

Zadanie 1. Tlenek żelaza jako barwnik (12 pkt)

Pewien tlenek żelaza o wzorze ogólnym Fe_xO_y stosowany jest jako czarny pigment. W celu ustalenia wzoru tego tlenku wykonano redoksymetryczną analizę miareczkową. W analizie tej używa się jako titranta mianowanego roztworu $KMnO_4$, mieszaniny Zimmermanna - Reinhardta, roztworów $SnCl_2$ i $HgCl_2$.

Oznaczenie to polega na utlenianiu jonów Fe^{2+} do jonów Fe^{3+} jonami MnO_4^- w środowisku kwasowym. Zawartość jonów Fe^{2+} oznacza się redoksymetrycznie bez dodawania uprzednio roztworów $SnCl_2$ i $HgCl_2$ do badanego roztworu. Sumę zawartości jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} oznacza się redoksymetrycznie po dodaniu roztworów $SnCl_2$ i $HgCl_2$ do badanego roztworu. Jony Mn^{2+} zawarte w mieszaninie Zimmermanna-Reinhardta katalizują reakcję między jonami Fe^{2+} i MnO_4^- , nie dopuszczając do zużycia MnO_4^- na utlenienie Cl^- . Żółte zabarwienie roztworu powstające podczas miareczkowania od powstających jonów Fe^{3+} usuwa się dzięki obecności w mieszaninie Zimmermanna-Reinhardta H_3PO_4 , który wiąże jony Fe^{3+} w bezbarwne kompleksy o wzorach $H_3[Fe(PO_4)_2]$ lub $Fe(HPO_4)^+$.

Źródło: A. Cygański, Chemiczne Metody Analizy Ilościowej, WNT, Warszawa 1994

W celu wykonania analizy:

- próbkę badanego tlenku o masie 2,32 g rozтворzono w kwasie solnym (roztwór 1) o stężeniu 35% i gęstości $1,18 \text{ g/cm}^3$,

- uzyskany roztwór przeniesiono ilościowo do kolby o objętości 250 cm^3 i dopełniono wodą dejonizowaną do kreski (roztwór 2),

- mieszaninę Zimmermanna - Reinhardta przygotowano poprzez rozpuszczenie 70 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ w 500 cm^3 wody dejonizowanej, dodanie powoli, cały czas mieszając, 130 cm^3 roztworu H_2SO_4 o stężeniu 90% i gęstości $1,82 \text{ g/cm}^3$ oraz 130 cm^3 roztworu H_3PO_4 o stężeniu 85% i gęstości $1,70 \text{ g/cm}^3$ oraz uzupełnieniu całości wodą dejonizowaną do objętości 1 dm^3 (roztwór 3),

- roztwór $SnCl_2$ przygotowano poprzez rozpuszczenie 100 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ w 100 cm^3 stężonego roztworu HCl i rozcieńczeniu wodą dejonizowaną do objętości 1 dm^3 (roztwór 4),

- z roztworu 2 pobrano pipetą trzy próbki, każda o objętości 20 cm^3 , które następnie miareczkowano roztworem $KMnO_4$ o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$ w obecności dodanej wcześniej mieszaniny Zimmermanna-Reinhardta. Miareczkowanie wykonano trzykrotnie i stwierdzono, że średnie zużycie roztworu $KMnO_4$ wynosiło 8 cm^3 .

- ponownie z roztworu 2 pobrano pipetą trzy próbki, każda o objętości 20 cm^3 , do których dodano kolejno roztworu $SnCl_2$ (do całkowitego odbarwienia roztworu i 2 krople nadmiaru) a następnie 10 cm^3 roztworu $HgCl_2$ o stężeniu 5% (do wytrącenia drobnokrystalicznego osadu). Następnie rozcieńczono wodą dejonizowaną i dodano 25 cm^3 mieszaniny Zimmermanna - Reinhardta. Miareczkowanie wykonano trzykrotnie i stwierdzono, że średnie zużycie roztworu $KMnO_4$ wynosiło 24 cm^3 .

a) Stosując metodę bilansu jonowo - elektronowego dobierz współczynniki w schemacie utleniania jonów Fe^{2+} jonami MnO_4^- w obecności jonów H_3O^+ , zapisz równania połówkowe odpowiednich procesów.

b) Zapisz równania reakcji, w postaci cząsteczkowej, zachodzące po dodaniu do roztworu zawierającego $FeCl_3$ kolejno nadmiaru roztworu $SnCl_2$ i roztworu $HgCl_2$. $E_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}^{\circ} = 0,15V$; $E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\circ} = 0,77V$; $E_{Hg_2^{2+}/Hg^{2+}}^{\circ} = 0,92V$

- c) Zapisz, jaki rodzaj katalizy (homogenicznej/heterogenicznej) zachodzi podczas utleniania jonów Fe^{2+} jonami MnO_4^- w obecności jonów Mn^{2+} . Odpowiedź uzasadnij.
- d) Oblicz objętość kwasu solnego użytego do rozтворzenia próbki tlenku Fe_xO_y jeżeli w **roztworze 2** stężenie jonów chlorkowych jest równe $5,32 \text{ mol/dm}^3$ wiedząc, że jony chlorkowe nie biorą udziału w zachodzącej reakcji. Wynik podaj w cm^3 z dokładnością do całości.
- e) Na podstawie wyników analizy miareczkowej ustal wzór tlenku żelaza (Fe_xO_y) wiedząc, że $n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{MnO}_4^-} = 5 : 1$.
- f) Oblicz wartość α_2 dla drugiego etapu dysocjacji kwasu H_2SO_4 w **roztworze 3** przy założeniu, że $\alpha_1 = 1$. Zauważ, że kwas H_3PO_4 ulega w tych warunkach dysocjacji w pomijalnym stopniu. $K_{a_2} = 1,02 \cdot 10^{-2}$
- g) Zapisz równanie reakcji, w postaci jonowej, kompleksowania jonów Fe^{3+} za pomocą jednego ze składników mieszaniny Zimmermanna - Reihardta, w której powstaje drobina o całkowitym ładunku równym zero.

Zadanie 2. Związki kompleksowe żelaza (10 pkt)

Kompleksy heksacyjanożelazianowe żelaza(II) i żelaza(III) (odpowiednio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oraz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) odgrywają ważną rolę w chemii analitycznej, szczególnie jako odczynniki w reakcjach identyfikacyjnych i w analizie miareczkowej. Służą one do wykrywania kationów metali, tworząc charakterystyczne, intensywnie zabarwione związki będące solami kompleksowymi, takie jak błękit pruski (z kationem Fe^{3+}) czy błękit Turnbulla (z kationem Fe^{2+}). W roztworze wodnym występuje dynamiczna równowaga redoks pomiędzy poszczególnymi formami kompleksów heksacyjanożelazianowych, w której uczestniczą także kationy żelaza(II) oraz żelaza(III). Ta równowaga wpływa na właściwości kompleksów i ich zastosowania w analizie chemicznej. Stałe równowagi tworzenia poszczególnych kompleksów wynoszą: dla heksacyjanożelazianu(II) $K_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 1,50 \cdot 10^{35}$, a dla heksacyjanożelazianu(III) $K_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 2,00 \cdot 10^{43}$.

Równowaga redoks między kompleksami heksacyjanożelazianowymi żelaza(II) i żelaza(III) opisana jest następująco: jon żelaza(III) ulega redukcji do jonu żelaza(II) a heksacyjanożelazian(II) ulega utlenieniu do heksacyjanożelazianu(III). Reakcja ta jest odwracalna, a jej kierunek (przesunięcie) zależy od warunków środowiska, takich jak pH, obecność utleniaczy lub reduktorów oraz stężenie reagentów. Równowaga między tymi formami jest kluczowa dla zrozumienia zachowania kompleksów heksacyjanożelazianowych w roztworach i ich zastosowań w analizie chemicznej.

Źródło: gchem.cm.utexas.edu/data/index.php

- a) Napisz równania reakcji tworzenia kompleksów heksacyjanożelazianowych z odpowiednich jonów.
- b) Napisz równanie reakcji redoks zachodzącej pomiędzy formami heksacyjanożelazianu(II) oraz heksacyjanożelazianu(III), obrazujące przekształcanie heksacyjanożelazianu(II) w heksacyjanożelazian(III). Oblicz stałą równowagi tej reakcji.

Zdolność kationu do polaryzacji wiązań cząsteczek wody (a tym samym do hydrolizy tego kationu) zwiększa się wraz ze wzrostem jego ładunku i zmniejszeniem promienia.

- c) Oceń w którą stronę (w prawo / w lewo) nastąpi przesunięcie stanu równowagi reakcji przekształcania heksacyjanożelazianu(II) w heksacyjanożelazian(III) na skutek podwyższenia pH roztworu. Odpowiedź uzasadnij.



- d) Zapisz skrócone konfiguracje elektronowe kationów Fe^{2+} oraz Fe^{3+} .
- e) Podaj hybrydyzację orbitali walencyjnych żelaza w jonie kompleksowym heksacyjanożelazianu(II).
- f) Zapisz jonowe skrócone równania reakcji otrzymywania błękitu pruskiego oraz błękitu Turnbulla wiedząc, że w każdym z tych związków występują atomy żelaza na różnych stopniach utlenienia.

Zadanie 3. Fermentacja alkoholowa glukozy (8 pkt)

Fermentacja alkoholowa jako proces biochemiczny pozwala organizmom działającym w warunkach beztlenowych na regenerację NAD zużytego w procesie glikolizy. Produkt ostatniego etapu wspomnianej glikolizy – pirogronian jest w dwóch etapach redukowany do etanolu (alkoholu etylowego) przy jednoczesnym utlenieniu NADH powstałego w procesie glikolizy do NAD i wydzieleniu dwutlenku węgla. W pierwszym etapie pirogronian jest przekształcany w etanal (aldehid octowy) oraz dwutlenek węgla za pomocą dekarboksylazy pirogronianowej. W drugim etapie etanal jest redukowany do etanolu (z jednoczesnym utlenieniem NADH do NAD) przez dehydrogenazę alkoholową (ADH).

Źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Fermentacja_alkoholowa (stan na dzień: 3.01.2025)

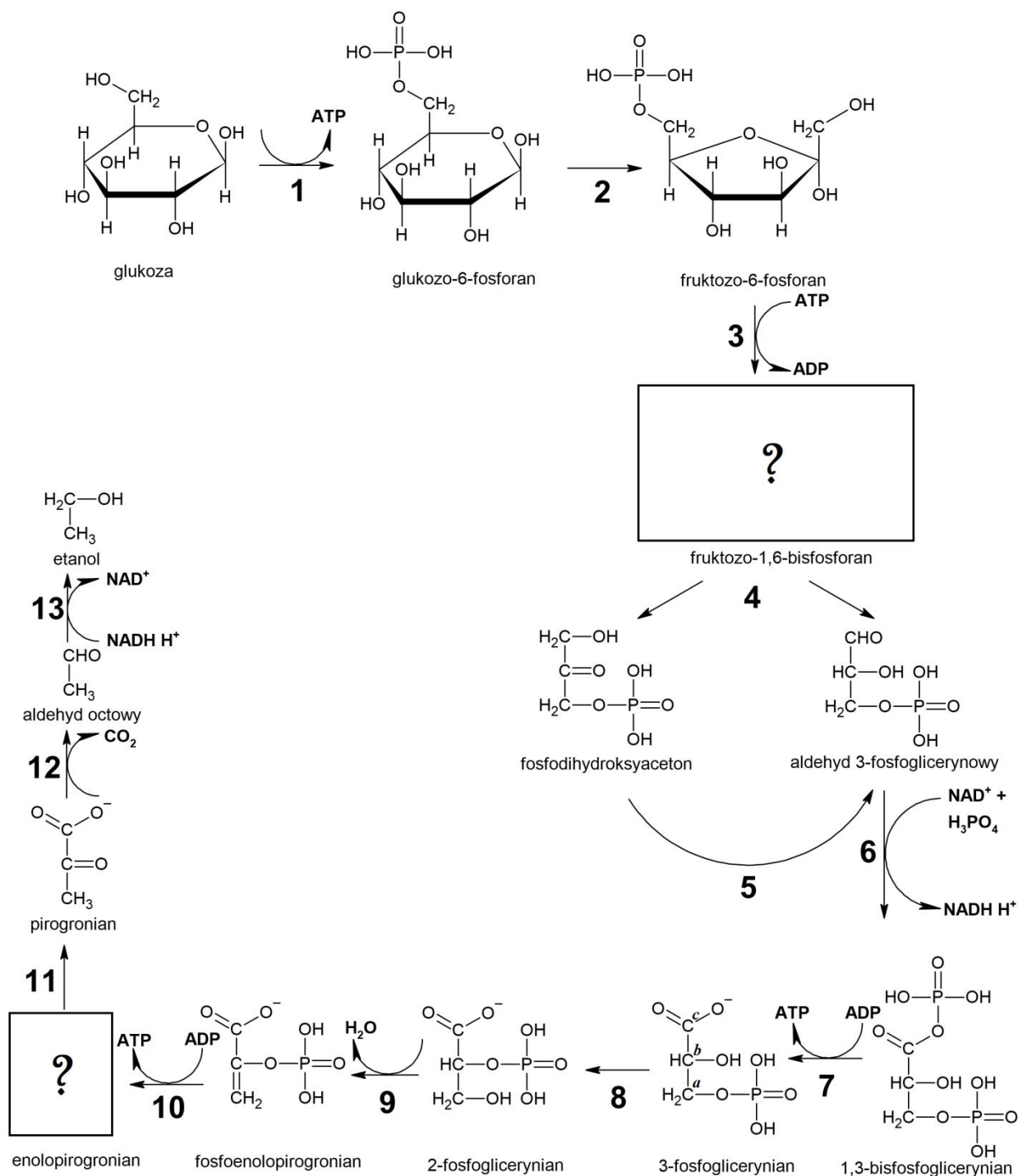
- a) Określ, czy narysowany na schemacie wzór glukozy jest wzorem anomeru α czy β tego związku.
- b) Zapisz wzór fruktozo-1,6-bisfosforanu (dla części cukrowej zastosuj wzór taflowy Hawortha).
- c) Narysuj wzór Fischera D-glukozy oraz zapisz, ile stereoizomerów może tworzyć D-glukoza i D-glukopiranoza.
- d) Określ stopnie utlenienia atomów węgla w 3-fosfoglicerynianie oznaczonych literami *a*, *b* i *c*.
- e) Zapisz wzór grupowy enolpirogronianu.
- f) Uzasadnij, czy przemiana oznaczona na schemacie nr 2 jest reakcją utleniania-redukcji. W uzasadnieniu powołaj się na ewentualne zmiany stopni utlenienia odpowiednich atomów węgla.

Glikozydy – grupa organicznych związków chemicznych zbudowanych z części cukrowej i aglikonowej. Są to pochodne cukrów, których pólacetalowe grupy $-\text{OH}$ przy pierwszym atomie węgla są zastąpione innymi grupami organicznymi, np. $-\text{OR}$ lub $-\text{NR}_2$.

Źródło: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Glikozydy> (stan na dzień: 3.01.2025)

- g) Zapisz wzór glikozydu otrzymanego w wyniku reakcji β -D-glukopiranozy z etanolem. Dla części cukrowej związku zastosuj wzór taflowy Hawortha.





Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut

