

2011 Ankara, TURKEY



Marek Orlik
Janusz Stępiński

43. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne

Stale i wzory

Stała Avogadro: $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Stała gazowa: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $0,08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Stała Faradaya: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Stała Plancka: $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Prędkość światła: $c = 3,000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Zero skali Celsjusza: $273,15 \text{ K}$

$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

Równanie stanu
gazu doskonałego: $PV = nRT$

Energia fotonu: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Entalpia swobodna: $G = H - TS$

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$

$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

Równanie Faradaya: $Q = it$

Równanie Arrheniusa: $k = A$

$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ w 25°C

Całkowa postać równania kinetycznego dla reakcji zerowego rzędu:

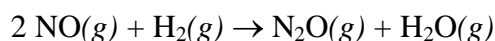
$$[A] = [A]_0 - kt$$

Całkowa postać równania kinetycznego dla reakcji pierwszego rzędu:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Zadanie 1

Tlenki azotu, typowe zanieczyszczenia otaczającego nas powietrza, to głównie tlenek azotu NO i ditlenek azotu NO₂. Zawarty w atmosferze tlenek azotu wytwarzany jest głównie w czasie burz z piorunami i w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania. W wysokich temperaturach NO reaguje z H₂ z wytworzeniem podtlenku azotu, N₂O, gazu wywołującego efekt cieplarniany.

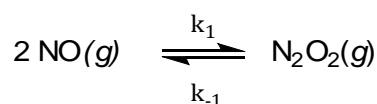


W celu zbadania kinetyki tej reakcji w 820 °C, zmierzono początkowe szybkości powstawania N₂O dla różnych początkowych ciśnień cząstkowych NO i H₂.

Eksper.	Początkowe ciśnienie, torr		Początkowa szybkość tworzenia N ₂ O, torr·s ⁻¹
	P _{NO}		
1	120,0	60,0	8,66×10 ⁻²
2	60,0	60,0	2,17×10 ⁻²
3	60,0	180,0	6,62×10 ⁻²

Rozwiązując to zadanie, nie posługuj się stężeniami. Stosuj jednostki ciśnienia: torr (mm Hg) i jednostki czasu: sekundy.

- Wyznacz eksperymentalne równanie kinetyczne i oblicz stałą szybkości.
- Oblicz początkową szybkość zanikania NO, jeśli zmieszano 2,00×10² torr NO i 1,00×10² torr H₂ w 820 °C (jeśli nie wyznaczyłeś(-aś) wartości stałej szybkości, użyj wartości 2×10⁻⁷ w odpowiedniej jednostce.)
- Oblicz czas potrzebny do obniżenia ciśnienia cząstkowego H₂ do połowy jego początkowej wartości, jeśli zmieszano 8,00×10² torr NO i 1,0 torr H₂ w 820 °C (Jeśli nie wyznaczyłeś(-aś) stałej szybkości, użyj wartości 2×10⁻⁷ w odpowiedniej jednostce.)
- Poniżej podany jest proponowany mechanizm reakcji między NO i H₂:



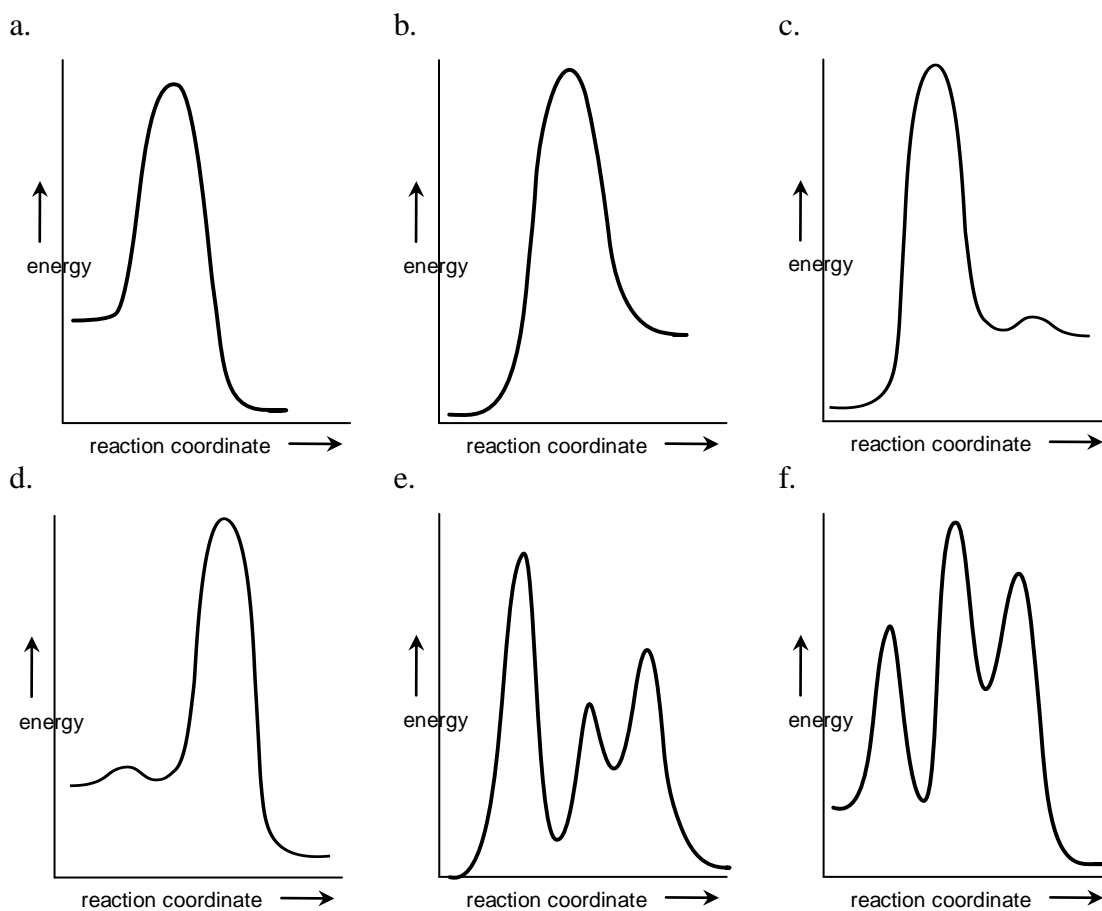
d.1. Na podstawie tego proponowanego mechanizmu wyprowadź równanie kinetyczne reakcji tworzenia N_2O , wykorzystując przybliżenie stanu stacjonarnego dla formy przejściowej.

ii. Jaki warunek musi być spełniony, aby to równanie kinetyczne uprościło się do eksperymentalnie wyznaczonego równania kinetycznego w części a)?

- $k_{-1} \ll k_2$
- $k_{-1} \gg k_2$
- $k_{-1} > k_2$
- $k_1 > k_{-1}$

iii. Wyraż eksperymentalnie wyznaczoną stałą szybkości k poprzez stałe k_1 , k_{-1} i k_2 .

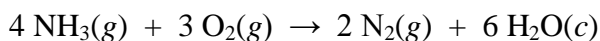
e. Wybierz schematyczny diagram energetyczny: energia – współrzędna reakcji (*reaction coordinate*), który jest zgodny z proponowanym mechanizmem reakcji i eksperymentalnym równaniem kinetycznym.



Zadanie 2

Bezwodny amoniak jest ultraczystym, energetycznie wydajnym alternatywnym ciekłym paliwem. W trakcie jego spalania nie powstają gazy wywołujące efekt cieplarniany.

W odpowiednim eksperymencie, gazowy NH_3 spalany jest w tlenie O_2 w zbiorniku o stałej objętości, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



Temperatura stanu początkowego i końcowego wynosi 298 K. Po reakcji spalania z udziałem 14,40 g O_2 , pewna ilość NH_3 pozostaje nieprzereagowana.

a. Oblicz ilość ciepła oddanego w tym procesie.

$$\text{Dane: } \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{ i } \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(c)) = -285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b. Dla wyznaczenia ilości gazowego NH_3 rozpuszczonego w wodzie wytworzonej w procesie spalania, z naczynia reakcyjnego pobrano próbkę 10,00 ml wodnego roztworu i dodano ją do 15,0 ml $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu H_2SO_4 . Powstały roztwór miareczkowano za pomocą mianowanego $0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu NaOH i punkt równoważności osiągnięto dla 10,64 ml. ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,1 \times 10^{-2}$)

i. Oblicz pH roztworu w zbiorniku po reakcji spalania.

ii. W punkcie końcowym miareczkowania, w roztworze obecne są jony NH_4^+ i SO_4^{2-} . Napisz równania odpowiednich równowag, aby pokazać, w jaki sposób obecność tych dwóch jonów wpływa na pH i oblicz wartości stałej(-ych) równowagi tych reakcji.

iii. Zaznacz odpowiedni prostokącik, wskazujący stwierdzenie dotyczące pH roztworu w punkcie równoważności.

pH > 7,0

pH = 7,0

pH < 7,0

Zadanie 3

W temp. 0 K, całkowita energia gazowej dwuatomowej molekuly AB jest w przybliżeniu dana przez:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

gdzie E_0 jest energią elektronową stanu podstawowego, a E_{vib} jest energią oscylacyjną.

Dozwolone wartości energii oscylacyjnej dane są wyrażeniem:

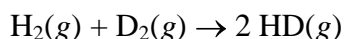
$$E_{\text{vib}} = (v + \frac{1}{2}) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\mu(\text{AB}) = \text{—————}$$

$$\varepsilon = - \frac{E_0}{k}$$

gdzie h jest stałą Plancka, ν jest liczbą kwantową oscylacji, k jest stałą siłową, a μ jest masą zredukowaną cząsteczki. W temp. 0 K można z powodzeniem założyć, że ν wynosi zero, oraz że E_0 i k są niezależne od izotopowego podstawienia w cząsteczce.

a. Oblicz zmianę entalpii, ΔH , w $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla następującej reakcji w temp. 0 K.



Deuter, D, jest izotopem atomu wodoru o liczbie masowej 2. Dla cząsteczki H_2 , k wynosi $575,11 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, a izotopowe masy molowe H i D są równe, odpowiednio, $1,0078$ i $2,0141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dane są: $\nu = 1.1546$ i $\nu = 0.8167$ w temp. 0 K.

b. Oblicz częstość (w s^{-1}) fotonów promieniowania podczerwonego, które mogą zostać pochłonięte przez cząsteczkę HD. (Jeśli nie masz wartości ν , użyj liczby $8,000 \times 10^{-20} \text{ J}$ dla wykonania tych obliczeń.)

c. Dozwolone energie elektronowe atomu H dane są wyrażeniem:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{gdzie } R_H = 13,5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

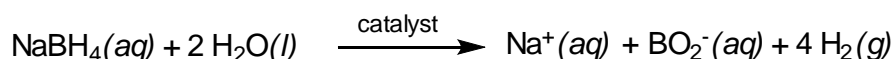
i. Całkowita energia cząsteczki H_2 w jej stanie podstawowym wynosi $-31,675 \text{ eV}$, względem stanu odniesienia tego samego, co dla atomu wodoru. Oblicz energię dysocjacji w eV cząsteczki wodoru w jej stanie podstawowym, prowadzącej do wytworzenia obu atomów wodoru w ich stanach podstawowych.

ii. Cząsteczka H_2 w stanie podstawowym dysocjuje na atomy w wyniku absorpcji fotonu o długości fali $77,0 \text{ nm}$. Wyznacz wszystkie możliwe stany elektronowe wytworzonych atomów H. W każdym przypadku – ile wynosi całkowita energia kinetyczna (w eV) atomów wodoru powstałych w wyniku dysocjacji?

d. Oblicz powinowactwo elektronowe jonu H_2^+ w eV, jeśli jego energia dysocjacji wynosi $2,650 \text{ eV}$. (Jeśli nie otrzymałeś(-aś) wartości energii dysocjacji H_2 , użyj liczby $4,500 \text{ eV}$ dla przeprowadzenia obliczeń)

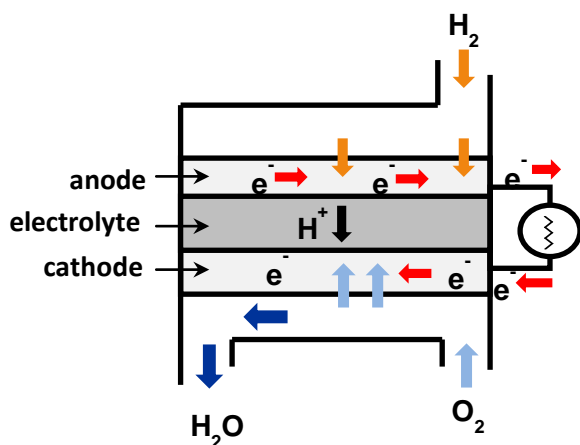
Zadanie 4

Najlepszym nośnikiem energii odnawialnej okazuje się wodór. Najbardziej efektywnym sposobem wykorzystania wodoru jest wytwarzanie energii elektrycznej w ogniwie paliwowym. Poważnym wyzwaniem w zastosowaniu ogniw paliwowych jest jednak magazynowanie dużych ilości wodoru. Wśród chemicznych wodorków rozważanych jako stałe materiały do magazynowania wodoru, najbardziej obiecujący wydaje się borowodorek sodu (NaBH_4), związek nietoksyczny, trwały i przyjazny dla środowiska. Hydroliza borowodorku sodu, w wyniku której uwalnia się gazowy H_2 , jest reakcją powolną w temperaturze otoczenia i z tego powodu musi być katalizowana.

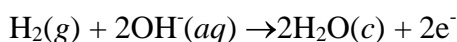
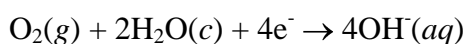


Najbardziej aktywnymi katalizatorami (*catalyst*) tej hydrolizy, nawet w temp. pokojowej, prowadzącymi do całkowitego wydzielenia H_2 z borowodorku sodu, są koloidalne nanoklasterki rutenu(0). Badania kinetyczne wykazują, że katalityczna hydroliza NaBH_4 jest reakcją pierwszego rzędu względem katalizatora, ale reakcją rzędu zerowego względem substratu. Szybkość produkcji wodoru na mol rutenu wynosi $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ w temp. 25°C .

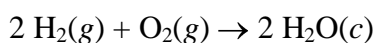
- Oblicz ilość katalizatora rutenowego (w mg), która musi być dodana do $0,100 \text{ dm}^3$ $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworu NaBH_4 , aby gazowy wodór był wytwarzany z szybkością $0,100 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ w temp. 25°C i dla $1,0 \text{ atm}$, czyli w warunkach wymaganych dla pracy przenośnych ogniw paliwowych.
- Przez ile minut układ będzie dostarczał gazowego wodoru z taką szybkością?
- Energia aktywacji Arrheniusa tej katalitycznej hydrolizy borowodorku sodu wynosi $E_a = 42,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Oblicz temperaturę potrzebną dla uzyskania tej samej szybkości wydzielania wodoru z użyciem połowy ilości katalizatora rutenowego, zastosowanego w temp. $25,0^\circ\text{C}$.
- Ogniwo paliwowe złożone jest z trzech segmentów połączonych ze sobą na kształt kanapki: anody, elektrolitu i katody.



Paliwem jest wodór, a tlen jest utleniaczem. Dwie reakcje chemiczne zachodzą na granicach faz trzech różnych segmentów:



Wypadkowa reakcja tych dwóch procesów ma postać:



Źródłem wodoru dla ogniwa paliwowego jest hydroliza borowodorku sodu.

Oblicz potencjał standardowy dla katodowej reakcji półkowej, jeśli standardowy potencjał redukcji dla anodowej reakcji półkowej wynosi 0,83 V, a $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(c))$ wynosi $-237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

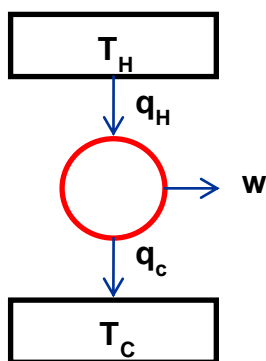
- e. Oblicz objętość powietrza w 25 °C i dla 1,0 atm niezbędną dla wyprodukowania w tym ogniwie paliwowym stałego prądu 2,5 A przez 3,0 h. Załóż, że powietrze zawiera 20% objętościowych $\text{O}_2(g)$.
- f. Sprawność ogniwa paliwowego dana jest stosunkiem wytworzonej pracy do ciepła rozproszonego przez reakcję taką, jak biegnąca w ogniwie. Zatem, maksymalna wydajność ogniwa paliwowego dana jest wyrażeniem:

$$\eta_{\text{ogniwo paliwowe}} = \frac{\text{---}}{\text{---}}$$

Oblicz maksymalną sprawność ogniwa paliwowego na podstawie podanych niżej danych, w temp. 25 °C i pod ciśnieniem standardowym.

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130,7
$\text{O}_2(g)$	205,2
$\text{H}_2\text{O}(c)$	70,0

- g. Druga zasada termodynamiki postuluje, że nie można przetworzyć całej ilości ciepła, q_H , z wysokotemperaturowego zbiornika o temp T_H , w pracę. Przynajmniej pewna ilość energii, q_C , musi być przeniesiona do niskotemperaturowego zbiornika o temperaturze T_C . Zatem, silnik cieplny o sprawności 100% jest z termodynamicznego punktu widzenia niemożliwy. Kiedy silnik cieplny pracuje odwracalnie (jak w cyklu Carnota), sprawność osiągnie wartość maksymalną.



Dla silnika cieplnego pracującego odwracalnie między dwoma zbiornikami prawdziwe są następujące zależności:

$$q_H = w + q_C$$

oraz

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

Jaka powinna być temperatura gorącego zbiornika, T_H , silnika cieplnego pracującego zgodnie z cyklem Carnota, aby utrzymana została sprawność ogniwa paliwowego obliczona w części (f), jeśli temperatura zimnego zbiornika wynosi $T_C = 40 \text{ }^\circ\text{C}$? (Jeśli nie otrzymałeś(-aś) tej wartości sprawności, przyjmij wartość 0,80)

Zadanie 5

Związki poliazotowe mogą znaleźć ogromne zastosowanie praktyczne jako wydajne źródła energii. Są to substancje nietrwałe termodynamicznie. Ogromna ilość energii uwalniania jest w trakcie ich rozkładu lub reakcji prowadzących do bardziej trwałych produktów. Jedynymi znanymi związkami poliazotowymi są: N_2 , N_3^- i N_5^+ , wyizolowane, odpowiednio, w 1772, 1890 i 1999 r., oraz ostatnio opisany anion cykliczny, N_5^- .

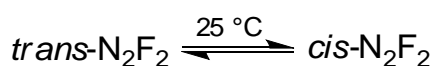
- a. (i) Napisz struktury Lewisa dla N_5^+ , dla trzech energetycznie uprzywilejowanych form rezonansowych. Wskaż wolne pary elektronowe i formalne ładunki. Narysuj geometryczną budowę cząsteczki N_5^+ .
- (ii) Narysuj struktury Lewisa dla cyklicznego N_5^+ , dla pięciu energetycznie uprzywilejowanych form rezonansowych. Wskaż wolne pary elektronowe i formalne ładunki. Narysuj geometryczną budowę cyklicznej cząsteczki N_5^+ .
- b. Synteza $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$, białego ciała stałego o strukturze jonowej, została przeprowadzona na drodze reakcji $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ z kwasem azotowodorowym, HN_3 , w ciekłym HF w temp. $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. Napisz uzgodnione równanie tej reakcji chemicznej,

Otrzymywanie $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ wymaga reakcji N_2F_2 z silnym kwasem Lewisa, AsF_5 , zgodnie z następującym schematem:



W trakcie syntezy N_2F_2 , powstaje isomer *trans*, który jest termodynamicznie mniej trwały niż *cis*- N_2F_2 . Jednak, konwersja *trans*- N_2F_2 do *cis*- N_2F_2 wymaga pokonania wysokiej bariery energetycznej 251 kJ/mol, tak że osiągnięcie stanu równowagi między izomerami *cis* i *trans* nie zachodzi w istotnym stopniu bez odpowiedniego katalizatora.

Kiedy *trans*- N_2F_2 utrzymywany jest w zamkniętym zbiorniku przez 6 dni w temperaturze pokojowej, w obecności małej ilości SbF_5 jako katalizatora, ustala się termiczna równowaga *cis-trans*.



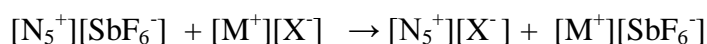
Standardowe entalpie tworzenia *trans*- i *cis*- N_2F_2 wynoszą, odpowiednio, 67,31 and 62,03 kJ/mol, a ich standardowe entropie w 25°C są równe, odpowiednio, 262,10 i 266,50 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- c. Wyznacz stosunek liczb cząsteczek *cis*- N_2F_2 do liczby cząsteczek *trans*- N_2F_2 w mieszaninie równowagowej, w 25°C .
- d. Napisz struktury Lewisa pokazujące budowę geometryczną jonu N_2F^+ oraz izomerów *trans*- i *cis* N_2F_2 . Uwzględnij wszystkie wolne pary elektronowe i ładunki formalne. Zaproponuj odpowiedni typ hybrydyzacji dla każdego atomu azotu w N_2F_2 i N_2F^+ .

Stały $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ jest dość trwały w temperaturze pokojowej, ale reaguje wybuchowo z wodą z wytworzeniem pentafluorku arsenu, fluorowodoru, molekularnego azotu i tlenu.

- e. Napisz uzgodnione równanie reakcji między $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ i wodą.

Konwersję $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ do innych soli N_5^+ można osiągnąć na drodze reakcji metatezy:



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$; $\text{X}^- =$ duży anion, taki jak SnF_6^{2-} i $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$.

Ze względu na to, że $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ wykazuje słabą rozpuszczalność w bezwodnym HF, a $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ – słabą rozpuszczalność w SO_2 , dwa te rozpuszczalniki były często stosowane dla przeprowadzania reakcji metatezy w temperaturze, odpowiednio, -78°C i -64°C .

- f. Napisz uzgodnione równanie reakcji otrzymywania $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ i $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ w roztworze, poczynając od, odpowiednio, $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ i $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$. Wskaż odpowiedni rozpuszczalnik.

Kiedy $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ ulega rozkładowi w ściśle kontrolowanych warunkach, w temp. 25-30 °C, powstają $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ oraz N_5F . Sól $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ jest białym ciałem stałym i wykazuje trwałość termiczną porównywalną z trwałością $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ (50 – 60 °C). Widmo ^{119}Sn NMR roztworu wykazało, że anion SnF_5^- jest, w tym związku, w istocie mieszaniną dimerycznych i tetramerycznych polianionów. W obu tych polianionach liczba koordynacyjna Sn wynosi 6 i występują w nich mostkujące atomy fluoru.

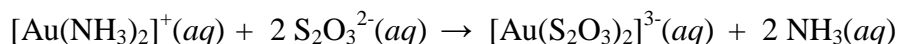
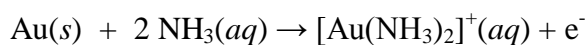
g. Narysuj struktury dimerycznego i tetramerycznego polianionu.

Zadanie 6

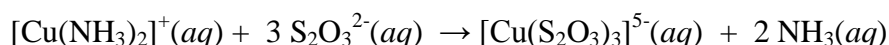
Ekstrakcja złota za pomocą cyjanku sodu, bardzo trującej substancji, stwarza problem dla środowiska i wywołuje poważne publiczne zastrzeżenia co do stosowania tego tzw. “procesu cyjankowego”. Ługowanie złota za pomocą tiosiarczanu uważane jest za rozwiązanie alternatywne. W tym procesie, głównym odczynnikiem jest tiosiarczan amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, związek względnie nietoksyczny. Jakkolwiek proces ten okazuje się przyjazny dla środowiska, jego chemiczna charakterystyka jest bardzo złożona i wymaga dokładnych badań. Roztwór stosowany do ługowania złota zawiera $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 i rozpuszczony O_2 . Roztwór musi wykazywać pH wyższe od 8,5, aby umożliwić istnienie wolnego amoniaku.

Zgodnie z proponowanym mechanizmem, w trakcie procesu ługowania na powierzchni cząstek złota powstaje lokalne mikro-ogniwo galwaniczne, w którym zachodzą następujące procesy:

Anoda:



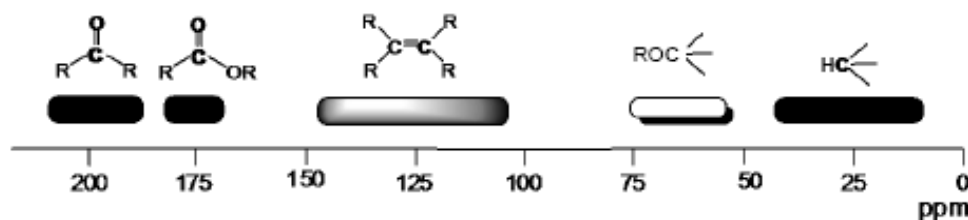
Katoda:



- Napisz równanie całkowitej reakcji biegnącej w tym ogniwie galwanicznym
- W obecności amoniaku, O_2 utlenia $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ z powrotem do $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Napisz uzgodnione równanie tej reakcji utleniania-redukcji w roztworze zasadowym.

- c. W tym procesie ługowania, jon kompleksowy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ funkcjonuje jako katalizator i przyspiesza rozpuszczanie złota. Napisz równanie wypadkowej, całkowitej reakcji utleniania-redukcji dla rozpuszczania metalicznego złota, katalizowanego przez jon kompleksowy $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- d. Narysuj sposób ułożenia ligandów wokół jonu metalu, w jonach kompleksowych $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, wskazując atomy koordynujące.
- e. Stałe trwałości K_f kompleksów $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ i $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ wynoszą, odpowiednio, $1,00 \times 10^{26}$ i $1,00 \times 10^{28}$. Rozważ roztwór ługujący, w którym równowagowe stężenia składników są następujące:
- $$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{NH}_3] = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}; \text{całkowite stężenie form złota(I)} = 5,50 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$
- Oblicz procentową zawartość jonów złota(I), które istnieją w formie kompleksu tiosiarczanowego.
- f. Kiedy stężenie O_2 nie jest dostatecznie wysokie i $\text{pH} > 10$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ redukuje $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ do $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ z wytworzeniem jonu tetratationianowego $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:
- $$2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 8 \text{NH}_3(\text{aq})$$
- W roztworze zasadowym tetratationian dysproporcjonuje do tritotionianu, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, i tiosiarczanu. Napisz uzgodnione równanie tej reakcji dysproporcjonowania.
- g. Kiedy stężenie O_2 jest zbyt wysokie, utlenia on $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ z wytworzeniem tritotionianu i jonów siarczanowych. Napisz zbilansowane równanie tej reakcji.

Zadanie 7

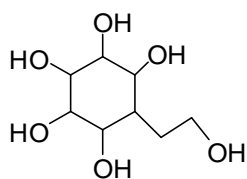


Zakresy przesunięć chemicznych ^{13}C NMR podstawowych układów organicznych

Synteza karbacukru

Węglowodany są podstawowymi składnikami żywych komórek i stanowią źródło energii u zwierząt. Wśród nich są cukry proste o małych cząsteczkach, jak również substancje makromolekularne. Jeżeli pierścieniowy atom tlenu (endocykliczny atom tlenu) w cukrach zostanie zastąpiony grupą metylenową, to otrzymuje się związki zwane *pseudocukrami* lub *karbacukrami*. Ponieważ karbacukry są odporne na hydrolizę pod wpływem kwasów i enzymów, niektóre z nich znalazły zastosowanie jako inhibitory glikozydaz.

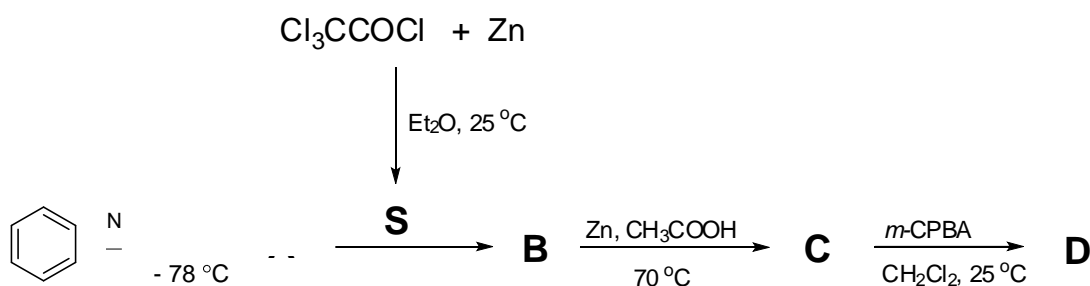
Niżej zostały opisane totalne syntezy dwóch izomerycznych karbacukrów zawierających szkielet **1**.



1

Synteza totalna związku **1** rozpoczyna się od redukcji benzenu sodem w ciekłym amoniaku z utworzeniem związku **A**. Widmo ^{13}C NMR Związku **A** zawiera dwa sygnały przy 124,0 i 26,0 ppm.

Chlorek trichloroacetylu w obecności Zn tworzy reaktywny związek **S**. W wyniku cykloaddycji [2+2] związku **A** z równoważną molowo ilością związku **S** tworzy się racemiczny produkt **B**. W wyniku reakcji związku **B** z Zn w kwasie octowym tworzy się związek **C**. Związek **C** składa się tylko z węgla, wodoru i tlenu. Widmo ^{13}C NMR związku **C** wykazuje trzy sygnały od atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 przy 210,0, 126,5 i 125,3 ppm.



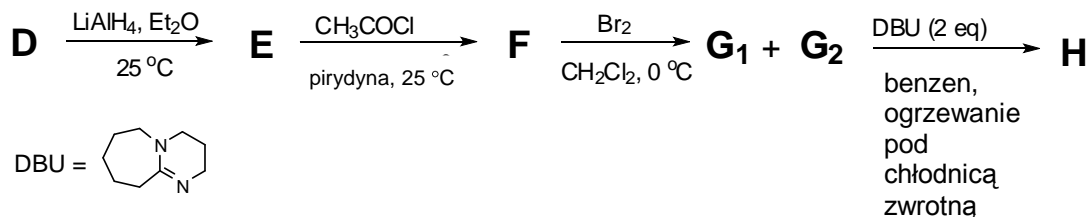
W wyniku reakcji związku **C** z równoważną molowo ilością kwasu *m*-chloronadbenzoesowego (*m*-CPBA) w chlorku metylenu tworzy się związek **D**, jako główny produkt. Widmo ^{13}C NMR związku **D** wykazuje także trzy sygnały przy 177,0, 125,8 i 124,0 ppm, w zakresie sp^2 .

Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D** i związku pośredniego **S**.

W wyniku redukcji związku **D** za pomocą LiAlH_4 tworzy się związek **E**, który reaguje z nadmiarem chlorku acetylu w pirydynie tworząc związek **F**. Narysuj wzory strukturalne (pokaż jeden enancjomer) związku **E** oraz **F** stosując kliny i linie przerywane w obrazowaniu wybranych wiązań. Określ konfigurację (*R* albo *S*) na asymetrycznych atomach węgla w związku **E**.

W wyniku reakcji związku **F** (użyj narysowanego poprzednio enancjomeru) z bromem tworzą się stereoizomery **G**₁ i **G**₂. Narysuj wzory strukturalne związków **G**₁ i **G**₂ stosując kliny i linie przerywane w obrazowaniu wybranych wiązań.

W wyniku reakcji mieszaniny związków **G**₁ i **G**₂ z z podwójną liczbą moli 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu (DBU), który jest mocną zasadą aminową, tworzy się związek **H**. Narysuj wzór strukturalny związku **H**, stosując kliny i linie przerywane w obrazowaniu wybranych wiązań.

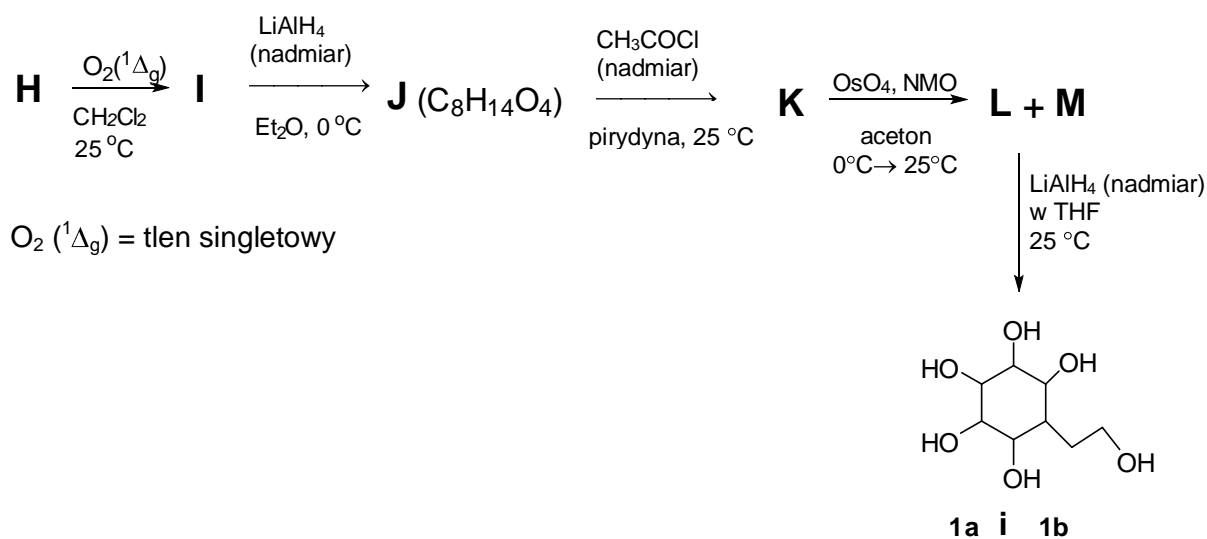


W wyniku reakcji związku **H** z tlenem singletowym (generowanym in situ) tworzy się związek **I**. Chociaż w tej reakcji teoretycznie mogą tworzyć się dwa izomery, to powstaje tylko jeden izomer **I**, z powodu efektu zatłoczenia przestrzennego i odpychania elektronów.

W wyniku reakcji związku **I** z nadmiarem LiAlH_4 tworzy się związek **J**. Widmo ^{13}C NMR związku **J** wykazuje 8 sygnałów, przy czym dwa z nich są w zakresie sp^2 .

W wyniku reakcji związku **J** z nadmiarem chlorku acetylu w obecności pirydyny tworzy się związek **K**. Następnie, w wyniku reakcji związku **K** z OsO_4 w obecności 4-tlenku 4-metylomorfoliny (NMO) tworzą się stereoizomery **L** i **M**.

W wyniku redukcji związków **L** i **M** nadmiarem LiAlH_4 , tworzą się, odpowiednio, dwa stereoizomery **1a** i **1b**.

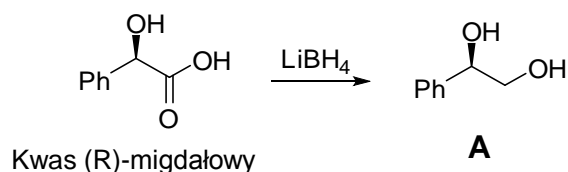


Narysuj wzory strukturalne związków **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** i **1b** stosując kliny i linie przerywane w obrazowaniu odpowiednich wiązań.

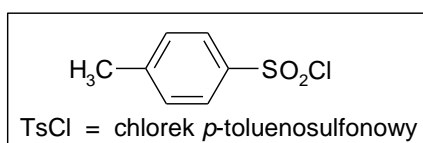
Zadanie 8

„Click chemistry” jest pojęciem wprowadzonym do chemii przez K. B. Sharplessa w 2001 i opisuje ciąg reakcji chemicznych, w wyniku których otrzymuje się substancje szybko, niezawodnie i ilościowo, na drodze łączenia cząsteczek poprzez małe jednostki strukturalne, w łagodnych warunkach. Ta metodologia została ostatnio zastosowana jako kluczowy etap w podanej niżej syntezie związków bicyklicznych.

Kwas migdałowy jest związkiem naturalnym ulegającym wielu reakcjom i dlatego jest często używany jako substrat w syntezie związków chiralnych. W wyniku redukcji kwasu (*R*)-migdałowego za pomocą LiBH_4 tworzy się związek **A**.

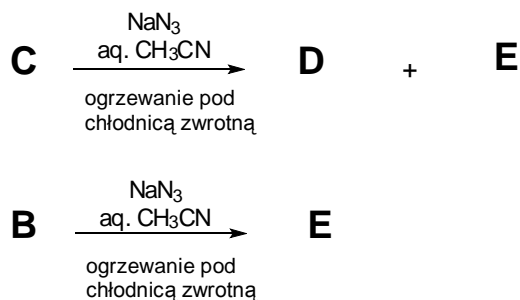


W wyniku reakcji związku **A** z równoważną molowo ilością chlorku *p*-toluenosulfonylu tworzy się związek **B**. W wyniku ogrzewania związku **B** w pirydynie tworzy się związek **C**. Podczas tego przekształcenia, związki **B** i **C** zachowują swoją konfigurację absolutną.



Narysuj wzory strukturalne związków **B** i **C** pokazując ich poprawną budowę stereochemiczną. Używaj wzorów z klinami i liniami przerywanymi we wszystkich odpowiedziach w tym zadaniu.

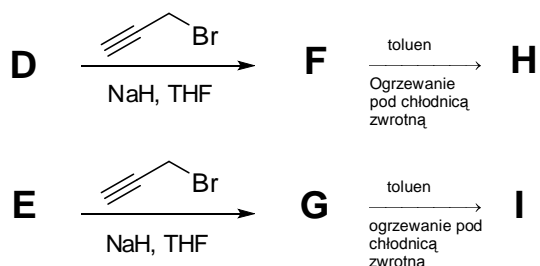
W wyniku reakcji związku **C** z azydkiem sodu w mieszaninie wody z acetonitrylem tworzy się mieszanina czystych enancjomerycznie regioizomerów **D** i **E** w stosunku ilościowym 3:1. Z drugiej strony, ze związku **B** w tych samych warunkach otrzymuje się wyłącznie produkt **E**.



Narysuj wzory strukturalne związków **D** i **E** pokazując ich poprawną budowę stereochemiczną.

Część I:

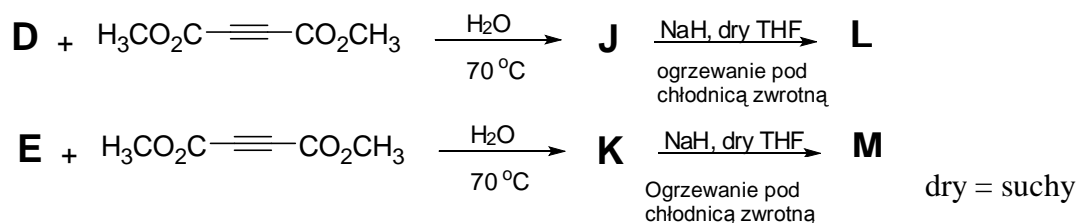
Związki **D** i **E** poddano oddzielnie reakcji z 3-bromoprop-1-ynem w obecności NaH otrzymując, odpowiednio, związki **F** i **G**. W wyniku ogrzewania związku **F** w toluenie tworzy się bicykliczny produkt **H**. W wyniku analogicznego ogrzewania związku **G** w toluenie powstaje produkt **I**.



Narysuj wzory strukturalne związków **F**, **G**, **H** i **I** pokazując ich poprawną budowę stereochemiczną.

Część II:

W wyniku oddzielnych reakcji związku **D** oraz **E** z acetylenodikarboksylationem dimetylu (estrem dimetylowym kwasu butyno-1,4-diowego) w wodzie w 70°C tworzą się czynne optycznie monocykliczne regioizomery, odpowiednio, **J** i **K**. Następnie, w wyniku potraktowania związków **J** i **K**, związkiem NaH tworzą się bicykliczne produkty końcowe, odpowiednio, **L** i **M**, oba o wzorze sumarycznym C₁₃H₁₁N₃O₄.



Narysuj wzory strukturalne związków **J**, **K**, **L** i **M**, pokazując ich poprawną budowę stereochemiczną.

Zadania laboratoryjne

Aparatura

Na każdym stole	Do użytku wspólnego
Tryskawka 500 mL z wodą destylowaną	Woda destylowana w butlach do uzupełnień
Okulary ochronne	Lateksowe rękawice ochronne (poproś o odpowiedni rozmiar)
Ołówek, linijka i marker	Pojemnik na zlewki wodne do Zadania 1 (Aqueous Waste)
Mieszadło magnetyczne	Pojemnik na zlewki organiczne do Zadania 3 (Organic Waste)
	Pojemniki na zbite szkło i kapilary

Zadanie 1

Na stole

Pipety (3) o poj. 1, 10, 25 ml

Lejki plastikowe (2)

Biurety o poj. 50 ml (2) przymocowane do statywu

W pudełku, w szafce

Kolby Erlenmeyera o poj. 250 ml (2)

Gruszka do napełniania pipet (1)

Zadanie 2

Na stole

Zestaw	Rurka z podziałką (kreski wskazują objętość w ml)
	Naczynie Schlenka (poj. 50 mL) z kranem, septum i mieszadełkiem magnetycznym
	Węże z Tygonu łączące rurkę z podziałką z naczyniem Schlenka i ze zbiornikiem

W pudełku, w szafce

Lejek (1)

Miernik czasu (stoper) (1), jeżeli potrzeba, poproś osobę z obsługi o instruktaż

Strzykawka o poj. 2,0 ml (1)

Zadanie 3

Na stole

Pipeta o poj. 2 ml (1)

Cylinder miarowy o poj. 250 ml (1)

Kolumna do szybkiej chromatografii ze szklanym korkiem, przymocowana do statywu (1)

W pudełku, w szafce

Płytki TLC (2), TLC1 i TLC2 w torebkach zaciskowych

Komora do rozwijania płytek TLC z pokrywką (1)

Rurki kapilarne (6)

Kolby Erlenmeyera o poj. 100 ml (3) i o poj. 250 ml (1)

Cylinder miarowy o poj. 50 ml (1)

Kolba miarowa o poj. 10 ml z plastikowym korkiem (1)

Kuwety UV-vis (2), długość drogi optycznej 1,0 cm

Gruszka do wywierania ciśnienia z nasadką szlifową i kłamrą

Strzykawki o poj. 2,0 ml (2)

Pipety Pasteura (6) i smoczek

Szczypce (1)

Odczynniki

Zadanie 1	Nieznany roztwór 100 ml		
	Dekstryna (Dextrin) w probówce Eppendorfa (3) w zamykanej torebce plastikowej		
	Wskaźnik dichlorofluoresceina		
	Roztwór AgNO_3 , 0,1 M*, 100 ml		
	EDTA, 0,01 M*, 100 ml		
	Bufor pH 10 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), 5 ml		
	Wskaźnik EBT		

Zadanie 2	Solution-A H_3NBH_3 , 29,5 mg w 10 ml H_2O		
	Solution-B kopolimer kwasu 4-styrenosulfonowego i kwasu maleinowego 137,7 mg w 9 ml H_2O		
	Solution-C tetrachloropalladan(II) potasu $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, 6,7 mg w 1 ml H_2O		

Zadanie 3	Rxn RB 0,50 mmol 2,3-dibromo-1-ferrocenylopropan-1-on i mieszadło magnetyczne		
	V1 1,0 mmol trietyloaminy w 1,0 mL CHCl_3		
	V2 1,0 mmol (<i>R</i>)-1-fenylotanoaminy w 0,5 ml CHCl_3		
	SM 2,3-dibromo-1-ferrocenylopropan-1-on, wzorcowy związek do TLC (reference starting material for TLC)		
	ELUENT: mieszanina 3:2 heptan:octan etylu, 500 ml		

*Dokładna wartość podana jest na etykiecie

Równanie stanu
gazu doskonałego: $PV = nRT$

Stała gazowa: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
= $0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Zero skali Celsjusza $273,15 \text{ K}$

Prawo Lamberta-
Beera $A = \varepsilon b c$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

Zadanie laboratoryjne 1

Analiza mieszaniny chlorków

Skład roztworu zawierającego tylko MgCl_2 i NaCl można wyznaczyć metodą pośredniego miareczkowania, przeprowadzając najpierw miareczkowanie strąceniowe dla wyznaczenia całkowitej ilości obecnych w próbce jonów chlorkowych, a następnie miareczkowanie kompleksometryczne dla określenia zawartości jonów magnezu. Typową metodą miareczkowania strąceniowego stosowaną do wyznaczania zawartości jonów chlorkowych w roztworze jest metoda Fajansa. W tej argentometrycznej metodzie jako titrant stosuje się azotan srebra, aby wytrącić obecne w roztworze jony chlorkowe. Punkt końcowy wykrywa się przez zastosowanie wskaźnika adsorpcyjnego, którym zwykle jest dichlorofluoresceina, słaby kwas organiczny. Przed osiągnięciem punktu końcowego, cząstki chlorku srebra są ujemnie naładowane z powodu adsorpcji nadmiarowych jonów chlorkowych obecnych w roztworze. Aniony wskaźnika są wtedy odpychane przez ujemnie naładowaną powierzchnię cząstek chlorku srebra, nadając roztworowi żółtozieloną barwę. Z kolei, po przekroczeniu punktu równoważności, cząstki chlorku srebra adsorbują jony srebra. Tak więc, tworzy się wtedy warstwa dodatnio naładowana, która przyciąga aniony dichlorofluorosceinianowe, z wytworzeniem barwy różowo-czerwonej. Dekstryny używa się w celu zapobieżenia koagulacji cząstek chlorku srebra.

Z drugiej strony, zawartość jonów magnezu obecnych w roztworze można oznaczyć metodą miareczkowania kompleksometrycznego z użyciem kwasu etylenodiaminotetraoctowego, EDTA. Jako ligand dysponujący sześcioma miejscami koordynacyjnymi, EDTA tworzy chelaty z jonami wszystkich metali, z wyjątkiem metali alkalicznych, w proporcji 1:1, bez względu na ładunek kationu. Czerń eriochromowa T (EBT) jest typowym wskaźnikiem, stosowanym w miareczkowaniach z udziałem EDTA. Dla $\text{pH} > 7,00$, EBT nadaje roztworowi niebieskie zabarwienie w nieobecności jonów metali i przybiera zabarwienie czerwone w stanie skoordynowanym z jonami metali.

W trakcie tego doświadczenia oznaczysz zawartość chlorków w roztworze zawierającym MgCl_2 i NaCl za pomocą metody Fajansa. Stężenie jonów magnezu zostanie oznaczone za pomocą miareczkowania EDTA.

Otrzymujesz 100 ml roztworu, przygotowanego przez rozpuszczenie MgCl_2 i NaCl w wodzie, jako próbkę o nieznanym składzie („Unknown sample”). Celem eksperymentu jest określenie zawartości MgCl_2 i NaCl w g/100 ml.

A. Oznaczanie całkowitej zawartości chlorków metodą Fajansa

1. Za pomocą pipety o poj. 10 ml, przenieś 10,0 ml porcję roztworu z butelki oznaczonej jako „**unknown solution**” do kolbki Erlenmeyera o poj. 250 ml. Uzupełnij zawartość kolbki wodą destylowaną do ok. 100 ml.
2. Wyjmij jedną z probówek Eppendorfa z zamykanej torebki plastikowej oznaczonej jako „**dextrin**” i przenieś całą jej zawartość do kolbki Erlenmeyera.
3. Dodaj 5 kropli roztworu wskaźnika – dichlorofluoresceiny.
4. Zapisz dokładne stężenie AgNO_3 w jego mianowanym roztworze.
5. Napełnij jedną z biuret mianowanym roztworem AgNO_3
6. Miareczkuj nieznaną roztwór do chwili, gdy cały roztwór przybierze różowo-czerwone zabarwienie.
7. Zapisz objętość zużytego roztworu AgNO_3 , w ml.
8. Powtarzając miareczkowanie, użyj tej samej kolbki Erlenmeyera. Przedtem wylej zawartość tej kolbki do zbiornika oznaczonego jako „**Aqueous Waste**” i przemyj ją dwukrotnie wodą destylowaną.

B. Oznaczanie jonów Mg^{2+} za pomocą bezpośredniego miareczkowania EDTA

1. Napełnij drugą biuretę mianowanym roztworem EDTA.
2. Zapisz dokładne stężenie EDTA w roztworze mianowanym.
3. Za pomocą pipety o poj. 25 ml, przenieś próbkę 25,0 mL nieznanego roztworu do kolbki Erlenmeyera o poj. 250 ml. Uzupełnij zawartość kolbki wodą destylowaną do ok. 100 ml.
4. Za pomocą pipety o poj. 1 ml, dodaj 1,0 ml buforu o pH 10.
5. Dodaj 3-4 krople roztworu wskaźnika EBT.
6. Miareczkuj nieznaną roztwór mianowanym roztworem EDTA aż do zmiany barwy roztworu z czerwonej na niebieską.
7. Zapisz objętość zużytego roztworu EDTA, w ml.
8. Powtarzając miareczkowanie, użyj tej samej kolbki Erlenmeyera. Przedtem wylej zawartość tej kolbki do zbiornika oznaczonego jako „**Aqueous Waste**” i przemyj ją dwukrotnie wodą destylowaną.

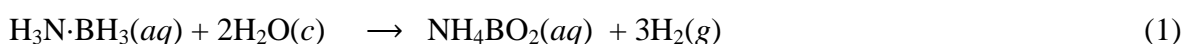
Opracowanie wyników

1. Wyznacz zawartość jonów Cl^- w milimolach, w 100 ml nieznanego roztworu.
2. Wyznacz zawartość jonów Mg^{2+} w milimolach, w 100 ml nieznanego roztworu.
3. Oblicz stężenie MgCl_2 i NaCl w nieznanym roztworze, w g/100 ml.

Zadanie laboratoryjne 2

Otrzymywanie wodoru z połączenia borowodoru z amoniakiem

Wodór uważany jest za czyste i przyjazne dla środowiska nowe źródło energii, istotne dla przyszłości odnawialnych jej źródeł. Wydajne i bezpieczne gromadzenie wodoru jest jednym z głównych zagadnień technologii wodoru. Spośród połączeń wodorkowych, rozważanych jako bardzo wydajne materiały do gromadzenia wodoru, połączenie amoniak z borowodorem ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) wzbudziło szczególne zainteresowanie z powodu wysokiej zawartości wodoru i stabilności w warunkach pracy ogniwa paliwowego. Połączenie to może uwalniać wodór w trakcie hydrolizy, zgodnie z równaniem 1:



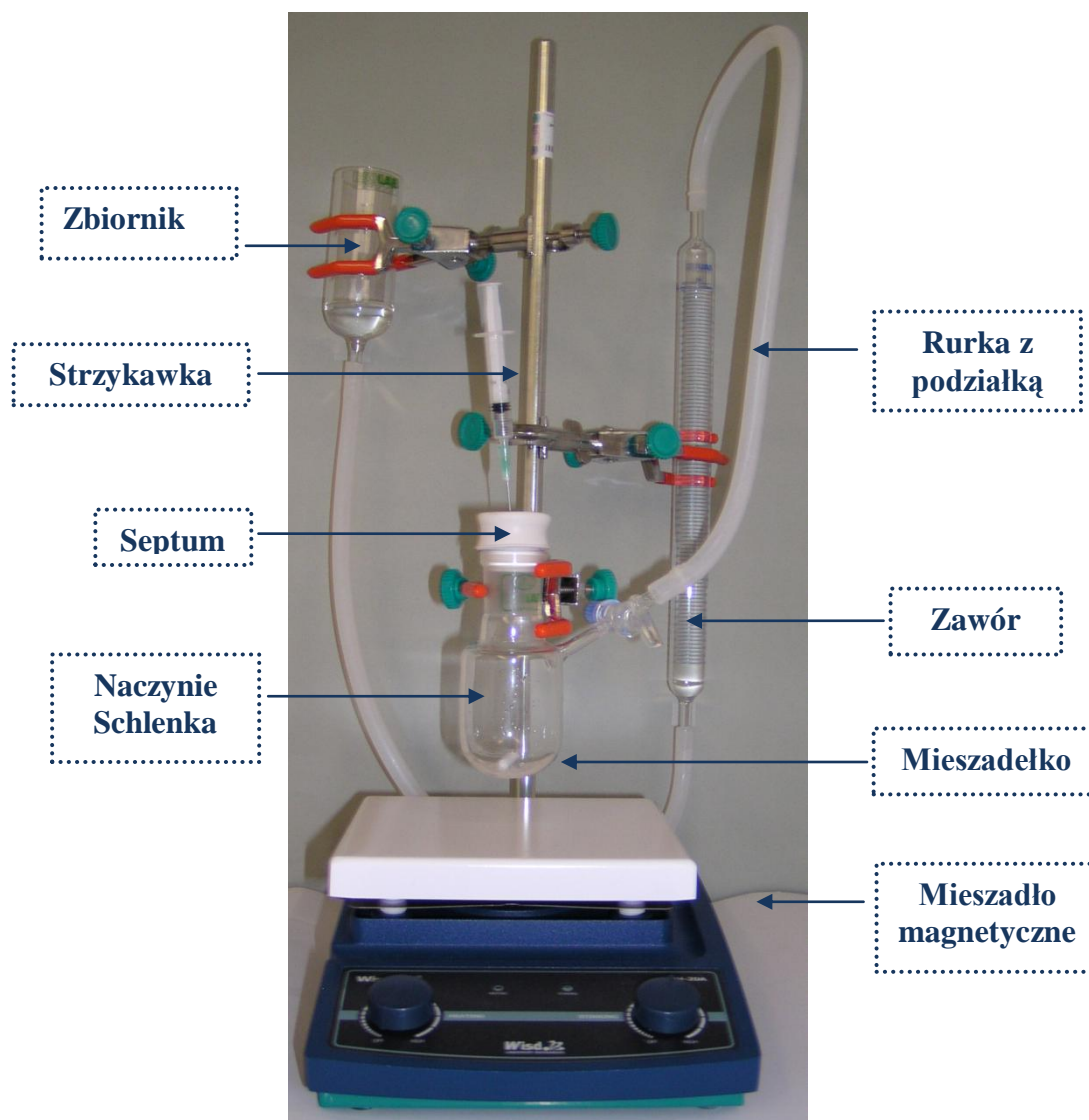
Wodny roztwór połączenia amoniaku z borowodorem jest trwały, a jego hydroliza zachodzi wyłącznie w obecności odpowiedniego katalizatora. Ostatnie badania wykazały, że nanoklaster palladu(0), stabilizowane przez rozpuszczalne w wodzie polimery, są wysoce aktywnymi katalizatorami hydrolizy połączenia amoniaku z borowodorem. Nanoklaster palladu(0) wytwarzane są in situ przez redukcję tetrachloropalladanu(II) za pomocą połączenia amoniak-borowódór w obecności kopolimeru kwasu 4-styrenosulfonowego i kwasu maleinowego.

W tym doświadczeniu przeprowadzisz katalityczną hydrolizę połączenia amoniaku z borowodorem, rozpoczynając od tetrachloropalladanu(II) potasu w roztworze zawierającym kopolimer kwasu 4-styrenosulfonowego i kwasu maleinowego. Tetrachloropalladan(II) potasu będzie użyty jako pre-katalizator, który będzie redukowany przez amoniak-borowódór i powstające nanoklaster palladu(0) będą stabilizowane przez kopolimer kwasu 4-styrenosulfonowego i kwasu maleinowego. Te nanoklaster będą katalizować hydrolizę amoniaku-borowodoru.

I. Przygotowanie zestawu eksperymentalnego

1. Sprawdź, czy pokazany niżej zestaw eksperymentalny, jest zamontowany w statywie, czy rurka z podziałką jest połączona z naczyniem Schlenka przez wąż z Tygonu i że mieszadło znajduje się w naczyniu Schlenka.

2. Upewnij się, że septum jest zdjęte i zawór jest otwarty.
3. Zmieniając wysokość zbiornika, ustaw poziom wody w rurce z podziałką na zero.
4. Zamknij zawór przy naczyniu Schlenka.



Zestaw eksperymentalny

II. Hydroliza połączenia amoniaku z borowodorem

A. W nieobecności katalizatora

1. Przenieś cały roztwór połączenia amoniaku z borowodorem (**Solution-A**) ze szklanej fiolki do naczynia Schlenka, używając lejka.
2. Dodaj roztworu polimeru (**Solution-B**) ze szklanej fiolki do naczynia Schlenka, używając lejka.

3. Zamknij kolbę Schlenka za pomocą septum, włącz mieszanie o szybkości 600 rpm (ustawiając je zgodnie z oznaczeniami na mieszadle) i otwórz zawór łączący z rurką z podziałką. Zapisz poziom wody jako V_0 dla czasu zerowego. Włącz stoper.
4. Co minutę odczytuj całkowitą objętość wytwarzanego gazu i zapisuj ją w Tabeli podanej w arkuszu odpowiedzi. Wykonuj tę procedurę przez 10 minut. Zatrzymaj stoper.

B. W obecności katalizatora

1. Mieszając, przenieś całą ilość tetrachloropalladanu(II) potasu (**Solution-C**) ze szklanej fiołki do naczynia Schlenka, wstrzykując ją przez septum za pomocą strzykawki o poj. 2,0 ml. Pozostaw strzykawkę w septum przez cały czas trwania eksperymentu. Włącz stoper.
2. Co minutę odczytuj całkowitą objętość wytwarzanego gazu i zapisuj ją w Tabeli podanej w arkuszu odpowiedzi. Wykonuj tę procedurę przez 10 minut. Zatrzymaj stoper

Opracowanie wyników

A. Reakcja amoniaku-borowodoru bez katalizatora

1. Wykonaj wykres zapisanych objętości gazu w funkcji czasu (Graph 1)
2. Zapisz objętość wydzielonego gazu jako $V_{\text{uncatalyzed}}$.

B. Reakcja amoniaku-borowodoru z katalizatorem

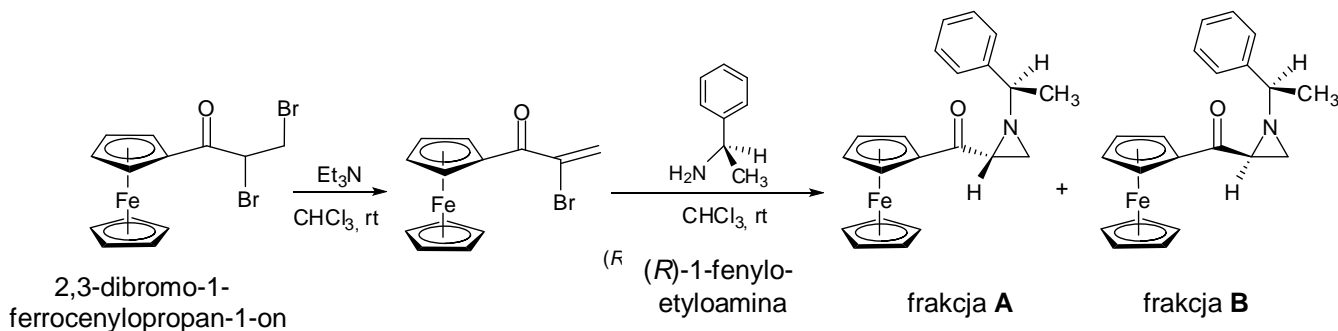
1. Wykonaj wykres zapisanych objętości gazu w funkcji czasu (Graph 2)
2. Oblicz maksymalną liczbę moli i maksymalną objętość (ml) gazowego wodoru, który teoretycznie wydzieli się w wyniku hydrolizy 29,5 mg amoniaku-borowodoru o czystości 97% (wag.) w temp. 25°C. Ciśnienie atmosferyczne wynosi 690 mm Hg (690 Torr).
3. Oblicz szybkość wydzielania wodoru w Twoim doświadczeniu
 - i) w mL H_2 / min.
 - ii) w mmol H_2 / min, zakładając temperaturę 25 °C. Ciśnienie atmosferyczne wynosi 690 mm Hg (690 torr).
4. Oblicz szybkość wydzielania wodoru, w przeliczeniu na 1 mol palladu: w $(\text{mol } H_2) \cdot (\text{mol Pd})^{-1} \cdot (\text{min})^{-1}$ w Twoim eksperymencie. Stopień czystości tetrachloropalladanu(II) potasu wynosi 98% (wag.).

Zadanie laboratoryjne 3

Synteza, oczyszczanie i rozdzielanie mieszaniny diastereoizomerów

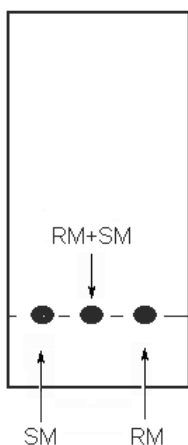
W przyrodzie wiele związków, takich jak cukry, aminokwasy, steroidy itd. występuje w postaci pojedynczych enacjomerów lub diastereoizomerów. Niektóre z tych związków są biologicznie czynne i są stosowane jako leki. Dlatego ważną rolę w chemii związków organicznych odgrywa

synteza asymetryczna. Jedną z metod syntezy asymetrycznej jest kataliza przez metale, w której metal jest związany koordynacyjnie z chiralną cząsteczką organiczną, będącą ligandem chiralnym. W tym doświadczeniu zostaną zsyntezowane dwa ligandy chiralne.

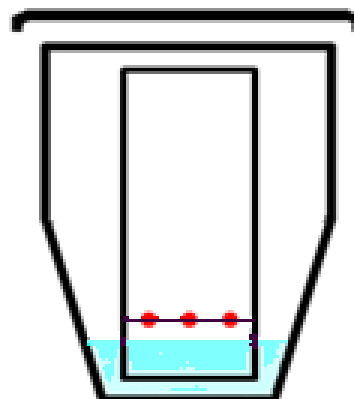


A. Synteza

1. Za pomocą strzykawkki wstrzyknij przez septum roztwór trietyloaminy z naczynka 1 (**V1**) do kolby okrągłodennej o poj. 10 mL (**Rxn RB**), zawierającej 0,50 mmol 2,3-dibromo-1-ferrocenylopropan-1-onu.
2. Mieszaj mieszaninę w temperaturze pokojowej przez 30 min na mieszadle magnetycznym z prędkością 600 rpm (jak zaznaczono na mieszadle).
3. Po 30 min przenieś roztwór (*R*)-1-fenyletanoaminy z naczynka 2 (**V2**) do kolby reakcyjnej używając tej samej strzykawkki, przez to samo septum.
4. Mieszaj mieszaninę przez następne 60 min w temperaturze pokojowej.
5. Po upływie 60 min wyłącz mieszadło magnetyczne i wykonaj analizę metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) według następującej procedury:
 - i) Sprawdź przed użyciem otrzymane płytki TLC. Uszkodzone płytki można wymienić na żądanie bez punktów karnych.
 - ii) Narysuj ołówkiem linię startową w dolnej części płytki (Rys. 2.1).
 - iii) Nanieś związek wyjściowy z naczynka oznaczonego **SM** dwa razy w miejscu po lewej stronie płytki, a następnie dwa razy na środku płytki. Na tę samą płytkę nanieś mieszaninę reakcyjną (**RM**) pobraną z kolby reakcyjnej jeden raz w miejscu po prawej stronie płytki i jeden raz w środku płytki tak, jak pokazano na Rys. 2.1 (używaj innej kapilary do każdej próbki).
 - iv) Rozwiń płytkę TLC w komorze chromatograficznej w eluencie. Zaznacz ołówkiem linię frontową (czoło) rozpuszczalnika (eluenta).
 - v) Po wysuszeniu płytki TLC umieść ją w torebce zaciskowej oznaczonej jako **TLC1**.



SM = materiał wyjściowy
RM = mieszanina reakcyjna

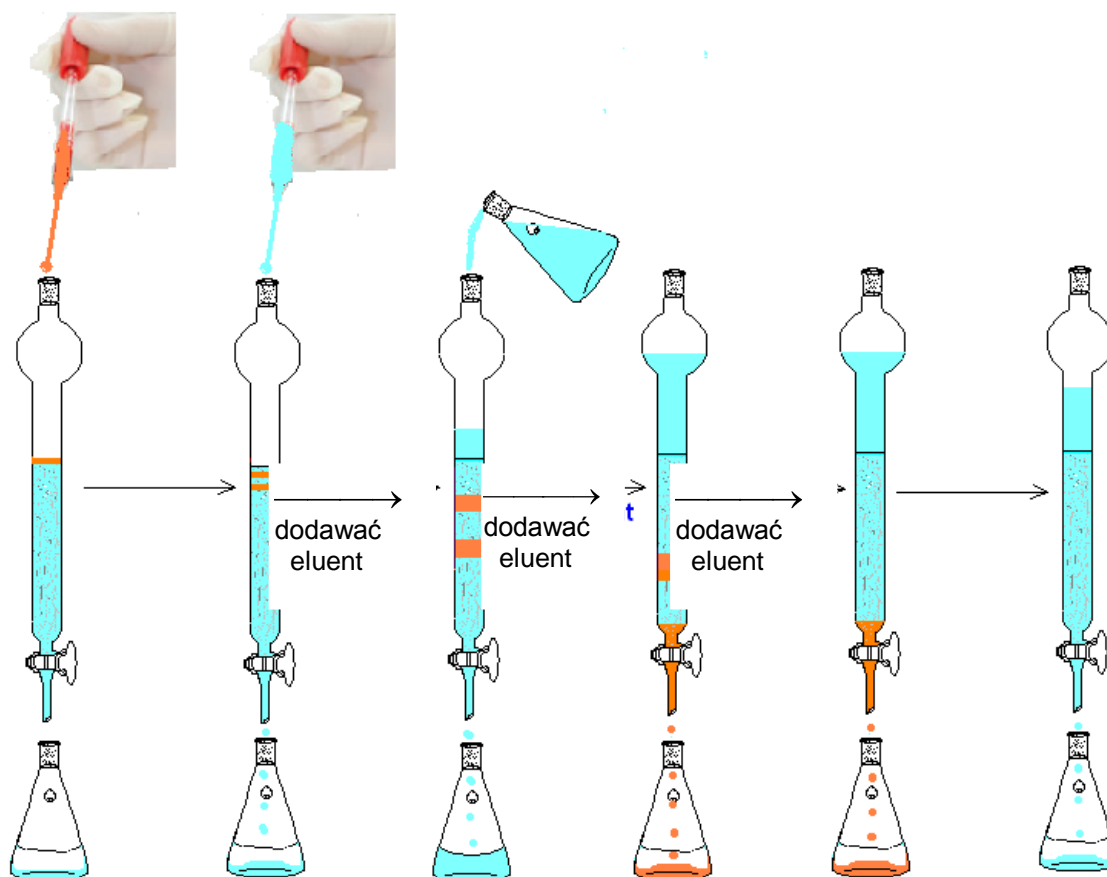


Rys. 2.1. Płytką TLC.

Rys. 2.2. Płytką TLC w komorze do rozwijania chromatogramów

B. Szybka chromatografia kolumnowa (Flash Column Chromatography)

1. Usun korek, otwórz kran i spuść eluent na górze kolumny do poziomu górnej warstwy żelu krzemionkowego.
2. Zamknij kran i nanieś zawartość kolby reakcyjnej na górę kolumny za pomocą pipety Pasteura (Rys. 2.3).



Rys. 2.3. Szybka chromatografia kolumnowa (Flash Column Chromatography)

3. Popłucz kolbę reakcyjną za pomocą 0,5 ml eluenta z butelki oznaczonej jako **ELUENT**, używając czystej strzykawki. Przy użyciu tej samej pipety Pasteura nanieś roztwór po płukaniu także na górę kolumny.
4. Otwórz kran i spuść rozpuszczalnik do górnej granicy żelu krzemionkowego.
5. Zamknij kran i dodaj 1,0 ml eluenta za pomocą pipety Pasteura. Otwórz kran. Gdy poziom eluenta zbliży się do górnej granicy żelu krzemionkowego, dodaj powoli 2-3 ml eluenta nie zamykając kranu.
6. Dodaj do kolumny więcej eluenta, **UWAGA: Zachowaj ostrożność podczas dodawania eluenta, aby nie wzburzyć żelu krzemionkowego.**
7. Aby przyspieszyć oczyszczanie, zastosuj niewielkie nadciśnienie przyłączając gruszkę z nasadką szlifową na górę kolumny. **UWAGA: Uważaj, aby nie zastosować zbyt wysokiego ciśnienia. Od czasu do czasu dodaj więcej eluenta, aby uniknąć wysuszenia żelu krzemionkowego.**
8. Należy zebrać dwie główne frakcje: **A** i **B**. Wycieki zebrane przed główną frakcją **A** i między frakcjami **A** i **B** należy zlać do pojemnika oznaczonego jako **Organic Waste**.
9. Zbierz pierwszą główną frakcję do kolby Erlenmeyera o poj. 100 ml i oznacz ją jako frakcja **A**.

10. Zbierz drugą główną frakcję do kolby Erlenmeyera o poj. 250 ml i oznacz ją jako frakcja **B**.

11. Po zebraniu frakcji **B** zatrzymaj wymywanie zamykając kran.

C. Analiza

- Wykonaj następną analizę TLC nanosząc związek wyjściowy (**SM**) dwa razy w miejscu po lewej stronie płytki, nanieś frakcję **A** dwa razy na środku płytki oraz frakcję **B** pięć razy w miejscu po prawej stronie płytki. Po rozwinięciu i wysuszeniu płytki umieść płytkę w torebce zaciskowej oznaczonej jako **TLC2**.
- Zmierz objętość frakcji **A** za pomocą cylindra miarowego o poj. 50 mL i wpisz tę objętość do arkusza odpowiedzi.
- Zmierz objętość frakcji **B** za pomocą cylindra miarowego o poj. 250 ml i wpisz tę objętość do arkusza odpowiedzi.
- Za pomocą pipety o poj. 2 ml przenieś 2,0 ml frakcji **A** do kolby miarowej o poj. 10 ml i dopełnij do kreski dodając eluent. Po wytrząśnięciu kolby pobierz, za pomocą pipety Pasteura, próbkę roztworu do kuwety UV-vis (wypełniając przynajmniej $\frac{3}{4}$ jej objętości). Poproś osobę z obsługi o zmierzenie absorbancji przy 450 nm na spektrofotometrze i zapisz wynik w arkuszu odpowiedzi.
- Analogicznie, z frakcji **B** pobierz próbkę do drugiej kuwety UV-vis (wypełniając przynajmniej $\frac{3}{4}$ jej objętości) za pomocą pipety Pasteura (nie trzeba rozcieńczać). Poproś osobę z obsługi o zmierzenie absorbancji przy 450 nm na spektrofotometrze i zapisz wynik w arkuszu odpowiedzi.

Opracowanie wyników

- Przerysuj (naskicuj) obraz płytki TLC1 do arkusza odpowiedzi.
- Przerysuj (naskicuj) obraz płytki TLC2 do arkusza odpowiedzi.
- Na podstawie płytki TLC2 oblicz i podaj wartości R_f plamek (frakcji **A**, frakcji **B** i związku wyjściowego **SM**).
- Molowe współczynniki ekstynkcji ε , wynoszą (przy 450 nm): dla związku **A** - $404 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a dla związku **B** $400 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Oblicz:
 - Wydajność procentową frakcji **A** w stosunku do związku wyjściowego.
 - Wydajność procentową frakcji **B** w stosunku do związku wyjściowego.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 1

a. Szybkość reakcji $v = k(P_{\text{NO}})^a (P_{\text{H}_2})^b$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{8,66 \times 10^{-2}}{2,17 \times 10^{-2}} = 3,99 = \frac{k \times 120^a \times 60^b}{k \times 60^a \times 60^b} \quad 2^a = 3,99 \Rightarrow a = 2$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{6,62 \times 10^{-2}}{2,17 \times 10^{-2}} = 3,05 = \frac{k \times 60^a \times 180^b}{k \times 60^a \times 60^b} \quad 3^b = 3,05 \Rightarrow b = 1$$

Szybkość reakcji $v = k(P_{\text{NO}})^2(P_{\text{H}_2})^1$

$$k = \frac{8,66 \times 10^{-2}}{120^2 \times 60} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

b. $v = \frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta P_{\text{NO}}}{\Delta t} = 1,0 \times 10^{-7} \times 200^2 \times 100 = 0,40 \text{ torr s}^{-1}$

$$-\frac{\Delta P_{\text{NO}}}{\Delta t} = 0,80 \text{ torr s}^{-1}$$

c. $v = k(P_{\text{NO}})^2 P_{\text{H}_2}$; ze względu na to, że $P_{\text{NO}} \gg P_{\text{H}_2}$:

$$v = k' P_{\text{H}_2} \Rightarrow k' = k(P_{\text{NO}})^2$$

$$k' = 1,0 \times 10^{-7} \times (8,00 \times 10^2)^2 = 0,064 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k' = 10,8 \text{ s}$$

d. (i) $\frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2(P_{\text{NO}})^2(P_{\text{H}_2})^1$

Na podstawie przybliżenia stanu stacjonarnego dla N_2O_2 :

$$\frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}_2}}{\Delta t} = 0 = k_1(P_{\text{NO}})^2 - k_{-1}P_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2P_{\text{N}_2\text{O}_2}P_{\text{H}_2} = 0$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{k_1(P_{\text{NO}})^2}{k_{-1} + k_2P_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_2P_{\text{H}_2} \frac{k_1(P_{\text{NO}})^2}{k_{-1} + k_2P_{\text{H}_2}}$$

$$v = \frac{\Delta P_{\text{N}_2\text{O}}}{\Delta t} = k_1k_2 \frac{(P_{\text{NO}})^2 P_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2P_{\text{H}_2}}$$

ii. gdy $k_{-1} \gg k_2P_{\text{H}_2}$

iii. $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$

e. Wykres (d)

Zadanie 2

a. $q_v = \Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$; dla 1 mola NH_3 :

$$\Delta H = 3/2 \times (-285,83) - (-46,11) = -382,64 \text{ kJ}$$

$$\Delta n_g = -1,25 \text{ mol}$$

$$\Delta E = -382,64 - (1,25) \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3} = -379,5 \text{ kJ dla 1 mola NH}_3$$

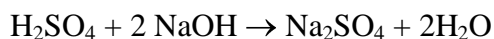
$$n(\text{O}_2) = 14,4/32,0 = 0,450 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3) \text{ przereagowanego} = 0,450 \times (4/3) = 0,600 \text{ mol}$$

$$q_v = \Delta E = 0,600 \times (-379,5) = -227,7 \text{ kJ} = -228 \text{ kJ}$$

b.

i. Całkowita liczba moli $\text{H}_2\text{SO}_4 = (15,00 \text{ ml})(0,0100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,150 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$

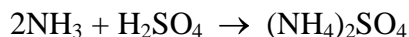


Po odwrotnym miareczkowaniu za pomocą NaOH:

Liczba moli przereagowanego $\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2}$ (mmol przereagowanego NaOH) = $\frac{1}{2} (10,64 \text{ ml} \times 0,0200 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,1064 \text{ mmol}$

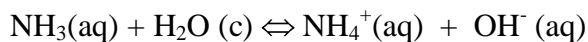
Całkowita liczba moli $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1064 \text{ mmol} + 1. \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$ reagującego z $\text{NH}_3 = 0,150 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$

Liczba mmoli H_2SO_4 reagującego z $\text{NH}_3 = 0,0436 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$



L. mmoli $\text{NH}_3 = 2(1. \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ reag. z NH}_3) = 2(0,0436 \text{ mmol NH}_3) = 0,0872 \text{ mmol NH}_3$

$$[\text{NH}_3] = 0,0872 \text{ mmol}/10,0 \text{ ml} = 8,72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$



$$[\text{NH}_3]_0 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0,00872 - x)}$$

$$-1,584 \times 10^{-7} + 1,8 \times 10^{-5}x + x^2 = 0$$

$$x = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1,584 \times 10^{-7}}}{2}$$

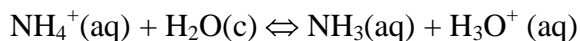
$$x = [\text{OH}^-] = 3,96 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 3,41$$

$$\text{pH} = 14,00 - 3,41 = 10,59$$

ii. $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-(\text{aq})$

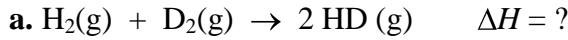
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-2}} = 9,1 \times 10^{-13}$$



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

iii. pH < 7,0

Zadanie 3



$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT \quad \Delta n_g = 0, \text{ a zatem } \Delta H = \Delta E$$

$$\Delta E = 2E(\text{HD}) - E(\text{H}_2) - E(\text{D}_2)$$

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \varepsilon, \text{ ponieważ } \nu = 0 \text{ w temp } 0 \text{ K.}$$

$$\Delta E = 2 \left(E_0 + \frac{\varepsilon_{\text{HD}}}{2} \right) - \left(E_0 + \frac{\varepsilon_{\text{H}_2}}{2} \right) - \left(E_0 + \frac{\varepsilon_{\text{D}_2}}{2} \right) = \varepsilon_{\text{HD}} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{H}_2} + \varepsilon_{\text{D}_2})$$

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{HD}} \left(1 - \frac{1}{2} (1.1546 + 0.8167) \right) = 0,01435 \varepsilon_{\text{HD}}$$

$$\mu(\text{HD}) = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{D}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}}} = \frac{1,0078 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2,0141 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / N_{\text{A}}^2}{\left(1,0078 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 2,0141 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \right) / N_{\text{A}}} = 1,1154 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\varepsilon_{\text{HD}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2\pi} \times \sqrt{\frac{575,11 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1,1154 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 7,5724 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\varepsilon_{\text{HD}} = 7,5724 \times 10^{-20} \text{ J} \times N_{\text{A}} = 45,600 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta E = 0,01435 \varepsilon_{\text{HD}} = 0,6544 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b. $h\nu = \Delta E$

$$\Delta E = E_{\text{v}1} - E_{\text{v}0} = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}$$

$$h\nu = \varepsilon_{\text{HD}} \Rightarrow \nu = \frac{\varepsilon_{\text{HD}}}{h}$$

$$\varepsilon_{\text{HD}} = 7,5724 \times 10^{-20} \text{ J (z części a)}$$

$$\nu = \frac{7,5724 \times 10^{-20} \text{ J}}{6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 1,1428 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

c.

i. $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$; dla $n = 1$, $\Delta E = 2(-13,5984) - 31,675 = 4,478 \text{ eV}$

ii. $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{H}$

$$n = \begin{array}{cc} 1 & 1 \\ & 1 & 2 \\ & 2 & 1 \end{array}$$

2 2
2 2
· ·
· ·

Energia cząsteczki H₂ w stanie podstawowym wynosi -13,675 eV.

$$\lambda = 77,0 \text{ nm}$$

$$E(\text{foton}) = \frac{hc}{\lambda} = 16,1 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_{n_1} + E_{n_2} - E_{\text{H}_2} = -\frac{R_{\text{H}}}{n_1^2} - \frac{R_{\text{H}}}{n_2^2} - (-31,675) < 16,1 \text{ eV}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 1,$$

$$\Delta E = -\frac{13,5984}{1^2} - \frac{13,5984}{1^2} + 31,675 = 4,478 \text{ eV}$$

$$\text{Energia kinetyczna} = 16,1 - 4,478 = 11,6 \text{ eV}$$

$$n_1 = 1, n_2 = 2 \text{ lub } n_1 = 2, n_2 = 1,$$

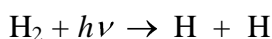
$$\Delta E = -\frac{13,5984}{1^2} - \frac{13,5984}{2^2} + 31,675 = 14,677 \text{ eV}$$

$$\text{Energia kinetyczna} = 16,1 - 14,677 = 1,4 \text{ eV}$$

$$n_1 = 2, n_2 = 2:$$

$$\Delta E = -\frac{13,5984}{2^2} - \frac{13,5984}{2^2} + 31,675 = 24,880 \text{ eV} > 16,1 \text{ eV}$$

Zatem istnieją następujące możliwości:



$$n = \begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{array}$$

$$\text{d. IP(H)} = \Delta E_{n \rightarrow \infty} = -\frac{13,5984}{\infty^2} - \frac{-13,5984}{1^2} = 13,598 \text{ eV}$$



$$\text{EA(H}_2^+) = \text{DE(H}_2^+) - \text{IP(H)} - \text{DE(H}_2) = 2,650 - 13,598 - 4,478 = -15,426 \text{ eV}$$

$$\text{Powinowactwo elektronowe} = -15,426 \text{ eV}$$

Zadanie 4

$$\text{a. } n_{\text{H}_2} = \frac{(100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}) \times (1,0 \text{ atm})}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{4,1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1}}{(92 \text{ mol H}_2 (\text{mol Ru})^{-1} \text{ min}^{-1})} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol Ru}$$

$$(4,5 \times 10^{-5} \text{ mol Ru}) \times (101,07 \text{ g mol}^{-1}) = 4,5 \times 10^{-3} \text{ g Ru} = 4,5 \text{ mg Ru}$$

$$\text{b. } (1,00 \times 10^{-1} \text{ dm}^3) \times (1,0 \text{ mol dm}^{-3}) = 0,10 \text{ mol NaBH}_4$$

$$(0,10 \text{ mol NaBH}_4) \times 4 \text{ mol H}_2 \times (\text{mol NaBH}_4)^{-1} = 0,40 \text{ mol H}_2 \text{ przeznaczone do uwolnienia.}$$

$$\frac{0,40 \text{ mol H}_2}{(4,1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1})} = 98 \text{ min}$$

$$\text{c. } v = k[\text{Ru}] = A e^{-E_a/RT} [\text{Ru}]$$

$$\frac{e^{-E_a/R \cdot 298}}{e^{-E_a/RT}} = \frac{1}{2}$$

$$-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = \ln \left(\frac{1}{2} \right)$$

$$T = 311 \text{ K } (38^\circ\text{C})$$

$$\text{d. } \Delta G^0 = -nFE^0; 2(-2.37 \times 10^5) = -4 \times 96485 \times E^0_{\text{cell}}; E^0_{\text{cell}} = +1,23 \text{ V}$$

$$1,23 \text{ V} = E^0_{\text{cathode}} - (-0,83); E^0_{\text{cathode}} = +0,40 \text{ V}$$

$$\text{e. } (2,5 \text{ A}) \times (3,0 \text{ h}) \times (3600 \text{ s h}^{-1}) = 27000 \text{ C}$$

$$n(\text{O}_2) = (27000 \text{ C}) \times \left(\frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \times 96485 \text{ C}} \right) = 0,070 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{(0,070 \text{ mol}) \times (0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(1,0 \text{ atm})} = 1,7 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{powietrza}} = 8,6 \text{ dm}^3$$

$$\text{f. } \Delta_{\text{rxn}}G^0 = \Delta_{\text{rxn}}H^0 - T\Delta_{\text{rxn}}S^0$$

$$\Delta_{\text{rxn}}S^0 = [2 \times S^0(\text{H}_2\text{O}(c))] - [2 \times S^0(\text{H}_2(\text{g})) + S^0(\text{O}_2(\text{g}))] = 2 \times 70,0 - (2 \times 130,7 + 205,2) = -326,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{rxn}}H^0 = \Delta_{\text{rxn}}G^0 + T\Delta_{\text{rxn}}S^0 = (-474) + 298,15 \times (-326,6 \times 10^{-3}) = -571,4 \text{ kJ}$$

$$\text{Maksymalna praca } w = \Delta_{\text{rxn}}G^0 = -474 \text{ kJ}$$

$$\eta = \frac{-474000 \text{ J}}{-571400 \text{ J}} = 0,83$$

$$\text{g. } \eta_{\text{silnika}} = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}$$

$$\text{Poniewa\z} \frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}; \quad \frac{q_C}{q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

$$\text{Zatem, } \eta_{\text{silnika}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

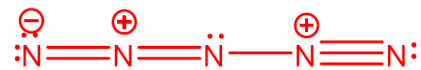
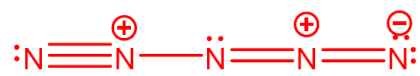
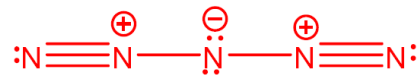
$$0,83 = 1 - 313/T_H$$

$$T_H = 1,8 \times 10^3 \text{ K } (1,6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C})$$

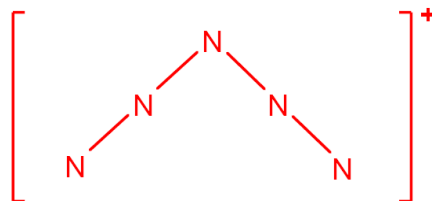
Zadanie 5

a. N_5^+ :

struktury Lewisa:

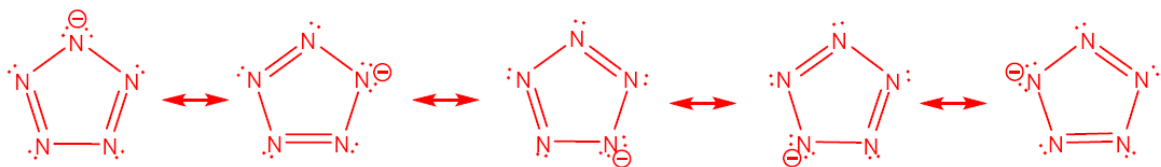


Geometria cząsteczki:

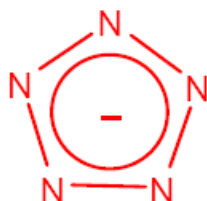


Cykliczny jon N_5^- :

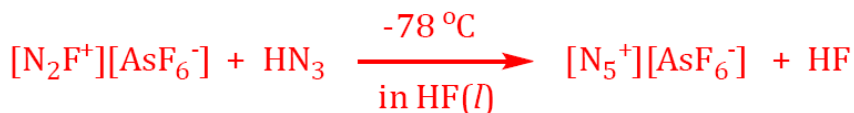
struktury Lewisa:



Geometria cząsteczki:



b.



c. Poszukiwany stosunek liczby cząsteczek jest równy wartości stałej równowagi, K , reakcji przemiany izomeru *trans* w izomer *cis*:

$$K = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

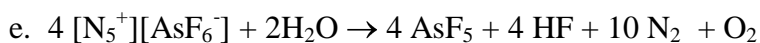
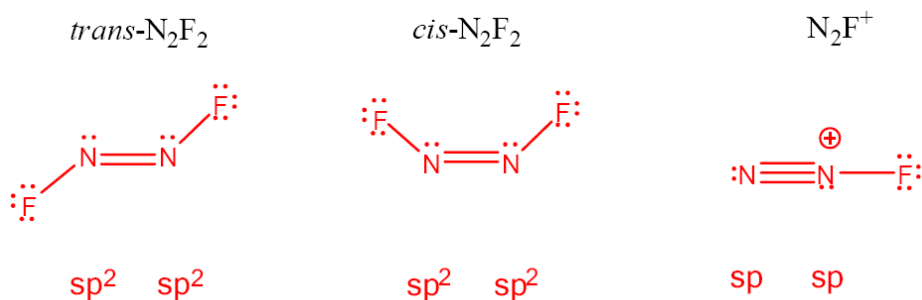
$$\Delta H^0 = 62,03 - 67,31 = -5,28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 266,50 - 262,10 = 4,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

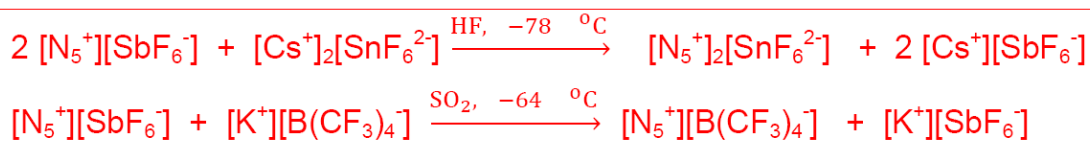
$$\Delta G^0 = -5,28 \times 10^3 - (298)(4,40) = -6,59 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-(-6,59 \times 10^3)/(8,314 \times 298)} = 14,3, \text{ czyli tyle wynosi } [\text{cis}]/[\text{trans}] \text{ w temp. } 25^\circ\text{C}.$$

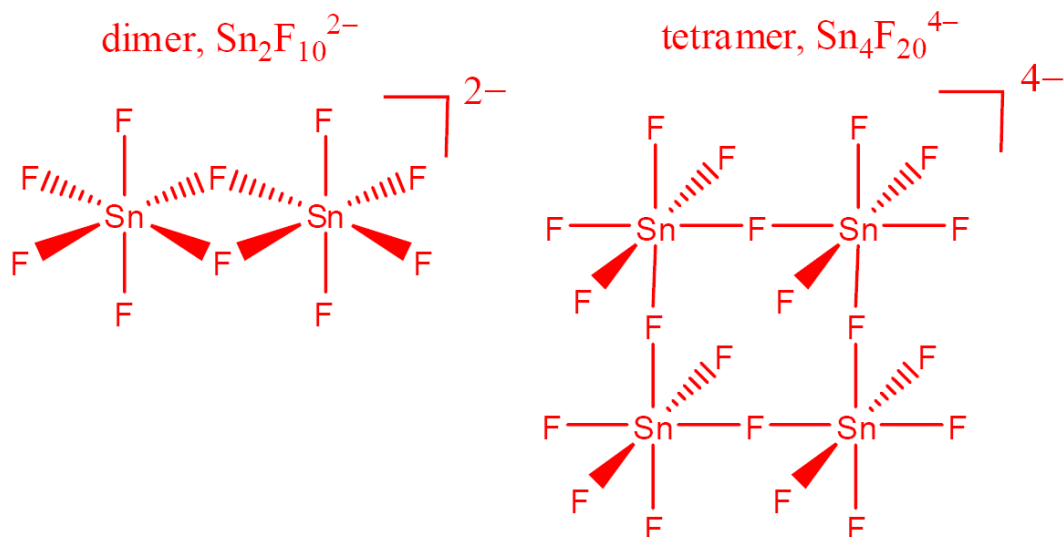
d.



f.

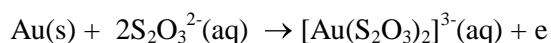
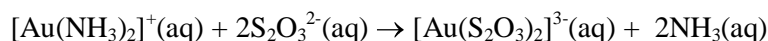
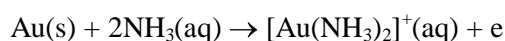


g.

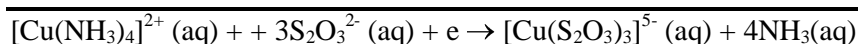
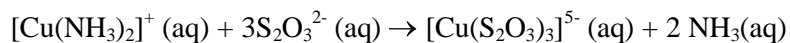


Zadanie 6

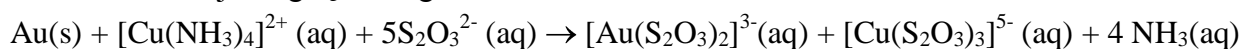
a. Wypadkowa anodowa reakcja półkowa:



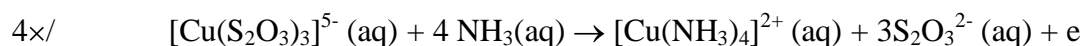
Wypadkowa katodowa reakcja półkowa:



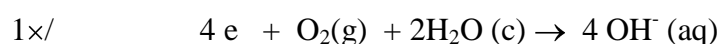
Całkowita reakcja biegnąca w ogniwie:



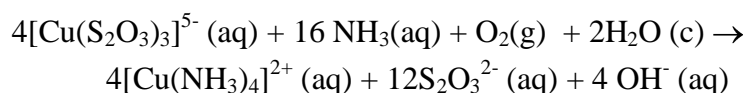
b. Półkowa reakcja utleniania:



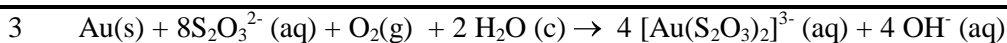
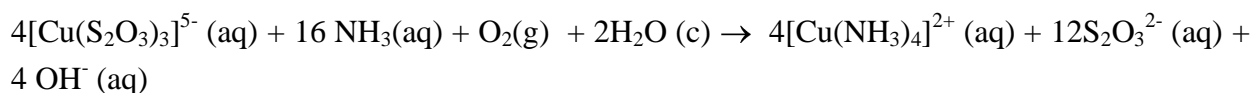
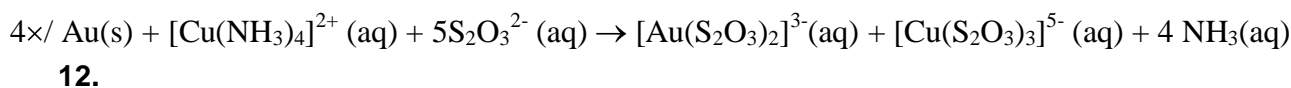
Półkowa reakcja redukcji:



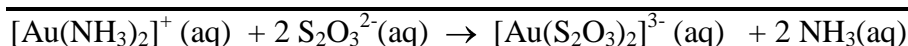
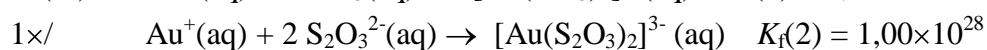
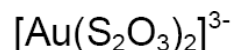
Reakcja utleniania-redukcji:



c.



d. Przestrzenna struktura jonów kompleksowych:



$$K_{\text{eq}} = K_f(2)/K_f(1) = 1,00 \times 10^2$$

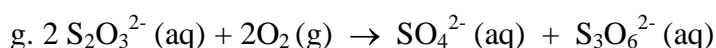
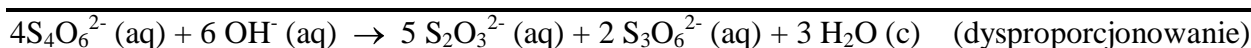
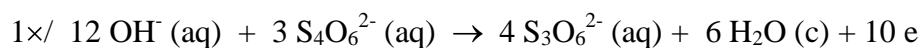
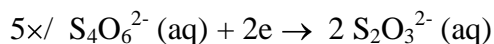
$$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 5,50 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{(0,100)^2 x}{(5,50 \times 10^{-5} - x)(0,100)^2} = 1,00 \times 10^2$$

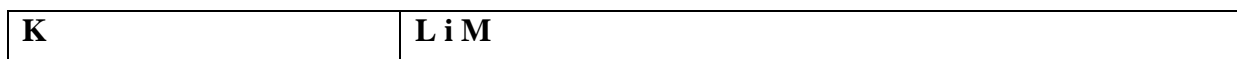
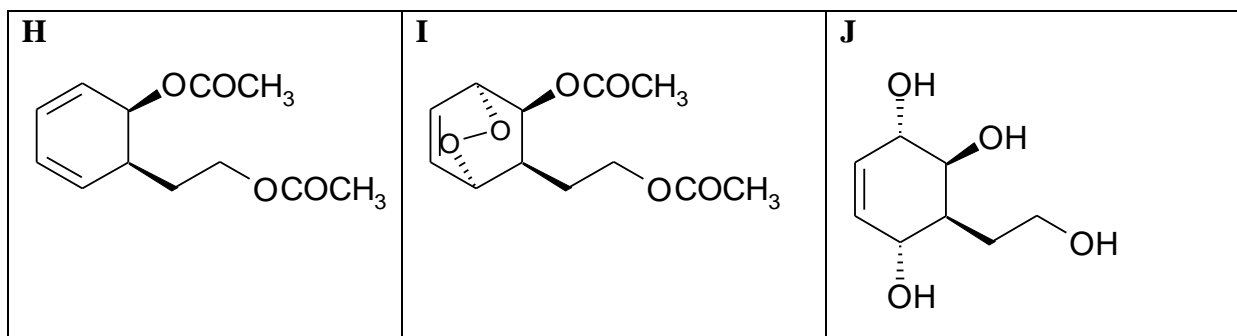
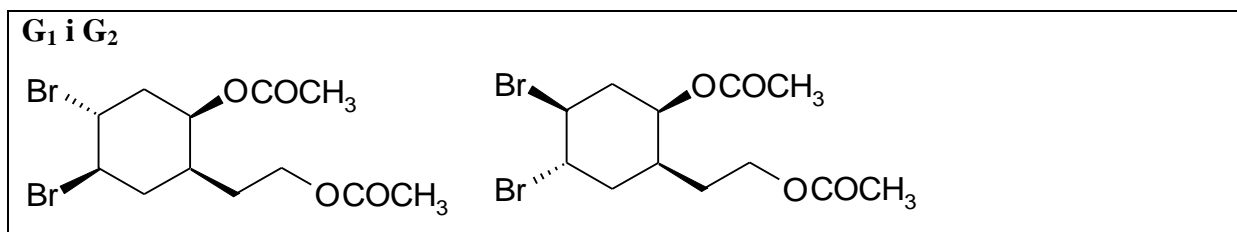
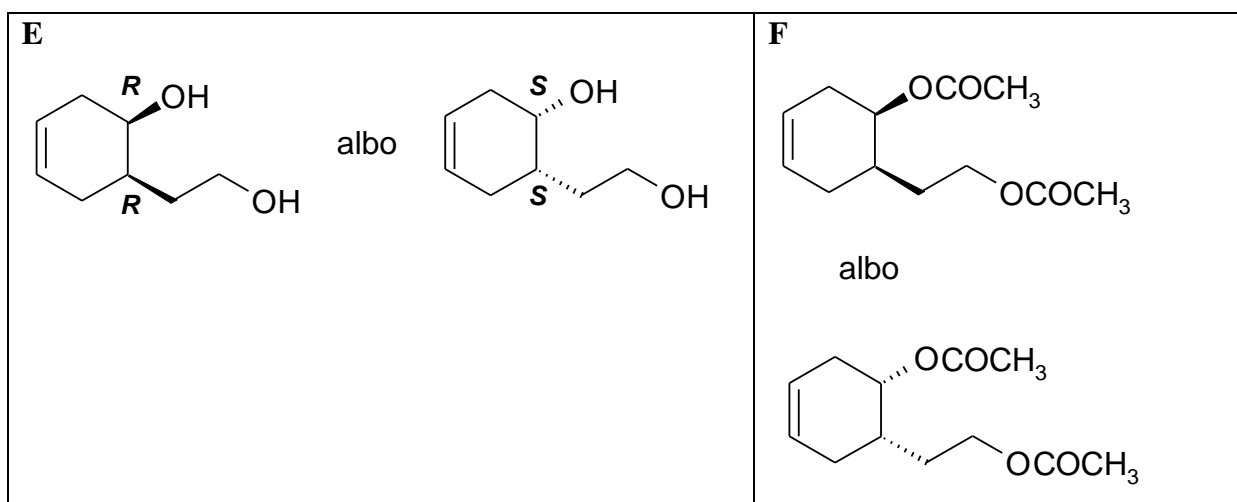
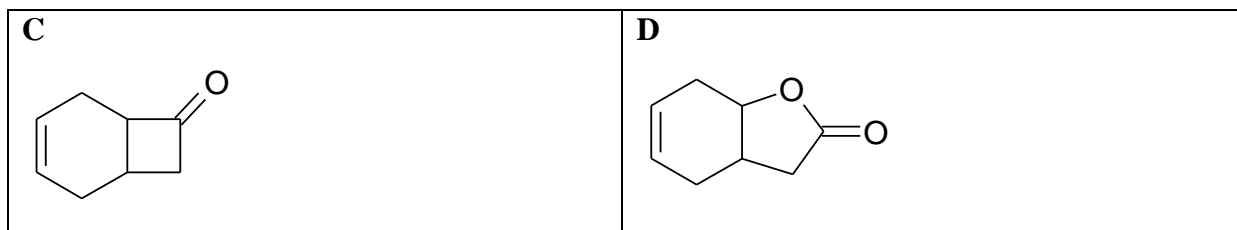
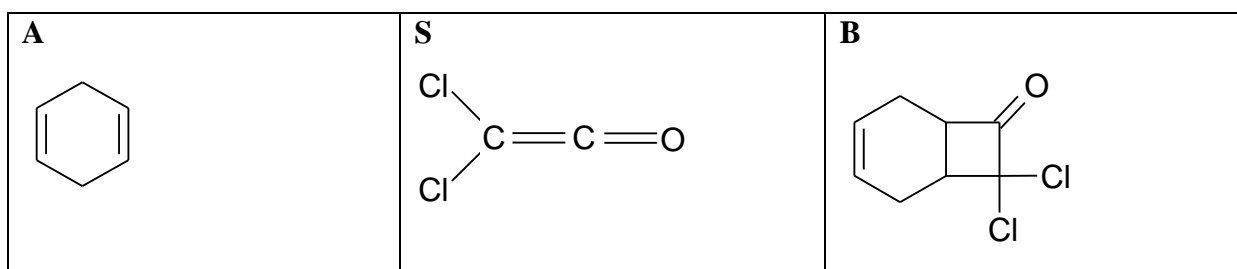
$$x = 5,445 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

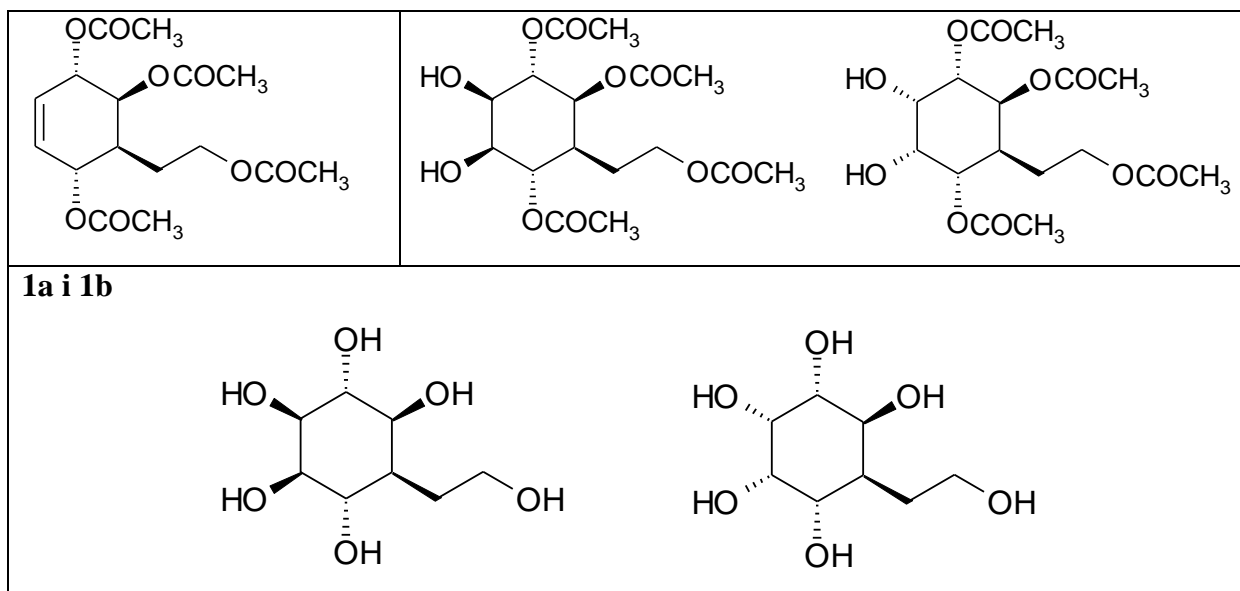
$$\frac{5,445 \times 10^{-5}}{5,50 \times 10^{-5}} \times 100 = 99\% \text{ Au(I) znajduje się w postaci } [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$$

f.

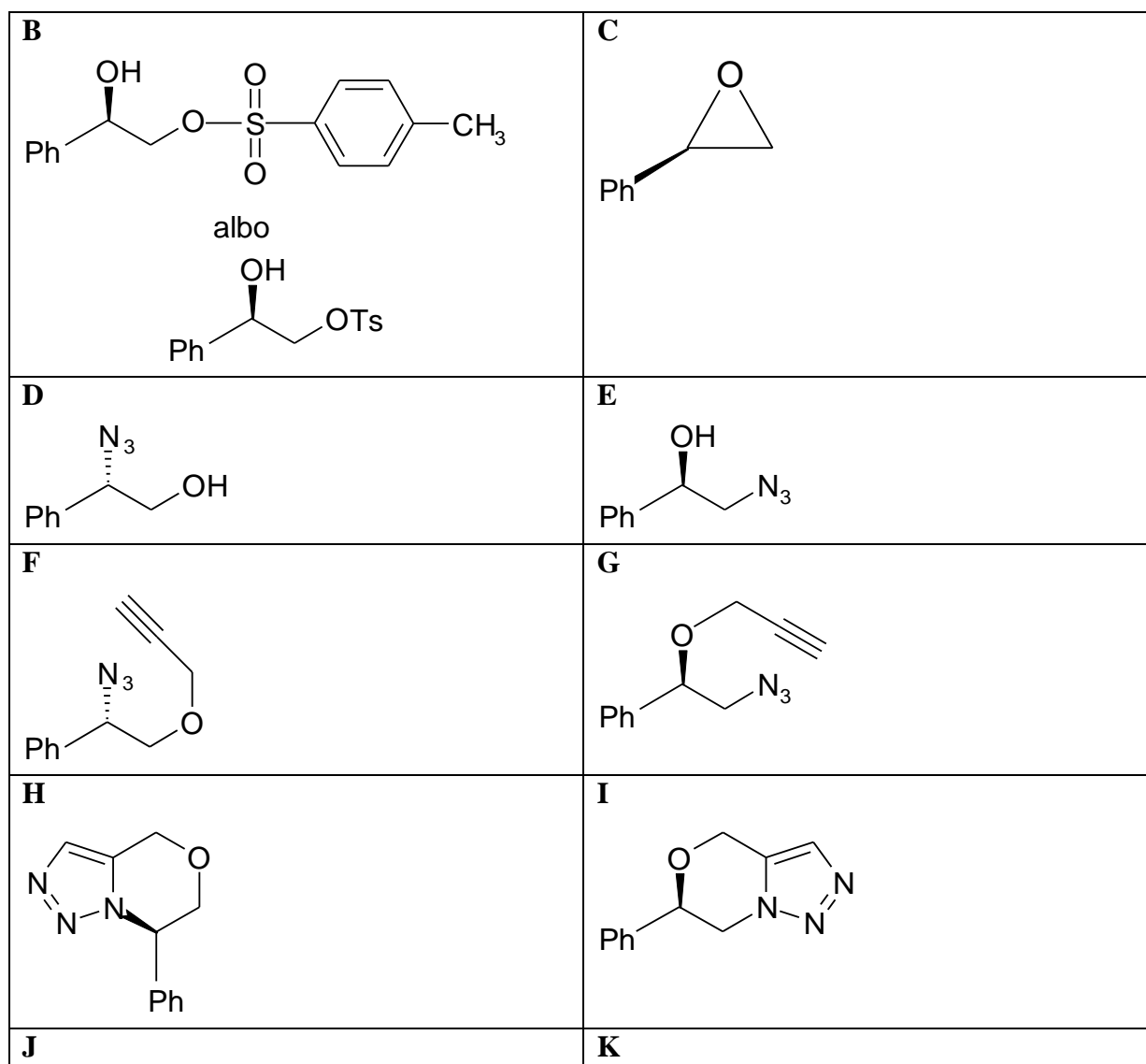


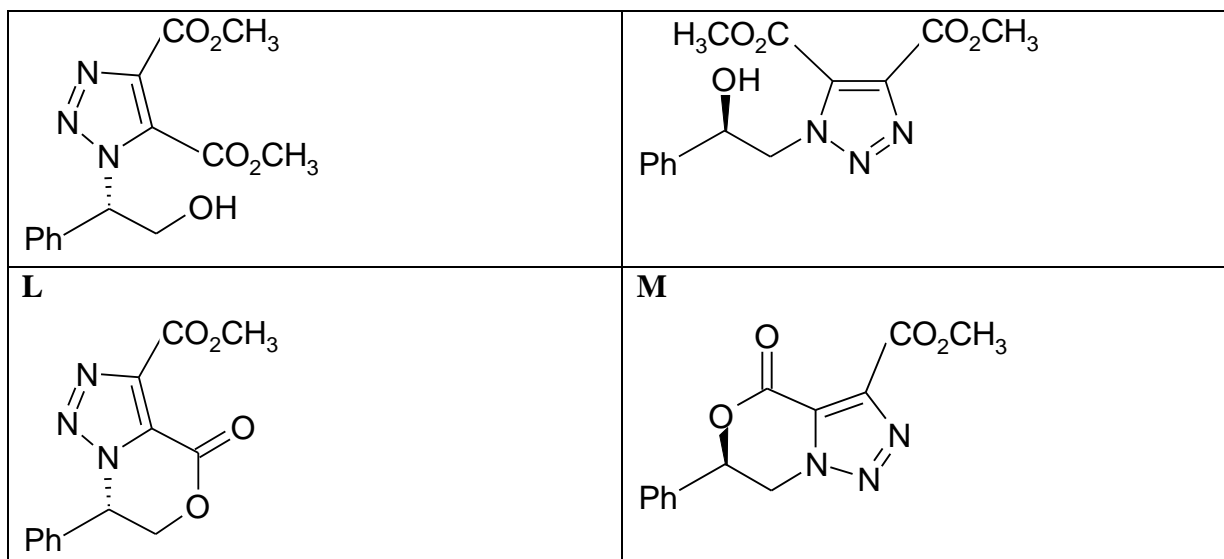
Zadanie 7.





Zadanie 8





Rozwiązania zadań laboratoryjnych

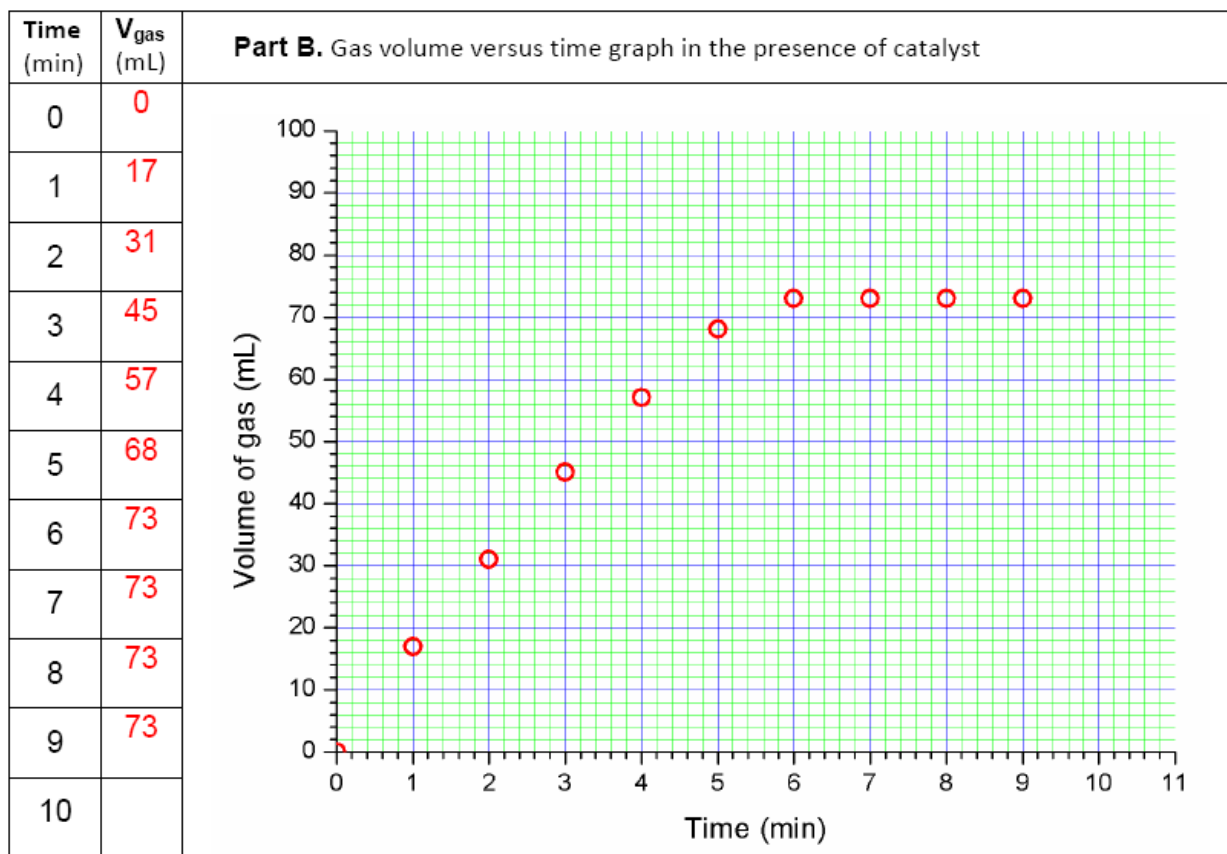
Zadanie laboratoryjne 1

- A. Stężenie mianowanego roztworu AgNO_3 wynosiło $0,09968 \text{ mol dm}^{-3}$. W zależności od próbki objętość tego roztworu (V) zużywanego w oznaczeniu całkowitej zawartości jonów chlorkowych powinna wynosić 18,00; 20,00; 22,00 lub 24,00 ml. Maksymalną liczbę punktów przyznawano za błąd objętości nieprzekraczający $\pm 0,15 \text{ ml}$. Zero punktów dostawali zawodnicy, u których błąd objętości AgNO_3 przekraczał $\pm 0,70 \text{ ml}$. Błędy zawarte między $0,15 \text{ ml}$ i $0,70 \text{ ml}$ oceniano na podstawie zależności liniowej: Liczba punktów = $-27,77 \times (|V - V_{\text{prawidłowa}}|) + 19,09$.
- B. Stężenie mianowanego roztworu EDTA wynosiło $0,01019 \text{ mol dm}^{-3}$. W zależności od próbki objętość tego roztworu (V) zużywanego w oznaczeniu zawartości jonów magnezu(II) powinna wynosić 24,00; 22,00; 20,00 lub 18,00 ml. Maksymalną liczbę punktów przyznawano za błąd objętości nieprzekraczający $\pm 0,25 \text{ ml}$. Zero punktów dostawali zawodnicy, u których błąd objętości EDTA przekraczał $\pm 1,25 \text{ ml}$. Błędy zawarte między $0,25 \text{ ml}$ i $1,25 \text{ ml}$ oceniano na podstawie zależności liniowej: Liczba punktów = $-15 \times (|V - V_{\text{prawidłowa}}|) + 18,75$.

Poszczególne próbki analizowanych roztworów zawierały, odpowiednio, (w 100 ml roztworu): 17,94 mmol jonów Cl^- i 0,9782 mmol jonów Mg^{2+} , 19,94 mmol jonów Cl^- i 0,8967 mmol jonów Mg^{2+} , 21,93 mmol jonów Cl^- i 0,8152 mmol jonów Mg^{2+} , 23,92 mmol jonów Cl^- i 0,7337 mmol jonów Mg^{2+} . Zawartość poszczególnych soli wynosiła, odpowiednio (w gramach na 100 ml): 0,09313 MgCl_2 i 0,9341 NaCl ; 0,08537 MgCl_2 i 1,061 NaCl , 0,07762 MgCl_2 i 1,186 NaCl , 0,06986 MgCl_2 i 1,312 NaCl .

Zadanie laboratoryjne 2

- A. W nieobecności katalizatora wodór praktycznie nie powinien się wydzielać, a ewentualnie zaobserwowane niewielkie fluktuacje znikomej objętości gazu powinny sugerować odpowiedź: $V(\text{H}_2) = 0$ ml.
- B. W obecności katalizatora zachodziło wyraźne wydzielanie gazu, którego objętość rosła liniowo z czasem (wskazując na reakcję rzędu zerowego) aż do wyczerpania substratu. Typową eksperymentalną zależność, którą powinni otrzymać zawodnicy, pokazuje poniższy rysunek:



Maksymalną liczbę punktów przyznawano za zmierzoną całkowitą objętość wodoru $> 0,92 V_{\text{max}}$ i, analogicznie, za szybkość jego wydzielania większą od $0,92$ szybkości maksymalnej. Poza tym zakresem punkty przyznawano według wzoru: $30 \times (\text{wartość zmierzona} - 0,8 \times \text{wartość maksymalna}) / \text{wartość maksymalna}$.

Zadanie laboratoryjne 3

Należało wykonać syntezę w małej skali według podanego przepisu, a następnie opracować wyniki według poniższych pleceń.

- Analiza wyników reakcji metodą TLC (płytką TLC1).

W ocenie uwzględniano czy: na płytce zaznaczono linie startu i czoła rozpuszczalnika, czy na linii startu	Obraz dobrze wykonanej analizy TLC1:
--	--------------------------------------

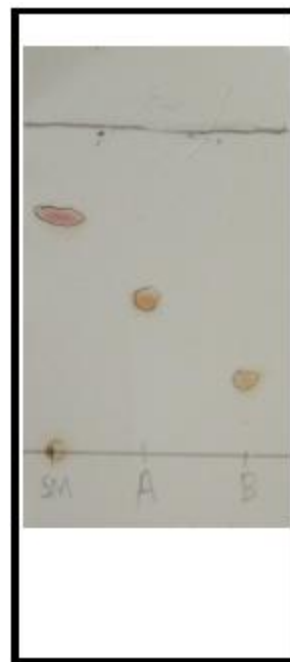
zaznaczono trzy punkty startowe, czy płytka była poprawnie rozwinięta i uzyskano rozdzielanie plamek, czy poprawnie przerysowano obraz płytki do arkusza odpowiedzi (oryginalną płytkę trzeba było oddać wraz z rozwiązaniami).



2. Rozdzielenie mieszaniny preparatywnie metodą szybkiej chromatografii kolumnowej (Flash Column Chromatography) według przepisu i zbadanie wyników rozdziału metodą TLC (płytką TLC2).

Podobnie jak w punkcie poprzednim oceniano czy na linii startu zaznaczono trzy punkty startowe, czy płytka była poprawnie rozwinięta i uzyskano rozdzielanie plamek, czy poprawnie przerysowano obraz płytki do arkusza odpowiedzi oraz ponadto czy frakcje A i B nie są wzajemnie sobą zanieczyszczone.

Obraz dobrze wykonanej analizy TLC2:



3. Obliczenie wartości R_f trzech plamek na chromatogramie TLC2.

Punktowane były wartości 0,65-0,75 dla materiału wyjściowego, 0,40-0,50 dla frakcji **A** oraz 0,20-0,30 dla frakcji **B**.

4. Zmierzenie objętości frakcji **A** i **B** oraz pomiar absorbancji uzyskanych roztworów (w przypadku frakcji **A** próbkę rozcieńczano według przepisu) w spektrometrze UV-Vis przy 450 nm (pomiary wykonywały osoby z obsługi).

Oceniano niezależnie uzyskane objętości i wyniki pomiarów absorbancji. Maksimum punktacji przyznawano za objętości frakcji **A** w zakresie 30-45 ml, przy czym częściową punktację (obliczaną liniowo w od 0 do maksimum punktów) można było uzyskać w zakresie objętości 20-30ml oraz 45-55 ml. Dla frakcji **B** analogiczne zakresy objętości wynosiły: 100-140 ml – maksimum punktów, częściowa punktacja w zakresach 80-100 ml oraz 140-150 ml.

Wartości absorbancji punktowano następująco:

frakcja **A**: 0,40-0,60 – maksimum punktów;
częściowa punktacja w zakresach: 0,30-0,40 oraz 0,60-0,75;
frakcja **B**: 0,55-0,70 – maksimum punktów;
częściowa punktacja w zakresach: 0,45-0,55 oraz 0,70-0,80.

Przy czym w nielicznych przypadkach, mimo zaniżonych lub zawyżonych wartości odczytów objętości i absorbancji, gdy ich iloczyn mieścił się w poprawnym zakresie wydajności (patrz polecenie 5) przyznawano maksimum punktów za polecenie 4 i 5.

5. Obliczenie wydajności produktu we frakcji **A** i produktu we frakcji **B** w stosunku do ilości związku wyjściowego. Na podstawie prawa Lamberta-Beera, wykorzystując podane w treści zadania molowe współczynniki ekstynkcji i uzyskane wartości objętości frakcji **A** i **B** oraz ich absorbancji trzeba było obliczyć wydajności produktów zawartych we frakcji **A** i **B**.

Uzyskane wartości wydajności punktowano następująco:

frakcja **A**: 45-53 % – maksimum punktów;
częściowa punktacja (obliczana liniowo) w zakresach wydajności: 35-45 % oraz 53-56%;
frakcja **B**: 33-41 % - maksimum punktów;
częściowa punktacja (obliczana liniowo) w zakresach wydajności: 23-33 oraz 41-44 %.

Wyniki obliczeń na podstawie prawa Lamberta-Beera weryfikowano z uzyskanymi wartościami objętości i absorbancji. Punktowano wartości przeliczane przez organizatorów. Poprawność samych obliczeń oceniano oddzielnie.