



PROSIMY O BARDZO UWAGNĄ LEKTURĘ PONIŻSZEGO TEKSTU

## INFORMACJA DLA UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ DO UDZIAŁU W 65. OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ

W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół ponadgimnazjalnych, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas gimnazjalnych.

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 21.10.2018 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 27.10.2018 r.

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

Zawodnicy wszystkich etapów powinni także wykazywać się znajomością nazewnictwa chemicznego (systematycznego i zwyczajowego) oraz umiejętnością zapisu równań reakcji chemicznych, także w postaci jonowej.

W swoich pracach uczniowie powinni zwracać uwagę na poprawność języka oraz zwięzłość wypowiedzi. Z własnych kalkulatorów można korzystać tylko w trakcie zawodów I i II etapu.

### ZALECANA LITERATURA

- 1) Podręczniki CHEMII i BIOLOGII do L.O. (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) Szmalec 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.

### **Krótką informacją na temat 64. Olimpiady Chemicznej**

W I etapie 64. Olimpiady Chemicznej uczestniczyło 987 uczniów. Największą liczbę punktów – 100,0 (na 100 pkt. możliwych do zdobycia) uzyskał **Wojciech Jankowski** - uczeń 3 klasy III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni oraz **Marek Adaszyński** – uczeń 3 klasy Alternatywnego LO w Kłodzku.

W II etapie wzięło udział 363 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) i jedno zadanie laboratoryjne (30 pkt). Najwyższą lokatę z wynikiem 125,0 pkt. uzyskał **Wojciech Jankowski** - uczeń 3 klasy III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni.

W dniach 23 marca i 24 marca 2018 roku, 103 uczniów przystąpiło do III etapu Olimpiady. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) oraz dwa zadania laboratoryjne (60 pkt). Najlepszy wynik – 130,00 pkt. uzyskał **Antoni Prus** uczeń 3 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie. Komitet Główny Olimpiady Chemicznej przyznał tytuły Laureatów 32 uczestnikom III etapu, a 3 zawodników zostało wyróżnionych.

Dnia 16 czerwca 2018 roku, w auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, odbędzie się uroczyste zakończenie 64 Olimpiady Chemicznej. Laureaci Olimpiady otrzymają dyplomy oraz nagrody.

### **Zwycięcą 64. Olimpiady Chemicznej został:**

**ANTONI PRUS**

**z 3 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie**

**nauczyciel: dr Wojciech Przybylski**

### **Lista Laureatów 64 Olimpiady Chemicznej**

	<b>Nazwisko</b>	<b>Imię (Imiona)</b>	<b>Kl.</b>	<b>Szkoła</b>	<b>Miasto</b>	<b>Nauczyciel</b>
1.	Prus	Antoni Artur	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
2.	Ślusarczyk	Tomasz	1	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	mgr Iwona Król, dr Wojciech Przybylski
3.	Jankowski	Wojciech Jan	3	III LO im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin
4.	Tyrna	Paweł Franciszek	3	LO Towarzystwa Szkolnego im. Mikołaja Reja	Bielsko- Biała	mgr Alicja Klus
5.	Golec	Daniel Maksymilian	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	mgr Iwona Król dr Wojciech Przybylski
6.	Szukało	Piotr	2	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	Warszawa	mgr. Krzysztof Kuśmierczyk prof. Michał Fedoryński
7.	Procyk	Grzegorz	2	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz- Kłyszewska, dr Andrzej Wolan
8.	Ragus	Julia	3	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	Warszawa	Wojciech Łyczek mgr Krzysztof Kuśmierczyk
9.	Kulczyk	Stanisław Marek	2	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	Warszawa	Grzegorz Rak mgr Krzysztof Kuśmierczyk
10.	Goławski	Marcin	3	V LO im. Andrzeja Struga	Gliwice	mgr inż. Elżbieta Sztokało
11.	Bałaban	Dominik Oskar	1	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Tomasz Przybylski
12.	Hess	Adrian	2	I LO im. Bartłomieja Nowodworskiego	Kraków	mgr Grzegorz Hudziak mgr Maria Kluz
13.	Szałata	Karolina Angelika	3	I SLO im. Unii Europejskiej	Zamość	mgr Włodzimierz Kuśmierczuk
14.	Popławski	Mikołaj	2	II LO im. prof. Kazimierza Morawskiego	Przemyśl	mgr inż. Marian Sztaba

15.	Gicgier	Adam Piotr	2	XXVII LO im. T. Czackiego	Warszawa	mgr Joanna Pawłowska Mateusz Pawlak
16.	Gulgowski	Dominik Jan	3	III LO im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin
17.	Łukasik	Maciej Bartłomiej	3	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	Warszawa	mgr. Krzysztof Kuśmierczyk
18.	Małkiewicz	Anna	2	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz- Kłyszewska
19.	Kowalik	Filip Tomasz	2	XIV LO im. S. Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr inż. Edyta Górecka
20.	Wąsowicz	Marcin Krzysztof	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr. Wojciech Przybylski
21.	Karaszewski	Kajetan	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz- Kłyszewska, dr Andrzej Wolan
22.	Skiba	Mikołaj Jerzy	2	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz- Kłyszewska
23.	Zydlowski	Igor Tomasz	2	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	Mgr inż. Szymon Kucharski Piotr Dzwoniarek Filip Wantoch-Rekowski
24.	Kraus	Barbara Maja	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
25.	Matuszczyk	Radosław Szymon	2	ZS 6 im. Króla Jana III Sobieskiego	Jastrzębie- Zdrój	mgr Jerzy Maduzia
26.	Lewandowski	Piotr Krzysztof	3	III LO im. A. Mickiewicza	Katowice	mgr Monika Gałkiewicz
27.	Głąbowski	Kordian	2	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka - Bajek
28.	Kotańska	Anna Aleksandra	3	XIV LO im. S. Staszica	Warszawa	mgr Agnieszka Kuś prof. dr hab. Michał Fedoryński
29.	Pluta	Mateusz	3	I SLO im. Jana Tarnowskiego	Tarnobrzeg	Magdalena Ciach
30.	Irlík	Krzysztof Kamil	3	I LO im. Edwarda Dembowskiego	Gliwice	Mgr Katarzyna Czaplą
31.	Błazejewski	Tomasz	3	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz dr Krzysztof Klimaszewski
32.	Łuszczynski	Krzysztof	3	I LO im. Adama Mickiewicza	Białystok	dr Izabela Dobrzyńska

<b>Zawodnicy wyróżnieni</b>						
1.	Drabik	Michał	2	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski mgr Iwona Król
2.	Fabiański	Michał	3	III LO im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin
3.	Dąbrowski	Piotr Mateusz	3	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek

### **Skład reprezentacji na 50. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną**

#### **Bratysława (Słowacja) i Praga (Czechy)**

1. Antoni Prus	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków
2. Wojciech Jankowski	III LO im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia
3. Daniel Golec	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków
4. Paweł Tyrna	LO Towarzystwa Szkolnego im. Mikołaja Reja	Bielsko Biała

## **Informacja na temat ostatniej Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej**

W dniach 6 lipca – 15 lipca 2017 r w Nakhon Pathom (Tajlandia) odbyła się 49. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), w której wzięło udział 304 uczestników z 76 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

- 1. Jakub Narodowicz** – z III klasy XXI LO im. św. Stanisława Kostki w Lublinie (nauczyciele: mgr Katarzyna Ciepłowska i mgr Anna Gęca), zwycięzca 63. i laureat 19. miejsca w 62. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
- 2. Wojciech Jankowski** – z II klasy III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni (nauczyciel: mgr Justyna Raulin), laureat 5. miejsca w 63., 5. miejsca w 62. oraz 15. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
- 3. Daniel Golec** – z II klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie (nauczyciele: mgr Iwona Król i dr Wojciech Przybylski), laureat 2. miejsca w 63., laureat 28. miejsca w 62. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
- 4. Michał Pychtin** – z III klasy XIII LO w Szczecinie (nauczyciele: dr inż. Małgorzata Kępińska-Żerko i dr n. techn. Robert Świerkowski), laureat 4. miejsca w 63., 9. miejsca w 62. oraz 24. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.

Opiekunami naszej reprezentacji byli profesorowie Wydziału Chemii UW: prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik i prof. dr hab. Marek Orlik, którzy podobnie jak opiekunowie innych krajów zostali członkami międzynarodowego jury zawodów.

Zawodnicy rozwiązywali 2 zadania laboratoryjne i 11 zadań teoretycznych.

Pierwsze miejsce w klasyfikacji indywidualnej zdobył Alexander Zhigalin (Rosja). Drugie miejsce zdobył Yuan-Chen Yeh (Chiny), a trzecie miejsce Amirabbes Kazeminia (Iran).

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

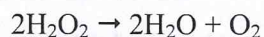
- 1. Michał Pychtin** – srebrny medal (42. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 2. Daniel Golec** – srebrny medal (65. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 3. Jakub Narodowicz** – srebrny medal (100. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
- 4. Wojciech Jankowski** – brązowy medal (119. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

## **CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE**

### **ZADANIE A1**

#### ***Wprowadzenie do kinetyki***

Rozkład wodnego roztworu nadtlenu wodoru w podwyższonej temperaturze:



jest reakcją pierwszego rzędu ze stałą szybkości  $k = 0,041 \text{ min}^{-1}$ .

#### **Polecenia:**

- Oblicz stężenie  $\text{H}_2\text{O}_2$  po 45 sekundach, jeśli stężenie początkowe wynosiło  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .
- Ile czasu musi upłynąć, aby stężenie zmniejszyło się z  $0,2$  do  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ?
- Po jakim czasie połowa próbki ulegnie rozkładowi?
- Narysuj wykres zależności stężenia  $\text{H}_2\text{O}_2$  od czasu oraz dobierz odpowiednią funkcję tego stężenia, aby otrzymać prostoliniowy wykres w funkcji czasu.

## ZADANIE A2

### **Związki tlenowe pewnego berylowca**

Sól **A** zawiera wyłącznie kationy pewnego berylowca i dwuujemne aniony. Ogrzewanie tej soli do temperatury około 1400°C prowadzi do otrzymania dwóch tlenków **B** i **C**, z których pierwszy jest lotny, występuje w powietrzu i odpowiedzialny jest za zachodzenie zjawisk krasowych. Ubytek masy w wyniku tego rozkładu wynosi około 22%<sub>mas</sub>. W temperaturze około 500°C, tlenek **C** poddano reakcji z gazem **D**, występującym w powietrzu, i otrzymano stały związek **E**. W wyniku reakcji 2,320 g związku **C** otrzymano 2,538 g mieszaniny związku **E** i nieprzereagowanego związku **C**. Podczas wyładowań atmosferycznych powstaje druga odmiana alotropowa gazu **D**. Reakcja związku **E** z kwasem siarkowym(VI) prowadzi do otrzymania bardzo słabo rozpuszczalnej w wodzie soli **F** i do wodnego roztworu związku **G**. Reakcja ta była kiedyś stosowana do otrzymywania tej substancji.

### **Polecenia:**

- Podaj nazwy i wzory sumaryczne substancji **A-G**.
- Zapisz w postaci cząsteczkowej równania reakcji rozkładu soli **A**, reakcji tlenku **C** z gazem **D** oraz reakcji związku **E** z kwasem siarkowym(VI).
- Oblicz wydajność reakcji tlenku **C** z gazem **D**.
- Napisz, w postaci jakich odmian alotropowych występuje gaz **D**. Narysuj wzory elektronowe Lewisa cząsteczek tworzących te odmiany alotropowe i na ich podstawie porównaj długości wiązań w tych cząsteczkach.
- Narysuj wzór elektronowy Lewisa anionów występujących w związku **E**.
- Jakie właściwości *redox* wykazuje związek **G**? Podaj po jednym przykładzie reakcji, w której związek **G** wykazuje te właściwości.

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

Be – 9,01; Mg – 24,31; Ca – 40,08; Sr – 87,62; Ba – 137,33; Ra – 226; O – 16,00.

## ZADANIE A3

### **Ogniwa galwaniczne**

Pomiary sił elektromotorycznych ogniw galwanicznych mogą służyć do wyznaczania różnych stałych równowag, w tym – iloczynów rozpuszczalności ( $K_{so}$ ) słabo rozpuszczalnych substancji. Jako przykład takiego postępowania można rozważyć wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności AgCl. Jako elektrodę wskaźnikową stosuje się wtedy elektrodę srebrną, której potencjał elektryczny zależy od stężenia jonów Ag<sup>+</sup> w roztworze, do którego została zanurzona. Potencjał tej elektrody mierzy się względem tzw. elektrody odniesienia o stałym, znanym potencjale. Obie elektrody połączone są tzw. kluczem elektrolitycznym, zapewniającym kontakt elektryczny między nimi, dzięki zawartości jonów niereagujących ze składnikami półogniw. Potencjał standardowy układu Ag<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>/Ag w temp. 298 K wynosi  $E^0 = 0,800$  V (względem standardowej elektrody wodorowej). Siła elektromotoryczna realnie pracującego ogniwa, jako różnica potencjałów między prawym i lewym półogniwem w jego schematycznym zapisie, jest wielkością dodatnią.

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \quad F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### **Polecenia:**

- a. Sporządzono ogniwo galwaniczne złożone z 2 półogniw. Każde z nich zbudowane było z blaszki Ag zanurzonej do roztworu  $\text{AgNO}_3$ , ale stężenia tej soli w obu półogniwach były różne: ( $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $c_2 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Jaka zależność teoretyczna opisuje siłę elektromotoryczną tego ogniwa ( $\varepsilon_1$ ) i ile wynosi ona w temp. 298 K? Która z elektrod jest katodą, a która anodą? Napisz równania odpowiednich reakcji półokwowych.
- b. W drugim eksperymencie półogniwo o stężeniu  $\text{AgNO}_3$   $c_1$  zastąpiono elektrodą wodorową o charakterystyce praktycznie identycznej z jej stanem standardowym. Ile wynosi siła elektromotoryczna tego ogniwa ( $\varepsilon_2$ )? Wskaż katodę, anodę, napisz równania reakcji półokwowych oraz równanie reakcji sumarycznej biegnącej w ogniwie.
- c. W trzecim eksperymencie prawe półogniwo zastąpiono *nasyconym* wodnym roztworem  $\text{AgCl}$  z wprowadzoną do niego blaszką srebrną, a lewym półogniwem pozostała standardowa elektroda wodorowa. Zmierzona w temp. 298 K siła elektromotoryczna tego ogniwa wyniosła  $\varepsilon_3 = 498 \text{ mV}$ . Oblicz iloczyn rozpuszczalności  $\text{AgCl}$ .

### **ZADANIE A4**

#### ***Tlenowe pochodne propanu***

*Związki trójwęglowe są ważnymi blokami budulcowymi w syntezie organicznej oraz procesach biosyntezy.*

Związki **X**, **Y** i **Z** w wyniku hydrolizy prowadzą do produktów zawierających po trzy atomy węgla w cząsteczce, którym towarzyszą atomy tlenu oraz wodoru. **X** i **Z** ulegają tej reakcji w środowisku zasadowym lub kwaśnym, natomiast **Y** hydrolizuje jedynie w obecności kwasów.

Wiadomo również, że **X** i **Y** są związkami chiralnymi o masie molowej  $132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  oraz zawierają 54,5% masowych węgla. Ponadto reagują z bezwodnikiem octowym w obecności zasady, jak również utleniają się pod wpływem  $\text{CrO}_3$ , ale nie reagują z wodą bromową.

W wyniku hydrolizy związku **X** w obecności kwasu powstają dwa produkty **A** i **B**, przy czym tylko związek **A** jest chiralny.

Kwaśna hydroliza **Y** prowadzi do dwóch achiralnych produktów **C** i **D**, przy czym **D** można uzyskać (jako wyłączny produkt) w wyniku reakcji  $\text{CrO}_3$  z **B**.

Hydroliza zasadowa związku **Z** o masie molowej  $112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  prowadzi natomiast do produktu **E** (w formie soli) oraz **F**. W wyniku utleniania związku **F** w odpowiednich warunkach można uzyskać **E**. Ponadto wiadomo, że **Z** reaguje z wodą bromową.

*Wskazówka dodatkowa: W wyniku reakcji związku **Z** z  $\text{OsO}_4$ , a następnie hydrolizy, jednym z produktów jest związek **C**.*

### **Polecenia:**

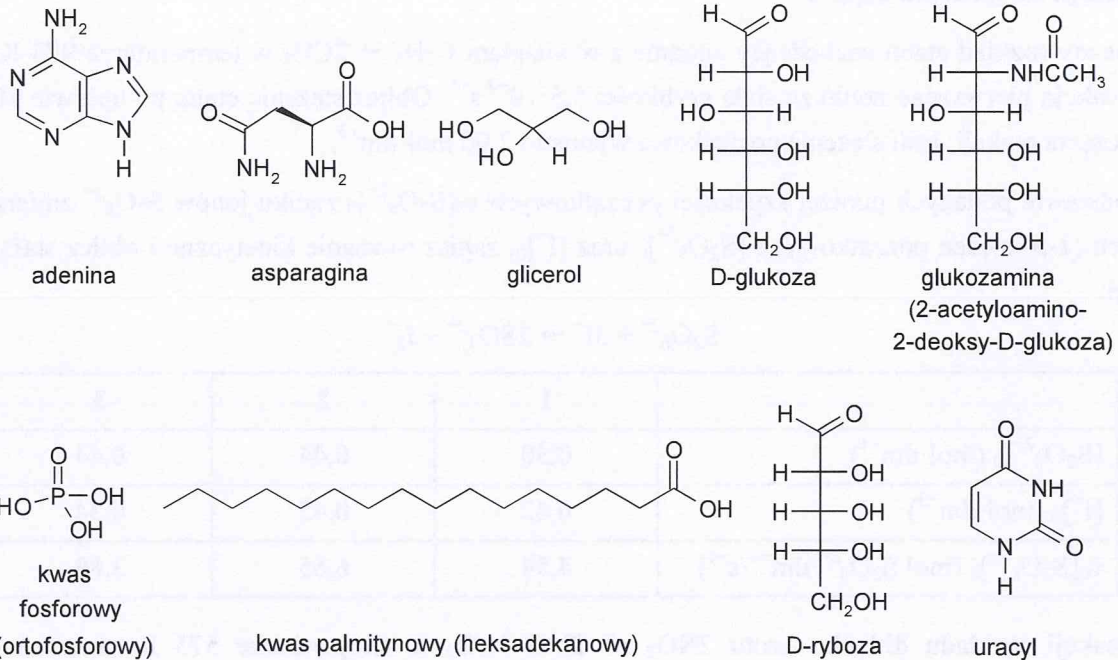
- a. Ustal wzory strukturalne związków **A-F** oraz **X**, **Y** i **Z**.

## ZADANIE A5

### Biocząsteczki

Wiele naturalnych związków organicznych występujących w przyrodzie ma złożoną budowę cząsteczkową. W większości są to związki zbudowane z fragmentów zawierających różne grupy funkcyjne.

Poniżej podano wzory wybranych związków organicznych:



Wykorzystując przedstawione wzory wykonaj podane **Polecenia**:

- Narysuj wzór urydyny, nukleozydu utworzonego z D-rybozy i uracylu, pamiętając o tym, że jest to *N*-glikozyd, w którym D-ryboza występuje w postaci anomeru  $\beta$  formy furanozowej.
- Narysuj wzór 6'-fosforanu D-glukozy (glukozo-6-fosforanu, *pierwszego metabolitu w szlaku glikolizy – procesu komórkowego uzyskiwania energii z glukozy*), wiedząc, że D-glukoza występuje w postaci piranozowej o konfiguracji  $\alpha$  przy anomerycznym atomie węgla.
- Narysuj wzór 5'-fosforanu adenozy (5'-AMP), nukleotydu, w którym D-ryboza występuje w postaci anomeru  $\beta$  formy furanozowej.
- Narysuj wzór *N*-glikozydu utworzonego z glukozaminy (forma piranozowa, anomer  $\beta$ ) i łańcucha bocznego asparaginy. *Jest to składnik często występujący w glikoproteinach.*
- Narysuj wzór triglicerydu (przykładowej cząsteczki tłuszczu) z resztami kwasu palmitynowego.
- Narysuj wzór fosfoglicerydu (przykładowego składnika błon komórkowych) z dwiema resztami kwasu palmitynowego i resztą fosforanową w pozycji 3 glicerolu.
- Narysuj wzór dipeptydu utworzonego z dwu cząsteczek asparaginy.

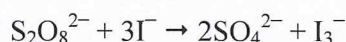
**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ  
ZAMIESZCZONĄ NA KOŃCU INSTRUKCJĘ WYKONYWANIA ANALIZY ILOŚCIOWEJ**

**CZEŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE**

**ZADANIE B1**

***Wprowadzenie do kinetyki, część 2***

- a. Termiczny rozkład etanu zachodzący zgodnie z równaniem  $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$  w temperaturze 973 K przebiega jako reakcja pierwszego rzędu ze stałą szybkości  $5,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ . Oblicz stężenie etanu po upływie 10 minut od rozpoczęcia reakcji, jeśli stężenie początkowe wynosiło  $2,00 mol \cdot dm^{-3}$ .
- b. Na podstawie podanych poniżej szybkości początkowych  $v_0[S_2O_8^{2-}]_0$  zaniku jonów  $S_2O_8^{2-}$  zmierzonych dla różnych (1-3) stężeń początkowych  $[S_2O_8^{2-}]_0$  oraz  $[I^-]_0$ , zapisz równanie kinetyczne i oblicz stałą szybkości reakcji:



	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$[S_2O_8^{2-}]_0 (mol \cdot dm^{-3})$	0,30	0,44	0,44
$[I^-]_0 (mol \cdot dm^{-3})$	0,42	0,42	0,24
$v_0[S_2O_8^{2-}]_0 (mol S_2O_8^{2-} \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1})$	4,54	6,65	3,80

- c. Dla reakcji rozkładu ditlenku azotu  $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$  w temperaturze 573 K określono równanie kinetyczne w postaci  $v_r = k \cdot [NO_2]^2$  ze stałą szybkości  $k = 0,54 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ . Jakie stężenie  $NO_2$  pozostanie po 1 minucie, jeśli początkowe stężenie wynosiło  $1 mol \cdot dm^{-3}$ ?
- d. Dla reakcji rozkładu nadtlenu wodoru:  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$  przebiegającej w zakwaszonym roztworze jodków zmierzono początkową szybkość reakcji  $v_0$  dla czterech różnych początkowych stężeń reagentów (1-4):

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$[H_2O_2]_0 (mol \cdot dm^{-3})$	0,20	0,40	0,20	0,20
$[I^-]_0 (mol \cdot dm^{-3})$	0,010	0,010	0,020	0,020
$[H^+]_0 (mol \cdot dm^{-3})$	0,010	0,010	0,010	0,020
$v_0 (mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1})$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$

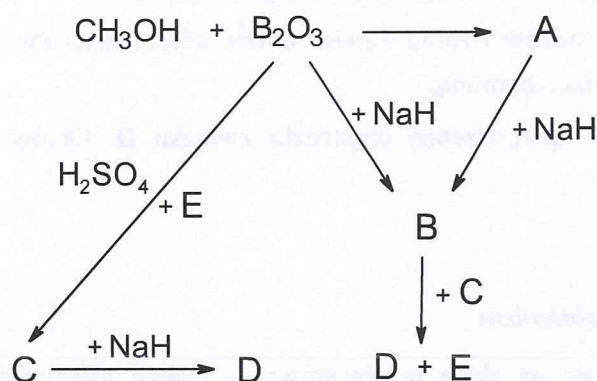
Podaj równanie kinetyczne reakcji, określ rząd reakcji i rzędy cząstkowe oraz wskaż katalizator.



## ZADANIE B2

### Borany

Na rysunku przedstawiono schemat reakcji, jakie wykonano podczas badań prowadzonych nad grupą związków boru(III).



Poniżej podano wybrane wyniki badań poszczególnych reakcji oraz ich produktów:

- Związek **A** – produkt reakcji metanolu z tlenkiem boru(III) jest bezbarwną, łatwopalną cieczą, która barwi płomień na zielono. W widmie związku **A** w podczerwieni stwierdzono obecność silnego pasma przy liczbie falowej  $1358\text{ cm}^{-1}$ , charakterystycznego dla drgań rozciągających wiązania B–O oraz pasm w zakresie  $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  charakterystycznych dla grupy metylowej.
- W wyniku ogrzewania wodorku sodu z  $\text{B}_2\text{O}_3$  otrzymano mieszaninę stałych produktów, które poddano badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej i stwierdzono, że w ich składzie występują dwie fazy krystaliczne. Jedną z nich był oksoboran sodu o stechiometrii  $\text{NaBO}_2$ , natomiast drugiego produktu reakcji nie zidentyfikowano ze względu na brak wzorca tej fazy (związek **B**). Na dyfraktogramie proszkowym w zakresie kątów  $2\theta$  do  $45^\circ$  (promieniowanie  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ) oprócz refleksów pochodzących od oksoboranu, występowały trzy refleksy niezidentyfikowanej fazy leżące przy kątach  $25,09^\circ$ ,  $29,05^\circ$  i  $41,53^\circ$ . Związek **B** krystalizuje w układzie regularnym tworząc sieć typu F (o centrowanych wszystkich ścianach), izostrukuralny z  $\text{NaCl}$ .
- W wyniku reakcji pomiędzy stałym wodorkiem sodu a gazowym związkiem **C** zachodzącej w temperaturze  $180^\circ\text{C}$  powstaje związek **D**, znajdujący zastosowanie jako ważny reagent w syntezie związków boru (zarówno nieorganicznych, jak i organicznych). Związek ten jest w warunkach normalnych gazem i łatwo reaguje z zasadami Lewisa tworząc addukty donorowo-akceptorowe.
- W produktach reakcji związku **A** z wodorkiem sodu produktem reakcji oprócz związku **B** jest również metanolan sodu.

W przypadku struktur krystalicznych typu chlorku sodu na obrazie dyfrakcyjnym występują refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych  $(hkl)$  posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste (pozostałe refleksy są wygaszone). Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma następującą postać:  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ , gdzie:  $a$  – parametr komórki elementarnej;  $d_{hkl}$  – odległość międzyplaszczynowa;  $h, k, l$  – wskaźniki Millera płaszczyzny sieciowej.

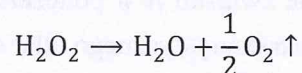
### Polecenia:

- Podaj wzory związków A – E.
- Napisz równania wszystkich reakcji z powyższego schematu.
- Naszkić komórkę elementarną związku B.
- Wyznacz parametr  $a$  oraz objętość komórki elementarnej związku B.
- Odwołując się do definicji kwasów i zasad *Lewisa* omów właściwości kwasowo–zasadowe związku C na przykładzie jego reakcji z trimetyloaminą.
- Podaj budowę elektronową i przestrzenną cząsteczki związku D. Omów wiązania występujące w tym związku.

### ZADANIE B3

#### *Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem*

Nadtlenek wodoru otrzymuje się na skalę przemysłową w reakcji utleniania pochodnych antrachinonu, a następnie ekstrakcji do roztworu wodnego. W kolejnym etapie otrzymany roztwór wodny nadtlenu wodoru jest zatężany za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu zapobieżenia rozkładowi w podwyższonej temperaturze zgodnie z równaniem reakcji:



W celu oszacowania optymalnej temperatury i ciśnienia destylacji pomocne jest przeanalizowanie związku pomiędzy ciśnieniem a temperaturą, w której wrze dana substancja. Używając termodynamiki fenomenologicznej można pokazać, że dla substancji czystej związek pomiędzy ciśnieniem  $p$  i temperaturą  $T$  w stanie równowagi cieczech–para opisuje równanie (równanie Clausiusa–Clapeyrona):

$$\ln p = A - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T}, \quad (1)$$

gdzie  $A$  to stała,  $\Delta H$  to molowa entalpia parowania oraz  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  to stała gazowa. W równaniu (1) zakłada się, że (i) para zachowuje się jak gaz doskonały, (ii) objętość molowa pary jest dużo większa niż objętość molowa fazy ciekłej, (iii) entalpia parowania nie zależy od temperatury.

### Polecenia:

- Oblicz ile razy pod całkowitym ciśnieniem standardowym ( $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ ) i w temperaturze  $T = 0^\circ \text{C}$  objętość jednego mola nadtlenu wodoru w fazie gazowej jest większa niż w fazie ciekłej zakładając, że gęstość ciekłego nadtlenu wodoru równa jest  $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Odpowiedź, czy założenie, że objętość molowa pary jest dużo większa niż objętość molowa cieczy jest spełnione dla nadtlenu wodoru.
- Oblicz molową entalpię parowania nadtlenu wodoru korzystając z równania (1) oraz poniższej tabeli zawierającej równowagowe temperatury i ciśnienia nadtlenu wodoru.

Temp./°C	p / mm Hg
23,85	1,8
36,10	4,1
45,80	8,6
57,30	15,0
70,85	31,0
90,35	72,3

1 mm Hg  $\approx$  133 Pa

Zastosuj metodę najmniejszych kwadratów, tj. znajdź używając punktów  $(x_i, y_i)$  dla  $i = 1, \dots, n$  z tabeli parametry  $a$  i  $b$  najlepszego dopasowania prostej  $y = ax + b$  gdzie

$$a = \frac{(n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i))}{(n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2)}, \quad (2)$$

$$b = \frac{((\sum_{i=1}^n x_i^2)(\sum_{i=1}^n y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n x_i y_i))}{(n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2)}. \quad (3)$$

- c. W jakiej temperaturze wrze nadtlenek wodoru pod ciśnieniem standardowym? Jak niskie powinno być ciśnienie, aby nadtlenek wodoru wrzał w temperaturze 50 °C? O ile stopni zmniejszy się temperatura wrzenia nadtlenu wodoru, jeżeli ciśnienie będzie o połowę niższe od standardowego?
- d. Sprawdź czy dla nadtlenu wodoru spełniona jest tzw. reguła Troutona, tj.  $\frac{\Delta H}{RT_w} \approx 11$ , gdzie  $T_w$  to temperatura wrzenia pod ciśnieniem standardowym. Reguła ta jest spełniona dla cieczy niepolarnych. Dla substancji asocjujących wartości współczynnika są większe o ok. 20 %. Na tej podstawie odpowiedz czy nadtlenek wodoru ulega asocjacji.

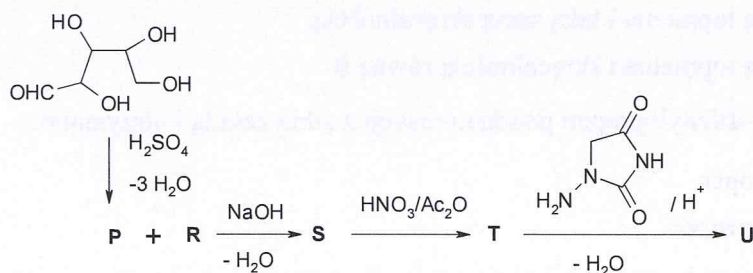
#### ZADANIE B4

##### Reakcje aldehydów i ketonów

I. Związek **P** poddano reakcji ze związkiem **R** w środowisku zasadowym i otrzymano związek **S**. W wyniku spalania próbki związku **S** powstają jedynie  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . W reakcji związku **S** z  $\text{HNO}_3$  w obecności bezwodnika octowego powstał związek **T** o składzie pierwiastkowym  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ , z którego, po reakcji z 1-aminohydantoiną, otrzymano związek **U** o masie cząsteczkowej  $264 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , który jest stosowany jako lek przeciwzapalny.

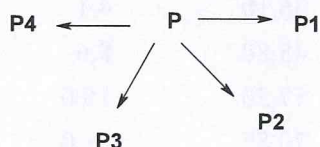
**Informacje dodatkowe:** związki **P** i **R** reagują z  $\text{Ag}_2\text{O}$ . W widmie  $^{13}\text{C}$  NMR związku **P** widocznych jest pięć sygnałów, zaś w widmie  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{CDCl}_3$  w obszarze 0-6 ppm nie ma żadnych sygnałów.

Związek **P** można otrzymać przez ogrzewanie cukru pentozy z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



- a. Przedstaw wzory związków **P** – **U**.

II. Związek **P** (z poprzedniej części zadania) jest ważnym surowcem w przemyśle chemicznym. W przemysłowych procesach katalitycznych w obecności wodoru ze związku **P**, w zależności od rodzaju użytego katalizatora, mogą powstać różne produkty np. związki **P1**, **P2**, **P3**, **P4**.



b. Przedstaw wzory strukturalne związków **P1**, **P2**, **P3**, **P4** wiedząc, że masa cząsteczkowa związku **P2** jak i związku **P4** jest wyższa niż masa cząsteczkowa związku **P**. Związek **P3** ma tyle samo atomów wodoru w cząsteczce co związek **P**. Reakcji z  $\text{Ag}_2\text{O}$  ulega tylko związek **P2** natomiast reakcji aldolowej mogą ulegać związki **P1** i **P2**.

Dane dotyczące widm  $^{13}\text{C}$  NMR oraz  $^1\text{H}$  NMR związków **P1**, **P2**, **P3**, **P4**

	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
Liczba sygnałów w widmie $^{13}\text{C}$ NMR	3	5	2	5
Zakres występowania sygnałów oraz grup sygnałów w widmie $^1\text{H}$ NMR	1,5-2,2 ppm	2,1-2,6 ppm oraz 9,5 ppm	6,3 i 7,4 ppm	3,5, 4,6 ppm oraz 6,2-7,4 ppm

### ZADANIE B5

#### Test ze stereochemii

I. Kwas (*S*)-mlekowy (2-hydroksypropanowy) poddano reakcji z racemicznym 2-butanołem w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ile estrów powstaje w tej reakcji?

- A. Powstają cztery estry – dwie pary enancjomerów;
- B. Powstają dwa estry – para enancjomerów;
- C. Powstają dwa estry – para diastereoizomerów;
- D. Powstaje jeden ester.

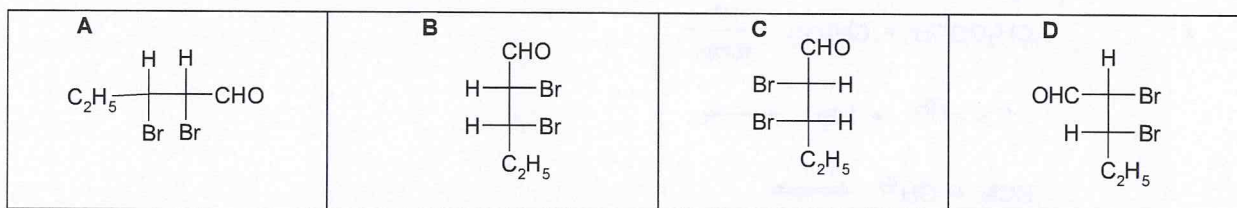
II. Kwas (2*R*,3*R*)-winowy charakteryzuje się temperaturą topnienia 171 °C oraz skręcalnością właściwą +11,98. Kwas (2*R*,3*S*)-winowy będzie się charakteryzował:

- A. Taką samą temperaturą topnienia i taką samą skręcalnością, ale ze znakiem przeciwnym;
- B. Taką samą temperaturą topnienia i skręcalnością równą 0;
- C. Różną temperaturą topnienia i taką samą skręcalnością;
- D. Różną temperaturą topnienia i skręcalnością równą 0.

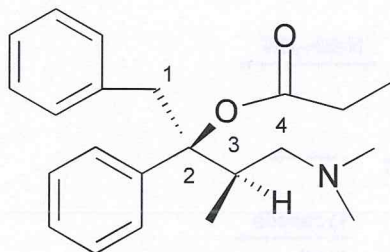
III. (1*R*,2*R*)-1-bromo-1,2-difenylopropan poddano reakcji z silną zasadą i otrzymano:

- A. *cis*-1,2-difenylopropen
- B. *trans*-1,2-difenylopropen
- C. 1-fenylopropen
- D. mieszaninę *cis*- i *trans*-1,2-difenylopropenu

IV. Który rysunek przedstawia prawidłowo narysowany wzór rzutowy Fischera (2*S*,3*R*)-dibromopentanal



V. Określ konfigurację centrów stereogenicznych w poniższym związku:

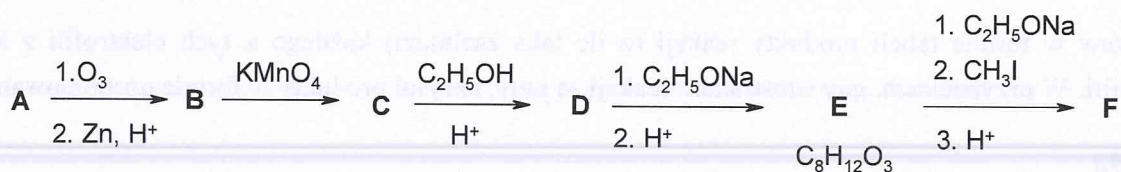


- A. (2*R*, 3*R*);      B. (2*R*, 3*S*);      C. (2*S*, 3*S*);      D. (2*S*, 3*R*);

#### ZADANIE B6

##### *Kondensacja wewnątrzcząsteczkowa*

Węglowodór **A** o masie cząsteczkowej 82 u, którego widmo  $^{13}\text{C}$  NMR wykazuje trzy sygnały, poddano następującym przemianom:



Związek **B** tworzy się jako jedyny produkt organiczny w przejściu **A**→**B**. Etap **D**→**E** stanowi przykład cyklizacji Dieckmanna.

#### Polecenia:

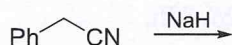
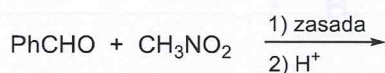
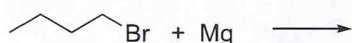
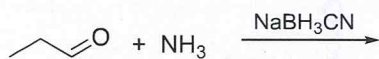
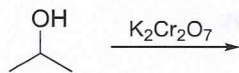
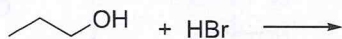
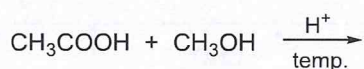
- Przedstaw wzory związków **A** - **E**.
- Czy produkt **F** zawiera centrum stereogeniczne? Jeżeli tak, to narysuj wzór stereochemiczny enancjomeru *S*?

#### ZADANIE B7

##### *Elektrofile i nukleofile*

Bardzo ważnymi pojęciami w chemii organicznej, ułatwiającymi zrozumienie reaktywności związków, jest *elektrofilowość* i *nukleofilowość*. *Elektrofil* to cząsteczka lub jej fragment, w której występuje niedomiar elektronów i w odpowiednich warunkach może ona być ich akceptorem, co prowadzi do utworzenia nowego wiązania. *Nukleofil* z kolei to cząsteczka lub jej fragment, posiadająca nadmiar elektronów, która w kontakcie z odpowiednim *elektrofilem* może być ich donorem z utworzeniem wiązania. Identyfikacja centrów elektrofilowych i nukleofilowych w cząsteczce związku organicznego pozwala więc przewidzieć, które związki i w jaki sposób mogą ze sobą reagować.

Rozważ produkty następujących reakcji chemicznych:



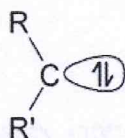
### Polecenia:

- Zapisz równania powyższych reakcji.
- Przeanalizuj polaryzację wiązań i rozkład ładunku w tych cząsteczkach, a następnie wskaż, które z produktów powyższych reakcji są elektrofilami, a które nukleofilami.
- Przedstaw w formie tabeli produkty reakcji (o ile taka zachodzi) każdego z tych elektrofilów z każdym z nukleofilów. W przypadkach, gdy substratami reakcji są jony, narysuj produkty w formie uprotonowanej.

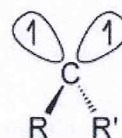
### ZADANIE B8

#### **Karben: elektrofil czy nukleofil?**

Karbeny to niestabilne, obojętne elektrycznie cząsteczki zawierające atom węgla z sześcioma elektronami walencyjnymi i związany z tylko dwoma podstawnikami. Karbeny mogą występować w jednym z dwóch stanów elektronowych: singletowym lub trypletowym. W stanie singletowym, atom węgla posiada jeden niezajęty orbital oraz wolną parę elektronową, natomiast w stanie trypletowym dwa niesparowane elektrony (jest dwurodnikiem).

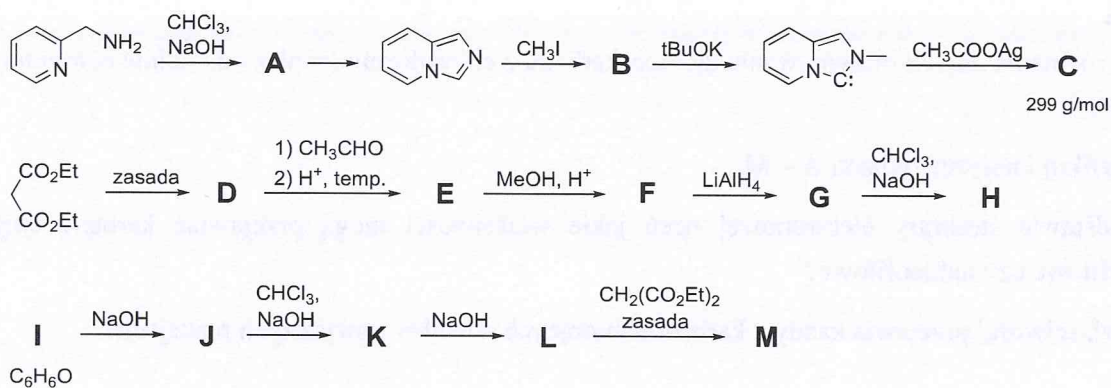


karben singletowy



karben trypletowy

Do najważniejszych metod otrzymywania karbenów należą: i)  $\alpha$ -eliminacja halogenowodoru pod wpływem zasady oraz ii) rozkład termiczny lub fotolityczny związków diazowych, diazyryn, itp. Przykłady zastosowania karbenów w syntezie chemicznej, obrazujące ich reaktywność, ilustrują poniższe ciągi reakcji:



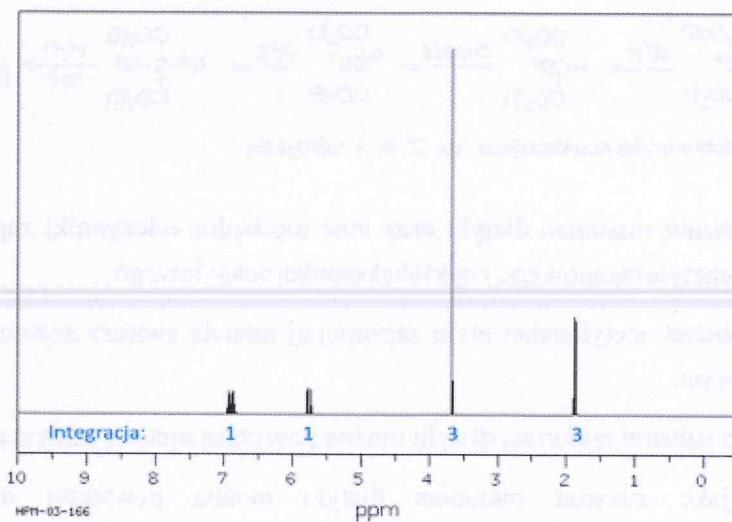
### Informacje dodatkowe:

Związek **A** zawiera wyłącznie węgiel, wodór oraz azot i ulega cyklizacji z utworzeniem imidazopirydyny według powyższego schematu. Jedną ze struktur rezonansowych związku **A** jest karbenem.

Roztwór wodny związku **B** strąca żółty osad z azotanem srebra.

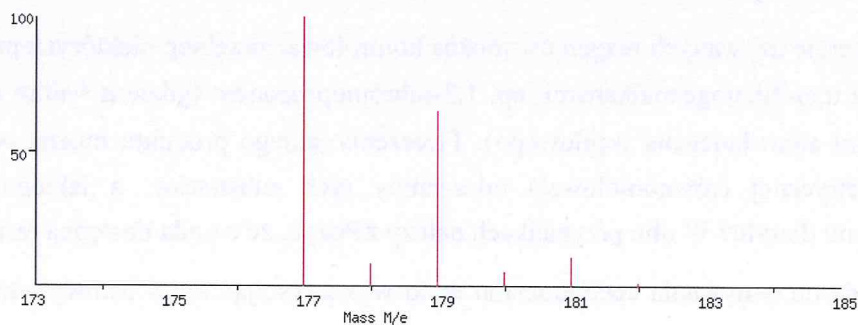
W widmie MS w trybie jonów dodatnich związku **C** dominuje sygnał  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{COO}]^+$ .

Związek **F** ma następujące widmo  $^1\text{H}$  NMR (*Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, <http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/>):



Związek **H** jest pochodną cyklopropanu.

Związek **K** dał następujące widmo MS uzyskane jonizacją typu elektrosprej w trybie jonów ujemnych:



Związek **M** zawiera 66,05%<sub>mas.</sub> węgla, 29,33%<sub>mas.</sub> tlenu oraz wodór.

### Polecenia:

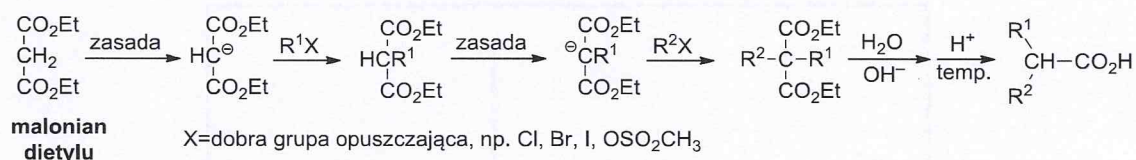
- Zapisz równanie reakcji otrzymywania dichlorokarbenu z chloroformu (zapisz oddzielnie równania obu etapów).
- Zidentyfikuj i narysuj związki A – M.
- Na podstawie struktury elektronowej oceń jakie właściwości mogą przejawiać karbeny singletowe – elektrofilowe czy nukleofilowe?
- Jakie właściwości przejawia każdy z karbenów biorących udział w powyższych reakcjach?

### ZADANIE B9

#### *Syntezy związków karbonylowych*

Jedną z klasycznych metod syntezy kwasów karboksylowych oraz ketonów jest procedura wykorzystująca odpowiednio malonian dietylu oraz  $\beta$ -ketoestry, w szczególności acetylooctan etylu. Związki te łatwo ulegają deprotonowaniu, a powstałe enolany można wydajnie alkilować, wykorzystując halogenki alkilowe. W kolejnym etapie przeprowadza się hydrolizę grupy estrowej, a następnie dekarboksylację, w wyniku której powstaje odpowiedni kwas karboksylowy lub keton.

Ogólny schemat takiej syntezy, na przykładzie reakcji malonianu dietylu, przedstawiony jest na rysunku poniżej:



- Wykorzystując jako substrat malonian dietylu oraz inne niezbędne odczynniki zaproponuj metodę syntezy kwasu pentanowego, 2-metylobutanowego i cykloheksanokarboksylowego.
- Wykorzystując jako substrat acetylooctan etylu zaproponuj metodę syntezy acetonu, ketonu izopropylowo-metylowego i heptan-2-onu.
- Czy wykorzystując jako substrat malonian dietylu można powyższą metodą otrzymać kwas fenyllooctowy?
- Czy wykorzystując jako substrat malonian dietylu można powyższą metodą otrzymać kwas 2,2-dimetylopropionowy (piwalowy)?
- Co jest przyczyną zwiększonej kwasowości acetylooctanu etylu w porównaniu do octanu etylu? Odpowiedź uzasadnij rysując struktury rezonansowe odpowiednich anionów.
- Modyfikując proporcje używanych reagentów można kontrolować przebieg niektórych procesów alkilowania malonianu dietylu  $\alpha,\omega$ -dihalogenoalkanami, np. 1,3-dibromopropanem (gdzie  $\alpha$  <alfa> oznacza pierwszy, a  $\omega$  <omega> ostatni atom łańcucha węglowego). Tworzenia jakiego produktu można oczekiwać w wyniku reakcji stechiometrycznej (równomolowej) mieszaniny tych substratów, a jakiego wobec znacznego nadmiaru malonianu dietylu? W obu przypadkach należy założyć, że zasada dostępna jest w nadmiarze.
- Zaproponuj metodę otrzymywania acetylooctanu etylu wykorzystując kwas octowy, etanol, oraz niezbędne odczynniki nieorganiczne.



- h.**  $\gamma$ -Butyrolakton poddano działaniu zasady, a otrzymany produkt kondensacji (rozumianej jako addycji aldolowej połączonej z dehydratacją) poddano kwasowej hydrolizie, w wyniku której zaobserwowano wydzielanie się dwutlenku węgla. Produkt tej reakcji przereagowano z nadmiarem kwasu solnego w podwyższonej temperaturze, a następnie poddano działaniu zasady otrzymując związek o masie cząsteczkowej  $110 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Podaj wzór strukturalny tego związku, wiedząc, że w jego widmie  $^{13}\text{C}$  NMR obserwowane są jedynie 3 sygnały.
- i.** Do rozbudowy szkieletu węglowego  $\beta$ -ketoestrów mogą być wykorzystane między innymi: tlenek etylenu, chlorooctan etylu i akrylan etylu. Podaj końcowy (ostateczny) produkt reakcji każdego z tych reagentów z acetylooctanem etylu, przeprowadzonej w sekwencji: reakcja w warunkach zasadowych  $\rightarrow$  hydroliza  $\rightarrow$  dekarboksylacja.
- j.** Aceton poddano w warunkach zasadowych reakcji z dwoma molami benzaldehydu otrzymując związek o wzorze  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ . Produkt ten przereagowano ze stechiometryczną ilością malonianu dietylu wobec nadmiaru zasady, a następnie przeprowadzono hydrolizę i dekarboksylację. Podaj strukturę końcowego produktu tej syntezy, pomijając jego budowę stereochemiczną.

## ZADANIE B10

### Ebuliometria

#### Wprowadzenie

Zgodnie z prawem Raoult'a prężność cząstkowa składnika  $P_i$  jest proporcjonalna do jego ułamka molowego w roztworze  $x_i$ , a współczynnikiem proporcjonalności jest prężność pary nasyconej czystej cieczy  $P_i^*$  w tej samej temperaturze.

$$P_i = x_i \cdot P_i^*$$

W układzie dwuskładnikowym prężności cząstkowe wynoszą:

$$P_1 = x_1 \cdot P_1^* \quad P_2 = x_2 \cdot P_2^*$$

Jeżeli prężności par nasyconych dwóch składników różnią się o kilka rzędów wielkości, to parą nasyconą nad roztworem jest praktycznie czysty składnik 1.

$$P = P_1 = P_1^* \cdot x_1$$

gdzie:  $x_1$  to ułamek molowy składnika 1 (rozpuszczalnika).

Roztwór taki nazywa się roztworem nielotnego składnika 2 w lotnym rozpuszczalniku 1.

Prężność pary nasyconej nad roztworem substancji nielotnej jest zawsze mniejsza od prężności pary nasyconej czystego rozpuszczalnika  $P < P^*$ .

Rozpuszczenie substancji nielotnej w rozpuszczalniku powoduje wzrost temperatury wrzenia takiego roztworu w porównaniu do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu bardzo rozcieńczonego jest proporcjonalne do ułamka molowego rozpuszczonej substancji nielotnej.

$$\Delta T_w \cong \frac{RT_1^*}{\Delta S_1^*} x_2$$

gdzie  $T_1^*$  - temperatura wrzenia,  $\Delta S_1^*$  - entropia parowania rozpuszczalnika

Skład roztworów rozcieńczonych wyraża się jako **molalność**  $c_2$ , której jednostką jest liczba moli składnika 2 w 1000 g rozpuszczalnika 1 (mol/1000g). Ponieważ  $n_1 \gg n_2$ , można przyjąć, że ułamek molowy składnika 2 jest równy stosunkowi molowemu składników:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

Z definicji molalności

$$c_2 = 1000 \frac{n_2}{n_1 \cdot M_1} = x_2 \cdot \frac{1000}{M_1}$$

Tak więc wzór na podwyższenie temperatury wrzenia przyjmuje postać:

$$\Delta T_w = K_{e,1} \cdot c_2,$$

gdzie  $K_{e,1}$  to stała ebullioskopowa rozpuszczalnika.

Uwzględniając że:

$$c_2 = 1000 \cdot m_2 / M_2 \cdot m_1$$

otrzymuje się wzór na wyznaczenie masy molowej substancji nielotnej rozpuszczonej w lotnym rozpuszczalniku przez pomiar podwyższenia temperatury wrzenia roztworu w porównaniu do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika.

$$M_2 = \frac{1000 \cdot m_2 \cdot K_{e,1}}{m_1 \cdot \Delta T_w}$$

### Zadanie

Celem identyfikacji poddano analizie pewien związek organiczny.

Analiza roztworu po stopieniu badanego związku z sodem nie wykazała obecności chlorowców, azotu i siarki.

Po spaleniu próbki w tlenie stwierdzono, że badany związek zawiera 40,1%<sub>mas.</sub> węgla i 6,75%<sub>mas.</sub> wodoru.

Związek dobrze rozpuszcza się w wodzie, słabo w etanolu. Ogrzewany ulega karmelizacji, wykazuje pozytywny wynik próby z odczynnikiem Fehlinga.

Wykonano badania ebulliometryczne i uzyskano następujące dane: dla dwóch roztworów wodnych sporządzonych przez rozpuszczenie 1,952 g związku w 98,7 g wody i 3,836 g w 99,6 g wody uzyskano podwyższenie temperatury wrzenia, odpowiednio o 0,056 K i 0,109 K.

Stała ebullioskopowa wody wynosi 0,51 K·kg·mol<sup>-1</sup>.

### Polecenia:

- Znajdź wzór empiryczny badanego związku.
- Wyznacz masę molową związku.
- Podaj wzór cząsteczkowy związku.
- Zaproponuj dodatkowe próby mające na celu jednoznaczną identyfikację związku.

## ZADANIE B11

### *Analiza pirytu*

Piryt, disiarczek żelaza(II), jest ważnym surowcem do wytwarzania kwasu siarkowego(VI). Obok  $\text{FeS}_2$  w skład minerału wchodzi siarczki cynku, miedzi, ołowiu i arsenu. Obecność arsenu jest szczególnie niepożądana, gdyż zatrąwia katalizator przy produkcji kwasu siarkowego(VI) metodą kontaktową. Stąd, obok zawartości siarki, zawartość arsenu decyduje o jakości surowca.

### Oznaczanie siarki.

Siarkę w pirycie oznaczano w postaci siarczanu. Próbkę surowca (o odpowiedniej masie  $m$ ) roztwarzano w mieszaninie stężonego kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu chlorowodorowego (3+1). Roztworzenie przeprowadzono na gorąco stosując ogrzewanie na wrzącej łaźni wodnej. Po roztworzeniu próbki usuwano kwas azotowy(V) przez dwukrotne odparowanie zawartości zlewki do sucha ze stężonym kwasem chlorowodorowym (nie przekraczając temperatury  $100^\circ\text{C}$ ). Do suchej pozostałości po drugim odparowaniu dodano  $2\text{ cm}^3$  stężonego kwasu chlorowodorowego, a po kilku minutach  $50\text{ cm}^3$  wody. Mieszaninę sączono przez sączek średniej gęstości, po czym sączek przemyto gorącą wodą. Klarowny przesącz przepuszczano przez kolumnę kationitową w formie wodorowej, po czym kolumnę przemywano wodą do momentu, aż eluat wykaże odczyn obojętny. Wyciek z kolumny przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $250\text{ cm}^3$  i uzupełniono wodą do kreski. Po wymieszaniu, pobrano do dwóch zlewek o pojemności  $250\text{ cm}^3$  próbki po  $50,00\text{ cm}^3$  roztworu, ogrzano do wrzenia i dodano  $20\text{ cm}^3$  gorącego, 2,5 % roztworu  $\text{BaCl}_2$  (na początku dodaje się po kropli, mieszając roztwór). Wytrącony osad pozostawiono na 1 godzinę, po czym sączono przez sączek o dużej gęstości. Osad przemywano wodą, po czym przeniesiono go wraz z sączkiem do zlewki, w której był strącany. Do zlewki dodano  $50,00\text{ cm}^3$  mianowanego roztworu EDTA ( $c_{\text{EDTA}}$ ),  $5\text{ cm}^3$  stężonego roztworu amoniaku, przykryto zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewano przez 10 min do rozpuszczenia osadu. Rozcieńczono wodą do ok.  $100\text{ cm}^3$ , dodano  $5\text{ cm}^3$  buforu amoniakalnego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano mianowanym roztworem magnezu ( $c_{\text{Mg}}$ ) do pierwszej zmiany zabarwienia z niebieskiej na fioletową (zużywając  $V_{\text{Mg}}\text{ cm}^3$ ). Na podstawie wyniku miareczkowania i równań zachodzących reakcji obliczono zawartość siarki w próbce poddanej analizie.

Miano roztworu EDTA wyznaczano miareczkując, wobec czerni eriochromowej T, porcje ( $25,00\text{ cm}^3$ ) roztworu magnezu o stężeniu  $c_{\text{Mg}}$ , zużywając średnio  $24,93\text{ cm}^3$  titranta.

### Oznaczanie arsenu.

Próbkę pirytu o masie  $m_{\text{pir}}$  roztwarzano na zimno w  $120\text{ cm}^3$  mieszaniny stężonych kwasów azotowego(V) i chlorowodorowego (3+1). Po 30 minutach roztwór odparowano do sucha. Następnie dodano  $20\text{ cm}^3$  stężonego kwasu chlorowodorowego i znów odparowano do sucha, po czym jeszcze raz powtórzono ostatnią operację. Następnie dodano  $25\text{ cm}^3$  stężonego kwasu chlorowodorowego,  $75\text{ cm}^3$  wody i ogrzano do rozpuszczenia soli żelaza. Przeniesiono roztwór do kolby destylacyjnej o pojemności  $500\text{ cm}^3$ , dodano  $100\text{ cm}^3$  stężonego HCl i  $15\text{ cm}^3$  roztworu redukcyjnego (33g siarczanu hydrazyny i 66 g KBr w  $1\text{ dm}^3$  roztworu). Ogrzewano ciecz w kolbie do wrzenia i destylowano  $\text{AsCl}_3$  zbierając wyciek z chłodnicy w zlewce ze  $100\text{ cm}^3$  wody. Oddestylowano  $100\text{ cm}^3$  roztworu, co umożliwi wydzielenie całej ilości arsenu. Z tego roztworu, po dodaniu stężonego HCl, strącono osad siarczku arsenu, odsączono na tyglu z dnem porowatym, przemywano wodą, wysuszono do stałej masy i zważono. Znając masę  $\text{As}_2\text{S}_3$   $m_{\text{AsS}}$  oraz masę wyjściową próbki obliczono zawartość arsenu w badanej próbce.

### Oznaczenie żelaza

Jony żelaza zatrzymane na kationicie (przy oznaczaniu siarki) wymyto 50 cm<sup>3</sup> kwasu chlorowodorowego o stężeniu 4 mol·dm<sup>-3</sup>, a uzyskany eluat ogrzano do wrzenia. Dodawano po kropli 10% roztwór chlorku cyny(II) aż do odbarwienia roztworu i jeszcze dwie krople. Roztwór ostudzono i dodano szybko 10 cm<sup>3</sup> 5% roztworu chlorku rtęci(II). Zawiesinę rozcieńczono wodą do 150 cm<sup>3</sup>, po czym dodano 25 cm<sup>3</sup> mieszaniny R-Z. (Mieszanina R-Z zawiera siarczan(VI) manganu, kwas fosforowy(V) i kwas siarkowy(VI).) Zawartość kolby miareczkowano roztworem KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,0200 mol·dm<sup>-3</sup> do trwałego (ok. 30 s) lekko różowego zabarwienia, zużywając średnio  $V_{Mn}$  cm<sup>3</sup> titranta. Na podstawie wyników miareczkowania i zachodzących równań reakcji obliczono zawartość żelaza w próbce pirytu.

### Polecenia:

- Podaj równania reakcji roztwarzania FeS<sub>2</sub> i As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (równania połówkowe).
- Podaj równania reakcji przebiegających podczas oznaczania zawartości siarki. Wyprowadź wzór na obliczanie zawartości siarki w próbce.
- Podaj równania reakcji przebiegających podczas oznaczania zawartości arsenu w próbce. Wyprowadź wzór na obliczanie zawartości arsenu w próbce.
- Podaj równania reakcji przebiegających podczas oznaczania zawartości żelaza w próbce. Wyprowadź wzór na obliczanie zawartości żelaza w próbce.
- Oblicz zawartość FeS<sub>2</sub> w próbce, oszacuj zawartość zanieczyszczeń (poza As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) mając następujące dane:

$$m = 0,5145 \text{ g}; c_{Mg} = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; V_{Mg} = 17,34 \text{ cm}^3; m_{pir} = 10,00 \text{ g}; m_{AsS} = 0,0523 \text{ g}; V_{Mn} = 38,6 \text{ cm}^3.$$

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

S – 32,06, Fe – 55,85, As – 74,92

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

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do  $0,01\text{ cm}^3$ ) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około 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, 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  $\text{g/mol}$  równa się liczbowo  $\text{mg/mmol}$ . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0  $\text{cm}^3$ ), 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.

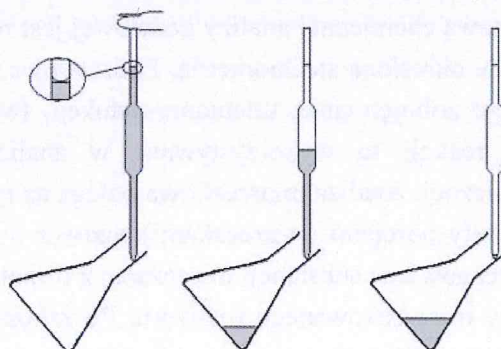
Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję 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 taką można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

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

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

lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetą dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę



należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzanie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

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

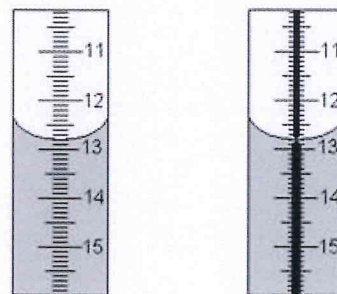
Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne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

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na 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.  $10\text{ cm}^3$
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,
- kropkę 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.  $1-2\text{ cm}^3$  objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkuje po kropli bacznie obserwując zmianę barwy roztworu. Wynik miareczkowania orientacyjnego odrzuca się, a z dwóch kolejnych oblicza średnią, przy czym odczytane objętości nie powinny się różnić więcej niż  $0,1\text{ cm}^3$ . Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

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

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



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

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe

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

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy umożliwiające prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, 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.

