



Ministerstwo
Edukacji Narodowej



„Działalność Olimpiady finansowana ze środków MEN”

**MINISTERSTWO EDUKACJI NARODOWEJ
POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE
PTChem KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ**



**INFORMACJE DLA UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ
DO UDZIAŁU W 73. OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ**

W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół ponad-podstawowych, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas szkół podstawowych. **Udział w zawodach oznacza zaakceptowanie Regulaminu Olimpiady i wymaga zarejestrowania się na stronie internetowej www.olchem.edu.pl do dnia 18.10.2026 r.** Kwalifikacja do zawodów w etapie wstępnym polega na obowiązkowym rozwiązaniu zadań, zawartych w części A niniejszego Informatora i przekazaniu pisemnych rozwiązań nauczycielowi do zatwierdzenia. Prace te muszą być podpisane imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy także podać swój numer telefonu i adres e-mail. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przesyłają następnie do odpowiednich Komitetów Okręgowych, do dnia 25.10.2026 r.

Startujących w zawodach (I etap) obowiązywać będzie znajomość chemicznej analizy jakościowej i całego materiału objętego programem klas liceum ogólnokształcącego z rozszerzonym programem chemii, niezależnie od profilu klasy, do której uczęszcza zawodnik, ze szczególnym uwzględnieniem tematyki sygnalizowanej w zadaniach w części A folderu. Od uczestników wyższych etapów (II i III) wymagana jest także znajomość podstaw analizy ilościowej, elektrochemii, kinetyki, termodynamiki chemicznej, analizy spektralnej UV-VIS, IR, NMR, emisyjnej spektrometrii atomowej, spektroskopii mas oraz podstaw analizy rentgenograficznej kryształów w stopniu sygnalizowanym w zadaniach części B niniejszego folderu.

Zawodnicy wszystkich etapów powinni także wykazywać się znajomością nazewnictwa chemicznego (systematycznego i zwyczajowego) oraz umiejętnością zapisu równań reakcji chemicznych, także w postaci jonowej. W swoich pracach uczniowie powinni zwracać uwagę na poprawność języka oraz zwięzłość wypowiedzi. Z własnych kalkulatorów można korzystać tylko w trakcie zawodów I etapu.

ZALECANA LITERATURA

- 1) Podręczniki CHEMII i BIOLOGII do LO. (zakres rozszerzony) wydane po 2000;
- 2) „Zbiór zadań z Olimpiad Chemicznych”, PWN, Warszawa 2014;
- 3) Bielański A., „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN, Warszawa 2002 lub 2005;
- 4) McMurry J., „Chemia organiczna”, PWN, Warszawa 2012;
- 5) Morrison R.T., Boyd R.N., „Chemia organiczna”, PWN Warszawa 2013;
- 6) Atkins P. W., „Podstawy chemii fizycznej”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002;
- 7) Galus Z. (red.), „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej”, PWN Warszawa 2005;
- 8) Hulanicki A., „Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej”, PWN Warszawa 1992;
- 9) Polskie Towarzystwo Chemiczne, „Nomenklatura związków nieorganicznych”, Ossolineum 1988;
- 10) Szmaj Z., Lipiec T., „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”, PZWL, Warszawa 1988;
- 11) Woliński J., Terpiński J., „Organiczna analiza jakościowa”, Warszawa 1985;
- 12) Vogel A. „Preparatyka Organiczna”, Rozdział VII, WNT, Warszawa 1984 lub 2006;
- 13) Berg J.M., Stryer L., Tymoczko J.L., „Biochemia”, PWN 2011;
- 14) Filipowicz B., Więckowski W. „Biochemia”, t. 1,2 PWN 1990;
- 15) „Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej nieorganicznej”, Praca zbiorowa pod red. Śliwy A., Wydanie II, PWN, Warszawa 1987;
- 16) Minczewski J., Marczenko Z., „Chemia Analityczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001, 2005;
- 17) Kołodziejczyk A., „Naturalne Związki Organiczne”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2012;
- 18) Pigoń K., Ruziewicz Z., „Chemia Fizyczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2005;
- 19) Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P., „Chemia organiczna”, WNT, 2010;
- 20) Szczepaniak W. „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- 21) Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- 22) „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, Praca zbiorowa pod red. Zielińskiego W. i Rajcy A., WNT, Warszawa 1995.
- 23) Jones L., Atkins P., Leroy L., „Chemia ogólna”, 2020, Wydawnictwo Naukowe PWN
- 24) Housecroft E., Sharpe A.G. “Inorganic Chemistry” (wydanie 4 + późniejsze) Pearson, Prentice Hall, 2012. Opcjonalny rekomendowany podręcznik.

Krótką informacją o 72. Olimpiadzie Chemicznej

W I etapie 72. Olimpiady Chemicznej uczestniczyło 994 uczniów. Największą liczbę punktów – 99,00 (na 100 pkt. możliwych do zdobycia) uzyskał: **Wiktor Gorgoń**, uczeń 3 klasy I LO im. Mikołaja Kopernika w Łodzi.

W II etapie wzięło udział 262 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) i jedno zadanie laboratoryjne (30 pkt.). Najwyższą lokatę z wynikiem 97,92 pkt. uzyskał **Jakub Frątczak**, uczeń 4 klasy II LO im. Mieszka I w Szczecinie.

Do III etapu Olimpiady przystąpiło 101 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) oraz dwa zadania laboratoryjne (60 pkt.). Najlepszy wynik – 123,37 pkt. uzyskał **Michał Trochimiuk-Szczepkowski**, uczeń 4 klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie.

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej przyznał tytuły Laureatów 28 uczestnikom III etapu, a 7 zawodników zostało wyróżnionych. 13 czerwca 2026 roku odbyło się uroczyste zakończenie 72. Olimpiady Chemicznej.

Zwycięzcą 72. Olimpiady Chemicznej został:

MICHAŁ TROCHIMIUK-SZCZEPKOWSKI

z 4 klasy XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica w Warszawie
nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś, dr inż. Tomasz Boinski i lic. Roman Buksak

Lista Laureatów i Wyróżnionych 72. Olimpiady Chemicznej						
	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
1	Trochimiuk-Szczepkowski	Michał	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica W Warszawie	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś dr inż. Tomasz Boinski lic. Roman Buksak
2	Nasieniewski	Jan	4	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
3	Gorgoń	Wiktor	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika	Łódź	dr inż. Justyna Staluszka mgr inż. Maciej Sienkiewicz
4	Michniewicz	Julia	4	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk dr inż. Tomasz Boinski
5	Furtak	Kacper	3	V Liceum Ogólnokształcące	Bielsko Biała	mgr Rafał Kaźmierczyk lic. Roman Buksak
6	Pawłowska	Karolina	3	Zespół Szkół Nr 3 im. Tadeusza Ryłskiego W Rzeszowie	Rzeszów	mgr inż. Mariola Zygmunt lek. Patryk Wiśniewski
7	Frątczak	Jakub	4	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
8	Wiśniewski	Jacek	3	XIV Liceum Ogólnokształcące Im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka Dominik Duch
9	Kidała	Andrzej	4	VIII Liceum Ogólnokształcące Im. Władysława IV	Warszawa	mgr Hubert Bednarski
10	Łoziak	Mateusz	4	II Liceum Ogólnokształcące Z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Stefana Batorego	Warszawa	Dominik Duch Marek Tulimowski
11	Lisewska	Anna	4	I Liceum Ogólnokształcące Z Oddziałami Dwujęzycznymi Im. Mikołaja Kopernika	Kołobrzeg	mgr inż. Elżbieta Zarzycka Dominik Duch, lek. Patryk Wiśniewski
12	Forysiński	Julian	3	Xiv Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica W Warszawie	Warszawa	mgr. inż. Edyta Górecka Dominik Duch
13	Wiatrowski	Zbigniew	4	III Liceum Ogólnokształcące im. Adama Mickiewicza	Katowice	mgr Monika Gałkiewicz dr Monika Pyrkosz-Bulska
14	Bocian	Franciszek	4	"Żagle" Liceum Ogólnokształcące Stowarzyszenia Sternik	Warszawa	Dominik Duch Marcin Ludwicki

15	Dratwa	Błażej	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski, mgr inż. Piotr Kmiecik
16	Gotowicz	Tymon	4	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
17	Prusinowski	Olaf	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
18	Kociński	Paweł	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka Dominik Duch
19	Ćwięka	Filip	4	I Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi im. Mikołaja Kopernika	Krosno	mgr Kamil Serafin
20	Zawada	Szymon	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś
21	Burek	Maurycy	3	Prywatna Szkoła Podstawowa I Liceum im. Królowej Jadwigi	Lublin	mgr Piotr Jakubiec
22	Bernacik	Oliwia	4	VIII Liceum Ogólnokształcące im. Adama Mickiewicza	Poznań	dr Waldemar Grzesiak mgr Anna Czombik
23	Banaszewska	Alicja	4	Akademickie Liceum Ogólnokształcące Politechniki Wrocławskiej	Wrocław	dr Martyna Horochowska
24	Dąbrowska	Natalia	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka, Marek Gajownik
25	Ryniec	Krzysztof	2	Zespół Szkół Ogólnokształcących Nr 7	Szczecin	mgr Kinga Chwalisz
26	Bielicki	Franciszek	4	Zespół Szkół Katolickich	Tczew	dr inż. Paweł Szczoblewski
27	Paleczny	Grzegorz	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś Michał Tarnawski
28	Piotrowski	Paweł	4	I Liceum Ogólnokształcące im. 14 Pułku Powstańców Śląskich w Wodzisławiu Śląskim	Wodzisław Śląski	mgr Anna Golda mgr Ewelina Konieczny-Kiszka
Zawodnicy wyróżnieni						
1	Zygmunt	Paweł	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika	Łódź	dr inż. Justyna Staluszka mgr inż. Maciej Sienkiewicz
2	Pawelec	Weronika	4	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
3	Zakrzyński	Michał	4	Zespół Szkół Łączności im. Obrońców Poczty Polskiej	Gdańsk	dr inż. Andrzej Okuniewski lek. Patryk Wiśniewski
4	Chelchowska	Zofia	3	Uniwersyteckie XII Liceum Ogólnokształcące Im. Marii I Georga Dietrichów	Olsztyn	dr hab. Beata Wysok Marek Gajownik
5	Tylec	Oskar	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Księdza Jana Twardowskiego	Dębica	mgr inż. Beata Para
6	Dunin-Wąsowicz	Krzysztof	2	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	mgr Iwona Król dr Wojciech Przybylski
7	Niemira	Jakub	4	I Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Lublin	mgr Piotr Jakubiec mgr Małgorzata Kasprzak

Skład reprezentacji na 58. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Taszkencie, Uzbekistan

1. Kacper Furtak	V Liceum Ogólnokształcące	Bielsko Biała
2. Karolina Pawłowska	Zespół Szkół Nr 3 im. Tadeusza Ryłskiego W Rzeszowie	Rzeszów
3. Julia Michniewicz	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa
4. Wiktor Gorgoń	I Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika	Łódź

Krótką informacją o 57. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej

57. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), odbyła się w Dubaju, Zjednoczone Emiraty Arabskie, w dniach 5 lipca – 14 lipca 2025 r. Wzięło w niej udział 354 zawodników z 91 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

- 1. Marek Gajownik** z Uniwersyteckiego XII Liceum Ogólnokształcące im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie, laureat 1. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej, laureat 12. miejsca 70. (nauczyciel: dr inż. Mateusz Musiejuk);
- 2. Juliusz Szczeszek-Bistula** z Zespołu Szkół im. Henryka Sienkiewicza w Pajęcznie, laureat 2. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej, laureat 9. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej, laureat 25. miejsca 69. Olimpiady Chemicznej (nauczyciel: mgr Krystyna Baryczka);
- 3. Mikołaj Sobczak** z Niepublicznego LO Fundacji Królowej Świętej Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim, laureat 3. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej, laureat 17. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: Stefan Twarowski, Dominiki Duch);
- 4. Michał Trochimiuk-Szczepkowski** z XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 4. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej, laureat 16. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej. (nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś, dr inż. Tomasz Boinski).

Opiekunami naszej reprezentacji (i zarazem – członkami Międzynarodowego Jury) było dwoje pracowników naukowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: **prof. dr hab. Marek Orlik** (przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej) i **prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik** (wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego), a obserwatorami naukowymi byli: dr hab. Piotr Kwiatkowski z Wydziału Chemii UW i dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz. z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Zawodnicy rozwiązywali 9 zadań teoretycznych i 3 zadania laboratoryjne. Pierwsze miejsce w klasyfikacji indywidualnej zdobył Zilu Song (Chiny).

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

- 1. Marek Gajownik** – złoty medal (38. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 2. Juliusz Szczeszek-Bistula** – srebrny medal (77. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 3. Mikołaj Sobczak** – brązowy medal (153. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 4. Michał Trochimiuk-Szczepkowski** – brązowy medal (161. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

pH i stopień dysocjacji

Wartość pH roztworu kwasu mrówkowego o stężeniu $C_p = 3\%_{\text{mas.}}$ i gęstości $d = 1,0049 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ wynosi 1,97.

Polecenia:

- Oblicz stężenie molowe tego roztworu.
- Oblicz stopień dysocjacji kwasu w roztworze.
- Oblicz, ile razy należy rozcieńczyć ten roztwór wodą, aby stopień dysocjacji kwasu mrówkowego wzrósł dziesięciokrotnie.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): H – 1,01; C – 12,01; O – 16,00.

ZADANIE A2

Lampka górnicza i gaz ziemny

Mieszanina **M1** składa się z dwóch związków – **A** oraz **B**. Związek **A** ma budowę jonową, reaguje gwałtownie z wodą dając palny gaz **X**. Związek **A** wykorzystywany był dawniej w lampach górniczych. Związek **B** jest trwały w suchym powietrzu, lecz powoli ulega hydrolizie tworząc bezwonny, palny gaz **Y**, będący głównym składnikiem gazu ziemnego. Związek **B** może powstawać m.in. jako produkt korozji elektrod grafitowych przy elektrolitycznej produkcji glinu.

Do mieszaniny **M1** o masie 12,40 g dodawano roztwór kwasu solnego do momentu zakończenia wydzielania się gazów. Łączna objętość wydzielonych gazów w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem $1,216 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ wyniosła $5,091 \text{ dm}^3$.

Z otrzymanego roztworu poreakcyjnego **R1** pobrano niewielką ilość roztworu. Próbkę zobojętniono wodnym roztworem amoniaku do odczynu bliskiego obojętnemu. Do roztworu dodano nadmiar szczawianu amonu. Wytrącony biały osad odsączono, a do otrzymanego przesączu dodano kroplami wodny roztwór wodorotlenku sodu, czemu towarzyszyło wytrącanie się białego galaretowatego osadu, który rozpuszczał się w nadmiarze odczynnika. W osobnej próbce roztworu **R1** po dodaniu alizaryny z amoniakiem zaobserwowano czerwone zabarwienie roztworu.

Otrzymany roztwór poreakcyjny **R1** zatężono, a następnie poddano krystalizacji. W warunkach prowadzonej krystalizacji wydzielili się wyłącznie kryształy związku **C**. Ich próbkę o masie 6,50 g ogrzewano w $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ do stałej masy. Stwierdzono, że ogrzewaniu towarzyszyło wydzielanie się pary wodnej i chlorowodoru, a masa próbki zmniejszyła się o $78,9\%_{\text{mas.}}$. Stałym produktem tego rozkładu był tlenek pewnego metalu – związek **D**.

Polecenia:

- Zidentyfikuj związki **A**, **B**, **X** i **Y**. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- Zapisz zbilansowane równania reakcji związków **A** i **B** z kwasem solnym w formie cząsteczkowej.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa anionu występującego w związku **A**

- d. Omów budowę przestrzenną cząsteczek **X** i **Y**. Określ hybrydyzację atomów centralnych.
- e. Napisz zbilansowane równania reakcji całkowitego spalania gazów **X** i **Y** w tlenie.
- f. Oblicz skład procentowy mieszaniny **M1**.
- g. Zidentyfikuj związki **C** i **D**. Odpowiedź potwierdź obliczeniami.
- h. Omów budowę przestrzenną kationu w kryształach związku **C**, uwzględniając jego otoczenie przez cząsteczki wody.

ZADANIE A3

Zastosowania równania Clapeyrona

I. Obliczenie udźwigu balonu

Balon meteorologiczny o masie własnej $m_b = 800$ g napełniono helem pod ciśnieniem wyższym o 10% od ciśnienia zewnętrznego $p = 1010$ hPa w temperaturze $T = 20$ °C. W tych warunkach średnica balonu osiągnęła wartość $D = 180$ cm. W obliczeniach można przyjąć, że powietrze zawiera wyłącznie azot, tlen i argon w ilości odpowiednio 78, 21 i 1%_{obj.}

Polecenie:

- a. Oblicz maksymalny udźwig balonu w tych warunkach.

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

He – 4,00; N₂ – 28,02; O₂ – 32,00; Ar – 39,95.

II. Pomiar masy molowej

Stwierdzono, że pewien związek organiczny **X** składa się z węgla, wodoru i tlenu, przy czym zawartość tych pierwiastków wynosi odpowiednio 52,14 13,13 i 34,73%_{mas.}. W celu wyznaczenia masy molowej tego związku przeprowadzono pomiary gęstości jego par d w funkcji ciśnienia p w temperaturze 25 °C.

Wyniki są przedstawione w poniższej tabeli:

p / Tr^*	91,74	188,98	277,3	452,8	639,3	760
$d / \text{g dm}^{-3}$	0,232	0,489	0,733	1,25	1,87	2,30

^{*)} 1 Tr = 133,322 Pa

Polecenia:

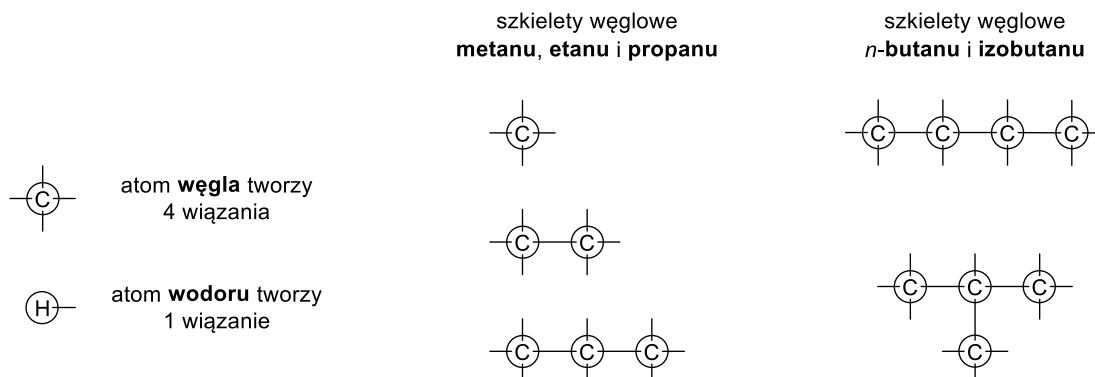
- a. Wyznacz najprostszy wzór sumaryczny związku **X**.
- b. Na podstawie podanych informacji, oblicz masy molowe M związku **X** w każdych warunkach. Skomentuj uzyskane wyniki.
- c. Zaproponuj strukturę badanego związku na podstawie informacji o właściwościach fizykochemicznych prostych związków organicznych.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas atomowych: C – 12,01; H – 1,01; O – 16,00.

ZADANIE A4

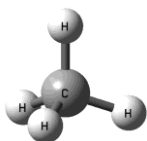
Wybrane umiejętności przydatne przy rozwiązywaniu zadań z chemii organicznej

I. Izomery konstytucyjne. Węglowodory nasycone, to związki posiadające wzór ogólny C_nH_{2n+2} , wśród których możemy wyróżnić alkanany normalne (*n*-alkany), zawierające nierozgałęziony łańcuch węglowy. Przyjmując, że każdy atom węgla tworzy cztery wiązania, a atom wodoru jedno wiązanie, strukturę takich związków możemy przedstawić, jako szkielet węglowy „udekorowany” atomami wodoru. Pierwsze trzy węglowodory szeregu homologicznego (metan, etan i propan) nie posiadają izomerów, ponieważ możliwe jest tylko jedno stabilne połączenie atomów. Dopiero szkielet węglowy zawierający cztery atomy węgla może występować w formie nierozgałęzionej i rozgałęzionej.

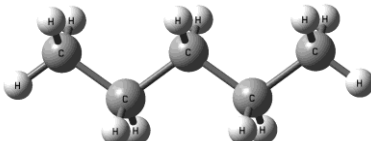


Chemicy organicy, aby ułatwić sobie rysowanie wzorów zazwyczaj pomijają atomy wodoru (wiedząc, że każdy atom węgla zawiera ich tyle, aby tworzył łącznie cztery wiązania), a szkielet węglowy rysują kreskami, pomijając litery „C”. Szkielet taki rysuje się w postaci zygzaka, co wynika m. in. z tetraedrycznej geometrii atomów węgla (których wiązania nie są zorientowane w płaszczyźnie, lecz skierowane ku narożom tetraedru, a kąt między nimi wynosi 109°). Z takich przestrzennych „cegiełek” zbudowane są łańcuchy węglowodorów (poniżej przedstawiono *n*-pentan w najbardziej optymalnej konformacji).

metan (CH_4)



n-pentan (C_5H_{12})



notacja kreskowa

zapisujemy
jako



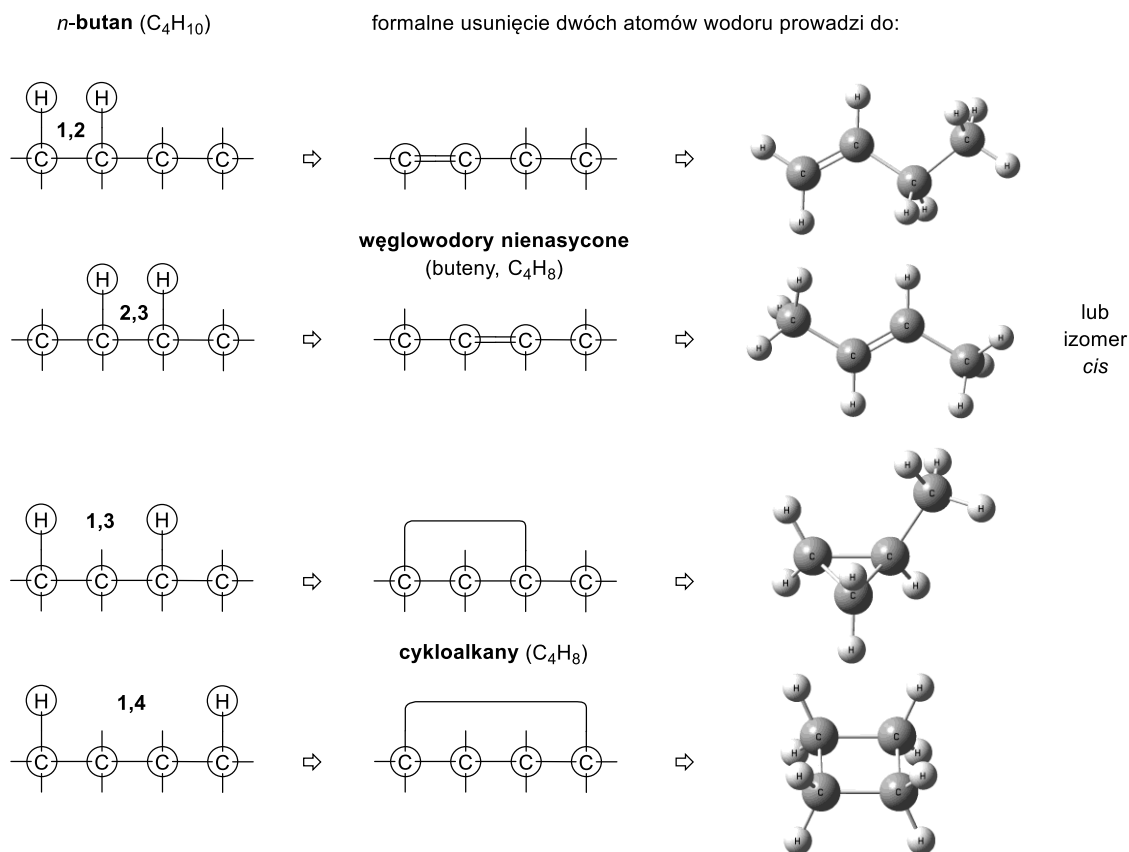
Polecenia:

Stosując notację kreskową narysuj:

- a. 3 izomery pentanu (C_5H_{12}).
- b. 5 izomerów heksanu (C_6H_{14}).
- c. 9 izomerów heptanu (C_7H_{16}).

II. Stopień nienasycenia i kombinatoryka strukturalna. Oprócz węglowodorów nasyconych, istnieje jeszcze liczniejsza grupa związków organicznych, których wzory sumaryczne można zapisać wzorem ogólnym C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , itd. Zawierają one liczbę atomów wodoru odpowiednio *mniejszą* o 2, 4, 6, a w kontekście ich wzorów sumarycznych definiuje się parametr, zwany *stopniem nienasycenia*. I tak, związki, którym względem

węglowodorów nasyconych (C_nH_{2n+2}) „brakuje” dwóch atomów wodoru (C_nH_{2n}) posiadają stopień nienasycenia równy jeden, takie którym brakuje czterech atomów wodoru (C_nH_{2n-2}) stopień nienasycenia równy dwa, itd. Każdy kolejny stopień nienasycenia oznacza, że w cząsteczce obecne jest dodatkowe wiązanie wielokrotne (węglowodory nienasycone), lub dodatkowy pierścień (związki cykliczne). Proste wyjaśnienie tego faktu przedstawia schemat poniżej.



Kiedy ze szkieletu węglowodoru nasyconego (np. *n*-butanu, C_4H_{10} , lewa strona) formalnie usuniemy dwa atomy wodoru, a „niewykorzystane” wiązania połączymy ze sobą, uzyskamy odpowiednio węglowodory nienasycone (but-1-en, *trans*-but-2-en i *cis*-but-2-en) oraz cykloalkany (metylocyklopropan i cyclobutan). Wszystkie te związki są *izomerami*, posiadają jednakowy wzór sumaryczny C_4H_8 oraz stopień nienasycenia równy jeden. W przypadku wyższych stopni nienasycenia liczba możliwych kombinacji znacznie się zwiększa (dla stopnia nienasycenia równego dwa mogą to być dwa wiązania podwójne, jedno wiązanie potrójne, pierścień i wiązanie podwójne, oraz dwa pierścienie).

Polecenia:

Stosując notację kreskową narysuj:

- 5 cyklicznych związków o wzorze C_5H_{10} .
- 5 acyklicznych związków o wzorze C_5H_{10} (pomiń izomery *cis/trans* oraz stereoizomery). Związki acykliczne, to związki które nie posiadają pierścieni.

III. Obliczanie wzoru sumarycznego na podstawie składu procentowego. Wiadomo, że związek organiczny **A** zawiera 64,86% masowych węgla, oraz 13,51% masowych wodoru, a w wyniku jego spalania wydzielą się wyłącznie dwutlenek węgla i woda.

Polecenie:

- a. Oblicz wzór sumaryczny związku **A**, a następnie stosując notację kreskową narysuj jego możliwe izomery (pomiń stereoizomery).

IV. Obliczanie wzoru sumarycznego na podstawie składu procentowego oraz masy molowej.

Wiadomo, że związek organiczny **B** zawiera 54,54%_{mas.} węgla, oraz 9,09%_{mas.} wodoru, a w wyniku jego spalania wydziela się wyłącznie dwutlenek węgla i woda.

Polecenia:

- a. Oblicz wzór sumaryczny związku **B**, wiedząc, że jego masa molowa nie przekracza $90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b. Do jakich klas związków (na podstawie grup funkcyjnych) mogą należeć struktury spełniające warunki tego zadania? Pytanie ma charakter otwarty, inspirując samodzielną analizę możliwych kombinacji strukturalnych.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C – 12; H – 1; O – 16.

ZADANIE A5

Właściwości związków organicznych

Związki **A–F** to izomery o masie cząsteczkowej $67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, wykazujące bardzo słabe właściwości zasadowe, a związki **A**, **B** oraz **C** również słabe właściwości kwasowe.

Związek **A** reaguje z łagodnymi odczynnikami nitrującymi, takimi jak mieszanina kwasu azotowego (V) i bezwodnika octowego. Związek **B** można otrzymać działając cyjankiem sodu na 1-bromo-3-chloropropan (w proporcji molowej 1:1), a następnie przeprowadzając reakcję powstałego produktu pośredniego z mocną, nienukleofilową zasadą (np. *tert*-butanolanem potasu). Związek **C** powstanie w reakcji bromku allilu z cyjankiem potasu, a w wyniku jego ogrzewania w obecności zasady (np. wodorotlenku potasu), powstaje mieszanina związków **D** i **E**, z przewagą tego pierwszego. Związek **F** jest monomerem w produkcji tworzyw sztucznych i można go otrzymać poprzez dehydratację produktu reakcji cyjanku potasu z acetonem, wyodrębnionego po zakwaszeniu środowiska reakcji.

Polecenia:

- a. Narysuj wzory szkieletowe związków **A–F**.
- b. Zapisz schemat reakcji nitrowania związku **A**, z uwzględnieniem struktur rezonansowych produktów pośrednich i na tej podstawie wskaż, który z izomerów nitropochodnej związku **A** będzie produktem głównym.
- c. Wyjaśnij dlaczego związek **A** wykazuje bardzo słabe właściwości zasadowe.
- d. Zapisz schemat syntezy związku **B** z 1-bromo-3-chloropropanu. Jak z tego samego substratu otrzymać związek **C**?
- e. Oszacuj stosunek molowy związków **D** i **E** powstających w wyniku izomeryzacji związku **C** w $T = 298 \text{ K}$, wiedząc że różnica ich standardowych entalpii swobodnych tworzenia wynosi $1,0 \text{ kJ/mol}$. (**Folder B**)
- f. Związki **C**, **D** oraz **E** reagują z wodą bromową. Wyjaśnij krótko, dlaczego reakcja addycji bromu do związków **D** i **E** przebiega zauważalnie wolniej niż do związku **C**. (**Folder B**)
- g. Przedstaw budowę łańcucha polimeru powstającego ze związku **F**, rysując wzór strukturalny jego jednostki powtarzalnej (meru) z użyciem nawiasów kwadratowych. (**Folder B**)

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

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnych

Na rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnych wpływają między innymi pH roztworu oraz obecność czynników kompleksujących. Przykładem takiej soli jest szczawian srebra, którego rozpuszczalność w wodzie przy $\text{pH} = 7,0$ wynosi $2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

W środowisku kwasowym, anion szczawianowy ulega protonowaniu, co wpływa na wzrost rozpuszczalności soli. Z kolei w obecności amoniaku, jony srebra tworzą trwałe kompleksy, co również zwiększa rozpuszczalność szczawianu srebra.

Polecenia:

- a.** Oblicz rozpuszczalność szczawianu srebra w roztworze wodnym o $\text{pH} = 5,0$. Przyjmij, że stałe dysocjacji kwasu szczawowego wynoszą odpowiednio: $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ i $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-5}$.
- b.** W roztworze wodnym zawierającym amoniak, jony srebra tworzą kompleksy $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ oraz $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Oblicz rozpuszczalność szczawianu srebra w roztworze, w którym stężenie NH_3 wynosi $0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a $\text{pH} = 10,8$.

Wartości stopniowych stałych trwałości tych kompleksów wynoszą odpowiednio: $1,59 \times 10^3$ oraz $6,76 \times 10^3$.

ZADANIE B2

Chemiczne zagadki nieorganiczne

Przeprowadzono reakcję dwóch dwupierwiastkowych związków **A** i **B**, z których każdy zawiera wodór, i otrzymano sól **C**. Reakcja związku **B** z tetrahydrofuranem (THF) prowadzi do związku **D**, który w reakcji ze związkiem **A** daje cząsteczkowy związek **E**, izoelektronowy z pewnym węglowodorem zawierającym 20 %_{wag} wodoru.

Polecenia:

- a.** Podaj wzory związków **A-E**.
- b.** Zapisz równania reakcji opisanych wyżej.
- c.** Podaj jakiego typu są te reakcje.
- d.** Zapisz wzory elektronowe Lewisa oraz naszkicuj i opisz budowę przestrzenną jonów z soli **C** i cząsteczek związku **E**.

W wyniku reakcji chloranu(VII) żelaza(III) z THF przeprowadzonej w roztworze wodnym otrzymano sól **F**, której kation jest związkiem kompleksowym. Zawartość procentowa węgla, wodoru i żelaza w soli **F** wynosi odpowiednio 28,4%_{mas.}, 5,35%_{mas.} i 8,23%_{mas.}.

Polecenia:

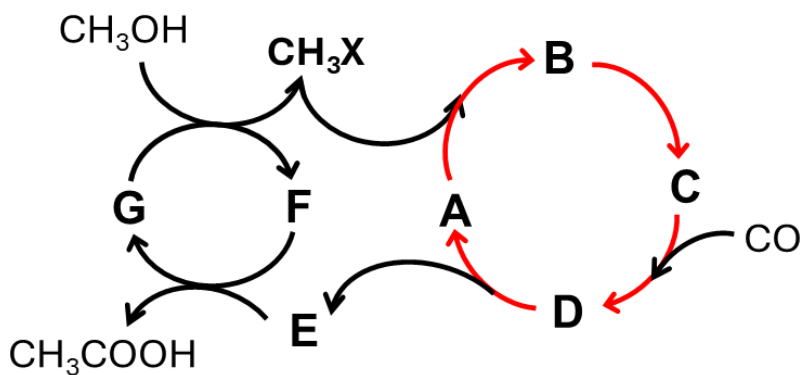
- e. Określ wzór sumaryczny soli **F**.
- f. Zapisz wzór kationu występującego w tym związku, wiedząc, że liczba koordynacyjna żelaza wynosi 6. Anion chloranowy(VII) wykazuje bardzo słabe właściwości zasadowe.
- g. Naskicuj budowę przestrzenną wszystkich izomerów tego kationu i podaj ich nazwy. Zaznacz tylko te atomy ligandów, które tworzą wiązania z atomem centralnym.
- h. Jakie właściwości magnetyczne wykazuje związek **F**? Odpowiedź uzasadnij.
- i. Oszacuj moment magnetyczny kationu związku **F**, jeśli nie jest on zerowy.

Możesz w zapisie reakcji chemicznych i wzorach sumarycznych posługiwać się zapisem „THF” zamiast zapisywania wzoru sumarycznego C_4H_8O .

ZADANIE B3

Proces Monsanto – kompleksy rodru

W 1970 roku technologia BASF otrzymywania kwasu octowego została zastąpiona technologią Monsanto polegającą na karbonylowaniu metanolu wobec kompleksu rodru(I) ($CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$). Opracowana technologia pozwoliła na wyraźne obniżenie ciśnienia prowadzonego procesu przy zmniejszeniu stężenia stosowanego katalizatora, jednocześnie zwiększając selektywność reakcji do 99%. Stosowany w reakcji katalizator $cis-[Rh(CO)_2X_2]^-$ zawiera 61,5% wagowych fluorowca. Na poniższym rysunku przedstawiono mechanizm prowadzący do otrzymania kwasu octowego w wyniku procesu Monsanto wobec katalizatora $cis-[Rh(CO)_2X_2]^-$ (**A**).



Polecenia:

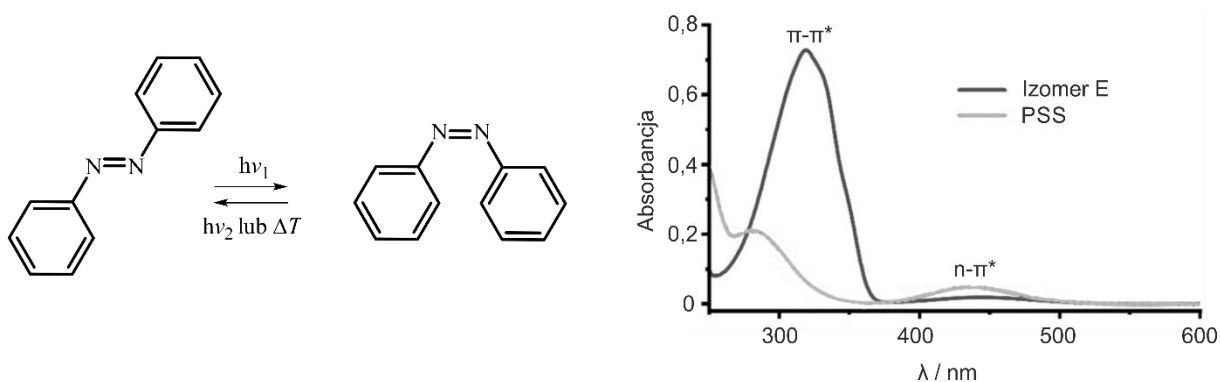
- a. Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj fluorowiec X.
- b. Wiedząc, że formy pośrednie katalizatora **B** i **D** charakteryzują się budową oktaedryczną, natomiast przejście od formy **B** do **D** wiąże się z migracją grupy metylowej i powstaniem kompleksu acylowego, przedstaw strukturę wyjściowego kompleksu rodru **A** i wszystkich form pośrednich (**B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**) prowadzących do otrzymania kwasu octowego.

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

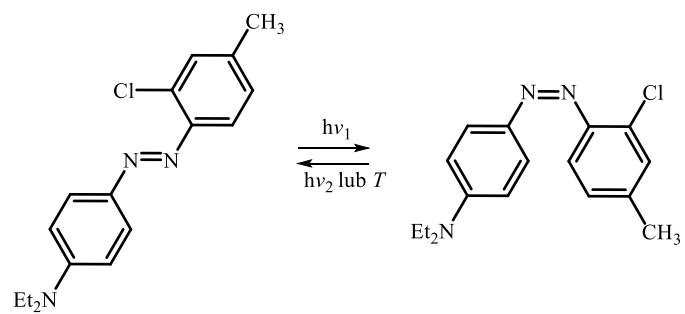
C – 12,01; O – 16,00; Cl – 35,453; Br – 79,904; Rh – 102,91; I – 126,904.

Fotochromowe przełączniki molekularne

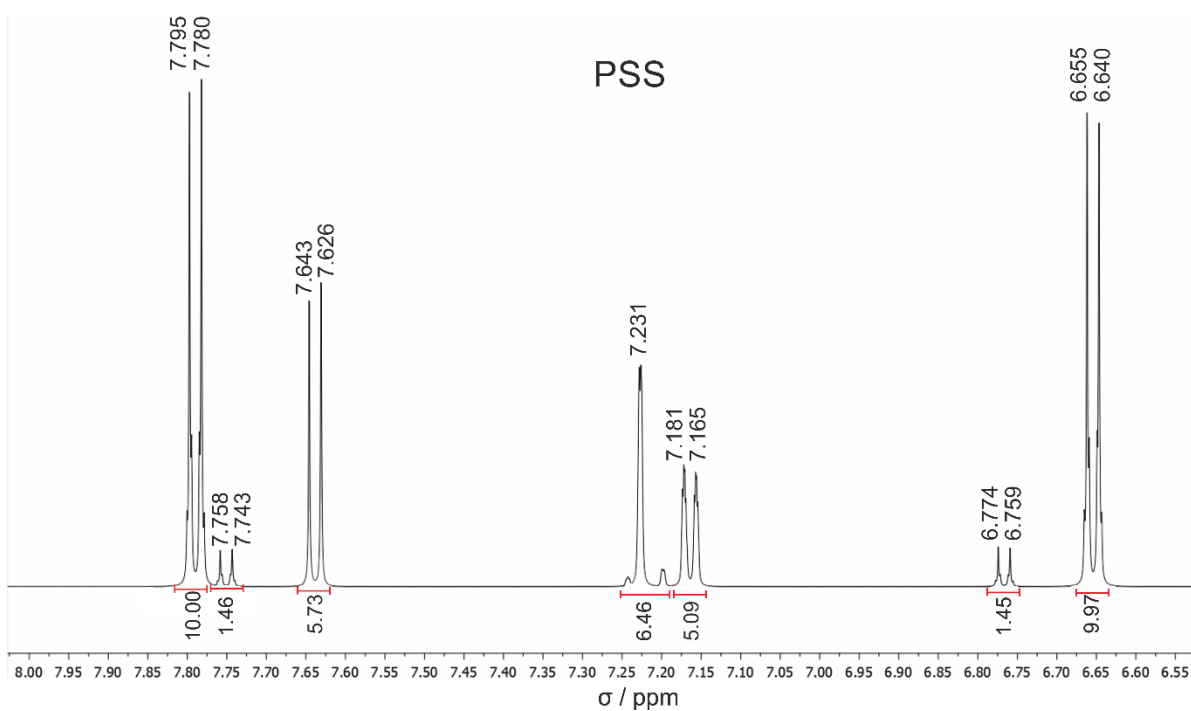
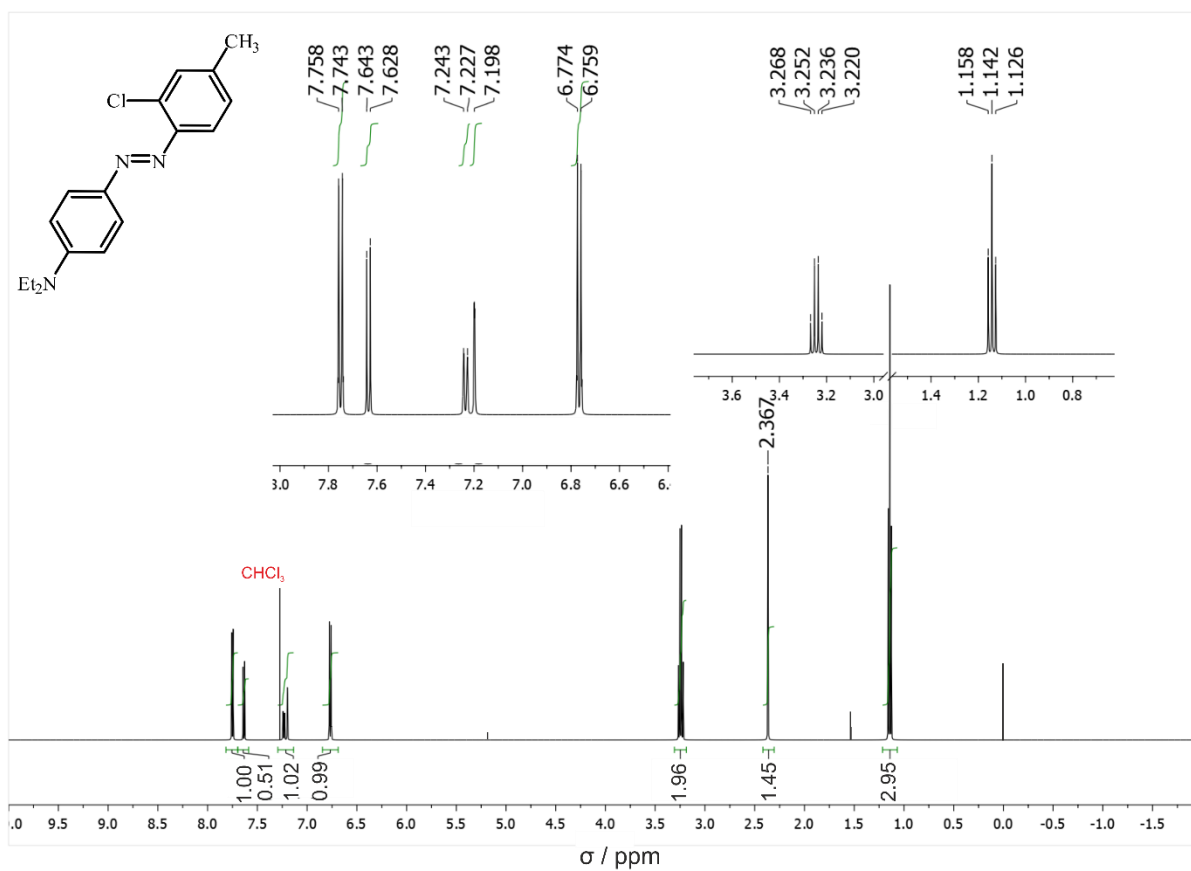
Fotochromowe przełączniki molekularne to związki, które po wzbudzeniu światłem o odpowiedniej długości fali zmieniają swoją konfigurację lub układ wiązań. Izomeryzacji towarzyszy zmiana widma UV-Vis. Jednym z najczęściej spotykanych mechanizmów fotoizomeryzacji jest zmiana konfiguracji **E/Z**. Przykładem są pochodne azobenzenu (**rysunek 1**). W widmach absorpcyjnych izomerów **E** tych związków wyróżnia się dwa pasma: bardziej intensywne pochodzące od przejścia elektronowego $\pi\text{-}\pi^*$ w obszarze 300-370 nm oraz drugie charakteryzujące się małą intensywnością pochodzące od przejścia $n\text{-}\pi^*$ zlokalizowanego w obszarze światła widzialnego (ok. 450 nm). W wyniku naświetlania długością fali odpowiadającą maksimum pasma absorpcji $\pi\text{-}\pi^*$ (λ_1) powstaje termodynamicznie mniej stabilny izomer **Z** (izomeryzacja **E**→**Z**), co najczęściej jest obserwowane w postaci zaniku pasma $\pi\text{-}\pi^*$ oraz wzrostu intensywności pasma $n\text{-}\pi^*$. Przy dłuższym naświetlaniu, układ dochodzi do stanu fotostacjonarnego (PSS), w którym występują oba izomery (ich stosunek stężeń pozostaje stały w czasie). Po wyłączeniu źródła światła układ izomeryzuje z powrotem do formy **E** (izomeryzacja **Z**→**E**), przy czym proces ten można przyspieszyć ogrzewając układ, bądź naświetlając promieniowaniem o długości fali λ_2 ($n\text{-}\pi^*$). Reakcje izomeryzacji **E**→**Z** oraz **Z**→**E** są reakcjami pierwszego rzędu.

**Rysunek 1****Część I.**

Na **rysunku 2** przedstawiono reakcję fotoizomeryzacji pochodnej azobenzenu. W badaniach wykorzystano promieniowanie o długości fali $\lambda_1 = 360$ nm. Widma ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) czystego izomeru **E** oraz układu w stanie fotostacjonarnym przedstawiono na **rysunku 3**. Przystąpiono do wykonania badań fotokinetycznych. W tym celu odważono 6,52 mg substancji, którą rozpuszczono w 25 ml DMSO (roztwór **A**). Z otrzymanego roztworu **A** pobrano 1 ml i przeniesiono do kolbki miarowej o pojemności 25 ml, a następnie dopełniono DMSO do kreski (roztwór **B**). Dla tak otrzymanego roztworu **B** zarejestrowano widmo UV-Vis (grubość kuwet 10 mm) uzyskując wartość absorbancji dla długości fali $\lambda_1 = 360$ nm wynoszącą 0,76. W następnym kroku roztwór **B** naświetlono promieniowaniem o długości fali $\lambda_1 = 360$ nm stosując lampę ksenonową HSX-F300 wyposażoną w odpowiedni filtr i homogenizator wiązki. Naświetlanie prowadzono do momentu w którym nie obserwowano zmian na widmie UV-Vis (ok. 30 min) osiągając stan fotostacjonarny. Następnie zarejestrowano widmo UV-Vis, a zmierzona wartość absorbancji dla długości fali $\lambda_1 = 360$ nm wyniosła 0,16.



Rysunek 2



Rysunek 3

Polecenia:

- Oblicz stężenia przygotowywanych roztworów **A** i **B**.
- Przypisz odpowiednie sygnały w widmie ¹H NMR do izomeru **E** oraz **Z**. Oblicz ułamek molowy izomeru **E** w stanie fotostacjonarnym (PSS).

- c. Wykorzystując powyższe dane oblicz molowe współczynniki absorpcji dla izomeru **E** oraz **Z** ($\lambda = 360$ nm).
- d. Wiedząc, że energia elektronowa obliczona metodą chemii kwantowej (metoda funkcjonału gęstości, DFT) izomeru **E** wynosi $E_E = -859,385532$ a.u. zaś izomeru **Z** $E_Z = -859,361539$ a.u., oblicz stałą równowagi reakcji $E \rightleftharpoons Z$ ($T = 25$ °C). Załóż że $\Delta G^0 = \Delta E$.

Określ o ile zmieni się stosunek **Z** / **E** porównując stan równowagi oraz stan fotostacjonarny.

1 a.u. (jednostka atomowa) = $2625.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Część II.

Przeprowadzono serię eksperymentów fotokinetycznych. W tym celu przygotowano 4 roztwory związku o stężeniu identycznym jak roztwór **B** (część 1), a następnie roztwory te naświetlano przez 30 minut lampą ksenonową HSX-F300 osiągając stan fotostacjonarny. Po wyłączeniu źródła promieniowania, rejestrowano wartości absorbancji w $\lambda = 360$ nm w 5-minutowych odstępach czasu (reakcja $Z \rightarrow E$). Eksperymenty przeprowadzono odpowiednio w temperaturach 40 °C, 45 °C, 50 °C i 55 °C stosując przystawkę Peltiera. Uzyskane wartości absorbancji dla każdego roztworu zestawiono w **tabeli 1**.

Załącz, że krótkie naświetlenie promieniowaniem $\lambda = 360$ nm w trakcie pomiaru absorbancji nie ma wpływu na proces.

Tabela 1. Wartości absorbancji mierzone dla długości fali $\lambda = 360$ nm dla roztworów w temperaturach 40-55 °C.

t / min	T = 40 °C	T = 45 °C	T = 50 °C	T = 55 °C
0	0,160	0,160	0,160	0,160
5	0,161	0,163	0,164	0,165
10	0,164	0,166	0,167	0,170
15	0,164	0,167	0,169	0,173
20	0,166	0,169	0,172	0,176
25	0,168	0,172	0,176	0,182
30	0,169	0,174	0,178	0,185
35	0,171	0,175	0,181	0,188
40	0,174	0,180	0,186	0,194
45	0,174	0,180	0,186	0,196
50	0,177	0,184	0,191	0,201
55	0,179	0,186	0,194	0,205
60	0,180	0,188	0,196	0,209
65	0,181	0,189	0,199	0,212
70	0,183	0,192	0,202	0,216
75	0,185	0,194	0,205	0,220
80	0,185	0,195	0,206	0,222
85	0,187	0,197	0,209	0,225
90	0,190	0,201	0,213	0,230
95	0,192	0,203	0,216	0,234
100	0,193	0,205	0,219	0,238

Polecenia:

- a. Wykorzystując scałkowaną formę równania kinetycznego, wyznacz stałe szybkości reakcji izomeryzacji $Z \rightarrow E$ dla wszystkich temperatur oraz wartości czasów $t_{1/2}$.

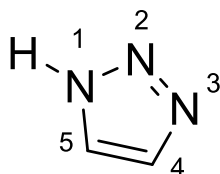
$$\ln(A_{t=\infty} - A_t) = \ln(A_{t=\infty} - A_{t=0}) - kt$$

- b. Wyznacz wartość energii aktywacji.
- c. Oszacuj wartość stałej szybkości reakcji oraz $t_{1/2}$ dla temperatury $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ZADANIE B5

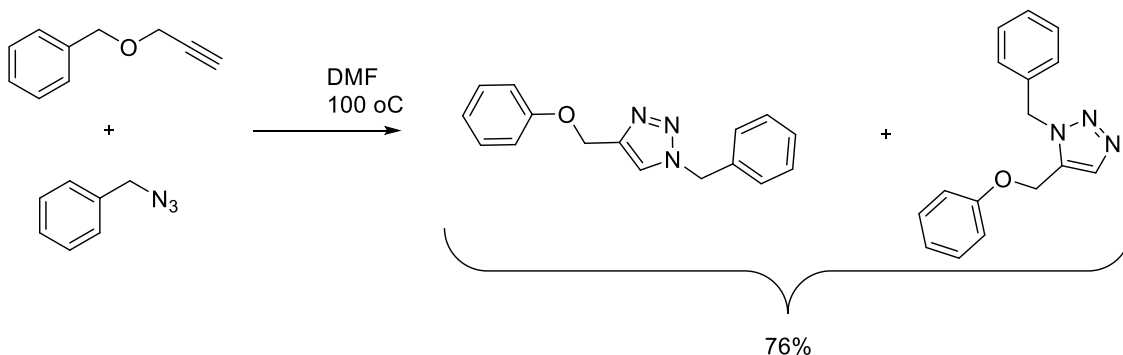
Raz, dwa, trzy triazol

1,2,3-Triazole (Rys. 1) są ważną klasą aromatycznych związków heterocyklicznych, szeroko wykorzystywaną w syntezie organicznej, chemii medycznej oraz biokoniugacji.



Rysunek 1 Struktura 1,2,3 – triazolu wraz z przyjętą numeracją.

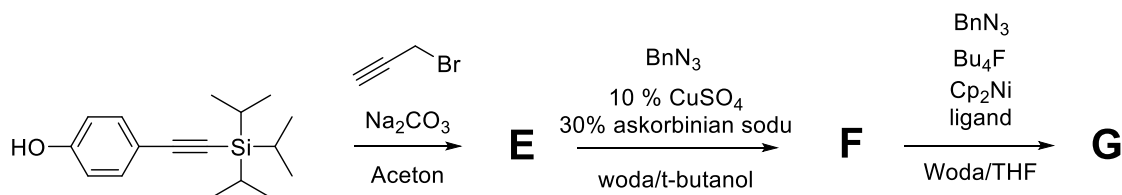
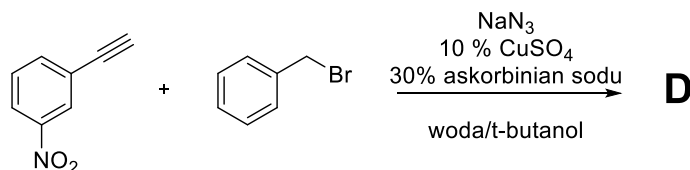
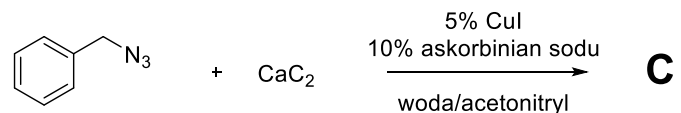
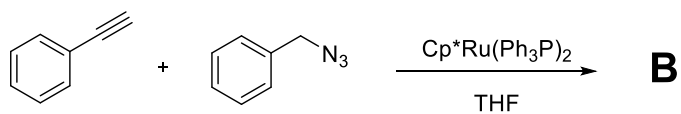
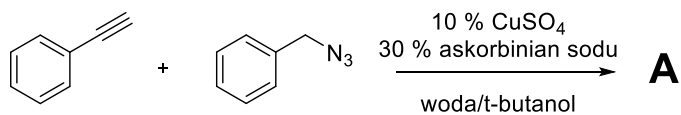
Klasyczną metodą ich otrzymywania jest cykloaddycja azydków organicznych do alkinów, w której fragment azydkowy i alkinowy tworzą pięcioczłonowy pierścień triazolowy. Termiczna, niekatalizowana reakcja azydku z alkinem prowadzi zwykle do mieszaniny regioizomerów, co ogranicza jej zastosowanie w syntezie selektywnej (schemat 1).



Schemat 1 Termiczny wariant syntezy 1,2,3-triazoli.

Przełomem okazał się wariant katalizowany związkami miedzi(I), znany jako CuAAC (*copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*) – katalizowana miedzią(I) cykloaddycja azydków i alkinów. Reakcja ta jest jednym z najważniejszych przykładów „click chemistry” – „chemii kliknięć”, a rozwój tej koncepcji został uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 2022 roku.

Zastosowanie odpowiednich katalizatorów metalicznych pozwala kontrolować regioselektywność reakcji: związki miedzi(I) prowadzą zwykle do 1,4-dipodstawionych triazoli, natomiast wybrane katalizatory rutenowe lub nikłowe mogą prowadzić do izomerów 1,5. Na schemacie 2 przedstawiono kilka przykładów wykorzystania katalizatorów metalicznych w syntezie triazoli.



Polecenia:

- Narysuj struktury związków **A-G**.
- Wyłumacz jaka jest rola askorbinianu sodu w reakcjach gdzie źródłem miedzi jest CuSO_4 . Dlaczego jest on używany w nadmiarze względem CuSO_4 ?
- Jaka jest rola askorbinianu sodu w reakcjach gdzie źródłem miedzi jest CuI ?
- Które z poniższych technik analitycznych, stosowane samodzielnie i bez użycia wzorców, pozwolą na jednoznacznie stwierdzenie czy próbka otrzymanego 1,2,3-triazolu jest czystym izomerem 1,4, czystym izomerem 1,5 czy mieszaniną tych izomerów? Każdą odpowiedź uzasadnij.

- Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (w tym widma dwuwymiarowe)
- Niskorozdzielcza spektrometria mas
- Wysokorozdzielcza spektrometria mas
- Spektroskopia UV-VIS
- Wysokosprawna chromatografia cieczowa
- Wysokosprawna chromatografia cieczowa z chiralną kolumną
- Chromatografia gazowa

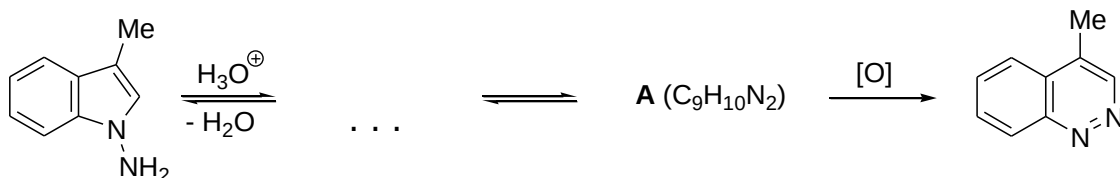
Przemiany pierścieni heterocyklicznych

Reakcje obejmujące:

- zamianę jednego lub kilku atomów pierścienia heterocyklicznego,
- ekspansję pierścienia poprzez wstawienie (insercję) atomu,
- kontrakcję pierścienia poprzez usunięcie (delecję) atomu

są podstawą bardzo użytecznych metod otrzymywania trudno dostępnych układów cyklicznych. W ostatnich latach przeżywają one pewien renesans i są określane angielskim terminem „*skeletal editing*”.

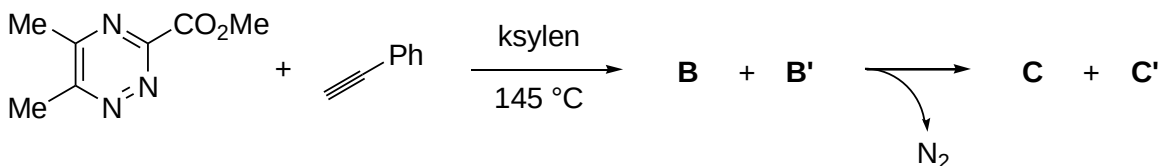
I. Przykładem powiększenia pierścienia przez insercję atomu azotu jest reakcja *N*-aminoindoli w wodnym roztworze kwasu, w obecności utleniacza (zwykle nitrobenzen). Pierwszym etapem jest katalizowana kwasem Brønsteda addycja wody do ugrupowania enaminowego:



Polecenie:

a. Zaproponuj mechanizm tej reakcji oraz strukturę produktu pośredniego **A**, który bezpośrednio ulega utlenieniu do 1,2-diazanaphtalenu (nazwa zwyczajowa: cinnolina).

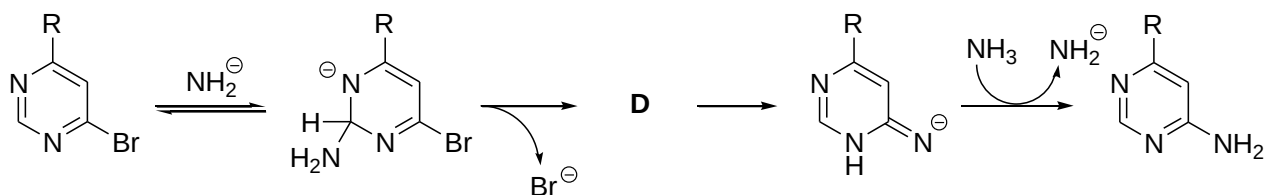
II. Ważnym przekształceniem, zachowującym zazwyczaj rozmiar pierścienia, jest reakcja Dielsa-Aldera azyn (czyli pochodnych benzenu, w których co najmniej jeden fragment CH pierścienia został zamieniony przez atom azotu; najprostszy przykład: pirydyna), reagujących w tym przypadku jako cykliczne dieny. Reakcja zachodzi tym łatwiej, im więcej jest atomów azotu w pierścieniu, ze względu na zmniejszającą się energię stabilizacji rezonansowej. Utworzone addukty zazwyczaj ulegają rearomatyzacji poprzez eliminację trwałych cząsteczek takich jak N₂ lub RCN.



Polecenie:

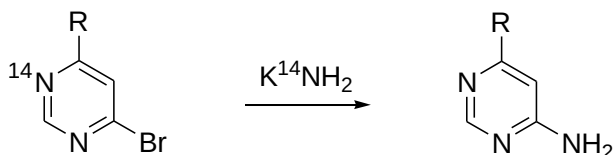
b. Podaj wzory regioizomerycznych adduktów **B**, **B'** oraz utworzonych z nich aromatycznych produktów **C**, **C'**.

III. Klasycznym przykładem zamiany atomów azotu w pierścieniu 1,3-diazyny (czyli 1,3-diazabenzenu, zwyczajowa nazwa: pirymidyna) jest reakcja podstawienia bromu anionem amidkowym NH₂⁻. Pozornie jest to zwykle podstawienie S_NAr anionu bromkowego przez NH₂⁻, jednak mechanizm jest bardziej skomplikowany, rozpoczyna się od ataku nukleofilowego na pozycję pierścienia zajmowaną przez wodór:

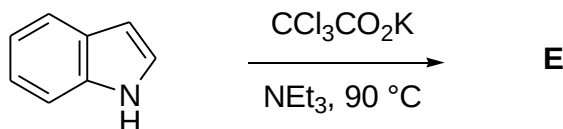


Polecenia:

- c. Podaj strukturę związku pośredniego **D** wiedząc, że *nie* zawiera on pierścienia aromatycznego, za to zawiera grupę cyjanową (CN), oraz że jego dalsze przekształcenie obejmuje atak nukleofilowy azotu na tę grupę.
- d. W poniższej reakcji, z udziałem znakowanej izotopowo diazyny ze znakowanym amidkiem potasowym, zaznacz położenie obu atomów ^{14}N w produkcie.



IV. Ogólną metodą ekspansji pierścienia jest otwarcie pierścienia trójcłonowego, utworzonego przez addycję karbenu do wiązania podwójnego w wyjściowym pierścieniu heterocyklicznym, np.:



Polecenie:

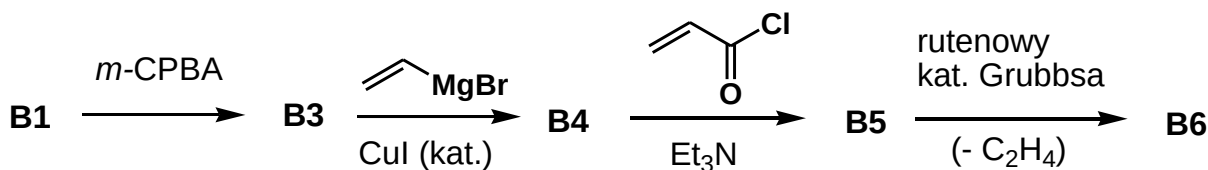
- e. Wiedząc, że trichlorooctan sodu stosunkowo łatwo ulega dekarboksylacji, a następnie szybkiej α -eliminacji anionu chlorkowego z wytworzeniem dichlorokarbenu (karben o podstawowym stanie singletowym), podaj strukturę końcowego produktu **E**.

ZADANIE B7

Izomery w chemii organicznej i ich reakcje

I. W Związki **A**, **B** i **C** to pochodne aromatyczne o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. Na ich widmach ^{13}C NMR widocznych jest po pięć sygnałów. Związki **A** i **B** poddane działaniu zasady (np. NaH) reagują z bromkiem allilu tworząc odpowiednio **A1** i **B1**, natomiast **C** nie ulega żadnej reakcji w tych warunkach. W wyniku intensywnego ogrzewania **A1** i **B1** tylko ten pierwszy reaguje i przekształca się w **A2**. Reakcja **A2** z *m*-CPBA a następnie ogrzewanie w obecności zasady prowadzi do heterocyklicznego produktu **A3**. Natomiast **B** w wyniku utleniania CrO_3 w środowisku kwasowym a następnie reakcji z chlorkiem tionylu prowadzi do **B2**, który w obecności AlCl_3 łatwo reaguje z **C**, tworząc **C1** jako główny produkt.

B1 wykorzystano w poniższej syntezie związku **B6** o masie molowej $218 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ostatnim etapem tej syntezy jest reakcja metatezy olefin, za której rozwój przyznano Nagrodę Nobla w 2005 r. W reakcji tej najczęściej stosuje się odpowiedni katalizator rutenowy, np. opracowany przez Grubbsa.



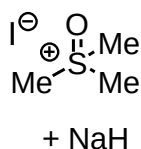
m-CPBA - kwas meta-chloroperoksybenzoesowy

Polecenia:

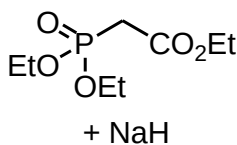
a. Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** oraz produktów z nich otrzymanych: **A1-A3**, **B1-B6** oraz **C1**.

b. Podaj produkty reakcji związku **C1** z następującymi odczynnikami:

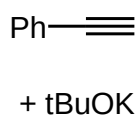
a) produkt **C2**



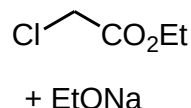
b) produkt **C3**



c) produkt **C4**



d) produkt **C5**



II. Związki **D**, **E** i **F** to dieny o wzorze sumarycznym C_7H_{10} , które biorą udział w reakcji Dielsa-Aldera. Na widmie ^{13}C NMR dienu **D** widocznych jest pięć sygnałów, a na pozostałych występuje siedem pików. Tylko dien **E** jest chiralny. W wyniku ozonolizy **D** i **E** jednym z produktów jest glioksal $(\text{CHO})_2$, natomiast ozonoliza **F** prowadzi do produktu o masie molowej $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz trzech cząsteczek formaldehydu. W wyniku reakcji Dielsa-Aldera z udziałem fumaranu dietylu z **D** i **E** możliwe jest powstanie dwóch diastereoizomerów (**D1** i **D1'** oraz **E1** i **E1'**). Reakcja **F** z tym samym dienofilem prowadzi wyłącznie do jednego produktu **F1**. Wszystkie [4+2] cykloaddukty są chiralne (racematy).

W rozważaniach zakładamy że dieny nie ulegają izomeryzacji w warunkach reakcji.

Polecenia:

a. Narysuj wzory strukturalne związków **D**, **E**, **F** oraz [4+2] cykloadduktów (**D1** i **D1'**, **E1** i **E1'** oraz **F1**). Nie jest istotne, który z diastereoizomerów przypiszemy jako **D1** czy **D1'**; to samo dotyczy **E1** i **E1'**.

b. Narysuj wszystkie możliwe diastereoizomery jakie mogą powstać w przypadku reakcji dienu **E** z nadmiarem czterotlenku osmu (lub katalityczną ilością OsO_4 wobec dużego nadmiaru odpowiedniego utleniacza).

III. Związki **G**, **H** i **I** to nienasycone pochodne karbonylowe o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, a na ich widmach ^{13}C NMR widocznych jest po osiem sygnałów. Ponadto każdy z nich zawiera podstawnik fenyłowy (-Ph). W wyniku ich uwodornienia na katalizatorze palladowym powstają odpowiednie produkty **G1**, **H1** i **I1** o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, spośród których tylko **H1** jest chiralny, natomiast reakcji jodoformowej ulegają **G1** i **H1**.

G, **H** i **I** w obecności zasady reagują z malonianem dimetylu (r. Michaela) prowadząc do produktów **G2**, **H2** i **I2**, spośród których tylko **I2** jest związkiem achiralnym.

Polecenia:

- a. Narysuj wzory strukturalne związków **G**, **H**, **I** oraz produktów reakcji z ich udziałem (**G1**, **G2**, **H1**, **H2**, **I1**, **I2**).
- b. Związek **G** poddano działaniu NaBH_4 otrzymując **G3**, który następnie ogrzewano z ortoocetanem trietylu w kwasie octowym, w wyniku czego powstał związek **G4** o masie molowej $218 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Podaj wzory strukturalne związków **G3** i **G4**.

ZADANIE B8

Oznaczanie chlorku rtęci

Odważono 1,0117 g chlorku rtęci(II) do kolby miarowej o poj. 100 cm^3 i rozpuszczono go w wodzie dopełniając następnie kolbę do kreski wodą. Do kolby stożkowej ze szlifem pobrano $25,0 \text{ cm}^3$ roztworu, dodano 2 g jodku potasu i mieszano do rozpuszczenia soli. Następnie dodano 10 cm^3 15%-owego roztworu wodorotlenku potasu, mieszaninę 3 cm^3 roztworu formaldehydu o stężeniu 40%, 5 kropli kleiku z gumy arabskiej. Całość mieszano przez 5 minut. W kolejnym etapie dodano 25 cm^3 kwasu octowego o stężeniu 30%, a następnie szybko 20 cm^3 roztworu jodu o stężeniu $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i zamknięto kolbę korkiem. Roztwór mieszano do całkowitego rozpuszczenia się rtęci. Nadmiar jodu odmiareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu $0,0102 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ zużywając 21,30 mL titranta wobec skrobi dodanej w formie kleiku pod koniec miareczkowania.

Polecenia:

- a. Podaj równania reakcji (zapis jonowy) zachodzących w roztworze podczas wykonywania oznaczenia.
- b. Oblicz zawartość chlorku rtęci(II) w odważce.

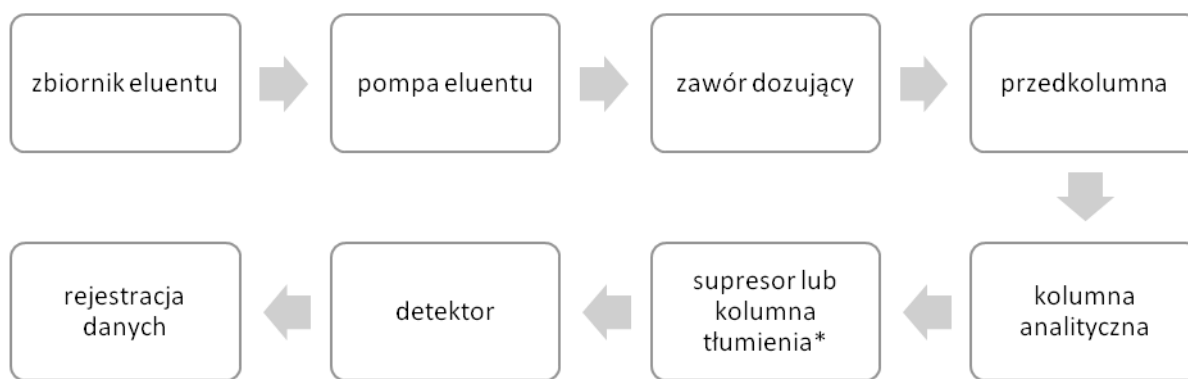
Tematyka do samodzielnego opracowania do części laboratoryjnej:

- Analiza objętościowa
 - Sposoby/warianty prowadzenia analizy miareczkowej ze względu na sposób prowadzenia oznaczenia i kolejność reakcji między analitem a roztworem mianowanym (w tym użycie substancji trzeciej);
 - Różne metody analizy objętościowej w zależności od rodzaju reakcji;
 - Roztwory, krzywe miareczkowania, punkt końcowy miareczkowania.
- Związki organiczne w analizie chemicznej
 - Ligandy i ich selektywność w kompleksowaniu metali, stabilność kompleksów, maskowanie;
 - Związki organiczne w ekstrakcji, analizie miareczkowej i spektrofotometrycznej.

Chromatografia jonowa

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

Współczesne chromatografy jonowe składają się z kilku głównych elementów przedstawionych na Rysunku 1. Pompa chromatograficzna umożliwia tłoczenie pod wysokim ciśnieniem roztworu soli, zasady, kwasu nieorganicznego lub organicznego (eluentu) przez kolumnę analityczną, poprzedzoną zabezpieczającą ją przedkolumną. Roztwór badanej próbki wprowadzany jest do strumienia eluentu za pomocą dodatkowego elementu, tj. zaworu dozującego wyposażonego w pętlę zapewniającą stałą objętość dozowanego roztworu (od 5 do 100 μL). W kolumnie analitycznej następuje rozdzielanie składników próbki, wynikające z ich różnego powinowactwa do fazy stacjonarnej wypełniającej kolumnę. Na skutek zachodzących procesów fizyko-chemicznych, 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, jednocześnie przewodnictwo eluentu, 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, gdzie przewodnictwo eluenta równe

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

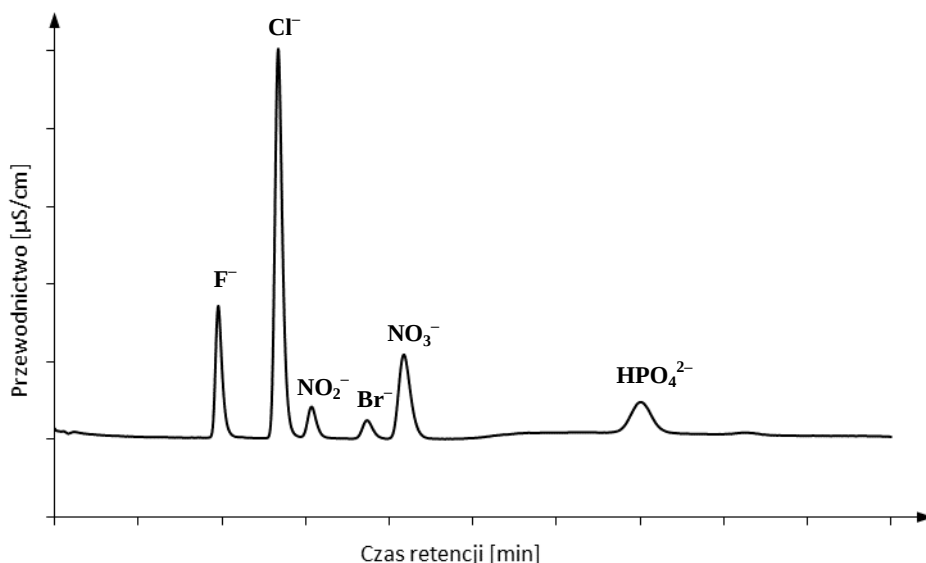
W chromatografii, rozdzielanie składników próbki jest efektem różnego powinowactwa tych związków do fazy stacjonarnej (wypełnienia kolumny). Rzeczywiste zjawiska zachodzące w kolumnie chromatograficznej mają charakter mieszany, a wiodące oddziaływania zależą od rodzaju fazy stacjonarnej, fazy ruchomej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

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

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

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

rozdzielania analitów.



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

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

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

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

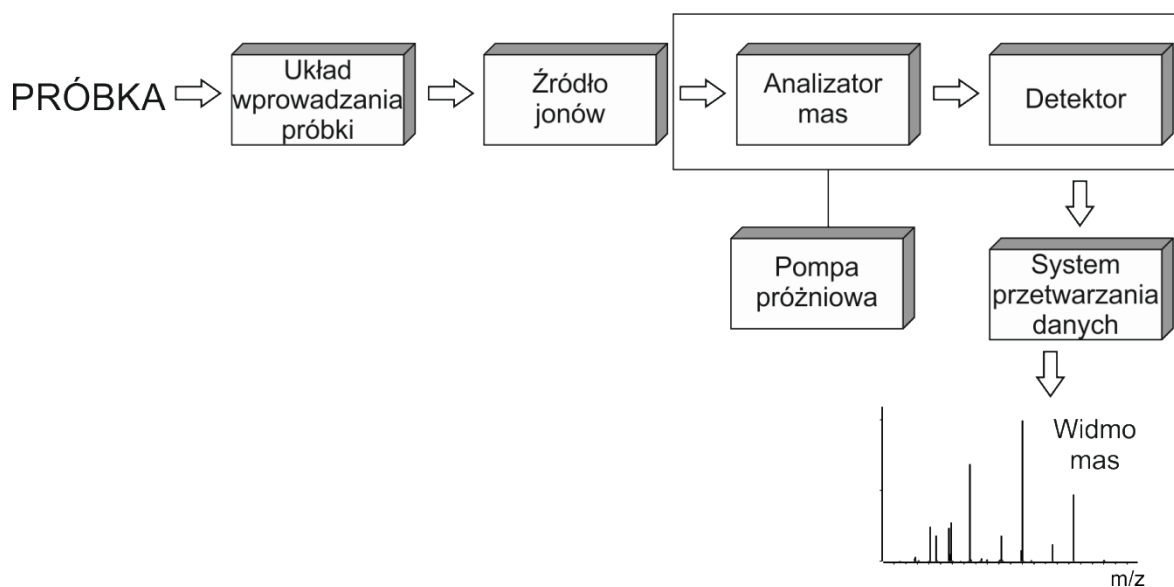
roztworu wzorcowego substancji oznaczanej) lub metodę wzorca wewnętrznego (inaczej nazywaną też metodą standardu wewnętrznego (dodanie znanej ilości roztworu wzorcowego innej substancji niebędącej oznaczanym analitem)).

Literatura:

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

Spektrometria mas

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



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

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

Źródła jonów

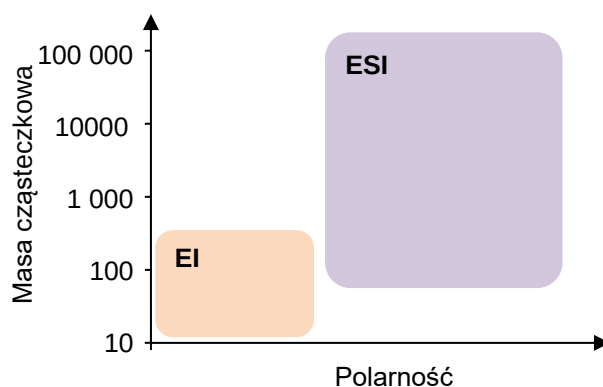
Jak wspomniano, w spektrometrze mas można analizować wyłącznie cząstki naładowane, a zatem w pierwszej kolejności należy analit zjonizować i wprowadzić go do obszaru wysokiej próżni. Istnieje kilkanaście technik jonizacji, czyli typów źródeł jonów, dostosowanych do różnych rodzajów próbek, z których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

Jonizacja elektronami (EI) jest najstarszą techniką jonizacji 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:



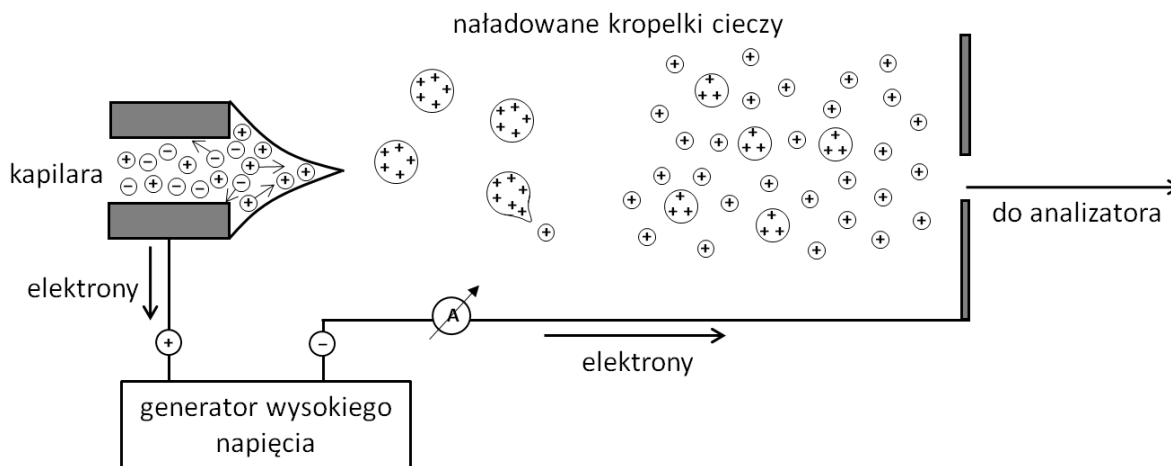
Znacznie rzadziej dochodzi do wychwytu elektronu przez cząsteczki i utworzenia anionorodników, gdyż stabilność anionorodników związków organicznych jest na ogół niska i łatwo tracą one wychwycony elektron. Niemniej jednak powstające na skutek jonizacji elektronami jony mają nieparzystą liczbę elektronów, 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. Zakresy stosowania technik jonizacji EI i ESI

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



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

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

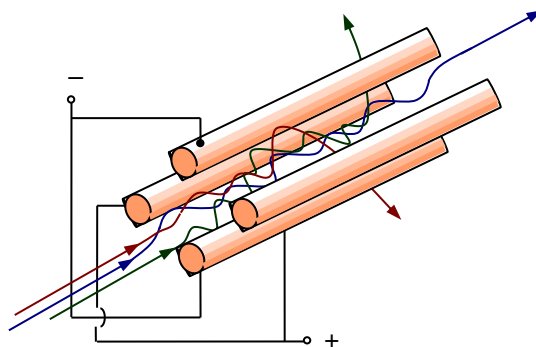
W procesie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie generowane są wyłącznie jony parzystoelektronowe. Do ich powstania dochodzi w wyniku przyłączenia lub utraty cząstki o parzystej liczbie elektronów i obdarzonej ładunkiem (np. Na^+). Wyjątkiem jest tu proton, nieposiadający w swych powłokach walencyjnych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

Analizatory

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

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

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



Rysunek 4. Schemat budowy analizatora kwadrupolowego

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

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

Fragmentacja jonów

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

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

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

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

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

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

Interpretacja widm mas

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

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

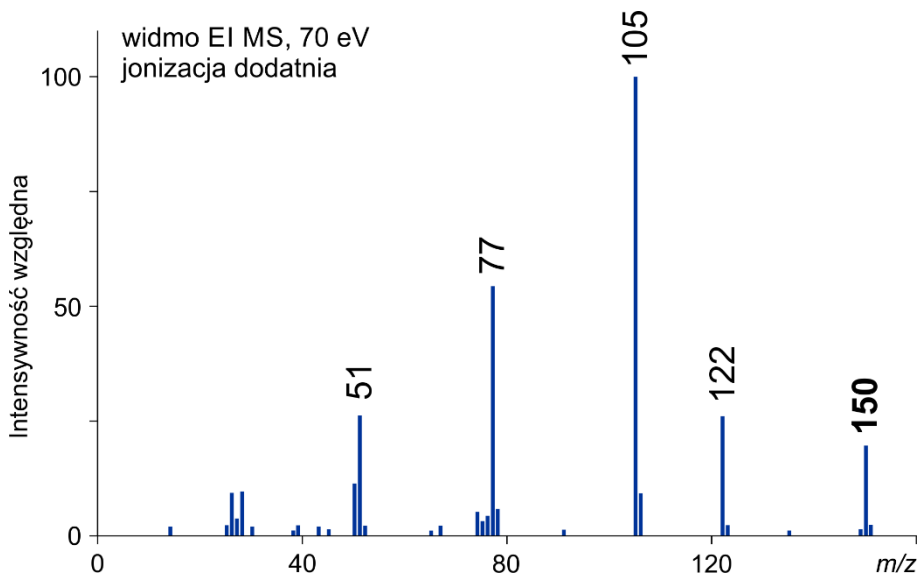
Tabela 1. Przykładowe fragmenty obojętne, tracone w wyniku fragmentacji jonów

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

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

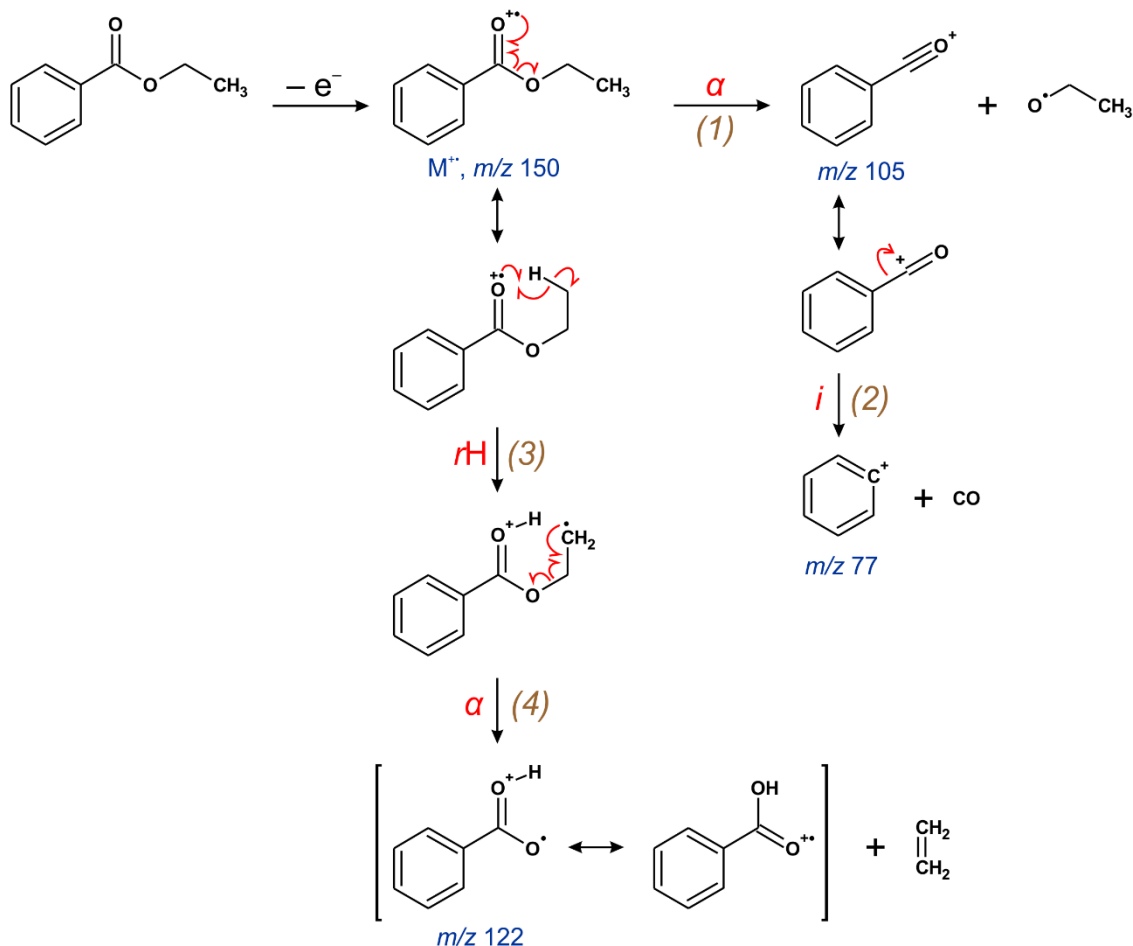
A. Widmo EI MS benzoesanu etylu

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



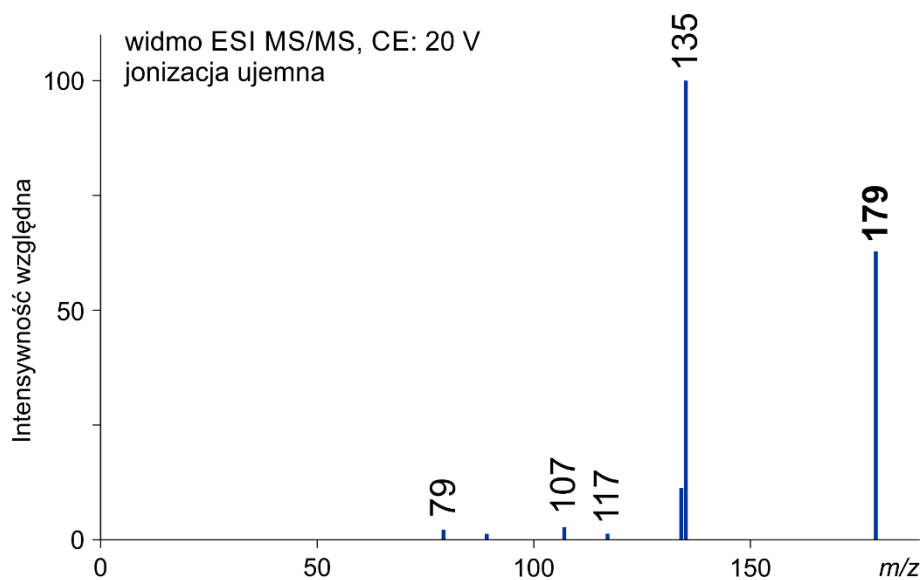
Rysunek 6. Ścieżki fragmentacji benzoesu etylu ($M^{\bullet+}$ m/z 150)

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

B. Widma ESI MS/MS kwasu kawowego

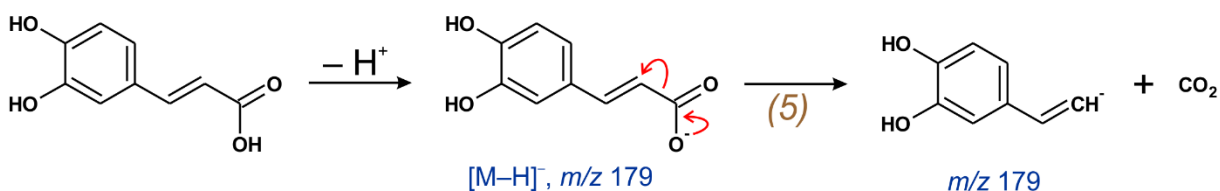
Jony parzystoelektronowe, jakimi są jony pseudocząsteczkowe $[M - H]^-$ i $[M + H]^+$, w wyniku fragmentacji najczęściej tracą cząsteczkę obojętną. Można to obserwować na przykładzie fragmentacji kwasu kawowego ($C_9H_8O_4$, $M = 180$ u).

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



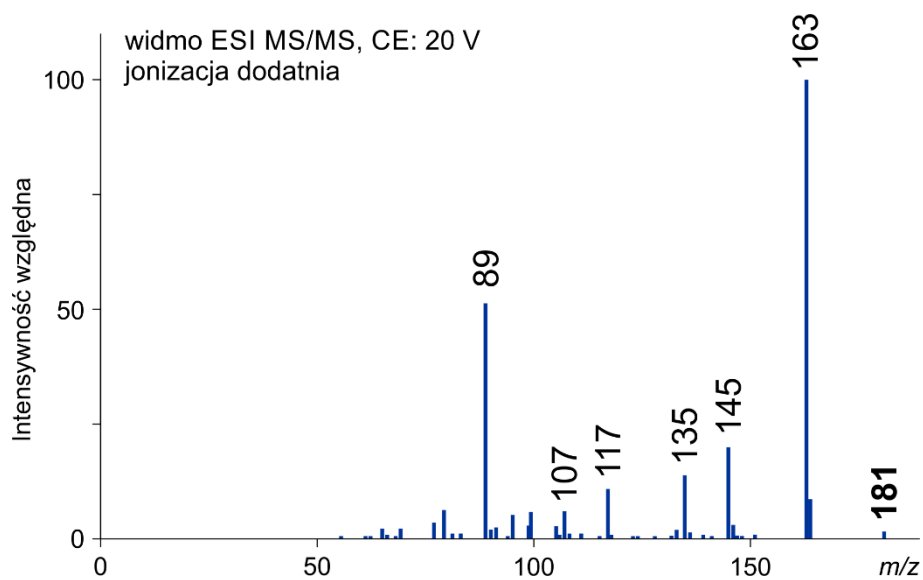
Rysunek 7. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów ujemnych przy energii kolizji 20 V

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

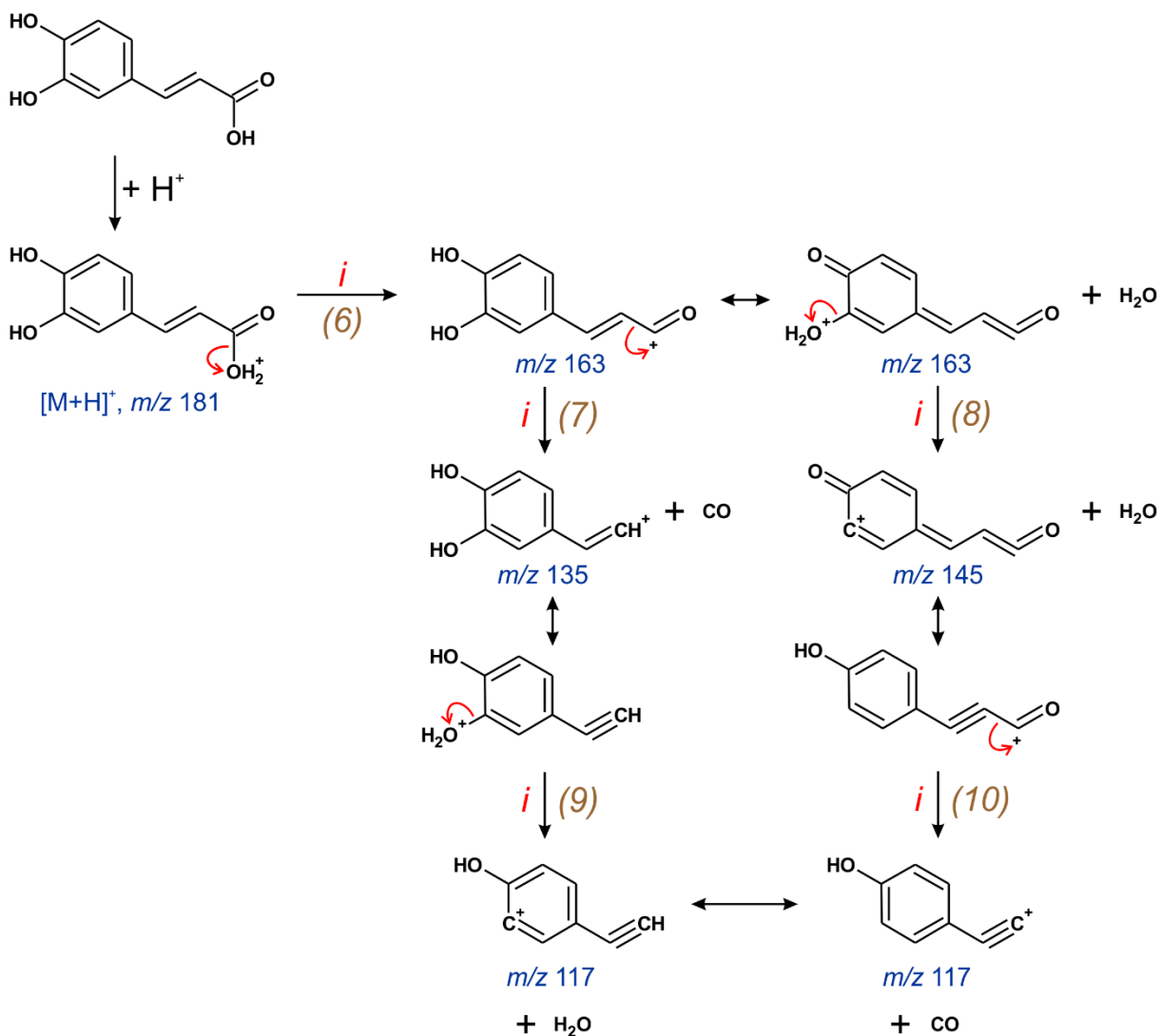


Rysunek 8. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodzące dla jonu $[M - H]^-$ (m/z 179)

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



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



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

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

Literatura

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

Miareczkowa analiza ilościowa

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

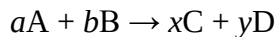
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę należy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

Pojęcie dokładnie (w przepisie - zapis na przykład objętości z dokładnością do 0,01 cm³) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją +/- 10% nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok. 70 cm³, a pobrano dokładnie 25,00 cm³ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm³ wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności 50,00 cm³. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, tak jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariancie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariancie 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 , masę substancji A, m_A , określamy równaniem:

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

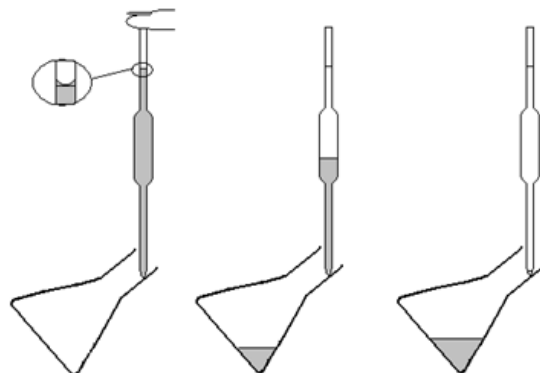
Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$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

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

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

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

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



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

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do wysokości kilku centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetę dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy, dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzanie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

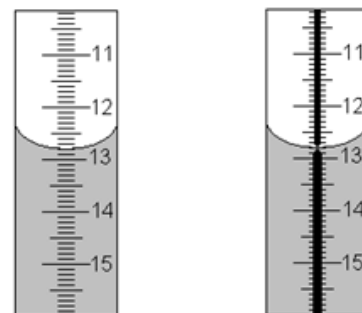
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne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

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

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

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

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach zmiana



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

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

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

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

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

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

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