

## CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### ZADANIE A1

#### **Równowaga chemiczna**

Równowaga chemiczna to stan układu chemicznego, w którym makroskopowo nie zachodzą żadne zmiany. Taki skład danego układu opisuje, w danej temperaturze, wartość **stałej równowagi reakcji  $K$** . Jest ona zdefiniowana jako stosunek iloczynu równowagowych ciśnień (symbol  $K_p$ ), stężeń ( $K_c$ ), ułamków molowych ( $K_x$ ) produktów i substratów, podniesionych do potęg równych ich współczynnikom stechiometrycznym w równaniu reakcji.

**Stężeniowa stała równowagi  $K_c$**  – Dla reakcji  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  zachodzącej w roztworze ciekłym pomiędzy substancjami A, B, C i D aż do ustalenia równowagi, wygodnie jest zdefiniować bezwymiarową stężeniową stałą równowagi  $K_c$ , w której równowagowe stężenia podzielone są przez stężenia standardowe  $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ :

$$K_c = \frac{([C]/c^0)^c \cdot ([D]/c^0)^d}{([A]/c^0)^a \cdot ([B]/c^0)^b}$$

W praktyce, ponieważ  $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ , równanie często upraszcza się do formy zawierającej molowe stężenia równowagowe:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

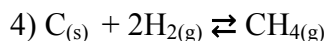
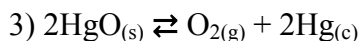
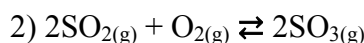
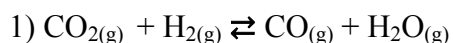
Symbole w nawiasach kwadratowych, np.  $[A]$ , oznaczają stężenia równowagowe (w  $\text{mol/dm}^3$ ), tzn. po ustaleniu stanu równowagi, z reguły inne niż stężenia chwilowe (tzn. w trakcie podążania układu do stanu równowagi). Często stężenia chwilowe, dla odróżnienia od równowagowych, oznacza się literą  $c$  z odpowiednim indeksem, a nie poprzez ujęcie symbolu substancji w nawiasy kwadratowe. Ze względu na to, że wartość  $K_c$  (w stałej temperaturze) nie zależy od wyjściowych stężeń reagentów, każda zmiana stężenia jednego z reagentów spowoduje spontaniczną zmianę pozostałych, tak by wartość  $K_c$  pozostała niezmienną. W wyrażeniu na stężeniową stałą równowagi nie występują w sposób jawny czyste substancje stałe (na przykład osady w obliczeniach iloczynu rozpuszczalności), czy rozpuszczalnik (woda) dla rozcieńczonych roztworów, chociaż ich właściwości termodynamiczne wpływają na wartość stałej równowagi.

**Tzw. iloraz reakcji  $Q_c$**  ma analogiczną postać matematyczną jak stała  $K_c$ , ale uwzględnia także stężenia chwilowe, na przykład początkowe, a niekoniecznie równowagowe. Porównanie aktualnej wartości  $Q_c$  z  $K_c$  pozwala przewidzieć, w którą stronę będzie przebiegać reakcja, by osiągnąć stan równowagi: jeśli  $Q_c < K_c$ , to reakcja przebiega w prawo, do produktów; jeśli  $Q_c > K_c$ , to w lewo, do substratów.

**Ciśnieniowa stała równowagi  $K_p$**  stosowana, gdy w reakcji uczestniczą reagenty gazowe, jest opisana analogicznym wyrażeniem jak  $K_c$ , ale zamiast stężeń równowagowych stosowane są równowagowe ciśnienia cząstkowe wszystkich reagentów gazowych podzielone przez ciśnienie standardowe  $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$  (tak, aby wartość  $K_p$  była bezwymiarowa), w potęgach odpowiadających współczynnikom stechiometrycznym reakcji.

#### **Polecenia:**

a. Zapisz wyrażenia na ciśnieniowe stałe równowagi dla reakcji:



b. Wyjaśnij jak wpłynie na równowagę reakcji:  $\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)}$ :

- 1) Dwukrotny wzrost objętości reaktora,
- 2) Dwukrotne zmniejszenie ciśnienia wodoru,
- 3) Dwukrotny wzrost ciśnienia metanu.

c. Oblicz iloraz reakcji  $Q_c$ :  $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ , jeśli w mieszaninie stężenia reagentów będą równe:

1)  $c(\text{SO}_2) = 0,40 \text{ mol/dm}^3$ ;  $c(\text{O}_2) = 0,20 \text{ mol/dm}^3$ ;  $c(\text{SO}_3) = 0,10 \text{ mol/dm}^3$

2)  $c(\text{SO}_2) = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ;  $c(\text{O}_2) = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ ;  $c(\text{SO}_3) = 0,30 \text{ mol/dm}^3$

Dla tej reakcji stała równowagi  $K_c = 13$  w 900 K. Na podstawie obliczonych ilorazów reakcji odpowiedz na pytanie, w którą stronę (produktów czy substratów) zajdzie reakcja dla danych z punktu 1) oraz punktu 2).

d. Dla reakcji z punktu c:  $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ , zmierzono stężenia substratów po ustaleniu się stanu równowagi i wynosiły one:  $c(\text{SO}_2) = 0,40 \text{ mol/dm}^3$  a  $c(\text{O}_2) = 0,20 \text{ mol/dm}^3$ . Oblicz równowagowe stężenie  $\text{SO}_3$ . Naszkicuj wykres zależności szybkości reakcji w prawo (w stronę produktów) i w lewo (w stronę substratów) od czasu. Naszkicuj wykres zależności stężenia produktów i sumy stężeń substratów od czasu dla tej reakcji.

## ZADANIE A2

### *Spalanie magnezu w powietrzu*

Próbkę sproszkowanego magnezu ogrzewano przez długi czas w temperaturze około 600 °C w atmosferze powietrza, w wyniku czego masa próbki zwiększyła się o 63,1%<sub>mas</sub>. W otrzymanej mieszaninie poreakcyjnej **M1** o barwie zielonkawo-żółtej zidentyfikowano dwie fazy krystaliczne (**A** oraz **B**). Do próbki **M1** dodano około 50 cm<sup>3</sup> wody i roztwór ogrzano, czemu towarzyszyło wydzielanie się lotnego związku **X** o charakterystycznym zapachu. Po odparowaniu wody i wyprażeniu produktu hydrolizy, otrzymano biały proszek. W jego składzie zidentyfikowany jedynie związek **A**, który jest izostrukuralny z chlorkiem sodu.

### Polecenia:

a. Napisz równania reakcji zachodzących podczas wygrzewania magnezu w powietrzu.

b. Podaj skład ilościowy mieszaniny **M1**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.

c. Podaj równania reakcji hydrolizy związków znajdujących się w mieszaninie **M1**.

d. Omów i naszkicuj budowę przestrzenną cząsteczki związku **X**.

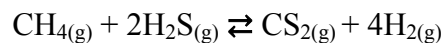
e. Związek **X** powstaje również w reakcji redukcji anionu azotanowego(V) za pomocą glinu w środowisku alkalicznym. Napisz równanie tej reakcji w formie jonowej.

f. Podaj liczbę koordynacyjną jonu  $\text{Mg}^{2+}$  w strukturze związku **A**.

## ZADANIE A3

### *Wyznaczanie stałej równowagi reakcji poprzez „zamrożenie stanu równowagi”*

Mieszaninę metanu i siarkowodoru w stosunku objętościowym 1:2 umieszczono w reaktorze zawierającym katalizator platynowy i ogrzano do temperatury  $T = 700 \text{ °C}$ , w której ustaliła się równowaga reakcji:



Zmierzone w stanie równowagi ciśnienie w reaktorze wynosiło  $p = 100658,4 \text{ Pa}$ . Następnie po szybkim ochłodzeniu układu, mieszaninę reakcyjną przepuszczono przez szeregowo połączone naczynia zawierające:

1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2)  $\text{CaCl}_2$ , 3) roztwór  $\text{KOH}$  w etanolu. Po zakończeniu doświadczenia łączny przyrost masy w naczyniu 1 i 2 wyniósł  $m_{1,2} = 325,1 \text{ mg}$  (odpowiada to masie  $\text{H}_2\text{S}$  w mieszaninie poreakcyjnej). Roztwór w naczyniu 3, który pochłonął ilościowo zawarty w reaktorze  $\text{CS}_2$ , utleniono za pomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$ , w wyniku czego cała ilość siarki przeszła w kwas siarkowy(VI). Z otrzymanego roztworu strącono za pomocą chlorku baru, siarczan(VI) baru o  $m = 331,9 \text{ mg}$ .

*Uwaga: Gazy należy potraktować jako doskonałe.*

### **Polecenia:**

- Napisz wyrażenie określające bezwymiarową stałą równowagi ( $K_p$ ) zachodzącej reakcji. Zastosuj odpowiednie ciśnienia cząstkowe.
- Podaj równanie reakcji strącania siarczan(VI) baru, którą zastosowano w doświadczeniu.
- Oblicz łączną liczbę moli gazu w reaktorze w stanie równowagi.
- Oblicz równowagowe wartości ułamków molowych wszystkich reagentów.
- Oblicz stałą równowagi reakcji ( $K_p$ ).

### **ZADANIE A4**

#### ***Analiza dwóch związków organicznych***

Związki organiczne **X** i **Y** o takim samym składzie pierwiastkowym (C – 75,76%, H – 7,42% oraz tlen) i masie molowej równej 190 g/mol poddano analizie chemicznej. W wyniku reakcji związku **X** z wodno-metanolem roztworem NaOH, a następnie po zakwaszeniu nadmiarem 5% kwasu solnego, uzyskano produkty **A** i **B**. Analogiczna reakcja z udziałem **Y** prowadzi do produktów **C** i **D**. W wyniku działania wodoru (1 bar, 20 °C) w obecności katalizatora palladowego (Pd/C) na związek **X** otrzymany został chiralny produkt **E** o masie molowej 192 g/mol. Związek **Y** w tych samych warunkach daje achiralny produkt **F**<sup>\*)</sup> o takiej samej masie molowej. Wiadomo również że związki **A** i **C** oraz odpowiednio **B** i **D** mają takie same wzory sumaryczne. Ponadto związki **A**, **B** i **C** reagują z wodnym roztworem NaOH tworząc sole. Stwierdzono, że związki **A** i **C** zawierają po dwie grupy metylowe. Po dodaniu do mieszaniny związków **B** i **D** nadmiaru wody bromowej, reakcji ulega jedynie związek **B** tworząc produkt **B1** o masie molowej 266 g/mol. Natomiast dodanie do wspomnianej mieszaniny stężonego roztworu HBr powoduje wyłącznie reakcję związku **D** i powstanie produktu **D1** o masie molowej 171 g/mol.

<sup>\*)</sup> w tym przypadku możliwa jest również dalsza reakcja, w której jednym z powstających produktów jest toluen.

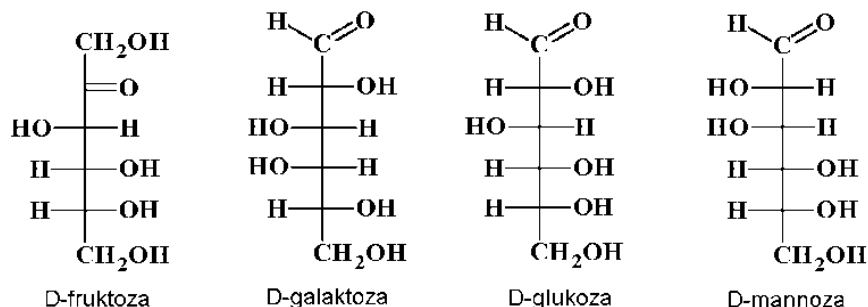
### **Polecenia:**

- Ustal i podaj wzór sumaryczny związków **X** i **Y**.
- Ustal i podaj wzory sumaryczne związków **A**, **C** oraz **B** i **D**.
- Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D** oraz **B1** i **D1**. Jeżeli warunki zadania spełnia więcej niż jedna struktura uwzględnij ją.
- Podaj wzory strukturalne związków **X** i **Y** oraz **E** i **F**. Jeżeli warunki zadania spełnia więcej niż jedna struktura wystarczy podać jedną z nich.
- Narysuj strukturę związku **E** o konfiguracji absolutnej *R*.

### **ZADANIE A5**

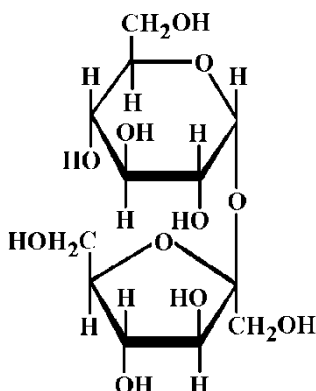
#### ***Wzory cukrów. Konstrukcja wzorów disacharydów***

Na rysunku podane są wzory rzutowe (Fischera) i nazwy zwyczajowe czterech najbardziej znanych monosacharydów:



### Polecenia:

- a. Wskaż, które z nich należą do grupy aldoheksoz, a które do ketoheksoz.
- b. Jaki czynnik decyduje o przynależności danego monosacharydu do szeregu konfiguracyjnego D?
- c. Jaką ogólną nazwę można nadawać monosacharydom, których łańcuch jest o jeden atom węgla krótszy od podanych wyżej?
- d. Narysuj wzór rzutowy Fischera L-glukozy.
- e. Trwałymi formami monosacharydów są układy cykliczne. W wyniku jakiej reakcji tworzą się takie układy? Jako przykłady modelowe zapisz równania reakcji aldehydu octowego z alkoholem etylowym (tworzenie półacetalu) oraz wewnątrzcząsteczkową reakcję w 5-hydroksypentanal.
- f. Narysuj wzory Hawortha czterech form cyklicznych, które mogą utworzyć się z D-glukozy. Jak nazywamy formy sześcioczłonowe, a jak pięcioczłonowe? Wskaż nowe centra asymetrii w tych wzorach. Które z tych form określamy jako izomery  $\alpha$  (anomery  $\alpha$ ), a które jako anomery  $\beta$ ?
- g. Wzór cząsteczki cukru można narysować inaczej, stosując wzór konfiguracyjny i zaznaczając w odpowiednich miejscach wiązania w postaci klina pełnego (wiązanie położone nad płaszczyzną umowną) albo klina przerywanego (wiązanie skierowane w stronę przeciwną – w dół). Narysuj podane cztery wzory form cyklicznych D-glukozy w tej konwencji (w takich wzorach pomija się na ogół atomy wodoru).
- h. Produkty reakcji cukrów z alkoholami nazywamy glikozydami. Glikozydy to szczególny rodzaj acetalu. Jako modelowe przykłady otrzymywania acetalu zapisz równania reakcji półacetalu z pkt. e z etanolem.
- i. Gdy reszta hydroksylowa tworząca glikozyd pochodzi od drugiego cukru, to otrzymujemy disacharyd. Poniżej pokazany jest wzór disacharydu sacharozy (w odwzorowaniu Hawortha):



Na przedstawionym wzorze:

- i) wskaż wiązanie glikozydowe,
  - ii) ustal nazwy monosacharydów wchodzących w skład tego disacharydu,
  - iii) określ rodzaj konfiguracji ( $\alpha$  czy  $\beta$ ) na atomach węgla tworzących wiązanie glikozydowe.
- j. Zgodnie z konwencją podaną w pkt. g narysuj konfiguracyjny wzór sacharozy.

- k. Czy sacharoza należy do tzw. cukrów redukujących czy nieredukujących?
- l. Stosując odwzorowanie Hawortha narysuj wzór celobiozy wiedząc, że jej cząsteczka zbudowana jest z dwóch cząsteczek D-glukozy (pierścienie sześciocłonowe). Wiązanie glikozydowe utworzone jest przez grupę hydroksylową w pozycji 4 jednej z nich oraz ma konfigurację typu  $\beta$ . Czy celobioza jest cukrem redukującym czy nieredukującym?

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

### **CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE**

#### **ZADANIE B1**

##### ***Równowaga chemiczna***

Zmieszano 0,5 mola etanolu z 0,6 mola kwasu octowego, dodano kwas siarkowy(VI) i ogrzewano do ustalenia równowagi. Zapisz równanie reakcji estryfikacji. Jakie będą liczby moli i ułamki molowe poszczególnych reagentów w stanie równowagi jeżeli stała stężeniowa reakcji estryfikacji  $K_c = 4,0$ ?

#### **ZADANIE B2**

##### ***Równowagi kwasowo-zasadowe i strącenia***

Pojęcie równowagi chemicznej można zastosować do każdej reakcji chemicznej, w szczególności do reakcji dysocjacji kwasów/zasad i reakcji strącania.

Kwas siarkowy(VI) jest kwasem dwuprotonowym, uznawanym za mocny kwas. Ujemne logarytmy z jego stałych dysocjacji wynoszą:  $pK_{a1} = -3$ ,  $pK_{a2} = 2$ .

##### **Polecenia:**

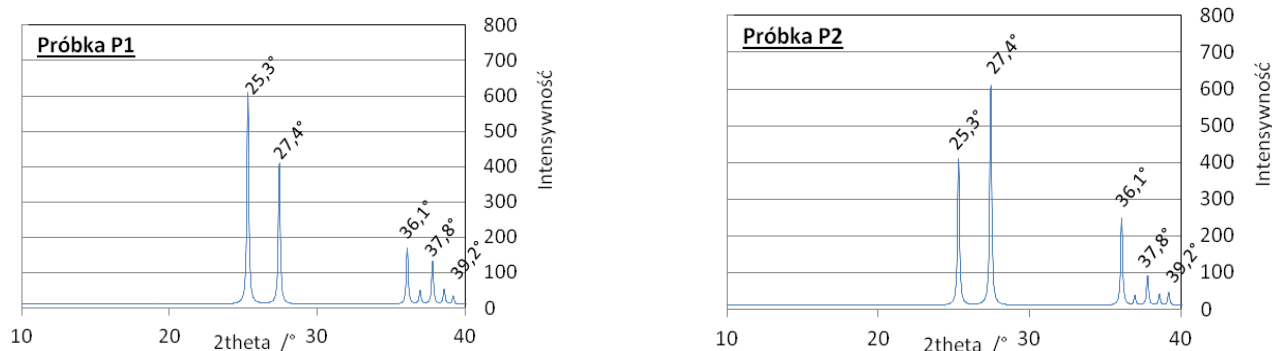
- a. Zapisz równania dysocjacji dla tego kwasu.
- b. Oblicz pH roztworu zawierającego kwas siarkowy(VI) o stężeniu  $0,020 \text{ mol/dm}^3$ :
- 1) Stosując przybliżenie, w którym uznajemy, że obie stałe dysocjacji  $K_a$  kwasu siarkowego są dużo większe od 1, czyli że kwas siarkowy jest całkowicie zdysocjowany.
  - 2) Stosując przybliżenie, w którym uznajemy, że tylko pierwsza stała dysocjacji  $K_a$  kwasu siarkowego jest dużo większa od 1, czyli że tylko w pierwszym etapie dysocjacji kwas siarkowy całkowicie dysocjuje.
  - 3) Bez żadnych przybliżeń.
- Oblicz błąd, jaki popełniamy stosując przybliżenie z punktu 1) oraz z punktu 2) i odpowiedz na pytanie, które z tych przybliżeń jest uprawnione.
- c. W chemii organicznej bardzo popularną reakcją jest nitrowanie związków aromatycznych, w której jednym z reagentów jest mieszanina kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V). W pierwszym etapie tej przemiany zachodzi dwuetapowa reakcja pomiędzy tymi kwasami, która ostatecznie prowadzi do powstania kationu nitroniowego. Zaproponuj mechanizm tej reakcji i na jej podstawie, odpowiedz na pytanie, który kwas jest mocniejszy – siarkowy(VI) czy azotowy(V) i dlaczego?
- d. Zastosowanie przybliżenia, że kwas siarkowy(VI) jest całkowicie zdysocjowany, może powodować błędy nie tylko w wyznaczaniu pH jego roztworów, ale także w wyznaczaniu rozpuszczalności trudnorozpuszczalnych siarczanów(VI).

- 1) Oblicz rozpuszczalność molową  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{p}K_{\text{s}0} = 10$ ) w wodzie, stosując przybliżenie, w którym uznajemy że obie stałe dysocjacji  $K_{\text{a}}$  kwasu siarkowego(VI) są dużo większe od 1, czyli że kwas siarkowy jest całkowicie zdysocjowany.
- 2) Bez przeprowadzania szczegółowych obliczeń wykaż, że stosując przybliżenie z punktu 1) i nie uwzględniając wartości  $\text{p}K_{\text{a}2}$  dla kwasu siarkowego(VI) popełniamy znaczny błąd. Odpowiedz na pytanie od czego on zależy. Czy rzeczywista rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$ , obliczona przy uwzględnieniu wartości  $\text{p}K_{\text{a}2}$ , będzie mniejsza czy większa niż rozpuszczalność obliczona w punkcie 1)?

### ZADANIE B3

#### *Związki tytanu*

Z ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$ ) metodą siarczanową otrzymano dwie próbki ditlenku tytanu. Próbki poddano badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej i stwierdzono, że w ich składzie występują dwie fazy krystaliczne: rutyl i anataz. Dyfraktogramy proszkowe wykonane z użyciem promieniowania  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  przedstawiono na rysunkach:



Próbkę utartego ditlenku tytanu o masie około 10 g zmieszano z 5 g węgla i umieszczono w rurze kwarcowej, przez którą przepuszczano gazowy chlor w temperaturze około 1000 °C. Skroplonym produktem reakcji był bezbarwny związek **A** o temperaturze topnienia około -25 °C, silnie dymiący w wilgotnym powietrzu na skutek hydrolizy. Z mieszaniny związku **A** z trichlorkiem fosforu otrzymano krystaliczny, żółty związek **B** o zawartości fosforu około 9%<sub>mas</sub>. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych określono, że w otrzymanym addukcie wokół tytanu występuje koordynacja oktaedryczna.

*Rutyl krystalizuje w układzie tetragonalnym, a parametry jego komórki elementarnej wynoszą  $a=4,593 \text{ \AA}$  oraz  $c=2,959 \text{ \AA}$ . W strukturze tego minerału tytan otoczony jest przez sześć atomów tlenu, które znajdują się w jednakowej odległości od atomu Ti. W komórce elementarnej rutylu występują dwa atomy tytanu zlokalizowane w narożu oraz w środku komórki.*

*Na obrazie dyfrakcyjnym struktur krystalicznych typu rutylu wygaszone są refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych  $h0l$  przy  $h+l \neq 2n$  oraz  $0kl$  przy  $k+l \neq 2n$ . Równanie kwadratowe dla układu tetragonalnego ma*

*następującą postać:  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ , gdzie:  $a, c$  – parametry komórki elementarnej;  $d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa;  $h, k, l$  – wskaźniki Millera płaszczyzny sieciowej.*

#### Polecenia:

- a. Określ, w której próbce (**P1** czy **P2**) otrzymano większą zawartość rutylu. Odpowiedź uzasadnij.
- b. Oblicz jaką liczbę cząsteczek ( $Z$ ) znajduje się w komórce elementarnej rutylu.
- c. Wyznacz trzy najkrótsze odległość Ti — Ti występujące w strukturze rutylu.

- d. Podaj wzór związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- e. Napisz równanie reakcji otrzymywania związku **A** z  $\text{TiO}_2$ .
- f. Na podstawie wybranej definicji kwasów i zasad wyjaśnij jakim reagentem jest związek **A** w reakcji z trichlorkiem fosforu.
- g. Zaproponuj budowę przestrzenną adduktu **B**.

#### ZADANIE B4

##### **Oksoborany i peroksoborany**

*Bor tworzy liczną grupę tlenowych anionów nazywanych oksoboranami, w których wokół atomu boru występują zarówno ligandy tlenkowe, jak również wodorotlenowe. Różnorodność tych związków wynika także z faktu, iż atom boru w związkach tych wykazuje zarówno liczbę koordynacyjną 3, jak i 4. Inną grupą tlenowych związków boru są peroksoborany, w których ligand tlenkowy zastąpiony jest grupą nadtlenkową. Często do tej grupy związków zalicza się również peroksohydraty oksoboranów, czyli addycyjne związki oksoboranów i nadtlenu wodoru.*

Poddano analizie elementarnej próbkę pewnego oksoboranu (związek **A1**) i ustalono, że zawiera on w swoim składzie 12,1%<sub>mas.</sub> Na i 11,3%<sub>mas.</sub> B. W wyniku wygrzewania soli **A1** w temperaturze około 400 °C następuje całkowita dehydratacja związku, czemu towarzyszy ubytek masy 47,2%<sub>mas.</sub> i powstanie soli **A2**. Związki **A1** oraz **A2** rozpuszczają się łatwo w wodzie, a w zasadowych, rozcieńczonych roztworach ulegają całkowitej hydrolizie. Próbkę soli **A1** o masie 1,81 oraz 0,8 g NaOH rozpuszczono w 30 cm<sup>3</sup> wody i do roztworu dodano 4,5 g 30%<sub>mas.</sub> nadtlenu wodoru. Po pewnym czasie z roztworu wykryształizowały bezbarwne kryształy soli **B1**, które oddzielono od roztworu i wysuszono w temperaturze pokojowej. Masa otrzymanej soli wyniosła 5,61 g. W wyniku ogrzewania tego związku w temperaturze około 400 °C powstaje oksoboran sodu o stechiometrii  $\text{NaBO}_2$ , a próbka zmniejsza swoją masę o 57,2%<sub>mas.</sub> Próbkę soli **B1** o masie 0,180 g rozpuszczono w roztworze jodku potasu (używając go w nadmiarze) i zakwaszono kwasem siarkowym(VI). Otrzymany ciemnobrunatny roztwór miareczkowano do zmiany barwy 0,100 mol/dm<sup>3</sup> roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Gdy barwa roztworu zmieniła się na jasnożółtą, dodano roztwór skrobi, który spowodował zabarwienie na kolor niebieski. Miareczkowanie ostrożnie kontynuowano do zaniku niebieskiej barwy, zużywając 23,4 cm<sup>3</sup> titranta.

Związek **B1** ze względu na swoje właściwości chemiczne, jest składnikiem m.in. proszków do prania, preparatów wybielających oraz środków dezynfekujących.

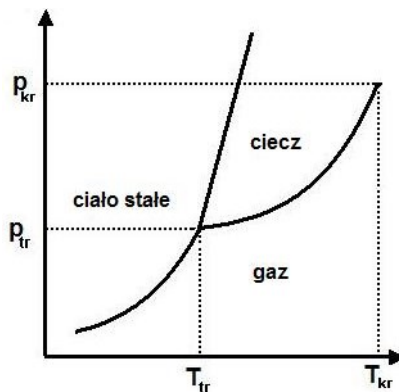
##### Polecenia:

- a. Podaj wzory związków **A1** i **A2**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- b. Napisz w formie jonowej równanie reakcji hydrolizy soli **A2** zachodzącej w roztworze zasadowym.
- c. Zapisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas rozpuszczania soli **B1** w zakwaszonym roztworze KI oraz w trakcie miareczkowania otrzymanego roztworu, 0,100 mol/dm<sup>3</sup> roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
- d. Podaj wzór związku **B1**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e. Napisz równania reakcji w formie cząsteczkowej otrzymywania soli **B1**.
- f. Wyjaśnij, jakie właściwości chemiczne związku **B1** wykorzystuje się w jego zastosowaniach.
- g. Oblicz wydajność reakcji otrzymywania soli **B1**.

## ZADANIE B5

### Równanie Clapeyrona dla przemian fazowych i anomalne właściwości wody

Najbardziej znane przemiany fazowe to zachodzące przy ogrzewaniu: topnienie, parowanie i sublimacja oraz zachodzące w przeciwnym kierunku, tj. przy chłodzeniu: krzepnięcie, kondensacja i resublimacja. Temperatura i ciśnienie, przy których zachodzą te przemiany są ze sobą ściśle związane, a zależność ciśnienia przy jakim zachodzi przemiana fazowa od temperatury,  $p_r(T)$ , jest zwykle przedstawiana na diagramach fazowych. Diagram fazowy poza liniami równowagi faz zawiera również takie punkty charakterystyczne jak punkt potrójny i punkt krytyczny. Na Rys. 1 pokazano schematyczny przebieg linii równowag fazowych w układzie jednoskładnikowym. W trakcie przemiany fazowej, w przypadku idealnym tj. dla doskonale czystej substancji i w warunkach równowagi termodynamicznej, zarówno ciśnienie jak i temperatura pozostają stałe od momentu pojawienia się najmniejszej ilości nowej fazy do całkowitego zniknięcia fazy poprzedniej. Zmienia się tylko objętość układu. Przykładowo, przy ciągłym dostarczaniu ciepła ciecz wrze w stałej temperaturze od momentu pojawienia się pierwszego pęcherzyka pary do momentu zniknięcia ostatniej kropli cieczy. Dopiero potem zaczyna wzrastać temperatura utworzonego gazu. Zwykle mówimy, że przemianie fazowej towarzyszy równowagowe współistnienie faz i dlatego symbol ciśnienia lub temperatury przemiany opatrujemy indeksem „r”:  $p_r(T)$  lub  $T_r(p)$ .



Rys. 1. Przykład diagramu fazowego substancji czystej, pokazujący linie współistnienia faz, punkt potrójny ( $p_{tr}, T_{tr}$ ), w którym współistnieją (pozostają w równowadze) trzy fazy: stała, ciekła i gazowa, a także punkt krytyczny ( $p_{kr}, T_{kr}$ ) kończący linię współistnienia ciecz-gaz. Nachylenia krzywych (zwłaszcza krzywej współistnienia fazy stałej i ciekłej) mogą być bardzo różne.

Współistniejące fazy zwykle różnią się gęstością,  $\rho$ , (czyli również objętością molową,  $V$ ) oraz entropią molową,  $S$ , (a więc i entalpią molową,  $H$ ). Wszystkie te wielkości wiąże równanie Clapeyrona opisujące zmiany nachylenia krzywych na diagramie fazowym:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_r = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta V$  oznaczają różnice tych wielkości w dwóch fazach liczone „w tym samym kierunku”, czyli np.:  $\Delta V = V_{\text{faza ciekła}} - V_{\text{faza stała}}$  i podobnie z  $\Delta H$  i  $\Delta S$  ( $\Delta H$  jest nazywane ciepłem przemiany i często oznaczane literą  $L$ ).

Oto przykładowe dane termodynamiczne równowagi ciecz – ciało stałe dla dwóch popularnych substancji:

Substancja	Temperatura topnienia, $T_t$	Gęstość cieczy w $T_t$ , $\text{g/cm}^3$	Gęstość fazy stałej w $T_t$ , $\text{g/cm}^3$	Entalpia topnienia, $\text{kJ/mol}$
woda	273,15 K	1,000	0,917	6,01 kJ/mol
naftalen	353,37 K	0,981	1,145	18,99 kJ/mol



**Uwaga:** można przyjąć założenie, że krzywa współistnienia fazy stałej i ciekłej w dużym zakresie temperatury i ciśnienia jest linią prostą, a więc ma stałe nachylenie  $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_r$ ; można również przyjąć, że w niewielkim zakresie temperatury oraz ciśnienia różnice  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta V$  pozostają stałe.

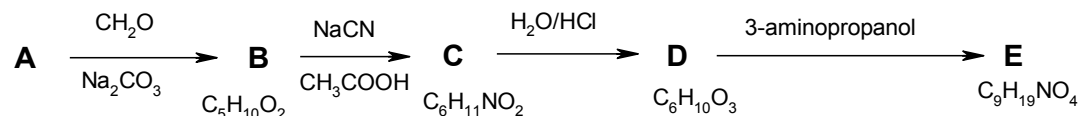
### Polecenia:

- Oblicz nachylenie linii współistnienia dla przemiany lodu w wodę.
- Oblicz nachylenie linii współistnienia dla przemiany naftalenu stałego w ciekły.
- Wzoruując się na diagramie fazowym na Rys. 1 naszkicuj schematyczny diagram pokazujący zasadniczą różnicę zachowania linii  $p_r(T)$  równowagi ciec – ciało stałe dla wody i dla naftalenu. Opisz jednym zdaniem, na co wskazuje ta różnica. *Należy zaznaczyć, że większość substancji zachowuje się tak jak naftalen, a woda jest jednym z nielicznych wyjątków.*
- Jakie byłyby konsekwencje dla przyrody w naszej szerokości geograficznej, gdyby woda nie wykazywała tej anomalnej właściwości?
- Przez blok lodu schłodzonego do temperatury  $T_1 = 272,15$  K ( $t_1 = -1,00$  °C) przewieszono drut o przekroju kwadratowym obciążony symetrycznie dwoma ciężarkami o tej samej masie. Drut ma przekrój 0,2 mm×0,2 mm, a szerokość bloku lodu wynosi 10 cm. Oblicz jaką minimalną masę powinny mieć ciężarki, żeby przy tej temperaturze bloku lodu drut „przeciął” blok (masę drutu należy pominąć). *Uwaga: jeśli ciśnienie jakie wywiera naciskający drut jest wystarczająco wysokie powoduje ono lokalne topnienie lodu i zagłębienie się drutu w lodzie. Woda wyciskana przez drut ponownie zamarza w wytworzonej szczelinie i blok lodu nie zostaje podzielony na dwie części, ale drut z ciężarkami przechodzi całkowicie przez lód.*
- Oblicz o ile zmieni się temperatura topnienia naftalenu, jeśli zostanie on poddany takiemu samemu ciśnieniu jakie wywiera na lód opisany w pytaniu *e* drut obciążony ciężarkami.

### ZADANIE B6

#### **Aldehydy w syntezie środków farmaceutycznych**

Aldehyd **A** o masie cząsteczkowej 72 u, którego widmo  $^1\text{H}$  NMR zawiera trzy grupy sygnałów: 1,09 ppm (dublet), 2,37 ppm (multiplet), 9,57 ppm (singlet), poddano kondensacji aldolowej z aldehydem mrówkowym w obecności węglańka potasu i uzyskano związek **B** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . W wyniku reakcji **B** z NaCN w środowisku kwaśnym powstaje związek **C** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , który zhydrolizowano w obecności stężonego kwasu solnego. Produkt hydrolizy **C** – związek **C1**, w warunkach reakcji, przekształca się w cykliczny związek **D** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Produktem reakcji **D** z 3-aminopropanolem jest liniowy związek **E** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Enancjomer **D** związku **E** ma zastosowanie w leczeniu oparzeń i owrzodzeń zaś mieszanina racemiczna  $L,D$  jest wykorzystywana w przemyśle kosmetycznym.



### Polecenia:

- Przedstaw wzory związków **A**, **B**, **C**, **C1**, **D**, **E**.
- Do jakiej grupy związków można zaliczyć związek **D**?
- Narysuj projekcję Fischera enancjomeru **D** związku **E** i określ konfigurację centrum stereogenicznego zgodnie z konwencją *R/S*.

## ZADANIE B7

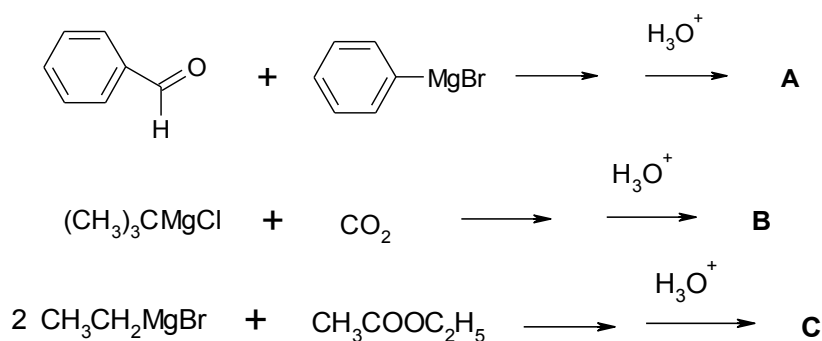
### Związki metaloorganiczne – odkrycia na miarę Nagrody Nobla

#### I. Organiczne związki magnezu

W 1912 roku Victor Grignard otrzymał Nagrodę Nobla (razem z Paulem Sabatierem) za odkrycie i zastosowanie w syntezie organicznej związków magnezoorganicznych o wzorze R-Mg-X (R- podstawnik alkilowy lub aryłowy, X-fluorowec). Od nazwiska odkrywcy są nazywane odczynnikami lub związkami Grignarda. Do najważniejszych zastosowań związków Grignarda należy wytwarzanie nowych wiązań węgiel-węgiel w wyniku przyłączenia do wiązań wielokrotnych, w szczególności do grupy karbonylowej. Związki Grignarda reagują z kwasami, nawet bardzo słabymi, takimi jak alkohole, acetylen, aminy i wtedy powstają odpowiednie węglowodory i sole magnezowe.

#### Polecenia:

a. Uzupełnij wzory produktów reakcji:



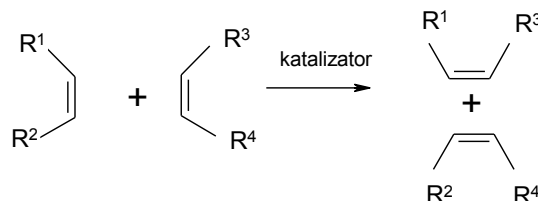
b. Zaproponuj, w jaki sposób można otrzymać każdą z substancji w reakcji zachodzącej przy użyciu związku Grignarda

- i) 3-fenylopropanol (2 sposoby)
- ii) 1-fenylopropan-2-ol (2 sposoby)

#### II. Zadziwiający katalizatory metatezy

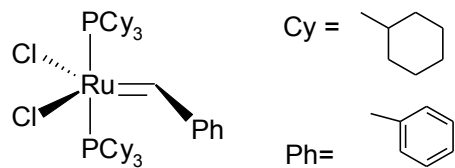
W 2005 roku Francuz Yves Chauvin oraz Amerykanie Robert H. Grubbs i Richard R. Schrock otrzymali Nagrodę Nobla za osiągnięcia w badaniach nad reakcją metatezy olefin (alkenów).

Metateza (przestawienie) oznacza w chemii reakcję podwójnej wymiany. W przypadku metatezy olefin to wymiana grup przy wiązaniu podwójnym węgiel-węgiel. Reakcja polega na rozerwaniu istniejących wiązań podwójnych reagujących alkenów i utworzeniu nowych wiązań podwójnych (Rys. 1).



Rys.1 Ogólny schemat reakcji metatezy

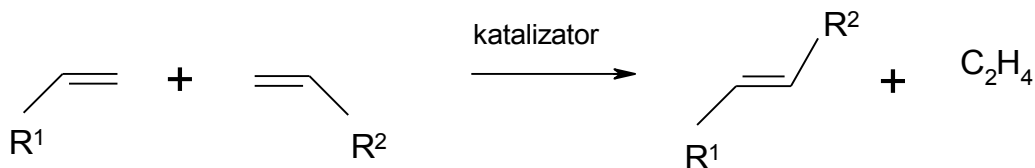
Szerokie wykorzystanie metatezy w syntezie organicznej oraz w przemyśle stało się możliwe dzięki opracowaniu efektywnych katalizatorów na bazie kompleksów rutenu i molibdenu. Za opracowanie właśnie takich katalizatorów R.H.Grubbs i R.R. Shrock otrzymali Nagrodę Nobla. Poniżej przedstawiono wzór jednego z katalizatorów Grubbsa (Rys.2).



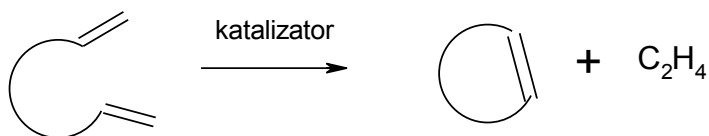
Rys. 2 Wzór jednego z katalizatorów Grubbsa

Określenie metateza olefin obejmuje szereg typów reakcji, ale do najczęściej stosowanych można zaliczyć metatezę krzyżową i metatezę z zamknięciem pierścienia.

Metateza krzyżowa (CM ang. *cross metathesis*):



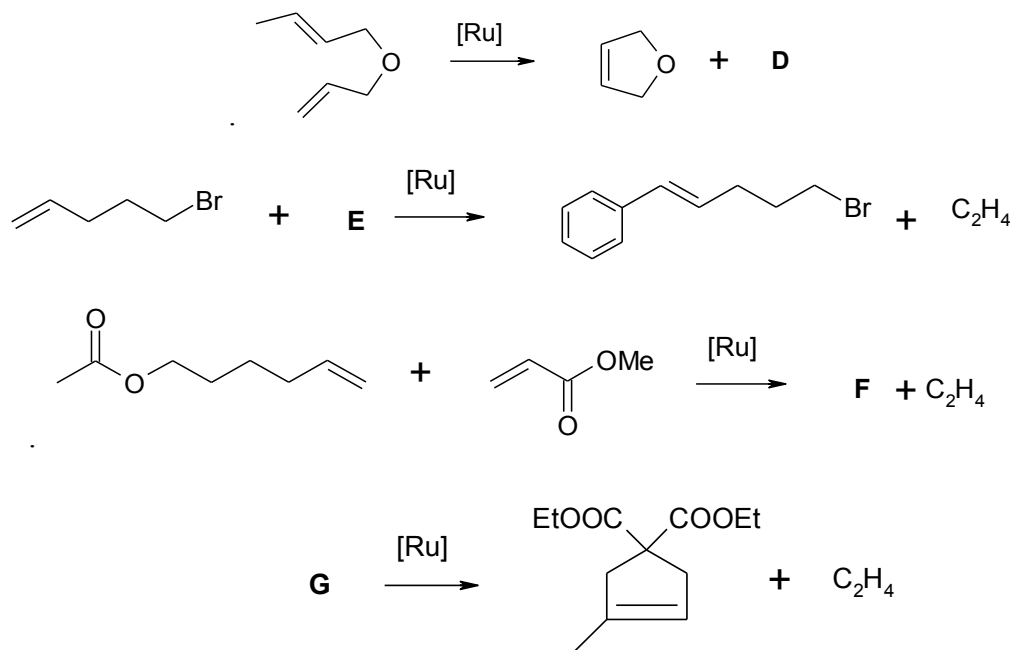
Metateza z zamknięciem pierścienia (RCM ang. *ring closing methatesis*) – reakcja wewnątrzcząsteczkowa umożliwiająca otrzymanie cyklicznej olefiny:



**Polecenie:**

c. Uzupełnij wzory związków w poniższych reakcjach:

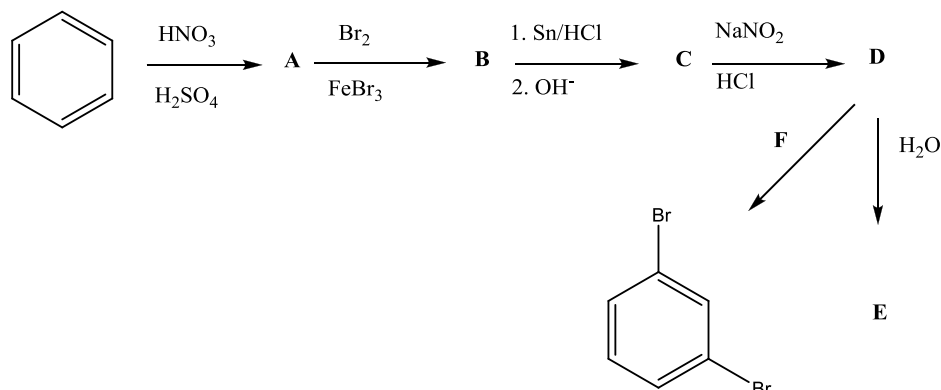
[Ru]= katalizator



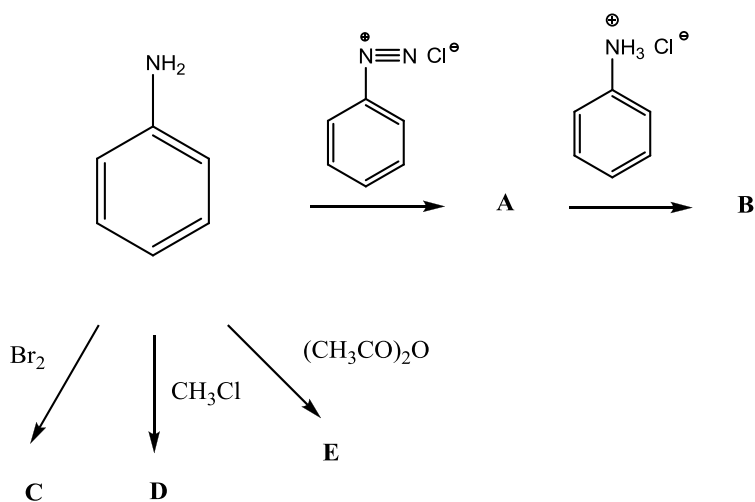
## ZADANIE B8

### Wykorzystanie amin aromatycznych w syntezach wieloetapowych

a. Podaj wzory substancji A, B, C, D, E i F.



b. Podaj wzory substancji A, B, C i D.



c. Jak z aniliny otrzymać 1,3,5-tribromobenzen? Zapisz schemat przemian.

## ZADANIE B9

### Analiza oligosacharydów.

Rafinoza jest trisacharydem, który występuje między innymi w roślinach strączkowych i w małych ilościach towarzyszy sacharozie w soku z buraków cukrowych. Rafinoza jest cukrem nieredukującym, a po jej całkowitej hydrolizie otrzymuje się równomolową mieszaninę D-galaktozy, D-glukozy i D-fruktozy. Jej budowę można ustalić na podstawie tzw. analizy metylacyjnej, polegającej na wykonaniu po kolei następujących reakcji chemicznych:

1. Metylowanie wszystkich wolnych grup hydroksylowych w oligosacharydzie (na przykład za pomocą jodku metylu);
2. Całkowita hydroliza pochodnej oligosacharydu;
3. Redukcja produktów hydrolizy;
4. Acetylowanie produktów redukcji;
5. Rozdział produktów za pomocą chromatografii gazowej i analiza widm masowych każdego składnika mieszaniny.

Po wykonaniu tych reakcji, z rafinozy tworzą się: 1,5-di-O-acetylo-2,3,4,6-tetra-O-metylogalaktitol, 1,5,6-tri-O-acetylo-2,3,4,-tri-O-metyloglucitol, 2,5-di-O-acetylo-1,3,4,6-tetra-O-metyloglucitol oraz jeszcze jeden związek.

Ustal pełny wzór rafinozy, wiedząc dodatkowo, że z produktów częściowej hydrolizy rafinozy można wyodrębnić sacharozę oraz że rafinoza jest trawiona przez enzym  $\alpha$ -galaktozydazę.

### Polecenia:

- Narysuj wzór rafinozy (np. wykorzystując wzory Hawortha albo konfiguracyjne).
- Narysuj wzór pochodnej rafinozy po reakcji całkowitego metyloowania.
- Narysuj wzory łańcuchowe (Fischera) produktów hydrolizy tej pochodnej rafinozy.
- Narysuj wzory czterech produktów redukcji. Które z nich tworzą się w mniejszej ilości i dlaczego?
- Narysuj wzory czterech związków po reakcji acetylowania (nazwy trzech z nich już podane są w treści zadania).

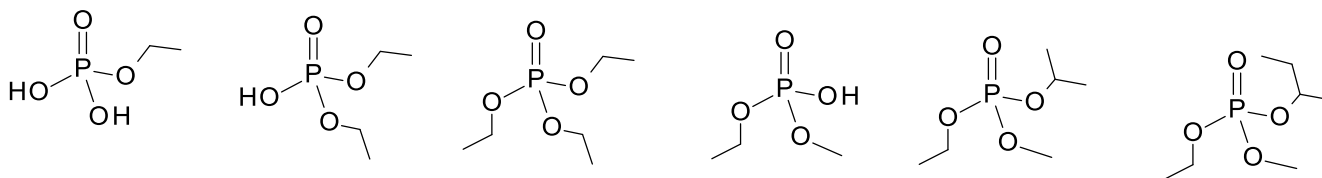
### ZADANIE B10

#### *Chemia związków fosforu i nukleotydów*

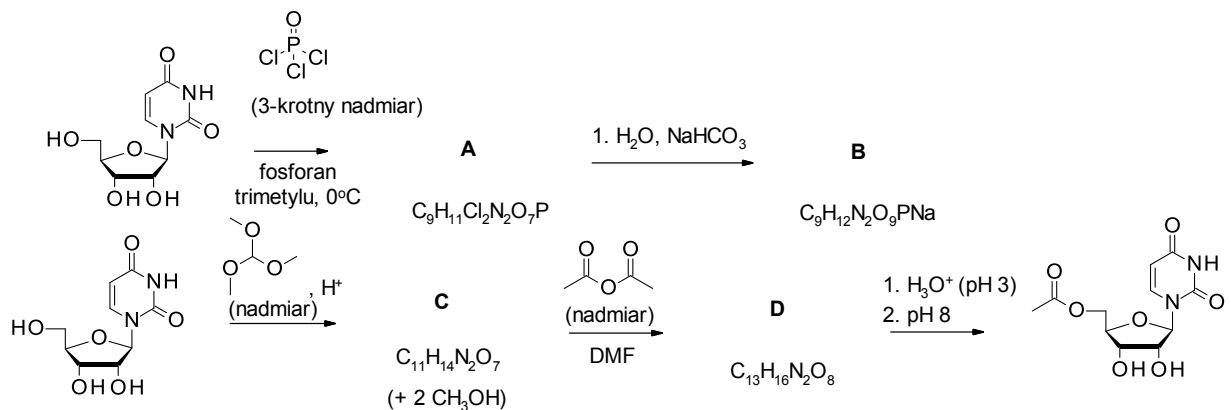
Nukleotydy to cząsteczki zbudowane z zasady azotowej, reszty rybozy oraz grupy fosforanowej przyłączonej do rybozy wiązaniem fosfoestrowym. Fosfoestry pod wieloma względami mają właściwości zbliżone do estrów kwasów karboksylowych, co wynika z tego, że zarówno atom fosforu grupy fosforanowej jak i atom węgla grupy estrowej charakteryzują się dużą elektrofilowością. Metody otrzymywania fosfoestrów są również zbliżone do metod otrzymywania estrów i najczęściej opierają się na zastosowaniu odpowiednich chlorków kwasowych. Jednakże, atom węgla grupy karbonylowej ma hybrydyzację  $sp^2$  i budowę płaską, natomiast atom fosforu grupy fosforanowej – budowę tetraedryczną. Ważną konsekwencją tego faktu, jest możliwość występowania stereoisomerii związanej z obecnością stereogenicznego atomu fosforu w pochodnych fosfoestrowych.

### Polecenia:

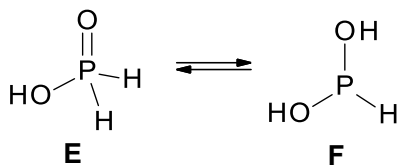
- Które z następujących fosfoestrów mogą występować w postaci (trwałych) stereoisomerów? Wskaż wszystkie centra stereogeniczne oraz podaj liczbę stereoisomerów dla każdego związku.



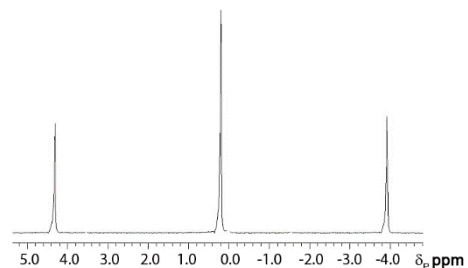
- Poniżej przedstawiono schemat syntezy dwóch estrowych pochodnych nukleozydu: estru kwasu karboksylowego oraz estru kwasu fosforowego. Uzupełnij schematy syntez strukturami odpowiednich produktów oraz zastanów się dlaczego w reakcji z  $POCl_3$  nie powstają diestry- i triestry jako produkty uboczne (*podpowiedź: produkty mogłyby powstawać gdyby zastosowano mniejszy nadmiar  $POCl_3$  lub gdyby zamiast nukleozydu reakcji poddano metanol*).



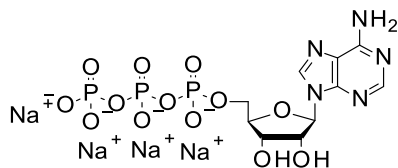
- Które z etapów obu syntez można nazwać regioselektywnymi?
  - Z czego ta regioselektywność może wynikać?
  - W której syntezie zastosowano grupy ochronne?
  - Czy w którymś z etapów obu syntez powstaje mieszanina stereoizomerów?
  - Który z produktów będzie charakteryzował się większą lipofilowością?
- c. Poza fosforanami(V) znane są różne pochodne fosforu na niższym stopniu utlenienia. W przypadku niektórych z nich można zaobserwować zjawisko *tautomerii*. W zależności od tego, z którym tautomerem mamy do czynienia, atom fosforu może być trój- lub pięciowartościowy. Kwas fosfinowy ( $H_3PO_2$ ), może teoretycznie występować w postaci dwóch tautomerów, których struktury przedstawiono poniżej:



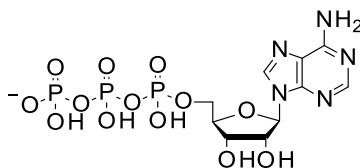
Na podstawie przedstawionego widma  $^{31}P$  NMR w roztworze wodnym stwierdzono jednak, że kwas ten występuje wyłącznie w postaci jednego z wyżej przedstawionych tautomerów, którego?



- d. Nukleotydy i inne małe cząsteczki polarne najczęściej analizuje się za pomocą spektrometrii mas z jonizacją typu elektrorozpylanie (zwaną też elektrosprejem). W przeciwieństwie do jonizacji elektronami (stosowanej w analizie związków hydrofobowych), w jonizacji typu elektrorozpylanie, jony molekularne powstają poprzez protonowanie/deprotonowanie cząsteczki, a nie poprzez oderwanie/przyłączenie elektronu. Ze względu na łagodniejszy sposób jonizacji, na widmach tego typu rzadko pojawiają się jony fragmentacyjne. W przypadku gdy protonowanie/deprotonowanie nie prowadzi do rozpadu cząsteczki powstały jon nazywamy pseudomolekularnym, gdyż jego masa różni się od jonu molekularnego o masę jednego atomu wodoru. Charakterystyczną cechą widm masowych nukleotydów jest obecność sygnałów pochodzących od jonów pseudomolekularnych wielokrotnie naładowanych lub zawierających kationy metali alkalicznych zamiast jednego lub kilku protonów. Na widmie mas soli tetrasodowej ATP wykonanym techniką elektrosprej w trybie jonów ujemnych możemy zaobserwować między innymi pojedynczo naładowany jon pseudomolekularny o  $m/z$  506,0 i prawdopodobnej strukturze przedstawionej na rysunku poniżej. Poza tym sygnałem na widmie zaobserwować możemy również sygnały o  $m/z = 254.5$  oraz  $m/z = 168.0$ . W trybie jonów dodatnich możemy natomiast zaobserwować między innymi sygnał jonu pseudomolekularnego o  $m/z = 508,0$  (rysunek), a także sygnały o  $m/z = 254,5$ ,  $m/z = 530$  oraz  $m/z = 552$ .

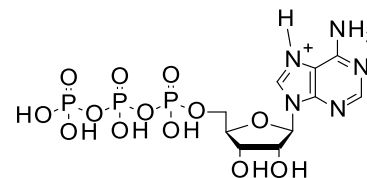


Cząsteczka ATP (sól tetrasodowa)



$m/z = 506,0$

Pojedynczo naładowany  
jon pseudomolekularny  
w trybie jonów ujemnych



$m/z = 508,0$

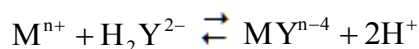
Pojedynczo naładowany  
jon pseudomolekularny  
w trybie jonów dodatnich

Wyjaśnij obecność pozostałych sygnałów na obu widmach mas. (Podpowiedź: żaden z sygnałów nie jest jonem fragmentacyjnym).

## ZADANIE B11

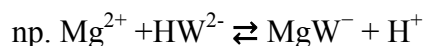
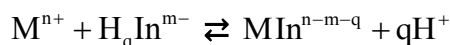
### *Selektywność reakcji EDTA z jonami metali*

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , której anion zapisuje się skrótem  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , tworzy z wieloma jonami metali kompleksy chelatowe o różnej trwałości, co stanowi podstawę miareczkowych metod oznaczania stężenia jonów metali. Równanie przebiegającej reakcji jest następujące:



Widać, że jony metali bez względu na ładunek reagują z EDTA w stosunku 1:1. Powstające jony wodorowe muszą być wiązane, np. przez odpowiedni bufor, aby reakcja przebiegła do końca w prawo. Wybór odpowiedniego środowiska decyduje o selektywności reakcji jonu metali z EDTA. W środowisku dość kwaśnym EDTA zaczyna reagować z takimi jonami metali jak Fe(III) – pH 2, Al(III) pH 4, Cr(III) pH 4, w środowisku słabo kwaśnym z Zn(II), Cu(II), Ni(II) a w środowisku alkalicznym z Ca(II), Mg(II) i Ba(II).

Punkt końcowy miareczkowania ustala się za pomocą tzw. metalowskaźników ( $\text{H}_q\text{In}^{m-}$  w odpowiednim pH). Istotą ich działania jest ciąg następujących reakcji:



gdzie W- czerń eriochromowa T, a  $\text{HW}^{2-}$  to forma wskaźnika w pH 10.

Powstający barwny kompleks jest mniej trwały niż kompleks metal-EDTA. W punkcie końcowym miareczkowania zachodzi reakcja:



barwa I

barwa II



fioletowa

niebieska

ze zmianą barwy, gdyż kompleks metal-indyktor ma inną barwę niż nie związany z jonem metalu wskaźnik, a kompleks EDTA z jonami metalu jest bezbarwny lub o barwie niezbyt intensywnej. Dobór wskaźnika również może zapewniać selektywność oznaczania.

Typowym przykładem zastosowania niskiego pH i selektywnego wskaźnika jest oznaczanie żelaza(III). W pH 2 żelazo(III) tworzy z kwasem sulfosalicylowym fioletowo zabarwiony kompleks. W temperaturze 40 °C żelazo(III) reaguje z EDTA z odpowiednią szybkością, w punkcie końcowym bezpośredniego miareczkowania następuje zmiana barwy z fioletowej na cytrynowo-żółtą (kompleks Fe(III) z EDTA). Wolny kwas sulfosalicylowy jest bezbarwny.

Oprócz wykorzystania różnic w trwałości kompleksów jon metalu-EDTA, a tym samym wyboru odpowiedniego pH zapewniającego selektywność reakcji EDTA z jonami metali, można wykorzystać różnice w szybkości tworzenia kompleksów jonu metalu z EDTA. Jeżeli szybkość ta jest mała, mówi się wtedy o inercyjności takich kompleksów. I tak glin tworzy kompleksy z EDTA bardzo wolno. Do oznaczania jonów glinu stosuje się miareczkowanie odwrotne, które polega na tym, że do oznaczanego roztworu wprowadza się bufor octanowy, dodaje się nadmiar EDTA i ogrzewa (po co?). Nadmiar EDTA, nieprzereagowanego z jonami glinu, odmiareczkuje się mianowanym roztworem cynku, który tworzy słabszy kompleks z EDTA niż glin). Jako wskaźnik stosuje się oranż ksylenolowy, który zmienia zabarwienie z żółtego (wskaźnik nie związany z cynkiem) do pomarańczowego (czerwona barwa kompleksu cynk-oranż ksylenolowy).

Metody miareczkowe z zastosowaniem EDTA mogą być wykorzystane do pośredniego oznaczenia substancji, tj. takich, które bezpośrednio nie reagują z EDTA. W tym wypadku potrzebne są jony metali reagujących z substancją oznaczaną i z EDTA. Przykładem takiego postępowania jest kompleksometryczne oznaczanie jonów siarczanowych.

### **Oznaczenie w roztworze żelaza(III), glinu(III) oraz jonów siarczanowych(VI)**

Z kolby miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> pobrano dwie porcje roztworu po 50,00 cm<sup>3</sup> do kolb stożkowych o pojemności 300 cm<sup>3</sup>. Doprowadzono pH roztworu do wartości 2 wobec papierka wskaźnikowego, po czym roztwór ogrzano do 40 °C. Dodano 2 cm<sup>3</sup> 5% roztworu kwasu sulfosalicylowego i miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,01005 mmol cm<sup>-3</sup>. Koniec miareczkowania zauważono po dodaniu 24,60 cm<sup>3</sup> titranta.

Do 25,00 cm<sup>3</sup> badanego roztworu, doprowadzonego do pH ok. 4 wobec papierka wskaźnikowego, dodano 10 cm<sup>3</sup> buforu octanowego o pH 4,7; 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA i ogrzano do wrzenia. Po 5 minutach gotowania roztwór ostudzono. Dodano szczyptę oranżu ksylenolowego i roztwór miareczkowano roztworem cynku o stężeniu 0,01000 mmol cm<sup>-3</sup> do pojawienia się pomarańczowego zabarwienia zużywając 18,60 cm<sup>3</sup> titranta.

Pobrano pipetą jednomiarową o pojemności 25 cm<sup>3</sup> dwie porcje roztworu do dwóch zlewek. Roztwór rozcieńczono do ok. 75 cm<sup>3</sup> i ogrzano. Do gorącego roztworu dodano 10 cm<sup>3</sup> 5% roztworu chlorku baru. Wytrącony osad poddano starzeniu poprzez ogrzewanie ok. godziny w temperaturze bliskiej wrzenia. Po ostudzeniu osad odsączono na sączku średniej gęstości, przemyto wodą do zaniku jonów chlorkowych (jak to sprawdzić?). Osad z sączkiem wrzucono do kolby stożkowej, dodano 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA i 10 cm<sup>3</sup> buforu amoniakalnego o pH 10. Zawartość kolby ogrzewano 10 minut, ostudzono, dodano szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano mianowanym roztworem magnezu (0,01000 mmol cm<sup>-3</sup>) do uzyskania fioletowego zabarwienia, zużywając 25,70 cm<sup>3</sup> titranta.

Oblicz, ile miligramów żelaza, glinu i siarczanów znajduje się w roztworze. Zapisz równanie reakcji zachodzącej w punkcie końcowym miareczkowania odwrotnego.

### **ZADANIE B12**

#### ***Ekstrakcja jonów metali***

W układzie dwóch niemieszających się faz ciekłych woda–rozpuszczalnik organiczny ekstrakcją nazywa się proces przemieszczania masy z fazy wodnej do fazy organicznej. W chemii analitycznej szczególne znaczenie ma ekstrakcja jonów metali, wykorzystywana do rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, wykrywania i oznaczania poszczególnych składników z uwagi na często występujące charakterystyczne zabarwienie ekstrahowanych połączeń..

Do parametrów ilościowych opisujących proces ekstrakcji, czyli podziału substancji pomiędzy dwie fazy, należą stała podziału  $P$ , współczynnik podziału  $D$  i procent ekstrakcji  $%E$ .



Stała podziału  $P = \frac{c_o}{c_w} = \text{const}$  w stałej temperaturze w stanie równowagi, gdzie  $c_o$  – stężenie w fazie organicznej,  $c_w$  – stężenie w fazie wodnej substancji w tej samej postaci

Współczynnik podziału  $D = \frac{\sum c_o}{\sum c_w}$ , gdzie  $\sum c_o$  to suma stężeń wszystkich form substancji w fazie organicznej,  $\sum c_w$  to suma stężeń wszystkich form substancji w fazie wodnej.

Procent ekstrakcji  $\%E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_w}{V_o}}$ , gdzie  $V_o$  i  $V_w$  to odpowiednio objętości fazy organicznej i fazy wodnej. Jak

widać efektywność procesu ekstrakcji zależy od współczynnika podziału i stosunku objętości faz. Można też zauważyć, że korzystniej jest prowadzić ekstrakcję kilku mniejszymi porcjami rozpuszczalnika organicznego niż jedną większą porcją. W praktyce laboratoryjnej najlepiej korzystać z układów charakteryzujących się wysokim współczynnikiem podziału, dzięki czemu można ograniczać objętość fazy organicznej, co z kolei prowadzi do zagęszczenia i wzrostu czułości metody wykrywania i oznaczania.

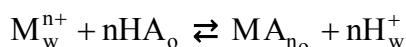
Ekstrakcja jonów metali ze środowiska wodnego wymaga zastąpienia cząsteczek wody w miejscach koordynacyjnych atomu centralnego innymi ligandami, które nadałyby jonom metali charakter hydrofobowy, umożliwiając rozpuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych. Utworzone połączenia, aby były zdolne do ekstrakcji, muszą być pozbawione ładunku elektrycznego.

Układy ekstrakcyjne można podzielić na dwie grupy:

- niejonowe cząsteczki kowalencyjne i chelaty wewnętrzne
- kompleksy jonowo-asocjacyjne, tj. połączenia złożone z części elektrododatniej i elektroujemnej, które jako całość są elektrycznie obojętne i mają charakter hydrofobowy.

Jako cząsteczki kowalencyjne ekstrahowane są np. brom czy jod, które barwią typowe rozpuszczalniki niepolarne (chloroform, toluen) odpowiednio na kolor pomarańczowy i fioletowy, co pozwala wykryć w roztworze śladowe ilości bromków lub jodków obok siebie, jeśli zastosuje się selektywne utlenianie tych jonów.

Odczynniki chelatujące HA, takie jak 8-hydroksychinolina (oksyna), kupferon, dimetylogliksym, ditizon, dietyloditiokarbaminian sodu, są dwufunkcyjnymi ligandami (dwa atomy ligandowe w cząsteczce takie jak N, O, S) i jednocześnie jednoprotonowymi kwasami. W wysyconych koordynacyjnie chelatach wewnętrznych odczynnik chelatujący zobojętnia ładunek jonu metalu i jednocześnie zajmuje wszystkie miejsca koordynacyjne. Proces ekstrakcji jonu metalu w postaci chelatu wewnętrznego można rozpatrywać jako dwufazową reakcję:



Dla takiej reakcji można zapisać stałą równowagi:

$$K_e = \frac{[MA_n]_o \cdot [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w \cdot [HA]_o^n}$$

oraz znaleźć zależność współczynnika podziału od stężenia odczynnika chelatującego i pH roztworu:

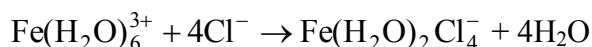
$$D = \frac{[MA_n]_o}{[M^{n+}]_w} = K_e \frac{[HA]_o^n}{[H^+]_w^n}$$

Widać stąd, że przy stałym stężeniu odczynnika w fazie organicznej współczynnik podziału metalu zależy tylko od pH fazy wodnej. Wartość pH, przy której połowa metalu przechodzi do fazy organicznej, czyli  $D = 1$ , nosi

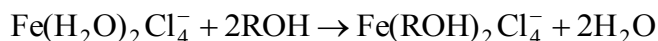
nazwę  $pH_{1/2}$ . Jest to wielkość charakterystyczna dla danego metalu i odczynnika chelatującego, zależna od trwałości kompleksu. Dobierając właściwe pH fazy wodnej można prowadzić ekstrakcję bardziej selektywną, ekstrahować kompleksy metali o większej trwałości z bardziej kwaśnego roztworu. Oprócz doboru pH o selektywności ekstrakcji decyduje wybór odpowiedniego odczynnika chelatującego i zastosowanie środków maskujących. Obecne w roztworze wodnym inne ligandy mogą tworzyć z jonem metalu trwałe połączenie, uniemożliwiające ekstrakcję jonu.

Według mechanizmu solwatacyjno-jonowego przebiega ekstrakcja halogenkowych metalokwasów, tj. związków metali wielowartościowych z kwasami chloro-, bromo-, jodo- i tiocyjanianowodorowym. Z kwaśnych roztworów o znacznym stężeniu jonów chalogenkowych związki te są ekstrahowane tlenowymi rozpuszczalnikami organicznymi takimi jak wyższe alkohole, etery, estry, ketony. Mechanizm ekstrakcji metalokwasów można przedstawić na przykładzie ekstrakcji chlorkowego kompleksu żelaza(III) alkoholem izoamylowym. Wyróżnia się następujące etapy:

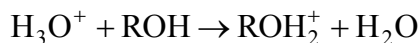
- tworzenie anionu  $Fe(Cl)_4^-$



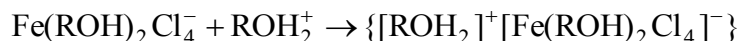
- solwatacja anionu przez cząsteczki alkoholu



- protonowanie cząsteczki alkoholu (solwatacja jonu hydroniowego)



- powstawanie solwatowanego agregatu, ekstrahowanego alkoholem



Do układów asocjacyjnych nie wymagających solwatacji należą pary jonowe złożone z dużych kationów organicznych jak jon tetrafenylarsoniowy lub zasadowych barwników jak rodamina B, fiolet metylowy i dużych anionów jak  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SbCl_6^-$ . Te asocjaty można ekstrahować rozpuszczalnikami niepolarnymi.

Zastosowanie ekstrakcji do rozdzielania i wykrywania jonów jest szczególnie przydatne, gdy należy wykryć niewielkie ilości jonów wobec przeważających ilości innych jonów. Ekstrakcja barwnych połączeń metali może stanowić podstawę do spektrofotometrycznego oznaczania.

### **Wykrywanie mikrogramowych ilości miedzi wobec miligramowych ilości żelaza(III)**

Jony miedzi tworzą z Na-DDTK (dietyloditiokarbaminian sodu) brunatny osad, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w chloroformie. Selektowność reakcji zapewnia dodanie winianów i EDTA, które maskują jony przeszkadzające takie jak Fe, Mn, Ni, Co.

### **Wykonanie**

Do 5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu, zawierającego jony miedzi(II), dodać kilka kropli 20% roztworu winianu sodowo-potasowego, kilka kropli 3% roztworu Na<sub>2</sub>EDTA i doprowadzić amoniakiem do odczynu słabo alkalicznego. Następnie dodać 2 cm<sup>3</sup> 0,1% roztworu Na-DDTK i wytrząsnąć z porcją 5 cm<sup>3</sup> chloroformu (czas wytrząsania 1 minuta). W obecności miedzi(II) warstwa cieczy organicznej barwi się na żółto-brunatno, co stanowi możliwość identyfikacji miedzi. Porównanie zabarwienia ekstraktu ze skalą wzorców może stanowić podstawę oszacowania stężenia miedzi w badanym roztworze. Skalę wzorców można przygotować biorąc do ekstrakcji różne ilości roztworu roboczego miedzi tak, by ilość miedzi nie przekraczała 20 µg.

### **Wykrywanie mikrogramowych ilości miedzi i manganu w technicznym chlorku żelaza(III)**

Roztwór chlorku żelaza(III) jest intensywnie żółty, co utrudnia próby wykrycia jonów będących domieszką chlorku żelaza o stopniu czystości „techniczny”. Jednym ze sposobów usunięcia przeważających ilości jonów żelaza(III) jest ich ekstrakcja z roztworu kwasu chlorowodorowego organicznymi rozpuszczalnikami tlenowymi.

#### ***Wykonanie***

Próbkę technicznego chlorku żelaza o masie 1 g rozpuszczono na gorąco w 20 cm<sup>3</sup> wody z dodatkiem 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego. Po ostudzeniu próbkę przeniesiono do rozdzielacza, dodano 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i ekstrahowano chlorkowy kompleks żelaza porcjami po 10 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego. Ekstrakcję zakończono, gdy kolejna porcja eteru nie zabarwiła się. Fazę wodną przeniesiono do zlewki i odparowano do objętości 1 - 2 cm<sup>3</sup>. Roztwór rozcieńczono wodą do ok. 10 cm<sup>3</sup>. Pobierano porcje roztworu w celu wykrycia jonów miedzi(II) i manganu(II).

Miedź wykryto w próbce z amoniakiem (granatowe zabarwienie roztworu od aminakompleksu miedzi), potwierdzono obecność miedzi z próbą z KI (biały osad CuI po zredukowaniu wydzielonego jodu kwasem askorbowym).

Mangan(II) wykryto w reakcji utlenienia do Mn(VII) za pomocą jodanu(VII) potasu w środowisku kwaśnym. Potwierdzono obecność manganu alkalizując roztwór po wydzieleniu CuI (brunatniejący osad), a następnie zakwaszeniu i dodaniu kleiku skrobiowego (granatowe zabarwienie od wydzielającego się jodu).

### **Oznaczenie niewielkich ilości niklu w obecności dużych ilości żelaza(III).**

Jony niklu tworzą z dimetyloglioksymem (H<sub>2</sub>Dm) czerwony osad, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w chloroformie z żółtym zabarwieniem. Selektywność reakcji zapewnia dodanie winianów.

#### ***Wykonanie***

Przygotowanie krzywej wzorcowej (Rys. 1)

Przygotować ekstrakty chloroformowe dimetyoglioksymianu niklu, o stężeniach przedstawionych na Rys. 1, biorąc do ekstrakcji 25, 50, 100, 150, 200 i 250 µg niklu. Fazę wodną przygotować przez dodanie do rozdzielacza odpowiedniej objętości roztworu wzorcowego roboczego niklu o stężeniu 50 µg cm<sup>-3</sup>, wprowadzenie 10 cm<sup>3</sup> 10% roztworu winianu sodu i potasu, 5 cm<sup>3</sup> buforu amoniakalnego o pH 10, oraz 2 cm<sup>3</sup> 2% roztworu dimetyloglioksymu w metanolu. Ekstrakcję przeprowadzić dwustopniowo biorąc do pierwszej ekstrakcji 15 cm<sup>3</sup>, do drugiej 8 cm<sup>3</sup> chloroformu, czas wytrząsania 1 min. Ekstrakty przesączyć przez sączek zwilżony chloroformem do kolbek miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>. Uzupełnić do kreski chloroformem, wymieszać. Zarejestrować widma absorpcji przygotowanych roztworów w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm.

Uzyskane przykładowo widma podano na rysunku 1. Na ich podstawie przygotowano dwie krzywe wzorcowe w oparciu o absorbancje odczytane dla 374 i 420 nm.

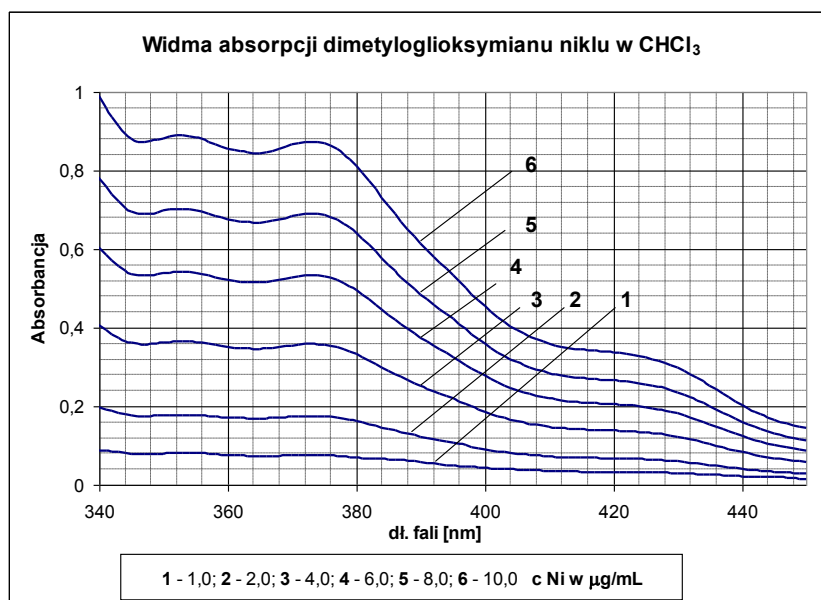
Próbkę badaną o masie 1,0 g rozpuszczono i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełniono do kreski wodą. Do oznaczenia pobrano a) 10, b) 25 cm<sup>3</sup> roztworu, po przeprowadzeniu ekstrakcji ekstrakt zawierający Ni(HDm)<sub>2</sub> przeniesiono do kolbki miarowej o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.

Jaka jest zawartość niklu w próbce badanej, jeśli zmierzone wartości absorbancji ekstraktów wynoszą odpowiednio:

a) 0,35 i 0,135 oraz

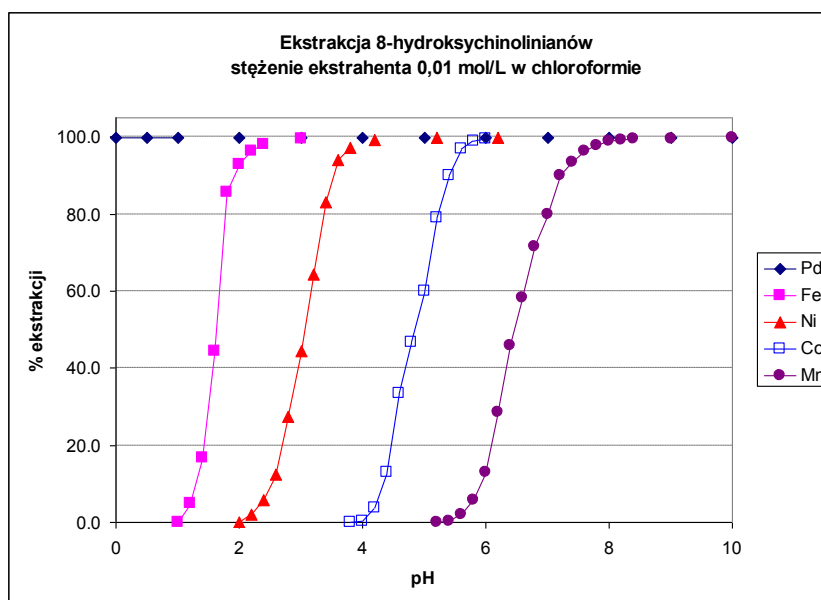
b) 0,88 i 0,337 dla długości fali 374 nm oraz 420 nm (pomiar w takiej samej kuwecie jak przy wyznaczaniu krzywej wzorcowej).

Rys.1



Na Rys. 2 pokazane są wydajności ekstrakcji chloroformem 8-hydroksychinolinianów metali w zależności od pH fazy wodnej. Znajdź współczynniki podziału, jeśli uzyskany procent ekstrakcji dotyczy ekstrakcji dwustopniowej. Objętości fazy wodnej i chloroformu są jednakowe. Oceń możliwości selektywnej ekstrakcji poszczególnych metali. Czy zmieni się selektywność ekstrakcji, jeśli ekstrakt wytrząśnie się z wodą o określonym pH? Wyprowadź wzór na procent ekstrakcji wielokrotnej.

Rys.2



## 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.

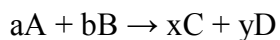
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej, podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy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

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

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, 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 wariantcie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariantcie sporządza się roztwór kwasu szczawowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

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

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



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

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

Uwzględniając masę 1 mola substancji A,  $M_A$ , masa substancji A,  $m_A$ , będzie równa:  $m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$

Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z  $\text{cm}^3$  na  $\text{dm}^3$ . 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  $\text{g/mol}$  równa się liczbowo  $\text{mg/mmol}$ . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzenia 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  $\text{cm}^3$ ), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzenie cieczy do 50,0; 25,0  $\text{cm}^3$  (z dokładnością 0,05  $\text{cm}^3$ ) lub 10,0  $\text{cm}^3$  (z dokładnością do 0,02  $\text{cm}^3$ ). 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  $\text{cm}^3$  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  $\text{KMnO}_4$ ), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

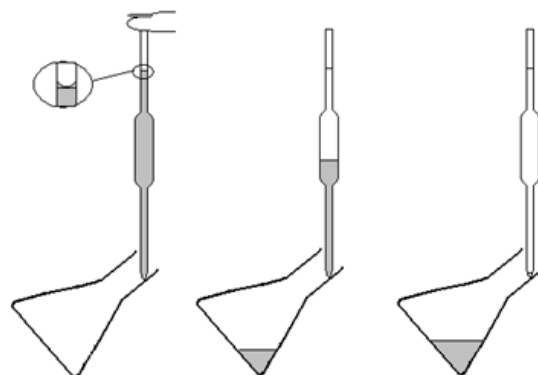
Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję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

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

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

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

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



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

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

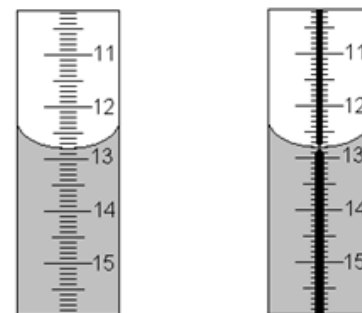
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne 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<sup>3</sup>
- 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. 1-2 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

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

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



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

odmierzania porcji roztworu.

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm<sup>3</sup>). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm<sup>3</sup>) służą do odmierzenia przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

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

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

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

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



CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

a.

1)	2)	3)	4)
$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)}$	$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)}$	$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$	$K_p = \frac{\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2}$

b.  $K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2}$

1) wzrost objętości reaktora spowoduje spadek ciśnienia  $\text{CH}_4$  oraz  $\text{H}_2$ . Jeżeli objętość reaktora wzrosła dwukrotnie, czyli ciśnienie  $\text{CH}_4$  oraz  $\text{H}_2$  spadło również dwukrotnie, wtedy:

$$Q_p = \frac{0,5 \cdot \left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(0,5 \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)\right)^2} = 2 \cdot \frac{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2} = 2 \cdot K_p$$

Gdzie  $p_{\text{CH}_4}$  i  $p_{\text{H}_2}$  to początkowe ciśnienia reagentów.

Ponieważ  $Q_p > K_p$ , reakcja przebiegnie do substratów, czyli równowaga przesunie się w lewo.

2) Jeżeli ciśnienie wodoru zmniejszyło się dwukrotnie, wtedy:

$$Q_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(0,5 \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)\right)^2} = 4 \cdot \frac{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2} = 4 \cdot K_p$$

Ponieważ  $Q_p > K_p$ , reakcja przebiegnie do substratów, czyli równowaga przesunie się w lewo.

3) Jeżeli ciśnienie metanu zwiększyło się dwukrotnie, wtedy:

$$Q_p = \frac{2 \cdot \left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2} = 2 \cdot \frac{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2} = 2 \cdot K_p$$

Ponieważ  $Q_p > K_p$ , reakcja przebiegnie do substratów, czyli równowaga przesunie się w lewo.

c. Wzór na  $K_c$  dla tego układu zapiszmy w postaci uproszczonej, pomijając  $c^0$ :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

1)

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,10)^2}{(0,40)^2 \cdot (0,20)} = 0,31$$

Ponieważ  $Q_c < K_c$  reakcja zajdzie w prawo, w stronę produktów.

2)

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,30)^2}{(0,05)^2 \cdot (0,10)} = 360$$

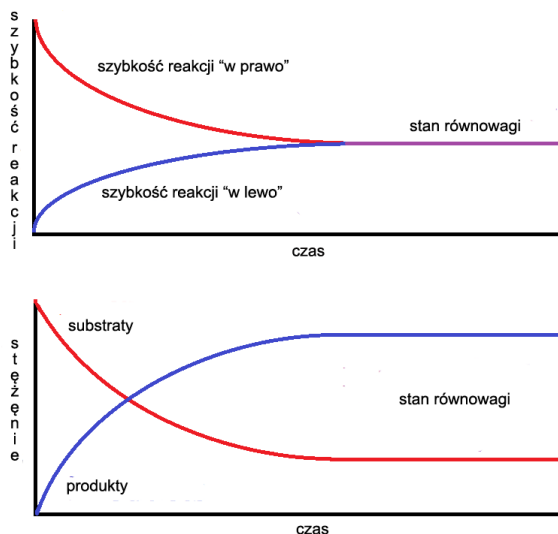
Ponieważ  $Q_c > K_c$  reakcja zajdzie w lewo, w stronę substratów.

d. Zgodnie z wzorem z punktu c:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$[\text{SO}_3]^2 = K_c \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 0,42$$

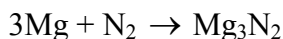
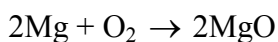
$$[\text{SO}_3] = 0,65 \text{ mol/dm}^3$$



(Na wykresie 2 „substraty” oznacza sumę stężeń substratów).

### ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

a. W wyniku spalania magnezu w powietrzu powstaje tlenek magnezu (faza **A**) oraz pewna ilość azotku magnezu (faza **B**), zgodnie z równaniami reakcji:



b. Jeśli założymy, że masa magnezu użyta do reakcji wynosiła 10,00 g, to masa mieszaniny **M1** po reakcji wyniosła 16,31 g. Oznaczając jako  $x$  – masę tlenku magnezu, a jako  $y$  – masę azotku magnezu w mieszaninie, otrzymujemy równanie:

$$x + y = 16,31$$

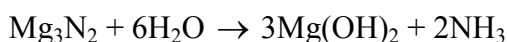
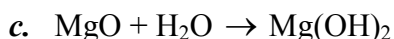
Natomiast na podstawie bilansu masy magnezu, który przereagował zgodnie z powyższymi równaniami reakcji, możemy ułożyć równanie:

$$\frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{MgO}}} \cdot x + \frac{3 \cdot M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_3\text{N}_2}} \cdot y = 10,0, \text{ czyli } 0,603x + 0,722y = 10,0$$

Po rozwiązaniu równania reakcji otrzymujemy  $x = 14,92$ ,  $y = 1,40$ .

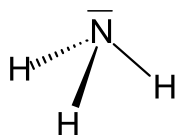
Skład mieszaniny **M1** jest następujący:

$$\%_{\text{wag.MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{m_{\text{MgO}} + m_{\text{Mg}_3\text{N}_2}} \cdot 100\% = 91,4\% \text{ i } \%_{\text{wag.Mg}_3\text{N}_2} = 8,6\%.$$

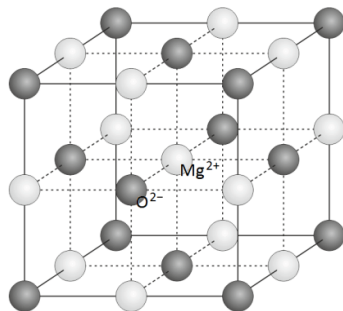


d. Związkiem **X** jest amoniak. Cząsteczka  $\text{NH}_3$  ma formę piramidy o podstawie trójkąta, wywodzącej się z czworościanu foremego, w którym jeden z wierzchołków zajęty jest przez wolną parę elektronów walencyjnych azotu (hybrydyzacja atomu azotu  $sp^3$ ). Wolna para elektronowa atomu azotu zajmuje

więcej miejsca niż wiążące pary elektronowe, dlatego też kąt H—N—H jest mniejszy niż w regularnym tetraedrze i wynosi około 107,3°.



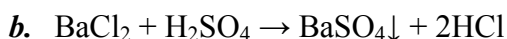
f. Tlenek magnezu tworzy kryształy izotypowe z NaCl, w których aniony i kationy mają liczbę koordynacyjną 6.



### ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

a.

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{CH}_4(\text{g})}}{p^0}\right)^{-1} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}}{p^0}\right)^{-2} \left(\frac{p_{\text{CS}_2(\text{g})}}{p^0}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2(\text{g})}}{p^0}\right)^4$$



c. Przy znanej ilości początkowej substratu ( $n_i^0$ ) liczba moli reagentów w stanie równowagi ( $n_i^r$ ) oraz ich ułamki molowe ( $x_i^r$ ) mogą zostać powiązane poprzez niewiadomą „y” (patrz tabela poniżej). Ze współczynników stechiometrycznych równania reakcji wynika, że jeśli po ustaleniu się równowagi liczba moli metanu zmniejszy się o y, to liczba moli  $\text{H}_2\text{S}$  zmniejszy się o 2 y. Liczba moli utworzonego  $\text{CS}_2$  będzie równa ilości przereagowanego metanu (y), a liczba moli utworzonego wodoru będzie cztery razy większa (4y):

wzór	$n_i^0$	$n_i^r$	$x_i^r$
$\text{CH}_4$	$n_1^0$	$n_1^0 - y$	$(n_1^0 - y)/(3n_1^0 + 2y)$
$\text{H}_2\text{S}$	$2n_1^0$	$2n_1^0 - 2y$	$(2n_1^0 - 2y)/(3n_1^0 + 2y)$
$\text{CS}_2$	0	y	$y/(3n_1^0 + 2y)$
$\text{H}_2$	0	4y	$4y/(3n_1^0 + 2y)$

Nie znamy początkowych liczb moli reagentów, natomiast z treści zadania wynika, że początkowa liczba moli  $\text{H}_2\text{S}$  jest dwukrotnie większa od początkowej liczby moli  $\text{CH}_4$  (patrz kolumna 2. Tabeli). Z sumowania wyrażeń w trzeciej kolumnie wynika, że łączna liczba moli reagentów w stanie równowagi wynosi  $3n_1^0 + 2y$ .

Liczbę moli  $\text{H}_2\text{S}$  otrzymamy z przyrostu masy w naczyniach 1. i 2:

$$n(\text{H}_2\text{S}) = 325,1 \cdot 10^{-3} / 34,076 = 9,5404 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

Liczbę moli utworzonego  $\text{CS}_2$  otrzymamy na podstawie masy  $\text{BaSO}_4$ :  $n(\text{CS}_2) = 331,9 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 233,398) = 0,7110 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$ . (Liczba 2 w mianowniku wynika z faktu, że każda cząsteczka  $\text{CS}_2$  zawiera 2 atomy siarki a więc liczba moli  $\text{CS}_2$  jest równa połowie liczby moli siarki)

Zgodnie z wykonanym bilansem:  $n(\text{CS}_2) = y = 0,7110 \cdot 10^{-3}$  mola

oraz  $n(\text{H}_2\text{S}) = 2n^0_1 - 2y$

zatem  $n^0_1 = (9,5404 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 0,711 \cdot 10^{-3})/2 = 5,4812 \cdot 10^{-3}$  mola

Łącznie w reaktorze w stanie równowagi jest  $3n^0_1 + 2y = 3 \cdot 5,4812 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 0,711 \cdot 10^{-3} = 17,8656 \cdot 10^{-3}$  mola gazu

d.  $x(\text{CH}_4) = (n^0_1 - y)/(3n^0_1 + 2y) = (5,4812 - 0,7110)/17,8656 = 0,2670$   
 $x(\text{H}_2\text{S}) = (2n^0_1 - 2y)/(3n^0_1 + 2y) = (2 \cdot 5,4812 - 2 \cdot 0,7110)/17,8656 = 0,5340$   
 $x(\text{CS}_2) = y/(3n^0_1 + 2y) = 0,7110/17,8656 = 0,0398$   
 $x(\text{H}_2) = 0,1592$

e. Wobec zależności łączącej ciśnienie całkowite z ciśnieniem cząstkowym danego reagenta  $p_i = x_i \cdot p$  ( $i = 1,2,3,4$ ) wyrażenie na K zapisujemy w postaci:

$$K = x_1^{-1} x_2^{-2} x_3 x_4^4 \left(\frac{p}{p^0}\right)^2$$

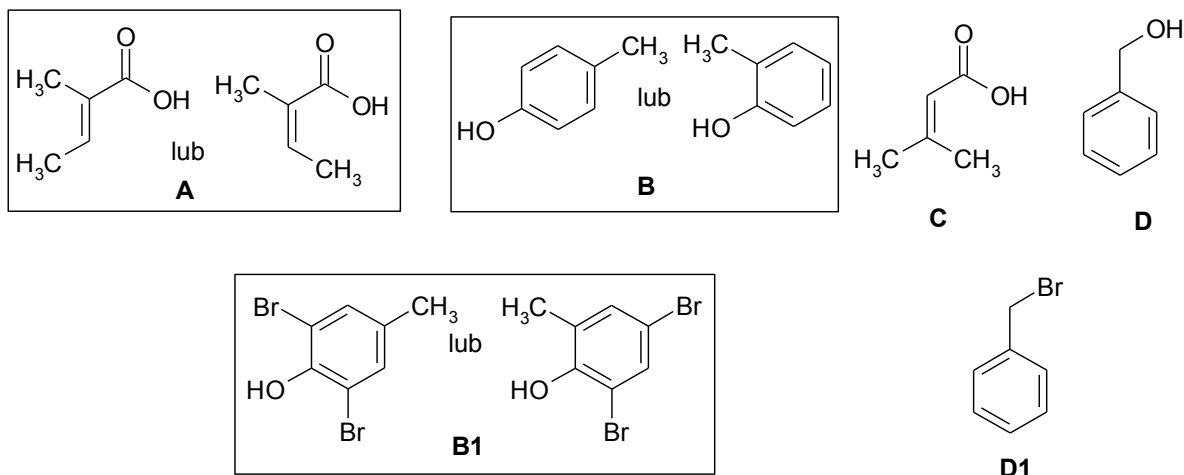
$$K = 0,267^{-1} \cdot 0,5340^{-2} \cdot 0,0398 \cdot 0,1592^4 (100658,4/10^5) = 3,405 \cdot 10^{-4}$$

### ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

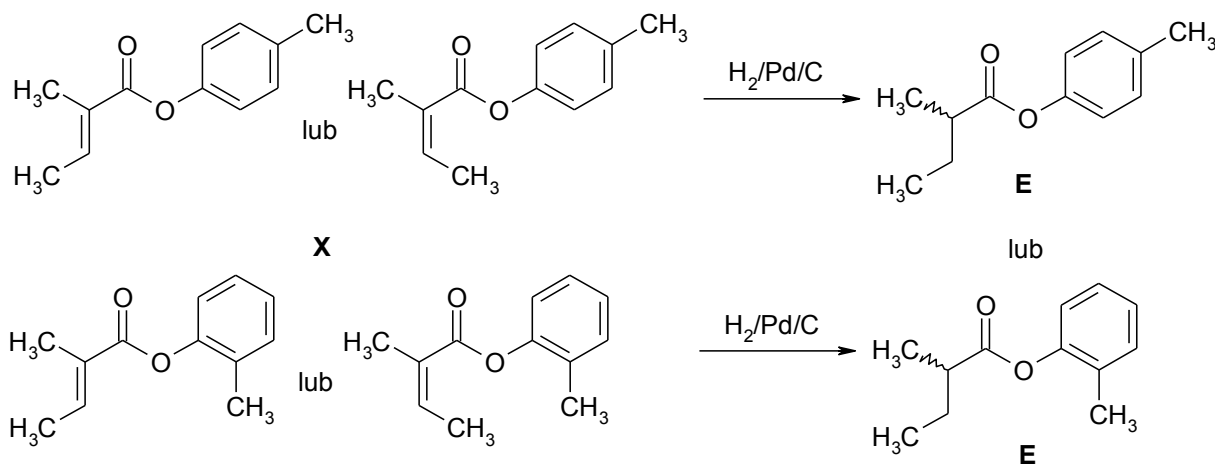
a.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$

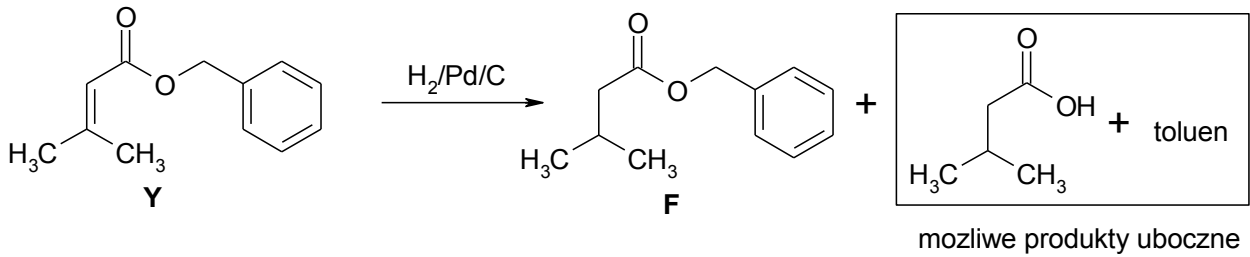
b. A, C :  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ; B, D :  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

c.

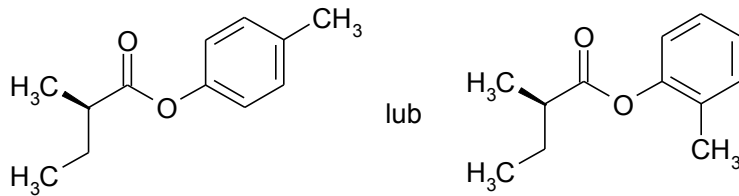


d.





e.

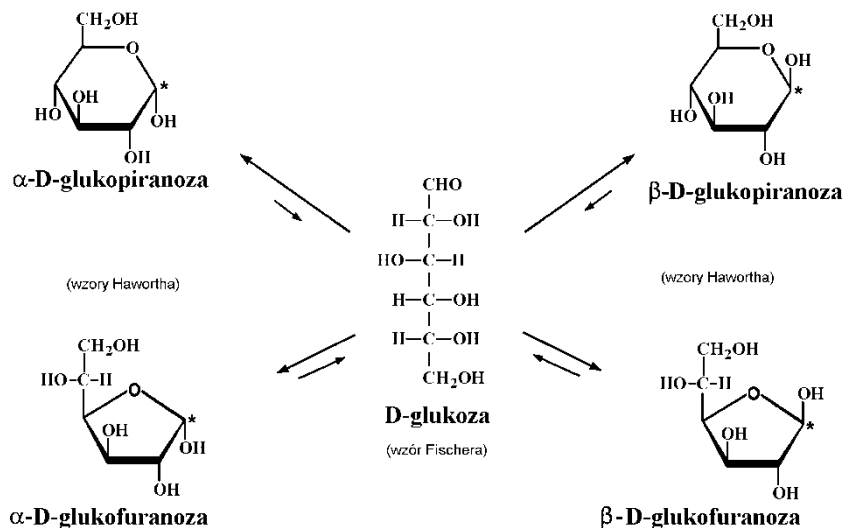


### ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

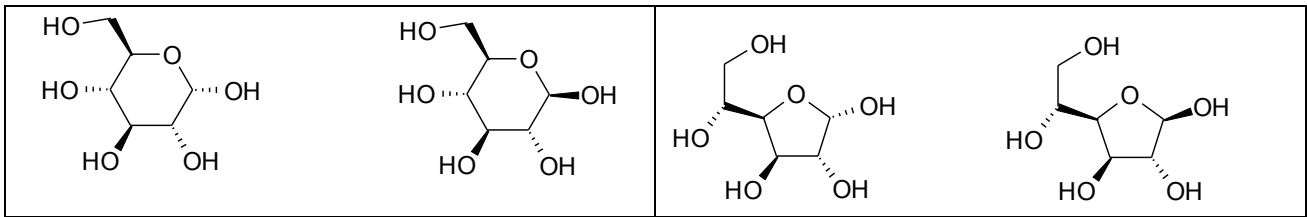
- Galaktoza, glukoza i mannoza to aldoheksozy, a fruktoza to ketoheksosa.
- Jeśli konfiguracja ostatniego asymetrycznego atomu węgla w łańcuchu monosacharydu jest typu D (grupa hydroksylowa na wzorze w konwencji Fischera jest po prawej stronie), to cukier jest szeregu D.
- Aldopentozy albo ketopentozy.

<p><b>d.</b> Wzór rzutowy Fischera L-glukozy:</p>	<p><b>e.</b> W wyniku reakcji aldehydu lub ketonu z alkoholami tworzą się półacetale:</p>
<p>L-glukoza</p>	

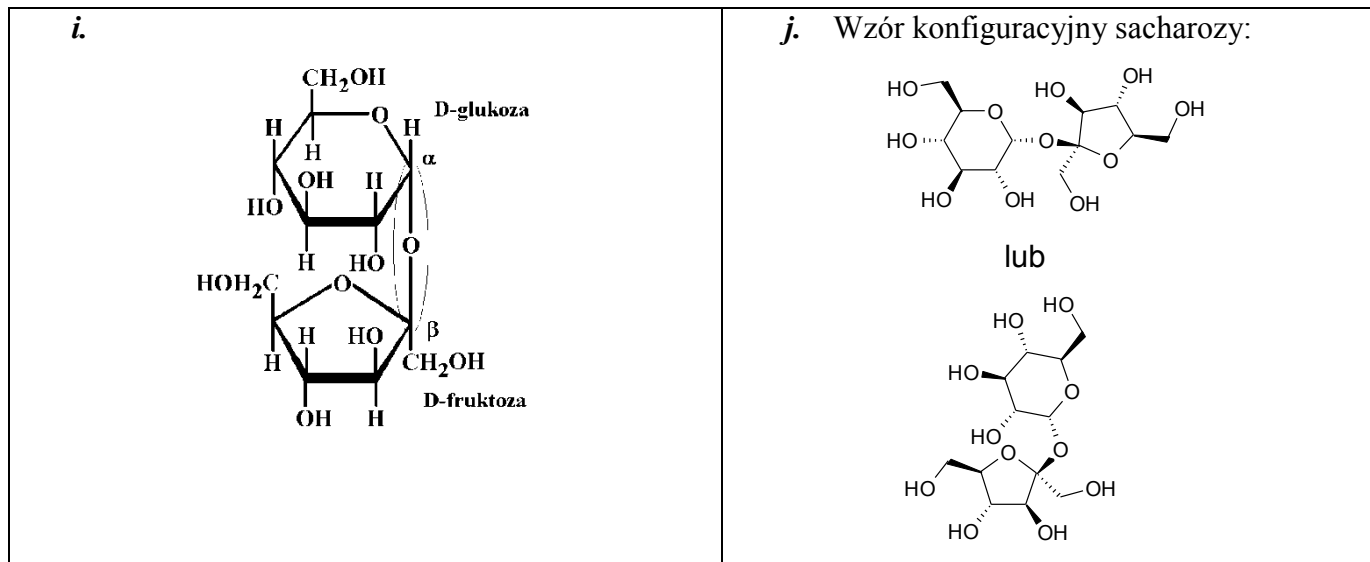
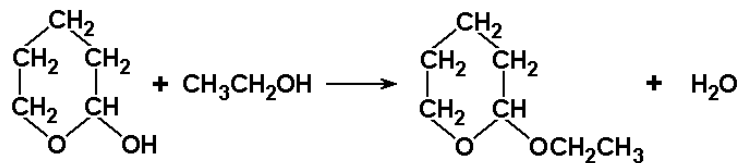
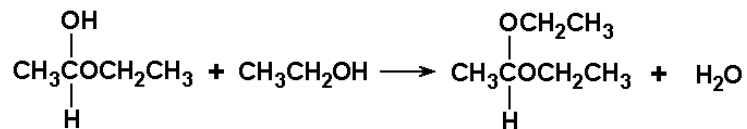
f. Możliwe wzory form pierścieniowych D-glukozy:



g. Wzory konfiguracyjne form pierścieniowych D-glukozy:

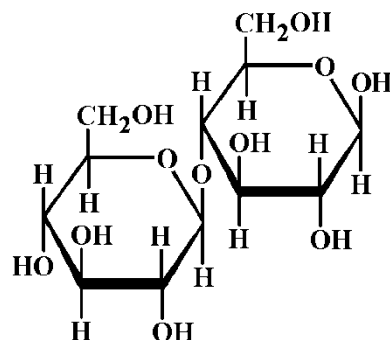


h. W wyniku reakcji półacetalu z alkoholami tworzą się acetale:



*k.* Sacharoza należy do disacharydów nieredukujących, ponieważ w wiązanie glikozydowe zaangażowane są oba anomeryczne atomy węgla (nie ma możliwości pojawienia się wolnej grupy aldehydowej w roztworze w warunkach próby Tollensa, Trommera lub Fehlinga).

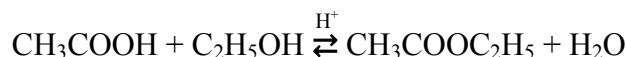
*l.* Celobioza jest disacharydem redukującym (wolny – niezwiązany glikozydowo atom węgla przedstawiono w konfiguracji  $\beta$ ):



## CZEŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

Równanie reakcji:



Początkowe liczby moli poszczególnych reagentów wynoszą:

$$n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6$$

$$n_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,5$$

$$n_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0$$

$$n_0(\text{H}_2\text{O}) = 0$$

Założmy, że w reakcji powstanie  $x$  moli produktu. Oznacza to, że równowagowe liczby moli poszczególnych reagentów wynoszą:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6 - x$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,5 - x$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = x$$

a ułamki molowe poszczególnych form wynoszą:

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) = (0,6 - x)/1,1$$

$$\chi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (0,5 - x)/1,1$$

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x/1,1$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = x/1,1$$

Stałą  $K_c$  dla tej reakcji można wyrazić ilorazem:

$$K_c = \frac{\chi[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot \chi[\text{H}_2\text{O}]}{\chi[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot \chi[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Podstawiając odpowiednie wyrażenie na ułamki molowe dostajemy:

$$K_c = \frac{\frac{x}{1,1} \cdot \frac{x}{1,1}}{\frac{0,6 - x}{1,1} \cdot \frac{0,5 - x}{1,1}} = \frac{x^2}{(0,6 - x) \cdot (0,5 - x)} = \frac{x^2}{x^2 - 1,1 \cdot x + 0,3}$$

Podstawiając za  $K_c = 4,0$  i przekształcając równanie, otrzymujemy:

$$x^2 \cdot 3 + x \cdot (-4,4) + 1,2 = 0$$

Rozwiązując równanie względem  $x$  otrzymujemy dwa rozwiązania:

$$x_1 = 1,105$$

$$x_2 = 0,362$$

Pierwsze rozwiązanie nie ma sensu fizycznego, ponieważ liczba moli substratów nie może być ujemna. Drugie rozwiązanie ma sens fizyczny. Ostatecznie liczby moli reagentów w stanie równowagi wynoszą:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6 - x = 0,238$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,5 - x = 0,138$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x = 0,362$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = x = 0,362$$

a ułamki molowe:

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) = (0,6-x)/1,1 = 0,216$$

$$\chi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (0,5-x)/1,1 = 0,125$$

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = x/1,1 = 0,329$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = x/1,1 = 0,329$$

Sprawdzenie:

$$4 = K_c = \frac{\chi[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot \chi[\text{H}_2\text{O}]}{\chi[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot \chi[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{0,329 \cdot 0,329}{0,216 \cdot 0,125} = 4$$

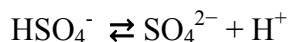
oraz:

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) + \chi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \chi(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + \chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,216 + 0,125 + 0,329 + 0,329 = 1$$

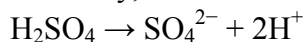
### **ROZWIĄZANIE ZADANIA B2**

Uwaga: akceptowany jest zarówno zapis  $\text{H}^+$  jak i  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

a. Równania:



b. 1) zakładamy, że kwas siarkowy jest całkowicie zdysocjowany. Wtedy:

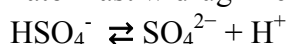


Jeśli stężenie analityczne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest równe  $0,020 \text{ mol/dm}^3$  to stężenie jonów  $\text{H}^+$  jest równe  $2 \cdot 0,020 = 0,040 \text{ mol/dm}^3$ .  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,40$ .

2) zakładamy, że w pierwszym etapie kwas siarkowy całkowicie dysocjuje:



natomiast w drugim etapie mamy równowagę:



Całkowite stężenie jonów  $\text{H}^+$  jest sumą stężenia jonów  $\text{H}^+$  wyprodukowanych w pierwszym etapie ( $[\text{H}^+]_1$ ) i w drugim etapie ( $[\text{H}^+]_2$ ).

Obliczamy  $[\text{H}^+]_1$ :

$$[\text{H}^+]_1 = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,020 \text{ mol/dm}^3$$

Dla drugiego etapu założmy, że  $[\text{H}^+]_2 = [\text{SO}_4^{2-}] = x$ ; wtedy  $[\text{HSO}_4^-] = 0,02 - x$ , a  $[\text{H}^+] = 0,02 + x$ .

Obliczamy  $[\text{H}^+]_2$ :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(0,02 + x) \cdot x}{0,02 - x}$$

Rozwiązując równanie kwadratowe otrzymujemy:

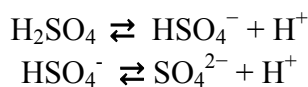
$$x = [\text{H}^+]_2 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Całkowite stężenie jonów  $\text{H}^+$  wynosi więc  $[\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 = 0,020 + 5,6 \cdot 10^{-3} = 0,0256 \text{ mol/dm}^3$ .

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,59$ .



3) Zakładamy że mam dwie równowagi:



Opisane stałymi dysocjacji:

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \end{aligned}$$

Dla I etapu dysocjacji założmy (analogicznie do punktu 2), że  $[\text{H}^+]_1 = [\text{HSO}_4^-] = x$ ; wtedy  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,02 - x$ , a  $[\text{H}^+] = 0,02 + x$

(Założenie/przybliżenie to jest spełnione tylko dla przypadku, gdy w pierwszym etapie dysocjacji kwas siarkowy ulega całkowitej dysocjacji do  $\text{HSO}_4^-$  lub gdy stała dysocjacji  $K_{a1}$  jest bardzo duża co oznacza reakcję przesuniętą mocno w prawą stronę. Jeśli nie przyjmujemy ww. uproszczenia to możemy zapisać z bilansu ładunków:

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Oraz zauważyć, że całkowite stężenie wszystkich form kwasu siarkowego wynosi:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_c = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

Przekształcając powyższe równanie poprzez powiązanie stężenia wszystkich form kwasu ze stężeniem formy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otrzymujemy:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_c = [\text{H}_2\text{SO}_4] \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

W podobny sposób można przekształcić podane wyżej równanie wiążące  $[\text{H}^+]$  z  $[\text{SO}_4^{2-}]$  i  $[\text{HSO}_4^-]$ :

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4] \left( \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Łącząc powyższe równania otrzymujemy zależność wiążącą  $[\text{H}^+]$  ze stężeniem całkowitym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4]_c \left( \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right) \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)^{-1}$$

Rozwiązanie tego równania jest skomplikowane, ale daje praktycznie identyczny wynik jak rozwiązanie przybliżone, w którym zastosowano opisane przybliżenie.)

Wracając do przybliżonego rozwiązania otrzymujemy:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{(0,02 + x) \cdot x}{0,02 - x}$$

Rozwiązując równanie kwadratowe otrzymujemy:

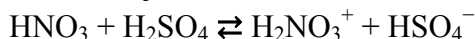
$$x = [\text{H}^+]_1 = 0,019999 \approx 0,020 \text{ mol/dm}^3$$

$[\text{H}^+]_2$  obliczamy analogicznie do punktu 2) i otrzymujemy  $[\text{H}^+]_2 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ .

Całkowite stężenie jonów  $\text{H}^+$  wynosi więc  $[\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 = 0,02 + 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 0,0256 \text{ mol/dm}^3$ .  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 1,59$ .

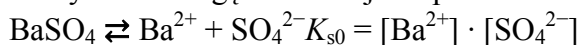
W przypadku przybliżenia z punktu 2) nie popełnia się praktycznie żadnego błędu jest więc ono uzasadnione. W przypadku przybliżenia z punktu 1) popełnia się błąd ok. 56% licząc stężenia jonów  $[\text{H}^+]$ , tak więc to przybliżenie nie jest uprawnione.

c. Schemat reakcji:



Mocniejszym kwasem jest kwas siarkowy(VI), ponieważ w reakcji z kwasem azotowym(V) ulega zdeprotonowaniu, czyli zachowuje się jak kwas w teorii Brønsteda.

d. Zapiszmy równowagę dla reakcji rozpuszczania soli  $\text{BaSO}_4$ :



1) Możemy przyjąć, że  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$  gdzie  $S$  jest rozpuszczalnością molową.

$$K_{s0} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2. \text{ Stąd } S = K_{s0}^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

2) Oprócz reakcji:



opisanej równowagą:

$$K_{s0} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$\text{BaSO}_4$  rozpuszcza się w czystej wodzie, tak więc zachodzi reakcja:  $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$  o stałej  $K_{b2}$  równej  $10^{-14}/K_{a2} \cdot K_{b2} = [\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]^2/[\text{SO}_4^{2-}]$ , jeżeli roztwór nie był wcześniej alkalizowany lub zakwaszony. Ostatecznie dostajemy:

$$\frac{1}{K_{a2}} = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}$$

Z tych rozważań wynika, że część jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  będzie przechodziła w formę  $\text{HSO}_4^-$ . Zgodnie z regułą przekory spowoduje to rozpuszczenie większej ilości  $\text{BaSO}_4$ , tak, aby równowaga opisana stałą  $K_{s0}$  została zachowana. Tak więc rzeczywista rozpuszczalność soli  $\text{BaSO}_4$  jest wyższa niż obliczona w punkcie 1). Z równania na  $K_{a2}$  widać, że równowaga ta zależy od  $[\text{H}^+]$  czyli wielkość popełnianego błędu zależy od pH roztworu.

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B3

a. Do określenia, w której mieszaninie znajduje się większa ilość rutyłu można wykorzystać wykonane pomiary dyfrakcyjne. W tym celu należy porównać natężenia refleksów pochodzących od rutyłu na obu dyfraktogramach.

Na podstawie równania kwadratowego dla układu tetragonalnego obliczamy odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  płaszczyzn sieciowych, na których może nastąpić dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego oraz uwzględniając warunki wygaszeń refleksów dla grupy przestrzennej  $P4_2/mnm$ . Na

podstawie równania Braggów–Wulfa  $2\theta = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}}\right)$  obliczamy położenie kątowe ( $2\theta$ ) refleksów

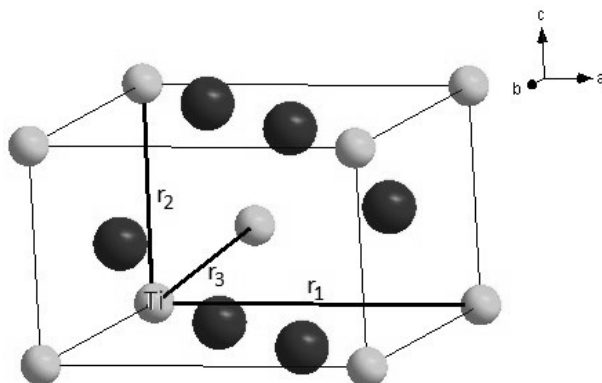
na dyfraktogramie proszkowym.

L.p.	(h k l)	$d_{hkl} / \text{Å}$	$2\theta / ^\circ$
1	(0 1 0)	refleks wygaszony	
2	(0 0 1)	refleks wygaszony	
3	(1 1 0)	3,248	27,4
4	(0 1 1)	2,487	36,1
5	(0 2 0)	2,297	39,2

Porównując intensywności refleksów pochodzących od rutylu na obu dyfraktogramach można zauważyć, że większa zawartość rutylu jest w próbce **P2**.

- b.** W komórce elementarnej rutylu występują dwa atomy tytanu – jeden zlokalizowany w narożu, a drugi w środku komórki elementarnej. Jony leżące w narożach komórki należą w 1/8 do danej komórki elementarnej, natomiast leżące wewnątrz komórki należą do niej w całości. Zatem na komórkę elementarną rutylu przypadają:  $8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$  atomy Ti, czyli liczba cząsteczek  $\text{TiO}_2$  w komórce elementarnej ( $Z$ ) wynosi również 2.
- c.** Odległość Ti — Ti pomiędzy atomami leżącymi wzdłuż osi  $a$  (identyczna wzdłuż osi  $b$ ), wynosi  $r_1 = 4.593 \text{ \AA}$ , natomiast wzdłuż osi  $c$ , czyli  $r_2 = 2.959 \text{ \AA}$ . Odległość pomiędzy atomami leżącymi w narożu oraz środku komórki elementarnej wynosi:

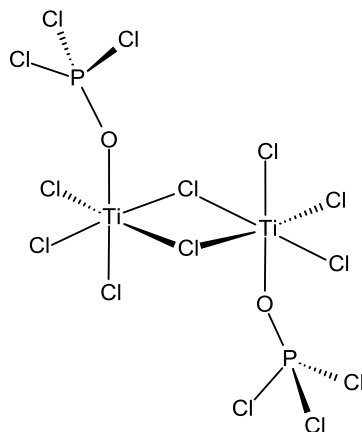
$$r_3 = \frac{1}{2} \sqrt{2a^2 + c^2} = 3,569 \text{ \AA}$$



- d.** W wyniku chlorowania tlenku tytanu w obecności węgla, który pełni rolę akceptora tlenu powstaje tetrachlorek tytanu,  $\text{TiCl}_4$  (związek **A**), który w temperaturze pokojowej jest bezbarwną cieczą i bardzo łatwo hydroлізуje. Produktem reakcji pomiędzy  $\text{TiCl}_4$  i  $\text{POCl}_3$  jest addukt  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$  (związek **B**), co potwierdza zawartość P:

$$\frac{M_p}{M_{\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3}} \cdot 100\% = 9,0\%$$

- e.**  $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$
- f.** Reakcję pomiędzy tetrachlorkiem tytanu a trichlorkiem fosforylu, w wyniku której powstaje addukt  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$ , dobrze opisuje teoria kwasów i zasad Lewisa. Trichlorek fosforylu poprzez niewiążącą parę elektronową na tlenie może w reakcjach chemicznych pełnić rolę zasady Lewisa (liczba donorowa dla  $\text{POCl}_3$  wynosi 11,7). Natomiast tetrachlorek tytanu (związek **A**), który jest koordacyjnie niewysycony i posiada nieobsadzone orbitale, jest w tej reakcji kwasem Lewisa.
- g.** W związku **B** wokół atomu tytanu znajduje się 6 ligandów. W powstałym addukcie **B** pomiędzy atomem tytanu a atomem tlenu powstaje wiązanie donorowo-akceptorowe, zatem jedną z pozycji w sferze koordynacyjnej tytanu zajmuje tlen pochodzący z  $\text{POCl}_3$ , a pozostałe pięć pozycji w sferze koordynacyjnej Ti zajmują ligandy chlorkowe. Aby stechiometria związku była właściwa, dwa ligandy chlorkowe muszą być uwspólnione przez dwa rdzenie tytanu. Addukt **B** jest zatem dimerem o stechiometrii  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3)_2$  i może mieć następującą budowę przestrzenną:

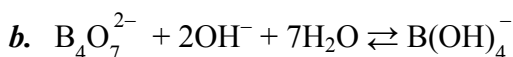


### ROZWIĄZANIE ZADANIA B4

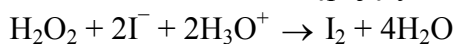
- a. Na podstawie składu elementarnego soli **A1** oraz ubytku masy związanego z całkowitą dehydratacją związku możemy określić jego stechiometrię:

$$n_{\text{Na}} : n_{\text{B}} : n_{\text{O}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{12,1}{M_{\text{Na}}} : \frac{11,3}{M_{\text{B}}} : \frac{29,4}{M_{\text{O}}} : \frac{47,2}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,53 : 1,05 : 1,84 : 2,62 \approx 2 : 4 : 7 : 10$$

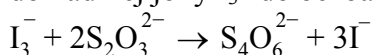
Związkiem **A1** jest związek o stechiometrii  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (boraks), a produktem dehydratacji, czyli solą **A2**, jest bezwodny oksoboran sodu o stechiometrii  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .



- c. Sól **B1** jest peroksohydratem oksoboranu i ze względu na obecność w swoim składzie cząsteczki nadtlenu wodoru wykazuje silne właściwości utleniające i utlenia jony jodkowe do jodu. Wydzielony jod tworzy z jonami jodkowymi jony trijodkowe  $\text{I}_3^-$ , które nadają roztworowi ciemnobrunatną barwę, co można zobrazować następującymi równaniami reakcji:



W trakcie miareczkowania zachodzi reakcja, w której aniony tiosiarczanowe utleniają się redukując jod, a dokładniej jony  $\text{I}_3^-$  do bezbarwnych jonów jodkowych:



- d. Uwzględniając stechiometrię powyższych reakcji można obliczyć ilość moli  $\text{H}_2\text{O}_2$  zawartych w badanej próbce:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2} \cdot 0,0234 \text{ dm}^3 \cdot 0,100 \text{ mol/dm}^3 = 1,17 \text{ mmola}$$

Na podstawie stechiometrii użytych substratów można określić stosunek ilości moli nadtlenu wodoru przypadających na jeden atom boru w soli **B1**:

$$n_{\text{B}} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{4 \cdot m_{\text{A1}}}{M_{\text{A1}}} \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{4 \cdot 3,81 \text{ g}}{381,37 \text{ g/mol}} : \frac{4,5 \text{ g} \cdot 0,30}{34,01 \text{ g/mol}} = 0,04 : 0,04 = 1 : 1$$

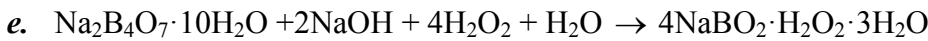
Masa molowa związku **B1** wynosi więc:

$$M_{\text{B1}} = \frac{m_{\text{B1}}}{n_{\text{B1}}} = \frac{0,180 \text{ g}}{0,00117} = 153,85 \text{ g/mol}$$

Ubytek masy obserwowany podczas rozkładu termicznego soli **B1** nie jest związany tylko z uwolnieniem cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ale jest związany także z procesem usuwania wody:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2} + xM_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{B1}}} = 0,572. \text{ Stąd wynika, że } x = 3,00$$

Ostatecznie związek **B1** ma wzór:  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



f. Peroksohydrat oksoboranu, zawierający w swoim składzie nadtlenek wodoru, ma silne właściwości utleniające. Sól **B1** ( $4\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) rozkładając się w roztworze wodnym, wydziela  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dlatego też związki te są składnikami m.in. środków piorących i wybielających, a także środków dezynfekujących.

g. Wydajność reakcji otrzymywania związku **B1** wynosi:

$$w_{\%} = \frac{n_{\text{B1}}}{4 \cdot n_{\text{A1}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{B1}}/M_{\text{B1}}}{4 \cdot m_{\text{A1}}/M_{\text{A1}}} \cdot 100\% = \frac{5,61 \text{ g} / 153,86 \text{ g/mol}}{4 \cdot 3,81 \text{ g} / 381,37 \text{ g/mol}} \cdot 100\% = 91,2\%$$

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a. Przeliczamy podane w tabeli gęstości na objętości molowe korzystając ze wzoru:

$$V = \frac{M}{\rho} \quad (2)$$

Przyjmując masę molową wody  $M_w = 18,02 \text{ g/mol}$  i podstawiając odpowiednie gęstości wody i lodu otrzymujemy:  $V_{\text{woda}} = 18,02 \text{ cm}^3/\text{mol}$  i  $V_{\text{lód}} = 19,65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Podana w tabeli entalpia przemiany dotyczy topnienia czyli przemiany lodu w wodę (należy zwracać uwagę na znak podanych wielkości), a więc i zmianę objętości musimy obliczyć jako

$$\Delta V = V_{\text{woda}} - V_{\text{lód}} = (18,02 - 19,65) \text{ cm}^3/\text{mol} = -1,63 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Korzystając z równania Clapeyrona (równanie 1) obliczamy nachylenie linii współistnienia wody i lodu:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_r = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = -\frac{6,01 \text{ kJ}}{273,15 \cdot 1,63 \text{ K} \cdot \text{cm}^3} = -0,0135 \cdot 10^6 \frac{\text{kN}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_r = -1,35 \cdot 10^4 \frac{\text{kPa}}{\text{K}}$$

Ujemne nachylenie prostej  $p_r(T)$  oznacza, że podwyższenie ciśnienia powoduje obniżenie temperatury topnienia wody.

b. Podobnie jak w poleceniu **a**, obliczamy masę molową naftalenu  $M_n = 128,17 \text{ g/mol}$  i korzystając ze wzoru 2 obliczamy objętości molowe stałego i ciekłego naftalenu otrzymując odpowiednio:

$$V_{\text{ns}} = 111,94 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ i } V_{\text{nc}} = 130,65 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Zmiana objętości molowej przy topnieniu naftalenu wynosi zatem:

$$\Delta V = V_{\text{nc}} - V_{\text{ns}} = (130,65 - 111,94) \text{ cm}^3/\text{mol} = 18,71 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

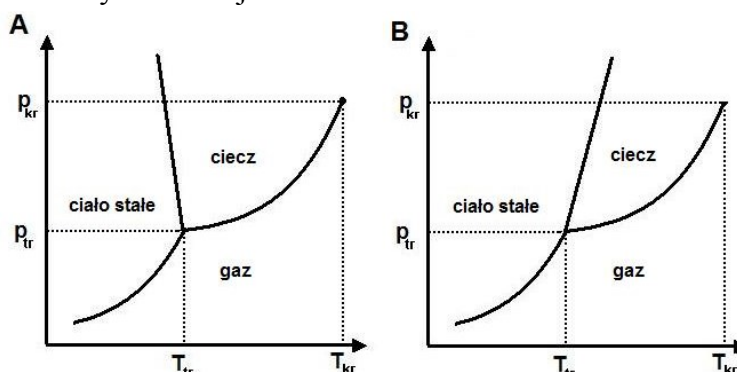
Z równania 1 obliczamy nachylenie linii współistnienia ciekłego i stałego naftalenu jako:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_r = \frac{18,99 \text{ kJ}}{353,37 \cdot 18,71 \text{ K} \cdot \text{cm}^3} = 0,00287 \cdot 10^6 \frac{\text{kN}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_r = 2,87 \cdot 10^3 \frac{\text{kPa}}{\text{K}}$$

Dodatnia wartość nachylenia prostej  $p_r(T)$  naftalenu oznacza, że podwyższenie ciśnienia powoduje podwyższenie temperatury topnienia i jest to przypadek typowy dla większości przemian fazowych. Warto zauważyć, że nachylenie linii współistnienia dla naftalenu jest ok. pięciokrotnie mniejsze niż dla wody. Oznacza to, że ta sama zmiana ciśnienia w przypadku naftalenu spowoduje zmianę temperatury topnienia ok. pięciokrotnie większą niż w przypadku wody.

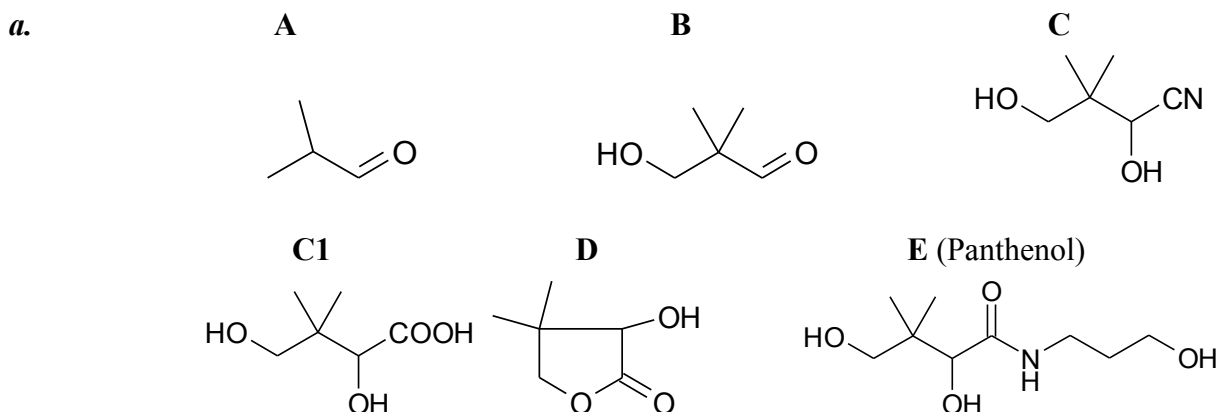
- c. Należy zwrócić uwagę na znak nachylenia linii współlistnienia ciała stałego i cieczy,  $p_r(T)$ , w obu przypadkach. Dla wody (rys. 2A) nachylenie jest ujemne (linia pochyłona jest w lewo), a dla naftalenu (rys. 2B) nachylenie jest dodatnie (linia pochyłona jest w prawo). Znak nachylenia linii współlistnienia wskazuje czy faza stała będzie lżejsza czy cięższa od fazy ciekłej. Ujemne nachylenie linii  $p_r(T)$  jest możliwe tylko przy przemianach między fazami skondensowanymi, czyli np. fazami stałą i ciekłą, a nie jest możliwe przy parowaniu czy sublimacji.



Rys. 2. Schematyczne diagramy fazowe  $p_r(T)$  pokazujące różnicę w zachowaniu linii współlistnienia ciało stałe - ciecz: A - przykład wody (zachowanie anomalne) i B – przykład naftalenu (zachowanie typowe dla większości substancji).

- d. Gdyby nie anomalne właściwości wody lód byłby cięższy od wody i każdej zimy wszystkie zbiorniki wodne w naszej szerokości geograficznej zamarzałyby całkowicie (aż do dna) niszcząc większość gatunków żyjących w wodzie i usuwając z wody rozpuszczony w niej tlen. Jest też bardzo prawdopodobne, że nasze lato mogłoby się okazać za krótkie, żeby lód pozostający w głębinach zdążył się stopić, a więc nasza strefa klimatyczna znalazłaby się w strefie „wiecznej zmarzliny” z wodą w stanie ciekłym tylko latem i blisko powierzchni styku z atmosferą.
- e. Drut naciska na powierzchnię  $s = 10 \text{ cm} \cdot 0,2 \text{ mm} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ . Jak obliczyliśmy w poleceniu **a** dla przemiany lodu w wodę  $(\Delta p/\Delta T)_r = -1,35 \cdot 10^4 \text{ kPa/K}$ . Przekształcamy ten wzór, żeby obliczyć:  
 $\Delta p = \Delta T \cdot (-1,35 \cdot 10^4 \text{ kPa/K}) = (-1,00 \text{ K}) \cdot (-1,35 \cdot 10^4 \text{ kPa/K}) = 1,35 \cdot 10^4 \text{ kPa}$ .
- Ciężar potrzebny do wytworzenia takiego ciśnienia, przy którym lód stopi się w temperaturze  $-1,00 \text{ }^\circ\text{C}$  to:  $P = \Delta p \cdot s$ , a masa ciężarków  $m = P/g$ . Po podstawieniu otrzymujemy  $m = 1,35 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / 9,81 \text{ m/s}^2 = 0,275 \cdot 10^2 \text{ kg}$ , czyli każdy z ciężarków musi mieć masę co najmniej 13,75 kg.
- f. Na podstawie  $(\Delta p/\Delta T)_r = 2,87 \cdot 10^3 \text{ kPa/K}$  dla naftalenu z polecenia **b** oraz ciśnienia  $1,35 \cdot 10^4 \text{ kPa}$  z polecenia **e** zmianę temperatury topnienia naftalenu pod ciśnieniem  $1,35 \cdot 10^4 \text{ kPa}$  obliczamy jako  $\Delta T = \Delta p / (2,87 \cdot 10^3 \text{ kPa/K}) = (1,35 / 2,87) \cdot 10 \text{ K} = 4,70 \text{ K}$ .

### ROZWIĄZANIE ZADANIA B6

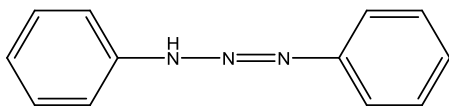




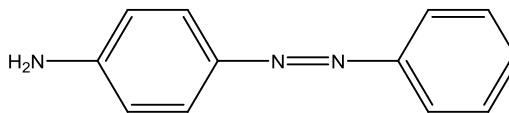
### ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

- a. A – nitrobenzen, B – *m*-bromonitrobenzen, C – *m*-bromoanilina,  
D – chlorek *m*-bromobenzenodiazoniowy, E – *m*-bromofenol, F – CuBr

- b. A – diazoaminobenzen:

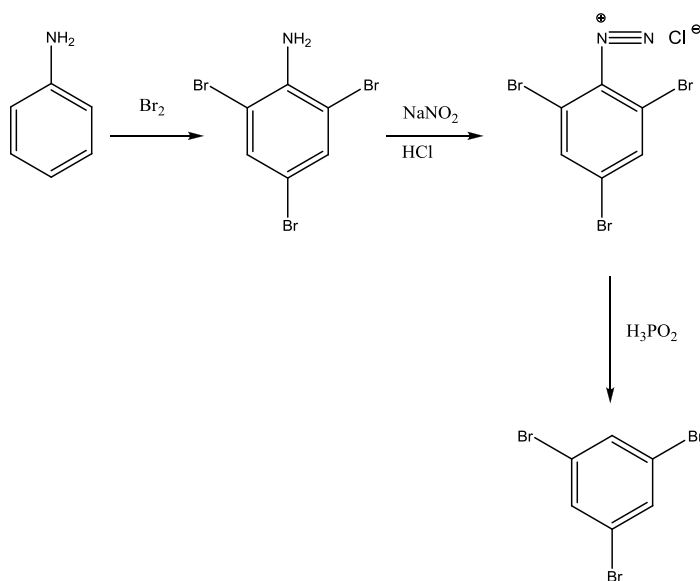


- B – *p*-aminoazobenzen



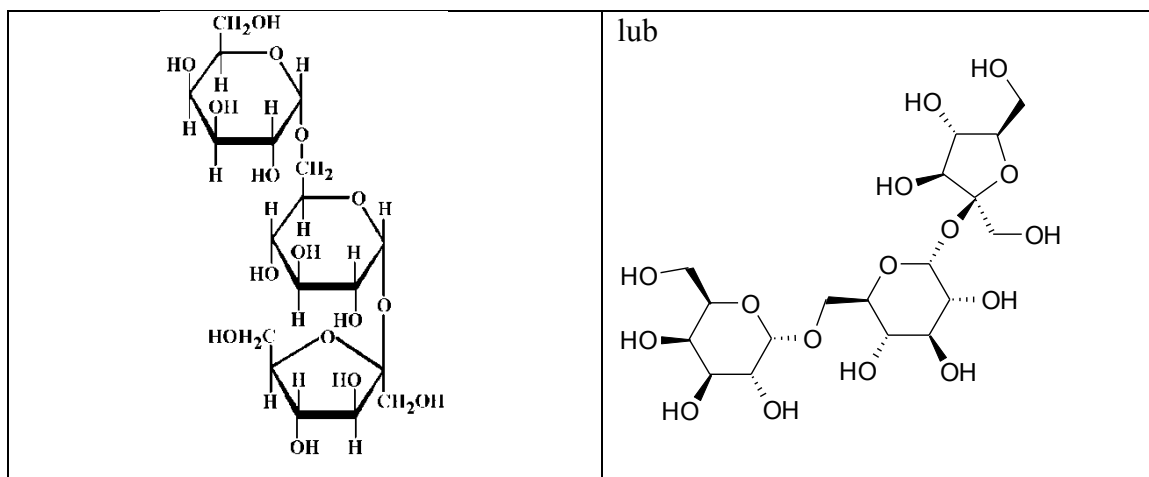
- C – 2,4,6-tribromoanilina, D – *N*-metyloanilina, E – *N*-acetyloanilina

- c.



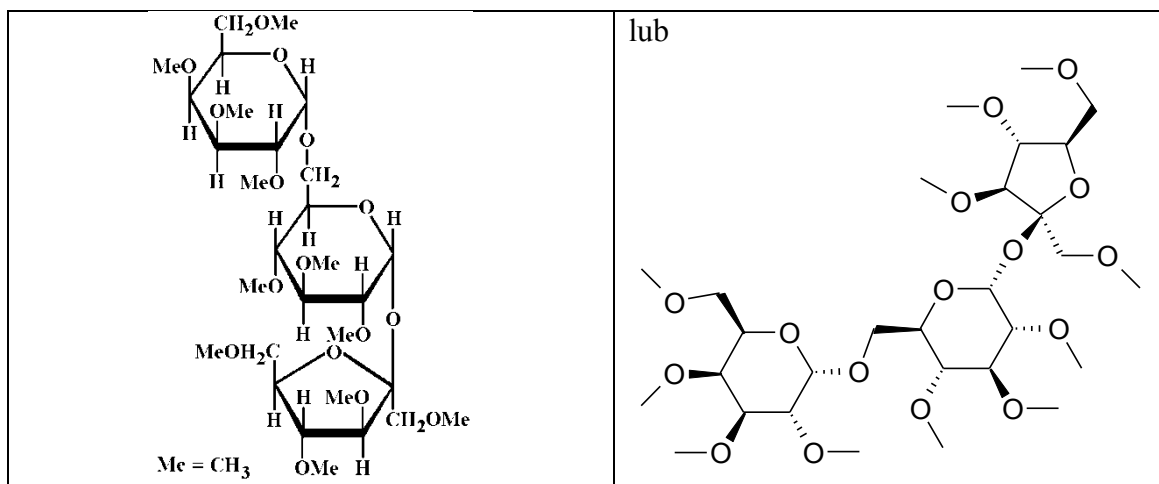
### ROZWIĄZANIE ZADANIA B9

- a. Z treści zadania wynika, że rafinoza zawiera strukturę sacharozy związanej wiązaniem  $\alpha$ -glikozydowym z D-galaktozą. Na podstawie analizy metylacyjnej wnioskujemy, że reszta D-galaktozy związana jest w pozycji O-6 reszty D-glukozy oraz że glukoza i galaktoza występują w postaci pierścienia piranozowego, a fruktoza – furanozowego. A zatem wzór rafinozy jest następujący:

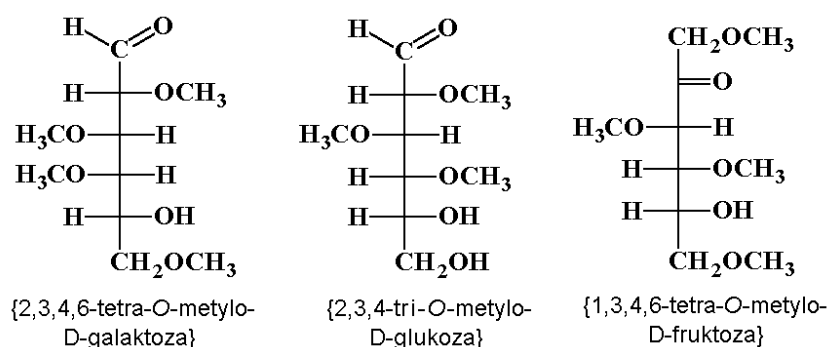




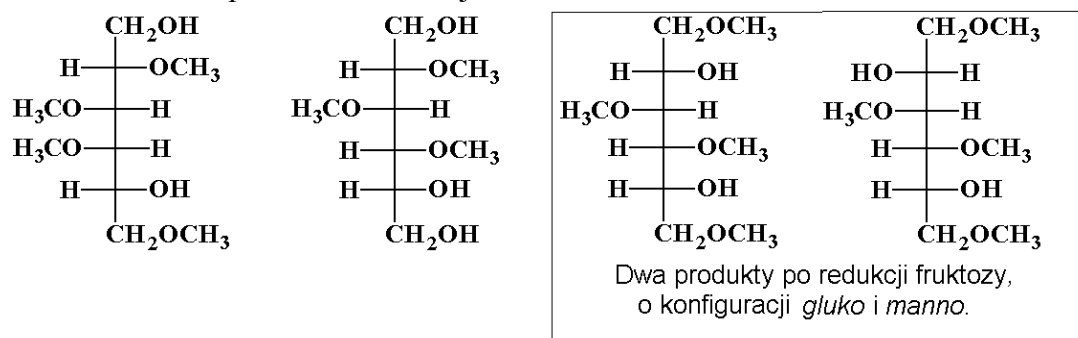
b. Wzory pochodnej metylowej:



c. Wzory rzutowe Fischera produktów hydrolizy pochodnej metylowej rafinozy:

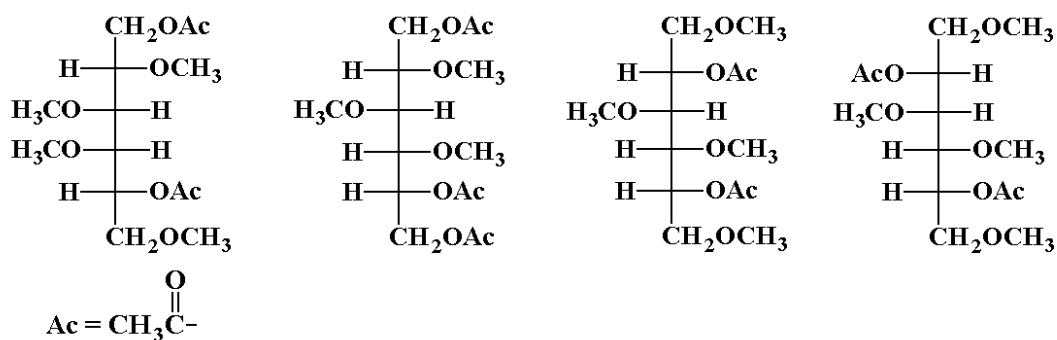


d. Wzory rzutowe Fischera produktów redukcji:



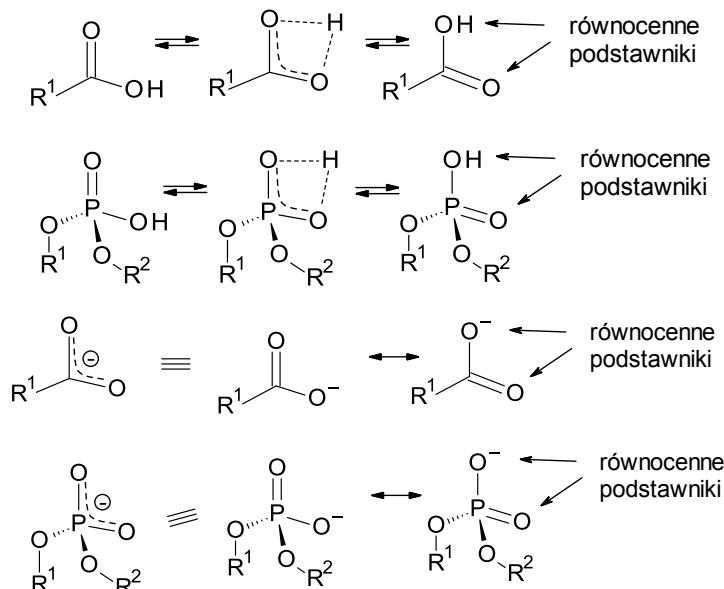
W mniejszej ilości tworzą się produkty redukcji pochodnej fruktozy, ponieważ redukcja nie jest stereoselektywna i w jej wyniku otrzymuje się mieszaninę produktów o konfiguracji *gluko* i *manno*.

e. Wzory rzutowe Fischera produktów po reakcji acetylowania:

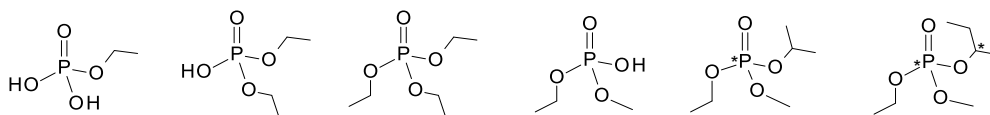


## ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

a. Rozpatrywanie stereogeniczności atomu fosforu jest analogiczne do rozpatrywania atomu węgla, tj. warunkiem występowania centrum stereogenicznego jest obecność czterech różnych podstawników wokół atomu fosforu. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku kwasów fosforowych, grupy OH i =O, mimo, iż „formalnie” są nierównocenne, należy rozpatrywać jako takie same podstawniki. Najprościej można to zobrazować posługując się analogią do grupy karboksylowej, w której oba atomy tlenu również są równocenne, ze względu na dynamiczny charakter atomu wodoru. Równocенność atomów tlenu ma również miejsce w anionach odpowiednich kwasów fosforowych i karboksylowych – tłumaczy się ją wtedy rezonansem chemicznym.



W związku z tym, w przypadku estrów kwasu fosforowego(V), w postaci trwałych P-stereoizomerów mogą występować jedynie triestry posiadające trzy różne podstawniki alkilowe.



Liczba centrów stereogenicznych

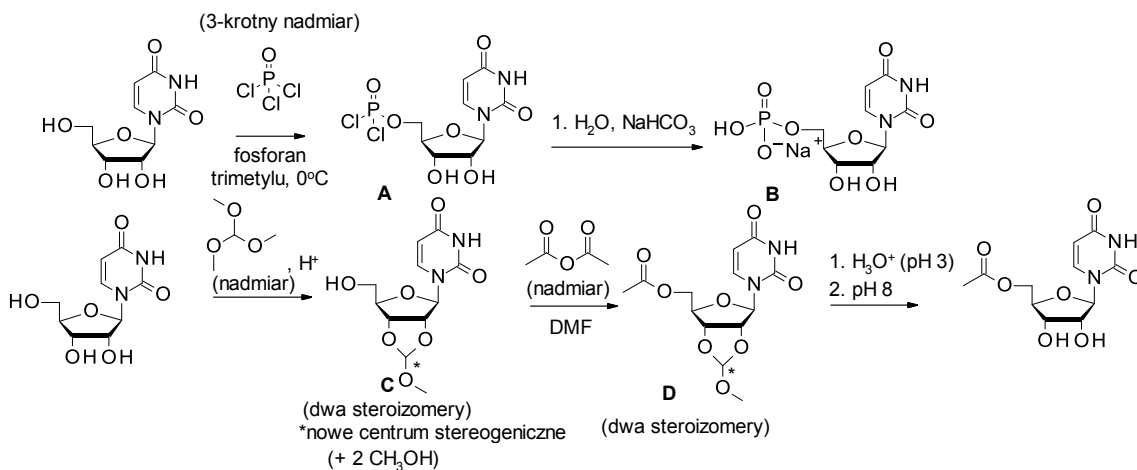
0                      0                      0                      0                      1                      2

Liczba

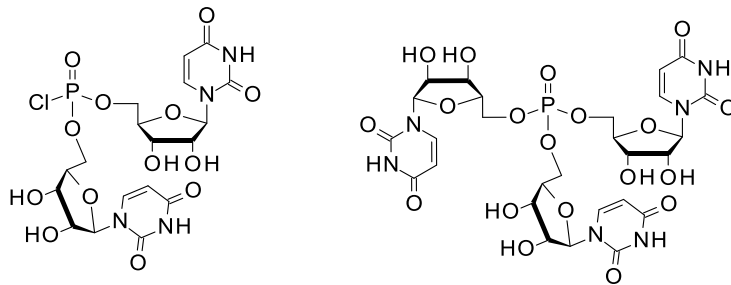
stereoizomerów

brak                      brak                      brak                      brak                      2                      4

b.



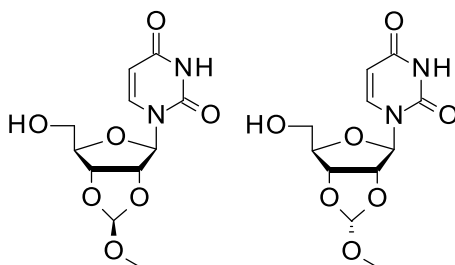
W reakcji z  $\text{POCl}_3$  nie powstają produkty di- oraz tripodstawione o następującej strukturze



ze względu na duże wymagania przestrzenne reagującego nukleozydu (zawada steryczna). Zastosowanie 3-krotnego nadmiaru molowego  $\text{POCl}_3$  dodatkowo sprzyja tworzeniu wyłącznie produktu monopodstawionego. W syntezie pierwszej regioselektywny jest etap fosforylacji (reakcji z  $\text{POCl}_3$ ). Regioselektywność w tym przypadku oznacza, że reakcji ulega wyłącznie grupa hydroksylowa w pozycji 5'-urydyny (alkohol pierwszorzędowy), podczas gdy grupy 2'-OH i 3'-OH (alkohole drugorzędowe) reakcji ulegają znacząco wolniej ze względu na zawadę steryczną (tak wolno, że powstają w ilościach pomijalnie małych).

W syntezie drugiej mamy do czynienia zarówno z reakcją regioselektywną jak i zastosowaniem grup ochronnych. Celem syntezy było selektywne wprowadzenie grupy acetylowej w pozycję 5'-O-nukleozydu (urydyny). Reakcja urydyny z nadmiarem bezwodnika octowego nie byłaby (w przeciwieństwie do fosforylacji) regioselektywna i prowadziłyby do produktu 2'-O, 3'-O, 5'-O tripodstawionego lub mieszaniny różnych produktów. Aby wprowadzić grupę acetylową wyłącznie w pozycję 5'-O tymczasowo „zablokowano” grupy 2'-OH oraz 3'-OH przekształcając je w cykliczny ortoester. Ortoestry to związki, które możemy traktować jako pochodne estrów kwasów karboksylowych analogiczne do acetali/ketali jako pochodnych aldehydów i ketonów. Ortoestry wykazują również podobną reaktywność do acetali, ulegając m.in. reakcjom hydrolizy w środowisku kwaśnym oraz reakcjom wymiany z alkoholami (szczególnie z diolami). W naszej syntezie ortoester ulega regioselektywnej reakcji z ugrupowaniem 2',3'-cis-diolowym nukleozydu, powodując utworzenie *grupy ochronnej* (grupy metoksymetylenowej), niezbędnej do selektywnego przeprowadzenia kolejnego etapu reakcji. Warto zauważyć, że reakcja wprowadzania grupy metoksymetylenowej do cząsteczki urydyny jest natomiast reakcją regioselektywną, gdyż w reakcji tej powstaje wyłącznie 2'-O,3'-O-cykliczny ortoester nie powstają natomiast inne cykliczne ortoestry (np. 3'-O, 5'-O). Utworzona pochodna urydyny (**C**) oraz produkt jej acetylacji (**D**) posiadają nowe centrum stereogeniczne w obrębie grupy metoksymetylenowej (na schemacie oznaczone gwiazdką). W związku z tym, że użyty do reakcji substrat (urydyna) był chiralny, oba produkty **C** i **D** występują zatem w postaci dwóch *diastereoizomerów*.

Więcej na temat chemii acetali, ketali i ortoestrów można dowiedzieć się m.in. z podręcznika: „Chemia organiczna. Część I.” Wothers, Greeves, Warren, Clayden

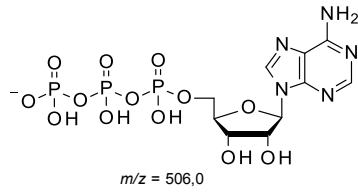
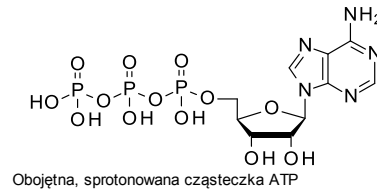
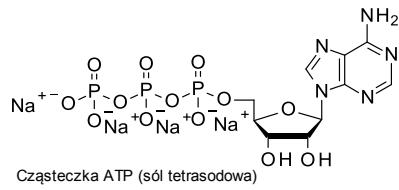


Lipofilowość związana jest z hydrofobowością cząsteczek. Wprowadzenie ujemnie naładowanej grupy fosforanowej do cząsteczki powoduje znaczne obniżenie hydrofobowości i powoduje, że cząsteczka nie jest lipofilowa (jest hydrofilowa). Większą hydrofobowością, a zatem większą lipofilowością będzie

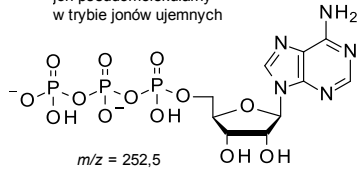
charakteryzowała się pochodną acetylową. Lipofilowość ma duże znaczenie w projektowaniu leków, bowiem cząsteczki o niskiej lipofilowości są praktycznie nieprzenikalne przez błony biologiczne

- c. Przy rozwiązaniu zadania szczególnie pomocna jest analiza sprzężeń spinowo-spinowych pomiędzy jądrami fosforu a protonami. Fosfor występuje w przyrodzie w postaci jednego izotopu,  $^{31}\text{P}$ , który ma spin  $\frac{1}{2}$ , tak więc jego właściwości spektroskopowe są zbliżone do atomu wodoru (podlega tym samym regułom co  $^1\text{H}$  NMR). Na widmie  $^{31}\text{P}$  NMR rozważanego związku zaobserwujemy jeden sygnał (ponieważ w cząsteczce występuje tylko jeden atom fosforu), a ponieważ na widmie obserwujemy kilka linii oznacza to, że analizowany sygnał jest multipletem (tripletem). Multipletowość musi wynikać zatem ze sprzężeń spinowo-spinowych z jądrami  $^1\text{H}$  (jąder wodoru nie zaobserwujemy bezpośrednio na widmie  $^{31}\text{P}$  NMR, ale mogą one się sprzęgać spinowo z jądrem fosforu, jeśli odległość między jądrami jest nie większa niż 3 wiązania). Należy zwrócić uwagę na fakt, że sprzężenia z kwasowymi atomami wodoru, ze względu na labilny charakter tych atomów, nie będą widoczne na widmie  $^{31}\text{P}$  NMR w roztworze wodnym (podobnie jak sprzężenia z atomem H grupy OH w roztworze wodnym etanolu nie będą widoczne na widmie  $^1\text{H}$  NMR). Widoczne będą jedynie sprzężenia z nielabilnymi atomami wodoru, czyli tymi bezpośrednio związanymi z atomem fosforu. W związku z tym, w przypadku tautomeru E atom fosforu będzie sprzężony z dwoma równocennymi atomami wodoru i na widmie  $^{31}\text{P}$  NMR spodziewamy się tripletu (1:2:1). W przypadku tautomeru F atom fosforu sprzężony jest z jednym atomem wodoru, więc na widmie  $^{31}\text{P}$  NMR spodziewamy się dubletu (1:1). Sygnał na przedstawionym w treści zadania widmie  $^{31}\text{P}$  NMR jest tripletem o intensywnościach względnych 1:2:1, tak więc wnioskujemy, że przedstawiony związek występuje wyłącznie w formie przedstawionej na wzorze E.
- d. Analizę widma cząsteczki ATP należy rozpocząć od narysowania sprotonowanej, elektrycznie obojętnej formy ATP. W tym celu należy wszystkie kationy (w tym przypadku kationy sodu) w soli tetrasodowej zastąpić protonami. Jony obserwowane na widmie w trybie jonów ujemnych powstają w wyniku odłączenia jednego lub kilku protonów od tak narysowanej cząsteczki. Jony obserwowane na widmie w trybie jonów dodatnich powstają przyłączenia jednego lub kilku protonów (lub innych kationów obecnych w próbce) do tak narysowanej cząsteczki. Na widmie masowym obserwowaną wielkością jest  $m/z$ , czyli stosunek masy jonu  $m$  do jego ładunku  $z$ . Jony o masach mniejszych od pojedynczo naładowanego jonu pseudomolekularnego pochodzą zatem prawdopodobnie od jonów wielokrotnie naładowanych ( $z = 2, 3$ , itd.). Biorąc pod uwagę, że nasza próbka zawiera również kationy sodu (sól tetrasodowa ATP), możemy zaproponować następujące struktury jonów pseudomolekularnych:

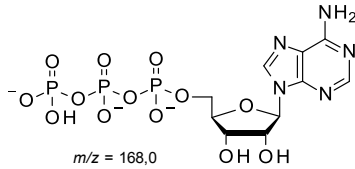
Warto podkreślić, że zaproponowane struktury jonów są jednymi z wielu możliwych poprawnych odpowiedzi – każdy jon o odpowiedniej masie i ładunku wypadkowym oraz chemicznie dopuszczalnej strukturze jest poprawną odpowiedzią.



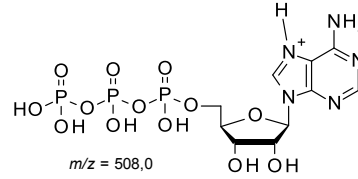
Pojedynczo naładowany jon pseudomolekularny w trybie jonów ujemnych



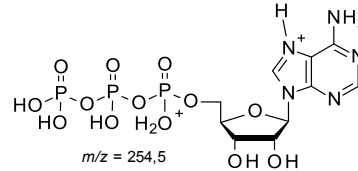
Podwójnie naładowany jon pseudomolekularny w trybie jonów ujemnych



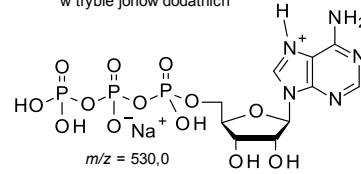
Potrójnie naładowany jon pseudomolekularny w trybie jonów ujemnych



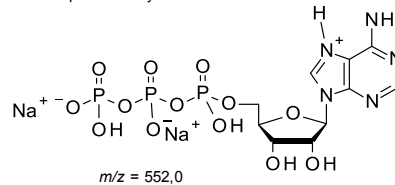
Pojedynczo naładowany jon pseudomolekularny w trybie jonów dodatnich



Podwójnie naładowany jon pseudomolekularny w trybie jonów dodatnich



Pojedynczo naładowany jon pseudomolekularny podstawiony kationem sodu



Pojedynczo naładowany jon pseudomolekularny podstawiony dwoma kationami sodu

## ROZWIĄZANIE ZADANIA B11

Obliczamy liczbę milimoli żelaza:

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{EDTA}(1)}$$

$$n_{\text{Fe}} = V_{\text{EDTA}(1)} \cdot c_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{Fe}} = 24,6 [\text{cm}^3] \cdot 0,01005 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} \right] = 0,2472 [\text{mmol}]$$

w całej próbce jest:

$$n_{\text{Fe}} = \frac{250 [\text{cm}^3]}{50 [\text{cm}^3]} \cdot 0,2472 [\text{mmol}] = 1,236 [\text{mmol}]$$

Obliczamy liczbę milimoli żelaza i glinu:

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = n_{\text{EDTA}(2)} - n_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = 50 \cdot c_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}} \cdot c_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = 50 [\text{cm}^3] \cdot 0,01005 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} \right] - 18,6 [\text{cm}^3] \cdot 0,01000 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} \right] = 0,316 [\text{mmol}]$$

w całej próbce jest:

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Al}} = \frac{250 [\text{cm}^3]}{25 [\text{cm}^3]} \cdot 0,316 [\text{mmol}] = 3,160 [\text{mmol}]$$

$$n_{\text{Al}} = 3,160 [\text{mmol}] - 1,236 [\text{mmol}] = 1,924 [\text{mmol}]$$

Obliczamy liczbę milimoli jonów siarczanowych:

$$n_{\text{SO}_4} = n_{\text{EDTA}(2)} - n_{\text{Mg}}$$

$$n_{\text{SO}_4} = 50 \cdot c_{\text{EDTA}} - V_{\text{Mg}} \cdot c_{\text{Mg}}$$

$$n_{\text{SO}_4} = 50 [\text{cm}^3] \cdot 0,01005 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} \right] - 25,7 [\text{cm}^3] \cdot 0,01000 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} \right] = 0,246 [\text{mmol}]$$

w całej próbce jest:

$$n_{\text{SO}_4} = \frac{250 [\text{cm}^3]}{25 [\text{cm}^3]} \cdot 0,246 [\text{mmol}] = 2,46 [\text{mmol}]$$

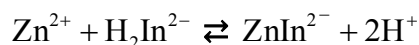
Obliczamy masę jonów żelaza, jonów glinu i jonów siarczanowych w roztworze:

$$m_{\text{Fe}} = 1,236 [\text{mmol}] \cdot 55,85 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right] = 69,03 [\text{mg}]$$

$$m_{\text{Al}} = 1,924 [\text{mmol}] \cdot 26,98 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right] = 51,91 [\text{mg}]$$

$$m_{\text{SO}_4} = 2,46 [\text{mmol}] \cdot 96,06 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right] = 236,3 [\text{mg}]$$

W punkcie końcowym miareczkowania odwrotnego, po odmiareczkowaniu całego EDTA, zachodzi reakcja:



barwa żółta      barwa pomarańczowa

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA B12**

Wyznaczanie krzywej wzorcowej:

Korzystając z odczytanych wartości wyznaczono równania linii prostych wzorcowych:

$$A_{374 \text{ nm}} = 0,0876 \cdot c_{\text{Ni}} \quad \Leftrightarrow \quad c_{\text{Ni}} = A_{374 \text{ nm}} / 0,0876$$

$$A_{420 \text{ nm}} = 0,0336 \cdot c_{\text{Ni}} \quad \Leftrightarrow \quad c_{\text{Ni}} = A_{420 \text{ nm}} / 0,0336$$

Wyraz wolny był w obu przypadkach bardzo mały.

Z krzywych wzorcowych odczytano stężenie dla zmierzonych wartości absorbancji. Dla użytego spektrofotometru błąd pomiaru absorbancji jest znikomy dla wartości absorbancji nie przekraczających wartości 0,6. Wynosi ono odpowiednio 4,00  $\mu\text{g cm}^{-3}$  niklu dla 10  $\text{cm}^3$  roztworu próbki wziętej do ekstrakcji (krzywa przy 374 nm) i 9,97  $\mu\text{g cm}^{-3}$  niklu dla 25  $\text{cm}^3$  roztworu próbki (krzywa przy 420 nm). W kolbce miarowej o pojemności 25  $\text{cm}^3$  jest więc:

$$\text{Dla } 10 \text{ cm}^3 \text{ próbki} \quad 25 [\text{cm}^3] \cdot 4,00 [\mu\text{g cm}^{-3}] = 100,0 \mu\text{g niklu}$$

$$\text{Dla } 25 \text{ cm}^3 \text{ próbki} \quad 25 [\text{cm}^3] \cdot 9,97 [\mu\text{g cm}^{-3}] = 249,2 \mu\text{g niklu}$$

W całej próbce jest  $\frac{100 [\text{cm}^3]}{10 [\text{cm}^3]} \cdot 100,0 \mu\text{g} = 1000,0 \mu\text{g}$  niklu, czyli 1,000 mg Ni

oraz  $\frac{100 [\text{cm}^3]}{25 [\text{cm}^3]} \cdot 249,2 \mu\text{g} = 997,0 \mu\text{g}$  niklu, czyli 0,9970 mg Ni

Stąd procentowa zawartość:

$$\%Ni = \frac{(1,000 + 0,9970) [mg]}{2 \cdot 1000 [mg]} \cdot 100 = 0,10\%$$

Wyprowadzenie wzoru na %E wielokrotnej

Stężenie substancji ekstrahowanej w fazie wodnej przed ekstrakcją  $c_{0w}$

Objętość fazy wodnej  $V_w$ , objętość fazy organicznej  $V_o$

Po pierwszej ekstrakcji można zapisać:  $c_{1w} \cdot V_w + c_{1o} \cdot V_o = c_{0w} \cdot V_w$

gdzie  $c_{1w}$ ,  $c_{1o}$  to stężenia substancji odpowiednio w fazie wodnej i organicznej.

Przyjmując, że współczynnik podziału  $D = \frac{c_o}{c_w}$  zapisujemy:

$$c_{1o} = D \cdot c_{1w} \quad \text{i} \quad c_{1w} \cdot (V_w + D \cdot V_o) = c_{0w} \cdot V_w$$

tak więc stężenie substancji w fazie wodnej wyniesie:  $c_{1w} = c_{0w} \cdot \frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}$

$$\text{Procent ekstrakcji } \%E = \frac{(c_{0w} - c_{1w}) \cdot 100}{c_{0w}} = \frac{100 \cdot c_{0w} \left(1 - \frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)}{c_{0w}} = 100 \cdot \left(1 - \frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)$$

Po drugiej ekstrakcji stężenie substancji w fazie wodnej wyniesie:

$$c_{2w} = c_{1w} \cdot \frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w} = c_{0w} \cdot \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^2$$

procent ekstrakcji

$$\%E_{(2)} = \frac{(c_{0w} - c_{2w}) \cdot 100}{c_{0w}} = \frac{100 \cdot c_{0w} \left(1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^2\right)}{c_{0w}} = 100 \cdot \left(1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^2\right)$$

Po przeprowadzeniu N ekstrakcji

$$\%E_{(N)} = \frac{(c_{0w} - c_{Nw}) \cdot 100}{c_{0w}} = \frac{100 \cdot c_{0w} \left(1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^N\right)}{c_{0w}} = 100 \cdot \left(1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^N\right)$$

Dla wyznaczenia współczynnika podziału, gdy dany jest  $\%E_{(N)}$  oraz stałe w każdej ekstrakcji objętości fazy wodnej i fazy organicznej, można zapisać:

$$\frac{\%E_{(N)}}{100} = 1 - \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^N \quad \Leftrightarrow \quad \frac{100 - \%E_{(N)}}{100} = \left(\frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w}\right)^N \quad \Leftrightarrow$$

$$B = \frac{V_w}{D \cdot V_o + V_w} \quad \text{gdzie} \quad B = \sqrt[N]{\frac{100 - \%E_{(N)}}{100}}$$

Dochodzi się do wzoru:  $D = \frac{V_w \cdot (1 - B)}{V_o \cdot B}$

Współczynnik rozdzielania  $R_{X/Y}$  substancji X i Y na skutek ekstrakcji można zdefiniować jako stosunek stężeń substancji X i Y w fazie organicznej (lub stosunkiem  $\%E$  substancji X do  $\%E$  substancji Y w ekstrakcji wielokrotnej) lub  $R_{Y/X}$  w fazie wodnej. Niech stężenia substancji w fazie wodnej, o objętości  $V_{0w}$ ,

przed ekstrakcją wynoszą odpowiednio  $c_{X0w}$  i  $c_{Y0w}$ . Zakładając, że współczynniki podziału substancji X i Y wynoszą odpowiednio  $D_X$  i  $D_Y$ , to po pierwszej ekstrakcji stężenie substancji X w fazie wodnej wyniesie

$$c_{X1w} = c_{X0w} \cdot \frac{V_w}{D_X \cdot V_o + V_w} \quad \text{a} \quad \text{stężenie} \quad \text{substancji} \quad \text{Y} \quad c_{Y1w} = c_{Y0w} \cdot \frac{V_w}{D_Y \cdot V_o + V_w} \quad \text{tak} \quad \text{więc}$$

$$R_{(w)Y/X} = \frac{c_{Y0w} \cdot (D_X \cdot V_o + V_w)}{c_{X0w} \cdot (D_Y \cdot V_o + V_w)}$$

$$\text{Odpowiednio } R_{X/Y} \text{ w fazie organicznej wyniesie } R_{(o)X/Y} = \frac{c_{X0w} \cdot D_X \cdot (D_Y \cdot V_o + V_w)}{c_{Y0w} \cdot D_Y \cdot (D_X \cdot V_o + V_w)}$$

Dla ekstrakcji wielokrotnej N współczynnik rozdzielania  $R_{(w)Y/X}$  w fazie wodnej wyrażałby się wzorem:

$$R_{(w)Y/X} = \frac{c_{Y0w}}{c_{X0w}} \cdot \left( \frac{D_X \cdot V_o + V_w}{D_Y \cdot V_o + V_w} \right)^N \quad \text{zaś w fazie organicznej } R_{(o)X/Y} = \frac{\%E_{(N)X}}{\%E_{(N)Y}}$$

Przemycanie ekstraktu o objętości  $V_o$  wodą o objętości  $V_w$  i odczynie takim jak przy ekstrakcji powoduje przejście substancji z fazy organicznej do fazy wodnej (reekstrakcję), co można zapisać:

$c_{r1o} \cdot V_o + c_{r1w} \cdot V_w = c_{1o} \cdot V_o$  stąd stężenia substancji X i Y w fazie organicznej wyniosą :

$$c_{rX1o} = c_{X1o} \cdot \frac{D_X \cdot V_o}{D_X \cdot V_o + V_w} \quad \text{i} \quad c_{rY1o} = c_{Y1o} \cdot \frac{D_Y \cdot V_o}{D_Y \cdot V_o + V_w}$$

Współczynnik rozdzielania  $R_{(o)X/Y}$  wyniesie

$$R_{(o)X/Y} = \frac{c_{X1o} \cdot D_X \cdot (D_Y \cdot V_o + V_w)}{c_{Y1o} \cdot D_Y \cdot (D_X \cdot V_o + V_w)}$$

Podstawiając wyznaczone wcześniej wartości dla stężeń substancji w fazie organicznej po ekstrakcji otrzymuje się:

$$R_{(o)X/Y} = \frac{c_{X0w}}{c_{Y0w}} \cdot \left( \frac{D_X \cdot (D_Y \cdot V_o + V_w)}{D_Y \cdot (D_X \cdot V_o + V_w)} \right)^2$$