

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Wprowadzenie do kinetyki 1

W laboratorium przeprowadzono reakcję rozpadu N_2O_5 do NO_2 oraz tlenu w roztworze CCl_4 i temperaturze 45°C .

W tabeli przedstawiono zmiany stężenia substratu w czasie:

czas (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
10	0,0274
30	0,0157
50	0,0086
60	0,0064

Polecenia:

- a. Napisz równanie zachodzącej reakcji.
- b. Dla reakcji w roztworze CCl_4 narysuj:
 - i. wykres zależności stężenia N_2O_5 od czasu,
 - ii. wykres zależności logarytmu naturalnego stężenia N_2O_5 od czasu,
 - iii. wykres funkcji $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$ od czasu.

Określ rząd tej reakcji.

- c. Oblicz stałą szybkości tej reakcji w roztworze CCl_4 .
- d. Oblicz początkowe stężenie N_2O_5 .
- e. Oblicz czas połowicznej przemiany N_2O_5 .
- f. Oblicz stężenie NO_2 po 100 minutach od rozpoczęcia reakcji.

We wszystkich obliczeniach zaniedbaj ewentualną zmianę objętości w czasie reakcji.

ZADANIE A2

Dwa światy – sumaryczny wzór związku a rzeczywista budowa związku

Odważkę sproszkowanego cynku roztworzono w kwasie solnym. Powstający bezbarwny i bezwonny gaz **A** zebrano w szklanym naczyniu nad wodą. Jego objętość zmierzona w temperaturze 21°C i pod ciśnieniem 1008 hPa wyniosła $313,0\text{ cm}^3$. Z powstałego roztworu wydzielono kryształy soli **B**, które ogrzewane w podwyższonej temperaturze ulegają dehydratacji, czemu towarzyszy około 28 % ubytek masy. Na podstawie badań strukturalnych stwierdzono, że w soli **B** zarówno kation, jak i anion są jonami kompleksowymi, w których liczba koordynacyjna jonu centralnego wynosi odpowiedni 6 oraz 4. Zarówno w kationie, jak i w anionie, centrum koordynacji otoczone jest przez ligandy tego samego typu, przy czym ligandy występujące w kationie są inne niż w anionie.

Z roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie związku **B** oraz chlorku potasu w wodzie, wydzielono kryształy jednowodnej soli **C**, zawierającej 17,1% potasu. Aniony w tej soli mają koordynację czworościenną.

W reakcji metalicznego cynku z bezwodnym, stopionym chlorkiem cynku po ochłodzeniu powstaje szklista, diamagnetyczna faza o składzie ZnCl . Na podstawie badań spektralnych ustalono, że w związku tym występuje wiązanie $\text{Zn} - \text{Zn}$. Sól ZnCl jest nietrwała i w kontakcie z wodą ulega dysproporcjonacji *red-ox*.

Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny oraz nazwę gazu **A**.
- Podaj wzór sumaryczny soli **B**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Przedstaw budowę przestrzenną anionu i kationu w soli **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- Napisz zbilansowane równanie reakcji (w formie cząsteczkowej) otrzymywania soli **B** w reakcji metalicznego cynku z kwasem solnym. Wskaż utleniacz i reduktor.
- Oblicz ile miligramów gazu **A** wydzielilo się podczas roztwarzania metalicznego cynku w kwasie solnym.
- Podaj wzór związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- Narysuj wzór elektronowy anionu w soli **C**. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorze elektronowym.
- Omów budowę kationu w soli ZnCl (polecenie do **FOLDERU B**).
- Napisz reakcję zapisaną w formie jonowej dysproporcjonacji ZnCl zachodzącą w roztworze wodnym (polecenie do **FOLDERU B**).

Stała gazowa $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

ZADANIE A3

Benzyna

Benzyna jest mieszaniną ciekłych węglowodorów i jest stosowana powszechnie jako paliwo. W celu scharakteryzowania jej właściwości palnych wprowadzono t.zw. liczbę oktanową (LO). Przyjmuje się, że LO dla heptanu wynosi 0 zaś dla 2,2,4-trimetylopentanu (zwyczajowo izooktanu) jest równa 100. Benzyna o liczbie oktanowej równej 95 spala się więc tak jak mieszanina składająca się w 95%_{obj.} z izooktanu i 5%_{obj.} z heptanu. W celu określenia właściwości termodynamicznych procesu spalania ww. węglowodorów podane są wartości standardowych entalpii tworzenia wybranych związków w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara:

Tabela 1

Nazwa związku _(stan skupienia)	$\Delta H_{\text{tw}}^\square / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
heptan _(c)	−224,4
2,2,4-trimetylopentan _(c)	−259,3
woda _(c)	−285,8
tlenek węgla(IV) _(g)	−393,5

Tabela 2. W różnych krajach na świecie dostępne są benzyny o różnej liczbie oktanowej:

Kraj	LO
Brazylia	92
Egipt	90
Indonezja	88
Zimbabwe	93

Polecenia:

- Na podstawie danych zawartych w Tabeli 1, oblicz wartość entalpii pełnego spalania 1 kg heptanu w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 bara.
- Korzystając z danych zawartych w treści zadania, oblicz wartość entalpii pełnego spalania 1 kg benzyny dostępnej w Brazylii, w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 bara.
- W pewnym samochodzie zbiornik na paliwo ma kształt walca o średnicy podstawy równej 50 cm i wysokości 20 cm. Oblicz objętość CO₂ pod ciśnieniem 0,95 bara i w temperaturze 25 °C powstającego w wyniku pełnego spalania benzyny dostępnej w Zimbabwie, która zajmuje całą objętość tego zbiornika.
- Benzyna z którego kraju, charakteryzuje się najniższą wartością entalpii spalania w przeliczeniu na 1 dm³ tego paliwa?
- Założmy, że 30 dm³ CO₂ powstałego w wyniku spalania benzyny ulega przemianie adiabatycznej od ciśnienia 1 bara i $T = 25\text{ °C}$ do ciśnienia 0,2 bara przy wartości współczynnika adiabatycznego równej 1,3. Oblicz wartość zmiany energii wewnętrznej tego gazu w rozważanej przemianie (polecenie do **FOLDERU B**).
- Oblicz wartość zmiany energii wewnętrznej w wyniku pełnego spalania 1 kg benzyny dostępnej w Indonezji w $T = 25\text{ °C}$ i pod ciśnieniem 1 bara (polecenie do **FOLDERU B**).

Przyjmij, że gazy, ciecze i ich mieszaniny zachowują się jak układy doskonałe (z tego wynika np. addytywność objętości). W temperaturze 25 °C ciekły heptan ma gęstość 0,679 g·cm⁻³ zaś izooktan 0,692 g·cm⁻³.

Pomiń rozpuszczalność tlenku węgla(IV) w wodzie.

Dla uproszczenia przyjmij, że benzyna składa się tylko z tych dwóch węglowodorów. Wartości mas atomowych potrzebnych pierwiastków i stałych zaczerpnij z tablic fizykochemicznych.

ZADANIE A4

Kwasy tłuszczowe

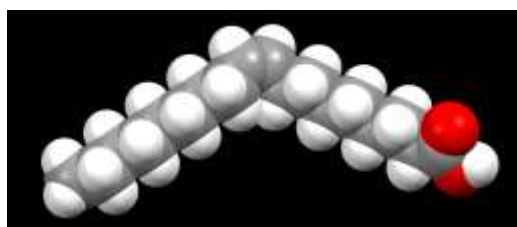
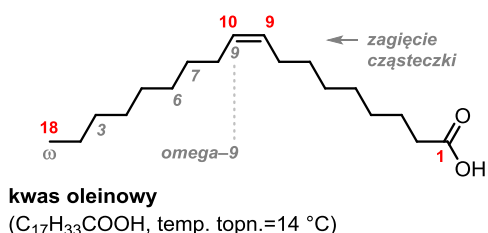
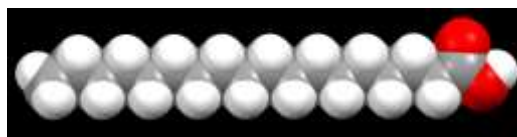
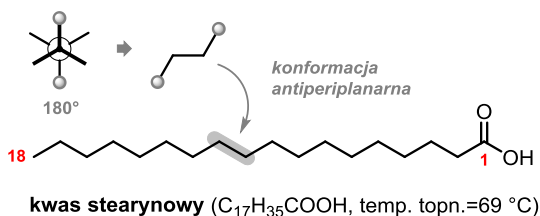
Kwasy tłuszczowe znane są, jako kluczowe składniki glicerydów, wosków, lipidów, oraz prekursorzy związków o znaczeniu biologicznym. Ich odkrycie przypisywane jest Chevreulowi, który po raz pierwszy wydzielił je z mieszaniny otrzymanej w wyniku zmydlenia tłuszczu. Współczesne badania dowodzą, że struktury kwasów tłuszczowych mogą niekiedy znacznie odbiegać od parzystowęglowych homologów kwasu stearynowego. Ze względów historycznych posiadają one egzotyczne nazwy zwyczajowe, a unikalne kształty, wynikające ze ścieżek biosyntezy, determinują ich właściwości fizykochemiczne.



Michel Eugène Chevreul
(1786-1889)

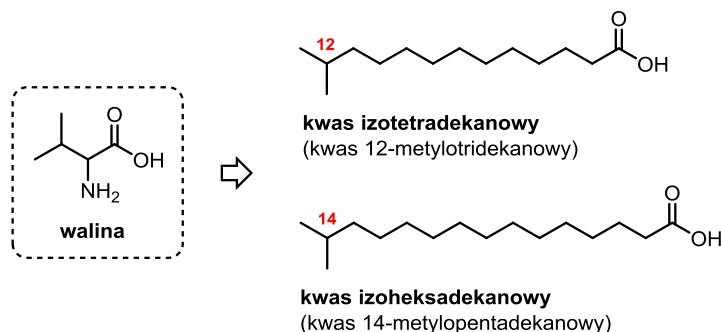
Centralnym motywem struktury kwasów tłuszczowych jest szkielet węglowy, a w szczególności ilość i położenie wiązań wielokrotnych. Ponieważ grecka litera alfabetu ω oznacza atom węgla najbardziej oddalony od grupy karbonylowej, nienasycone kwasy tłuszczowe klasyfikujemy, jako omega-n, kiedy wiązanie podwójne rozpoczyna się przy n-tym atomie węgla liczącym od końca łańcucha. Kluczem do zrozumienia właściwości kwasów tłuszczowych jest kształt ich cząsteczek. Nierozgałęzione nasycone kwasy tłuszczowe układają się w regularny zygzak, dając w efekcie formę liniową. Wynika ona z rotacji wokół kolejnych wiązań węgiel-węgiel dla których uprzywilejowana jest konformacja antiperiplanarna (o najmniejszym naprężeniu sterycznym

wicynalnych podstawników). Obecność wiązania podwójnego o konfiguracji *cis* łamie ten schemat, prowadząc do zagięcia cząsteczki. W efekcie utrudnione jest upakowanie, obniżona temperatura topnienia i poprawiona elastyczność błon zbudowanych z dwuwarstwy lipidowej. Na koniec warto wspomnieć, że choć w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych wiązania podwójne występują najczęściej przy co trzecim atomie węgla, znane są także układy sprzężone, np. kwas rumenowy o właściwościach przeciwnowotworowych, badany także w kierunku redukowania tkanki tłuszczowej.



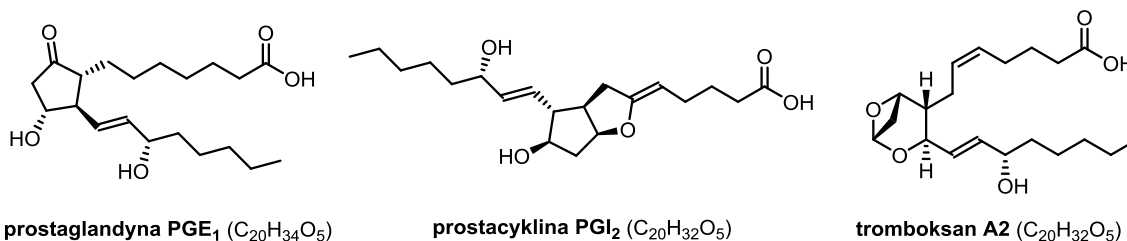
Polecenia:

- Izomerem geometrycznym kwasu oleinowego jest kwas elaidynowy, a proces izomeryzacji wiązania podwójnego w takich układach nazywa się czasami elaidynizacją. Jakich właściwości fizykochemicznych spodziewasz się dla tego izomeru? Czy powinny być one zbliżone do kwasu stearynowego czy oleinowego?.
- Kwas nerwonowy jest nienasyconym analogiem nierozgałęzionego, nasyconego kwasu lignocerowego, zawierającego 24 atomy węgla w cząsteczce. Jego temperatura topnienia jest o 42 °C niższa, niż wariantu nasyconego. Dodatkowo wiadomo, że jednym z produktów jego ozonolizy jest nonanal, $C_8H_{17}CHO$. Podaj strukturę oraz typ omega tego związku.
- Biosynteza kwasów tłuszczowych zawierających podstawniki metylowe przy końcu łańcucha węglowego rozpoczyna się od primera, który następnie jest wydłużany o pięć lub sześć dwuwęglowych fragmentów. Primerami są w tym przypadku α -ketokwasy pochodzące od naturalnych aminokwasów: waliny, leucyny i izoleucyny. Rozgałęzione produkty posiadają zwyczajowe przedrostki *izo* i *anteizo*, np. z waliny powstają kwasy izotetradekanowy i izoheksadekanowy. Zaproponuj struktury kwasów powstających z dwóch pozostałych aminokwasów.



- d. Kwas arachidonowy po wpływem enzymu cyklooksygenazy przekształca się w działające miejscowo hormony: prostaglandyny, prostacykliny i tromboksany, a popularna aspiryna jest jednym z inhibitorów tego procesu. Wiadomo, że w laboratoryjnym procesie uwodornienia kwas arachidonowy absorbuje 4 mole wodoru, tworząc nierozgałęziony, nasycony kwas karboksylowy, a sam proces redukcji dotyczy serii wiązań podwójnych o konfiguracji *cis*, rozpoczynających się przy co trzecim atomie węgla łańcucha. Na podstawie przykładowych wzorów PGE₁, PGI₂ i A2 zaproponuj strukturę tego prekursora.

Wskazówka: należy przyjąć, że enzymatyczna funkcjonalizacja (redukcja, utlenianie, migracja wiązań wielokrotnych, itp.) zachodzi w obrębie atomów pomiędzy pierwszym i ostatnim wiązaniem podwójnym prekursora (włącznie).



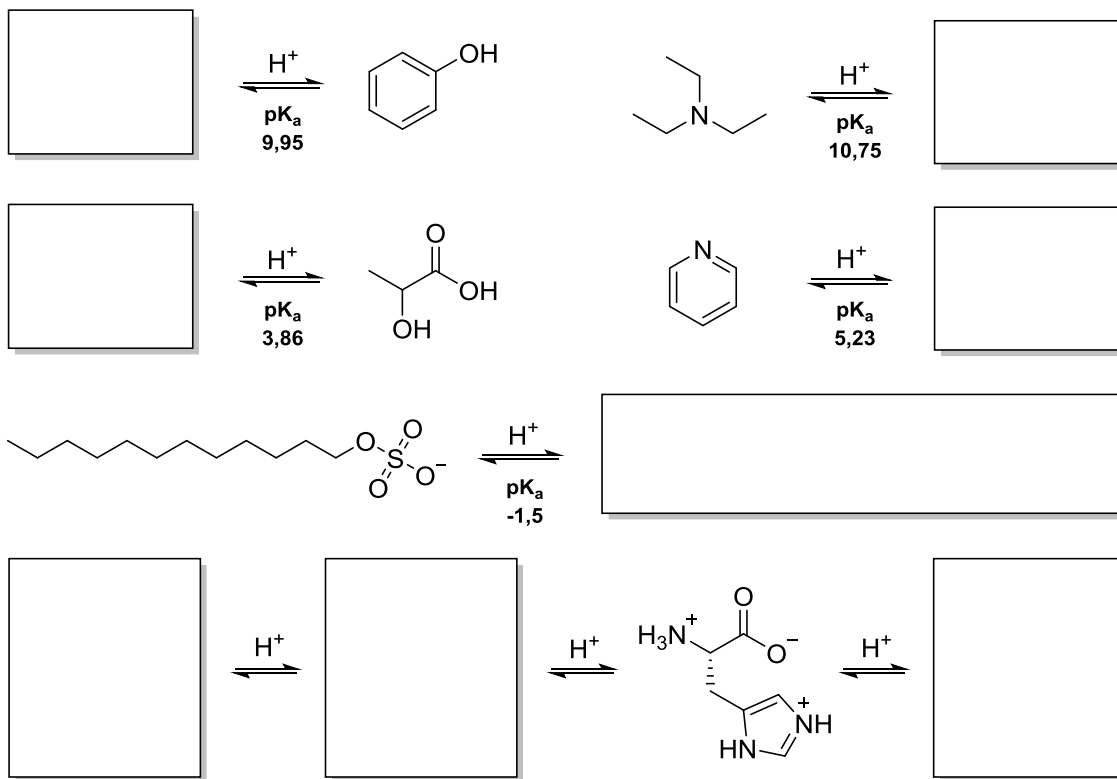
- e. Jednym ze składników spermactetu (substancji występującej w głowie kaszalota) jest pewien ester, który w wyniku hydrolizy i następczego utleniania mieszaniny za pomocą KMnO₄ prowadzi wyłącznie do nierozgałęzionego kwasu monokarboksylowego o zawartości węgla równej 75,00%. Podaj strukturę tego estru.
- f. Kwas petroselinowy, wyizolowany z pietruszki (łac. *Petroselinum*), jest izomerem kwasu oleinowego, różniącym się jedynie położeniem wiązania podwójnego. W wyniku jego utleniania KMnO₄ w podwyższonej temperaturze powstają dwa produkty, z których jeden w wyniku ogrzewania wobec Ba(OH)₂ tworzy równomolową mieszaninę cyklopentanonu, wody i dwutlenku węgla. Zaproponuj strukturę kwasu wyizolowanego z pietruszki.
- g. Nierozgałęziony monokarboksylowy kwas satiwowy został wyizolowany z konopi siewnych (łac. *Cannabis Sativa*). Jego rozszczepienie nadjodanem prowadzi do mieszaniny heksanal, aldehydu malonowego (OHCCH₂CHO), oraz związku zawierającego 62,79%_{mas} węgla, oraz 9,30%_{mas} wodoru. Podaj strukturę tego kwasu.
- Wskazówka:** rozszczepienie nadjodanem prowadzi do przekształcenia dioli wicynalnych w aldehydy $R^1CH(OH)CH(OH)R^2 \rightarrow R^1CHO + R^2CHO$. Niektóre procedury wykorzystują HIO₄, a inne NaIO₄. Reakcję tę opisał po raz pierwszy Léon Malaprade w roku 1928.
- h. Kwas osbond (od nazwiska Johna M. Osbonda z laboratoriów firmy Roche) należy do klasy omega-6 i jest izomerem kwasu klupanodonowego. W wyniku ozonolizy kwasu klupanodonowego powstają trzy związki, w tym propanal i aldehyd malonowy w proporcji 1:4. Z kolei utlenienie kwasu osbond za pomocą KMnO₄ prowadzi m.in. do dwóch różnych kwasów dwukarboksylowych, z których jeden w wyniku ogrzewania traci cząsteczkę wody i tworzy produkt o masie molowej 100 g·mol⁻¹. Podaj wzory kwasów klupanodonowego i osbond, wiedząc, że ich masa molowa nie przekracza 400 g·mol⁻¹.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (w g·mol⁻¹): H – 1,00, O – 16,00, C – 12,00,

ZADANIE A5

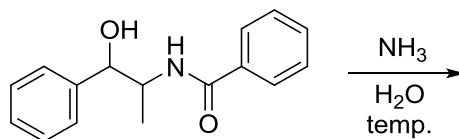
Równowagi kwasowo-zasadowe w chemii organicznej

Poniższe schematy reakcji ilustrują właściwości kwasowo-zasadowe wybranych klas związków organicznych:



Polecenia:

- a.** Zidentyfikuj brakujące formy kwasowo-zasadowe w powyższych schematach.
- b.** Wskaż najmocniejszy kwas i najmocniejszą zasadę.
- c.** Przyporządkuj wartości pK_a histydyny do poszczególnych równań reakcji: 1,82; 6,00; 9,17.
Która z form kwasowo-zasadowych histydyny dominuje w roztworach wodnych o $pH = 7,4$?
- d.** Jak właściwości kwasowo-zasadowe powyższych związków wpływają na ich rozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych? Zaproponuj sposób rozdzielania mieszaniny produktów następującej reakcji:



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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Wprowadzenie do kinetyki 2

Rozpad jodowodoru do jodu oraz wodoru w fazie gazowej, w $T = 639\text{ K}$ i stałej objętości $V = 1\text{ dm}^3$ jest opisana równaniem kinetycznym $v_1 = k_1 \cdot [\text{HI}]^2$ oraz stałą szybkości $k_1 = 3,02 \cdot 10^{-5}\text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Polecenia:

- a.** Zapisz równanie tej reakcji chemicznej.
- b.** Oblicz stężenie HI po 1 godzinie, jeśli stężenie początkowe HI wynosiło $c = 0,2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- c.** Ile czasu musi upłynąć, aby stężenie HI zmniejszyło się z $0,2$ do $0,19\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a następnie z $0,19\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $0,18\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- d.** Po jakim czasie połowa substratu ulegnie rozpadowi?
- e.** Narysuj wykres zależności odpowiedniej funkcji stężenia HI (dla stężenia początkowego HI $c = 0,2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) od czasu tak, aby otrzymać zależność liniową w funkcji czasu.
- f.** Oblicz po jakim czasie rozpadowi ulegnie 95% jodowodoru. Wynik przedstaw zarówno jako konkretną liczbę (dla stężenia początkowego HI $c = 0,2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz jako wielokrotność czasu połowicznego rozpadu (dla ogólnego przypadku).
- g.** Stała szybkości reakcji odwrotnej (syntezy jodowodoru) w tych samych warunkach wynosi $k_2 = 1,79 \cdot 10^{-3}\text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, a reakcja ta jest opisana równaniem kinetycznym $v_2 = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$. Oblicz stałą równowagi K dla reakcji syntezy jodowodoru.
- h.** Reakcję rozpadu HI przeprowadzono w obecności złota. Po 20 minutach stężenie HI spadło o 35% (względem stężenia początkowego), a po 70 minutach stężenie HI było praktycznie niewykrywalne (poniżej 1%). Podaj z uzasadnieniem rząd tej reakcji i jej czas połowicznej przemiany.

ZADANIE B2

Trwała sól zawierająca kation na niższym niż maksymalny stopień utlenienia

Pewien metal **A** został roztworzony w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), a powstająca sól **B** została wykryta w formie bezwodnej. Następnie do wrzącego rozcieńczonego wodnego roztworu soli **B** dodawano pewien kwas beztlenowy do momentu, gdy przestał wydzielać się osad soli **C**. Osad oddzielono od roztworu po reakcyjnego, przemyto wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze $115\text{ }^\circ\text{C}$. Następnie zarejestrowano dyfraktogram proszkowy soli **C** przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$). W zakresie kątów 2θ do 60° zaobserwowano refleksy przy kątach $23,129^\circ$, $32,939^\circ$, $40,635^\circ$, $47,274^\circ$, $53,265^\circ$, $58,819^\circ$, $69,085^\circ$, $73,942^\circ$ i $78,683^\circ$. Sól **C** krystalizuje w typie strukturalnym pewnego halogenku litowca, a jej gęstość wynosi $7,0\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Polecenia:

- Określ stałą sieciową oraz typ sieci Bravais’go struktury krystalicznej soli **C**. Przypisz refleksom obserwowanym na dyfraktogramie wskaźniki Millera.
- Określ typ strukturalny struktury soli **C** oraz naszkicuj jej komórkę elementarną. Podaj liczby koordynacyjne i wielościany koordynacyjne kationów i anionów.
- Na podstawie informacji przedstawionych w zadaniu, określ wzory sumaryczne substancji **A-C**.
- Zapisz, w formie cząsteczkowej oraz jonowej skróconej, równania reakcji opisanych w zadaniu.
- Wyjaśnij, czym spowodowana jest wysoka trwałość związków pierwiastka **A** na stopniu utlenienia obserwowanym w soli **C**.

ZADANIE B3

Funkcje termodynamiczne reakcji zachodzącej w ogniwie

Zbudowano ogniwo, którego schemat przedstawiono poniżej:



W takim ogniwie zmierzono wartości jego siły elektromotorycznej ΔE (SEM) w różnych temperaturach:

T (°C)	10	20	30
ΔE (V)	1,5784	1,5675	1,5566

Polecenia:

- Napisz równanie reakcji zachodzącej w ogniwie.
- Oblicz wartość SEM w $T = 298 \text{ K}$.
- Oblicz wartość $\Delta_r G_{298}$ zachodzącej reakcji.
- Oblicz wartość $\Delta_r H_{298}$ zachodzącej reakcji.

ZADANIE B4

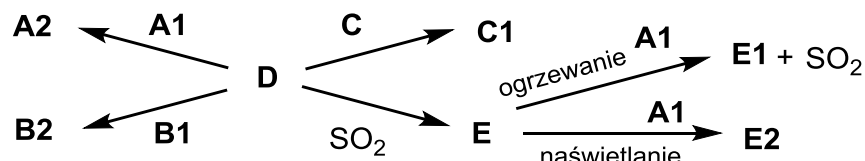
Cykloaddycje

Jedną z ważniejszych strategii w syntezie związków cyklicznych, w szczególności chiralnych, jest wykorzystanie do ich otrzymywania reakcji cykloaddycji. Bardzo często tego typu procesy można zakwalifikować jako reakcje pericykliczne, które przebiegają poprzez cykliczny stan przejściowy w sposób uzgodniony (skoordynowany).

I. Związki **A** i **B**, mimo że różnią się masami molowymi, ogrzewane z nadmiarem etanolu w obecności kwasu mineralnego prowadzą do produktów **A1** i **B1** o tym samym wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Na widmie ^1H NMR związku **A** widoczny jest tylko jeden sygnał (singlet), natomiast na widmie ^{13}C NMR **B1** widzimy cztery sygnały. W wyniku ozonolizy związków **A1** i **B1**, zakończonej dodatkiem siarczku dimetylu, otrzymano ten sam produkt **C** o masie molowej $102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Związki **A1**, **B1** i **C** ogrzewane w szczelnie zamkniętym naczyniu ciśnieniowym z węglowodorem **D** o wzorze sumarycznym C_4H_6 prowadzą do cyklicznych produktów, odpowiednio **A2**, **B2** i **C1**, spośród których tylko **A2** nie jest chiralny. Reakcje te mogą też być z powodzeniem katalizowane przez kwasy Lewisa. Związek **D** reaguje także z

dwutlenkiem siarki, w wyniku której powstaje związek **E** zawierający 27,1%_{mas} siarki. Na widmach ^1H i ^{13}C NMR **E** widoczne są po dwa piki wyraźnie różniące się wartościami przesunięć chemicznych. W przypadku widma ^1H NMR względna integracja sygnałów (6,1 ppm i 3,8 ppm) wynosi 1 : 2. Następnie do **E** dodano **A** w odpowiednim rozpuszczalniku i w zależności od zastosowanych warunków (ogrzewanie powyżej 100 °C lub fotochemicznie poprzez naświetlanie w obniżonej temperaturze) powstają różne produkty **E1** i **E2**, przy czym tylko **E2** zawiera siarkę.

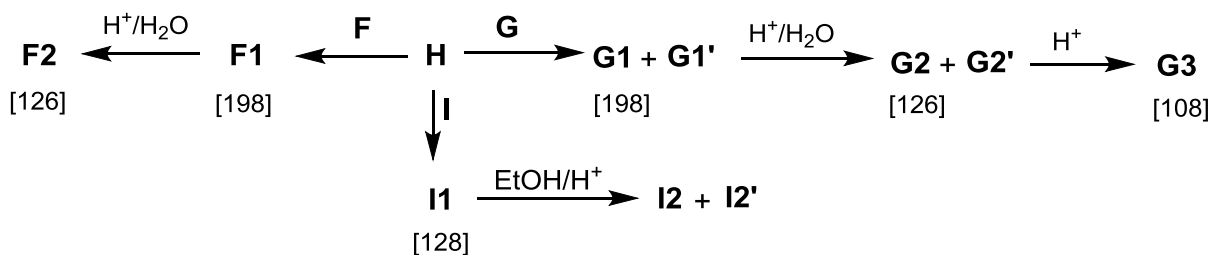


II. Związki **F** i **G** mają ten sam wzór sumaryczny: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OSi}$ i obydwa zawierają ugrupowanie $-\text{OSiMe}_3$ (zapisywane inaczej jako $-\text{OTMS}$). W wyniku reakcji ze związkiem **H** o wzorze sumarycznym $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ powstają mieszaniny cyklicznych produktów z wyraźną przewagą produktów **F1** i **G1** o masach molowych $198\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

H można otrzymać np. z gliceryny działając na nią stężonym kwasem siarkowym.

Związki **F1** i **G1** oraz inne produkty, które mogą tworzyć się w mniejszych ilościach (np. **G1'**, który jest diastereoizomerem **G1**) są wrażliwe na działanie kwasów i łatwo tracą podstawnik zawierający atom krzemu, co skutkuje powstaniem głównie **F2** i **G2** oraz **G2'** o masie molowej $126\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. W odpowiednich kwaśnych warunkach mieszanina związków **G2** i **G2'** może przekształcić się w jeden produkt **G3** o masie molowej $108\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wiadomo także że **F2** nie ulega podobnej reakcji. Związki **F2** i **G3** nie są chiralne.

Związek **H** może także reagować ze związkiem **I** o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ prowadząc do chiralnego związku **I1** o masie molowej $128\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jednym z produktów hydrolizy **I** jest alkohol etylowy. **I1** reaguje z etanolem, w obecności kwasu jako katalizatora, prowadząc do mieszaniny produktów (**I2** i **I2'**), z których jeden (**I2**) jest związkiem achiralnym. Ponadto na widmie ^{13}C NMR **I2** widocznych jest pięć sygnałów.



W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,0; C – 12,0; O – 16,0; Si – 28; S – 32

Polecenie:

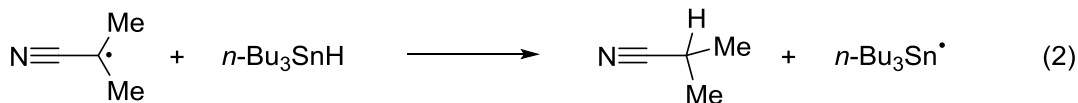
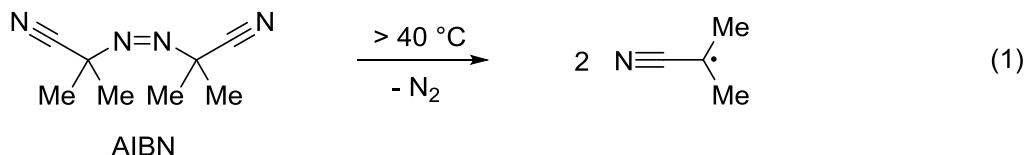
a. Podaj wzory strukturalne wszystkich związków zawierających w oznaczeniach litery **A – I**.

Wolne rodniki w syntezie organicznej

Do najważniejszych narzędzi nowoczesnej syntezy organicznej należą reakcje z udziałem wolnych rodników. Ich istotne zalety to duża tolerancja dla różnorodnych grup funkcyjnych oraz możliwość szybkiego tworzenia cząsteczek o skomplikowanym szkielecie węglowym. Reakcje rodnikowe najczęściej przeprowadza się jako reakcje łańcuchowe, których substratami są halogenki alkilowe (lub ogólnie związki zawierające wiązanie węgiel-halogen, ewentualnie węgiel-siarka, węgiel-selen), wodorki cyny (najczęściej wodorek tributylowy, $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, lub wodorek trifenylowy, Ph_3SnH) oraz tzw. inicjator rodnikowy, czyli związek łatwo rozpadający się na wolne rodniki np. pod wpływem temperatury. Ogólny przebieg takiego procesu przedstawiają poniższe równania (1) – (7). Inicjacja reakcji polega na rozpadzie azobisisobutyronitrylu (AIBN) na dwa trzeciorzędowe rodniki nitrylowe (równanie (1)), a następnie reakcji tych rodników z $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ z wytworzeniem rodników cynowych $n\text{-Bu}_3\text{Sn}\cdot$ (równanie (2)). Propagacja łańcucha obejmuje reakcję rodnika cynowego $n\text{-Bu}_3\text{Sn}\cdot$ ze związkiem haloorganicznym RX z wytworzeniem rodnika $\cdot\text{R}$, zlokalizowanego na atomie węgla (równanie (3)). Oderwanie atomu wodoru przez taki rodnik od cząsteczki wodorku cynowego ($n\text{-Bu}_3\text{SnH}$) odtwarza rodnik cynowy ($n\text{-Bu}_3\text{Sn}\cdot$), zapewniając propagację łańcucha reakcji (równanie (5)). Co istotne, gdy rodnik $\cdot\text{R}$ ma wystarczający czas życia (np. dzięki niskiemu stężeniu $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, co spowalnia redukcję $\cdot\text{R}$ do R-H), ma on szansę ulegać różnorodnym reakcjom, takim jak addycja do wiązań podwójnych lub potrójnych, przegrupowanie, itp., dając nowy rodnik organiczny $\cdot\text{R}'$ (równanie (4)). Reakcję kończą etapy terminacji (6), (7), które najczęściej polegają na połączeniu dwóch rodników, np. $\cdot\text{R}$, $\cdot\text{R}'$ lub rodników cynowych. Ze względu na bardzo niskie stężenie wolnych rodników w mieszaninie reakcyjnej, produkty uboczne powstające w reakcjach typu (6), (7) zazwyczaj obserwowane są w bardzo małych ilościach.

Z punktu widzenia stechiometrii, cały proces jest więc redukcją wyjściowego halogenku za pomocą wodorku cyny. Rzadko jednak jest on wykorzystywany do prostej redukcji halogenków alkilowych lub arylowych, a o jego użyteczności decydują różnorodne przekształcenia rodników wg równania (4), zanim nastąpi ich redukcja do końcowych produktów.

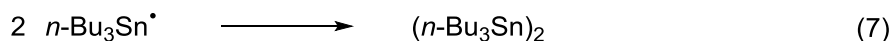
Inicjacja:



Propagacja ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SPh}, \text{SePh}$):



Terminacja:

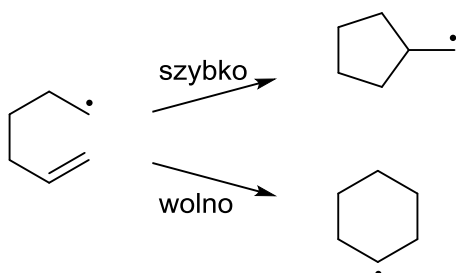


Najważniejsze reakcje wolnych rodników to addycja do wiązań podwójnych: międzycząsteczkowa (możliwa, jeśli związek z wiązaniem wielokrotnym występuje w odpowiednio dużym stężeniu) oraz wewnątrzcząsteczkowa. W tym drugim przypadku silnie uprzywilejowane jest tworzenie pierścieni pięcioczłonowych. Innym ważnym procesem jest otwarcie naprężonego pierścienia trójczłonowego w rodnikach cyklopropylometylowych (lub ich analogach zawierających heteroatom w miejsce któregośkolwiek atomu węgla) do rodników homoallilowych. W układach podstawionych, które mogą ulegać otwarciu na różne sposoby, dominuje tworzenie trwalszego (bardziej podstawionego) wolnego rodnika.

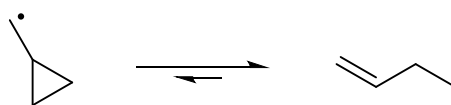
Addycja rodnikowa:



Cyklizacja:



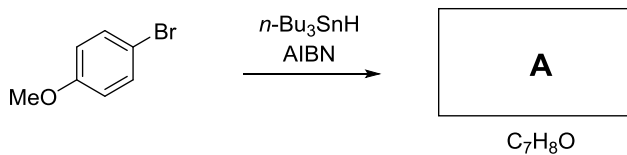
Otwarcie pierścienia:



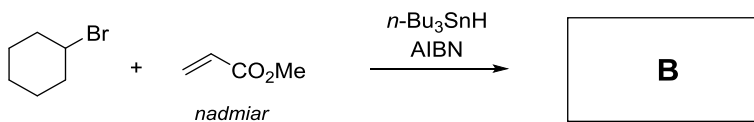
Polecenia:

Na podstawie powyższych informacji zaproponuj struktury głównych produktów **A** – **E** poniższych reakcji z udziałem $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, zachodzących w podwyższonej temperaturze. Cząsteczka związku **D** zawiera jeden pierścień, a związku **E** – trzy.

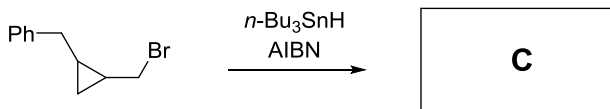
a.



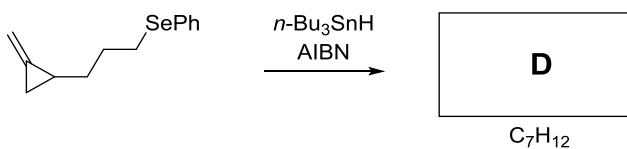
b.



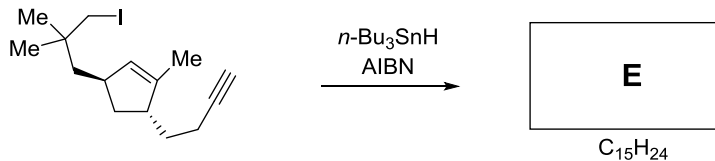
c.



d.



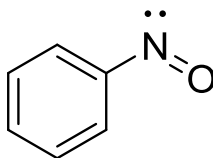
e.



ZADANIE B6

Nitrozobenzen

Nitrozobenzen (PhNO , Rys. 1) jest najprostszym aromatycznym związkiem nitrozowym.

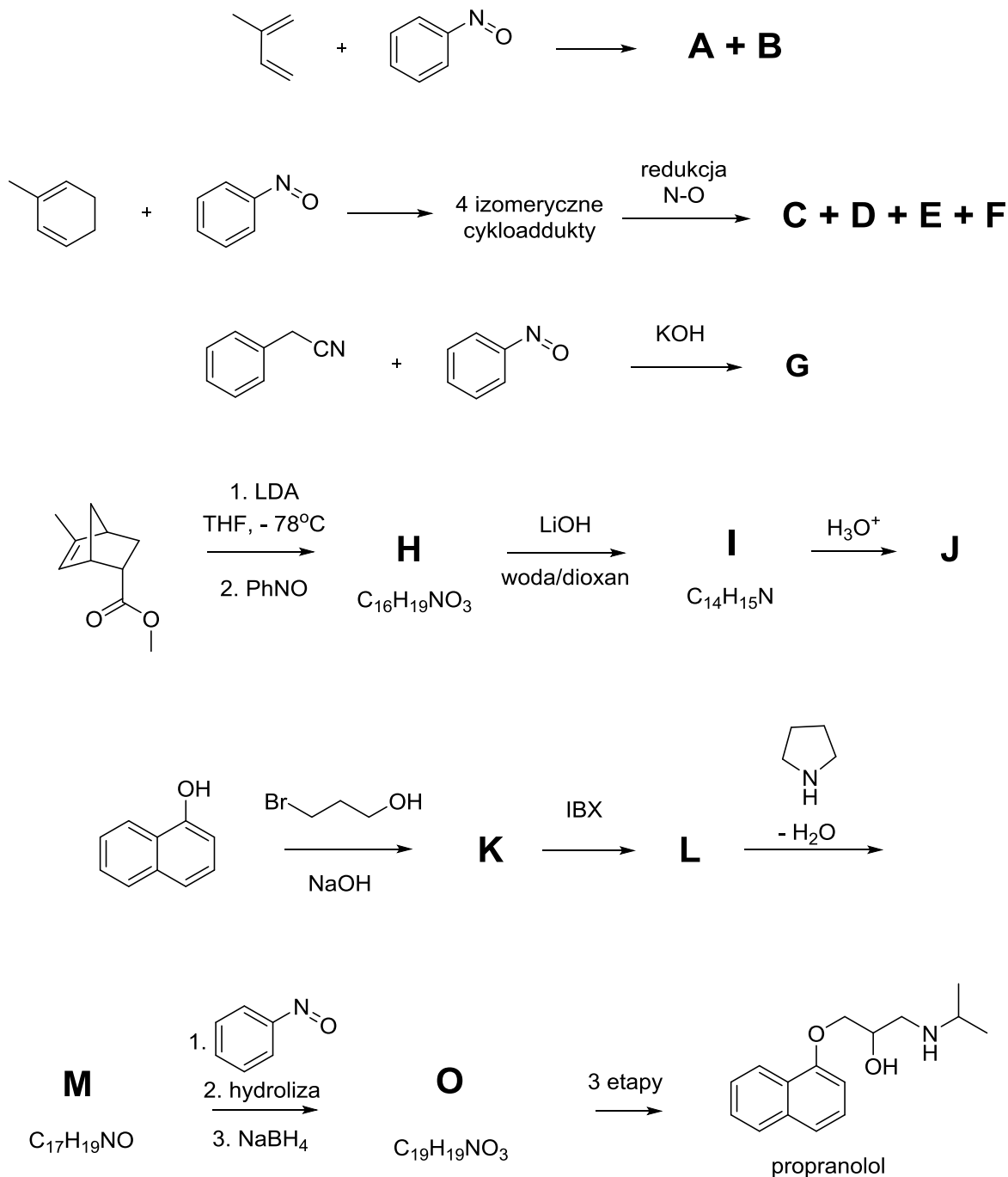


Rysunek 1

Właściwości grupy nitrozowej powodują, że reaktywność nitrozobenzenu jest złożona i nieoczywista. Oprócz bogatej chemii red-ox, w zależności od warunków, odpowiednich katalizatorów i struktury związków z którymi wchodzi w reakcje, nitrozobenzen może reagować w charakterze:

- **dienofila** w reakcjach cykloaddycji typu Dielsa-Aldera,
- **N-elektrofila** o reaktywności podobnej do związków karbonylowych,
- **O-elektrofila** umożliwiającego tworzenie wiązań węgiel-tlen.

Na poniższych schematach przedstawiono przykłady zastosowań różnorodnej reaktywności nitrozobenzenu w syntezie organicznej.



Polecenia:

- a. Podaj struktury związków **A-O**, dla związków **C, D E i F** wyraźnie zaznacz odpowiednią stereochemię.

Informacje dodatkowe:

IBX – Kwas 2-jodoksybenzoesowy, łagodny utleniacz umożliwiający syntezę aldehydów z pierwszorzędowych alkoholi.

LDA – diizopropylamidek litu, silna, nienukleofilowa zasada.

Związki **A i B** są izomerami.

Związki **C, D, E i F** są izomerami, parę enancjomerów należy potraktować jako dwa różne związki.

Związek **G** nie posiada w swojej strukturze atomu tlenu.

Związek **J** nie posiada w swojej strukturze atomu azotu.

Związek **M** posiada w swojej strukturze wiązanie podwójne węgiel-węgiel.

Związek **O** posiada w swojej strukturze wiązanie tlen-azot.

ZADANIE B7

Bromiano-jodometryczne oznaczanie fenolu

Oznaczanie fenolu jest przykładem wykorzystania jodometrii do oznaczania substancji organicznych. W środowisku kwasowym, brom reaguje z fenolem z utworzeniem 2,4,6-tribromofenolu (reakcja podstawiania). Brom w zamkniętym szczelnie naczyniu wytwarzany jest w reakcji bromianu(V) potasu z jonami bromkowymi przy udziale jonów wodorowych. Przy nadmiarze jonów Br^- i odpowiednim stężeniu kwasu, liczba moli wytworzonego bromu zależy jedynie od liczby moli jonów bromianowych(V). Do reakcji należy wziąć tyle bromianu, by powstał nadmiar bromu w stosunku do oznaczanego fenolu. Po przeprowadzeniu reakcji bromowania do naczynia dodaje się jodku potasu. Nieprzereagowany z fenolem brom utlenia jony jodkowe do jodu, a ten jest odmiareczkowany mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika.

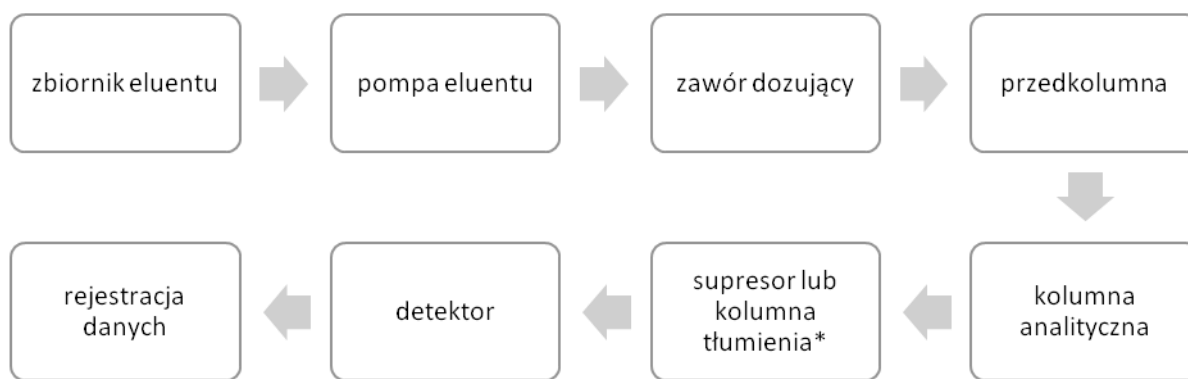
Polecenia:

- a. Napisz równania reakcji zachodzących podczas oznaczania fenolu. Wyprowadź wzór na wyjściową liczbę moli fenolu w funkcji liczby moli bromianu i tiosiarczanu.
- b. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu przeprowadzono podobnie jak oznaczanie fenolu, tylko zamiast próbki użyto wodę (wykonano tzw. próbę odczynnikową). Jakie jest stężenie roztworu tiosiarczanu, jeśli w trakcie miareczkowania zużyto $24,5 \text{ cm}^3$ titranta, a do doświadczenia wzięto $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu bromianu(V) potasu o stężeniu $0,0163 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?
- c. Oblicz masę fenolu w kolbie miarowej o pojemności 250 cm^3 , jeśli na $50,00 \text{ cm}^3$ roztworu pobranego z tej kolby, po przeprowadzeniu reakcji bromowania, zużyto $16,3 \text{ cm}^3$ roztworu tiosiarczanu (stężenie roztworu obliczone w poleceniu **b.**) dla odmiareczkowania wydzielonego jodu. Ilość użytego bromianu i jego stężenie jest takie samo jak przy nastawianiu miana tiosiarczanu.
- d. Określ błąd (dodatni/ujemny) oznaczania fenolu, jeżeli:
- 1) reakcję przeprowadza się w nieszczelnej kolbie;
 - 2) dodano zbyt mało kwasu;
 - 3) użyto titranta o zawyżonym stężeniu;
 - 4) użyto titranta o zaniżonym stężeniu.

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 rodzaju kolumny i rodzaju detektora, mogą być oznaczane różnorodne substancje jonowe z dużą selektywnością i wykrywalnością rzędu $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ i $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Technika ta uzupełnia możliwości nieorganicznej analizy pierwiastkowej, realizowanej z wykorzystaniem innych technik instrumentalnych, dostarczając informacji o specjacji różnych pierwiastków (występowaniu danego pierwiastka w różnych postaciach).

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 wymiennicz kationowy w formie H^+ . Oznaczane aniony trafiają do detektora konduktometrycznego w postaci silnie zdysocjowanych kwasów mineralnych na tle eluentu, którego przewodnictwo uległo obniżeniu ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). W przypadku oznaczania kationów stosowany jest wymiennicz anionowy w formie OH^- . Eluent (zwykle mocny nieorganiczny kwas) ulega zobojętnieniu, a kationy przechodzą w dobrze zdysocjowane wodorotlenki i docierają do detektora na tle wody. W chromatografii jonowej bez

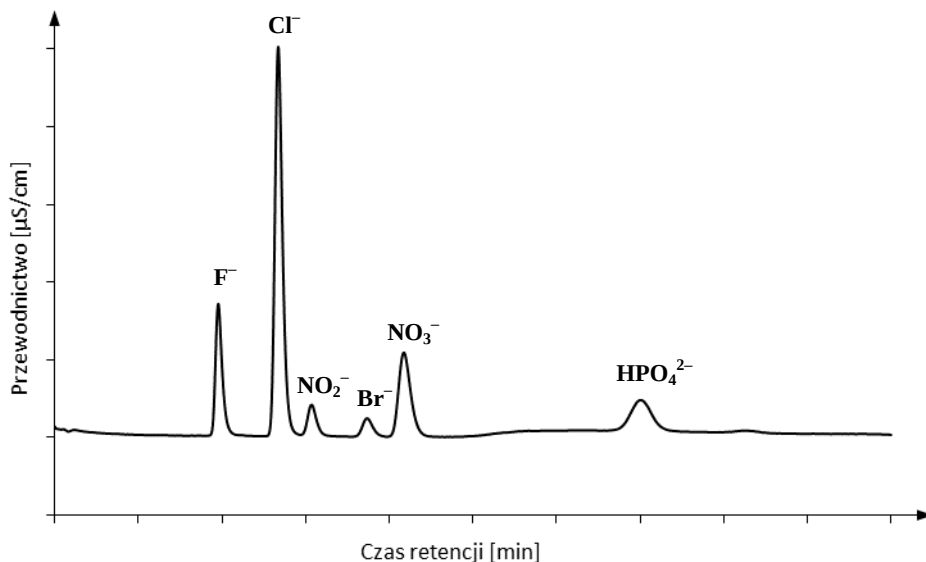
tlumienia przewodnictwa stosowane są odpowiednio dobrane eluenty charakteryzujące się małym przewodnictwem właściwym, znacząco różniącym się od przewodnictwa analizowanych jonów.

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 (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 zatrzymany 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, aminodiocetowe), 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 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 polaryzacji jonu, tym jon jest silniej zatrzymywany na jonicie. Ponadto jony próbki 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. w oparciu o metodę 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

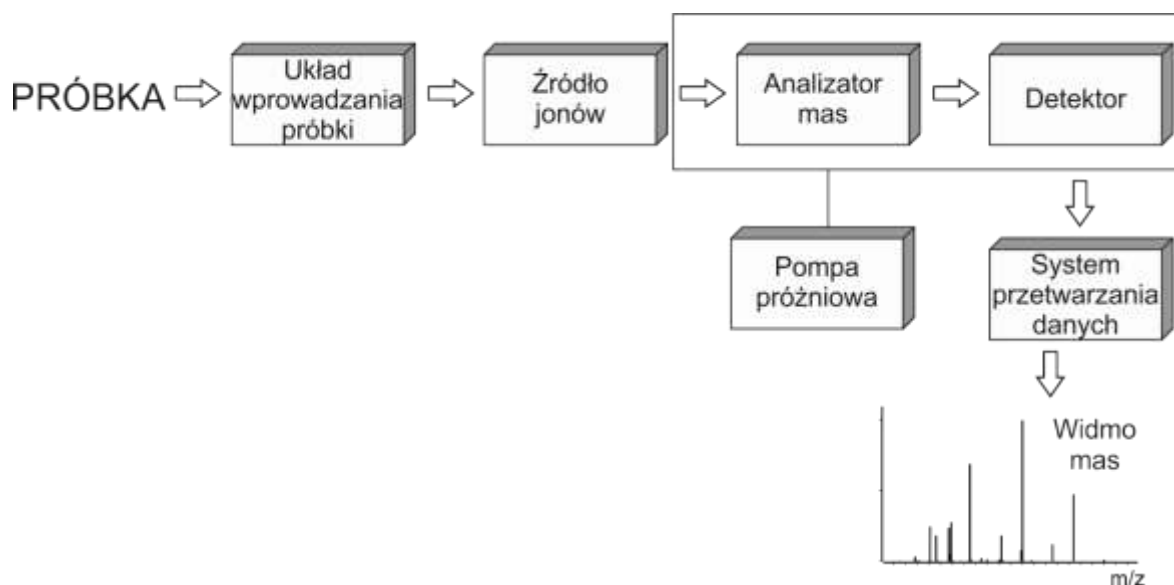
standardu wewnętrznego (dodanie znanej ilości roztworu wzorcowego innej substancji niebędącej oznaczanym analitem).

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

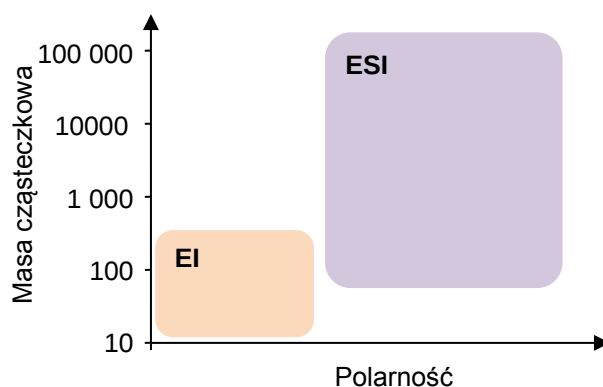
Jak wspomniano, w spektrometrze mas można analizować wyłącznie cząstki naładowane, a zatem w pierwszej kolejności należy analit zjonizować i wprowadzić go do obszaru wysokiej próżni. Istnieje kilkanaście technik jonizacji, czyli typów źródeł jonów, dostosowanych do różnych rodzajów próbek, z których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

Jonizacja elektronami (EI) jest najstarszą techniką jonizacji stosowaną 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:



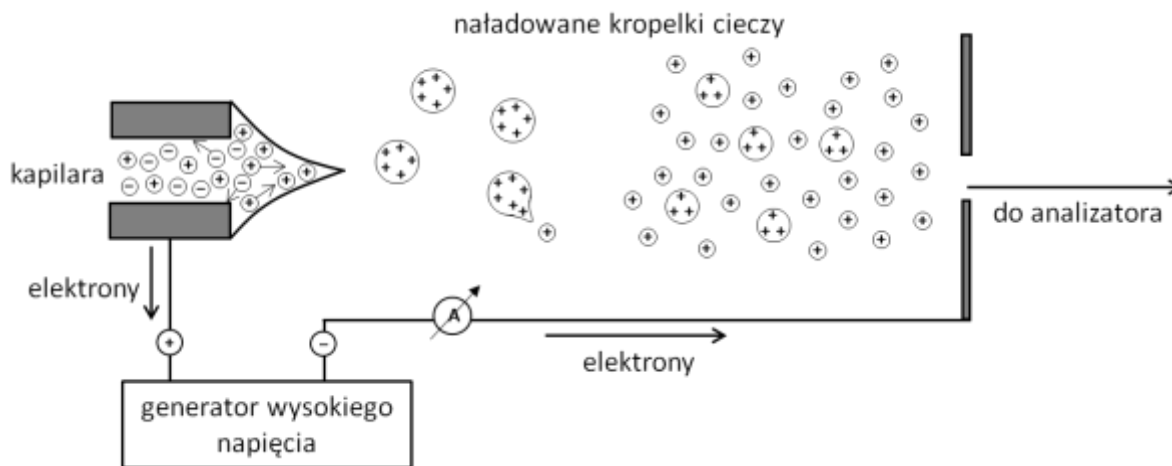
Znacznie rzadziej dochodzi do wychwytu elektronu przez cząsteczki i utworzenia anionorodników, gdyż stabilność anionorodników związków organicznych jest na ogół niska i łatwo tracą one wychwycony elektron. Niemniej jednak powstające na skutek jonizacji elektronami jony mają nieparzystą liczbę elektronów, 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 wielkocząsteczkowych. Analiza tych ostatnich jest możliwa dzięki możliwości uzyskania jonów wielokrotnie naładowanych, które następnie można analizować przy pomocy prostych analizatorów mas.



Rysunek 2. Zakres stosowania technik jonizacji

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 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 kropelki. 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].

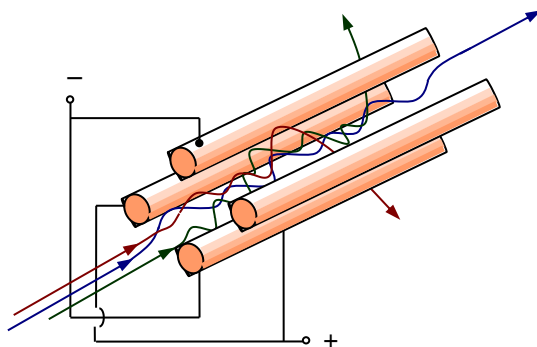
W procesie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie generowane są wyłącznie jony parzystoelektronowe. Do ich powstania dochodzi w wyniku przyłączenia lub utraty cząstki o parzystej liczbie elektronów i obdarzonej ładunkiem (np. Na^+). Wyjątkiem jest tu proton, nieposiadający w swych powłokach walencyjnych 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 skutkuje zwiększeniem 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 amplituda napięcia o 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

Na 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 na 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.

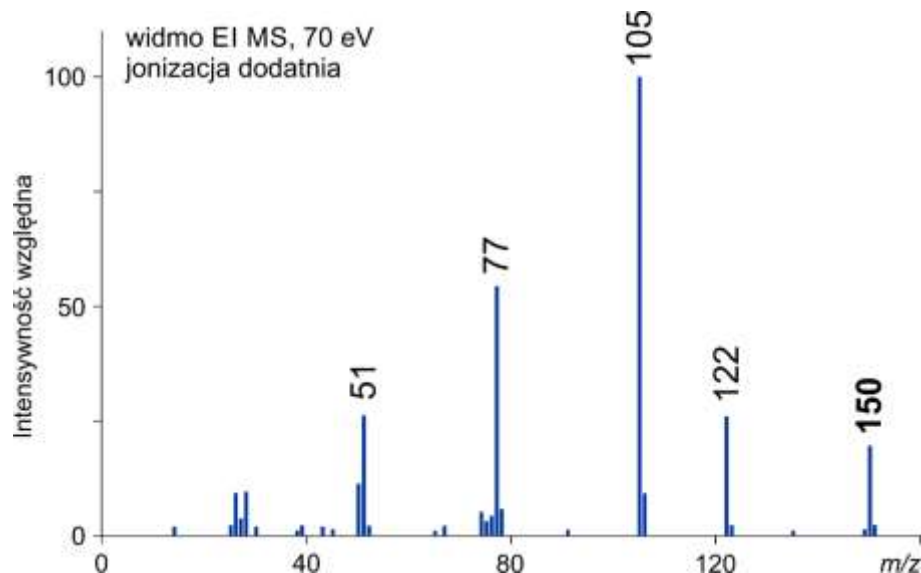
Tabela 1. Przykładowe fragmenty obojętne, tracone w wyniku fragmentacji jonów

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.

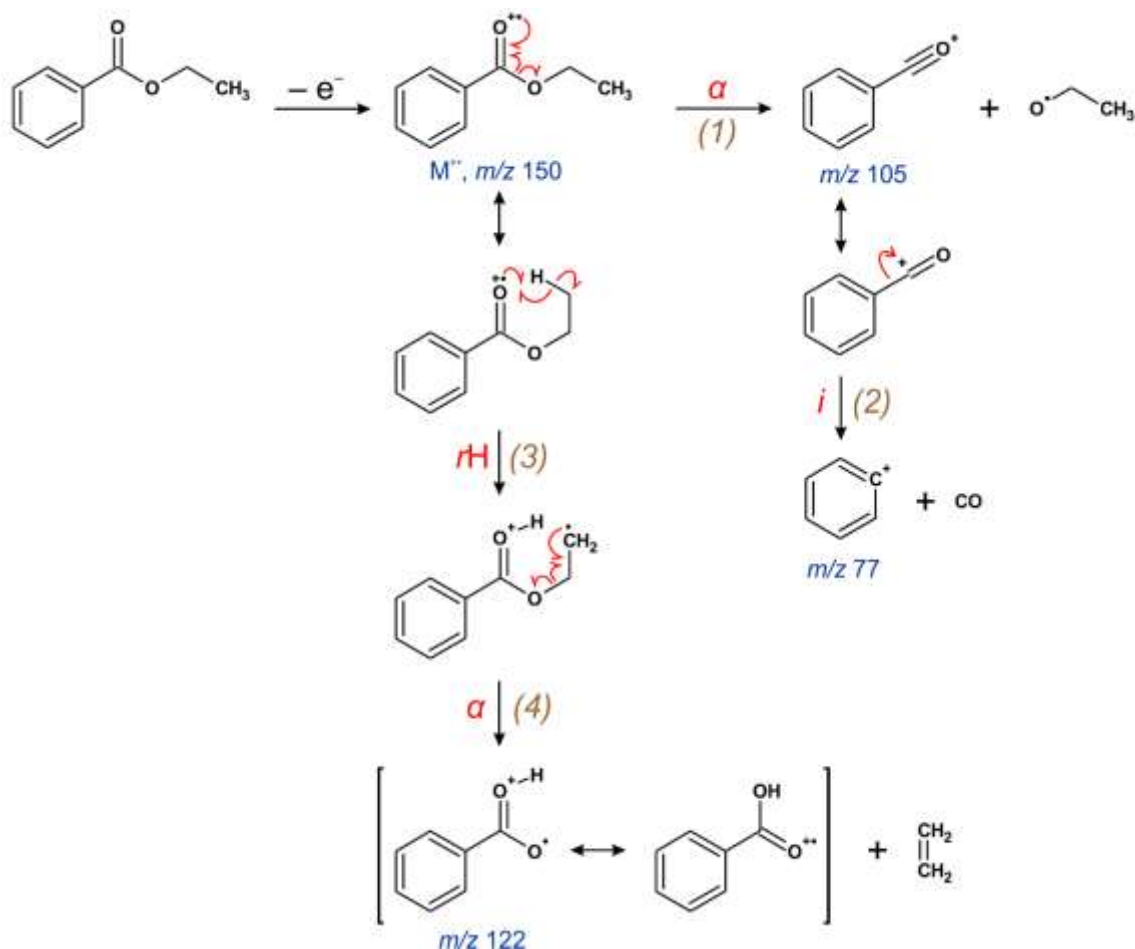
A. Widmo EI MS benzoesanu etylu

W wyniku jonizacji par związku elektronami o energii 70 eV podczas jonizacja EI może nastąpić oderwanie elektronu z cząsteczki z utworzeniem kationorodnika $M^{+\bullet}$. Rysunek 5 przedstawia widmo EI MS benzoesanu 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 benzoesanu etylu

Pozostałe sygnały obecne na 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 tworząc wiązanie π między atomem węgla α i tlenu. Drugi z elektronów wiązanie 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 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 na widmie jako sygnał o m/z 77) oraz odrywa się cząsteczka tlenku węgla (28 u).



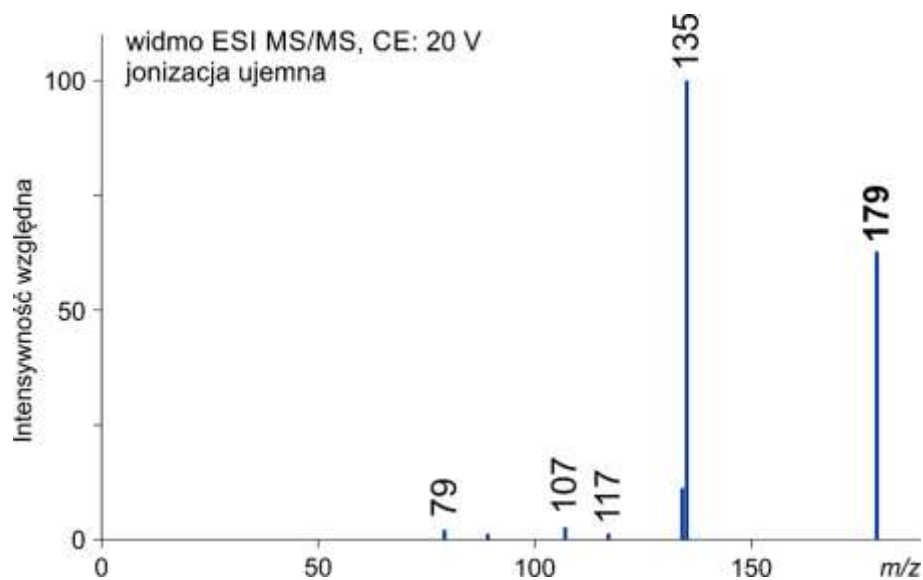
Rysunek 6. Ścieżki fragmentacji benzoesu etylu ($M^{\bullet+}$ m/z 150)

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 benzylowy 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.



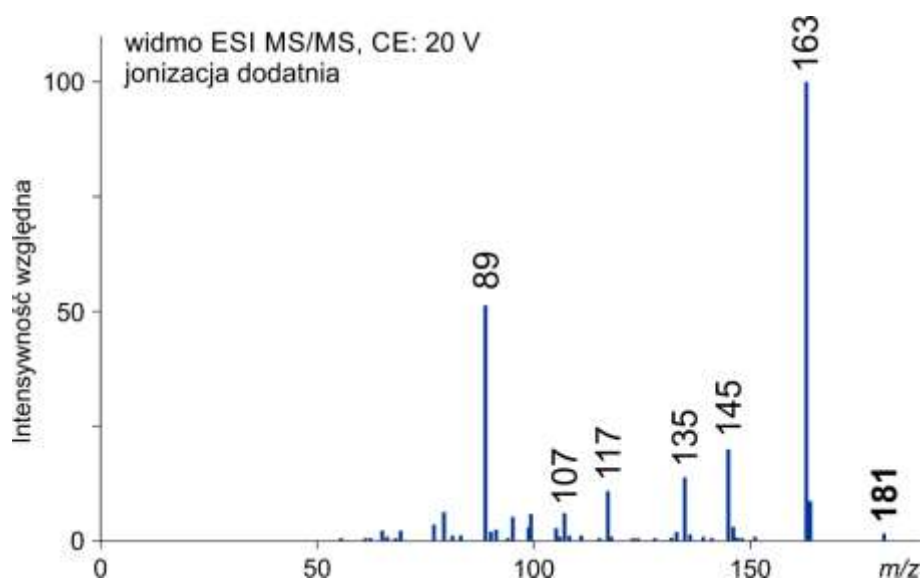
Rysunek 7. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów ujemnych przy energii kolizji 20 V

Na 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, nie należący do grupy karboksylowej (ścieżka 5). W konsekwencji powstaje anion o m/z 135. Fragmentacja taka jest typowa dla kwasów karboksylowych.

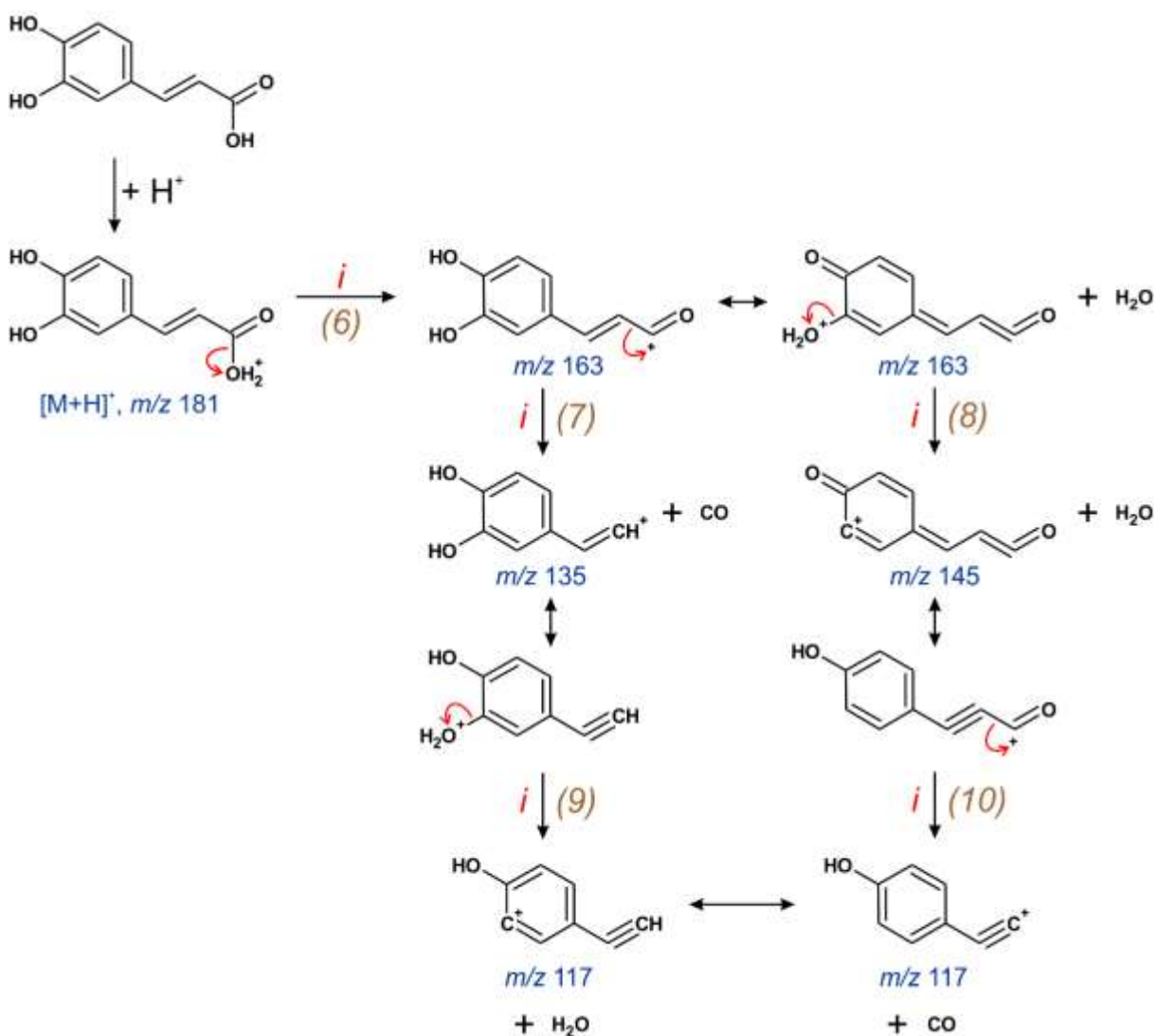


Rysunek 8. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodząca dla jonu $[\text{M} - \text{H}]^-$ (m/z 179)

Na widmie mas ESI MS/MS jonów dodatnich (Rysunek 9) jon pseudocząsteczkowy $[\text{M} + \text{H}]^+$ 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 zachodząca dla jonu $[M + H]^+$ (m/z 181)

Na 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 stanowiącej wiązanie 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 skutkuje utratą cząsteczki tlenku węgla (28 u) i powstaniem jonu o m/z 135 (ścieżka 7). Jednocześnie jon o m/z 163 ulega także konkurencyjnej reakcji fragmentacji polegająca na oderwaniu kolejnej cząsteczki wody (ścieżka 8) i utworzenie 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 skutkuje powstaniem jonu o m/z 117. Pozostałe jony o mniejszych wartościach m/z obecne na 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 odmierzania substancji.

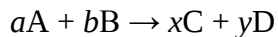
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli to uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę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

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01\text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzania. 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 odmierzanie 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 odmierzania części roztworu próbki pobieranej do analizy.

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

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) roztwór o znanym stężeniu (titranta) w takiej ilości, by uzyskać całkowite przereagowanie substancji oznaczanej z titrantem. Koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej po zmianie barwy miareczkowanego roztworu. Po zakończeniu miareczkowania odczytuje się z biurety objętość zużytego

roztworu miareczkującego, co w powiązaniu ze znajomością stężenia tego roztworu pozwala obliczyć liczbę moli substancji wprowadzonej z roztworem titranta. Uwzględniając równanie zachodzącej podczas miareczkowania reakcji wiadomo, w jakim stosunku reagują substraty, a stąd oblicza się liczbę moli substancji oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania:



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

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

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

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

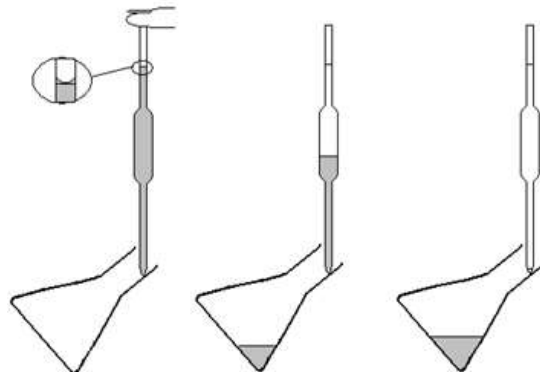
Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$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

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

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

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

- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez



odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetę dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, 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, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzeży naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy obmyć do wnętrza strumieniem wody z tryskawki.

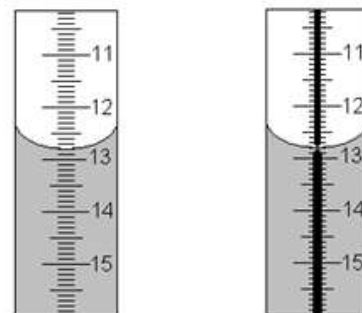
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne 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 ściance 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 ściance 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 na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.

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

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

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy 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.

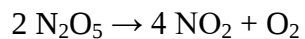
Statyw – służy do przytrzymania w odpowiednim uchwycie (łapie) biurety lub kółka do lejka. Uchwyt ten jest mocowany do statywu za pomocą łącznika.

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

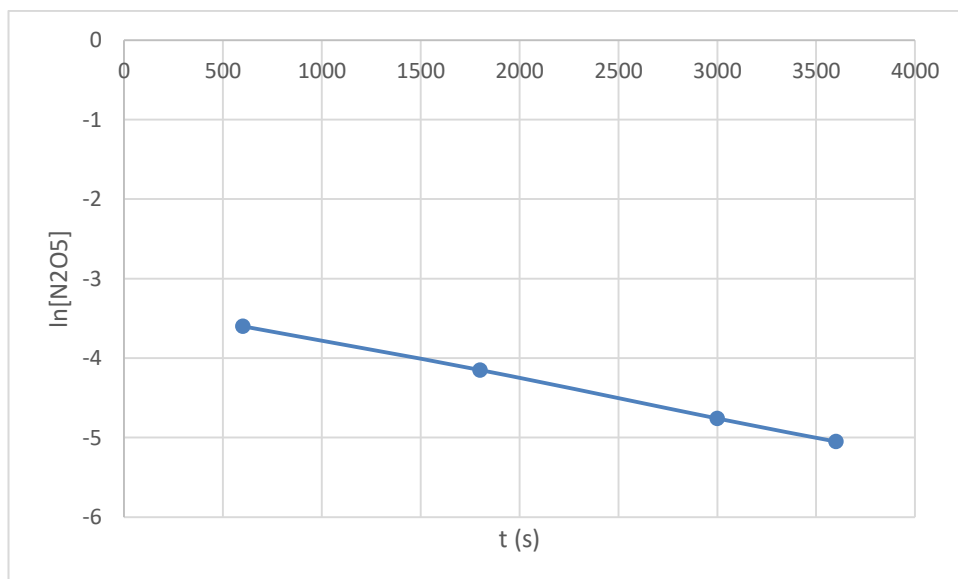
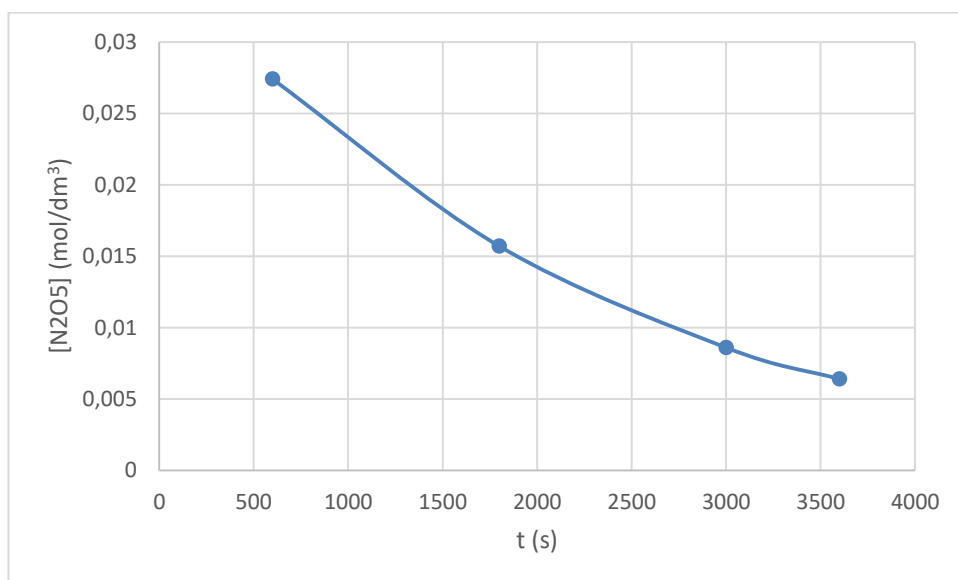
a. Równanie reakcji:

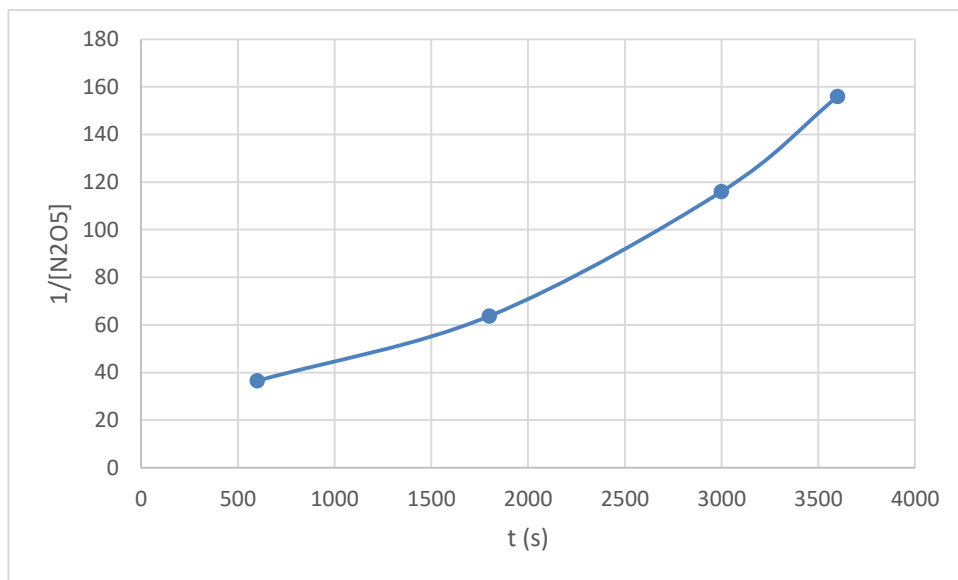


b. Skonstruujmy pomocniczą tabelę, gdzie uwzględnimy także $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ oraz $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$:

czas (s)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^3$)	$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$	$1/[\text{N}_2\text{O}_5]$
600	0,0274	-3,60	36,5
1800	0,0157	-4,15	63,7
3000	0,0086	-4,76	116
3600	0,0064	-5,05	156

Narysujmy wykresy wszystkich trzech funkcji:





Wykres zależności $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ od czasu jest linią prostą, więc **jest to reakcja pierwszego rzędu** (Gdyby wykres zależności stężenia od czasu był linią prostą to byłaby to reakcja 0 rzędu, a jeśli wykres $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$ od czasu to byłaby to reakcja II rzędu.)

- c. Ponieważ jest to reakcji I rzędu to równaniem, dzięki któremu możemy obliczyć stężenie związku A w dowolnym momencie reakcji jest:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

gdzie $[A]_0$ to stężenie początkowe związku A, k to stała szybkości reakcji a t to czas.

W naszym przypadku początkowe stężenie N_2O_5 nie jest znane, ale powyższy wzór jest prawdziwy dla dwóch dowolnych stężeń N_2O_5 . Weźmy $[\text{N}_2\text{O}_5]_{1800} = 0,0157$ oraz $[\text{N}_2\text{O}_5]_{600} = 0,0274$ dla $t = 1200$ s:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_{1800}}{[\text{N}_2\text{O}_5]_{600}} = -k \cdot t$$

$$k = -\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_{1800}}{[\text{N}_2\text{O}_5]_{600}} : 1200 = -\ln \frac{0,0157}{0,0274} : 1200 = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Uwaga1: zamiana minut na sekundy nie jest konieczna i nie robiąc takiej zamiany otrzymujemy wartość k w min^{-1} , która jest 60 razy większa i równie poprawna.

Uwaga 2: policzenie wartości k używając innej pary danych daje bardzo podobne, ale jednak trochę inne wartości; każdą z tych wartości, o ile została prawidłowo policzona, możemy uznać za poprawną.

Podstawienie innej wartości k w podpunktach **d.** oraz **e.** również lekko zmienia wyniki otrzymane w tych podpunktach i również można uznać je za poprawne.

- d.** Znając wartość stałej k możemy obliczyć początkowe stężenie N_2O_5 , czyli $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_{1800}}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k \cdot t$$

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]_{1800} - \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = -k \cdot t$$

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_{1800} + k \cdot t = \ln(0,0157) + 4,64 \cdot 10^{-4} \cdot 1800 = -3,32$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = e^{-3,32} = 0,0362 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$$

- e. Wzór na czas połowicznego zaniku substancji A (czyli czasu potrzebnego do tego, aby stężenie substratu zmalało o połowę) dla reakcji I rzędu można wyprowadzić w następujący sposób:

$$\ln \frac{1/2 \cdot [A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln(1/2) / -k = \ln 2 / k$$

Czyli w naszym przypadku:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 4,64 \cdot 10^{-4} = \mathbf{1494 \text{ s}}$$

- f. Po 100 minutach od rozpoczęcia reakcji stężenie N_2O_5 będzie równe:

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]_{6000} = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 - k \cdot t = 0,0362 - 4,64 \cdot 10^{-4} \cdot 6000 = -6,103$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_{6000} = 0,0022 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zakładając $V = 1 \text{ dm}^3$ i minimalną zmianę objętości w reakcji, możemy zauważyć, że w czasie $t = 6000 \text{ s}$ z $0,0362$ mola N_2O_5 zostało $0,0022$ mola, czyli przereagowało $0,0340$ mola N_2O_5 . Zgodnie ze stechiometrią reakcji oznacza to, że powstało 2 razy tyle NO_2 , czyli $0,068$ mola, czyli **stężenie NO_2 wynosi $0,068 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$** .

ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

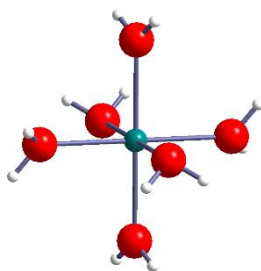
- a. Gazem **A**, powstającym w wyniku roztwarzania metalicznego cynku w kwasie solnym, jest wodór – H_2 .
- b. Z roztworu uzyskanego w wyniku reakcji kwasu solnego z cynkiem wydzielono uwodniony chlorek cynku $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Jego stopień uwodnienia możemy obliczyć na podstawie obserwowanego ubytku masy zarejestrowanego podczas dehydratacji:

$$\frac{100 - \Delta m}{M_{\text{ZnCl}_2}} : \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100 - 28}{136,30} : \frac{28}{18,02} = 0,528 : 1,55 \approx 1 : 3$$

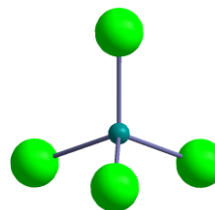
Sumaryczny wzór soli **B** – $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

- c. Na podstawie badań strukturalnych wiemy, że związek **B** w fazie stałej nie jest zbudowany z izolowanych jonów Zn^{2+} i Cl^- , a zawiera kation i anion kompleksowy o bardziej złożonej budowie. Kationem jest akwajon cynku(II) mający liczbę koordynacyjną wynoszącą 6, natomiast anionem jest jon chlorocynkanowy(II) o koordynacji czworosiennej. Sól **B** zbudowana jest z kationu $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ oraz z anionu $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Zatem wzór związku **B** z uwzględnieniem rzeczywistej budowy w fazie stałej to: $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6][\text{ZnCl}_4]$.

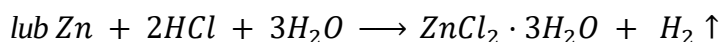
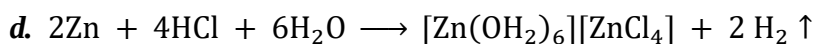
Kation $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ma budowę oktaedryczną (l.k.=6), a anion $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ma budowę tetraedryczną (l.k.=4).



$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$



$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$



utleniacz – HCl (dokładnie kationy wodorowe H^+), reduktor – Zn

- e. Korzystając z równania Clapeyrona obliczamy ilość moli gazu powstałego w reakcji metalicznego cynku z kwasem solnym:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$n = \frac{100800 \text{ Pa} \cdot 313 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 294,15 \text{ K}} = 0,0129 \text{ mol}$$

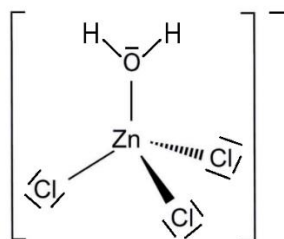
Masa wydzielonego wodoru: $m = 0,0129 \text{ mol} \cdot 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 26,0 \text{ mg}$

- f. W reakcji chlorku potasu z chlorkiem cynku powstaje jednowodna sól potasowa $\text{KX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, zawierająca aniony X^- , którym można przypisać wzór ZnCl_3^- . Zatem wzór sumaryczny związku C to: $\text{KZnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jednakże biorąc pod uwagę tetraedryczną budowę anionu tej soli właściwszy jest zapis $[\text{Zn}(\text{OH}_2)\text{Cl}_3]^-$. W anionie tego związku centrum koordynacji Zn^{2+} otoczone jest przez trzy ligandy chlorkowe oraz jedną cząsteczkę wody – $[\text{Zn}(\text{OH}_2)\text{Cl}_3]^-$.

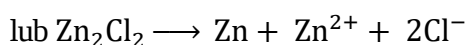
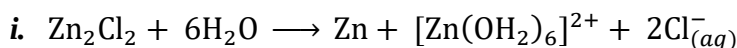
Potwierdzeniem tego jest zawartość % potasu w związku C:

$$\%_{\text{K}} = \frac{m_{\text{K}} \text{ g}}{m_{[\text{Zn}(\text{OH}_2)\text{Cl}_3]^-}} \cdot 100\% = \frac{39,10 \text{ g}}{228,86 \text{ g}} \cdot 100\% = 17,1\%.$$

g.

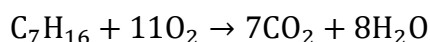


- h. W związku ZnCl_2 formalnie cynk występuje na +1 stopniu utlenienia, ale właściwości diamagnetyczne tej fazy wskazują, że nie występują w tej fazie niesparowane elektrony. W rzeczywistości w fazie ZnCl_2 występują kationy Zn_2^{2+} , w których występuje wiązanie kowalencyjne $\text{Zn} - \text{Zn}$, dlatego też właściwszy jest zapis wzoru tego związku: Zn_2Cl_2 . Analogiczne kationy tworzy kadm i rtęć, przy czym szczególnie jony Hg_2^{2+} są dużo stabilniejsze i są trwałe także w roztworze wodnym.



ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

- a. Równanie reakcji spalania heptanu:



Wartość entalpii procesu równa się:

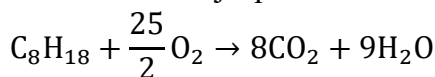
$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = 7\Delta H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{tw}} + 8\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^{\text{tw}} - \Delta H_{\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{c})}^{\text{tw}} - 11\Delta H_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{tw}}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = 7 \cdot (-393,5) + 8 \cdot (-285,8) - (-224,4) - 11 \cdot 0 = -4816,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M^{\text{heptan}} = 100,198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ więc:

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = \frac{-4816,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{100,198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cong -48,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = \mathbf{-48,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

b. Równanie reakcji spalania izooktanu:



Wartość entalpii procesu równa się:

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} = 8\Delta H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{tw}} + 9\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{c})}^{\text{tw}} - \Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{c})}^{\text{tw}} - \frac{25}{2}\Delta H_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{tw}}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} = 8 \cdot (-393,5) + 9 \cdot (-285,8) - (-259,3) - \frac{25}{2} \cdot 0 = \mathbf{-5\,460,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli, LO benzyny w Brazylii wynosi 92.

$$d^{\text{benzyny}} = \frac{m^{\text{izooktan}} + m^{\text{heptan}}}{V} = \frac{0,92 \cdot V \cdot 0,692 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} + 0,08 \cdot V \cdot 0,679 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{V} \\ = 0,691 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$M^{\text{izooktan}} = 114,224 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M^{\text{heptan}} = 100,198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Otrzymujemy: } n_{\text{izooktan}} = \frac{m_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = \frac{d_{\text{izooktan}} \cdot V_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = \frac{d_{\text{izooktan}} \cdot \frac{LO}{100} m_{\text{benzyny}}}{M_{\text{izooktan}} \cdot d_{\text{benzyny}}}$$

$$n_{\text{izooktan}} = 8,066 \text{ mol}$$

$$\text{i dla heptanu: } n_{\text{heptan}} = \frac{m_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = \frac{d_{\text{heptan}} \cdot V_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = \frac{d_{\text{heptan}} \cdot \frac{(100-LO)}{100} m_{\text{benzyny}}}{M_{\text{heptan}} \cdot d_{\text{benzyny}}}$$

$$n^{\text{heptan}} = 0,785 \text{ mol}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} = 8,066 \text{ mol} \cdot (-5\,460,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cong -44\,047,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = 0,785 \text{ mol} \cdot (-4\,816,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cong -3\,781,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{cał.}} = \Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} + \Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = -47\,828,6 \text{ kJ} \cong \mathbf{-47,8 \text{ MJ}}$$

$$\text{c. } V_{\text{zbiornika}} = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h$$

$$V_{\text{zbiornika}} = 39\,250 \text{ cm}^3$$

W Zimbabwie benzyna ma LO równą 93.

$$V_{\text{izooktanu}} = 0,93 \cdot 39\,250 \text{ cm}^3 = 36\,502,5 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{heptanu}} = (1 - 0,93) \cdot 39\,250 \text{ cm}^3 = 2747,5 \text{ cm}^3$$

1 mol heptanu – 7 moli CO₂ oraz 1 mol izooktanu – 8 moli CO₂

$$n_{\text{izooktan}} = \frac{d_{\text{izooktan}} \cdot V_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = 221,14 \text{ mola}$$

$$n_{\text{heptan}} = \frac{d_{\text{heptan}} \cdot V_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = 18,62 \text{ mola}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 8 \cdot n_{\text{izooktan}} + 7 \cdot n_{\text{heptan}} = 1\,899,46 \text{ mola}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot RT}{p} = \mathbf{49,56 \text{ m}^3}$$

d.

Kraj	LO	n_{izooktan}	n_{heptan}	$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{cal.}} / \text{kJ}$
Brazylia	92	5,57	0,54	-33 018
Egipt	90	5,45	0,68	-33 037
Indonezja	88	5,33	0,81	-33 008
Zimbabwe	93	5,63	0,47	-33 009

Wszystkie benzyny charakteryzują się bardzo podobnymi wartościami entalpii spalania. Benzyna z Indonezji o liczbie oktanowej równej 88 wykazuje najniższą (minimalnie różną) wartość entalpii spalania w przeliczeniu na 1 dm³ tego paliwa. co oznacza, że w wyniku spalania tej mieszanki wydzielą się najmniej energii na sposób ciepła. Znak minus przy obliczonych wartościach wskazuje, że proces spalania węglowodorów jest procesem egzoenergetycznym. Warto tutaj nadmienić, że w wymienionych krajach dostępne są benzyny o różnych (nie tylko wymienionych w tabeli) wartościach liczby oktanowej.

Rozwiązanie do FOLDERU B

e. Przemiana jest adiabatyczna więc $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$

$$V_2 = \sqrt[\kappa]{\frac{p_1 V_1^\kappa}{p_2}}, \text{ po podstawieniu danych otrzymujemy: } V_2 = 103,46 \text{ dm}^3$$

$$\Delta U = \frac{i}{2} N k \Delta T \text{ (przykładowo dla gazu jednoatomowego } i = 3; Nk = nR)$$

$$\Delta U = C_V \Delta T \text{ oraz } C_P - C_V = R \text{ (gdy } N=N_A, \text{ w ogólności: } nR)$$

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} \text{ więc: } i = \frac{2}{\kappa - 1}$$

Wiedząc, że $pV = nRT$ oraz $\Delta U = Q + W$ ostatecznie otrzymujemy:

$$\Delta U = W = \frac{1}{\kappa - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\text{Po podstawieniu: } \Delta U = -3\,102,7 \text{ J} \cong -3,1 \text{ kJ}$$

f. W Indonezji benzyna ma LO równą 88.

$$d^{\text{benzyny}} = \frac{m^{\text{izooktan}} + m^{\text{heptan}}}{V} = \frac{0,88 \cdot V \cdot 0,692 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} + 0,12 \cdot V \cdot 0,679 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{V} \\ = 0,690 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{Otrzymujemy: } n_{\text{izooktan}} = \frac{m_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = \frac{d_{\text{izooktan}} \cdot V_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = \frac{d_{\text{izooktan}} \cdot \frac{LO}{100} \cdot m_{\text{benzyny}}}{M_{\text{izooktan}} \cdot d_{\text{benzyny}}}$$

$$n_{\text{izooktan}} = 7,726 \text{ mol}$$

$$\text{i dla heptanu: } n_{\text{heptan}} = \frac{m_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = \frac{d_{\text{heptan}} \cdot V_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = \frac{d_{\text{heptan}} \cdot \frac{(100-LO)}{100} \cdot m_{\text{benzyny}}}{M_{\text{heptan}} \cdot d_{\text{benzyny}}}$$

$$n_{\text{heptan}} = 1,178 \text{ mol}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} = -7,726 \text{ mol} \cdot 5\,460,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cong -42\,190,9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = -1,178 \text{ mol} \cdot 4\,816,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cong -5\,673,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g^{\text{izooktan}} = -4,5 \cdot 7,726 \text{ mola}$$

$$\Delta n_g^{\text{heptan}} = -4 \cdot 1,178 \text{ mola}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta U^{\text{izooktan}} = -5460,9 \text{ kJmol}^{-1} - 4,5 \text{ mola} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cong -5472,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

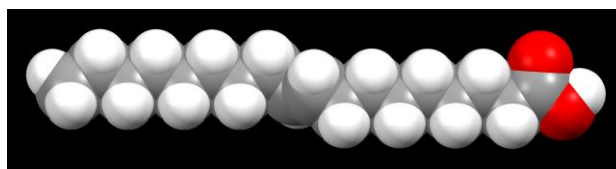
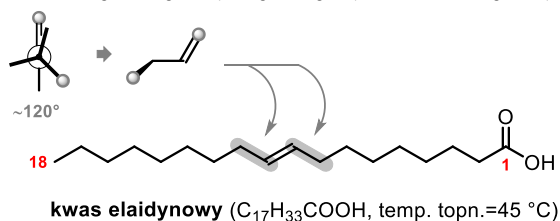
$$\Delta U^{\text{heptan}} = -4816,5 \text{ kJmol}^{-1} - 4 \text{ mola} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cong -4826,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U^{\text{cał.}} = n^{\text{izooktan}} \cdot \Delta U^{\text{izooktan}} + n^{\text{heptan}} \cdot \Delta U^{\text{heptan}}$$

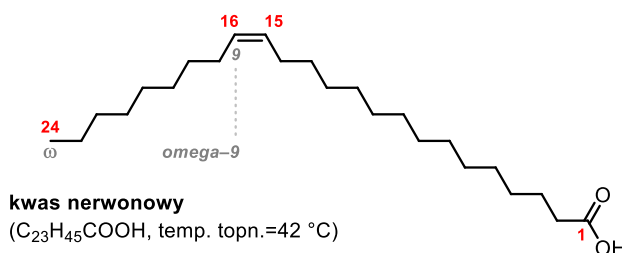
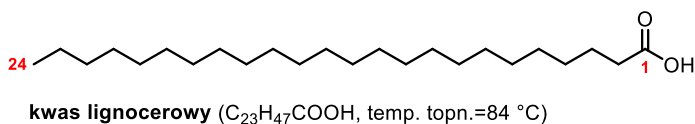
$$\Delta U^{\text{cał.}} = 7,726 \text{ mol} \cdot (-5472,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1,178 \text{ mol} \cdot (-4826,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \cong -47962,9 \text{ kJ}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

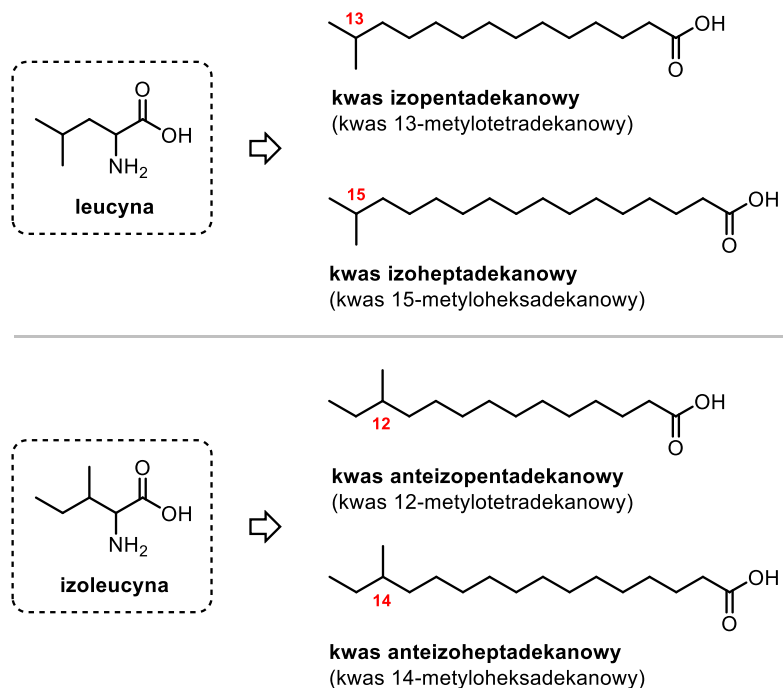
- a. Kwas oleinowy w wyniku izomeryzacji staje się kwasem elaidynowym, a wiązanie podwójne C=C o konfiguracji *trans* orientuje dalsze fragmenty łańcucha antyperiplanarnie, podobnie jak uprzywilejowana konformacja wiązania pojedynczego. Można byłoby się, więc spodziewać właściwości fizykochemicznych zbliżonych do nasyconego kwasu stearynowego. Okazuje się jednak, że wiązania pojedyncze bezpośrednio sąsiadujące z podwójnym – allilowe (zarówno w izomerze *cis*, jak i *trans*) wprowadzają pewną perturbację. W efekcie łańcuch zawierający wiązanie podwójne o konfiguracji *trans* posiada „uskok”, a jego temperatura topnienia jest pośrednia między kwasem stearynowym (nasyconym), a oleinowym (nienasyconym *cis*).



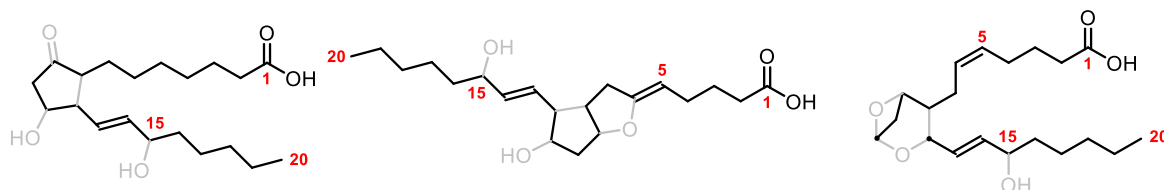
- b. Kwas nerwonowy posiada tyle samo atomów węgla, co nasycony kwas lignocerowy, a znaczna różnica ich temperatur topnienia sugeruje konfigurację *cis* wiązania podwójnego. Ponieważ ozonoliza uwalnia dziewięciowęglowy nonanal, musi być to fragment pochodzący od końca łańcucha węglowego. Sugeruje to, podobnie jak dla kwasu oleinowego, typ omega-9.



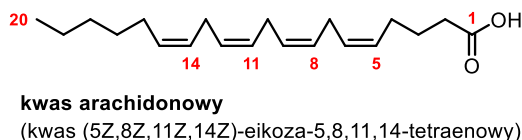
- c. Przedstawione na rysunku kwasy izoheksadekanowy i izotetradekanowy różnią się o dwa atomy węgla, co sugeruje, że powstały w wyniku przyłączenia do primera odpowiednio sześciu i pięciu jednostek dwuwęglowych (wspomnianych w treści zadania). Wynika z tego, że fragment pochodzący z aminokwasu w procesie biosyntezy ulega dekarboksylacji. Stosując analogiczne rozumowanie do leucyny i izoleucyny możemy zaproponować struktury kwasów, odpowiednio: izopentadekanowego i izoheptadekanowego, oraz anteizopentadekanowego i anteizoheptadekanowego (z podstawnikiem metylowym „cofniętym” o jedną pozycję).



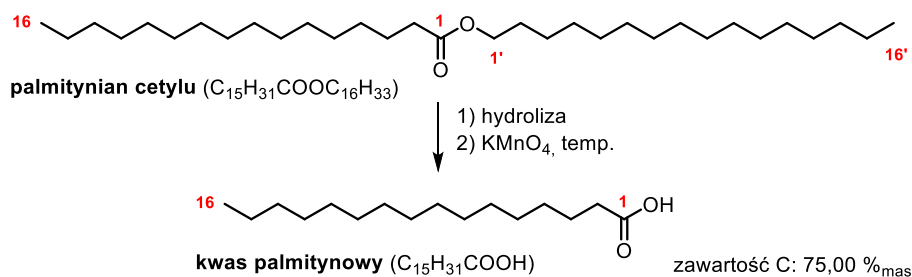
- d. Struktury PGE₁, PGI₂ i A₂ zawierają po 20 atomów węgla, co wraz z treścią zadania sugeruje kwas tłuszczowy o dwudziestu atomach węgla, zawierający 4 wiązania podwójne. We wszystkich strukturach grupa hydroksylova pojawia się na piętnastym atomie węgla, a wiązanie podwójne (w dwóch z trzech struktur) przy piątym atomie. Pozwala to wyróżnić pierwotny (liniowy) szkielet węglowy, który jedynie w tromboksanie ulega rozłączeniu na drodze przegrupowania pośredniej prostaglandyny H₂ (nie ma o niej wzmianki w treści zadania).



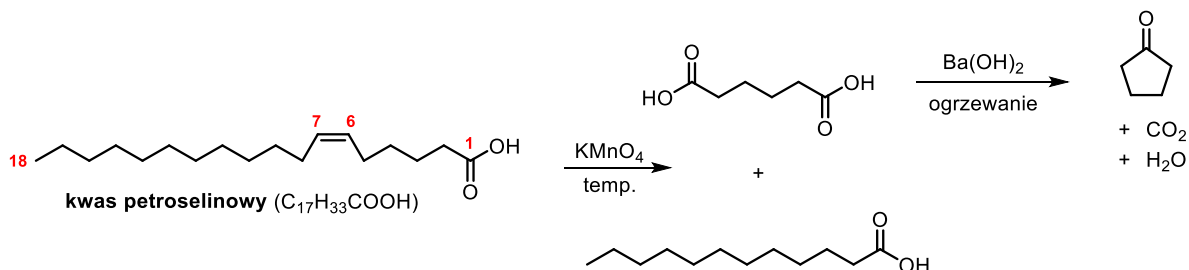
Ponieważ wiązania podwójne posiadają konfigurację *cis* i rozpoczynają się przy co trzecim atomie łańcucha węglowego między pozycjami 5 a 15 (włącznie), pozwala to jednoznacznie przypisać strukturę kwasu (5Z,8Z,11Z,14Z)-eikoza-5,8,11,14-tetraenowego.



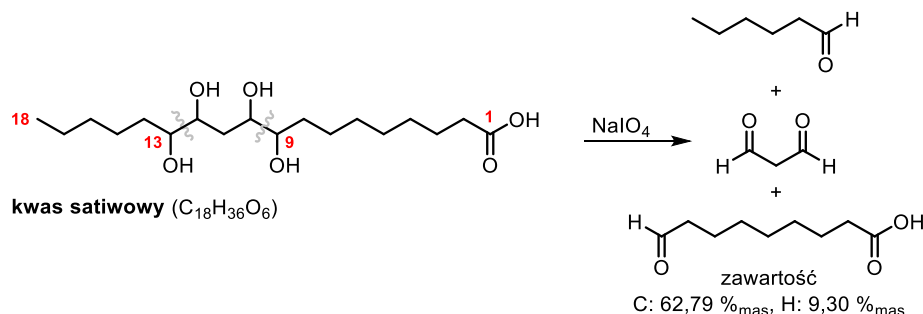
- e. Estrem występującym w spermaceti jest palmitynian cetylu, ester kwasu heksadekanowego i alkoholu heksadecylowego (cetylowego). Utlenianie mieszaniny po hydrolizie prowadzi, więc tylko do jednego produktu - kwasu palmitynowego o zawartości węgla równej 75,00% (według mas molowych podanych na końcu zadania).



- f. Ponieważ kwas petroselinowy jest izomerem kwasu oleinowego, wiadomo, że posiada on 18 atomów węgla i jedno wiązanie podwójne. W wyniku jego utleniania KMnO_4 w podwyższonej temperaturze powinien, więc powstać kwas monokarboksylowy i kwas dwukarboksylowy (diowy). Składnik, który wobec $\text{Ba}(\text{OH})_2$ uwalnia cyklopentanon, wodę i dwutlenek węgla musi być kwasem diowym (dwukarboksylowym), zawierającym sześć atomów węgla. Wynika z tego, że wiązanie podwójne znajduje się między atomami 6 i 7 łańcucha węglowego.

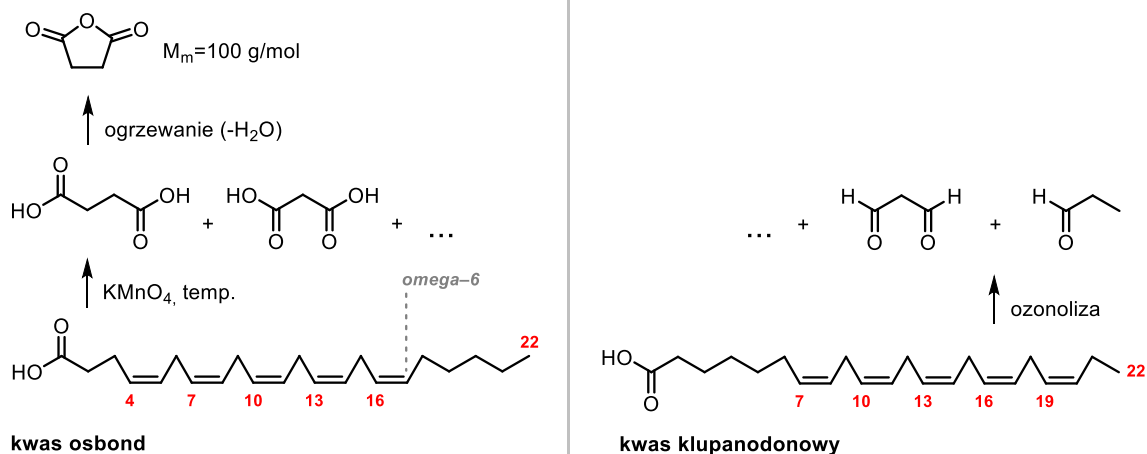


- g. Kwas satiwowy w wyniku rozszczepienia nadjodanem tworzy trzy fragmenty, co oznacza, że musi posiadać cztery grupy hydroksylowe, ułożone parami przy sąsiadujących atomach węgla. Ponieważ jest to kwas monokarboksylowy jeden z fragmentów musi być aldehydokwasem, a pozostałe mono- i dwualdehydem (co jest zgodne z treścią zadania). Skład procentowy aldehydokwasu wskazuje na układ zawierający dziewięć atomów węgla.



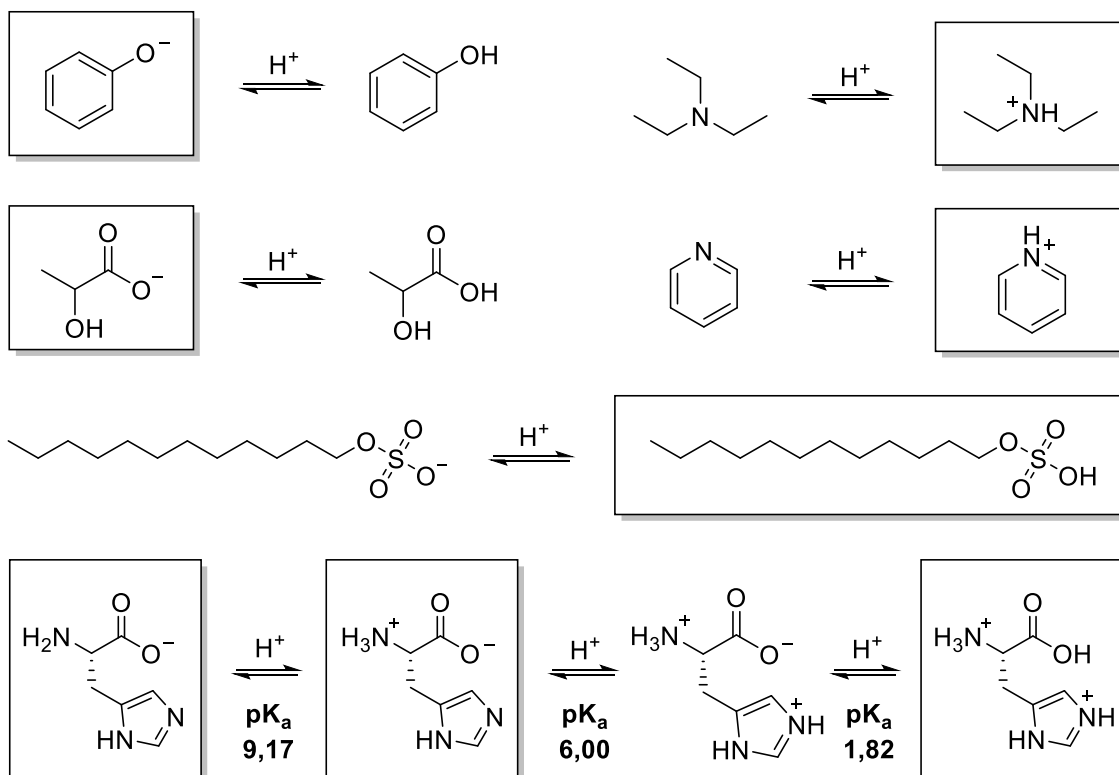
- h. Zadanie posiada **dwa możliwe rozwiązania**, dla struktur osiemnastowęglowych (C_{18}) lub dwudziestodwuwęglowych (C_{22}). Rzeczywiste struktury kwasu klupanodonowego i osbond posiadają wspólny motyw pięciu niesprzężonych wiązań podwójnych, i różnią się jedynie jego położeniem w dwudziestodwuwęglowym łańcuchu węglowym.

Analizę rozpoczynamy od kwasu klupanodonowego, który w wyniku ozonolizy prowadzi do propanalu (a więc jest to kwas omega-3), oraz czterech cząsteczek aldehydu malonowego. Nieznana pozostaje tylko budowa (długość łańcucha) pozostałego fragmentu zawierającego grupę karboksylową, musi ona jednak zawierać co najmniej dwa atomy węgla. Z kolei utlenianie kwasu osbond (omega-6) prowadzi do kwasu bursztynowego (butanodiowego), oraz innego kwasu dwukarboksylowego. Kwas osbond (jako izomer kwasu klupanodonowego) również musi posiadać 5 wiązań podwójnych, stąd wniosek, że jako „inny kwas dwukarboksylowy” należy rozważyć kwas szczawiowy (HOCCOOH) oraz malonowy ($\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$). Kwas bursztynowy (butanodiowy), tworzący w wyniku ogrzewania bezwodnik o masie 100 g/mol, jest już wymieniony jako produkt, a kwas glutarowy ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) i dłuższe, prowadziłyby do rozwiązań przekraczających masę molową 400 g/mol (co ogranicza warunek zadania).



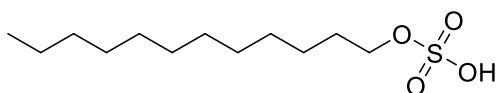
ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

a.

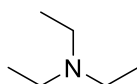


b.

Najmocniejszym kwasem jest:

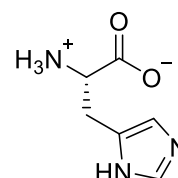


Najmocniejszą zasadą jest:



c.

W roztworach wodnych o pH 7,4 dominującą formą histydyny jest:



*** Uzasadnienie: ułamek molowy tej formy wynosi:

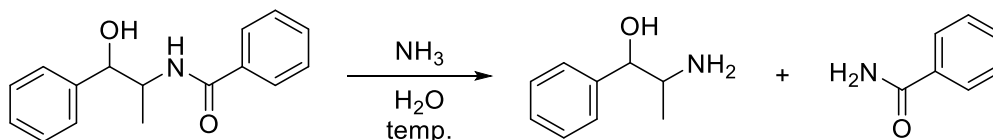
$$x_{HA} = \frac{[HA]}{[H_3A^{2+}] + [H_2A^+] + [HA] + [A^-]}$$

$$\frac{1}{x_{HA}} = \frac{[H_3A^{2+}]}{[HA]} + \frac{[H_2A^+]}{[HA]} + \frac{[HA]}{[HA]} + \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{[H^+]} =$$

$$= 10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2pH} + 10^{pK_{a2}-pH} + 1 + 10^{pH-pK_{a3}} = 1,0568$$

$$x_{HA} = \frac{1}{1,0568} = 0,946$$

- d.** Formy zjonizowane rozpuszczają się w wodzie lepiej niż formy niezjonizowane, a w rozpuszczalnikach organicznych na odwrót. Można dzięki temu rozdzielić substancje zjonizowane od niezjonizowanych (jeśli są wystarczająco hydrofobowe) na drodze ekstrakcji.

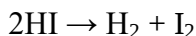


Dla powyższej mieszaniny należy przeprowadzić ekstrakcję z użyciem rozpuszczalnika organicznego (znajdzie się w nim benzamid) oraz wodnego roztworu kwasu (znajdzie się w nim sprotonowana amina).

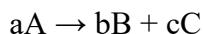
CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

a. Równanie reakcji chemicznej:



b. W badaniach kinetyki reakcji stwierdzono, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężeń molowych reagentów podniesionych do potęg. Często wykładniki tych potęg są liczbami naturalnymi lub prostymi ułamekami. Dla reakcji:



możemy zapisać ogólnie:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \text{szybkość tworzenia produktów B}$$

$$\text{oraz C} = \frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt}$$

i równocześnie:

$$v = \text{szybkość reakcji} = k \cdot [\text{A}]^x$$

gdzie współczynnik k jest wielkością charakterystyczną dla danej reakcji i nazywany jest stałą szybkości tej reakcji, $[\text{A}]$ jest stężeniem substratów, natomiast „ x ” wykładnikiem potęgi, niezależnymi od współczynników stechiometrycznych, określanym jako rząd reakcji.

Przyrównując do siebie v otrzymujemy:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^x$$
$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^x} = -akdt$$

Metoda rozwiązania tego równania różniczkowego wymaga scałkowania tego równania w odpowiednich granicach i wykracza poza materiał szkoły średniej. Warto jednak zauważyć, że równanie to dla reakcji różnych rzędów będzie wyglądało zawsze bardzo podobnie, a jedyną różnicą będzie różny wykładnik przy stężeniu $[\text{A}]$. Ogólnym rozwiązaniem równania:

$$[\text{A}]^n d[\text{A}] = -akdt$$

w granicach od $t=0$ gdy stężenie substratu wynosi $[\text{A}]_0$ do interesującego nas czasu t , gdy stężenie substratu wynosi $[\text{A}]$ jest równanie:

$$\frac{[\text{A}]^{n+1}}{n+1} - \frac{[\text{A}]_0^{n+1}}{n+1} = -akt \quad (n \neq -1)$$

lub

$$\ln[\text{A}] - \ln[\text{A}]_0 = -akt \quad (n = -1)$$

gdzie $\ln$ to logarytm naturalny (logarytm o podstawie e , gdzie e jest liczbą Eulera $e = 2.718281\dots$), a współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A ($n = -x$).

W naszym przypadku równanie kinetyczne ma postać:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = k \cdot [\text{A}]^2 = k \cdot [\text{HI}]^2$$

oznacza to, że $n = -2$ oraz że otrzymujemy wzór, dzięki któremu możemy obliczyć $[\text{HI}]$ w dowolnym

czasie od rozpoczęcia reakcji:

$$\frac{1}{[\text{HI}]_0} - \frac{1}{[\text{HI}]} = -2kt$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = \frac{1}{[\text{HI}]_0} + 2kt$$

Często interesuje nas także czas połowicznej przemiany (czas połowicznego zaniku) substancji, czyli czas po którym połowa początkowej ilości substratów przereaguje. Podstawiając do wzoru wyprowadzonego powyżej $[\text{HI}] = \frac{1}{2}[\text{HI}]_0$ otrzymujemy dla reakcji drugiego rzędu:

$$\frac{1}{[\text{HI}]_0} - \frac{2}{[\text{HI}]_0} = -2kt_{1/2}$$

$$\frac{-1}{[\text{A}]_0} = -2kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[\text{A}]_0}$$

Jeśli stężenie początkowe HI wynosiło $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ to po $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ obliczamy stężenie HI w następujący sposób:

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = \frac{1}{[\text{HI}]_0} + 2kt$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = \frac{1}{0,2 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} + 2 \cdot 3,02 \cdot 10^{-5} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3600 \cdot \text{s}$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = 5 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 + 0,217 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 = 5,217 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$[\text{HI}] = \frac{1}{5,217 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3} = 0,192 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. Czas potrzebny aby stężenie HI zmniejszyło się z $0,2$ do $0,19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obliczamy w następujący sposób:

$$\frac{1}{[\text{HI}]_0} - \frac{1}{[\text{HI}]} = -2kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{0,2} - \frac{1}{0,19} = -2kt$$

$$-2kt = -0,263$$

$$t = \frac{-0,263}{-2 \cdot 3,02 \cdot 10^{-5}} = 4,35 \cdot 10^3 \text{ s} = 1,21 \text{ h}$$

Czas potrzebny aby stężenie HI zmniejszyło się z $0,19$ do $0,18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obliczamy analogicznie:

$$\frac{1}{0,19} - \frac{1}{0,18} = -2kt$$

$$t = \frac{-0,292}{-2 \cdot 3,02 \cdot 10^{-5}} = 4,82 \cdot 10^3 \text{ s} = 1,34 \text{ h}$$

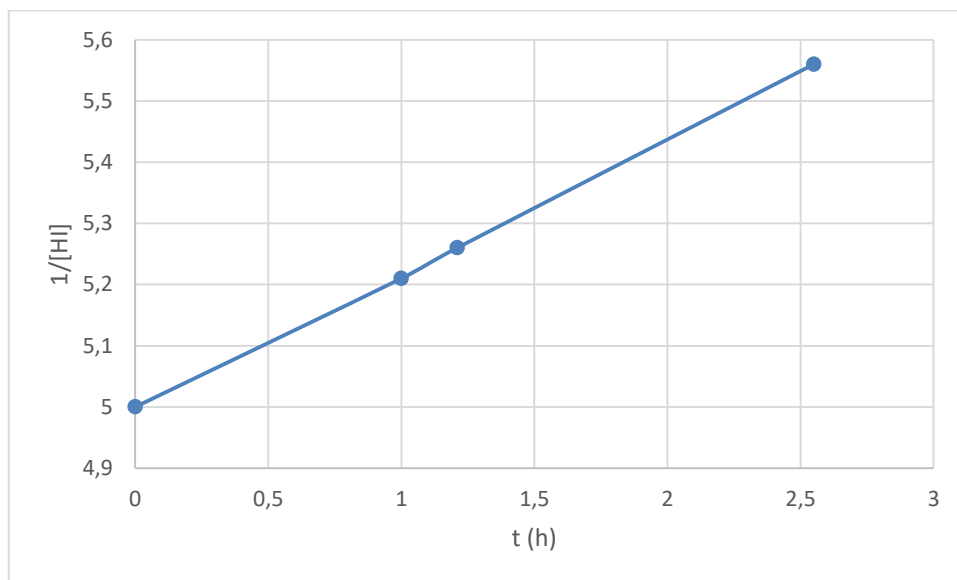
d. Czas połowicznej przemiany obliczamy zgodnie ze wzorem z podpunktu b.:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[\text{A}]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2 \cdot 3,02 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 8,28 \cdot 10^4 \text{ s} = 23,0 \text{ h}$$

- e. Ponieważ jest to reakcja II rzędu to zależność liniową otrzymamy dla wartości $1/[HI]$ w zależności od czasu. Obliczmy kilka takich wartości, biorąc obliczone wcześniej stężenia HI w różnych czasach reakcji oraz naszkicujmy wykres:

czas (h)	$[HI]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$1/[HI]$
0	0,20	5,0
1	0,192	5,21
1,21	0,19	5,26
2,55	0,18	5,56



- f. Czas potrzebny do przereagowania 95% HI, czyli aby stężenie HI zmniejszyło się do 5% wyjściowego stężenia obliczamy w następujący sposób:

$$\begin{aligned}\frac{1}{[HI]_0} - \frac{1}{[HI]} &= -2kt \\ \frac{1}{[HI]_0} - \frac{1}{0,05[HI]_0} &= -2kt \\ \frac{1}{[HI]_0} - \frac{20}{[HI]_0} &= -2kt \\ -\frac{19}{[HI]_0} &= -2kt \\ t &= \frac{19}{2k[A]_0}\end{aligned}$$

Ponieważ czas połowicznej przemiany dla reakcji II rzędu jest równy:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$$

to czas potrzebny aby przereagowało 95% HI wynosi $19 \cdot t_{1/2}$, czyli $19 \cdot 8,28 \cdot 10^4 \text{ s} = 1,57 \cdot 10^6 \text{ s} = 436 \text{ h}$.

- g. W stanie równowagi, szybkość reakcji rozpadu HI oraz syntezy HI muszą być takie same, czyli $v_1 = v_2$. Zauważmy, że w stanie równowagi:

$$\begin{aligned}v_1 &= k \cdot [HI]^2 = v_2 = k_2 \cdot [H_2] \cdot [I_2] \\ k_1 \cdot [HI]^2 &= k_2 \cdot [H_2] \cdot [I_2]\end{aligned}$$

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{k_2}{k_1} = K$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{1,79 \cdot 10^{-3}}{3,02 \cdot 10^{-5}} = 59,3$$

h. Po 20 minutach (1200 s) przereagowało 35%, czyli pozostało 65% HI, natomiast po 70 minutach stężenie substratu było bliskie zeru: taka sytuacja jest możliwa wyłącznie w przypadku reakcji 0 rzędu. To oznacza liniową zależność stężenia substratu od czasu, czyli czas połowicznej przemiany t jest równy:

$$t = \frac{20 \text{ min} \cdot 50\%}{35\%} = 28,6 \text{ min}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

a. Załóżmy na początek, że sól **C** krystalizuje w układzie regularnym skoro jej typ strukturalny wywodzi się od halogenku litowca. W rozwiązaniu skorzystamy ze wzoru Wulfa-Braggów:

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

oraz z równania kwadratowego dla układu regularnego:

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

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

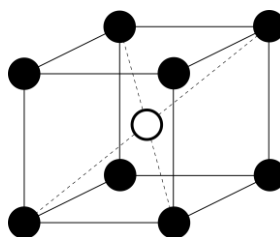
Lp.	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	$d^{-2}/\text{\AA}^{-2}$	(5)	(6)	hkl	$a/\text{\AA}$
1	23,13	3,8407	0,06779	1,00	1	100	3,8423
2	32,94	2,7170	0,13546	2,00	2	110	3,8424
3	40,64	2,2182	0,20323	3,00	3	111	3,8420
4	47,27	1,9214	0,27088	4,00	4	200	3,8428
5	53,27	1,7182	0,33871	5,00	5	210	3,8421
6	58,82	1,5687	0,40639	6,00	6	211	3,8424
7	69,09	1,3584	0,54191	8,00	8	220	3,8422
8	73,94	1,2809	0,60954	9,00	9	300 lub 221	3,8426
9	78,68	1,2151	0,67725	10,00	10	310	3,8426

Identyfikacja wskaźników refleksów najwygodniej jest przeprowadzić w oparciu o odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych, ponieważ zgodnie z powyższym równaniem kwadratowym odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych mają się do siebie jak liczby naturalne. W kolumnie (5) umieszczone są wyniki dzielenia odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez tę wartość dla refleksu nr 1. Widać, że z bardzo dobrym przybliżeniem są to liczby naturalne, co potwierdza słuszność założenia o tym, że sól **C** krystalizuje w układzie regularnym. W kolumnie (6) wyniki dzielenia zaokrąglone są do najbliższych liczb naturalnych, a w kolumnie (7) podane są wskaźniki Millera refleksów. Warto zauważyć, że w przypadku refleksu nr 8 mamy do czynienia z koincydencją dwóch refleksów o różnych wskaźnikach Millera tzn. refleksy te, mimo że nie są symetrycznie

równoważne, występują przy takiej samej wartości kąta 2θ . W kolumnie 8 wyznaczone są wartości stałej sieciowej w oparciu o wartości z kolumn (3) i (6). Średnia wartość stałej sieciowej wynosi $3,842 \text{ \AA}$.

Określenie typu sieci Bravais'go należy wykonać w oparciu o analizę wygaszeń systematycznych. W układzie regularnym możliwe są sieci prymitywne (*P*), ściennie centrowane (*F*) i przestrzennie centrowane (*I*). W pierwszym przypadku nie występują wygaszenia systematyczne, w drugim przypadku na dyfraktogramie występują jedynie takie refleksy, które mają wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste, a w trzecim jedynie te, dla których suma wskaźników jest parzysta. Warunki te powodują, że refleksy o pewnych wartościach sumy kwadratów wskaźników Millera, kolumna (6) w powyższej tabeli, nie występują w przypadku sieci typu *F* oraz *I*. W przypadku soli **C** żaden refleks nie jest wygaszony systematycznie, więc krystalizuje ona w sieci prymitywnej.

- b.** Skoro sól **C** krystalizuje w sieci regularnej prymitywnej to jej struktura jest typu chlorku cezu. Komórka elementarna soli **C**:



Biała i czarne kulki oznaczają odpowiednio kationy i aniony chlorkowe lub odwrotnie. Struktura typu chlorku cezu nie ulega zmianie przy zamianie miejscami kationów i anionów. Zarówno kationy jak i aniony wykazują liczbę koordynacyjną 8, a ich wielościanem koordynacyjnym jest sześcian.

- c.** Identyfikację substancji **A-C** należy przeprowadzić w oparciu o gęstość soli **C**. Wiemy, że jest to sól pewnego beztlenowego kwasu o stechiometrii 1:1. Gęstość każdej substancji krystalicznej można obliczyć ze wzoru:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V}$$

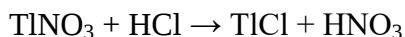
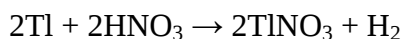
gdzie *Z* oznacza liczbę jednostek wzoru sumarycznego o masie molowej *M* znajdujących się w komórce elementarnej, *N_A* liczbę Avogadra, zaś *V* objętość komórki elementarnej.

Na podstawie tego wzoru można wyliczyć masę molową soli **C**. *Z* w strukturach typu chlorku cezu wynosi 1, a zatem $M = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (3,842 \text{ \AA} \cdot 10^{-8} \text{ cm/\AA})^3 \cdot 7,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 239 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Odejmując od masy molowej soli **C** masy molowe fluoru, chloru, bromu i jodu otrzymujemy następujące wartości masy molowej metalu **A**: 220, 203, 159 i 112 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tylko masa 203 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ma sens, gdyż odpowiada istniejącemu pierwiastkowi, czyli talowi, który tworzy związki chemiczne na +1 stopniu utlenienia. PbS również ma masę molową 239 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, siarczek ołowiu(II) krystalizuje w strukturze typu NaCl, więc nie spełnia warunków zadania.

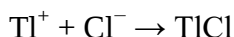
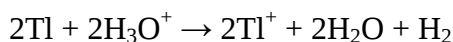
Zatem związki **A-C** mają następujące wzory sumaryczne:

A	Tl
B	TlNO ₃
C	TlCl

d. Równania reakcji w formie cząsteczkowej:

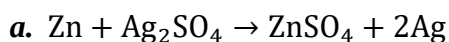


Równania reakcji w formie jonowej skróconej:



e. Wysoka trwałość związków talu na +1 stopniu utlenienia wynika z efektu relatywistycznego stabilizującego parę elektronową na orbitalach 6s. Jest to związane z tym, że prędkość elektronów w stanach s ciężkich pierwiastków zbliżona jest do prędkości światła. Ten sam efekt odpowiedzialny jest za trwałość soli ołowiu i bizmutu na odpowiednio +2 i +3 stopniu utlenienia, za trwałość atomowej rtęci, za to, że rtęć jest ciekła w temperaturze pokojowej oraz za wiele innych właściwości chemicznych i fizycznych ciężkich pierwiastków.

Rozwiązanie zadania B3



b. W warunkach izobaryczno-izotermicznych elektroda wykazuje określony potencjał E . Zależność ΔE od temperatury przedstawia równanie

$$\Delta E_T = E_{T_0} + \frac{dE}{dT}(T - T_0)$$

Zależność SEM ogniwa od temperatury, w małym zakresie temperatur, można opisać w przybliżeniu za pomocą zależności liniowej:

$$\Delta E = a + bT$$

Z danych z tabeli i wykresu $b = \frac{dE}{dT} = -1,09 \times 10^{-3} \text{ VK}^{-1}$

$$\Delta E_{298} = 1,5675 - 1,09 \times 5 = 1,562 \text{ V}$$

c. Do opisu termodynamicznego pracy ogniwa galwanicznego posłużyć się można związkiem pomiędzy zmianą potencjału termodynamicznego ΔG dla procesów elektrodowych, a siłą elektromotoryczną ogniwa:

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\Delta_r G = -2 \times 96485 \times 1,562 = -301419,1 \text{ J mol}^{-1}$$

d. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta S = -\frac{dG}{dT}$$

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{dG}{dT}$$

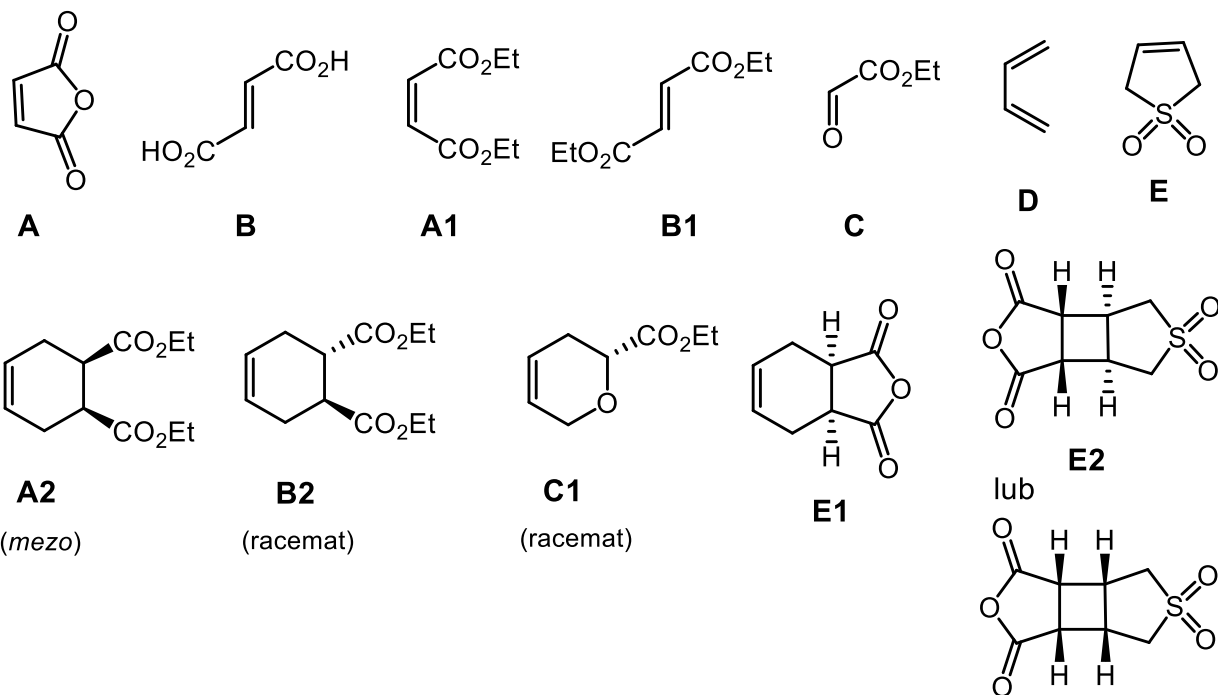
$$\frac{dG}{dT} = -nF \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta H_{298} = \Delta G_{298} + nFT \frac{dE}{dT} =$$

$$-301419,1 + [2 \times 96485 \times 298 \times (-1,09 \times 10^{-3})] = 364099,6 \text{ J mol}^{-1}$$

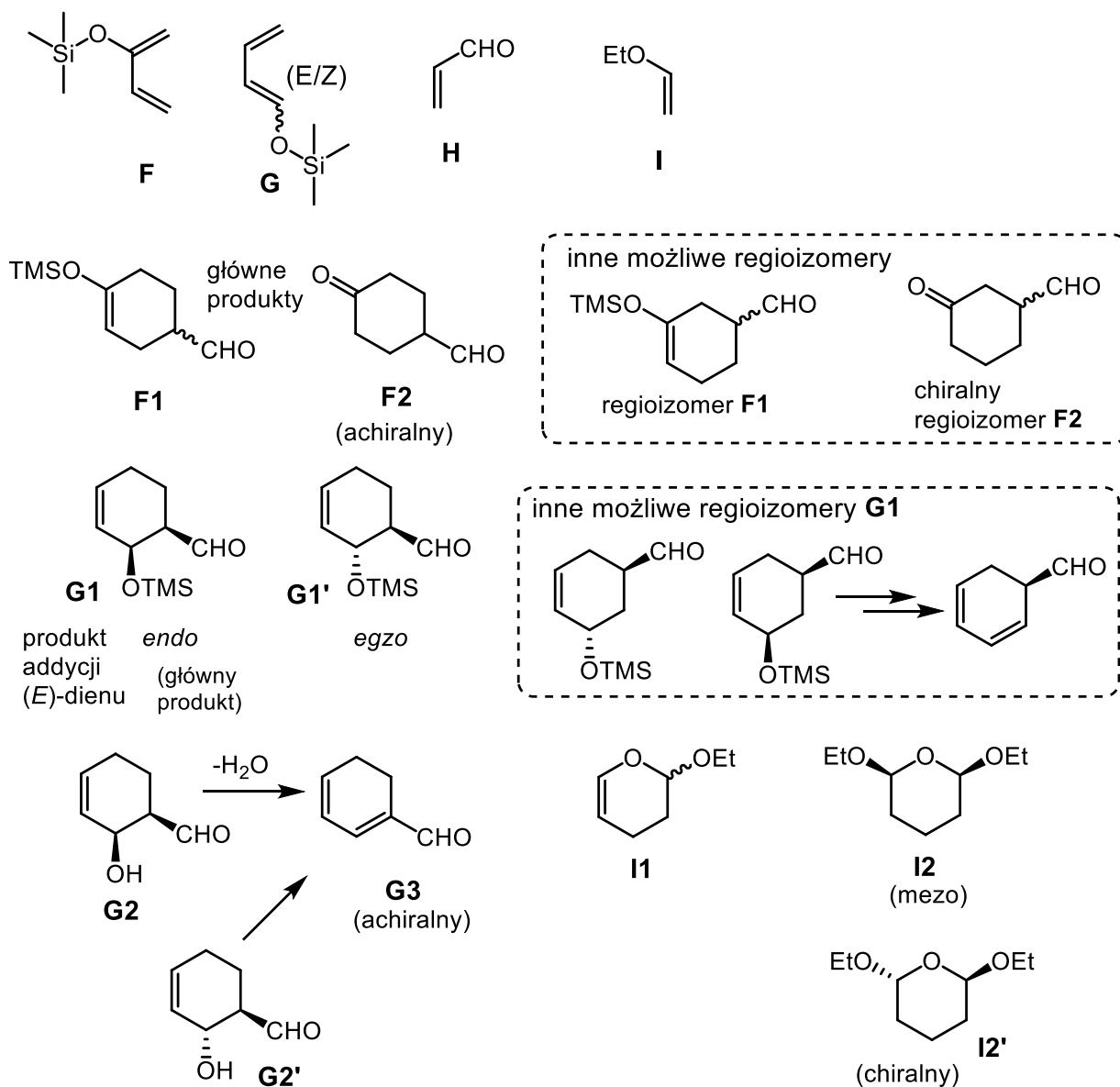
Rozwiązanie zadania B4

a.



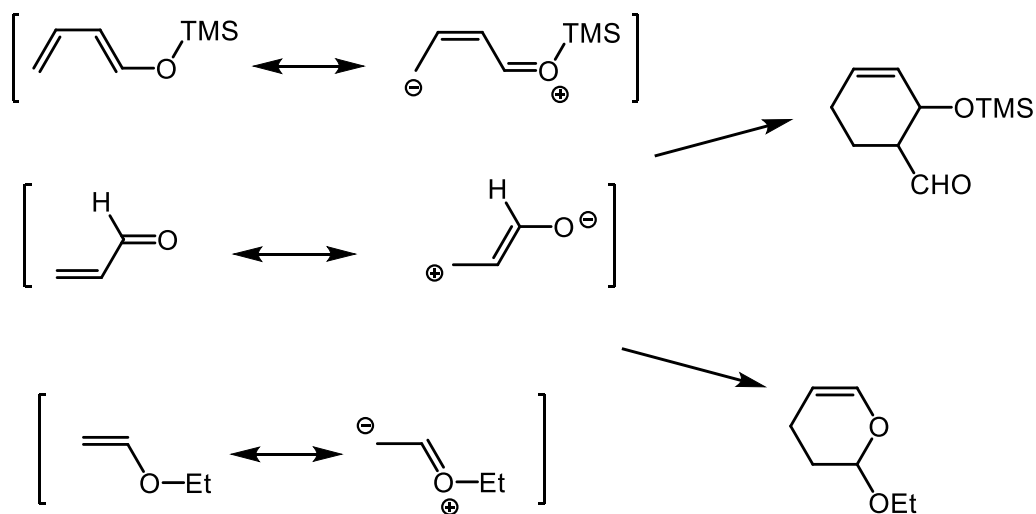
C1 – produkt reakcji hetero Dielsa-Aldera lub precyzyjniej okso Dielsa-Aldera

E – produkt reakcji cheletropowej



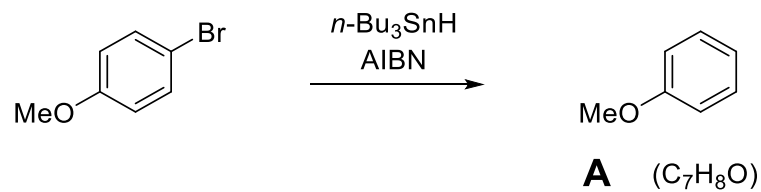
I1 to produkt reakcji Diels-Aldera o odwróconych wymaganiach elektronowych.

Kierunek (regiochemię) niektórych reakcji cykloadycji można przewidzieć na podstawie struktur rezonansowych substratów jak pokazano to poniżej na wybranych przykładach.

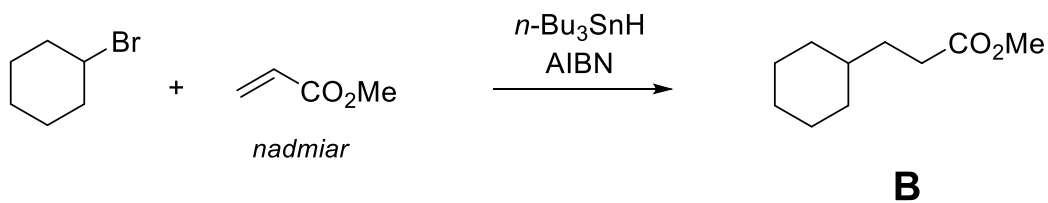


Rozwiązanie zadania B5

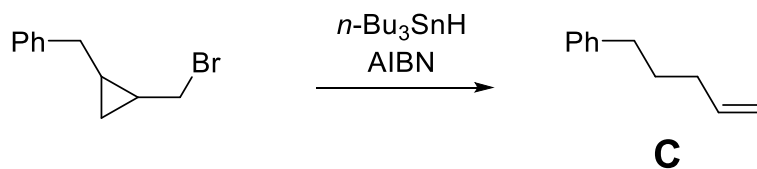
a.



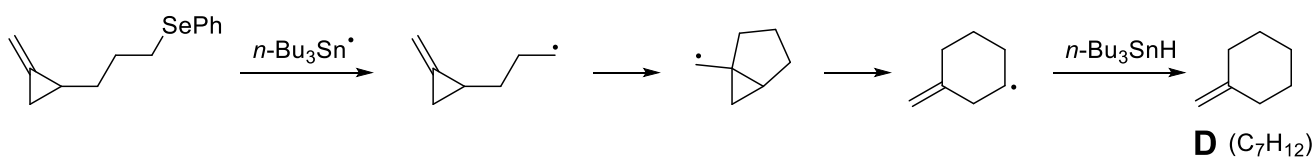
b.



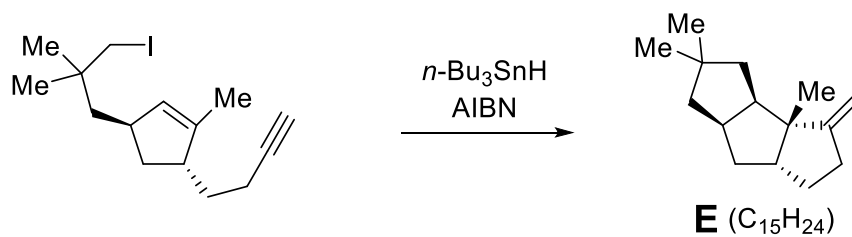
c.



d.

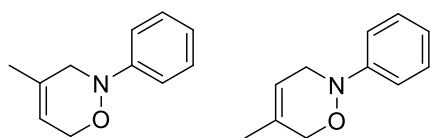


e.

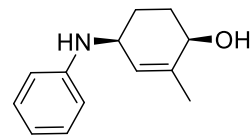
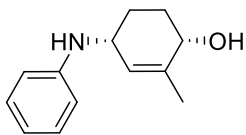
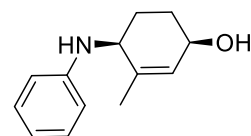
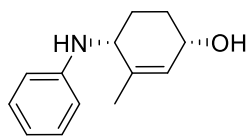


Rozwiązanie zadania B6

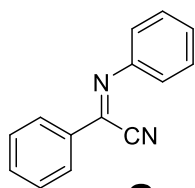
a.



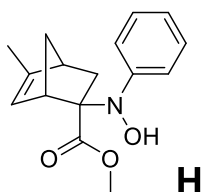
A, B



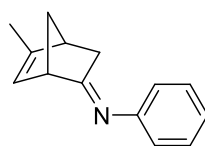
C, D, E, F



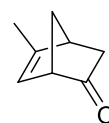
G



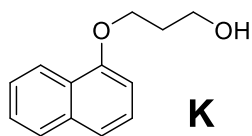
H



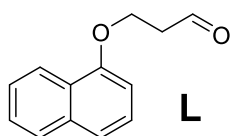
I



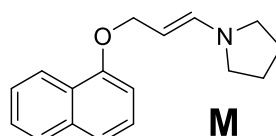
J



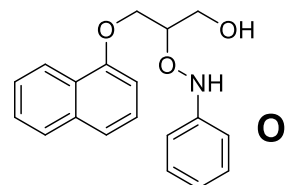
K



L



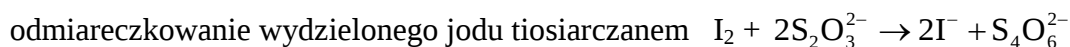
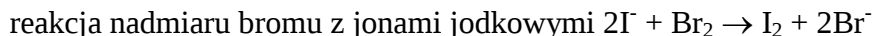
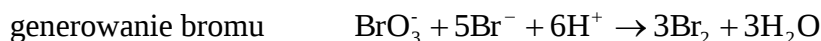
M



O

ROZWIĄZANIE ZADANIA B7

a. Reakcje zachodzące podczas oznaczania fenolu:



Całkowita liczba moli wygenerowanego bromu zostanie zużyta na reakcję z fenolem i jodkami

$$n_{\text{Br}_2\text{całk}} = n_{\text{Br}_2\text{fenol}} + n_{\text{Br}_2\text{jodki}}$$

$$n_{\text{Br}_2\text{fenol}} = n_{\text{Br}_2\text{całk}} - n_{\text{Br}_2\text{jodki}}$$

Zgodnie ze stechiometrią równań zachodzących reakcji:

$$n_{\text{Br}_2\text{całk}} = 3 \cdot n_{\text{BrO}_3^-} \quad n_{\text{Br}_2\text{jodki}} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \quad n_{\text{fenol}} = \frac{1}{3} \cdot n_{\text{Br}_2\text{fenol}}$$

$$n_{\text{fenol}} = \frac{1}{3} \left(3 \cdot n_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) = n_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{6} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

b. Przy nastawianiu miana tiosiarczanu zamiast próbki fenolu wzięto wodę. Można więc zapisać:

$$n_{\text{BrO}_3^-} = \frac{1}{6} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \quad n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6 \cdot n_{\text{BrO}_3^-}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \quad i \quad n_{\text{BrO}_3^-} = c_{\text{BrO}_3^-} \cdot V_{\text{BrO}_3^-}$$

uzyskujemy zależność

$$c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{6 \cdot c_{\text{BrO}_3^-} \cdot V_{\text{BrO}_3^-}}{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

$$c = \frac{6 \cdot 0,0163 \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] \cdot 25 [\text{cm}^3]}{24,5 [\text{cm}^3]} = 0,0998 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

c. Uwzględniając wyprowadzone zależności oraz uwzględniając masę jednego milimola fenolu (94 mg/mmol) oraz współmierność kolby i pipety ($250/50 = 5$) masę fenolu w próbce oblicza się stosując wzór:

$$m_{\text{fenolu}} = \left(c_{\text{BrO}_3^-} \cdot V_{\text{BrO}_3^-} - \frac{1}{6} c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) \cdot 5 \cdot 94 = \left(0,0163 \cdot 25 - \frac{1}{6} \cdot 0,0998 \cdot 16,3 \right) \cdot 470 = 64,1 \text{ mg}$$

d.

1. Kolba musi być szczelna z uwagi na lotność bromu. Jego ulotnienie powodowałoby dodatni błąd oznaczania fenolu. Ubytek bromu jest błędnie przypisywany reakcji bromu z fenolem.
2. Zbyt mało kwasu może spowodować mniejsze, niż wynika z dodania bromianu, wydzielenie bromu. Spowoduje to dodatni błąd oznaczania fenolu.
3. Tytrantem jest roztwór tiosiarczanu. Gdy jego miano będzie zawyżone, oznaczanie fenolu będzie obarczone błędem ujemnym.
4. Jeśli miano tytranta jest zaniżone błąd oznaczania fenolu będzie dodatni.