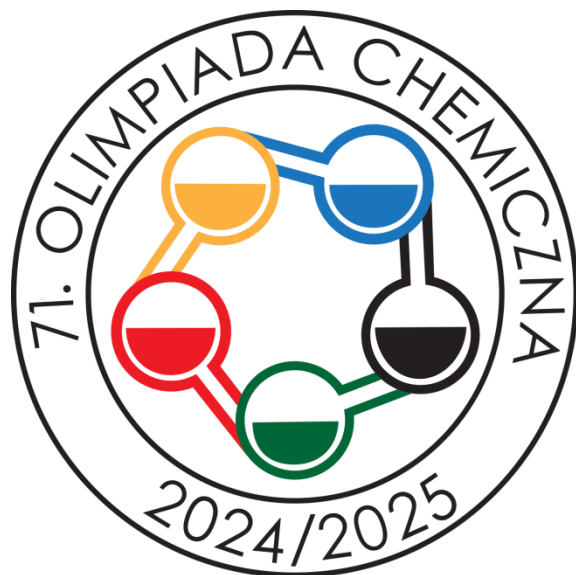


**MINISTERSTWO EDUKACJI I NAUKI  
POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE  
KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ**

**INFORMACJE DLA UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ  
DO UDZIAŁU W 71. OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ**



W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół ponad-podstawowych, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas szkół podstawowych. **Udział w zawodach oznacza zaakceptowanie Regulaminu Olimpiady i wymaga zarejestrowania się na stronie internetowej [www.olchem.edu.pl](http://www.olchem.edu.pl) do dnia 21.10.2024 r. Kwalifikacja do zawodów w etapie wstępnym polega na obowiązkowym rozwiązaniu zadań, zawartych w części A niniejszego Informatora i przekazaniu pisemnych rozwiązań nauczycielowi do zatwierdzenia. Prace te muszą być podpisane imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy także podać swój numer telefonu i adres e-mail. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przesyłają następnie do odpowiednich Komitetów Okręgowych, do dnia 25.10.2024 r.**

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

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

## ZALECANA LITERATURA

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

## Krótką informacją o 70. Olimpiadzie Chemicznej

W I etapie 70. Olimpiady Chemicznej uczestniczyło 876 uczniów. Największą liczbę punktów – 98,61 (na 100 pkt. możliwych do zdobycia) uzyskał: **Michał Lipiec**, uczeń 4 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie.

W II etapie wzięło udział 263 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) i jedno zadanie laboratoryjne (30 pkt). Najwyższą lokatę z wynikiem 116,23 pkt. uzyskał **Michał Lipiec**, uczeń 4 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie.

Do III etapu Olimpiady przystąpiło 92 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) oraz dwa zadania laboratoryjne (60 pkt.). Najlepszy wynik – 135,73 pkt. uzyskał **Michał Lipiec**, uczeń 4 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie. Komitet Główny Olimpiady Chemicznej przyznał tytuły Laureatów 31 uczestnikom III etapu, a 2 zawodników zostało wyróżnionych. 15 czerwca 2024 roku odbyło się uroczyste zakończenie 70. Olimpiady Chemicznej.

**Zwycięzcą 70. Olimpiady Chemicznej został:**

**MICHAŁ LIPIEC**

**z 4 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie**  
**nauczyciel: dr Wojciech Przybylski**

Lista Laureatów i Wyróżnionych 70. Olimpiady Chemicznej						
	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
1	Lipiec	Michał Piotr	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
2	Kępiński	Wiktor	4	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
3	Żukowski	Mateusz	4	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	Mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
4	Szymczyk	Bartłomiej	4	I Liceum Ogólnokształcące im. Bolesława Chrobrego	Piotrków Tryb.	mgr Ewa Suska
5	Nasieniewski	Jan	2	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
6	Ośmiański	Mikołaj Jakub	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka mgr inż. Agnieszka Kuś
7	Olbrys	Piotr Michał	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr Jakub Narodowicz
8	Komar	Adrian	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Krzysztofa Kieślowskiego	Zielona Góra	mgr inż. Joanna Wąchała
9	Szczeszek-Biszuła	Juliusz	3	Zespół Szkół im. Henryka Sienkiewicza	Pajęczno	mgr Krystyna Baryczka
10	Warda	Mikołaj	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr Jakub Narodowicz
11	Wójcik	Wojciech	4	III Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Żeromskiego	Bielsko-Biała	mgr Dagna Lenartowicz-Dyczek
12	Gajownik	Marek	3	Uniwersyteckie XII Liceum Ogólnokształcące im. Marii i Georga Dietrichów	Olsztyn	dr inż. Mateusz Musiejuk
13	Siedlecki	Michał	4	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
14	Abramowska	Zuzanna	3	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska dr Andrzej Wolan

15	<b>Bar</b>	Piotr	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Księcia Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Hubert Bednarski
16	<b>Trochimiuk-Szczepkowski</b>	Michał	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś dr inż. Tomasz Boiński
17	<b>Sobczak</b>	Mikołaj	3	Niepubliczne Liceum Ogólnokształcące Fundacji Królowej Świętej Jadwigi	Grodzisk Mazowiecki	Stefan Twarowski, Tomasz Motyczyński
18	<b>Wójtowicz</b>	Tymon	2	I Społeczne Liceum Ogólnokształcące im. Unii Europejskiej	Zamość	dr Włodzimierz Kuśmierczuk
19	<b>Maślewska</b>	Anna	3	Uniwersyteckie XII Liceum Ogólnokształcące im. Marii i Georga Dietrichów	Olsztyn	lek. Patryk Wiśniewski dr inż. Mateusz Musiejuk
20	<b>Makowska</b>	Natalia	3	Publiczne Liceum Ogólnokształcące Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr inż. Krzysztof Klimaszewski dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
21	<b>Głąb</b>	Hugo	3	Publiczne Liceum Ogólnokształcące Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr Krzysztof Klimaszewski dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
22	<b>Gerchard</b>	Jan	3	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk mgr inż. Szymon Kucharski
23	<b>Wasilewski</b>	Stanisław	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
24	<b>Kawczyński</b>	Maksymilian	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Księcia Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Hubert Bednarski
25	<b>Wojciechowski</b>	Bartłomiej	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Marii Skłodowskiej-Curie	Gorzów Wielkopolski	mgr Emilia Wróbel lek. Patryk Wiśniewski
26	<b>Kręcicki</b>	Tobiasz	4	III Liceum Ogólnokształcące im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin mgr Wojciech Jankowski
27	<b>Rogaczewski</b>	Nikodem	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
28	<b>Tarnawski</b>	Michał	3	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska dr Andrzej Wolan
29	<b>Talaga</b>	Łukasz	4	III Liceum Ogólnokształcące im. Adama Mickiewicza	Wrocław	mgr Teresa Pikuta-Byrka dr Piotr Połomka
30	<b>Jarecki</b>	Michał	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr. Teresa Kołogrecka-Bajek
31	<b>Skiba</b>	Jan	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr. Agnieszka Kuś dr Robert Ambroziak
<b>Zawodnicy wyróżnieni</b>						
1	<b>Fabisiak</b>	Filip	4	III Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika	Kalisz	dr Iwona Mądrzak-Litwa
2	<b>Grabowski</b>	Tomasz	4	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Agata Jagielska mgr Anna Kończyk

## Skład reprezentacji na 56. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Arabii Saudyjskiej

1. Michał Lipiec	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków
2. Piotr Olbryś	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa
3. Wiktor Kępiński	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin
4. Mikołaj Warda	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa

### *Krótką informacją o 55. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej*

55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), zorganizowana przez Szwajcarię, odbyła się w dniach 16 lipca – 25 lipca 2023 r. Wzięło w niej udział 348 zawodników z 89 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodziło:

- 1. Michał Lipiec** z V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie, laureat 1. miejsca 69. Olimpiady Chemicznej, laureat 2. miejsca 68. Olimpiady Chemicznej laureat 3. miejsca 67. Olimpiady Chemicznej oraz finalista (3. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej, Zdobywca brązowego medalu w 52 IChO, srebrnego medalu w 53 IChO i złotego medalu w 54 IChO (nauczyciel: dr Wojciech Przybylski);
- 2. Piotr Olbryś** z XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 3. miejsca 69. Olimpiady Chemicznej, laureat 16. miejsca 68. Olimpiady Chemicznej. (nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś i mgr Jakub Narodowicz);
- 3. Szymon Różański** z Uniwersyteckiego Liceum Ogólnokształcącego w Toruniu, laureat 2. miejsca 69. Olimpiady Chemicznej, laureat 18. miejsca 68. Olimpiady Chemicznej (nauczyciel: mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska);
- 4. Mikołaj Warda** z XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 4. miejsca 69. Olimpiady Chemicznej, (nauczyciel: mgr Jakub Narodowicz).

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

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

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

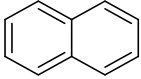
- 1. Michał Lipiec** – złoty medal (6. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 2. Piotr Olbryś** – srebrny medal (65. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 3. Szymon Różański** – srebrny medal (76. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 4. Mikołaj Warda** – brązowy medal (118. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

## CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### ZADANIE A1

#### Aromatyczność

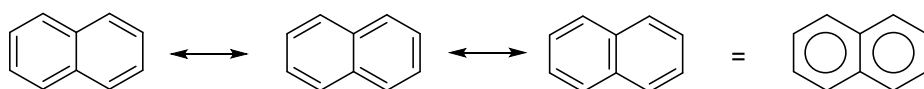
Aromatyczność, czyli zjawisko występowania sprzężonego cyklicznego układu wiązań podwójnych, wykazujących efekt delokalizacji elektronów  $\pi$ , ma bardzo istotny wpływ na szereg właściwości chemicznych związków, które ją posiadają. Jedną z najprostszych metod rozpoznawania związków aromatycznych jest użycie poniższej tabeli, którą przykładowo wypełniono dla naftalenu:

struktura	cykliczny	sprzężone wiązania wielokrotne	wiązania $\pi$	wolne pary elektronów $\pi$	elektrony $\pi$	$4n+2$	aromatyczny
 naftalen	tak	tak	5	0	10	tak ( $n=2$ )	tak

Na podstawie danych z tabeli można stwierdzić, że naftalen spełnia regułę Huckla (regułę  $4n+2$ ), która brzmi: związek jest prawdopodobnie aromatyczny, gdy w układzie wiązań wielokrotnych tworzących układ cykliczny tego związku występuje  $4n+2$  elektronów zlokalizowanych na wiązaniach  $\pi$ , gdzie  $n$  jest liczbą naturalną.

„Odwrotną” cechą do aromatyczności jest antyaromatyczność, która występuje, kiedy cykliczny układ ze sprzężonymi wiązaniami wielokrotnymi ma  $4n$  elektronów  $\pi$ . Antyaromatyczność destabilizuje cząsteczkę, która często aby temu zapobiec zmienia kształt co powoduje zerwanie układu oddziałujących ze sobą elektronów  $\pi$ .

Delokalizację elektronów dla związków chemicznych można przedstawić graficznie np. poprzez narysowanie struktur rezonansowych, czyli struktury różniące się jedynie rozmieszczeniem elektronów  $\pi$  lub elektronów niewiążących (czyli zawartych w wolnych parach elektronowych). Przykładowo dla naftalenu jego struktury rezonansowe przedstawione są poniżej:



#### Polecenia:

- a.** Wypełnij tabelę dla następujących związków chemicznych, a dla związków aromatycznych narysuj przynajmniej dwie struktury rezonansowe (o ile istnieją):
1. etylen
  2. cyklobutadien
  3. pirol
  4. pirydyna
- b.** Wskaż, który z podanych wyżej związków wykazuje antyaromatyczność i wyjaśnij dlaczego.
- c.** Miarą stabilizacji układu aromatycznego może być energia rezonansu, którą możemy zdefiniować jako różnicę energii pomiędzy hipotetycznym, niearomatycznym, cyklicznym układem mającym  $n$  niezdelokalizowanych elektronów  $\pi$  oraz takim samym układem aromatycznym mającym  $n$  zdelokalizowanych elektronów  $\pi$ .

Znając wartość entalpii uwodornienia 1,2,3,4,4a,5,8,8a-oktahydronaftalenu (-120 kJ/mol) oraz wartość entalpii uwodornienia naftalenu (-350 kJ/mol) oblicz energię rezonansu dla naftalenu.

- d. Delokalizacja elektronów w związkach aromatycznych ma wpływ zarówno na ich kwasowość / zasadowość jak i rozpuszczalność. Oblicz rozpuszczalność benzoesu srebra w roztworze buforowym o pH = 3,2, wiedząc, że  $pK_a$  kwasu benzoesowego wynosi 4,2, natomiast iloczyn rozpuszczalności benzoesu srebra  $K_{so}$  jest równy  $2,5 \cdot 10^{-13}$ .

### ZADANIE A2

#### *Analiza stopu*

Przygotowano cztery próbki stopu trzech metali, każda o masie 8,000 g. W wyniku rozтворzenia pierwszej próbki w roztworze NaOH wydzielilo się 3,093 dm<sup>3</sup> wodoru odmierzonego w temperaturze 25 °C przy ciśnieniu  $p = 1013,25$  hPa oraz otrzymano 5,000 g nierozpuszczalnej pozostałości. Identyczny wynik analizy uzyskano roztwarzając próbkę w roztworze kwasu solnego. Trzecią próbkę poddano reakcji z tlenem, przeprowadzając całość w mieszaninę tlenków o masie 11,2815 g. Następnie mieszaninę tlenków poddano reakcji redukcji wodorem, co spowodowało przereagowanie całkowite dwóch tlenków i otrzymanie 1,6929 g wody. W wyniku reakcji czwartej próbki z roztworem chlorku manganu(II) nastąpiło rozтворzenie metalu, którego tlenek nie uległ redukcji wodorem. Masa wydzielonych po reakcji metali wynosiła 12,1085 g.

#### Polecenia:

- Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj metale wchodzące w skład stopu.
- Określ zawartość procentową metali wchodzących w skład stopu.
- Zapisz w formie cząsteczkowej oraz, jeśli to możliwe jonowej skróconej równania reakcji opisanych w zadaniu.

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

H – 1,00794; O – 15,9994; Mn – 54,938.

### ZADANIE A3

#### *Utlenianie bromowodoru i jodowodoru*

Do próbki zawierającej bromowódór i jodowódór o łącznej masie 5,73 g dodano nadmiar stężonego kwasu siarkowego(VI). W wyniku reakcji przeprowadzonej w temperaturze około 60 °C powstały dwa produkty gazowe – **A** oraz **B**, a także stały produkt **C**. Gazowe produkty reakcji w temperaturze 60,0 °C i pod ciśnieniem 1015,0 hPa miały objętość 1637,4 cm<sup>3</sup>.

Produkt **A** dość dobrze rozpuszcza się w wodzie dając roztwór o barwie brunatnej, który odbarwiany jest przez roztwór jodowodoru, natomiast **C** nie reaguje z bromowodorem. Izoelektronowe cząsteczki produktów **A** i **C** są dwuatomowe, natomiast cząsteczka produktu **B** jest trójatomowa.

#### Polecenia:

- Zapisz zbilansowane równania reakcji w formie cząsteczkowej bromowodoru oraz jodowodoru z kwasem siarkowym(VI). Zapisz w formie jonowej połówkowe równania reakcji redukcji i utlenienia.
- Podaj wzory produktów **A**, **B** i **C**.

- c. Oblicz ułamki masowe bromowodoru oraz jodowodoru w próbce poddanej reakcji z kwasem siarkowym(VI).
- d. Podaj wzory elektronowy Lewisa cząsteczek produktów **A** oraz **B**.
- e. Wyjaśnij dlaczego cząsteczka produktu **B** ma budowę kątową.
- f. Podaj zbilansowane równanie reakcji zapisane w formie jonowej pomiędzy jodowodorem a związkiem **A**.
- g. Wyjaśnij dlaczego produkt **C** nie reaguje z bromowodorem.

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

H – 1,008; O – 16,00; S – 32,06; Br – 79,90; I – 126,90.

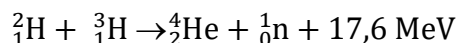
Standardowe potencjały redukcji:  $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,09 \text{ V}$ , i  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$ .

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

### ZADANIE A4

#### **Reaktor termojądrowy**

Trwają intensywne prace mające na celu skonstruowanie reaktora termojądrowego. Jego działanie ma polegać na wykorzystaniu reakcji syntezy jąder helu z izotopów wodoru. Procesowi temu towarzyszy wydzielane ciepła, którego wartość jest zdecydowanie większa niż podczas reakcji rozszczepienia jąder uranu-235. Główny proces można opisać równaniem:



Opanowanie tego procesu stanowi bardzo duże wyzwanie dla inżynierów, fizyków i chemików jądrowych ze względu na fakt, że przebiega on w temperaturze rzędu milionów kelwinów w plazmie i towarzyszy mu emisja neutronów.

Obecnie, w Europie budowany jest pierwszy eksperymentalny reaktor termojądrowy o nazwie ITER (*International Termonuclear European Reactor*).

Przyjmijmy pewne założenia co do pracy takiego reaktora: objętość zajmowana przez plazmę, w której będzie zachodzić ten proces ma być równa  $870 \text{ m}^3$  przy całkowitej zawartości wodoru wynoszącej 1,5 g i proporcji liczby atomów deuteru do trytu 1:1.

#### **Polecenia:**

- a. Oblicz ciśnienie wywierane przez wodór w temperaturze 500 K. W tej temperaturze wodór występuje w postaci cząsteczek dwuatomowych.
- b. Oblicz aktywność trytu przypadającą na  $1 \text{ m}^3$  w momencie jego wprowadzenia do układu.
- c. Jaka jest długość fali, która jest związana z procesem przeniesienia elektronu pomiędzy powłokami K i M w atomie wodoru posługując się wzorem Rydberga:  $\lambda^{-1} = R_{\text{H}}(n_1^{-2} - n_2^{-2})$ ? Zastanów się, co oznaczają w nim podane symbole.
- d. Obudowa przestrzeni, w której ma się znajdować plazma ma być wykonana z materiału z domieszką pewnego pierwiastka, który to w reakcji z neutronami ma generować tryt. Poszukaj w literaturze o jaki pierwiastek chodzi i zapisz równanie/równania przemiany/przemian jądrowej/jądrowych.



Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe (w temperaturach, w których wodór i hel nie tworzą plazmy). Potrzebne brakujące dane odszukaj w literaturze.

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

H – 1,0078 D – 2,0141 T – 3,0160 He – 4,0026

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;

$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $t_{1/2}^{(3\text{H})} = 12,32 \text{ lat}$ ;  $R_H = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

### ZADANIE A5

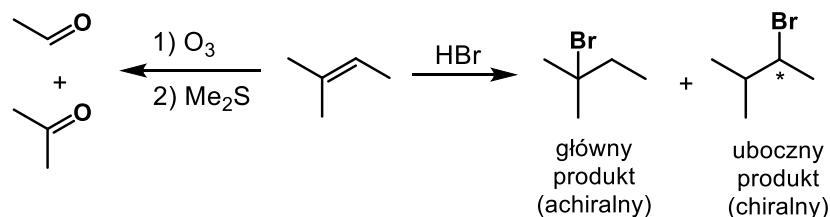
#### *Izomery i chemia organiczna*

**I.** Związki **A**, **B** i **C** to alkohole o wzorach sumarycznych  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . W wyniku ich dehydratacji i redukcji wodorem na katalizatorze palladowym powstaje ten sam węglowodór **D**. Pod wpływem  $\text{KMnO}_4$  związek **A** utleniany jest do **A1** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , w tych samych warunkach z **B** powstaje **B1** o wzorze sumarycznym  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , natomiast **C** nie ulega reakcji. Ponadto wiadomo że **A**, **B** i **B1** są związkami chiralnymi.

**II.** Związki **E**, **F** i **G** są achiralnymi, monopodstawionymi pochodnymi benzenu o wzorach sumarycznych  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  i wszystkie zawierają ugrupowanie  $-\text{CO}_2-$ . W wyniku ogrzewania z rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu solnego reakcji ulegają tylko związki **E** i **F**. W jednej z tych mieszanin reakcyjnych stwierdzono obecność etanolu. Związki **E** i **F** poddano działaniu mieszaniny nitrującej ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż.) i stwierdzono że **E** jest wyraźnie reaktywniejszy i powstają z niego dwa główne produkty (**E1** i **E1'**) o wzorze  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ . Natomiast nitrowanie **F** prowadzi do jednego głównego produktu **F1** o tym samym wzorze sumarycznym co **E1**.

**III.** Związki **H**, **I** i **J** są węglowodorami o wzorze sumarycznym  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  i wszystkie reagują z  $\text{HBr}$ . W wyniku tej reakcji z **H** powstają dwa produkty **H1** i **H2** w porównywalnych ilościach, spośród których tylko **H2** jest chiralny. Natomiast w reakcji  $\text{HBr}$  z **I** powstaje jeden główny produkt **I1**, który jest chiralny, a z **J** jeden główny produkt **J1**, który nie jest chiralny. W wyniku ozonolizy (wskazówka poniżej) węglowodorów **H** i **I** jednym z produktów jest ten sam związek, natomiast ozonoliza **J** prowadzi do produktów o innych masach molowych. W wyniku uwodornienia **H**, **I** i **J** na katalizatorze palladowym powstają trzy różne węglowodory i tylko z **I** uzyskano chiralny produkt.

**Wskazówka:** Przykładową reakcje ozonolizy i addycji  $\text{HBr}$  przedstawiono na schemacie



Dla uproszczenia rozważań w przypadku reakcji  $\text{HBr}$  z alkenami należy pominąć możliwe przegrupowania karbokationów.

#### Polecenie:

**a.** Podaj wzory strukturalne związków **A-J** oraz produktów z nich powstających oznaczonych w treści zadania literami i cyframi (np.: **A1**, **H2** itp.)

## ZADANIE A6

### **Zabawy utleniaczami i reduktorami: analiza struktury związku trującego**

Związek A to silnie trujący diol występujący w wielu gatunkach rodzimych roślin. Związek ten zawiera 79.03% węgla, 8.58% wodoru oraz tlen. Potraktowanie 1 mola związku A ozonem, a następnie łagodnym reduktorem ( $\text{Me}_2\text{S}$ ) prowadzi do powstania mieszaniny 1 mola związku B o wzorze sumarycznym  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  oraz 1 mola kwasu 4-hydroksybutanowego, 1 mola kwasu glioksalowego (oksooctowego), 1 mola kwasu szczawiowego i 2 moli glioksalu (etanodialu). Wiadomo również, że wszystkie wiązania podwójne w związku A mają konfigurację E. Związek B posiada nierozgałęziony szkielet węglowy oraz centrum stereogeniczne o konfiguracji R. Redukcja związku B za pomocą  $\text{NaBH}_4$ , a następnie utlenianie za pomocą wodnego roztworu nadjodanu sodu prowadzi do powstania aldehydu C o wzorze sumarycznym  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

### **Polecenia:**

- a. Ustal wzór sumaryczny związku A.
- b. Narysuj struktury związków powstających w wyniku reakcji związku A z ozonem a następnie z siarczkiem dimetylu, których nazwy chemiczne zostały wymienione w zadaniu.
- c. Ustal strukturę związku B (uwzględniając stereochemię),
- d. Napisz schemat reakcji związku B, w wyniku których powstaje aldehyd C.
- e. Narysuj wzór strukturalny związku A.
- f. Jakie związki i w jakiej ilości powstaną w wyniku reakcji 1 mola związku A w następujących warunkach:
  - I. wyczerpujące utlenianie nadmanganinem potasu
  - II. z wodą bromową
  - III. z nadjodanem sodu

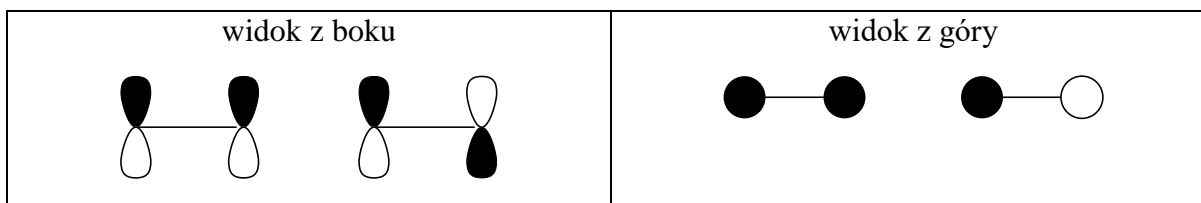
**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ  
ZAMIESZCZONE NA KOŃCU MATERIAŁY**

**CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE**

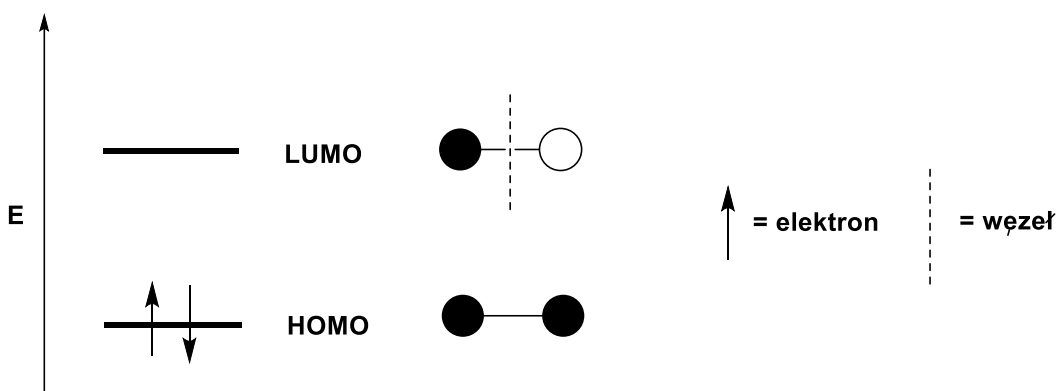
**ZADANIE B1**

***Delokalizacja elektronów i aromatyczność – teoria orbitali molekularnych***

Do rozważania jakościowego związków organicznych z podwójnymi wiązaniami można zastosować prostą teorię orbitali molekularnych, rozważając tylko orbitale związane z elektronami  $\pi$ . W teorii tej na każdym atomie węgla, który tworzy wiązanie podwójne lub jest formalnie kationem / ma hybrydyzację  $sp^2$ , rysujemy wolny orbital atomowy  $2p$ , który może mieć dwie orientacje („do góry” oraz „do dołu”). Różne kombinacje tych orbitali atomowych tworzą orbitale molekularne, które dają nam jakościowy opis molekuł. Na przykład dla etylenu możliwe rozkłady orbitali  $2p$  można przedstawić graficznie w następujący sposób:



gdzie różnym kolorem zaznaczono różne wartości funkcji orbitalu (np. czarnym dodatnie, a białym ujemne). Zgodnie z teorią otrzymuje się więc dwa możliwe orbitale molekularne, których relatywna energia zależy od ilości węzłów w orbitali molekularnym (każda zmiana orientacji orbitala oznacza jeden węzeł, a każdy kolejny orbital ma jeden węzeł więcej). W związku z tym otrzymuje dla etylenu ostatecznie dwa orbitale molekularne o różnej energii, które można obsadzić dwoma elektronami  $\square$  etylenu zaczynając od orbitali o najniższej energii:

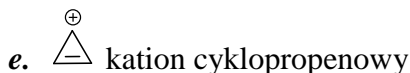
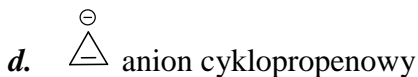
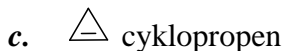
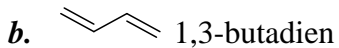
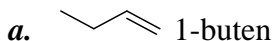


gdzie HOMO to najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) a LUMO to najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Dla układów cyklicznych postępujemy w identyczny sposób, z tym że z powodu symetrii takich układów wszystkie orbitale molekularne obsadzone elektronami dla układów aromatycznych/antyaromatycznych, oprócz pierwszego (o najniższej energii) są dwukrotnie zdegenerowane, tzn. są parami orbitali molekularnych o takiej samej energii. Dla układów cyklicznych które nie mają sprzężonego układu wiązań podwójnych energie orbitalne nie są zdegenerowane.

### Polecenia:

Przygotuj analogiczne wykresy orbital molekularnych obsadzonych elektronami  $\pi$  dla następujących układów chemicznych i na podstawie wyników skomentuj, czy elektrony w tych układach są zdelokalizowane i czy oczekujesz, że są aromatyczne lub antyaromatyczne (dla każdego układu osobno):



### ZADANIE B2

#### *Teoria orbitali molekularnych*

Teoria orbitali molekularnych może posłużyć m.in. do przewidywania możliwości przebiegu i samego przebiegu reakcji chemicznych. Jednym z najbardziej znanych przykładów takich przewidywań jest zastosowanie tej metody do reakcji Dielsa-Aldera. Mechanizm reakcji Dielsa-Aldera zakłada, że aby reakcja mogła zajść, orbital  $2p$  LUMO jednej z cząsteczek musi „pasować” do orbitalu  $2p$  HOMO drugiej cząsteczki, tzn. orbitale  $2p$  muszą być skierowane do siebie częściami o tej samej wartości (dodatniej lub ujemnej).

### Polecenia:

- Dla cząsteczki etylenu narysuj wykresy orbital molekularnych obsadzonych elektronami  $\pi$  oraz zaproponuj schemat reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy dwiema cząsteczkami etylenu, której produktem jest cyklobutan i na podstawie tego schematu skomentuj, czy jest prawdopodobne, aby reakcja ta zachodziła w normalnych warunkach.
- Zaproponuj analogiczny do powyższego schemat reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cząsteczką 1,3-butadienu a cząsteczką etylenu, której produktem jest cykloheksen i na podstawie tego schematu skomentuj, czy jest prawdopodobne, aby reakcja ta zachodziła w normalnych warunkach.
- Zaproponuj analogiczny do powyższego schemat reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu i na podstawie tego schematu skomentuj, czy jest prawdopodobne, aby reakcja ta zachodziła w normalnych warunkach.
- Załóżmy, że w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy dwiema cząsteczkami etylenu, dla jednej z cząsteczek etylenu nastąpiło wzbudzenie elektronu, tzn. po naświetleniu promieniami UV jeden z elektronów z podwójnie obsadzonego orbitalu „przeskoczył” na orbital o wyższej energii. Czy w takim przypadku reakcja pomiędzy dwoma cząsteczkami etylenu w której powstaje cyklobutan jest możliwa do przeprowadzenia w warunkach normalnych? Wyłóż swoją odpowiedź za pomocą odpowiedniego schematu reakcji z orbitalami molekularnymi.

### ZADANIE B3

#### **Rozpuszczalność osadów**

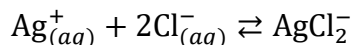
W  $T=9,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  iloczyn rozpuszczalności AgCl wynosi  $K_{so} = 2,10 \cdot 10^{-11}$ , a w  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$   $K_{so} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ .

#### **Polecenie:**

a. Oblicz iloczyn rozpuszczalności i rozpuszczalność (w  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) AgCl w  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Chociaż AgCl jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w roztworach zawierających jony, z którymi  $\text{Ag}^+$  tworzy kompleksy. W obecności nadmiaru jonów  $\text{Cl}^-$ , część osadu AgCl rozpuszcza się tworząc jony  $[\text{AgCl}_2]^-$ .

Stała równowagi reakcji:



wynosi  $\beta=2,50 \cdot 10^5$  w  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **Polecenie:**

b. Oblicz stężenie roztworu KCl (w temperaturze pokojowej), w którym rozpuszczalność AgCl jest równa jego rozpuszczalności w wodzie w temperaturze  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### ZADANIE B4

#### **Dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym**

W 1822 roku Charles Cagniard de la Tour odkrywa istnienie „czwartego” stanu skupienia materii – stanu nadkrytycznego. Substancja przechodzi w ten stan pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia. Po przekroczeniu punktu krytycznego staje się płynem o właściwościach gazu, zmieniają się właściwości fizyczne substancji, takie jak: gęstość, współczynnik dyfuzji czy lepkość.

W ostatnich latach, jednym z najczęściej stosowanych płynów w stanie nadkrytycznym jest  $\text{CO}_2$ . Wynika to z jego zalet jak i parametrów punktu krytycznego. Temperatura krytyczna  $\text{CO}_2$   $T_c = 304,1\text{ K}$  a ciśnienie krytyczne  $p_c = 73,8 \cdot 10^5\text{ Pa}$ .

W stanie nadkrytycznym  $\text{CO}_2$  stosowany jest jako rozpuszczalnik do ekstrakcji i w chromatografii. Uznawany jest za „zielony” rozpuszczalnik”.

#### **Polecenia:**

a. Wyjaśnij, dlaczego  $\text{CO}_2$  jest najczęściej stosowanym płynem w stanie nadkrytycznym.

b. Oblicz energię potrzebną do sprężenia dwutlenku węgla od ciśnienia 1 bar do 50 barów, Przyjmij objętość końcową  $50\text{ cm}^3$ ,  $T=298\text{ K}$  i załóż, że jest to gaz doskonały.

Gazy rzeczywiste można opisać równaniem van der Waalsa (choć jest to nadal przybliżenie):

$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

$$a = 3,6 \cdot 10^5\text{ Pa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b = 0,0427\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Właściwości CO<sub>2</sub> stosowanego jako rozpuszczalnik, zależą od jego gęstości. Można ją łatwo zmieniać w pobliżu punktu krytycznego.

c. Gęstość CO<sub>2</sub> w punkcie krytycznym wynosi  $\rho = 467 \text{ g dm}^{-3}$ . Oblicz ciśnienie potrzebne do uzyskania gęstości CO<sub>2</sub> odpowiednio  $\rho = 220 \text{ g dm}^{-3}$  i  $330 \text{ g dm}^{-3}$  w temperaturze 305 K. Na co wpływa zmiana gęstości CO<sub>2</sub>?

Założ, że w punkcie krytycznym i jego pobliżu można zastosować równanie dla gazu rzeczywistego.

### ZADANIE B5

#### **Sprzężenia homo i heterojądrowe**

Spektroskopia NMR wykorzystuje izotopy dla których przynajmniej jedna z liczb, atomowa lub masowa jest nieparzysta. Analiza widm <sup>1</sup>H NMR opiera się na wykorzystaniu sprzężeń homojądrowych <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, natomiast na widmach możemy zaobserwować sygnały pochodzące od sprzężeń heterojądrowych <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C, których niewielka intensywność wynika z niewielkiej (1,1%) populacji izotopu <sup>13</sup>C. Identyfikacja multipletu pozwala na określenie liczby homotopowych jąder sprzęgających się z rejestrowanym jądrem. Liczbę linii w multiplocie obliczamy wykorzystując wzór:  $2nI+1$  gdzie  $n$  to liczba sprzęgających się homotopowych jąder,  $I$  to spinowa liczba kwantowa sprzęgającego się jądra, wielkość charakterystyczna dla danego izotopu.

Związek **A** składa się z trzech pierwiastków **X**, **Y**, **Z**. Próbkę tego związku o masie  $m = 500,0 \text{ mg}$  poddano reakcji z gazowym chlorem otrzymując mieszaninę chlorków pierwiastków **X** i **Y** oraz  $1,1842 \text{ dm}^3$  chlorowodoru (w przeliczeniu na warunki normalne). Zawartość pierwiastka **Y** w związku **A** wynosi  $28,57 \text{ \%}_{\text{mas.}}$ , natomiast w chlorku tego pierwiastka wynosi  $9,22 \text{ \%}_{\text{mas.}}$ . W reakcji związku **A** z jodem powstaje gaz - związek **B** zawierający  $78,14 \text{ \%}_{\text{mas.}}$  pierwiastka **Y** oraz pierwiastek **Z**. Ponadto w reakcji powstaje sól pierwiastka **X** i drugi produkt gazowy. Dla pierwiastka **Y** rozpatrujemy dwa magnetyczne izotopy: **Y1** ( $19,6\%$ ,  $I = 3$ ) i **Y2** ( $80,4\%$ ,  $I = 3/2$ ) natomiast dla pierwiastka **Z** ze względu na ponad  $99,9\%$  rozpowszechnienie rozpatrujemy praktycznie tylko jeden izotop ( $I = 1/2$ ). Na widmie **Y2** NMR zarejestrowanym dla związku **B** obserwujemy tryplet trypletów pozwalający na identyfikację dwóch wartości stałej sprzężenia  $J(\text{Y-Z})$ .

#### Polecenia:

a. Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj związek **A**.

b. Zapisz reakcje związku **A** z chlorem.

c. Zaproponuj widmo Z NMR (podaj multiplety, uwzględniając oba izotopy pierwiastka **Y**) związku **A**.

d. Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj związek **B** oraz naszkicuj strukturę tego związku.

e. Zapisz reakcje otrzymywania związku **B**.

f. Zaproponuj widmo Z NMR (podaj multiplety uwzględniające tylko sprzężenia **Y2-Z**) zarejestrowane dla związku **B**.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): H – 1,00794; Cl – 35,4527.

## ZADANIE B6

### *Związek międzyhalogenowy*

Pewne fluorowce w bezpośredniej reakcji tworzą związek **A**, który w temperaturze 25°C pod ciśnieniem atmosferycznym jest gazem o gęstości równej 2,2 g·dm<sup>-3</sup>. Związek ten wykazuje zarówno właściwości kwasowe jak i zasadowe według definicji jonotropowej. Kwasem według tej definicji jest cząsteczka będąca akceptorem prostego anionu bądź donorem prostego kationu, a zasadą jest donor prostego anionu lub akceptor prostego kationu. Związek **A** w reakcji z fluorkiem arsenu(V) tworzy sól **B**, zaś w reakcji z fluorkiem cezu tworzy sól **C**. W jednym z trójatomowych jonów występuje wiązanie pomiędzy dwoma rdzeniami atomowymi tego samego pierwiastka.

### Polecenia:

- a. Zidentyfikuj związek **A**. Odpowiedź uzasadnij.
- b. Zapisz wzór elektronowy Lewisa związku **A**.
- c. Zapisz w formie cząsteczkowej oraz, jeśli to możliwe i uzasadnione, jonowej skróconej równania reakcji opisanych w zadaniu. Określ typy reagentów według definicji jonotropowej.
- d. Zapisz, z jakich jonów składają się sole **B** i **C**.
- e. Napisz wzory elektronowe międzyhalogenowych jonów zawartych w solach **B** i **C** oraz naszkicuj i opisz ich strukturę w oparciu o model VSEPR.
- f. W reakcji SF<sub>4</sub> ze związkiem **A** powstaje związek **D** jako jedyny produkt reakcji. Zapisz równanie tej reakcji w formie cząsteczkowej. Zaproponuj wzory elektronowe Lewisa oraz naszkicuj i opisz strukturę zarówno SF<sub>4</sub> jak i związku **D**.
- g. Ile sygnałów występuje w widmie <sup>19</sup>F NMR SF<sub>4</sub>?
- h. Związek **D** ulega addycji wolnorodnikowej do wiązań wielokrotnych w związkach organicznych. Zapisz równania reakcji addycji związku **D** do propenu i trifluoroacetonitrylu.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

F – 19,00; Cl – 35,45; Br – 79,90; I – 126,90; At – 209,98.

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

## ZADANIE B7

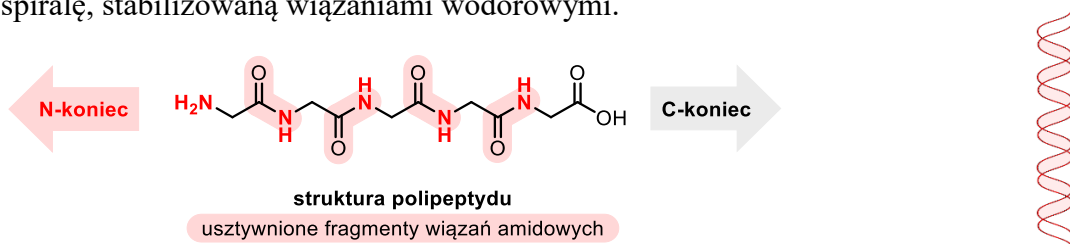
### *Wiązanie amidowe*

**Wiązanie amidowe** jest najprawdopodobniej najważniejszą grupą funkcyjną występującą w biocząsteczkach. Większość amidów posiada płaską strukturę, związaną z oddziaływaniem wolnej pary elektronowej atomu azotu z antywiązącym orbitalem wiązania podwójnego grupy karbonylowej ( $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ ). Energia rezonansu wynosi około 15-20 kcal/mol, a wiązanie C-N posiada częściowo charakter wiązania podwójnego.

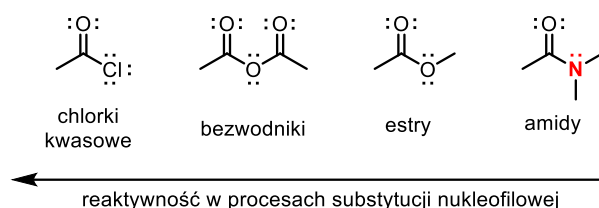


**rezonans wiązania amidowego**  
(sześć atomów znajduje się w jednej płaszczyźnie)

Konsekwencją zahamowanej rotacji jest m.in. drugorzędowa struktura peptydów, typu helisy  $\alpha$ . Ponieważ sześć atomów składających się na grupę amidową znajduje się w jednej płaszczyźnie, łańcuch preferuje związanie się w spiralę, stabilizowaną wiązaniami wodorowymi.



Dla serii pochodnych kwasów karboksylowych: chlorków, bezwodników, estrów i amidów, te ostatnie wykazują najsilniejszy efekt rezonansowy. Ma to związek z elektroujemnością heteroatomu (chloru, tlenu i azotu), kiedy najmniej elektroujemny azot najchętniej “dzieli się” swoją wolną parą elektronową. W efekcie procesy podstawienia nukleofilowego (substytucji) najłatwiej jest przeprowadzić dla chlorków kwasowych, a najtrudniej dla amidów. Dla tych ostatnich czas połowicznego rozpadu (hydrolizy) w obojętnych roztworach wodnych sięga setek lat.



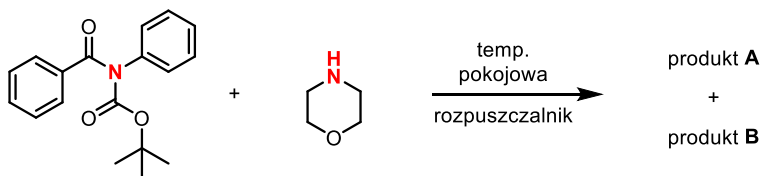
Ostatnio zaobserwowano, że amidy chętnie ulegają reakcjom addycji i substytucji nukleofilowej, jeżeli **rezonans** w obrębie grupy amidowej jest ograniczony. Taką reaktywność zapewnia:

- (1) sterycznie wymuszone odkształcenie od koplanarności, oraz
- (2) “przekierowanie” rezonansu do alternatywnych akceptorów, przyłączonych do atomu azotu (które konkurują o wolną parę elektronową).

**Poniżej przedstawionych jest kilka przykładów nietypowych właściwości amidów i ich analogów:**

**I)** *N*-Arylo-*N*-(*tert*-butoksykarbonylo)amidy reagują z drugorzędowymi aminami, tworząc produkty zawierające wiązanie amidowe.

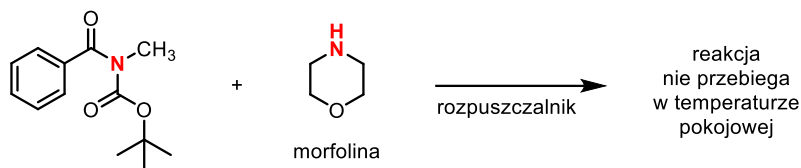
*a.* Narysuj struktury obu produktów poniższej reakcji.



**II)** W reakcji *N*-metylo-*N*-(*tert*-butoksykarbonylo)benzamidu z morfoliną wymagana jest znacznie wyższa temperatura reakcji (120 °C), niż w reakcji z punktu I).

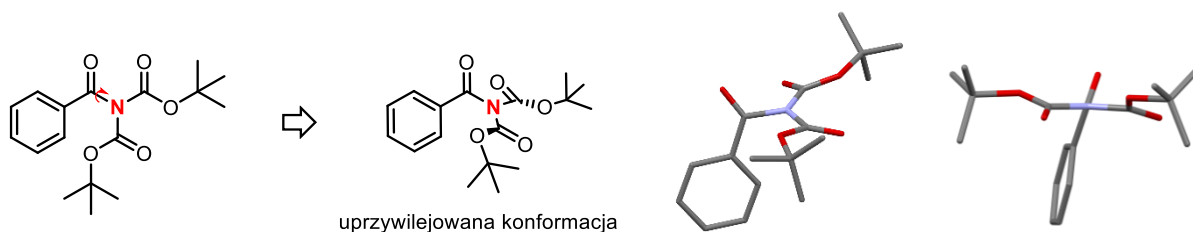
*b.* Wyjaśnij z czego wynika różnica reaktywności? Jaki wpływ na amidowy atom azotu wywiera grupa fenyłowa?





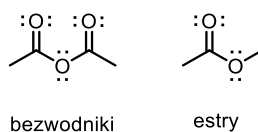
**III)** Amidy zawierające na atomie azotu dwie grupy *tert*-butoksykarbonylowe (Boc) posiadają reaktywność oraz parametry spektroskopowe pośrednie między chlorkami i bezwodnikami, a ich wiązanie amidowe jest silnie skręcone.

c. Jaka może być przyczyna nietypowej geometrii tych związków?



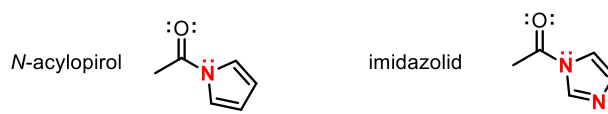
**IV)**

d. Wyjaśnij, dlaczego bezwodniki kwasów karboksylowych szybciej reagują z aminami, niż odpowiednie estry.



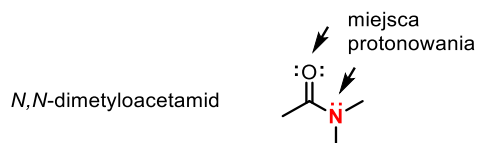
**V)** *N*-Acylopirole oraz zbliżone do nich imidazolidy, są pochodnymi kwasów karboksylowych, które łatwo ulegają podstawieniu w grupie acylowej.

e. Wyjaśnij, z czego wynika ich reaktywność, uwzględniając charakter aromatyczny pierścienia pirolu.



**VI)** Rozważ niezależnie protonowanie acetamidu na atomie azotu i na atomie tlenu.

f. Dla każdej z tych form (kationów) zanalizuj możliwość występowania rezonansu.



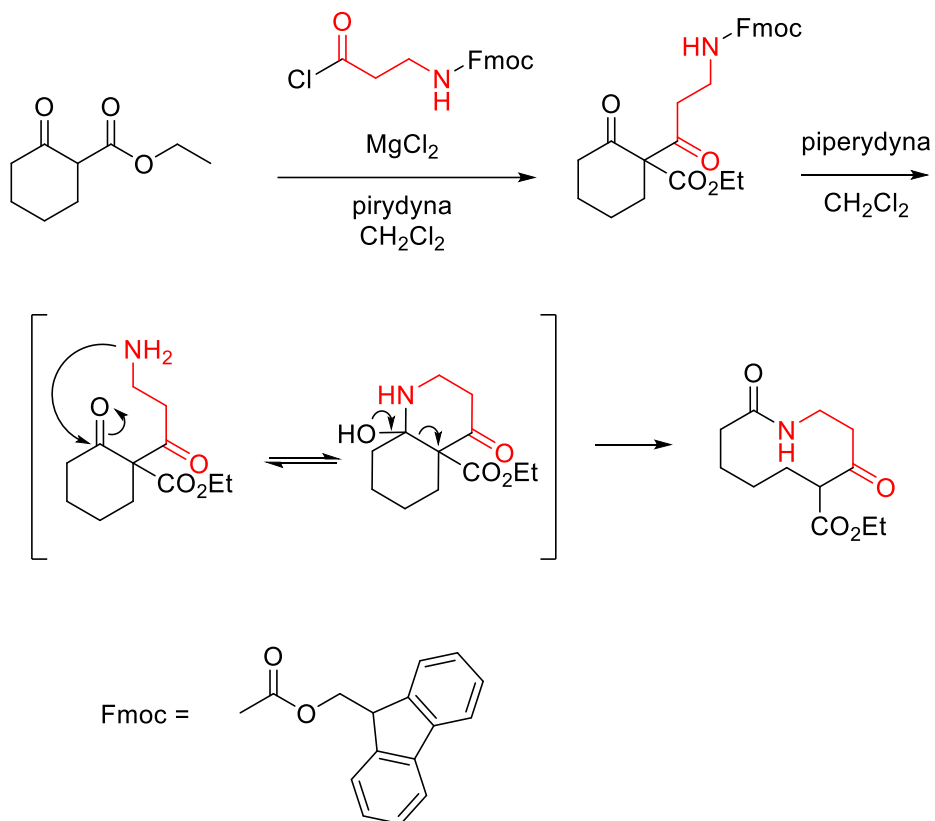
**VII)**

g. Wyjaśnij, dlaczego 1-azaadamantan-2-on, w odróżnieniu od większości amidów, ulega protonowaniu na atomie azotu.

## ZADANIE B8

### Wielopierścieniowe laktamy i laktony

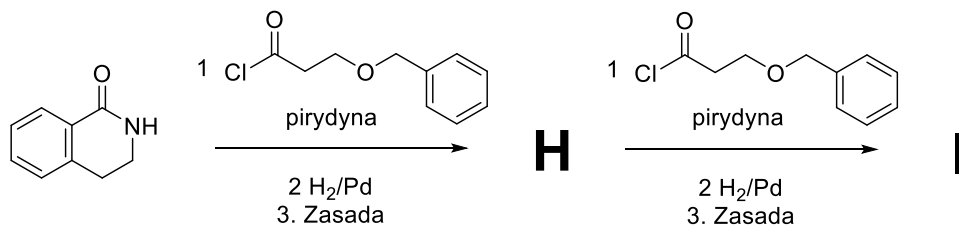
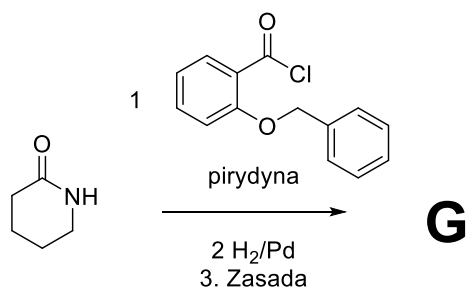
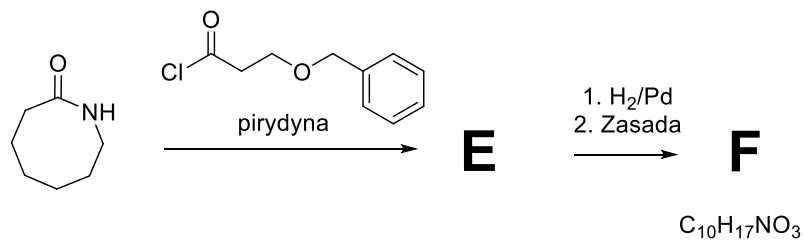
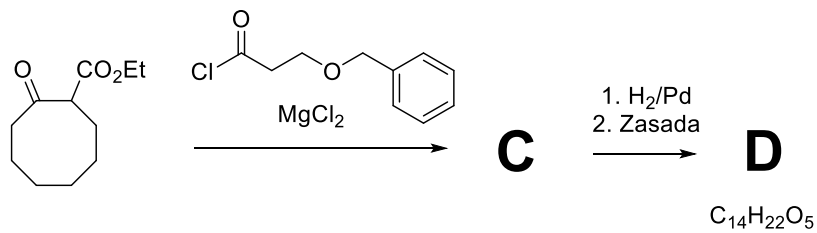
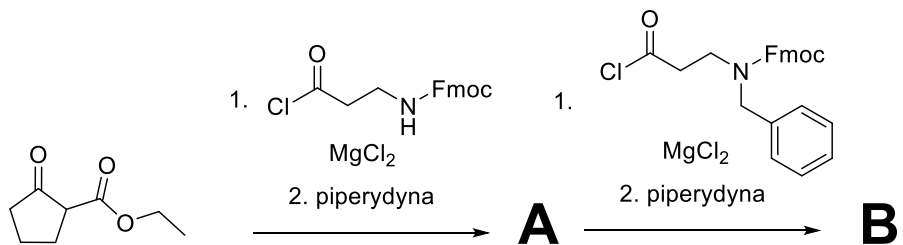
Jedną z metod syntezy wielopierścieniowych laktamów (cyklicznych amidów) i laktonów (cyklicznych estrów) jest podejście oparte na ekspansji (powiększeniu) pierścienia. Użycie odpowiednich odczynników w odpowiedniej sekwencji reakcji, pozwala „wbudować” określony fragment do już istniejącej struktury cyklicznej. Przykład takiej syntezy wraz z uproszczonym przebiegiem ekspansji pierścienia przedstawiono na Rys.1.



Rys.1

### Polecenia:

a. Podaj struktury związków A-I podanych na Rys. 2.

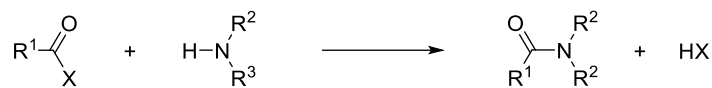


Rys.2

## ZADANIE B9

### Niekonwencjonalne metody otrzymywania amidów

Wiązanie amidowe odgrywa ogromną rolę w układach biologicznych oraz w związkach biologicznie czynnych. Najczęściej otrzymuje się je na drodze reakcji odpowiednio aktywowanego kwasu karboksylowego z aminą:

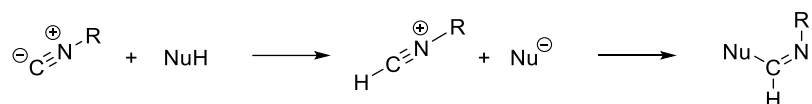


Istnieje wciąż duże zapotrzebowanie na nowe metody tworzenia wiązań amidowych, wykazujące tolerancję wobec różnorodnych, często nukleofilowych grup funkcyjnych obecnych w biocząsteczkach. Reakcje takie niekoniecznie polegają na substytucji nukleofilowej w grupie acylowej albo wykorzystują niekonwencjonalne metody aktywacji kwasów karboksylowych, zapewniając wysoką selektywność tworzenia pożądanego wiązania amidowego oraz bardzo łagodne warunki.

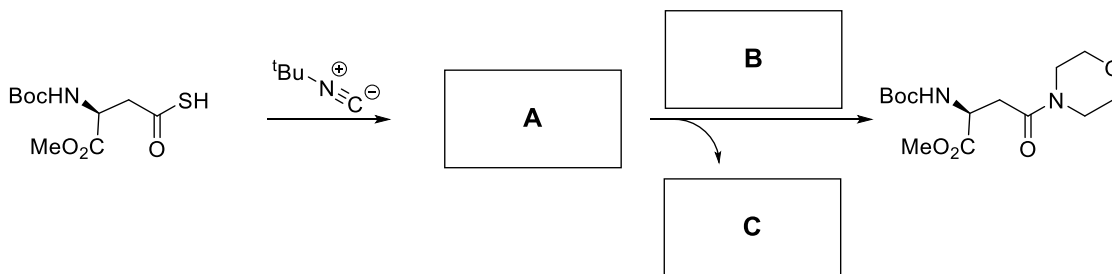
### Polecenie:

a. W poniższych reakcjach tworzenia wiązania amidowego podaj struktury związków przejściowych, reagentów i produktów ubocznych **A – P** oraz zidentyfikuj wolne pierwiastki **P1** i **P2**.

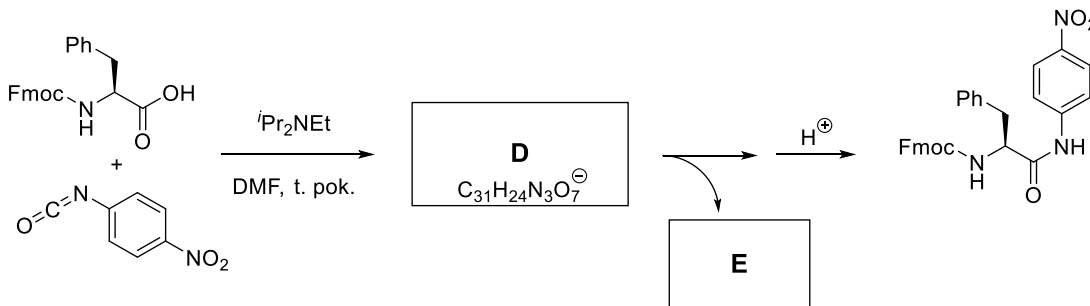
1) Reakcje izonitryli z nukleofilami protonowymi przebiegają według poniższego schematu:



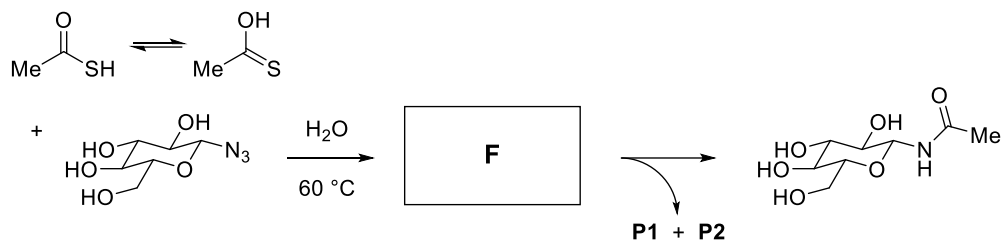
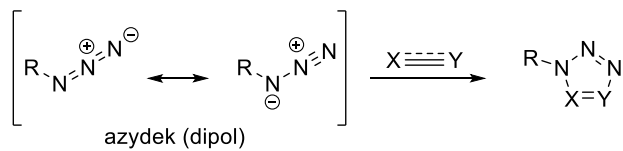
Poniższa synteza jest przykładem aktywacji kwasu tiokarboksylowego:



2) Fmoc - fluorenylmetoksykarbonyl (grupa zabezpieczająca)

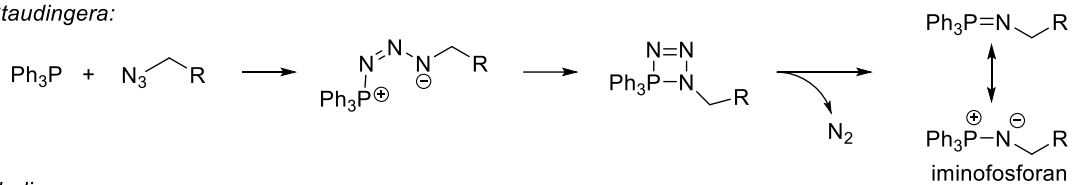


3) Związek przejściowy **F** powstaje na drodze 1,3-dipolamej cykloaddycji. Jest to reakcja cząsteczek o charakterze dipoli z wiązaniami wielokrotnymi.

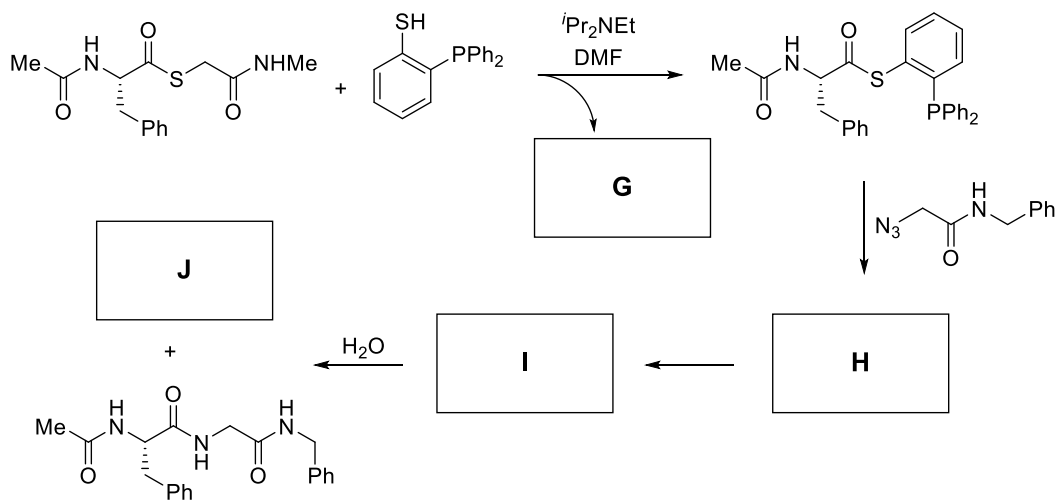
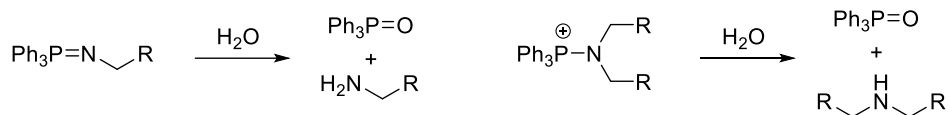


4) Synteza amidów z azydków często opiera się na reakcji Staudingera, w której pierwotnym produktem są silnie nukleofilowe azaylidy (iminofosforany). Związki te, oprócz reakcji z elektrofilami zawierającymi grupę karbonylową, ulegają szybkiej hydrolizie w obecności wody, podobnie jak pokrewne sole aminofosfoniowe:

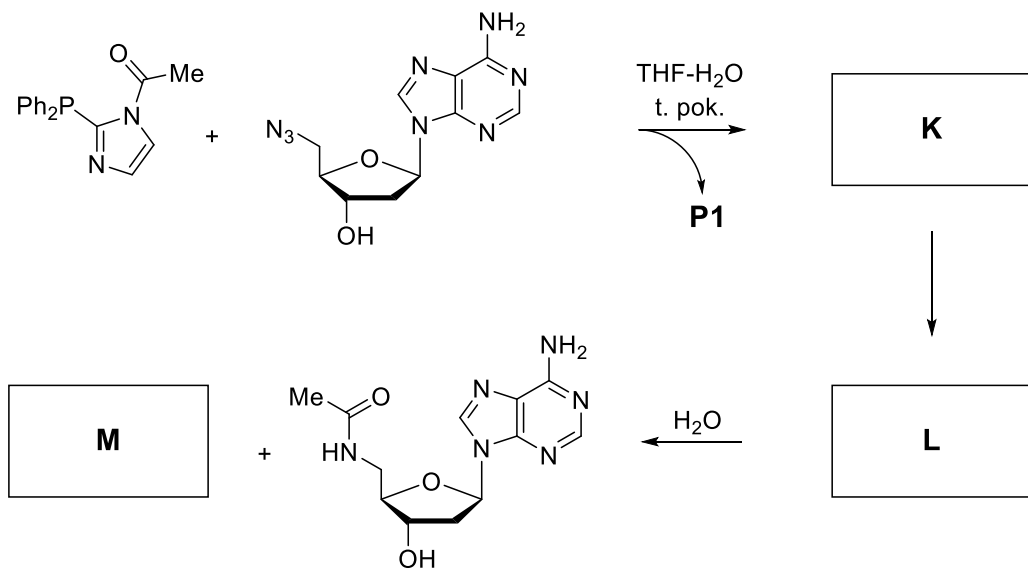
r. Staudingera:



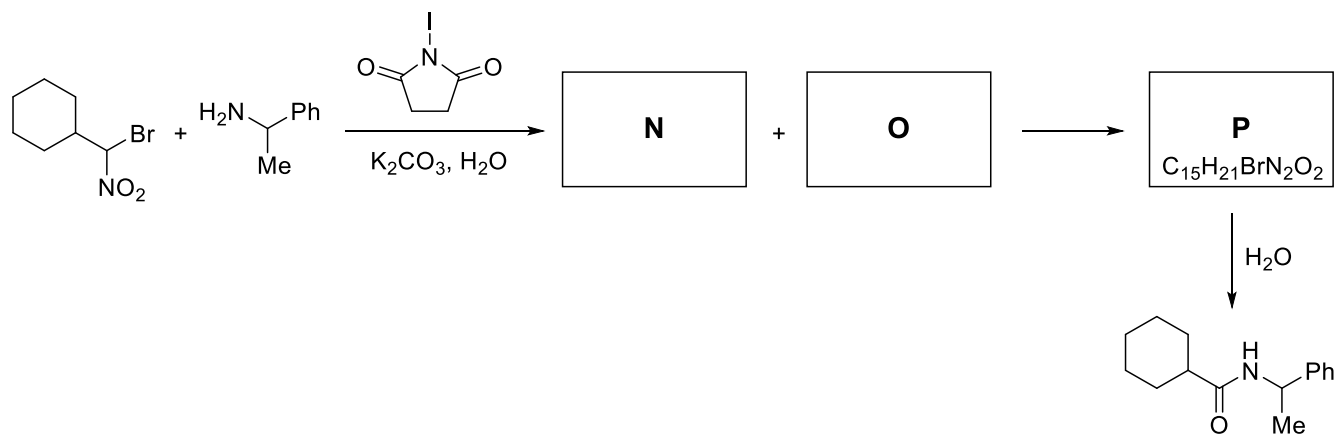
hydroliza:



5)



6) Odwrotnie niż w klasycznej syntezie amidów, w poniższej sekwencji reakcji odpowiednio zaktywowana amina pełni rolę czynnika elektrofilowego. Reagent użyty w pierwszym etapie to *N*-jodosukcynoimid, elektrofilowy czynnik jodujący (formalnie źródło kationu  $\text{I}^+$ ). Grupa nitrowa ( $\text{NO}_2$ ) stabilizuje ładunek ujemny i znacząco zwiększa kwasowość sąsiadujących wiązań C–H.



## ZADANIE B10

### *Aniony siarki*

Próbkę o masie 1,000 g zawierającą mieszaninę siarczku sodu, siarczanu(IV) sodu, tiosiarczanu sodu i siarczanu(VI) potasu rozpuszczono i przeniesiono do kolby o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Z tej kolby pobierano próbki pipetą jednomiarową o pojemności 50,00 cm<sup>3</sup>. Do miareczkowań używano roztworu tiosiarczanu sodu, którego miano nastawiono na jodan(V) potasu (do roztworu jodanu(V) dodano jodki i zakwaszono). Podczas nastawiania miana na odważki KIO<sub>3</sub> o masie 0,1152 g i 0,1278 g zeszło odpowiednio 30,50 i 33,90 cm<sup>3</sup> mianowanego roztworu tiosiarczanu. Używany w oznaczeniach roztwór jodu zmianowano przez zmiareczkowanie dwóch porcji po 25,00 cm<sup>3</sup> tego roztworu zużywając 20,2 i 20,25 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczanu sodu.

Wykonano następujące operacje:

1. Próbkę wprowadzono do kolby stożkowej ze szlifem, zawierającej 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu jodu w KI i 2 cm<sup>3</sup> kwasu octowego. Po 5 minutach odmiareczkowano jod mianowanym roztworem tiosiarczanu zużywając 11,3 cm<sup>3</sup> titranta do odbarwienia skrobi.
2. Próbkę wprowadzono do zlewki, dodano 10 cm<sup>3</sup> 10% (v/v) roztworu aldehydu mrówkowego. Tak przygotowany roztwór przeniesiono do kolby stożkowej ze szlifem zawierającej 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu jodu w KI i 2 cm<sup>3</sup> kwasu octowego. Po 5 minutach odmiareczkowano jod mianowanym roztworem tiosiarczanu zużywając 19,6 cm<sup>3</sup> titranta do odbarwienia skrobi.
3. Próbkę wprowadzono do zlewki, dodano 5 cm<sup>3</sup> 2% (m/v) roztworu octanu cynku. Osad odsączono na sączku z bibuły, przemyto wodą. Przesącze wprowadzono do kolby zawierającej 50,00 cm<sup>3</sup> roztworu jodu w KI. Na zmiareczkowanie pozostałego jodu zużyto 29,1 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczanu.

**Uwaga!** Jony siarczanowe(IV) są maskowane przez formaldehyd i nie reagują z jodem.

### **Polecenia:**

- a. Podaj równania reakcji zachodzących w toku mianowania roztworu tiosiarczanu sodu oraz roztworu jodu. Wyznacz te miana na podstawie podanych mas substancji podstawowej i objętości titrantów lub roztworów pobranych do miareczkowania.
- b. Podaj równania reakcji zachodzących podczas oznaczania składników mieszaniny uwzględniając przeprowadzone operacje.
- c. Wyprowadź wzory na obliczanie liczby moli jonów siarczkowych, siarczanowych(IV) i tiosiarczanowych z uwzględnieniem wyników poszczególnych miareczkowań.
- d. Oblicz procentowy udział poszczególnych soli w mieszaninie.
- e. Oblicz udziały procentowe sodu i potasu w badanej mieszaninie.

## ZADANIE B11

### *Analiza materiałów złożonych*

Odważono 1,312 g pewnej rudy miedzi i siarki zawierającej też niewielką ilość palladu oraz żelaza, a następnie rozpuszczono ją w zlewce w 15 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego(V) i 5 cm<sup>3</sup> kwasu chlorowodorowego. Jony azotanowe usunięto przez odparowywanie roztworu niemal do sucha i rozpuszczanie pozostałości w niewielkiej ilości kwasu chlorowodorowego. Proces powtórzono kilkukrotnie. Ostatecznie osad rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup> kwasu chlorowodorowego o stężeniu 0,5 mol·dm<sup>-3</sup>. Następnie roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o poj. 250,0 cm<sup>3</sup> i dopełniono wodą do kreski.

#### **1. Jodometryczne oznaczanie miedzi**

Miedź można oznaczyć bezpośrednio metodą jodometryczną.

Do kolejnej kolby ze szlifem odpipetowano 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu próbki badanej, którą rozcieńczono wodą destylowaną do objętości ok. 100 cm<sup>3</sup>. Roztwór zobojętniono amoniakiem do pojawienia się ciemnoniebieskiego zabarwienia. Dodano 5 cm<sup>3</sup> roztworu fluorku sodu o stężeniu 0,5 mol·dm<sup>-3</sup> oraz roztworu kwasu octowego o stężeniu 2 mol·dm<sup>-3</sup> aż do zaniku niebieskiego koloru i dodatkowo jeszcze 5 cm<sup>3</sup>. Dodano 2 g jodku potasu po czym zamknięto kolbę korkiem i odstawiono na 10 minut w ciemne miejsce. Wydzielony jod odmiareczkowano za pomocą 21,50 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczany sodu o stężeniu 0,1008 mol·dm<sup>-3</sup>, pod koniec miareczkowania dodając ok. 3 cm<sup>3</sup> roztworu kleiku skrobiowego.

#### **Polecenia:**

- a. Dlaczego możliwe jest utlenianie jonów jodkowych do jodu za pomocą jonów miedzi(II)?
- b. Wyjaśnij w jakim celu dodaje się roztwór fluorku sodu oraz kwasu octowego?
- c. Przedstaw reakcje zachodzące podczas oznaczania.
- d. Jak można zwiększyć dokładność oznaczenia?
- e. Oblicz ilość miedzi w badanej próbce rudy oraz jej procentową zawartość w rudzie.

#### **2. Jodometryczne oznaczanie siarki**

Siarkę można oznaczyć pośrednio metodą jodometryczną. Jednak obecność miedzi w roztworze sprawia, że trzeba ją uwzględnić podczas oznaczania zawartości siarki.

Do zlewki odpipetowano 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu próbki badanej, którą rozcieńczono wodą destylowaną do objętości ok. 100 cm<sup>3</sup>. Dodano 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu chlorowodorowego i ogrzano roztwór niemal do wrzenia, a następnie powoli dodawano 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku baru o stężeniu 0,1003 mol·dm<sup>-3</sup>. Roztwór utrzymano w stanie wrzenia przez 15 minut. Następnie przestudzony roztwór zobojętniono amoniakiem, dodano 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu chromianu potasu o stężeniu 0,2011 mol·dm<sup>-3</sup>. Roztwór utrzymano w stanie wrzenia przez kolejne 10 minut, a następnie przesączono, zbierając przesącz do kolby stożkowej ze szlifem. Osad przemyto gorącą wodą. Do przesączu dodano 2 g jodku potasu, a roztwór zakwaszono dodając 25 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol·dm<sup>-3</sup>. Natychmiast zamknięto kolbę korkiem i odstawiono na 10 minut. Odmiareczkowano wydzielony jod za pomocą 31,10 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczany sodu o stężeniu 0,1008 mol·dm<sup>-3</sup>, pod koniec miareczkowania dodając ok. 3 cm<sup>3</sup> roztworu kleiku skrobiowego.



### **Polecenia:**

- Przedstaw reakcje zachodzące podczas oznaczania siarki.
- Jaki rodzaj osadu powstaje podczas oznaczania siarki.
- Oblicz ilość siarki w badanej próbce rudy oraz jej procentową zawartość w rudzie.

### **3. Kompleksometryczne oznaczanie palladu**

Pallad można oznaczyć pośrednio metodą kompleksometryczną.

Do kolby stożkowej odpipetowano 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu próbki badanej. Dodano kroplę oranżu metylowego i wprowadzono ok. 3 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,2 mol·dm<sup>-3</sup>, aby roztwór zmienił barwę z łososiowej na żółtą. Do roztworu dodano także 10 cm<sup>3</sup> buforu cytrynianowego, 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu EDTA o stężeniu 0,05066 mol·dm<sup>-3</sup> oraz szczyptę oranżu ksylenolowego jako wskaźnika. Nadmiar EDTA odmiareczkowano aż do zmiany barwy roztworu z żółtej na pomarańczową używając przy tym 13,85 cm<sup>3</sup> azotanu(V) cynku o stężeniu 0,0200 mol·dm<sup>-3</sup>. Następnie wprowadzono 10 cm<sup>3</sup> azotanu(III) sodu o stężeniu 20%, a roztwór ogrzewano aż do wrzenia. Po ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej EDTA odmiareczkowano aż do zmiany barwy roztworu z żółtej na brązową używając do tego 4,10 cm<sup>3</sup> azotanu(V) cynku.

### **Polecenia:**

- Przedstaw reakcje zachodzące podczas oznaczania palladu.
- Oblicz ilość palladu w badanej próbce rudy oraz jego procentową zawartość w rudzie.
- Dlaczego ilość palladu wyznaczona w oparciu o miareczkowanie odwrotne byłaby błędna? Jaki byłby w takim przypadku błąd oznaczenia palladu w badanej próbce?

### **4. Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza**

Do kolby jednomiarowej o pojemności 100,0 cm<sup>3</sup> odpipetowano 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu badanego i dopełniono do kreski roztworem kwasu azotowego o stężeniu 1 mol·dm<sup>-3</sup>. Następnie do zlewki odpipetowano 5 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu, dodano 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego o stężeniu 1 mol·dm<sup>-3</sup> i ogrzano całość do wrzenia. Ostudzony roztwór przeniesiono do kolby miarowej o poj. 50,0 cm<sup>3</sup>, dodano 4 cm<sup>3</sup> rodanku o stężeniu 30%, dopełniono wodą do kreski i wymieszano. Następnie zmierzono absorbancję roztworu przy długości fali 495 nm, która wynosiła 0,523.

W analogiczny sposób sporządzono krzywą wzorcową dla stężenia żelaza od 0,5 do 4 μg/cm<sup>3</sup>, a następnie wykonano pomiary absorbancji, które wynosiły:

Stężenie	Absorbancja	Stężenie	Absorbancja
0 μg/cm <sup>3</sup>	0,154	2 μg/cm <sup>3</sup>	0,501
0,5 μg/cm <sup>3</sup>	0,243	3 μg/cm <sup>3</sup>	0,658
1 μg/cm <sup>3</sup>	0,321	4 μg/cm <sup>3</sup>	0,798

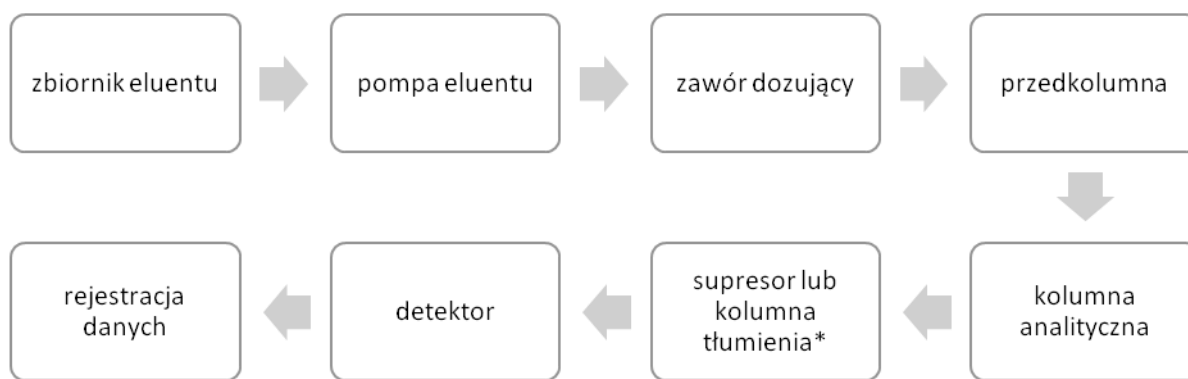
### **Polecenia:**

- Przedstaw równanie krzywej wzorcowej.
- Oblicz ilość żelaza w badanej próbce rudy oraz jego procentową zawartość w rudzie.
- Dlaczego zastosowano metodę rodankową?

## Chromatografia jonowa

Chromatografia jonowa (ang. *Ion Chromatography*, IC) jest odmianą wysokosprawnej chromatografii cieczerwowej stosowanej w analizie chemicznej do rozdzielania i oznaczania składników próbek występujących w badanych roztworach w postaci jonów (nieorganicznych i organicznych). Technika ta jest powszechnie stosowana w badaniach jonowego składu różnorodnych materiałów, w tym wód, ścieków, próbek biologicznych i produktów żywnościowych (np. czekolady, wina, napoi, mięsa). W zależności od zastosowanych warunków, w tym głównie rodzaju kolumny i rodzaju detektora, mogą być oznaczane różnorodne substancje jonowe z dużą selektywnością i wykrywalnością rzędu  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  i  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Technika ta uzupełnia możliwości nieorganicznej analizy pierwiastkowej, realizowanej z wykorzystaniem innych technik instrumentalnych, dostarczając informacji o specjacji różnych pierwiastków (występowaniu danego pierwiastka w różnych postaciach).

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



\* tylko w chromatografii jonowej z tłumieniem przewodnictwa

**Rys. 1.** Schemat blokowy chromatografu jonowego

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

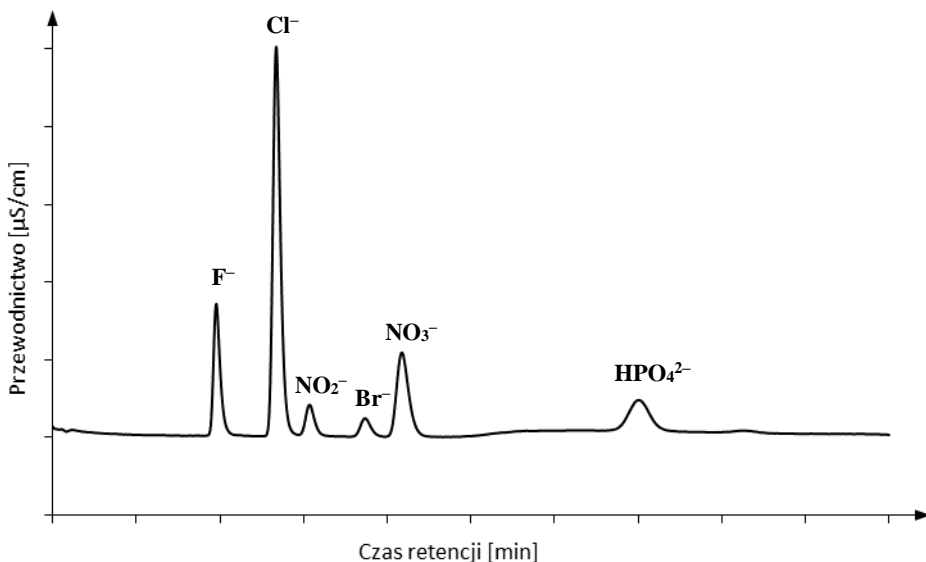
tlumienia przewodnictwa stosowane są odpowiednio dobrane eluenty charakteryzujące się małym przewodnictwem właściwym, znacząco różniącym się od przewodnictwa analizowanych jonów.

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

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

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

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



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

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

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

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

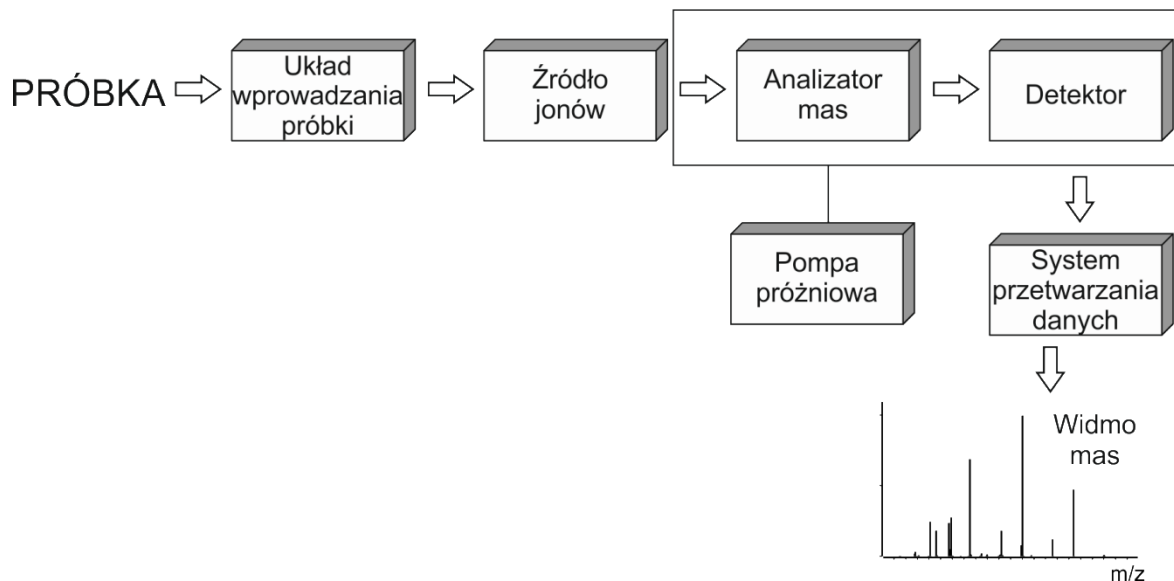
standardu wewnętrznego (dodanie znanej ilości roztworu wzorcowego innej substancji niebędącej oznaczanym analitem).

### **Literatura:**

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

## **Spektrometria mas**

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



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

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

### **Źródła jonów**

Jak wspomniano, w spektrometrze mas można analizować wyłącznie cząstki naładowane, a zatem w pierwszej kolejności należy analizę zjonizować i wprowadzić go do obszaru wysokiej próżni. Istnieje kilkanaście technik

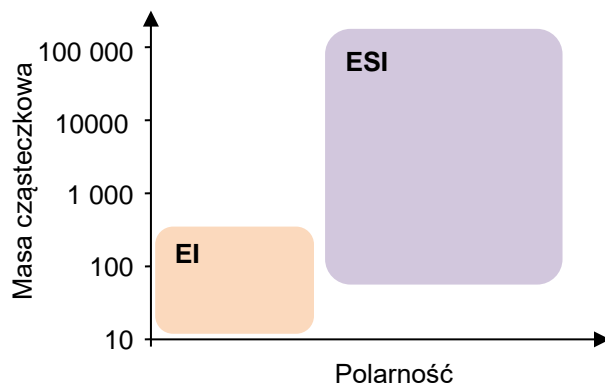
jonizacji, czyli typów źródeł jonów, dostosowanych do różnych rodzajów próbek, z których do najczęściej stosowanych należą jonizacja elektronami (ang. *Electron Impact*, EI) oraz jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ang. *Electrospray*, ESI).

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



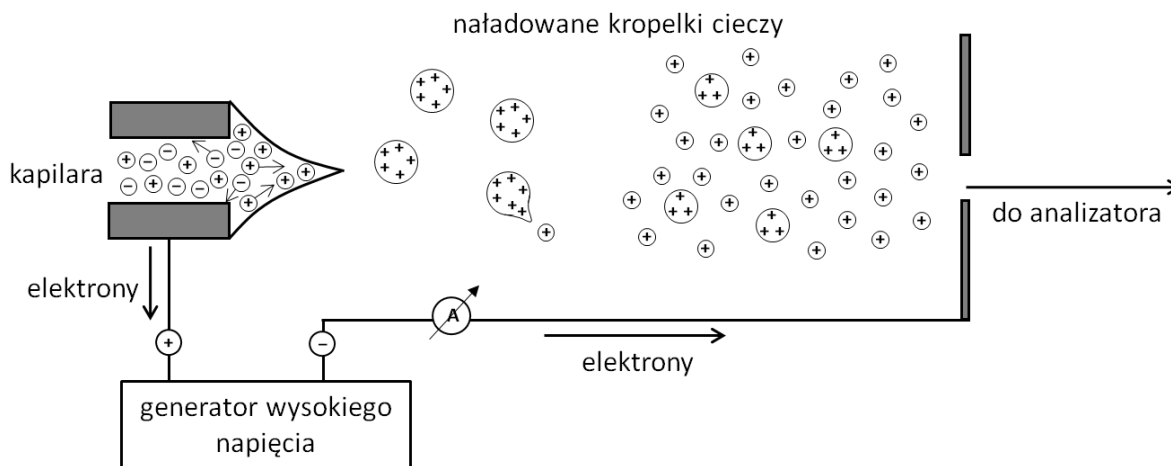
Znacznie rzadziej dochodzi do wychwyty elektronu przez cząsteczki i utworzenia anionorodników, gdyż stabilność anionorodników związków organicznych jest na ogół niska i łatwo tracą one wychwycony elektron. Niemniej jednak powstające na skutek jonizacji elektronami jony mają nieparzystą liczbę elektronów,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

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



**Rysunek 2.** Zakres stosowania technik jonizacji

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



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

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

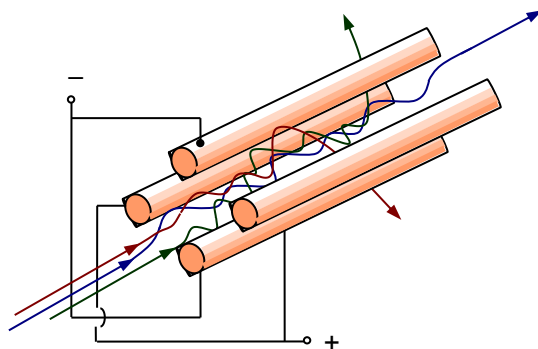
W procesie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie generowane są wyłącznie jony parzystoelektronowe. Do ich powstania dochodzi w wyniku przyłączenia lub utraty cząstki o parzystej liczbie elektronów i obdarzonej ładunkiem (np.  $\text{Na}^+$ ). Wyjątkiem jest tu proton, nieposiadający w swych powłokach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

## Analizatory

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

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

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



**Rysunek 4.** Schemat budowy analizatora kwadrupolowego

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

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

### **Fragmentacja jonów**

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

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

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

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



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

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

### Interpretacja widm mas

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

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

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

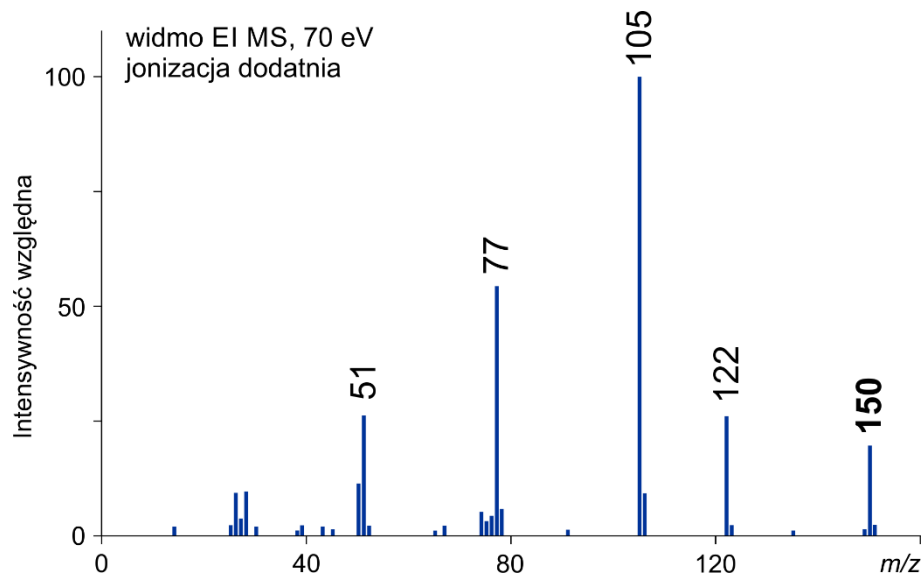
Masa nominalna, Da	Budowa	Masa nominalna, Da	Budowa
15	$\cdot\text{CH}_3$	30	HCOH
16	$\text{CH}_4$	31	$\cdot\text{OCH}_3$
17	$\text{NH}_3$	32	$\text{CH}_3\text{OH}$
17	$\cdot\text{OH}$	44	$\text{CO}_2$
18	$\text{H}_2\text{O}$	46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	60	$\text{HCOOCH}_3$
28	$\text{CO}$	64	$\text{SO}_2$
29	$\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$	74	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$
29	$\text{CHO}\cdot$	80	$\text{SO}_3$

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

## Przykłady interpretacji widm mas

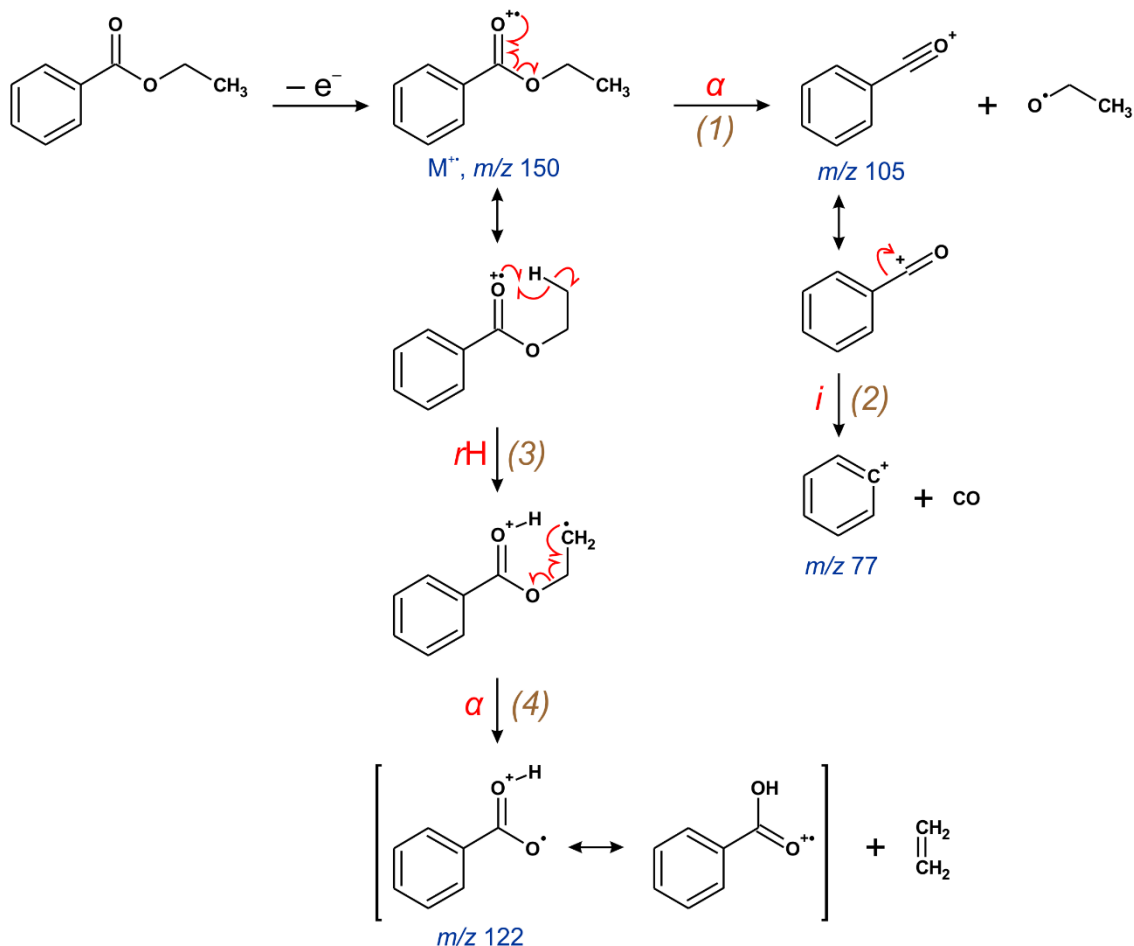
### A. Widmo EI MS benzoesu etylu

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



Rysunek 5. Widmo mas EI MS benzoesu etylu

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



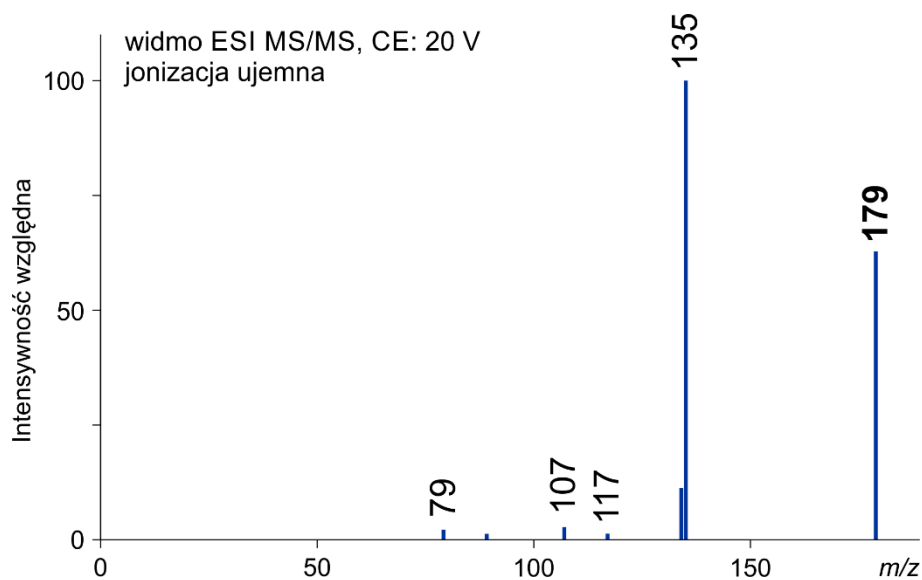
Rysunek 6. Ścieżki fragmentacji benzoesu etylu ( $M^+$   $m/z$  150)

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

### B. Widma ESI MS/MS kwasu kawowego

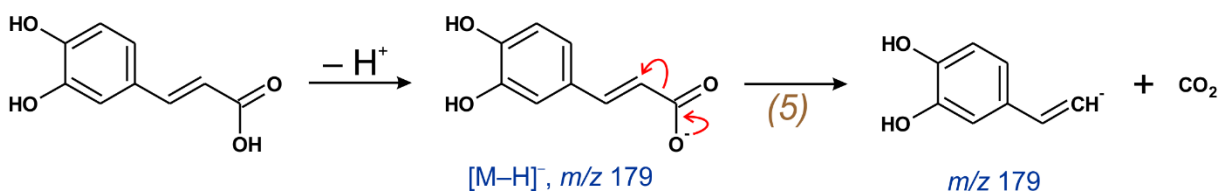
Jony parzystoelektronowe, jakimi są jony pseudocząsteczkowe  $[M - H]^-$  i  $[M + H]^+$ , w wyniku fragmentacji najczęściej tracą cząsteczkę obojętną. Można to obserwować na przykładzie fragmentacji kwasu kawowego ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ,  $M = 180$  u).

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



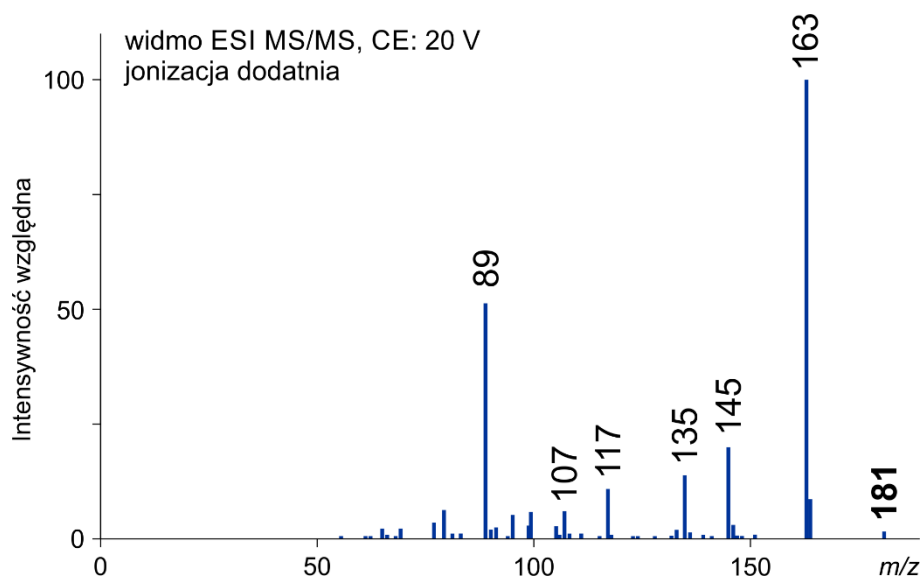
**Rysunek 7.** Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów ujemnych przy energii kolizji 20 V

Na widmie mas ESI MS/MS zarejestrowanym dla jonu o  $m/z$  179 widać tylko jeden intensywny sygnał o  $m/z$  135. Powstaje on na skutek dekarboksylacji, czyli oderwania cząsteczki  $\text{CO}_2$ , co odpowiada różnicy jonów wynoszącej 44 u. Fragmentacja taka jest inicjowana przez ładunek ujemny umieszczony na atomie tlenu grupy karboksylowej, który to atom jest związany wiązaniem pojedynczym z atomem węgla tej grupy (Rysunek 8). Dochodzi do przeniesienia pary elektronowej z atomu tlenu na wiązanie C-O w wyniku czego tworzy się wiązanie  $\pi$  (wiązanie podwójne) między tymi atomami. Procesowi temu równolegle towarzyszy przeniesienie pary elektronowej sąsiedniego wiązania C-C na atom węgla tworzący to wiązanie, nie należący do grupy karboksylowej (ścieżka 5). W konsekwencji powstaje anion o  $m/z$  135. Fragmentacja taka jest typowa dla kwasów karboksylowych.

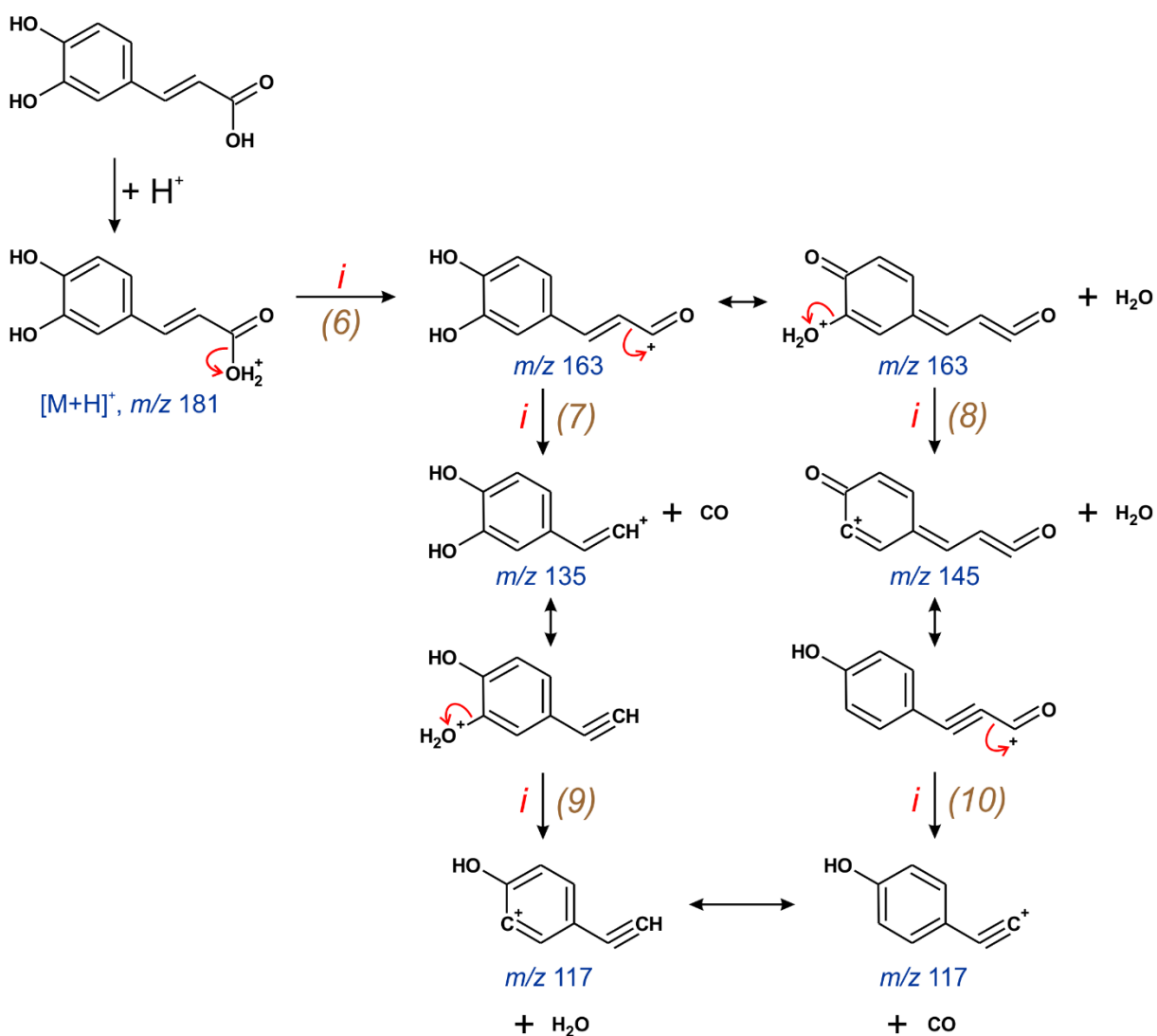


**Rysunek 8.** Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodząca dla jonu  $[M - H]^-$  ( $m/z$  179)

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



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



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

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

## Literatura

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

## Miareczkowa analiza ilościowa

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

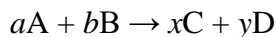
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli to uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę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

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do  $0,01 \text{ cm}^3$ ) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją  $\pm 10\%$  nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok.  $70 \text{ cm}^3$ , 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, tak jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym 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 szczawiowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

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

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



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

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

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

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

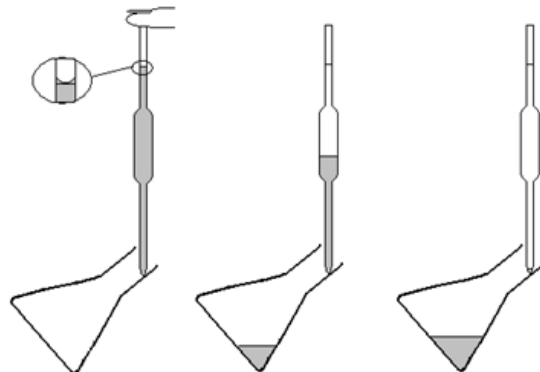
Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z  $\text{cm}^3$  na  $\text{dm}^3$ . Stężenie wyrażone w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w  $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , zaś masa 1 mola substancji wyrażana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

Do dokładnego 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 odmierzanie 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 takiej można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

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





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

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

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

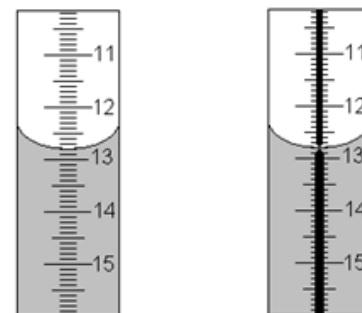
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne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

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ściance nie mogą pozostawać kropelki cieczy,
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ściance 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm<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 odmierzenia porcji roztworu.

Do odmierzenia 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 umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzenia 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.