastki **C**, **D** i **Y**.

ZADANIE B4

Rozkład etanu

Badano proces rozkładu 1 mola etanu w warunkach izotermiczno-izobarycznych pod ciśnieniem $p = 10^5$ Pa i w temperaturze 1000 K. W układzie ustalają się równowagi opisywane równaniami:



Dla procesu opisanego równ. nr 1 w warunkach równowagi wartość $\Delta_r G_1^0 = 9,314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wiadomo, że proporcja stężenia etanu do etenu jest równa 1,194, a objętość zajmowana przez wszystkie gazy (etan, eten, etyn, metan i wodór) w tych warunkach jest równa $128,1 \text{ dm}^3$.

Polecenia:

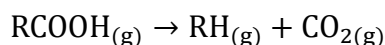
- Oblicz cząstkowe ciśnienie wodoru wywierane w warunkach równowagi.
- Oblicz cząstkowe ciśnienie wywierane przez etyn w warunkach równowagi.

W obliczeniach przyjmij, że $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$. Załóż, że wszystkie gazy zachowują się jak układy idealne.

ZADANIE B5

Kinetyka reakcji

Termiczny rozkład organicznego kwasu RCOOH w fazie gazowej, w temp. 600 K, przebiega na drodze dekarboksylacji:



Eksperymentalnie wykazano, że czas połowkowy tej reakcji ($t_{1/2}$) zależy od początkowego ciśnienia RCOOH w sposób zilustrowany danymi z tabeli:

p_0 [kPa]	1,33	2,67	5,33	13,33	20,00	23,33	26,66
$t_{1/2}$ [s]	191,6	95,7	47,8	19,2	12,9	10,9	9,58

Polecenia:

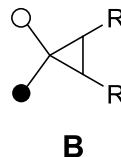
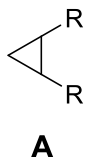
- Wyznacz graficznie kinetyczny rząd tej reakcji
- Oblicz jej stałą szybkości, pamiętając o podaniu jednostki.
- Oblicz, ile razy reakcja ta ulegnie przyspieszeniu, gdy temperatura wzrośnie do 700 K, jeśli energia aktywacji tego procesu wynosi $E_a = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ZADANIE B6

Struktura i reakcje cyklopropanów

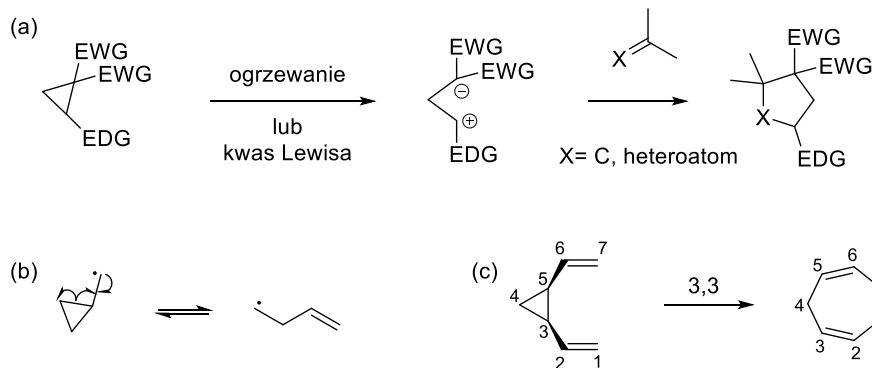
Cyklopropan jest cykloalkanem o najmniejszym możliwym pierścieniu węglowym. Ze względu na to, że trzy atomy węgla zawsze leżą w jednej płaszczyźnie, pierścień cyklopropanu nie wykazuje równowag konformacyjnych, typowych dla wyższych cykloalkanów. Kąty pomiędzy wiązaniami C–C cyklopropanu (60°) także znacznie odbiegają od wartości typowych dla atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 , co wiąże się ze znacznym naprężeniem pierścienia.

- a. Narysuj wszystkie stereoizomery pochodnej cyklopropanu **A**, zawierającej *dwa identyczne* podstawniki **R** przy *sąsiadujących* atomach węgla, zaznaczając płaszczyznę symetrii w tych strukturach, które ją posiadają, oraz oznaczając pary enancjomerów.

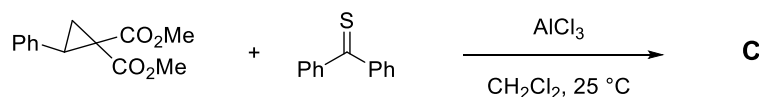


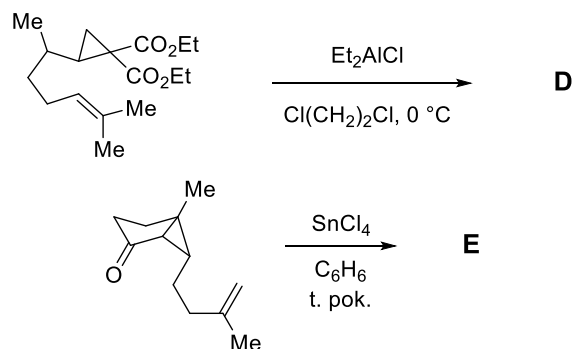
- b. W taki sam sposób jak wyżej, narysuj wszystkie stereoizomery pochodnej cyklopropanu **B**, zawierającej dodatkowo dwa *różne* podstawniki przy trzecim atomie (dla uproszczenia zaznaczone jako puste i wypełnione koło, $\circ$ i $\bullet$). Czy w strukturach chiralnych, zamiana podstawników $\circ$ i $\bullet$ prowadzi do powstania innego stereoizomeru, czy do tej samej cząsteczki? Odpowiedź uzasadnij.

Z naprężenia pierścienia cyklopropanowego wynika znaczna reaktywność pochodnych cyklopropanu i ich liczne zastosowania w syntezie. Na przykład, cyklopropany podstawione przy jednym atomie węgla grupami elektronoakceptorowymi (EWG), a przy drugim grupami zdolnymi do stabilizowania ładunku dodatniego (EDG), mogą ulegać otwarciu pierścienia, tworząc strukturę o charakterze dipola (reakcja (a) na poniższym schemacie). Taki dipol ulega dalszej cykloaddycji, np. typu $[3 + 2]$, do wiązań wielokrotnych, często spolaryzowanych. Inne ważne reakcje, których siłą napędową jest naprężenie pierścienia trójcłonowego, to (odwracalne) otwarcie rodników cyklopropylowych do homoalililowych (reakcja (b)), a także otwarcie pierścienia na drodze przegrupowania 3,3-sigmatropowego (reakcja (c)).

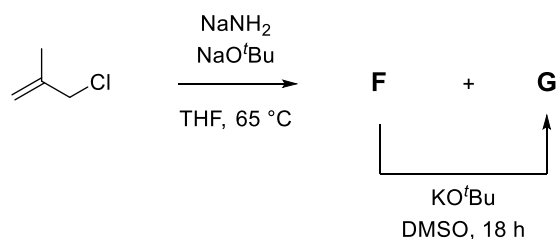


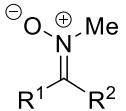
- c. Zaproponuj struktury produktów **C**, **D**, **E** w poniższych przekształceniach, uwzględniając poprawną stereochemię tylko dla związku **E**.

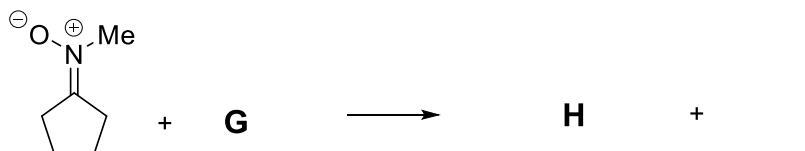




- d. Ogrzewanie 1-chloro-2-metylo-2-butenu w obecności amidku sodu i *tert*-butanolanu sodowego, któremu towarzyszy oddestylowanie powstających produktów z mieszaniny reakcyjnej, prowadzi do mieszaniny dwóch izomerycznych związków **F** i **G**, każdy o składzie 88,82%_{mas.} C, 11,18%_{mas.} H. Oblicz stopień nienasycenia związków **F**, **G**; narysuj wszystkie możliwe izomery *konstytucyjne* o takim samym wzorze sumarycznym jak **F** i **G** (rozpatrując osobno izomery o różnym położeniu wiązań podwójnych).



- e. Związki **F** i **G** oba zawierają pierścień cyklopropanowy. Działanie *tert*-butanolanem potasowym na ich mieszaninę przez 18 godzin powoduje całkowitą izomeryzację do trwalszego izomeru **G**, którego widmo ^1H NMR w C_6D_6 jest następujące: δ 0,88 (t, $J = 2,1$ Hz, 4H), 5,47 (pentet, $J = 2,1$ Hz, 2H). Podaj wzory strukturalne **F** i **G** oraz uzasadnij, dlaczego **G** jest termodynamicznie trwalszy, odwołując się do hybrydyzacji atomów węgla.
- f. Nitrony, czyli pochodne związków karbonylowych i hydroksyloamin, również są dipolami zdolnymi do ulegania cykloaddycji [3 + 2].

 $\text{R}^2 = \text{H}$ – aldonitron
 $\text{R}^2 = \text{alkil, aryl}$ – ketonitron
 Narysuj dwie pozostałe (inne niż przedstawiona) struktury rezonansowe nitronu, w których heteroatomy (N i O) zachowują oktet elektronów.
- g. Nitrony mogą ulegać cykloaddycji m. in. do wiązania podwójnego w związku **G** i jego pochodnych, dając regioizomeryczne izoksazolidyny. Podaj struktury **H** i **I** tych produktów w poniższej reakcji cyklicznego nitronu:

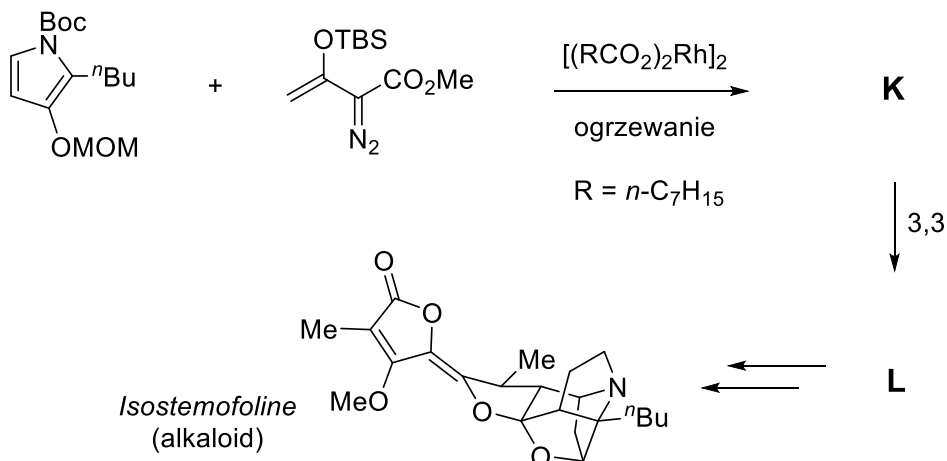


- h. Pojedyncze wiązanie N–O jest stosunkowo słabe i m. in. pod wpływem ogrzewania może ulegać rozszczepieniu, które w tym przypadku ma charakter homolityczny. Podaj strukturę związku **J**, zawierającego układ spirocykliczny i powstającego w wyniku ogrzewania jednego ze związków **H** / **I**.
- i. Ważną metodą otrzymywania cyklopropanów jest addycja wysoce reaktywnych związków dwuwartościowego węgla, czyli karbenów ($\text{R}_2\text{C:}$), do wiązań podwójnych. We współczesnej syntezie, dla lepszej selektywności i wydajności tego typu reakcji, karbeny wytwarza się najczęściej poprzez eliminację cząsteczki N_2 z odpowiednich związków diazowych w obecności kompleksów Rh lub Cu jako katalizatorów, co

proceeds to the carbene complex with a metal (carbenoid), which then transfers the carbene to the double bond in the substrate.

In the synthesis of the natural product, addition of the carbene occurs to the more spatially accessible double bond, with the formation of a bicyclic compound **K**, in which the larger substituent (TBSOCH=CH₂) is in a *cis* relationship to the five-membered ring. Provide the structures of compounds **K** and **L**.

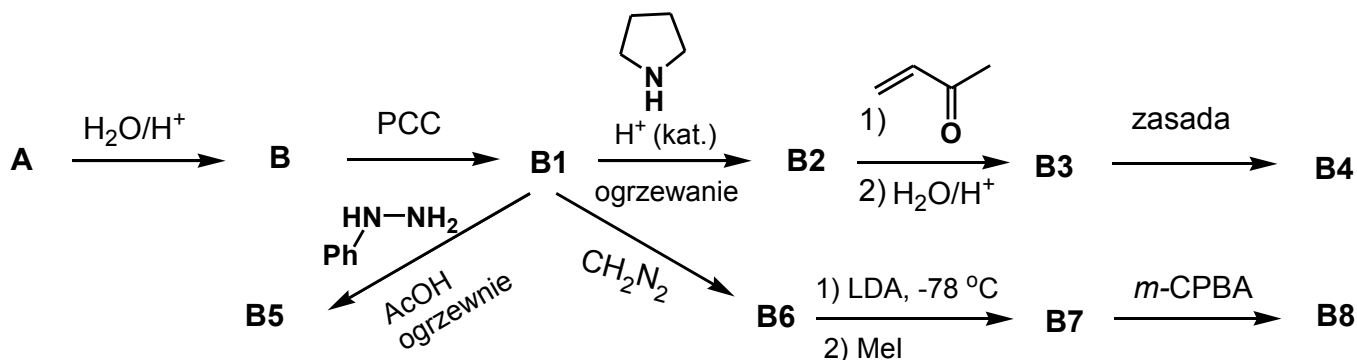
TBS = *tert*-butyldimethylsilyl, Boc = *tert*-butoxycarbonyl, MOM = methoxymethyl (protecting groups)



ZADANIE B7

Od węglowodoru do różnorodnych związków organicznych

Hydrocarbon **A** contains 87,8%_{mas.} carbon, and in its ¹³C NMR spectrum three signals are visible. In its proton NMR spectrum, a signal is found at 5,7 ppm and multiplets in the range 2,2-1,5 ppm with relative integrations 1:4. Hydrocarbon **A** can be used to obtain a wide range of important organic compounds, as shown in the following scheme.

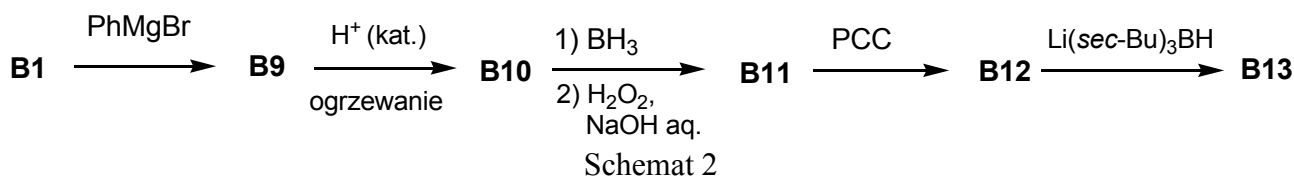


PCC - chlorochromian pirydyny; LDA - diizopropylamid litu; *m*-CPBA - kwas meta-chloroperoksybenzoesowy

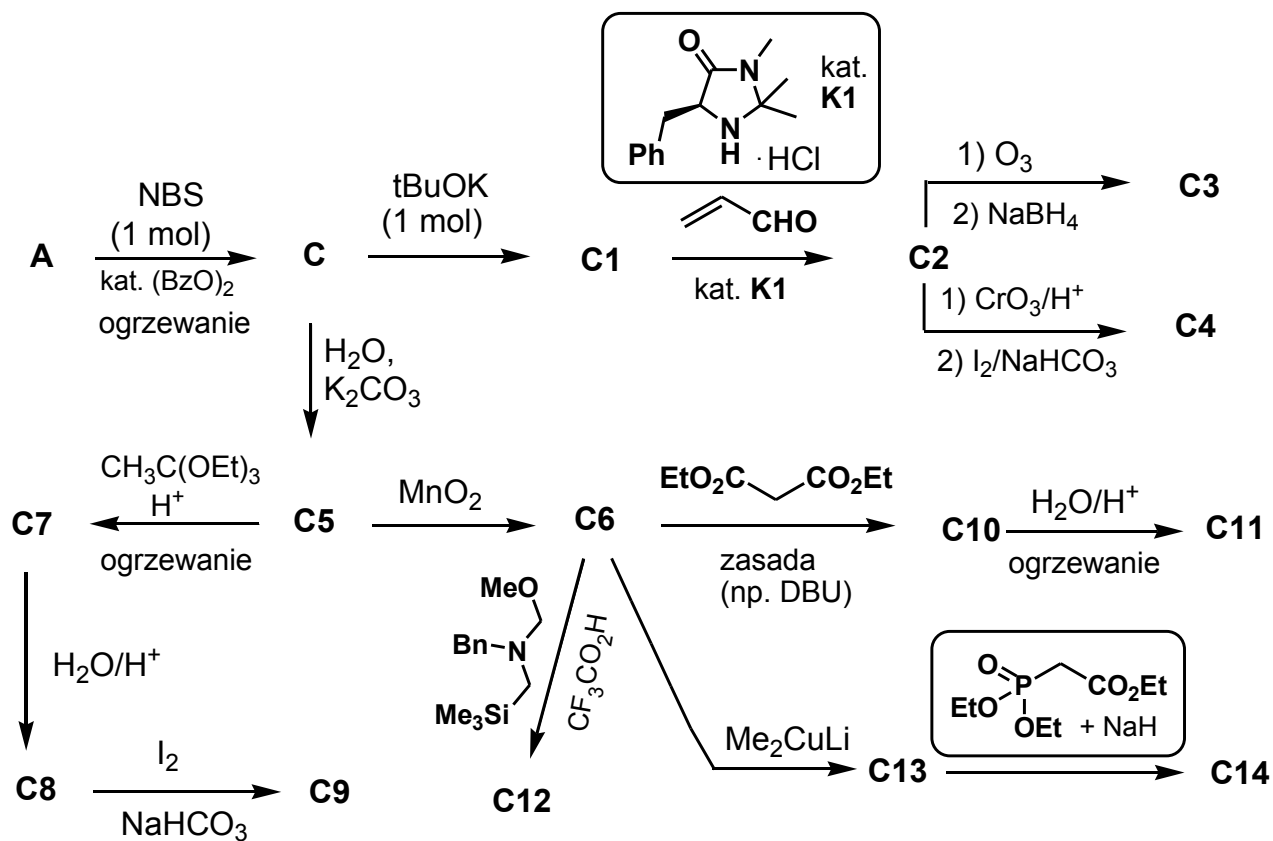
Schemat 1

Wskazówki do schematu 1:

In the ¹³C NMR spectrum of compound **B1**, four signals are visible. Compound **B4** contains 80,0% of carbon by weight. In the reaction leading to **B5**, one of the steps is a [3,3]-sigmatropic rearrangement and an amine is released.



W przypadku związków **B11** i **B13** należy uwzględnić główny stereoizomer.

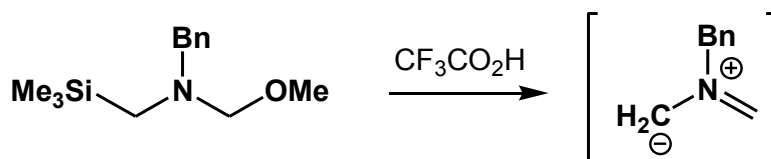


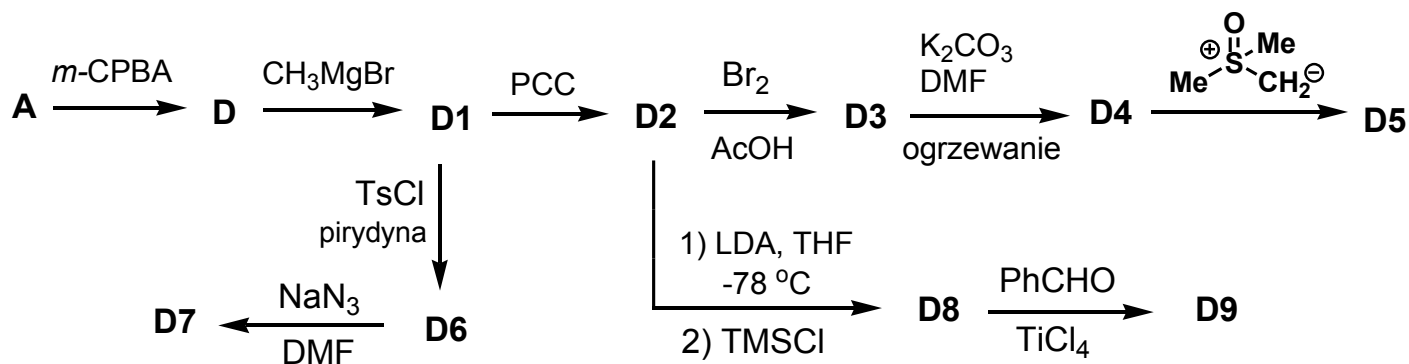
NBS – N-bromosukcynoimid; DBU – 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en
Schemat 3

Wskazówki do schematu 3:

W przypadku związków **C2**, **C3**, **C4**, **C9** i **C12** na schemacie 3 należy uwzględnić główne stereoizomery (konfiguracja względna).

Reakcja prowadząca do **C2** jest enancjoselektywna z uwagi na użyty homochiralny katalizator (nie jest wymagane, który enancjomer tworzy się w przewodzie). Związek **C7** powstaje w wyniku przegrupowania [3,3]-sigmatropowego. Poniżej przedstawiono odczynnik generowany w reakcji prowadzącej do **C12**.



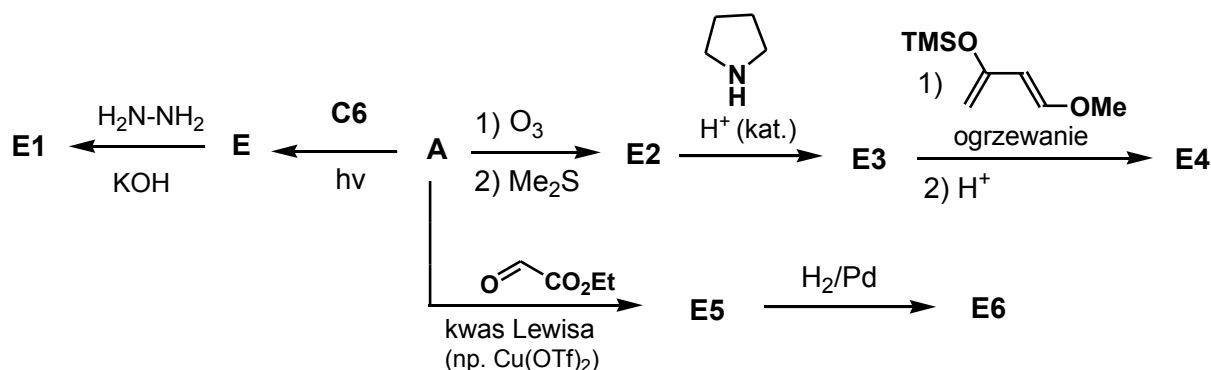


TsCl - chlorek p-toluenosulfonylu; TMSCl - chlorotrimetylosilan

Schemat 4

Wskazówki do schematu 4:

W przypadku związków **D1**, **D6** i **D7** na schemacie 4 należy uwzględnić główne stereoizomery.



Schemat 5

Wskazówki do schematu 5:

W widmie ^{13}C NMR głównego produktu **E1** widoczne są trzy sygnały, a jeden z pierścieni ma część podstawników w ułożeniu trans.

Związek **E4** zawiera dwa atomy tlenu wchodzące w skład grup karbonylowych.

Związek **E5** jest mieszaniną diastereoizomerów i jest produktem reakcji enowej, zaliczanej do grupy reakcji pericyklicznych.

Związek **E6** zawiera jedno centrum stereogeniczne.

W przypadku związków **E**, **E1** i **E4** należy uwzględnić główne stereoizomery.

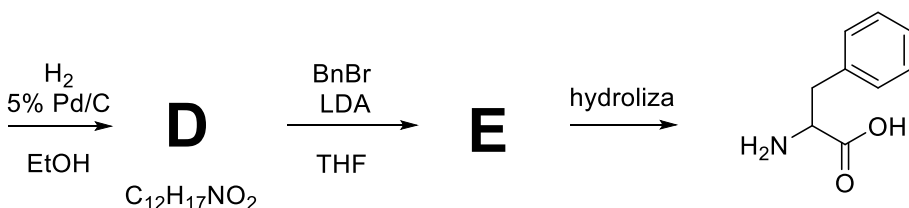
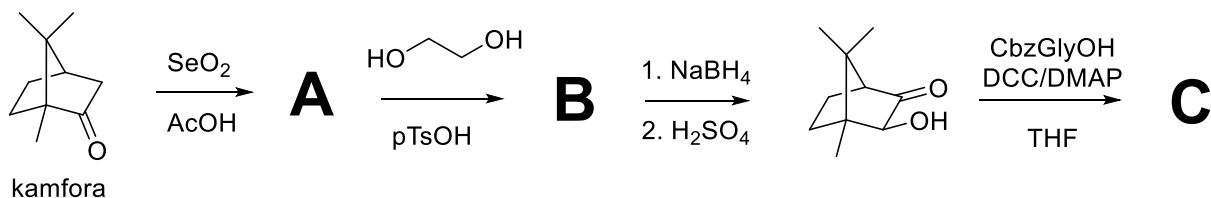
Polecenie:

Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B-B13**, **C-C14**, **D-D9**, **E-E6**

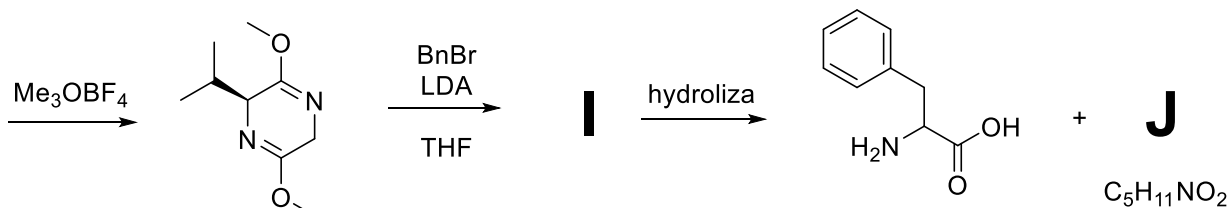
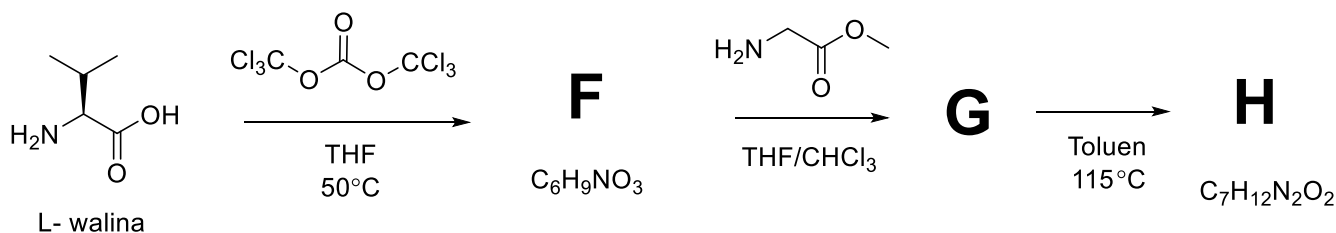
ZADANIE B8

Zastosowanie pomocników chiralnych do enancjoselektywnej syntezy fenyloalaniny

W stereoselektywnej syntezie aminokwasów częstym podejściem jest zastosowanie pomocników chiralnych, które na ogół otrzymuje się ze związków naturalnych. Poniżej przedstawiono schematy syntezy fenyloalaniny z zastosowaniem takiej strategii, z wykorzystaniem kamfory (Schemat 1) i waliny (Schemat 2).



Schemat 1



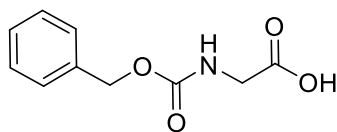
Schemat 2

Polecenia:

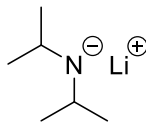
- Podaj struktury związków **A-J**. Zwróć szczególną uwagę na stereochemię.
- DMAP jest dodawany do reakcji **B** → **C** w ilościach katalitycznych. Podaj, jaka jest jego rola. Odpowiedź uzasadnij rysując mechanizm tej reakcji.
- Narysuj enancjomery fenyloalaniny, które powstają w tych syntezach.

Informacje dodatkowe:

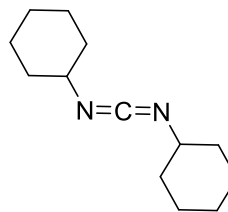
Związki **F** i **H** są cykliczne.



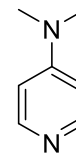
CbzGlyOH



LDA



DCC



DMAP

ZADANIE B9

Miareczkowanie wieloprotonowych kwasów i zasad

Przykładem takiego miareczkowania jest oznaczanie Na_2CO_3 , w którym wykorzystuje się reakcję z kwasem solnym (HCl) o znanym stężeniu. Jeśli chcemy dokładnie prześledzić cały proces, miareczkowanie przeprowadza się metodą z zastosowaniem dwóch wskaźników pH: fenoloftaleiny i oranżu metylowego

Przygotowano roztwór węglanu sodu przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej odważki 2,001 g w kolbie miarowej o objętości $100,0 \text{ cm}^3$. Do miareczkowania pobrano próbkę za pomocą pipety o pojemności $20,00 \text{ cm}^3$. Do miareczkowania stosowano roztwór kwasu HCl o stężeniu $c_{\text{HCl}} = 0,2012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Aniony węglanowe charakteryzują się stałymi: $\text{p}K_{\text{b}1} = 3,7$ $\text{p}K_{\text{b}2} = 7,6$

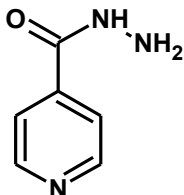
Polecenia:

- Podaj równania reakcji (zapis jonowy) zachodzących w czasie miareczkowania.
- Podaj kiedy stosowany jest oranż metylowy, a kiedy fenoloftaleina w czasie miareczkowania i dlaczego. Podaj jak zmieniają się kolory roztworów w czasie miareczkowania.
- Oblicz pH roztworu węglanu sodu przed miareczkowaniem.
- Oblicz objętości roztworu HCl potrzebne do zmiareczkowania roztworu węglanu sodu wobec oranżu metylowego i fenoloftaleiny.
- Oblicz pH roztworu w obu punktach równoważności: PR1 i PR2.

Zadanie B10

Oznaczanie związków organicznych

Hydrazyd kwasu izonikotynowego (rys. 1) powstaje w wyniku reakcji utleniania 4-alkilowej pochodnej pirydyny do kwasu izonikotynowego. Następnie kwas ten jest przekształcany w ester (w środowisku kwaśnym), który ulega kondensacji z wodzianem hydrazyny.



Rys. 1. Hydrazyd kwasu izonikotynowego

Hydrazyd kwasu izonikotynowego jest związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, jest podatny na utlenianie, a w środowisku zasadowym łatwo ulega hydrolizie.

Do kolby stożkowej ze szlifem odważono próbkę hydrazynu kwasu izonikotynowego o masie 0,1011 g. Następnie dodano 20 cm³ wody, 50,0 cm³ roztworu bromianu(V) potasu o stężeniu 0,0167 mol·dm⁻³, 0,5 g bromku potasu oraz 10 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego, po czym kolbę szybko zamknięto korkiem i pozostawiono na 15 minut. Po tym czasie dodano 2 g jodku potasu, kolbę ponownie zamknięto i odstawiono na kolejne 5 minut, a następnie zmiareczkowano za pomocą 22,75 cm³ roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1052 mol·dm⁻³ wobec skrobi jako wskaźnika.

Polecenie:

Przedstaw równania wszystkich zachodzących reakcji oraz oblicz procentową zawartość hydrazynu kwasu izonikotynowego w próbce.

ZADANIE B11

Do kolby miarowej o pojemności 200 mL odważono 0,3229 g próbki, która zawierała hydrazyd kwasu izonikotynowego i rozpuszczono ją w lodowatym kwasie octowym. Do suchej kolby stożkowej odpipetowano 25,0 cm³ roztworu, dodano kilka mililitrów bezwodnika octowego i dwie krople roztworu fioletu krystalicznego (rozpuszczonego w lodowatym kwasie octowym) jako wskaźnika. Na zmiareczkowanie roztworu do uzyskania niebieskiego zabarwienia zużyto 12,90 cm³ roztworu kwasu nadchlorowego (przygotowanego także w lodowatym kwasie octowym) o stężeniu 0,0204 mol·dm⁻³.

Polecenie:

Przedstaw równania wszystkich zachodzących reakcji oraz oblicz procentową zawartość hydrazynu kwasu izonikotynowego w próbce.

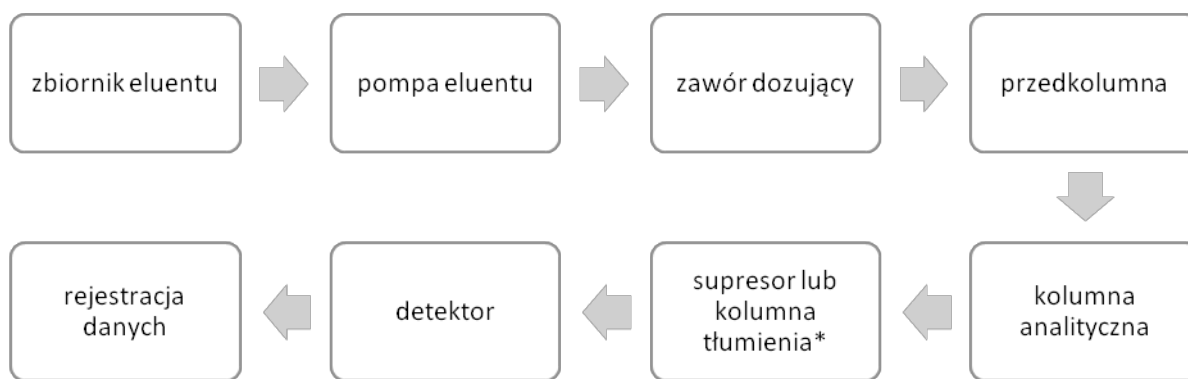
Tematyka do samodzielnego opracowania do części laboratoryjnej:

- Przenoszenie próbek trudnorozpuszczalnych do roztworu.
- Roztwarzanie w kwasach i ich mieszaninach (np. woda królewska, kwas fluorowodorowy), równania zachodzących reakcji.
- Usuwanie matrycy metodami lotnościowymi (substancje organiczne, krzemionka).
- Stapianie próbek trudnorozpuszczalnych, rodzaje topników, rodzaje tygli (spieki tlenków metali, glinokrzemiany, niektóre metale szlachetne). Równania zachodzących reakcji.
- Analiza jakościowa związków organicznych. Określanie składu pierwiastkowego. Rozpuszczalność. Reaktywność. Reakcje charakterystyczne. Równania zachodzących reakcji.

Chromatografia jonowa

Chromatografia jonowa (ang. *Ion Chromatography*, IC) jest odmianą wysokosprawnej chromatografii cieczowej stosowanej w analizie chemicznej do rozdzielania i oznaczania składników próbek występujących w badanych roztworach w postaci jonów (nieorganicznych i organicznych). Technika ta jest powszechnie stosowana w badaniach jonowego składu różnorodnych materiałów, w tym wód, ścieków, próbek biologicznych i produktów żywnościowych (np. czekolady, wina, napoi, mięsa). W zależności od zastosowanych warunków, w tym głównie od rodzaju kolumny i typu detektora, mogą być oznaczane różnorodne substancje jonowe z dużą selektywnością i wykrywalnością rzędu $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$. Technika ta uzupełnia możliwości nieorganicznej analizy pierwiastkowej, realizowanej z wykorzystaniem innych technik instrumentalnych, dostarczając także informacji o specjacji różnych pierwiastków (występowaniu danego pierwiastka w różnych formach chemicznych).

Współczesne chromatografy jonowe składają się z kilku głównych elementów przedstawionych na Rysunku 1. Pompa chromatograficzna umożliwia tłoczenie pod wysokim ciśnieniem roztworu soli, zasady, kwasu nieorganicznego lub organicznego (eluentu) przez kolumnę analityczną, poprzedzoną zabezpieczającą ją przedkolumną. Roztwór badanej próbki wprowadzany jest do strumienia eluentu za pomocą dodatkowego elementu, tj. zaworu dozującego wyposażonego w pętlę zapewniającą stałą objętość dozowanego roztworu (od 5 do 100 μL). W kolumnie analitycznej następuje rozdzielanie składników próbki, wynikające z ich różnego powinowactwa do fazy stacjonarnej wypełniającej kolumnę. Na skutek zachodzących procesów fizykochemicznych, oznaczane składniki opuszczają kolumnę w różnych czasach, zwanych czasami retencji (tj. czasach od wprowadzenia próbki do uzyskania maksimum sygnału). Sygnały poszczególnych składników rejestrowane są za pomocą odpowiedniego systemu detekcji.



* tylko w chromatografii jonowej z tłumieniem przewodnictwa

Rys. 1. Schemat blokowy chromatografu jonowego

W najczęściej stosowanej odmianie chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną z tłumieniem przewodnictwa, ważnym elementem układu jest supresor lub kolumna tłumienia znajdująca się za kolumną analityczną. Rolą supresora/kolumny tłumienia jest obniżenie przewodnictwa eluentu względem przewodnictwa oznaczanych jonów. W przypadku rozdzielania anionów nieorganicznych, jako eluent stosuje się bufor węglanowy, a w supresorze umieszcza się wymienniczkę kationową w formie H^+ . Oznaczane aniony trafiają do detektora konduktometrycznego w postaci silnie zdysocjowanych kwasów mineralnych, jednocześnie przewodnictwo eluentu uległo obniżeniu ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). W przypadku oznaczania kationów stosowany jest wymienniczkę anionową w formie OH^- . Eluent (zwykle mocny nieorganiczny kwas) ulega zobojętnieniu, a kationy przechodzą w dobrze zdysocjowane wodorotlenki i docierają do detektora, gdzie przewodnictwo eluenta równe

jest przewodnictwu wody. W chromatografii jonowej bez tłumienia przewodnictwa stosowane są odpowiednio dobrane eluenty charakteryzujące się małym przewodnictwem właściwym, znacząco różniącym się od przewodnictwa analizowanych jonów.

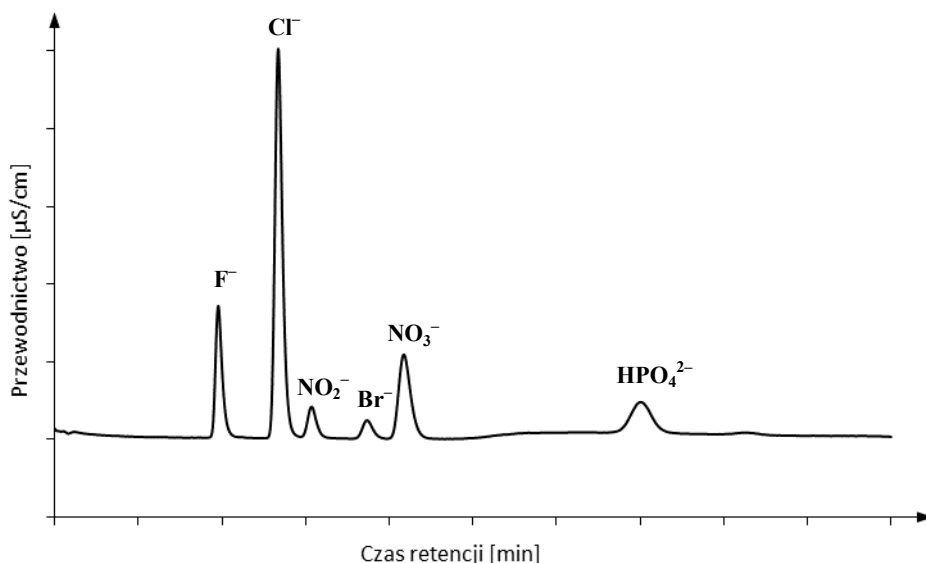
W chromatografii, rozdzielanie składników próbki jest efektem różnego powinowactwa tych związków do fazy stacjonarnej (wypełnienia kolumny). Rzeczywiste zjawiska zachodzące w kolumnie chromatograficznej mają charakter mieszany, a wiodące oddziaływania zależą od rodzaju fazy stacjonarnej, fazy ruchomej i właściwości analitów. W przypadku chromatografii jonowej dominującym mechanizmem oddziaływania składników fazy ruchomej z fazą stacjonarną jest wymiana jonowa.

Fazy stacjonarne stosowane w chromatografii jonowej, nazywane jonitami lub żywicami jonowymiennymi, to usieciowane polimery (stanowiące rdzeń jonitu), na powierzchni których znajdują się grupy funkcyjne o określonym składzie i ładunku. Najczęściej stosuje się wymieniacze jonowe na bazie kopolimerów organicznych (w tym: kopolimery styrenu i diwinylobenzenu (PS/DVB), kopolimery etylenodiwinylobenzenu i diwinylobenzenu (EVB/DVB), polimery metakrylanowe i winylowe), które są nierozpuszczalne w wodzie i innych rozpuszczalnikach. Jednak zdolność wymiany jonów z fazą ruchomą, tj. roztworem płynącym poprzez kolumnę wypełnioną fazą stacjonarną, wykazuje nie rdzeń lecz grupy funkcyjne przyłączone do jego powierzchni. W bezpośrednim otoczeniu grup funkcyjnych znajdują się odpowiednie przeciwjony zapewniające elektryczną obojętność układu. Gdy przeciwjon zostanie zastąpiony przez jon analitu, to ten jon substancji analizowanej jest czasowo zatrzymywany na złożu kolumny. Czas zatrzymania jonów wewnątrz kolumny wynika z różnicy ich powinowactwa do fazy stacjonarnej (czyli z różnej siły ich oddziaływania z wypełnieniem kolumny), a co za tym idzie ma bezpośrednie przełożenie na ich różne czasy retencji (czyli czasy ich wymywania z kolumny analitycznej). A zatem czas retencji jest wielkością charakterystyczną dla danego jonu.

W zależności od rodzaju aktywnych grup funkcyjnych jonity możemy podzielić na kationity oraz anionity. Kationity są zdolne do oddziaływania z kationami i posiadają grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (np. sulfonowe, karboksylowe, aminodioctowe), zaś anionity oddziałują z anionami poprzez grupy funkcyjne o charakterze zasadowym (np. czwartorzędowe grupy amoniowe, trzecio- i drugorzędowe protonowane aminy). A zatem jak już wspomniano, klasyczny mechanizm wymiany jonowej jest wykorzystywany w chromatografii jonowej zarówno do rozdzielania kationów, jak i anionów. Co bardzo istotne, proces wymiany jonów pomiędzy fazą stacjonarną i fazą ruchomą jest odwracalny, a reakcje wymiany jonowej zachodzą stechiometrycznie.

Na siłę oddziaływania jonowych analitów z typową fazą stacjonarną, a tym samym na kolejność elucji, wpływa wielkość ładunku i promień jonu analitu. Wraz ze wzrostem wartościowości jonu, rośnie jego powinowactwo do grupy funkcyjnej fazy stacjonarnej, np. jony dwuwartościowe są wiązane silniej niż jony jednowartościowe. W przypadku różnych jonów o tej samej wartościowości, im większy jest promień jonowy i stopień polaryzowalności jonu, tym jon jest silniej zatrzymywany na jonicie. Ponadto zawarte w próbce jony charakteryzujące się silnym oddziaływaniem hydrofobowym lub siłami van der Waalsa z matrycą będą wymywane przed jonami o słabszych oddziaływaniach. W myśl powyższych zasad, kolejność wymywania anionów rozdzielanych na typowych silnie zasadowych anionitach można uszeregować następująco: $F^- < HCOO^- < Cl^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < HPO_4^{2-} < SO_4^{2-}$ (Rysunek 2). Natomiast dla kationów rozdzielanych na silnie kwasowym kationicie szereg ten będzie prezentował się następująco: $Li^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Mg^{2+} < Pb^{2+} < Al^{3+} < Ce^{3+}$. Modyfikacja składu fazy stacjonarnej poprzez dodatek czynników kompleksujących lub obecność czynnika kompleksującego w fazie ruchomej może znacząco zmienić kolejność i efektywność

rozdzielania analitów.



Rys. 2. Chromatogram nieorganicznych anionów; kolumna analityczna Metrohm Metrosep A Supp 4, eluent – $1,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$, detekcja konduktometryczna z tłumieniem

W chromatografii jonowej, jony wymywane są z kolumny analitycznej głównie z wykorzystaniem elucji izokratycznej, polegającej na zachowaniu stałego składu eluentu podczas rozdzielania. W efekcie tego procesu otrzymywany jest chromatogram, czyli zależność wielkości mierzonej przez zastosowany detektor od czasu. Wraz ze wzrostem i spadkiem stężenia analitu w celi pomiarowej detektora, na chromatogramie obserwuje się proporcjonalny do niego wzrost i spadek mierzonego sygnału analitycznego, czyli piki chromatograficzne. Analiza jakościowa polega na identyfikacji jonów na podstawie ich czasu retencji, czyli czasu liczonego od momentu rozpoczęcia procesu chromatograficznego do pojawienia się maksymalnej wartości piku dla danego składnika. Chromatografia jonowa, jak wszystkie techniki rozdzielania, jest techniką porównawczą, co oznacza, że czas retencji identyfikowanego jonu porównuje się z czasem retencji wzorca na chromatogramie otrzymanym w tych samych warunkach. Zgodność czasów retencji nie potwierdza jednakże w sposób jednoznaczny obecności danego jonu w badanej mieszaninie (w danych warunkach jony mogą mieć taki sam czas retencji), natomiast brak piku o danym czasie retencji zdecydowanie wyklucza jego obecność. Istnieją dwie główne metody potwierdzenia tożsamości jonu:

- przeprowadzenie analiz chromatograficznych w różnych warunkach (np. z użyciem innej fazy stacjonarnej lub fazy ruchomej), a jednocześnie zgodność zachowania zarówno wzorca, jak i badanego składnika upewnia nas w poprawności identyfikacji jonu utożsamianego z danym pikiem;
- zastosowanie metody dodatku wzorca, w wyniku czego pole powierzchni i intensywność określonego piku utożsamianego z analitem wzrasta proporcjonalnie do ilości dodanego wzorca.

Analiza ilościowa rozdzielanych jonów jest oparta na liniowej zależności odpowiedzi detektora od mierzonego stężenia analitu. W przypadku chromatografii jonowej wielkością mierzoną przez detektor konduktometryczny jest przewodnictwo właściwe składników jonowych. Oznaczenie analitu wykonuje się poprzez pomiar pola powierzchni pod pikiem (które jest proporcjonalne do stężenia oznaczanego składnika w badanej próbce) i porównanie go z wielkością pola powierzchni pod pikiem substancji wzorcowej o znanym stężeniu. To porównanie może odbyć się na trzy różne sposoby, tj. na podstawie metody krzywej wzorcowej (zależność pola powierzchni pików danego analitu od jego stężenia w roztworze), metodę dodatku wzorca (dodanie znanej ilości

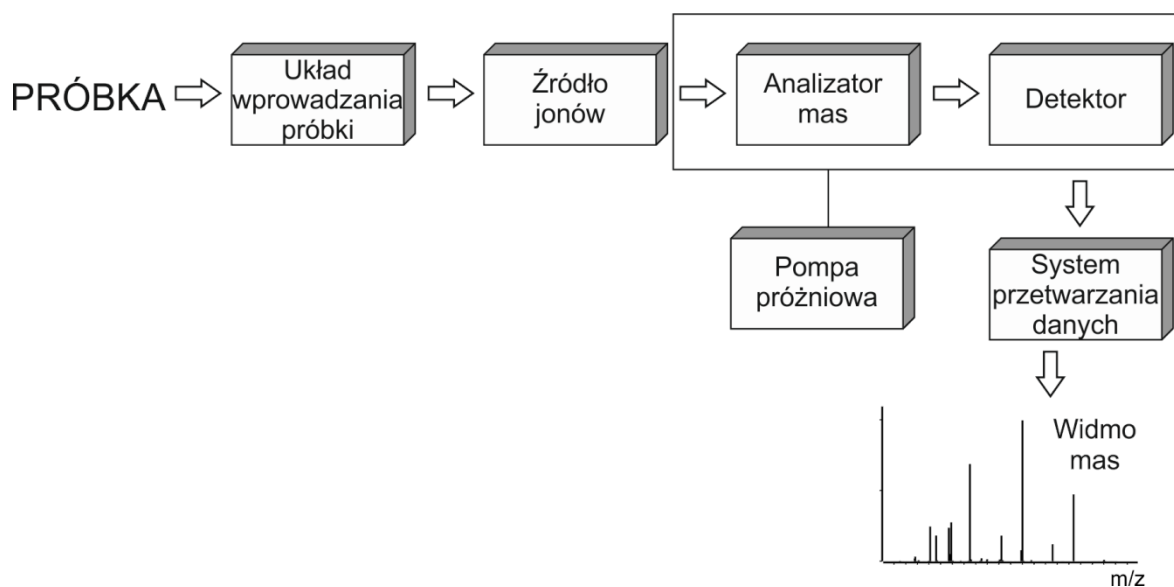
roztworu wzorcowego substancji oznaczanej) lub metodę wzorca wewnętrznego (inaczej nazywaną też metodą standardu wewnętrznego (dodanie znanej ilości roztworu wzorcowego innej substancji niebędącej oznaczanym analitem)).

Literatura:

- [1] R. Michalski, Chromatografia jonowa, Wyd. 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2020
- [2] R. Michalski, Chromatografia jonowa, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2014
- [3] Z. Witkiewicz, Podstawy chromatografii, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1995
- [4] K. Jankowski, S. Kuś, Laboratorium charakteryzacji materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2018

Spektrometria mas

Spektrometria mas (ang. *Mass Spectrometry*, MS) to technika, której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku (m/z) wytworzonych jonów znajdujących się w fazie gazowej. Próbkę wprowadzana jest do źródła jonów spektrometru, w którym zachodzi proces jonizacji cząsteczek analitu. W kolejnym etapie powstałe jony są rozdzielane pod wpływem pola elektrycznego i/lub magnetycznego w analizatorze mas w zależności od stosunku masy do ładunku jonów, m/z . Liczba jonów zliczana jest w detektorze i zamieniana na sygnał elektryczny, który po obróbce przez system przetwarzania danych prezentowany jest jako widmo mas, gdzie na osi odciętych są wartości m/z , a na osi rzędnych – intensywność jonowa. Schemat budowy spektrometru mas przedstawiony jest na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat blokowy spektrometru mas z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym

Widmo mas nie jest zatem typowym widmem powstającym w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, dlatego mówimy o *spektrometrii mas*, a nie o *spektroskopii mas*.

Źródła jonów

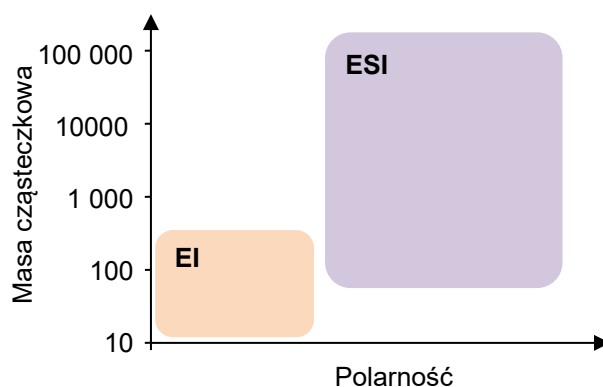
Jak wspomniano, w spektrometrze mas można analizować wyłącznie cząstki naładowane, a zatem w pierwszej kolejności należy analit zjonizować i wprowadzić go do obszaru wysokiej próżni. Istnieje kilkanaście technik jonizacji, czyli typów źródeł jonów, dostosowanych do różnych rodzajów próbek, z których do najczęściej stosowanych należą jonizacja elektronami (ang. *Electron Impact*, EI) oraz jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ang. *Electrospray*, ESI).

Jonizacja elektronami (EI) jest najstarszą techniką jonizacji stosowana przede wszystkim do badania niepolarnych i mało polarnych związków (rysunek 2). Cząsteczki analitów znajdujące się w fazie gazowej w wysokiej próżni są bombardowane strumieniem elektronów emitowanych przez rozżarzoną katodę o energii od kilkunastu do kilkudziesięciu elektronowoltów (zazwyczaj 70 eV). Elektrony są kierowane w poprzek komory jonizacyjnej, w której znajduje się badana substancja w postaci gazu i ulegają przyspieszeniu wskutek zastosowania odpowiedniego napięcia. Elektrony bombardując cząsteczki analitu przekazują im część swojej energii, w wyniku czego najczęściej może dojść do oderwania elektronu z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego analitów z utworzeniem kationorodników:



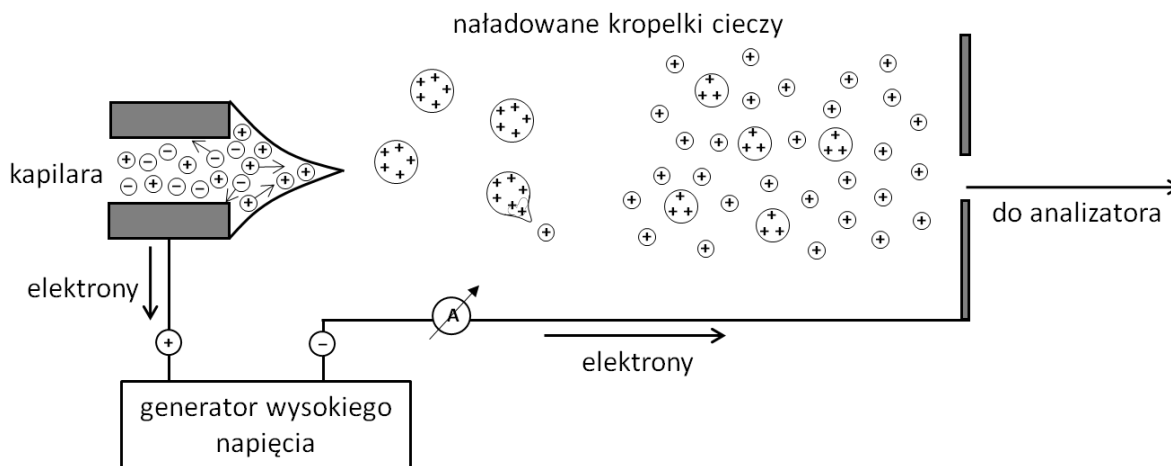
Znacznie rzadziej dochodzi do wychwytu elektronu przez cząsteczki i utworzenia anionorodników, gdyż stabilność anionorodników związków organicznych jest na ogół niska i łatwo tracą one wychwycony elektron. Niemniej jednak powstające na skutek jonizacji elektronami jony mają nieparzystą liczbę elektronów, czyli są określane mianem jonów nieparzystoelektronowych.

Jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ESI) jest najpopularniejszym typem jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Zastosowanie ESI umożliwia badanie związków o szerokim zakresie ich polarności, zarówno mało-, jak i wielocząsteczkowych. Analiza tych ostatnich jest możliwa dzięki możliwości uzyskania jonów wielokrotnie naładowanych, które następnie można analizować przy pomocy prostych analizatorów mas.



Rysunek 2. Zakresy stosowania technik jonizacji EI i ESI

Jonizacja poprzez elektrorozpraszanie polega na rozpyleniu strumienia cieczy o niewielkim przepływie w silnym polu elektrycznym pod ciśnieniem atmosferycznym. Pole elektryczne wytwarzane jest poprzez przyłożenie napięcia w zakresie 2–10 kV pomiędzy kapilarą a soczewką jonową, a rozpylane w ten sposób krople są małe i posiadają duży ładunek na swojej powierzchni. W zależności od polaryzacji pola źródło jonów pracuje w trybie jonów dodatnich lub ujemnych, wskutek czego ładunek na kropelkach może być dodatni lub ujemny. Schemat działania jonizacji poprzez elektrorozpraszanie przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat działania jonizacji poprzez elektrorozpraszanie w trybie jonów dodatnich z uwzględnieniem dwóch mechanizmów przenoszenia jonów do fazy gazowej

Proces przenoszenia jonów do fazy gazowej nie jest jeszcze do końca poznany. Można tłumaczyć go za pomocą dwóch mechanizmów: mechanizmu pozostałości ładunku oraz mechanizmu odparowania jonu. Strumień rozpylonych kropelek przechodzi przez strefę ogrzanego, suchego gazu, np. azotu, co przyspiesza odparowanie rozpuszczalnika z kropelek. Według pierwszego mechanizmu, kurczenie się kropli powoduje, że siły odpychające jednoimiennie ładunki przewyższają siły napięcia powierzchniowego, w wyniku czego dochodzi do tzw. eksplozji kulombowskiej, czyli rozerwania kropli na mniejsze. Proces ten trwa do momentu, w którym uzyskane zostaną jedynie pojedyncze jony substancji w fazie gazowej, pozbawione otoczki rozpuszczalnika. Drugi z mechanizmów, tj. mechanizm odparowania jonu ma zastosowanie do dużej kroplek. Kropla taka nie ma idealnego kształtu kuli, przez co dochodzi do miejscowych zagęszczeń ładunków i jej deformacji. W efekcie tego następuje desorpcja pojedynczego solwatowanego jonu z jej powierzchni, co prowadzi do osłabienia sił odpychania kulombowskiego między pozostałymi jednoimiennymi ładunkami. Dalsze odparowanie rozpuszczalnika zachodzi tak samo, jak w mechanizmie pozostałości ładunku. Jony przeniesione do fazy gazowej kierowane są następnie do analizatora mas przez szereg stref o malejącym ciśnieniu [2, 3].

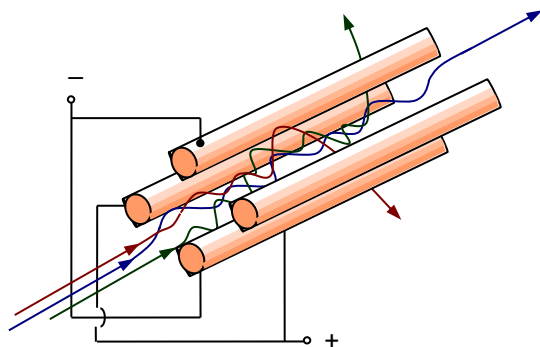
W procesie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie generowane są wyłącznie jony parzystoelektronowe. Do ich powstania dochodzi w wyniku przyłączenia lub utraty cząstki o parzystej liczbie elektronów i obdarzonej ładunkiem (np. Na^+). Wyjątkiem jest tu proton, nieposiadający w swych powłokach walencyjnych żadnych elektronów, jednocześnie będący nie tylko cząstką **najczęściej** uczestniczącą w przenoszeniu ładunku, ale także jedyną biorącą bezpośredni udział w tworzeniu zarówno dodatnich, jak i ujemnych jonów pseudocząsteczkowych, $[\text{M}+\text{H}]^+$ oraz $[\text{M}-\text{H}]^-$. Wynika to z właściwości kwasowo-zasadowych związków i ich powinowactwa względem protonu.

Analizatory

Analizatory mas rozdzielają wytworzone jony w zależności od ich stosunku m/z i kierują je do detektora. Ważne jest utrzymywanie wysokiej próżni we wnętrzu analizatora mas. Im większa próżnia tym dłuższa jest droga swobodna jonów; jony nie zderzają się ze sobą i nie oddziałują z innymi cząsteczkami, co powoduje zwiększenie intensywności sygnału.

Najpowszechniej stosowanym analizatorem mas jest tzw. kwadrupol (ang. *quadrupole*, Q). Jest on zbudowany z czterech równolegle do siebie umieszczonych prętów, najczęściej o kształcie parabolicznym. Pary prętów leżące

po przekątnej podłączone są do generatora stałego napięcia, a następnie przykładana jest do nich napięcie o amplituda i częstotliwości radiowej. W ten sposób dwa przeciwległe do siebie położone pręty charakteryzują się taką samą polaryzacją, która zmienia się pomiędzy parami prętów w stałych odstępach czasu (kontrolowanych częstotliwością pola elektrycznego) (Rysunek 4).



Rysunek 4. Schemat budowy analizatora kwadrupolowego

Rozdzielanie jonów zależy od tego, czy stosunek m/z jonu znajdującego się wewnątrz kwadrupola w danej chwili odpowiada obszarowi stabilności pracy analizatora. Dzięki radiowej częstotliwości zmiany napięcia przykładanego do prętów w danym momencie tylko jony o określonym stosunku m/z mogą przejść przez kwadrupol. Zmieniając tę częstotliwość można „przefiltrować” jony różnym m/z .

Kwadrupol jest analizatorem stosunkowo tanim i trwałym, mogącym wykrywać jony o stosunku m/z do 4000. Niestety, jego wadą jest stosunkowo mała rozdzielczość, która umożliwia zarejestrowanie dwóch sygnałów różniących się co najwyżej o 0,1 m/z . Kwadrupol działa jednak w trybie ciągłym, dzięki czemu może być łączony szeregowo z innymi analizatorami w tandemowej spektrometrii mas.

Fragmentacja jonów

W widmach mas, oprócz jonów cząsteczkowych (kationorodników M^+) lub pseudocząsteczkowych ($[M + H]^+$ lub $[M - H]^-$) często można obserwować również jony fragmentacyjne. W zależności od stosowanej techniki jonizacji mogą powstawać one w inny sposób, jednak zawsze są charakterystyczne dla danej substancji, gdyż zależą od jej budowy strukturalnej.

Kationorodniki powstające w jonizacji elektronami charakteryzują się stosunkowo wysoką energią. Jedynym sposobem pozbycia się tego nadmiaru energii kationorodnika utworzonego w wysokiej próżni jest jego fragmentacja. Dlatego też na widmie EI zawsze obserwuje się liczne jony fragmentacyjne.

W procesie elektrorozpraszania większość energii obecnej w układzie tracona jest podczas odparowania rozpuszczalnika i przenoszenia jonów do fazy gazowej. Powstające jony są obdarzone niewielkim nadmiarem energii wewnętrznej w stosunku do cząsteczek obojętnych, dzięki czemu charakteryzują się bardzo małym stopniem fragmentacji. Pozwala to na wykorzystywanie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie do wyznaczania mas cząsteczkowych badanych związków na podstawie wartości m/z jonu bądź jonów pseudocząsteczkowych.

Do reakcji fragmentacji jonu parzystoelektronowego dochodzi na skutek wzrostu jego energii wewnętrznej. Można to zrealizować poddając jon kontrolowanym zderzeniom z cząsteczkami gazu obojętnego, czyli tzw. fragmentacji indukowanej kolizyjnie (ang. *Collision Induced Dissociation*, CID). W przypadku ESI MS z pojedynczym analizatorem kwadrupolowym do fragmentacji CID może dochodzić w źródle jonów na skutek różnicy potencjałów elektrycznych przyłożonych do otworu prowadzącego do strefy ogniskującej i stożkowego

separatora jonów na końcu komory. Zwiększenie natężenia pola elektrycznego powoduje wzrost energii kinetycznej, a w konsekwencji przyspieszanie jonu, przez co dochodzi do silniejszych oddziaływań analitu z obecnymi w tej strefie cząsteczkami gazu [2].

Do rozpadu jonu dochodzi na skutek wzrostu jego energii wewnętrznej. W wyniku zderzenia jonu analitu znajdującego się w fazie gazowej z cząsteczkami gazu obojętnego (np. azotu) energia translacyjna jonu jest przekształcana w jego energię wewnętrzną i w efekcie następuje rozerwanie najsłabszych wiązań w cząsteczce i powstanie jonów fragmentacyjnych. Jon macierzysty wybiera najbardziej korzystną termodynamicznie ścieżkę rozpadu, a otrzymywane w ten sposób widmo mas jest zależne od budowy związku i dostarcza cennych informacji na jej temat.

Interpretacja widm mas

Jednym z najważniejszych zastosowań spektrometrii mas jest identyfikacja znanych związków lub ustalanie budowy nieznanymi związków organicznych. Aby można było za pomocą spektrometrii mas wyznaczyć masę cząsteczkową związku konieczna jest obecność w widmie mas jonu cząsteczkowego M^{+} (widma EI MS) lub pseudocząsteczkowego $[M \pm H]^{\pm}$ (widma ESI MS). W pierwszym przypadku masa cząsteczkowa związku jest równa wartości m/z jonu cząsteczkowego, w drugim przypadku musi być pomniejszona lub powiększona (najczęściej) o 1 Da odpowiadający masie przyłączonego lub odłączonego protonu. Dla związków o wzorze ogólnym $C_xH_yO_n$ wartość m/z jonu M^{+} jest zawsze parzysta, natomiast dla jonów $[M + H]^+$ lub $[M - H]^-$ jest zawsze nieparzysta (co wynika z reguły azotowej).

Bardzo ważnym elementem interpretacji widm mas jest analiza możliwego pochodzenia jonów fragmentacyjnych. Często powstają one na skutek oderwania małych fragmentów obojętnych (m.in. takich jakie przedstawiono w tabeli 1) od jonów cząsteczkowych lub pseudocząsteczkowych.

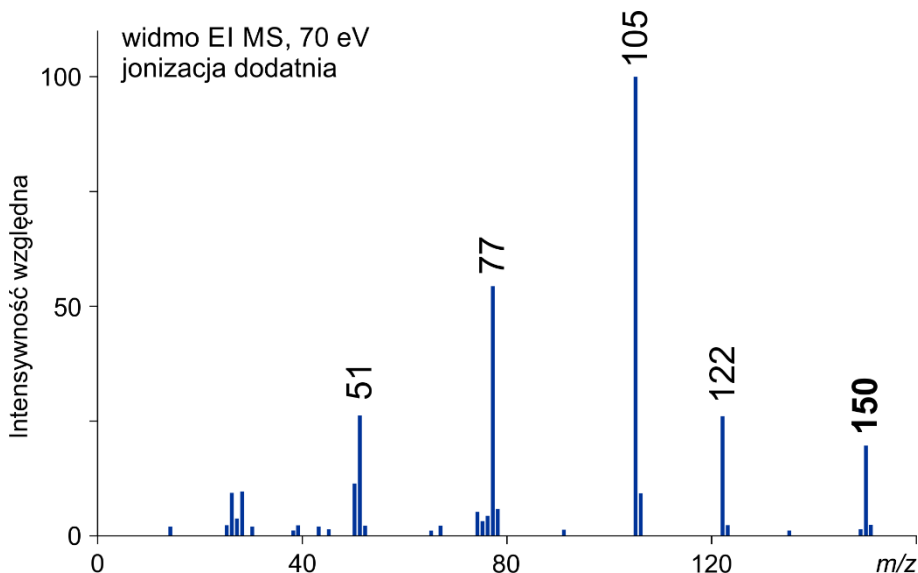
Tabela 1. Przykładowe fragmenty obojętne, tracone w wyniku fragmentacji jonów

Masa nominalna, Da	Budowa	Masa nominalna, Da	Budowa
15	$\cdot\text{CH}_3$	30	HCOH
16	CH_4	31	$\cdot\text{OCH}_3$
17	NH_3	32	CH_3OH
17	$\cdot\text{OH}$	44	CO_2
18	H_2O	46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	60	HCOOCH_3
28	CO	64	SO_2
29	$\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$	74	HCOOC_2H_5
29	$\text{CHO}\cdot$	80	SO_3

Na podstawie wartości traconych fragmentów obojętnych można określić rodzaj traconej grupy funkcyjnej. Dzięki temu można rozróżnić izomery konstytucyjne.

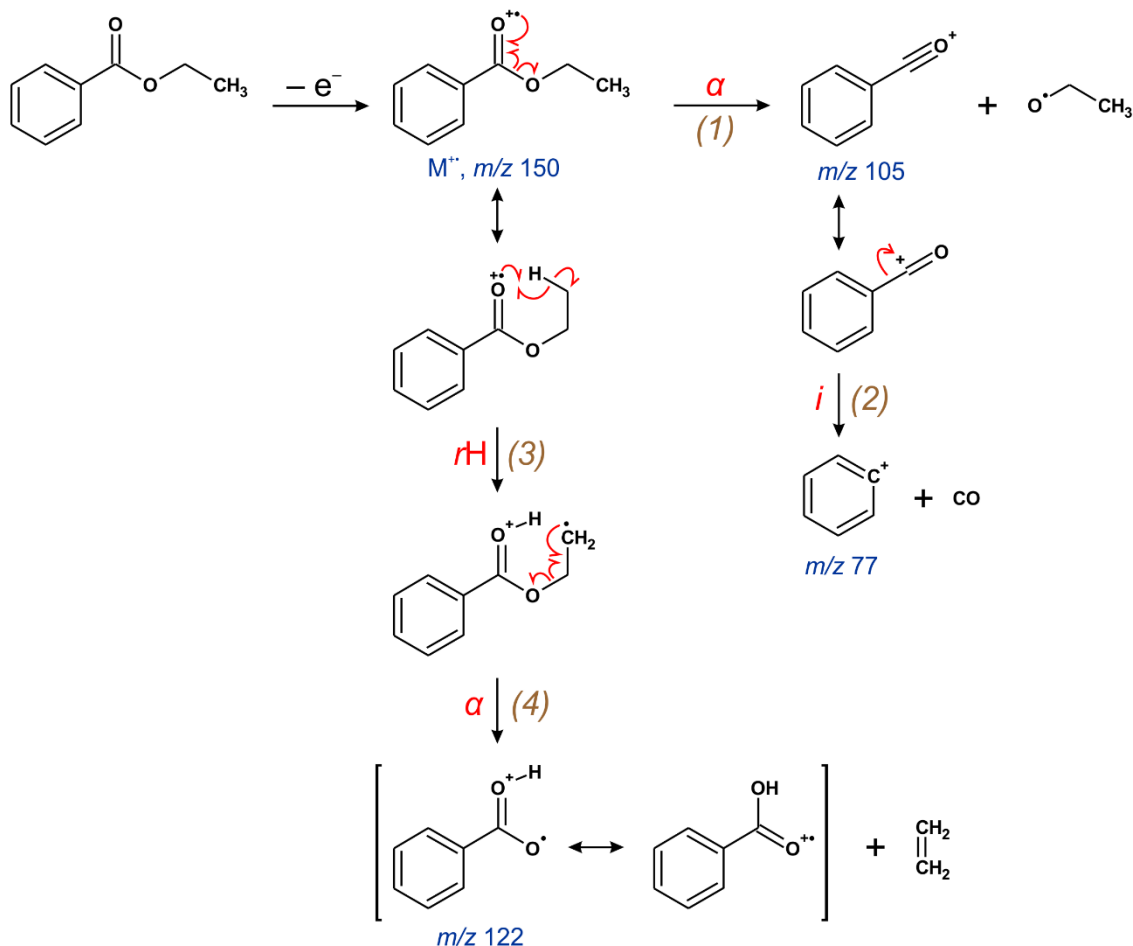
A. Widmo EI MS benzoesu etylu

W wyniku jonizacji par związku elektronami o energii 70 eV podczas jonizacji EI może nastąpić oderwanie elektronu z cząsteczki z utworzeniem kationorodnika $M^{+\bullet}$. Rysunek 5 przedstawia widmo EI MS benzoesu etylu ($C_9H_{10}O_2$, $M = 150$ u). W tym przypadku na skutek jonizacji elektronami dochodzi do oderwania elektronu (najprawdopodobniej z jednej z niewiążących par elektronowych atomu tlenu grupy karbonylowej), w wyniku czego powstaje jon cząsteczkowy $M^{+\bullet}$ o stosunku m/z (masy do ładunku) wynoszącym 150. Jon ten ma wartość parzystą, co jest zgodne z regułą azotową dla jonów nieparzystoelektronowych (którymi są jony rodnikowe), gdyż jon nieparzystoelektronowy nie zawierający atomów azotu powinien mieć parzystą wartość m/z .



Rysunek 5. Widmo mas EI MS benzoesu etylu

Pozostałe sygnały obecne w widmie EI MS (o wartościach m/z mniejszych niż 150) odpowiadają jonom fragmentacyjnym powstałym na skutek rozpadu jonu cząsteczkowego. Jego ścieżki fragmentacji oraz główne produkty rozpadu przedstawione są na Rysunku 6. Jon o m/z 105 powstaje przez przemieszczenie niesparowanego elektronu z atomu tlenu grupy karbonylowej oraz jednego z elektronów wiązania łączącego atom węgla grupy karbonylowej (węgiel α) z sąsiednim atomem tlenu, z utworzeniem wiązania π między atomem węgla α i tlenu. Drugi z elektronów wiązania C–O przemieszcza się na sąsiedni atom tlenu w wyniku czego wiązanie C–O ulega rozerwaniu (tzw. rozpad α – ścieżka 1) i powstaje kation benzoilowy o m/z 105 oraz rodnik etoksyłowy. W kolejnym etapie następuje przeniesienie całej pary elektronowej z wiązania C–C na atom węgla, na którym znajduje się ładunek (tzw. rozpad indukowany ładunkiem, czyli rozpad i – ścieżka 2), w wyniku czego ładunek dodatni pojawia się na sąsiednim atomie węgla tworząc kation fenyłowy (obserwowany w widmie jako sygnał o m/z 77) oraz odrywa się cząsteczka tlenku węgla (28 u).



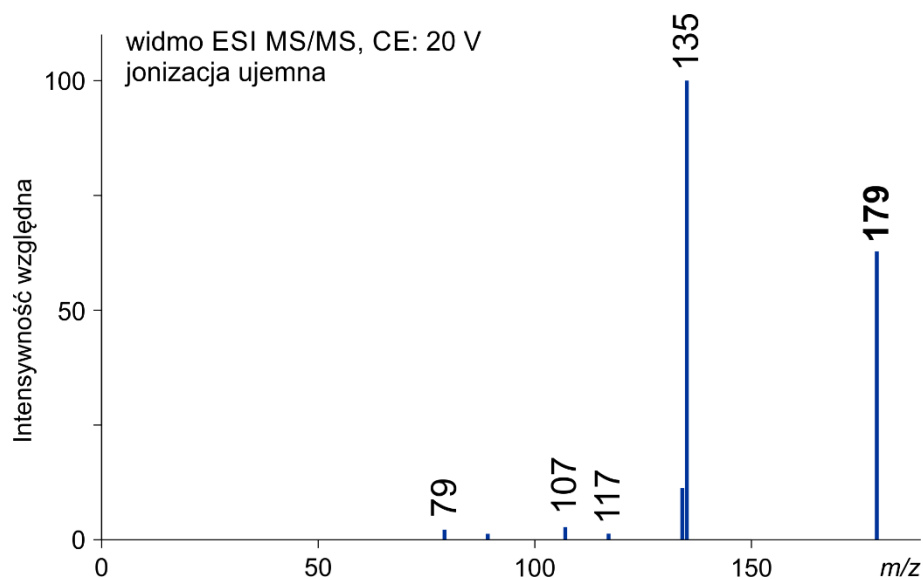
Rysunek 6. Ścieżki fragmentacji benzoesu etylu ($M^{\bullet+}$ m/z 150)

Konkurencyjny rozpad zachodzi zgodnie z tzw. mechanizmem przegrupowania McLafferty'ego, w wyniku którego powstaje jon o m/z 122. Proces ten rozpoczyna się od przegrupowania atomu wodoru (oznaczane jako rH) z pozycji γ w stosunku do grupy karbonylowej, na której znajduje się centrum kationorodnikowe, poprzez 6-członowy cykliczny stan przejściowy (ścieżka 3). W konsekwencji niesparowany elektron znajduje się na innym atomie węgla niż ładunek i to właśnie ten elektron w kolejnym etapie inicjuje fragmentację cząsteczki, która przebiega tym razem już zgodnie z mechanizmem rozpadu α (ścieżka 4). Efektem tego procesu jest powstanie kationorodnik benzyłowy oraz odrywa się cząsteczka etenu.

B. Widma ESI MS/MS kwasu kawowego

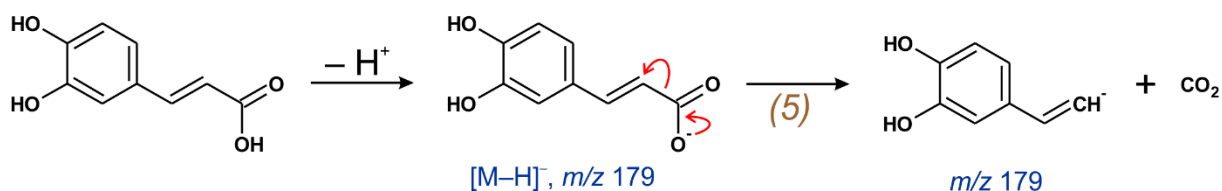
Jony parzystoelektronowe, jakimi są jony pseudocząsteczkowe $[M - H]^-$ i $[M + H]^+$, w wyniku fragmentacji najczęściej tracą cząsteczkę obojętną. Można to obserwować na przykładzie fragmentacji kwasu kawowego ($C_9H_8O_4$, $M = 180$ u).

Jon pseudocząsteczkowy kwasu kawowego obserwowany w trybie jonów ujemnych (Rysunek 7) powstaje w wyniku oderwania protonu od cząsteczki związku (najprawdopodobniej z grupy karboksylowej), w związku z czym jego wartość m/z wynosząca 179 jest mniejsza o masę protonu (tj. o 1 u) od obojętnej cząsteczki. Jednocześnie jon m/z 179 ma wartością nieparzystą – co, zgodnie z regułą azotową jonów parzystoelektronowych, odpowiada związkom nie posiadającym w swojej strukturze atomów azotu.



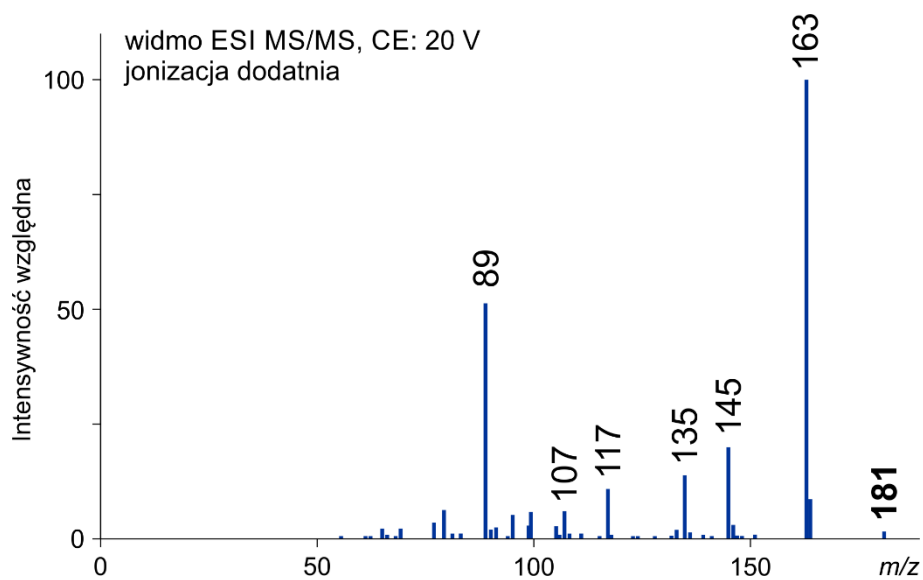
Rysunek 7. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów ujemnych przy energii kolizji 20 V

W widmie mas ESI MS/MS zarejestrowanym dla jonu o m/z 179 widać tylko jeden intensywny sygnał o m/z 135. Powstaje on na skutek dekarboksylacji, czyli oderwania cząsteczki CO_2 , co odpowiada różnicy jonów wynoszącej 44 u. Fragmentacja taka jest inicjowana przez ładunek ujemny umieszczony na atomie tlenu grupy karboksylowej, który to atom jest związany wiązaniem pojedynczym z atomem węgla tej grupy (Rysunek 8). Dochodzi do przeniesienia pary elektronowej z atomu tlenu na wiązanie C-O, w wyniku czego tworzy się wiązanie π (wiązanie podwójne) między tymi atomami. Procesowi temu równolegle towarzyszy przeniesienie pary elektronowej sąsiedniego wiązania C-C na atom węgla tworzący to wiązanie, nienależący do grupy karboksylowej (ścieżka 5). W konsekwencji powstaje anion o m/z 135. Fragmentacja taka jest typowa dla kwasów karboksylowych.

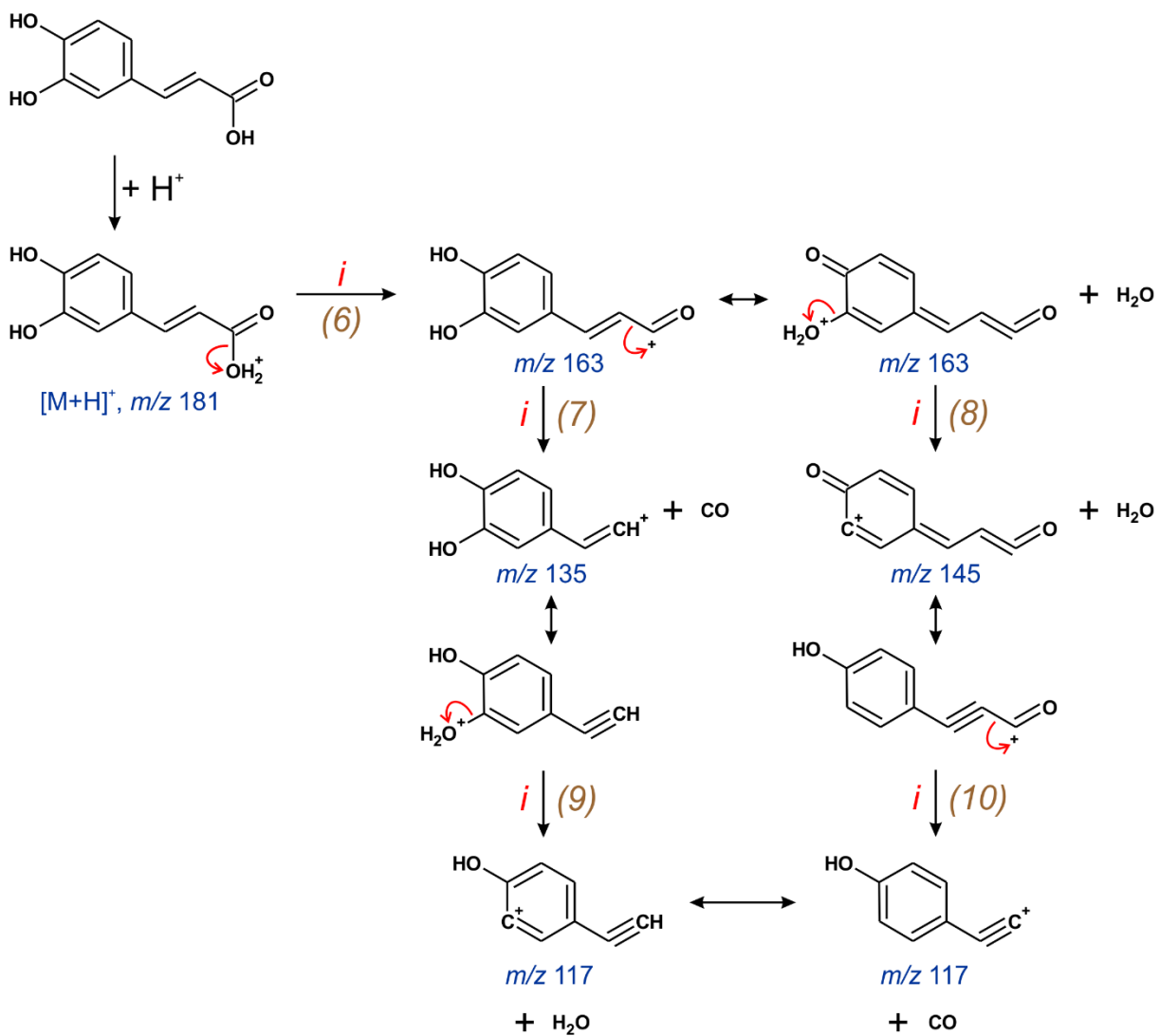


Rysunek 8. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodzące dla jonu $[M - H]^-$ (m/z 179)

Na widmie mas ESI MS/MS jonów dodatnich (Rysunek 9) jon pseudocząsteczkowy $[M + H]^+$ kwasu kawowego o wartości m/z 181 powstaje w wyniku protonowania cząsteczki tego kwasu, w pierwszej kolejności przez przyłączenie protonu do wolnych par elektronowych (niewiązanych) przy atomie tlenu grupy hydroksylowej, będącej częścią grupy karboksylowej (Rysunek 10). W związku z tym masa powstającego kationu jest większa od masy obojętnej cząsteczki tego związku o masę protonu (tj. o 1 u). Nieparzysta wartość jonu pseudocząsteczkowego potwierdza brak atomów azotu w strukturze badanego związku (zgodnie z regułą azotową).



Rysunek 9. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów dodatnich przy energii kolizji 20 V



Rysunek 10. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodzące dla jonu $[M + H]^+$ (m/z 181)

W widmie ESI MS/MS jonu $[M + H]^+$ kwasu kawowego można obserwować kilka wyraźnych sygnałów (Rysunek 10), gdyż fragmentacja jonu pseudocząsteczkowego z jednej strony zachodzi w wyniku równoległego przebiegu kilku reakcji, z drugiej zaś nowo powstałe jony fragmentacyjne ulegają dalszemu rozpadowi, jednak wszystkie obserwowane reakcje przebiegają zgodnie z mechanizmem rozpadu *i*. W pierwszej kolejności następuje oderwanie cząsteczki wody (18 u) na skutek przeniesienia pary elektronowej z wiązania C–O grupy karboksylowej na atom tlenu współtworzący to wiązanie, na którym zlokalizowany jest ładunek dodatni (ścieżka 6). W ten sposób ładunek dodatni pojawia się na atomie węgla, czyli powstaje karbokation o m/z 163, który może ulegać dalszej fragmentacji przez przemieszczenie pary elektronowej z sąsiedniego wiązania C–C na ten atom węgla. Proces taki powoduje utratę cząsteczki tlenku węgla (28 u) i powstanie jonu o m/z 135 (ścieżka 7). Jednocześnie jon o m/z 163 ulega także konkurencyjnej reakcji fragmentacji, polegającej na oderwaniu kolejnej cząsteczki wody (ścieżka 8) i utworzeniu jonu o m/z 145. Jest to możliwe, gdyż ładunek dodatni jonu o m/z 163 może być umiejscowiony nie tylko na atomach węgla, ale również na atomie tlenu grupy hydroksylowej w pozycji C-3. W analogiczny sposób przebiegają dalsze fragmentacje jonów o m/z 135 i 145, prowadzące do oderwania odpowiednio cząsteczki H_2O (ścieżka 9) i CO (ścieżka 10), co w obu przypadkach powoduje powstanie jonu o m/z 117. Pozostałe jony o mniejszych wartościach m/z widoczne w widmie mas powstają w wyniku kolejnych, często bardziej złożonych reakcji fragmentacji.

Literatura

Witold Danikiewicz, *Spektrometria mas*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020

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.

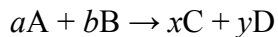
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę należy 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 szczawowego 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 , masę substancji A, m_A , określamy równaniem:

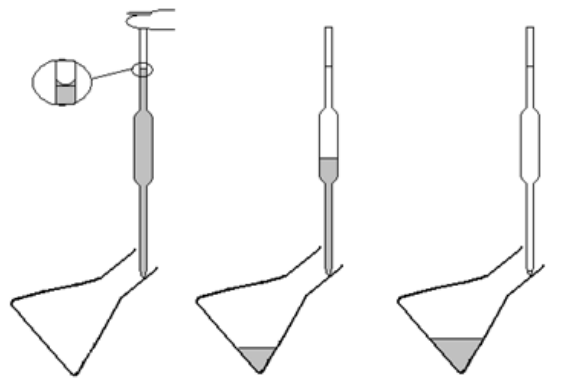
$$m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$$

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 po tym 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 do wysokości kilku 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, odmierzanie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

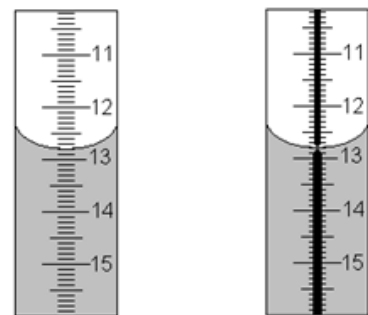
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne 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,
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. $1\text{--}2\text{ cm}^3$ 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 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 umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzania orientacyjnych objętości cieczy, przeprowadzenia niektórych reakcji. Do mieszania zawartości zlewki służy bagietka szklana. Podczas ogrzewania w zlewce musi być umieszczona bagietka, zapobiegająca przegrzewaniu się cieczy, a zlewka powinna być przykryta szkiełkiem zegarkowym. Bagietka służy także do tak zwanego ilościowego przenoszenia roztworu ze zlewki do kolby miarowej.

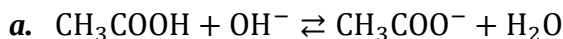
Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt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

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

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

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

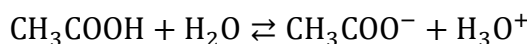
ROZWIĄZANIE ZADANIA A1



b. $n_{\text{kwasu}} = n_{\text{zasady}}$

$$V_{\text{zasady}} = \frac{n_{\text{zasady}}}{c_m} = \frac{0,010}{0,250} = 0,04 \text{ dm}^3 = 40 \text{ cm}^3$$

c. Obliczamy pH słabego kwasu.



$$c_{\text{kwasu}} = \frac{0,010}{0,100} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{c_{\text{kwasu}}}{K_a} = \frac{10^{-1}}{10^{-4,8}} = 10^{3,8} > 400$$

Możemy użyć wzoru uproszczonego:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{kwasu}}} = \sqrt{10^{-4,8} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{10^{-5,8}} = 10^{-2,9}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-2,9} = \mathbf{2,9}$$

d. W połowie zmiareczkowania, w roztworze jest $\frac{1}{2} n_{\text{kwasu}}$ i tyle samo moli powstałego octanu sodu.

Powstał bufor $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$.

$$\text{pH}_{\text{buforu}} = \text{p}K_a + \log \frac{n_{\text{zasady}}}{n_{\text{kwasu}}} = \mathbf{4,8}$$

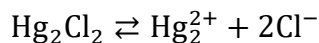
e. W PR powstaje roztwór octanu sodu, którego $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,01 \text{ mol}$ a $V = 140 \text{ cm}^3$. Obliczamy pH roztworu słabej zasady:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{\text{zasady}}} = \sqrt{10^{-9,2} \cdot 0,07} = 6,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,2 \quad \text{pH} = 14 - 5,2 = \mathbf{8,8}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

a.



b. $S = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ g w } 100 \text{ cm}^3 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ g w } 1 \text{ dm}^3 = \frac{3,0 \cdot 10^{-4}}{472,12} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{so} = 4S^3 = 4(6,3 \cdot 10^{-7})^3 = 1,0 \cdot 10^{-18}$$

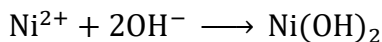
c. $c_{\text{Cl}^-} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$S = \frac{K_{so}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-18}}{(0,01)^2} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

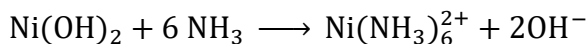
d. $V = \frac{6,3 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 6,3 \cdot 10^7 \text{ dm}^3$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

- a. W roztworze wodnym jony niklu(II) występują w postaci akwakompleksu o wzorze $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, które nadają zielonkawe zabarwienie roztworowi.
- b. Trudnorozpuszczalny związek **A** to wodorotlenek niklu(II) – $\text{Ni}(\text{OH})_2$, nierozpuszczalny w nadmiarze NaOH .



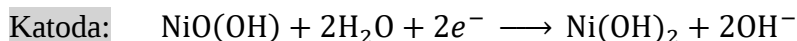
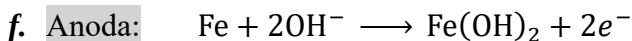
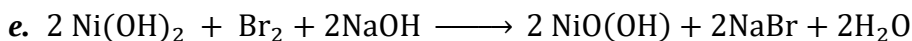
- c. Wodorotlenek niklu(II) ulega rozтворzeniu w amoniaku z utworzeniem jonów kompleksowych heksaaminaniklu(II) zgodnie z równaniem reakcji:



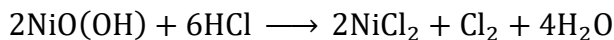
- d. Wiedząc, że związek **B** zawiera 64,0% niklu:

$$\frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{B}}} = 0,640 \implies M_{\text{B}} = \frac{58,7}{0,640} = 91,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

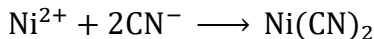
zatem masa molowa anionów wynosi: $91,7 - 58,7 = 33,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, co odpowiada jednemu anionowi tlenkowemu O^{2-} oraz jednemu anionowi wodorotlenowemu OH^- ($33,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).



- g. Zielone zabarwienie roztworu świadczy o obecności w roztworze jonów niklu na +2 stopniu utlenienia, zatem w wyniku reakcji zachodzi redukcja Ni(III) do Ni(II) , a żółtym gazem **X** jest gazowy chlor.

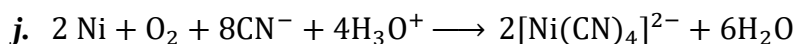


- h. Związkiem **C** jest trudnorozpuszczalny dicyjanek niklu – $\text{Ni}(\text{CN})_2$, natomiast solą **D** jest $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.



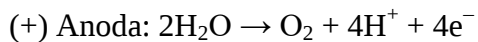
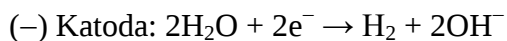
- i. W związku **A** – $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nikiel występuje na +2 stopniu utlenienia w otoczeniu oktaedrycznym. W słabym polu ligandów (OH^-) występuje małe rozszczepienie orbitali d , co prowadzi do konfiguracji wysokospinowej ($t_{2g}^6 e_g^2$), stąd jego właściwości paramagnetyczne.

W soli **D** – $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nikiel występuje na +2 stopniu utlenienia w otoczeniu kwadratowym płaskim, w silnie rozszczepiającym polu ligandów (CN^-), orbital $d_{x^2-y^2}$ posiada najwyższą energię i prowadzi do całkowitego sparowania 8 elektronów na pozostałych orbitalach d , stąd właściwości diamagnetyczne soli **D**.



ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

a. Podczas elektrolizy siarczanu potasu rozkłada się tylko woda, a całkowita ilość siarczanu potasu w roztworze elektrolitu jest stała.



b. Masa wody przed elektrolizą wynosiła $m_{\text{woda}} = 150 \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 150,0 \text{ g}$

Po elektrolizie masa wody wynosiła $C_p = \frac{m_s}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_s} 100\%$ $m_{\text{H}_2\text{O}} = 113,3 \text{ g}$.

Rozkładowi uległo $150 - 113,3 = 36,7 \text{ g}$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2,04 \text{ mol}$ wody.

Liczba moli powstałego wodoru $n_{\text{H}_2} = 2,04 \text{ mol}$

Liczba moli powstałego tlenu $n_{\text{O}_2} = 1,02 \text{ mol}$

Z równania $pV = nRT$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{2,04 \cdot 8,314 \cdot 293}{101325} = 0,049 \text{ m}^3 = 49 \text{ dm}^3$$

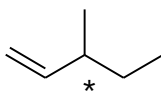
$$V_{\text{O}_2} = \frac{1,02 \cdot 8,314 \cdot 293}{101325} = 0,0245 \text{ m}^3 = 24,5 \text{ dm}^3$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5A

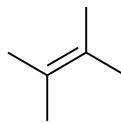
I.



A

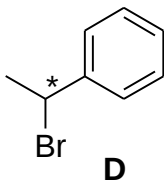


B

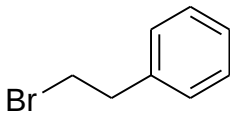


C

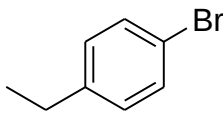
II.



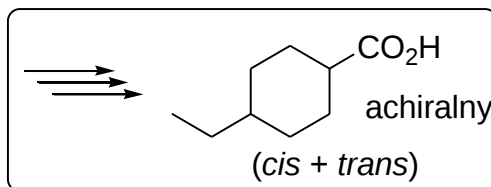
D



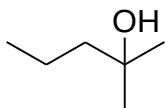
E



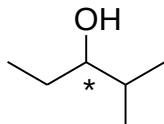
F



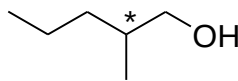
III.



G

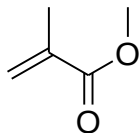


H

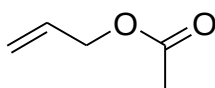


I

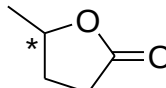
IV.



J



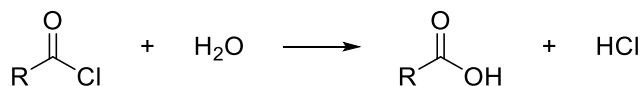
K



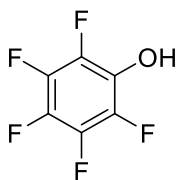
L

ROZWIĄZANIE ZADANIA A6

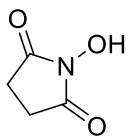
a.



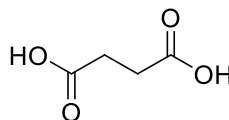
b.



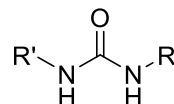
A



B

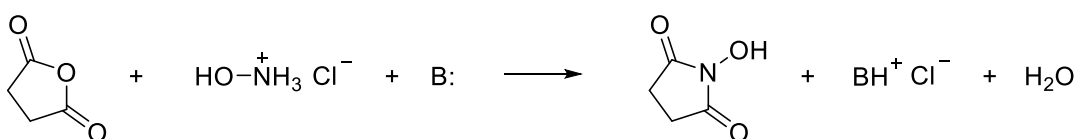


B'

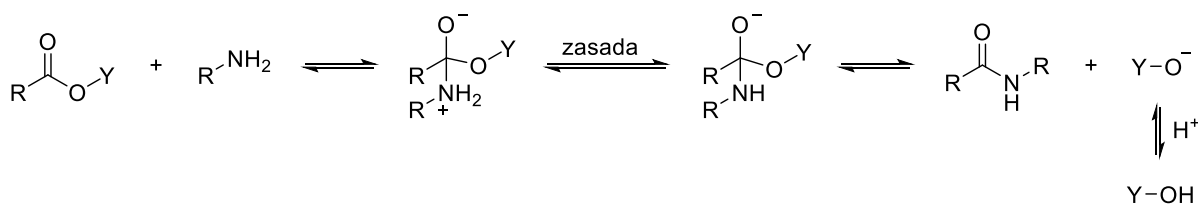


Z

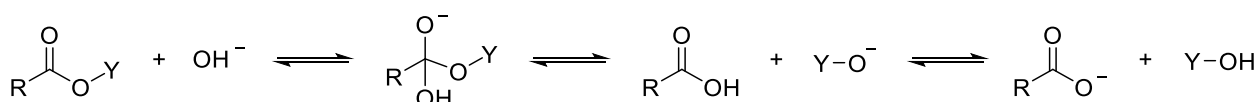
c.



d.



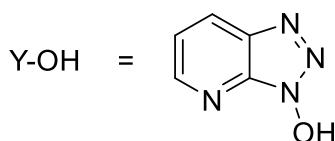
e. Optymalne jest środowisko lekko zasadowe (pH 8-9). Im wyższe pH (środowisko bardziej zasadowe), tym większy jest udział nieuprotionowanej formy aminy, a tylko taka forma posiada właściwości nukleofilowe, jednak wzrost stężenia jonów OH^- powoduje zwiększenie szybkości konkurencyjnej reakcji hydrolizy zasadowej estru aktywnego:



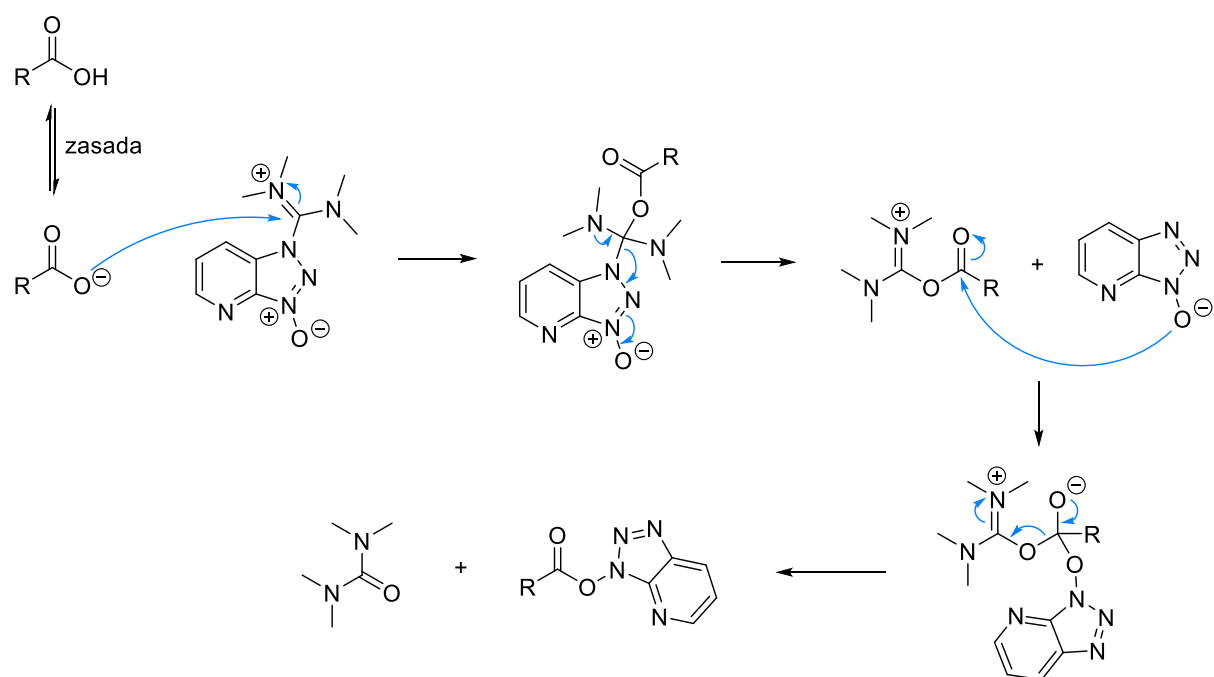
f. Estry pentafluorofenyłowe reagują szybciej niż estry fenyłowe, ponieważ anion $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}^-$ jest lepszą grupą opuszczającą niż anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$. Wynika to z niższej zasadowości anionu $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}^-$ (wyższej kwasowości $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$) na skutek efektu indukcyjnego atomów fluoru, który stabilizuje formę anionową.

g. W środowisku wodnym bardziej odpowiedni byłby EDC*HCl, ponieważ ze względu na obecność jonizowalnej aminy trzeciorzędowej jest on rozpuszczalny w wodzie.

h.



i.

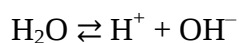
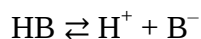


CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

I.

a. W roztworze 1, jony H^+ powstają w reakcjach :



$$\text{Bilans ładunku można zapisać: } [OH^-] + [A^-] + [B^-] = [H^+] \quad (R.1)$$

$$\text{W roztworze o pH} = 3,75 \text{ stężenie } [OH^-] \text{ można zaniedbać: } [A^-] + [B^-] = [H^+] \quad (R.2)$$

Z wyrażenia na stałą dysocjacji:

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\text{oraz wyrażenia } [HA] = c_{HA} - [A^-]$$

$$[H^+][A^-] = K_{HA}[HA] = K_{HA}(c_{HA} - [A^-])$$

Stąd stężenie $[A^-]$ można zapisać

$$[A^-] = \frac{K_{HA}c_{HA}}{K_{HA} + [H^+]}$$

Stężenie $[B^-]$ można zapisać

$$[B^-] = \frac{K_{HB}c_{HB}}{K_{HB} + [H^+]}$$

Zgodnie z R. 2:

$$[H^+] = \frac{K_{HA}c_{HA}}{K_{HA} + [H^+]} + \frac{K_{HB}c_{HB}}{K_{HB} + [H^+]}$$

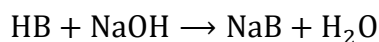
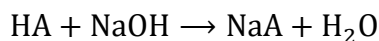
Ponieważ wartości K_{HA} i K_{HB} są znacznie mniejsze niż $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{K_{HA}c_{HA}}{[H^+]} + \frac{K_{HB}c_{HB}}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = 1,74 \cdot 10^{-7} \times c_{HA} + 1,34 \cdot 10^{-7} \times c_{HB} = (10^{-3,75})^2$$

$$1,74 \times c_{HA} + 1,34 \times c_{HB} = 0,316 \quad (R.3)$$

Reakcje zobojętnienia zapisujemy:



$$n_{HA} + n_{HB} = n_{NaOH}$$

$$(c_{\text{HA}} + c_{\text{HB}}) \times 0,1 = 0,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0,1 \text{ dm}^3$$

$$(c_{\text{HA}} + c_{\text{HB}}) = 0,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (\text{R.4})$$

Po rozwiązaniu równań R.3 i R.4 otrzymujemy:

$$c_{\text{HA}} = 0,053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{HB}} = 0,167 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. Roztwór 2 zawiera NaA ($0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz NaB ($0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Roztwór ma odczyn zasadowy, jony OH^- powstają w reakcjach:



Możemy zapisać wyrażenie:

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}] + [\text{HB}] = [\text{OH}^-] \quad (\text{R.5})$$

W roztworze zasadowym, $[\text{H}^+]$ można zaniedbać i

$$[\text{HA}] + [\text{HB}] = [\text{OH}^-] \quad (\text{R.6})$$

$$K_{\text{b,A}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{A}^-] = 0,06 - [\text{HA}]$$

$$[\text{HA}] = \frac{K_{\text{b,A}} \cdot 0,06}{K_{\text{b,A}} + [\text{OH}^-]}$$

$$[\text{HB}] = \frac{K_{\text{b,B}} \cdot 0,04}{K_{\text{b,B}} + [\text{OH}^-]}$$

$$\frac{K_{\text{b,A}} \cdot 0,06}{K_{\text{b,A}} + [\text{OH}^-]} + \frac{K_{\text{b,B}} \cdot 0,04}{K_{\text{b,B}} + [\text{OH}^-]} = [\text{OH}^-]$$

Wartości $K_{\text{b,A}}$ i $K_{\text{b,B}}$ są znacznie mniejsze niż $[\text{OH}^-]$, dlatego

$$[\text{OH}^-]^2 = 5,75 \cdot 10^{-8} \cdot 0,06 + 7,46 \cdot 10^{-8} \cdot 0,04$$

$$[\text{OH}^-] = 8,02 \cdot 10^{-5}$$

$$p\text{OH} = 4,10 \quad p\text{H} = 9,90$$

II.

c. $x_0 = x_1$

$$K_1 = c_{\text{H}^+} = 10^{-p\text{H}} = 10^{-1,92} = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

$$x_1 = x_2$$

$$K_2 = c_{\text{H}^+} = 10^{-p\text{H}} = 10^{-6,22} = 6,02 \cdot 10^{-7}$$

d.

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$x_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{F}$$

$$\text{Dla pH} = 1,92 \quad [\text{H}^+] = 1,20 \cdot 10^{-2} \quad F = 2,88 \cdot 10^{-4}$$

$$x_0 = x_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{F} = 0,500$$

$$x_2 = \frac{K_1K_2}{F} = 2,51 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Dla pH} = 6,22 \quad [\text{H}^+] = 6,02 \cdot 10^{-7} \quad F = 1,445 \cdot 10^{-8}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{F} = 2,51 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{K_1K_2}{F} = 0,500$$

III.

e. Dla reakcji $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$

$$\Delta G^0 = (0 + 12,6) - (-27,4) = 40,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log K = \frac{\Delta G^0}{2,302RT} = \frac{40000}{2,302 \cdot 8,314 \cdot 298} = -7,01$$

$$K = 10^{-7,01} = 9,8 \cdot 10^{-8}$$

Dla reakcji $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

$$\Delta G^0 = (0 + 83,7) - (12,6) = 71,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\log K = \frac{\Delta G^0}{2,302RT} = \frac{71100}{2,302 \cdot 8,314 \cdot 298} = -12,47$$

$$K = 10^{-12,47} = 3,4 \cdot 10^{-13}$$

IV.

f. Przy takim stężeniu zasady należy uwzględnić dysocjację wody.

$$[\text{OH}^-]_{\text{całkowite}} = [\text{OH}^-]_{\text{z zasady}} + [\text{OH}^-]_{\text{z dysocjacji wody}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{całkowite}} = 2 \cdot c_{\text{zasady}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{całkowite}} = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

Otrzymujemy równanie kwadratowe

$$[\text{OH}^-]^2 - 4 \cdot 10^{-7} [\text{OH}^-] - 10^{-14} = 0$$

$$[\text{OH}^-] = 4,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$pOH = 6,37 \quad pH = 14 - 6,37 = 8,63$$

V.

g. Należy przygotować roztwór buforowy o $pH = 10$.

Do określenia stosunku stężeń kwasu i zasady korzystamy ze wzoru:

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_a$$

$$\log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10,0 - 10,33 = -0,33$$

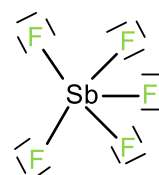
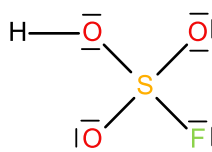
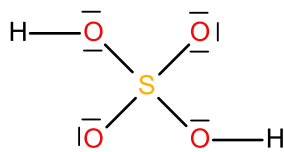
$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-0,33} \quad \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 10^{0,33} = 2,16$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

a.

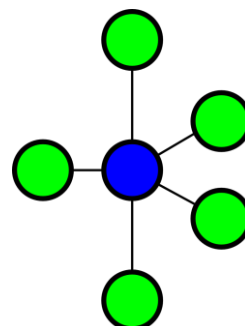
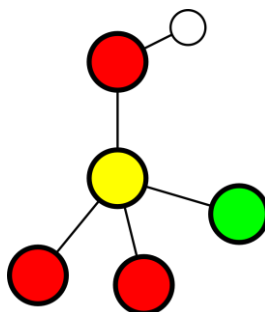
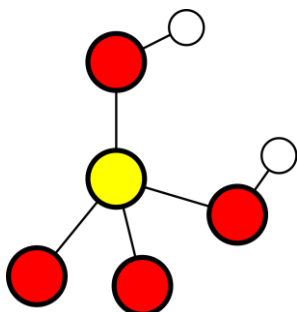
A	H_2SO_4	X	OH^-
B	HSO_3F	Y	F^-
C	SbF_5		

b. Wzory elektronowe związków A-C:

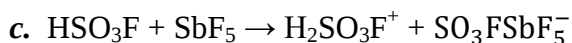


Warto zauważyć, że siarka nie tworzy w tych kwasach wiązań wielokrotnych z tlenem, na co wskazują m. in. obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Budowa przestrzenna związków A-C:



Otoczenie atomów siarki w obu kwasach jest zdeformowane czworościenne, natomiast otoczenie antymonu w związku C jest w postaci podwójnej piramidy o podstawie trójkąta.



d. Superkwasy (nadkwasy) to substancje lub mieszaniny substancji, które wykazują wyższą kwasowość niż czysty kwas siarkowy(VI). W przypadku kwasów Lewisa przyjmuje się, że superkwasy wykazują wyższą kwasowość niż fluorek antymonu(V). *Przykładami superkwasów są czysty kwas chlorowy(VII), mieszanina fluorowodoru i SbF_5 , kwasy wywodzące się od karboranów.*

e. Związki **D** i **E** to hydrazyna (N_2H_4) i nadtlenek wodoru (H_2O_2).

f. $N_2H_4 + 2H_2O_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O$

reakcja połówkowa utleniania: $N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4H^+ + 4e^-$

reakcja połówkowa redukcji: $H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$

utleniacz: H_2O_2 ; reduktor: N_2H_4

g. $H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + H_3O^+$

$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$

h. Lit, sód i potas.

i. $4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$

$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$

$K + O_2 \rightarrow KO_2$

Różnice w powstających produktach reakcji tłumaczy się stosunkiem promieni kationów litowców do promienia anionów i tego, ile kationów jest się w stanie zmieścić wokół anionów w strukturze krystalicznej.

j. $2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$

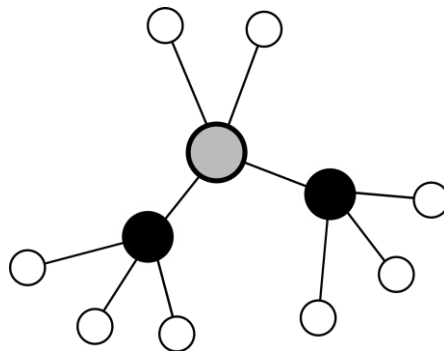
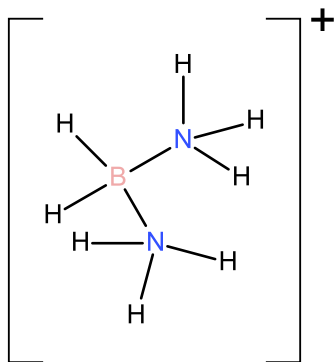
$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$

k. Węgiel ze względu na mniejszy promień rdzenia atomowego tworzy wiązania wielokrotne, gdyż możliwe jest efektywne boczne nakładanie orbitali $2p$. Dzięki temu węgiel tworzy cały szereg odmian alotropowych np. diament zawierający tylko wiązania pojedyncze, grafit, fullereny i nanorurki zawierające wiązania pojedyncze i zdelokalizowane wiązania π . Krzem nie tworzy wiązań wielokrotnych i tworzy tylko jedną odmianę polimorficzną zawierającą wiązania pojedyncze.

l. $B_2H_6 + 2NH_3 \rightarrow [BH_2(NH_3)_2][BH_4]$

$[BH_2(NH_3)_2][BH_4] \xrightarrow{\Delta} BN + 6H_2$

m. Wzór elektronowy i budowa przestrzenna kationu $[BH_2(NH_3)_2]^+$:



Otoczenie atomu boru i każdego atomu azotu jest zdeformowane czworościenne.

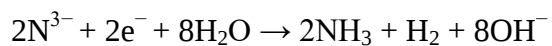
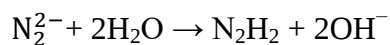
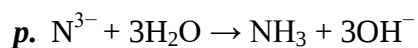
n.

F	SF_6
G	PF_6^-
H	UF_6

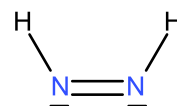
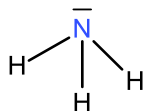
o.

Ca_3N_2	$\text{Ca}^{2+}, \text{N}^{3-}$
CaN_2	$\text{Ca}^{2+}, \text{N}_2^{2-}$
Ca_2N	$\text{Ca}^{2+}, \text{N}^{3-}, \text{e}^-$

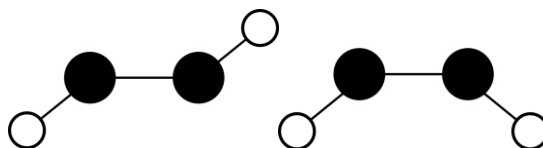
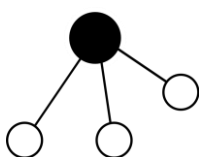
Związek Ca_2N jest elektrydem.



q. Budowa elektronowa amoniaku i diazenu:



Budowa przestrzenna amoniaku to piramida o podstawie trójkąta równobocznego, a diazen występuje w postaci płaskich cząsteczek i tworzy dwa izomery – *cis* i *trans*:



- a.** Na podstawie stosunku mas molowych tlenków i bilansu mas próbek obliczamy masy molowe pierwiastków M_A i M_B

$$\frac{M_A + 15,99}{M_B + 31,98} = 0,7022$$

$$1,000 = n \cdot (M_A + M_B + 3 \cdot 16)$$

$$2,212 = n \cdot (M_A + M_B + 6 \cdot 35,453)$$

$$M_A = 40,084 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_B = 47,88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ Masy molowe odpowiadają Ca i Ti}$$

Analizowany minerał to CaTiO_3 .

- b.** Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} , dla długości promieniowania rentgenowskiego $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, liczymy ze wzoru Wulfa-Braggów $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$. Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać: $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$, gdzie a oznacza parametr komórki elementarnej.

Lp.	2θ (deg)	d_{hkl} (Å)	$1/d_{hkl}^2$ (1/Å ²)	(*)	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	a (Å)
1	22,864	3,889	0,0661	1,00	1	100	3,8895
2	32,557	2,750	0,1322	2,00	2	110	3,8895
3	40,157	2,245	0,1984	3,00	3	111	3,8885
4	46,708	1,945	0,2644	4,00	4	200	3,8895
5	52,617	1,739	0,3306	5,00	5	210	3,8889
6	58,091	1,588	0,3965	5,99	6	211	3,8900

- (*) Z równania kwadratowego wynika, że odwrotność kwadratów odległości międzypłaszczyznowych mają się do siebie jak pewne liczby naturalne. W tej kolumnie wpisujemy wyniki dzielenia odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez wartość najmniejszą z nich 0,0661.

Średnia wartość $a = 3,889 \text{ \AA}$

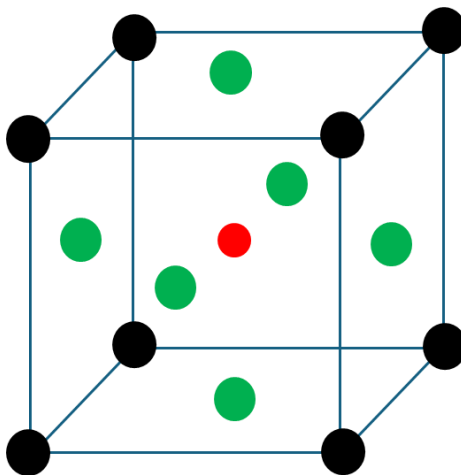
- c.** Gęstość kryształów obliczamy z wzoru:

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$$

gdzie Z – liczba jednostek o danym wzorze sumarycznym znajdująca się w jednej komórce elementarnej, M – masa molowa związku, N_A – stała Avogadra, V – objętość komórki elementarnej.

$$\rho = \frac{1 \cdot 135,915 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (3,889 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 3,838 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

- d.** Komórka elementarna CaTiO_3 , czerwona kulka – Ti^{4+} (**B**), czarne kulki – Ca^{2+} (**A**), zielone kulki – O^{2-} . Na jedną komórkę elementarną przypada jeden (Ti) + 8·1/8 (Ca) + 6·1/2 (O), co daje CaTiO_3 .



e. Do określenia pierwiastków **C**, **D** i **Y** konieczne jest rozpatrzenie trzech przypadków dla trzech halogenków $Y = \text{Cl}, \text{Br}$ i I .

Dla $Y = \text{Cl}$, obliczamy kolejno liczbę moli Cl_2 i na tej podstawie liczbę moli perowskitu i masę molową perowskitu (M_P).

$$n(\text{Cl}_2) = 0,5282/70,906 = 0,007449 \text{ mola}, n_P = 0,007449 \cdot 2/3 = 0,004966 \text{ mola},$$

$$M_P = 1/0,004966 = 201,369 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Znając masę molową perowskitu możemy obliczyć sumę mas molowych poszukiwanych pierwiastków **C** i **D**; $M_C + M_D = 201,369 - (3 \cdot 35,453) = 95,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Na podstawie znanej masy tlenków C_2O i DO oraz znanej liczby moli perowskitu układamy drugie równanie pozwalające na określenie mas molowych **C** i **D**.

$$0,7006 = 0,004966 \cdot (2M_C + 16) + 0,004966 \cdot (M_D + 16)$$

W wyniku rozwiązania układu równań otrzymujemy $M_C = 14,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $M_D = 80,941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, co w przybliżeniu odpowiada masie molowej azotu i bromu, co nie spełnia warunków zadania.

Dla $Y = \text{Br}$, obliczamy kolejno liczbę moli Br_2 i na tej podstawie liczbę moli perowskitu i masę molową perowskitu (M_P)

$$n(\text{Br}_2) = 0,5282/159,808 = 0,0033052 \text{ mola}, n_P = 0,0033052 \cdot 2/3 = 0,0022034 \text{ mola},$$

$$M_P = 1/0,0022034 = 453,844 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Znając masę molową perowskitu możemy obliczyć sumę mas molowych poszukiwanych pierwiastków **C** i **D**; $M_C + M_D = 453,844 - (3 \cdot 79,904) = 214,132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Na podstawie znanej masy tlenków C_2O i DO oraz znanej liczby moli perowskitu układamy drugie równanie pozwalające na określenie mas molowych **C** i **D**.

$$0,7006 = 0,0022034 \cdot (2M_C + 16) + 0,0022034 \cdot (M_D + 16)$$

W wyniku rozwiązania układu równań otrzymujemy $M_C = 71,83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $M_D = 142,302 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W przypadku **C**, masa molowa $71,83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ zbliżona jest do galu ($69,72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) lub germanu ($72,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) natomiast dla **D**, masa molowa $142,302 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ zbliżona jest do prazeodymu $140,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ lub

neodymu $144,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Biorąc pod uwagę dość duże różnice w masach molowych i wartościowościach tych pierwiastków oraz rozpowszechnienie lantanowców, zidentyfikowane pierwiastki nie spełniają warunków zadania.

Dla $Y = \text{I}$, obliczamy kolejno liczbę moli I_2 i na tej podstawie liczbę moli perowskitu i masę molową perowskitu (M_P)

$$n(\text{I}_2) = 0,5282/253,808 = 0,0020811 \text{ mola}, n_P = 0,0020811 \cdot 2/3 = 0,0013874 \text{ mola},$$

$$M_P = 1/0,0013874 = 720,772 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Znając masę molową perowskitu możemy obliczyć sumę mas molowych poszukiwanych pierwiastków C i D:

$$M_C + M_D = 720,722 - (3 \cdot 126,904) = 340,0606 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Na podstawie znanej masy tlenku DO obliczamy masę molową D

$$M_{\text{DO}} = 0,3097/0,001387 = 223,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, M_D = 223,28 - 16 = 207,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ co odpowiada masie molowej ołowiu.}$$

Następnie obliczamy masę trzeciego pierwiastka:

$$M_C = 340,06 - 207,26 = 132,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ co odpowiada masie molowej cezu}$$

Analizowany perowskit to CsPbI_3

ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

a. Wiemy, że całkowita objętość mieszaniny gazów jest równa $0,1281 \text{ m}^3$. Po podstawieniu danych do równania stanu gazu doskonałego otrzymujemy: $n_{\text{cał.}} = 1,5408 \text{ mola}$.

Ponieważ $\Delta_r G_1^0 = 9,314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, możemy obliczyć wartość stałej K :

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}} = 0,326$$

jest ona wyrażona jako:

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{etan}}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{wodór}}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{etan}}}{p^0}\right)}$$

Wiemy także, że $\frac{p_{\text{etan}}}{p_{\text{etan}}} = 1,194$

$$K = \frac{p_{\text{etan}} \cdot p_{\text{wodór}}}{p_{\text{etan}} \cdot p^0} = \frac{p_{\text{wodór}}}{1,194 \cdot p^0} = 0,326$$

więc: $p_{\text{wodór}} = 3,89 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

b. Przedstawmy bilans materiałowy procesu opisanego wszystkimi 3 równaniami i wprowadźmy zmienne n_1, n_2, n_3 w następujący sposób:

Składnik	n_i^0 (mol)	n_i (mol)	x_i
C_2H_6	1	$1 - n_1 - n_3$	$\frac{1 - n_1 - n_3}{1 + n_1 + n_2}$
C_2H_4	0	$n_1 - n_2$	$\frac{n_1 - n_2}{1 + n_1 + n_2}$
C_2H_2	0	n_2	$\frac{n_2}{1 + n_1 + n_2}$
CH_4	0	$2n_3$	$\frac{2n_3}{1 + n_1 + n_2}$
H_2	0	$n_1 + n_2 - n_3$	$\frac{n_1 + n_2 - n_3}{1 + n_1 + n_2}$
Sumaryczna ilość reagentów		$1 + n_1 + n_2$	

Rozwiązujemy układ 3 równań z 3 niewiadomymi:

$$p_{wodoru} = \frac{(n_1 + n_2 - n_3)}{(1 + n_1 + n_2)} \cdot p = 3,89 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$\frac{p_{etan}}{p_{eten}} = \frac{(1 - n_1 - n_3)}{(n_1 - n_2)} = 1,194$$

$$n_{cał.} = 1 + n_1 + n_2 = 1,5408 \text{ mola}$$

Otrzymujemy: $n_2 = 0,0378$ mola ($\approx 0,04$ mola)

$$p_{etynu} = \frac{n_2}{1 + n_1 + n_2} \cdot p = \frac{0,0378}{1,5408} \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 2,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a. Czas połówkowy reakcji nie zależy od początkowego ciśnienia (stężenia) reagentów jedynie dla reakcji rzędu pierwszego. Zatem reakcja rozkładu RCOOH musi być rzędu innego niż pierwszy. Zakładając, iż reakcja jest rzędu drugiego, możemy wyprowadzić liniową zależność między odwrotnością ciśnienia RCOOH i czasem:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + kt$$

Z definicji $t_{1/2}$ wynika relacja:

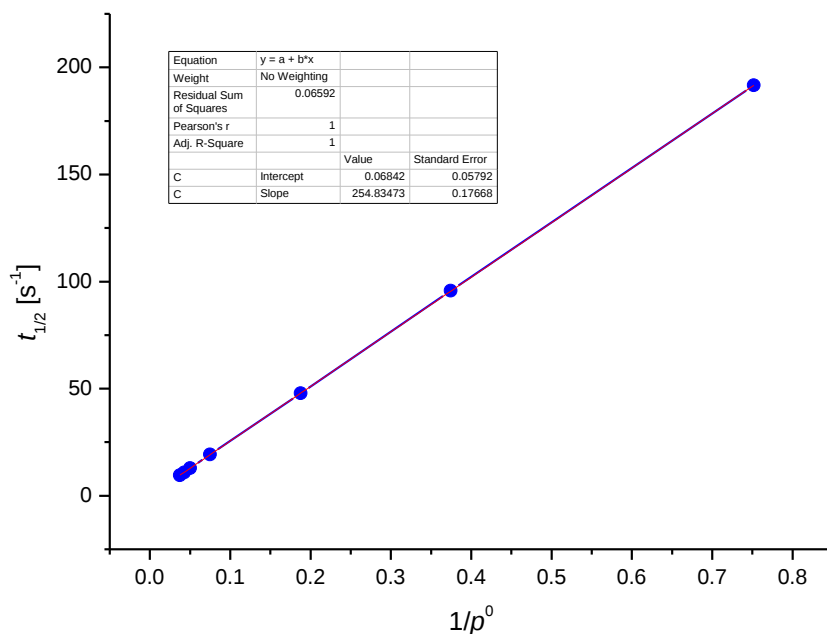
$$\frac{2}{p_0} = \frac{1}{p_0} + kt_{1/2}$$

po przekształceniu której otrzymujemy odwrotną proporcję między $t_{1/2}$ i ciśnieniem początkowym:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kp_0}$$

Zatem wykres $t_{1/2}$ w funkcji $1/p_0$ powinien być linią prostą o dodatnim nachyleniu równym $1/k$ i (w idealnym przypadku) przechodzącą przez początek układu współrzędnych.

Komentarz: ogólnie, dla reakcji rzędu r czas połówkowy jest odwrotnie proporcjonalny do $(p^0)^{r-1}$.



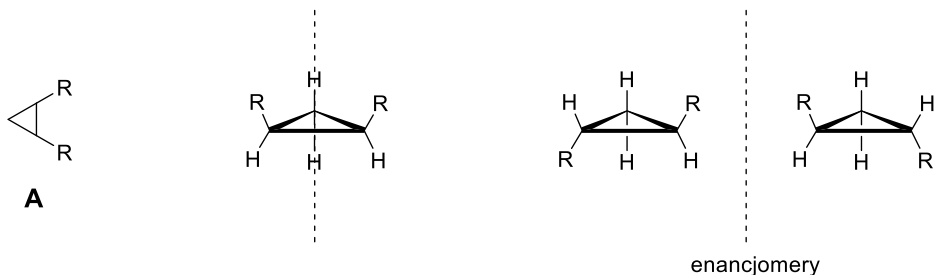
- b.** Liniowość wykresu potwierdza, iż reakcja rozkładu RCOOH jest rzędu drugiego, a wyznaczona z nachylenia stała szybkości $k = 3,92 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c.** Zgodnie z równaniem Arrheniusa: $k = Ae^{-E_a/RT}$, przy czym czynnik przedwykładniczy A z założenia nie zależy od temperatury. Zatem dla dwóch temperatur T_1 i T_2 spełniona jest relacja:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \frac{75000}{8,314} \left(\frac{700 - 600}{700 \cdot 600} \right) = 2,14784 \dots$$

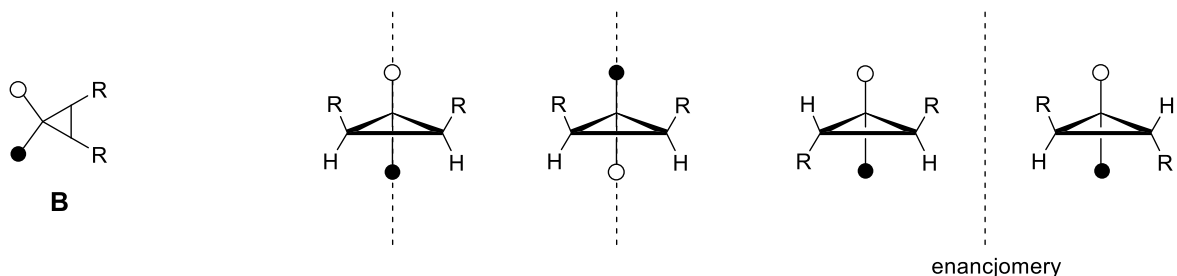
Zatem $k_2/k_1 = 8,6$, czyli szybkość rozkładu RCOOH wzrośnie prawie 9-krotnie.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

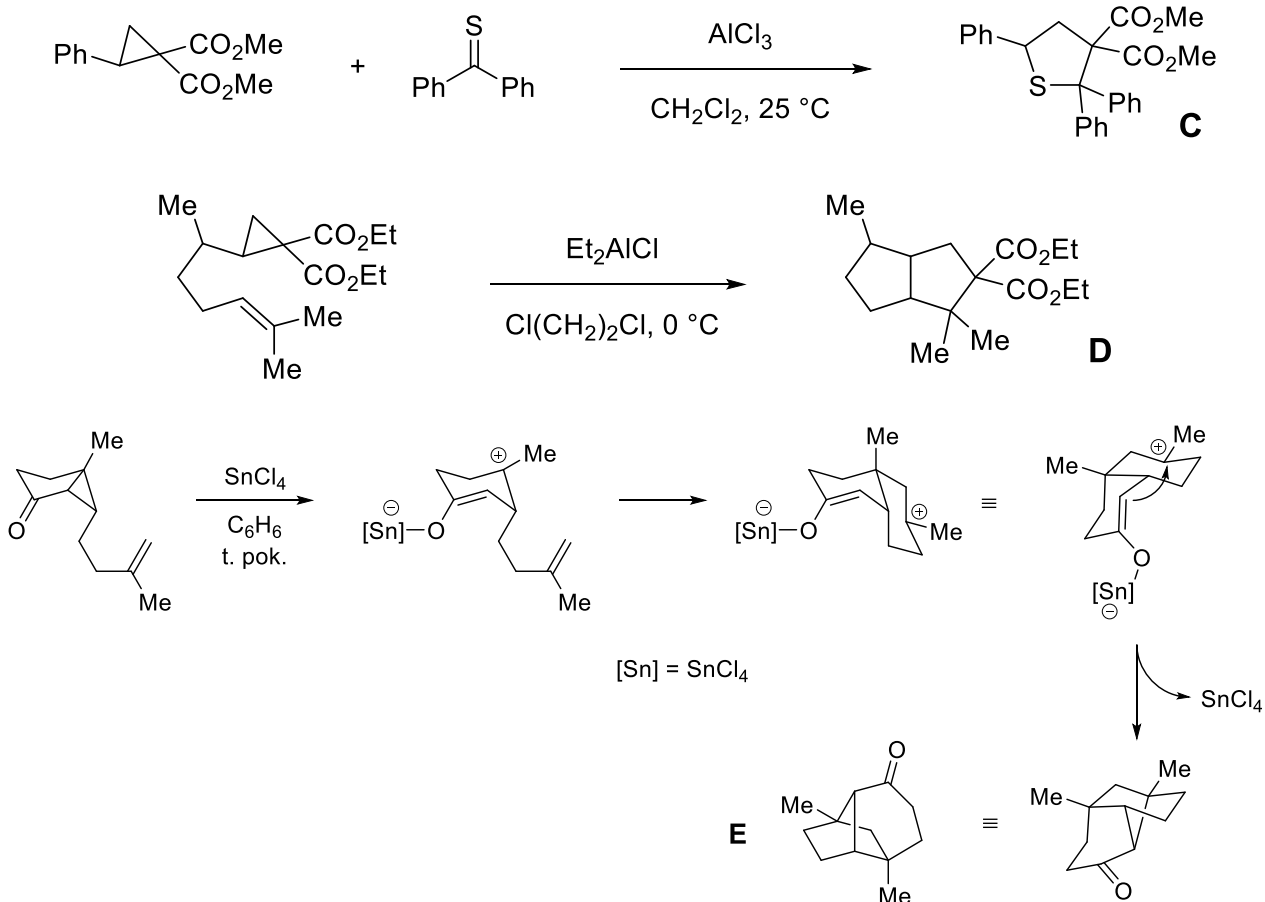
a.



b. Zamiana podstawników $\circ$ i $\bullet$ w strukturach chiralnych nie zmienia, ponieważ atom węgla, do którego są one przyłączone, nie jest centrum stereogenicznym. To z kolei wynika z faktu, że przyłączone są do niego dwa centra z podstawnikiem R o identycznej konfiguracji (*R,R*, lub *S,S*, w zależności od rzeczywistego pierwszeństwa podstawników).



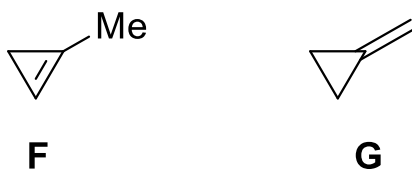
c.



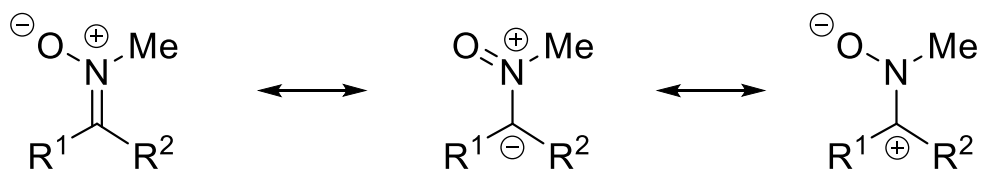
d. Stopień nienasycenia = 2



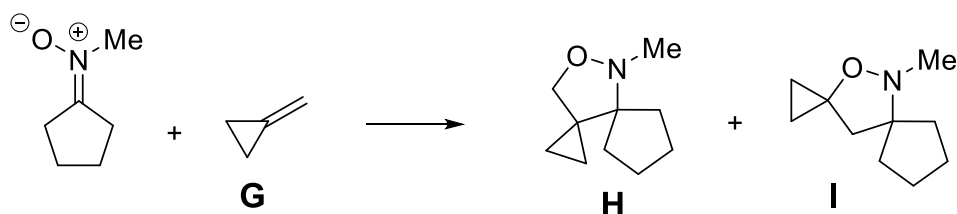
e. Izomer **F** jest mniej trwały, ponieważ zawiera w pierścieniu aż dwa atomy C, dla których optymalna byłaby hybrydyzacja sp^2 , o kątach 120° między wiązaniami.



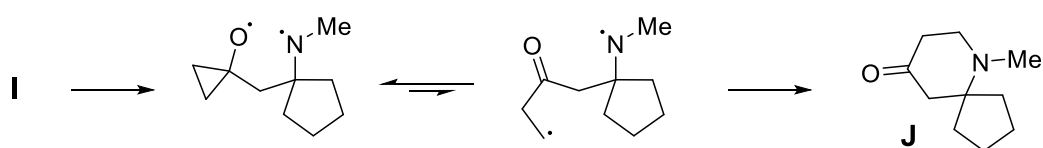
f.



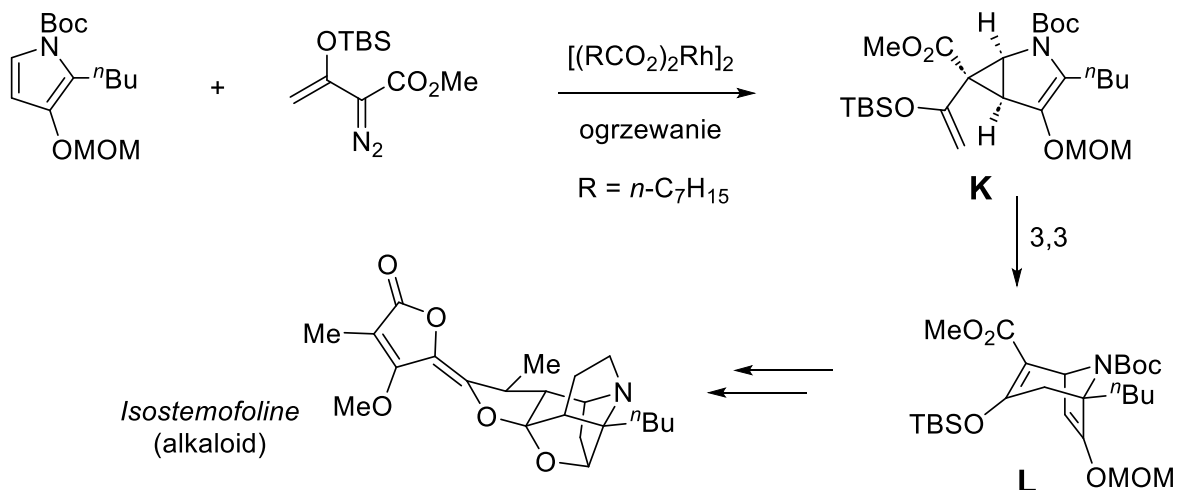
g.



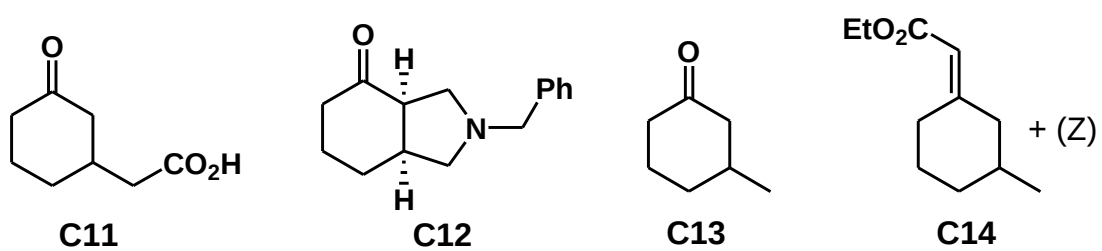
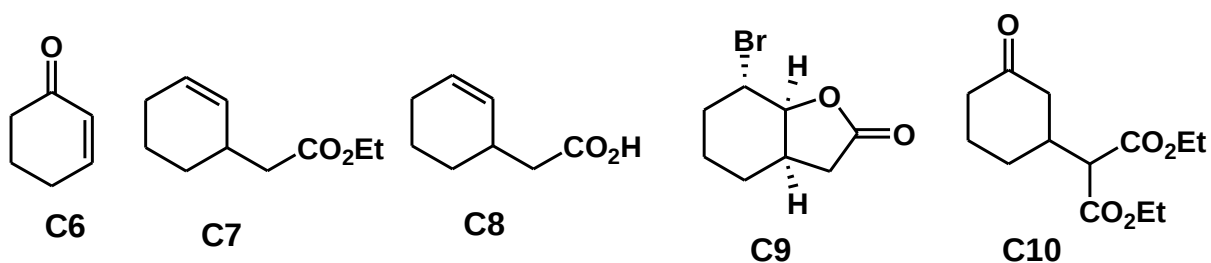
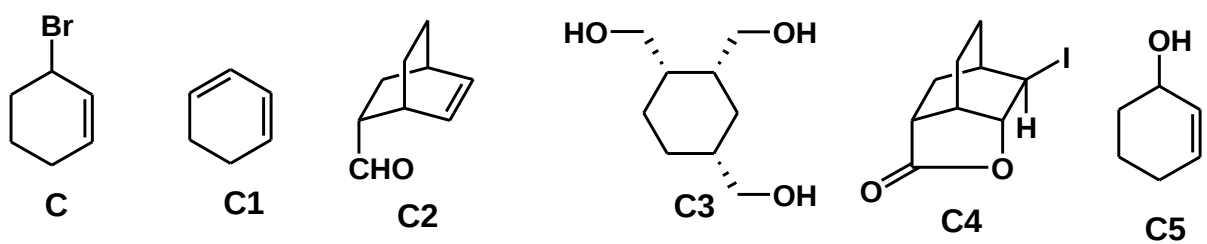
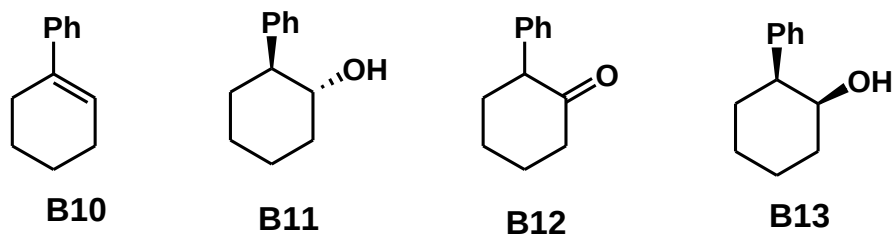
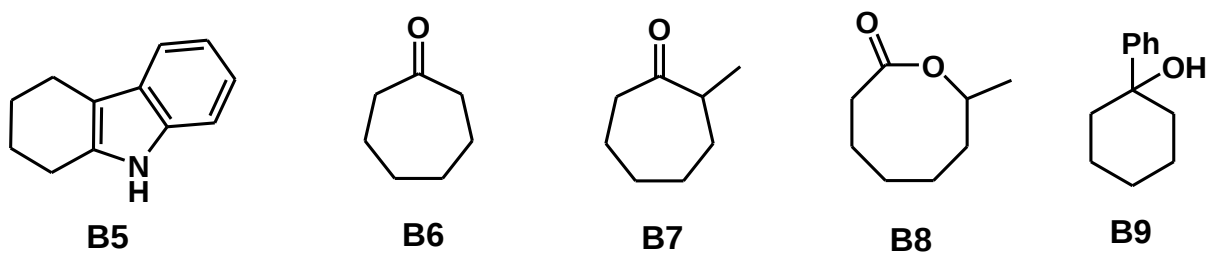
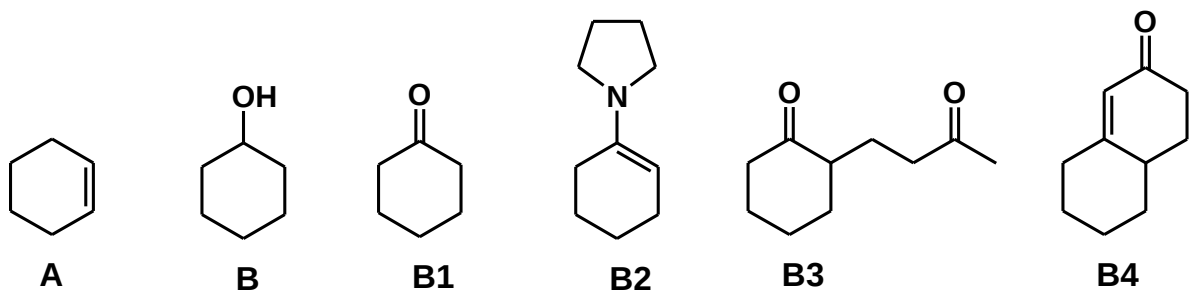
h.

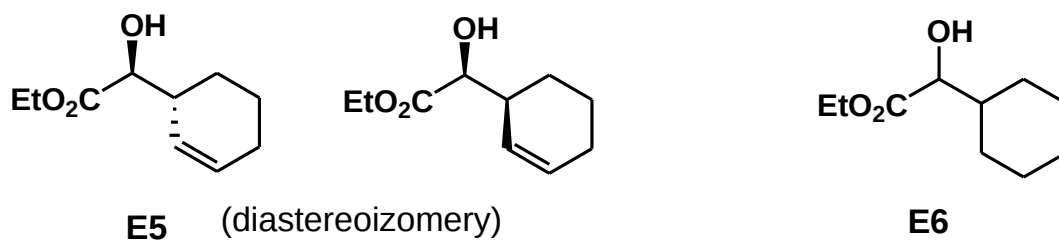
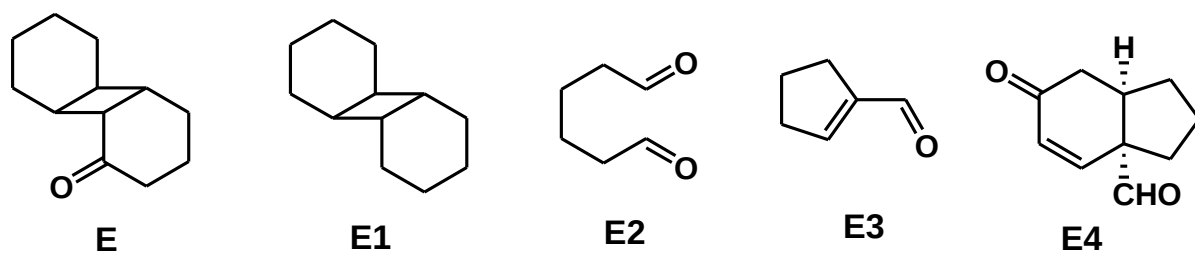
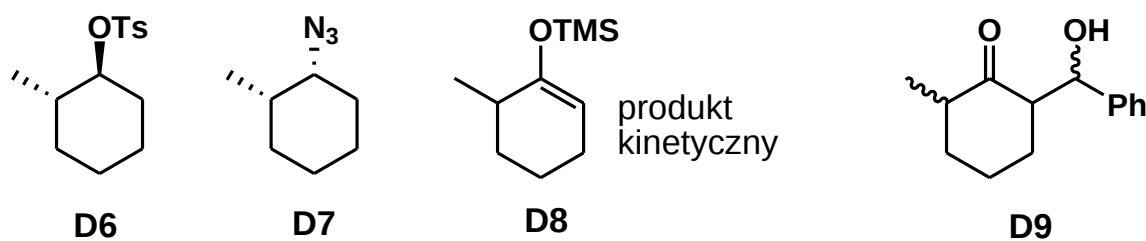
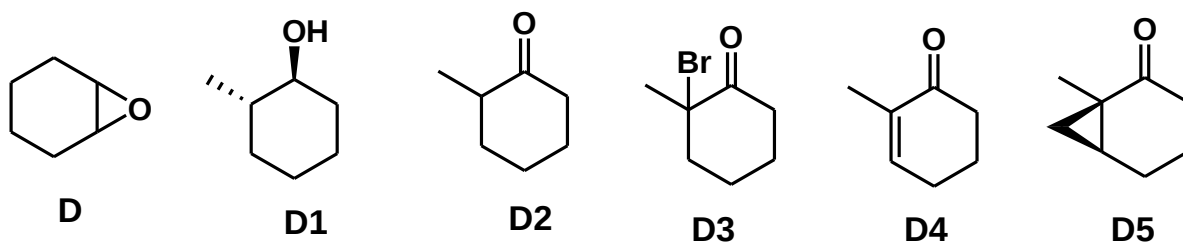


i.



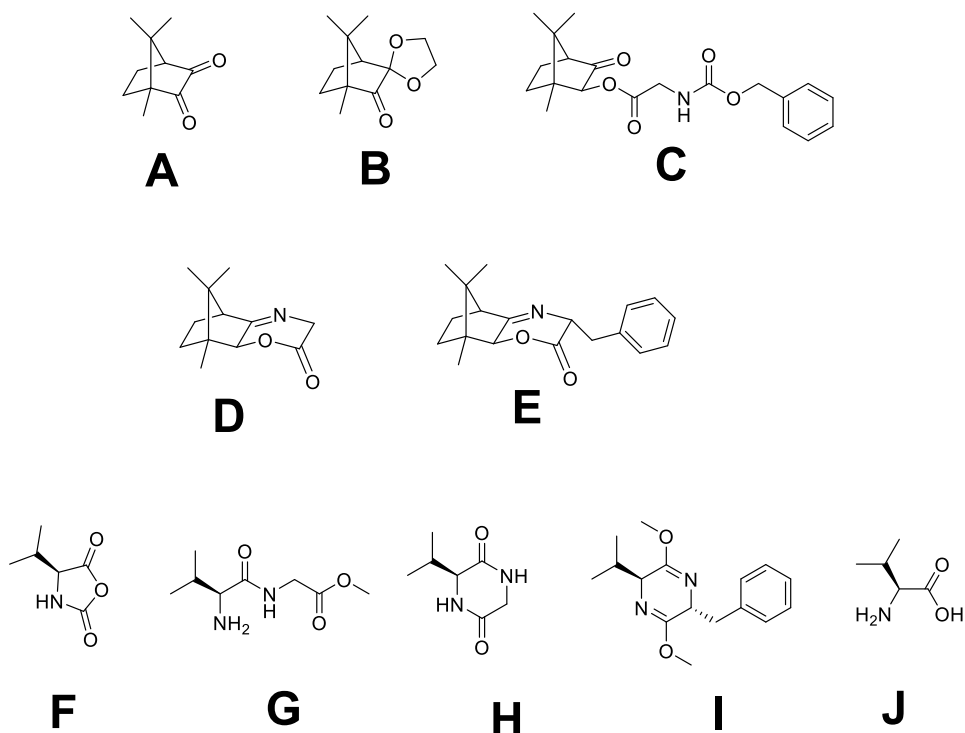
ROZWIĄZANIE ZADANIA B7



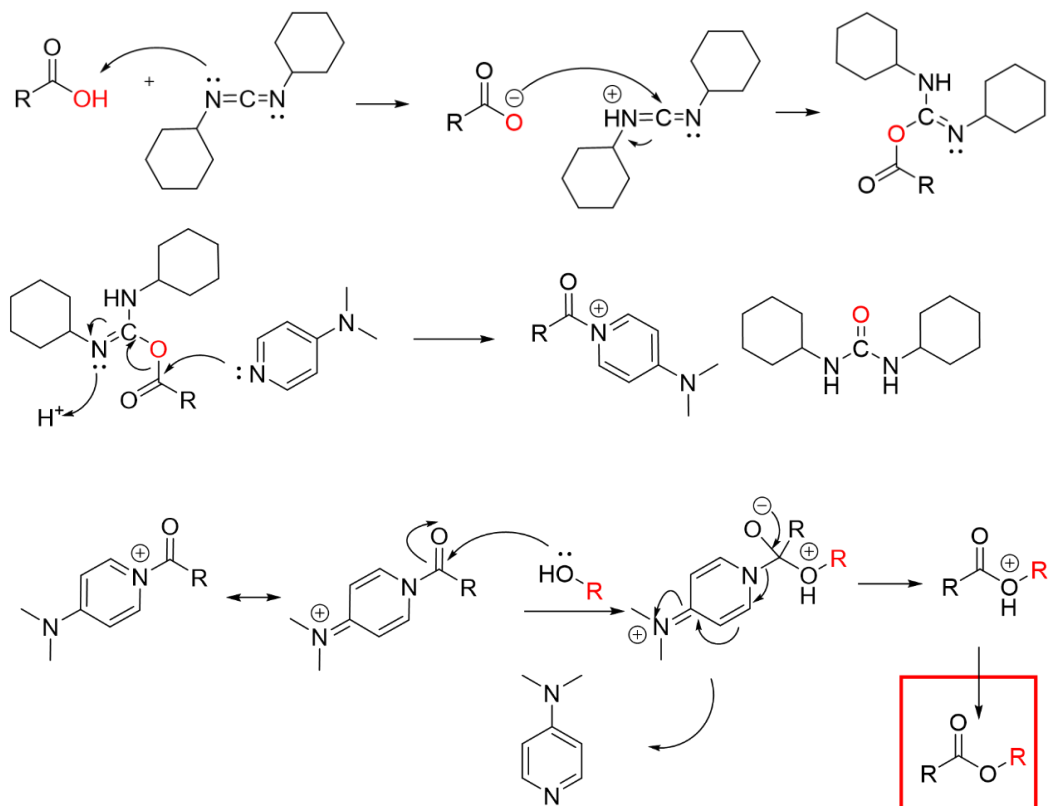


ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

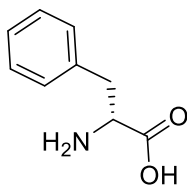
a.



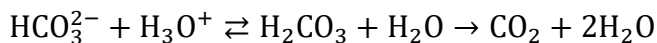
b. DMAP działa jako katalizator przeniesienia acylu



c. W obydwu przypadkach powstaje poniższy enencjomer:



ROZWIĄZANIE ZADANIA B9



Reakcja zachodzi dwuetapowo. W I PR powstaje słaba zasada HCO_3^{2-} a w II PR powstaje roztwór słabego kwasu.

b. Do wykrywania punktu końcowego stosuje się wskaźniki pH, fenoloftaleinę a następnie oranż metylowy. Fenoloftaleina ulega odbarwieniu a oranż metylowy zmienia barwę z żółtej na pomarańczowy (barwa przejściowa).

c. Roztwór węglanu sodu jest roztworem zasady CO_3^{2-} , której stałe dysocjacji wynoszą odpowiednio: $pK_{b1} = 3,7$ $pK_{b2} = 7,6$. Możemy przyjąć założenie, że decyduje tylko pierwszy etap.

Wartość pH w roztworze wyjściowym oblicza się ze wzoru:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}K_{b1} + \frac{1}{2}\log c_B$$

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2,001}{106} = 0,01888 \text{ mol} = 18,88 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{ w } 20 \text{ cm}^3 = 3,776 \text{ mmol}$$

$$c_B = \frac{0,01888}{0,100} = 0,1888 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}3,7 + \frac{1}{2}\log 0,1888 = 11,8$$

d. Miareczkowanie wobec fenoloftaleiny

$$n_{\text{HCl}} = 3,776 \text{ mol} \quad V_{\text{HCl}} = \frac{3,776}{0,2012} = 18,77 \text{ cm}^3$$

Miareczkowanie wobec oranżu metylowego

$$V_{\text{HCl}} = 2 \times 18,77 = 37,54 \text{ cm}^3$$

e. I PR $\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}K_{b1} - \frac{1}{2}\text{p}K_{b2}$ $\text{pH} = 14 - 1,85 - 3,8 = 8,35$

II PR Obliczamy pH słabego kwasu, którego ilość odpowiada początkowej ilości zasady.

$$n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3,776 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad V_{\text{końcowe}} = 20 + 37,54 \text{ cm}^3 = 57,54 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,014 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

W obliczeniach można nie uwzględniać drugiej stałej dysocjacji.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a1}c = 0$$

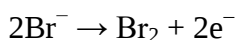
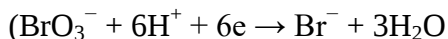
Ponieważ kwas jest słabo zdysocjowany możemy jeszcze uprościć wyrażenie:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1} \cdot c = 10^{-6,4} \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-8,4} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,5 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,13$$

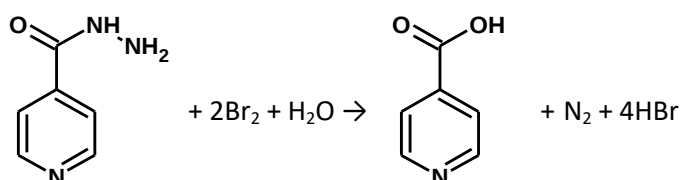
ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

W zadaniu wykorzystana jest bromianometryczna metoda oznaczania hydrazynu kwasu izonikotynowego.

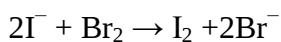
Równania reakcji:



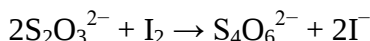
Brom w silnie kwaśnym środowisku utlenia hydrazyn kwasu izonikotynowego do wolnego azotu, przy czym powstaje kwas izonikotynowy:



Po dodaniu jodku potasu niezużyty w reakcji brom powoduje wydzielenie równoważnej ilości jodu:



który odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu:



Obliczenia:

Oznaczoną zawartość hydrazynu kwasu izonikotynowego (w gramach) można obliczyć ze wzoru:

$$x = \frac{3}{2} \cdot [V_{\text{KBrO}_3} \cdot C_{\text{KBrO}_3} - V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{1}{6}] \cdot M$$

gdzie V_{KBrO_3} – objętość roztworu KBrO_3 (mL), C_{KBrO_3} – stężenie roztworu KBrO_3 (mol/L), $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ – objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL), $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ – stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L), M – masa molowa hydrazynu kwasu izonikotynowego (g/mol), 3/2 oraz 1/6 – współczynniki stechiometryczne.

A zatem:

$$x = \frac{3}{2} \cdot \left[50 \cdot 0,0167 - 22,75 \cdot 0,1052 \cdot \frac{1}{6} \right] \cdot 0,13714 = 0,0897 \text{ g}$$

Procentową zawartość hydrazynu kwasu izonikotynowego w próbce można obliczyć ze wzoru:

$$\% = \frac{x}{m_p} \cdot 100\%$$

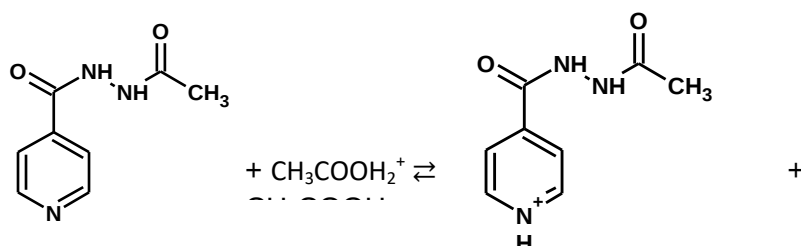
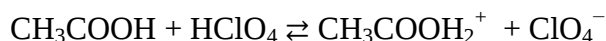
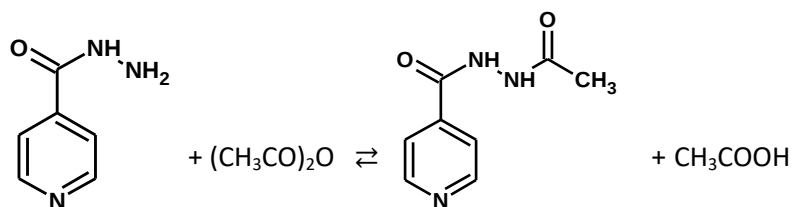
gdzie m_p – masa próbki.

$$\% = \frac{0,0897}{0,1011} \cdot 100\% = 88,72\%$$

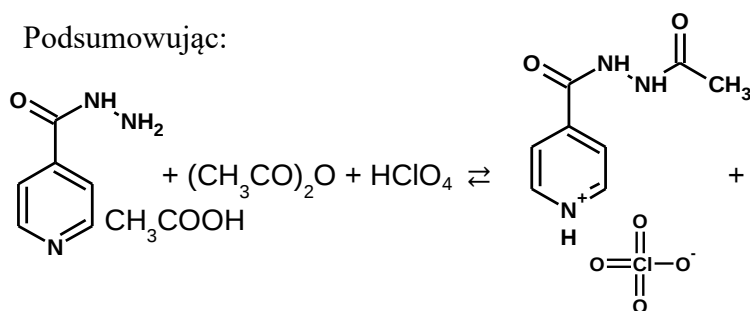
Rozwiązanie zadania B11

Zasadowe właściwości hydrazynu kwasu izonikotynowego mogą być wykorzystane do acydymetrycznego oznaczania w środowisku niewodnym. Najczęściej stosowane jest środowisko bezwodnego kwasu octowego. Jednak w czystym środowisku kwasu octowego może dochodzić do częściowego acetylowania grupy hydrazynowej przez kwas octowy w wyniku czego miareczkowanie może być niepowtarzalne. Niewielki dodatek bezwodnika kwasu octowego zapewnia ilościowy przebieg reakcji. W takiej sytuacji podczas miareczkowania protonowany jest tylko atom azotu pierścienia pirydynowego.

Zachodzące w roztworze reakcje można rozpisać w następujący sposób:



Podsumowując:



Obliczenia:

Oznaczoną zawartość hydrazynu kwasu izonikotynowego (w gramach) można obliczyć ze wzoru:

$$x = \frac{V_1}{V_2} \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot C_{\text{HClO}_4} \cdot M$$

gdzie V_{HClO_4} – objętość roztworu kwasu nadchlorowego (cm^3), C_{HClO_4} – stężenie roztworu kwasu nadchlorowego (mol/L), M – masa molowa hydrazynu kwasu izonikotynowego (g/mol), V_1 i V_2 – objętości odpowiednio kolby miarowej i pipety (cm^3).

A zatem:

$$x = \frac{200}{25} \cdot 12,90 \cdot 0,2004 \cdot 0,13714 = 0,2887 \text{ g}$$

Procentową zawartość hydrazidu kwasu izonikotynowego w próbce można obliczyć ze wzoru:

$$\% = \frac{x}{m_p} \cdot 100\%$$

gdzie m_p – masa próbki.

$$\% = \frac{0,2887}{0,3229} \cdot 100\% = \mathbf{89,41\%}$$