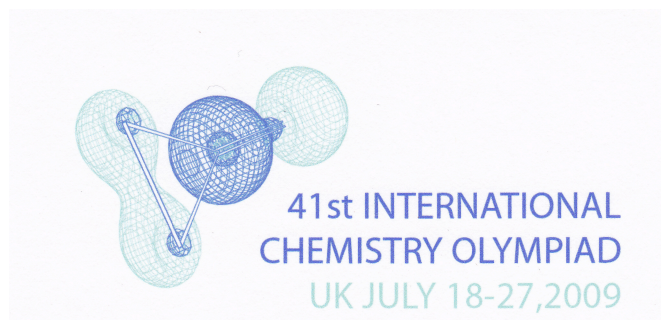




Marek Orlik  
Karolina Pułka

**41. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna  
Cambridge, 18-27 lipca 2009 r.**

**Stałe fizyczne**

| Nazwa                       | Symbol           | Wartość                                     |
|-----------------------------|------------------|---------------------------------------------|
| Stała Avogadra              | $N_A$            | $6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$    |
| Stała Boltzmannna           | $k_B$            | $1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$   |
| Stała gazowa                | $R$              | $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  |
| Stała Faradaya              | $F$              | $96485 \text{ C mol}^{-1}$                  |
| Prędkość światła            | $c$              | $2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$       |
| Stała Plancka               | $h$              | $6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$        |
| Ciśnienie standardowe       | $p^\circ$        | $10^5 \text{ Pa}$                           |
| Ciśnienie atmosferyczne     | $p_{\text{atm}}$ | $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$            |
| Zero skali Celsjusza        |                  | $273,15 \text{ K}$                          |
| Przyspieszenie grawitacyjne | $g$              | $9,807 \text{ m s}^{-2}$                    |
| Magneton Bohra              | $\mu_B$          | $9,274015 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ |

## Pomocne wzory

Objętość sześcianu

$$V = l^3$$

Objętość kuli

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Energia potencjalna pola grawitacyjnego

$$E = mgh$$

Równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT$$

Równanie Arrheniusa

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

Spinowy moment magnetyczny

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \text{ magnetonów Bohra}$$

## ZADANIA TEORETYCZNE

### Zadanie 1

### Wyznaczanie przybliżonej wartości stałej Avogadra

Do wyznaczania stałej Avogadra stosowano wiele metod. Poniżej opisane są trzy różne sposoby postępowania.

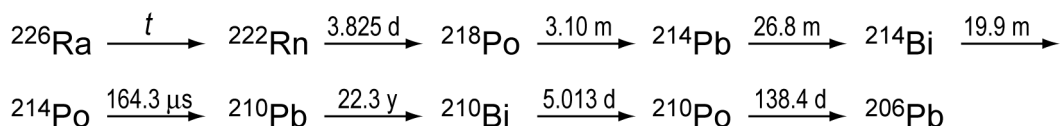
#### Metoda A – z danych dyfrakcyjnych promieniowania X (współczesna)

Komórka elementarna jest najmniejszym, powtarzającym się elementem struktury krystalicznej. Na podstawie badań dyfrakcji promieniowania X wykazano, że komórka elementarna kryształu złota ma strukturę sześcienną, ściennie centrowaną (tzn. środek atomu jest umieszczony w każdym wierzchołku sześcianu i na środku każdej ściany). Długość krawędzi komórki elementarnej wynosi 0,408 nm.

- Narysuj schemat komórki elementarnej i oblicz, ile atomów Au zawartych jest w tej komórce.
- Gęstość Au wynosi  $1,93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ . Oblicz objętość i masę sześcienną komórki elementarnej.
- Na tej podstawie oblicz masę atomu złota i stałą Avogadra, przyjmując, że względna masa atomowa Au wynosi 196,97.

#### Metoda B – na podstawie rozpadu radioaktywnego (Rutherford, 1911)

Szereg promieniotwórczy  $^{226}\text{Ra}$  przedstawia się następująco:



Pokazane na schemacie wartości to czasy połowicznego rozpadu w następujących jednostkach:  $y$  = lata,  $d$  = dni,  $m$  = minuty. Pierwszy etap rozpadu, któremu odpowiada symbol  $t$ , charakteryzuje się czasem połowicznego rozpadu znacznie dłuższym od pozostałych czasów.

d) Wskaż w poniższej tabeli, które przejścia są rozpadami  $\alpha$ , a które - rozpadami  $\beta$ .

|                                                   | Rozpad $\alpha$ | Rozpad $\beta$ |
|---------------------------------------------------|-----------------|----------------|
| $^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$ |                 |                |
| $^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$ |                 |                |
| $^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$ |                 |                |
| $^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$ |                 |                |
| $^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$ |                 |                |
| $^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$ |                 |                |
| $^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$ |                 |                |
| $^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$ |                 |                |
| $^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$ |                 |                |

- e) Próbkę zawierającą 192 mg of  $^{226}\text{Ra}$  oczyszczono i pozostawiono na 40 dni. Zidentyfikuj pierwszy izotop w szeregu (z wyjątkiem Ra), który nie osiągnął stanu stacjonarnego.
- f) Metodą scyntylacyjną wyznaczono całkowitą szybkość rozpadu  $\alpha$  jako równą 27,7 GBq (gdzie 1 Bq = 1 zliczenie  $\text{s}^{-1}$ ). Następnie próbkę szczelnie zamknięto na 163 dni. Oblicz, ile cząstek  $\alpha$  powstało.
- g) Po upływie 163 dni próbka zawierała 10,4 mm<sup>3</sup> He, zmierzonego dla 101325 Pa i 273 K. Na podstawie tych danych oblicz stałą Avogadra.
- h) Na podstawie wyznaczonej metodą spektrometrii masowej względnej masy izotopowej  $^{226}\text{Ra}$ , wynoszącej 226,25 i podręcznikowej wartości stałej Avogadra

$(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$  oblicz liczbę atomów  $^{226}\text{Ra}$  w oryginalnej próbce,  $n_{\text{Ra}}$ , stałą rozpadu  $\lambda$  i czas połowicznego rozpadu,  $t_{1/2}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  (w latach). Należy rozważyć tylko rozpady prowadzące do izotopu zidentyfikowanego w punkcie (e), ale z wyłączeniem tego izotopu.

### Metoda C – rozpraszanie cząstek (Perrin, 1909)

Jedną z pierwszych metod dokładnego wyznaczania stałej Avogadra oparta była na badaniu, powstającego w polu grawitacyjnym, pionowego rozkładu cząstek koloidalnych, zawieszonych w wodzie. W jednym z tego typu eksperymentów, cząstki o promieniu  $2,12 \times 10^{-7} \text{ m}$  i gęstości  $1,206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  zawieszono w wodzie umieszczonej w probówce, w  $15^\circ\text{C}$ . Po upływie czasu wystarczającego do ustalenia się stanu równowagi wyznaczono następujące średnie liczby cząstek na jednostkę objętości, odpowiadające czterem wysokościom mierzonym od dna probówki:

| Wysokość / $10^{-6} \text{ m}$        | 5    | 35   | 65   | 95   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| Średnia liczba na jednostkę objętości | 4,00 | 1,88 | 0,90 | 0,48 |

- i) Przyjmując, że cząstki mają kształt kulisty, oblicz masę,  $m$ , cząstki, masę wody wypartej przez tę cząstkę,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  i efektywną masę,  $m^*$ , cząstki w wodzie z uwzględnieniem sił wyporu (tzn. biorąc pod uwagę wypór hydrostatyczny wynikający z wypartej objętości wody). Przyjmij gęstość wody jako równą  $999 \text{ kg m}^{-3}$ .

W stanie równowagi zależność liczby cząstek na jednostkę objętości od wysokości może być opisana modelem wynikającym z rozkładu Boltzmanna:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[ -\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

gdzie  $n_h$  oznacza liczbę cząstek na jednostkę objętości na wysokości  $h$ ,

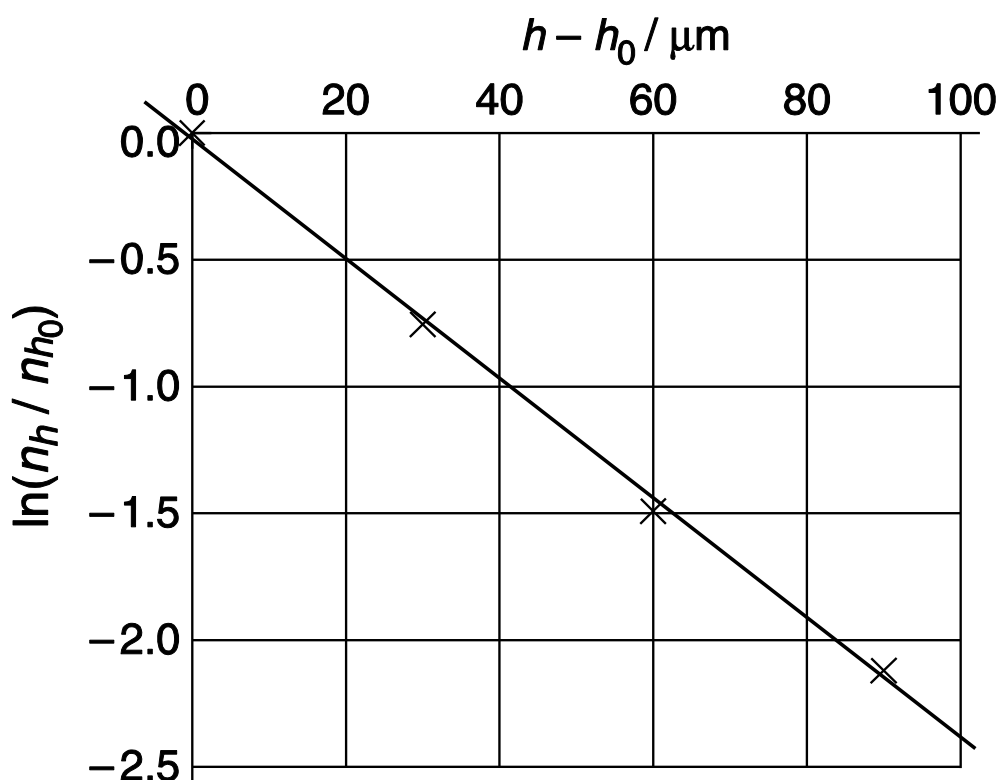
$n_{h_0}$  oznacza liczbę cząstek na jednostkę objętości na wysokości odniesienia  $h_0$ ,

$E_h$  jest energią potencjalną w polu grawitacyjnym, wyrażoną na **mol** cząstek na wysokości  $h$ , względem cząstek na dnie probówki.

$R$  jest stałą gazową, równą  $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Poniżej pokazany jest wykres  $\ln(n_h/n_{h_0})$  względem  $(h - h_0)$ , obrazujący dane z tabeli powyżej. Wysokość odniesienia przyjęto jako odległość  $5 \mu\text{m}$  od dna probówki.





- j) Wyprowadź wyrażenie na nachylenie tego wykresu
- k) Na podstawie tych danych wyznacz stałą Avogadra

## Zadanie 2

### Międzygwiezdna produkcja $\text{H}_2$

Jeśli dwa atomy zderzają się w przestrzeni międzygwiezdnej, energia powstającej cząsteczki jest tak wielka, że ulega ona szybkiej dysocjacji. Jedynie na powierzchni cząstek pyłu atomy wodoru mogą utworzyć trwałe cząsteczki  $\text{H}_2$ . Cząstki pyłu absorbują większość nadmiarowej energii i nowo utworzona cząsteczka  $\text{H}_2$  ulega szybkiej desorpcji. Zadanie to polega na analizie dwóch kinetycznych modeli tworzenia  $\text{H}_2$  na powierzchni cząstki pyłu.

W obu modelach stała szybkości adsorpcji atomów H na powierzchni cząstek pyłu wynosi  $k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Typowa gęstość liczbowa (*number density*) atomów H (rozumiana jako liczba atomów H na jednostkę objętości) w przestrzeni międzygwiezdnej wynosi  $[\text{H}] = 10 \text{ cm}^{-3}$ .

[Uwaga: poniżej możesz traktować liczby zaadsorbowanych na powierzchni atomów i liczbowe gęstości atomów w fazie gazowej analogicznie do tego, jak posługiwałbyś się stężeniami w równaniach kinetycznych. Jednak, w konsekwencji, jednostki stałych szybkości mogą okazać się dla Ciebie nietypowe. Szybkości reakcji mają teraz wymiar liczby atomów lub cząsteczek na jednostkę czasu.]

- a) Oblicz szybkość, z jaką atomy H adsorbują się na cząstce pyłu. Możesz założyć, że ta szybkość jest stała.

Desorpcja atomów H jest procesem pierwszego rzędu względem liczby zaadsorbowanych atomów. Stała szybkości etapu desorpcji wynosi  $k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- b) Zakładając, że zachodzi tylko adsorpcja i desorpcja, oblicz stacjonarną liczbę  $N$  atomów H na powierzchni cząstki pyłu.

Atomy wodoru poruszają się po powierzchni. W momencie spotkania reagują z wytworzeniem  $\text{H}_2$ , który następnie ulega desorpcji. Dwa rozważane modele kinetyczne różnią się sposobem, w jaki modelowo opisany jest ten proces, ale stałe szybkości adsorpcji,  $k_a$ , desorpcji,  $k_d$  i reakcji dwucząsteczkowej,  $k_r$ , są w obu modelach takie same i mają następujące wartości:

$$\begin{aligned} k_a &= 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ k_d &= 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_r &= 5,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

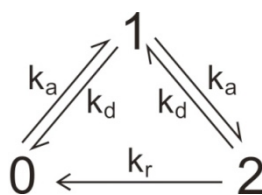
### Model A

Przyjmuje się, że reakcja tworzenia  $\text{H}_2$  jest drugiego rzędu. Na cząstce pyłu szybkość usuwania atomów H przez tę reakcję wyraża się wzorem  $k_r N^2$ .

- c) Napisz równanie opisujące szybkość zmiany  $N$ , uwzględniając adsorpcję, desorpcję i reakcję. Zakładając warunki stanu stacjonarnego, wyznacz wartość  $N$ .
- d) Oblicz szybkość produkcji  $\text{H}_2$  na cząstkę pyłu, odpowiadającą temu modelowi.

### Model B

Model B próbuje analizować prawdopodobieństwo, że cząstki pyłu niosą 0, 1 lub 2 atomy H. Te trzy stany są powiązane przez następujący schemat procesów. Zakłada się, że równocześnie mogą adsorbować się nie więcej niż dwa atomy.



$x_0$ ,  $x_1$  i  $x_2$  oznaczają ułamki cząstek pyłu, znajdujących się, odpowiednio, w stanie 0, 1 lub 2. W opisaną niżej analizę kinetyczną uławkami tymi można posługiwać się tak samo, jak stężeniami. Dla układu w stanie  $m$  o ułamku  $x_m$ , szybkości trzech możliwych procesów wyrażają się zależnościami:

Adsorpcja ( $m \rightarrow m + 1$ ): szybkość =  $k_a[\text{H}]x_m$

Desorpcja ( $m \rightarrow m - 1$ ): szybkość =  $k_d m x_m$

Reakcja ( $m \rightarrow m - 2$ ): szybkość =  $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

- e) Napisz równania opisujące szybkości zmian  $dx_m/dt$ , ułamek  $x_0$ ,  $x_1$  i  $x_2$ .

- f) Zakładając warunki stanu stacjonarnego, wykorzystaj powyższe równania dla wyprowadzenia wyrażenia na stosunki  $x_2/x_1$  i  $x_1/x_0$ , i oblicz te wartości.
- g) Oblicz stacjonarne wartości ułamków  $x_0$ ,  $x_1$  i  $x_2$   
 [Jeśli nie potrafiłeś wyznaczyć stosunków w punkcie (f), przyjmij  $x_2/x_1 = a$  oraz  $x_1/x_0 = b$  i podaj wynik na drodze przekształceń algebraicznych]
- h) Oblicz szybkość produkcji  $H_2$  na cząstkę pyłu wynikającą z tego modelu
- i) Obecnie nie jest możliwe eksperymentalne zmierzenie szybkości tej reakcji, ale najnowsze symulacje komputerowe tej szybkości prowadzą do wartości  $9,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Które z poniższych stwierdzeń są prawdziwe dla danego modelu, w tych warunkach? W poniższej tabeli zaznacz każdy wariant, który uważasz za właściwy.

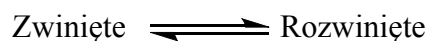
ii)

| Stwierdzenie                                                                                                                             | Model<br>A | Model<br>B | Żaden<br>model |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|----------------|
| Etapem limitującym szybkość jest adsorpcja atomów H.                                                                                     |            |            |                |
| Etapem limitującym szybkość jest desorpcja cząsteczek $H_2$ .                                                                            |            |            |                |
| Etapem limitującym szybkość jest dwucząsteczkowa reakcja atomów H na powierzchni                                                         |            |            |                |
| Etapem limitującym szybkość jest adsorpcja drugiego atomu H.                                                                             |            |            |                |
| Założenie, że reakcja może zachodzić bez względu na liczbę zaadsorbowanych atomów prowadzi do znacznego błędu (przynajmniej o czynnik 2) |            |            |                |
| Ograniczenie do dwóch liczby atomów zaadsorbowanych na cząstce prowadzi do znacznego błędu (przynajmniej o czynnik 2).                   |            |            |                |

### Zadanie 3

#### Zwijanie białek

Dla wielu niskocząsteczkowych białek proces rozwijania ich cząsteczek można przedstawić jako przebieg równowagowy:



Można założyć, że proces zwijania białek jest jednoetapowy. Położenie stanu równowagi układu zależy od temperatury; definiuje się szczególną temperaturę  $T_m$  jako tę, dla której połowa cząsteczek jest rozwinięta, a druga połowa – zwinięta.

Mierzono intensywność sygnału fluorescencyjnego przy długości fali 356 nm, dla próbki  $1,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$  białka – inhibitora 2 chymotrypsyny (CI2), w funkcji temperatury, w zakresie od  $58^\circ\text{C}$  do  $66^\circ\text{C}$ .

| Temp / $^\circ\text{C}$                       | 58 | 60 | 62 | 64 | 66 |
|-----------------------------------------------|----|----|----|----|----|
| Intensywność fluorescencji (jednostki umowne) | 27 | 30 | 34 | 37 | 40 |

Próbka  $1,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ , w której wszystkie cząsteczki białka są zwinięte, jest źródłem sygnału fluorescencyjnego o wartości 21 jednostek, przy długości fali 356 nm. Próbka  $1,0 \mu\text{mol dm}^{-3}$ , w której wszystkie cząsteczki białka są rozwinięte, jest źródłem sygnału fluorescencyjnego o wartości 43 jednostek.

- a) Zakładając, że natężenie fluorescencji każdego składnika jest wprost proporcjonalne do jego stężenia, oblicz ułamek,  $x$ , rozwiniętych cząsteczek, w każdej podanej niżej temperaturze.

| Temp / $^\circ\text{C}$ | 58 | 60 | 62 | 64 | 66 |
|-------------------------|----|----|----|----|----|
| $x$                     |    |    |    |    |    |
|                         |    |    |    |    |    |

- b)** Podaj wyrażenie na stałą równowagi,  $K$ , wyrażoną przez  $x$ , i na tej podstawie oblicz wartości  $K$  dla każdej z podanych niżej temperatur.

|          |    |    |    |    |    |
|----------|----|----|----|----|----|
| Temp /°C | 58 | 60 | 62 | 64 | 66 |
| $K$      |    |    |    |    |    |

- c)** Wyznacz wartość temperatury  $T_m$  dla tego białka (z dokładnością do najbliższego 1°C).

Przy założeniu, że wartości  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  dla procesu rozwijania białka nie zależą od temperatury:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

gdzie  $C$  jest stałą.

- d)** Sporządź odpowiedni wykres i na jego podstawie wyznacz wartości  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  dla procesu rozwijania białka.

[Jeśli nie potrafisz obliczyć wartości  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$ , użyj następujących nieprawidłowych wartości dla udzielenia odpowiedzi na następne punkty zadania:  $\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]

- e)** Oblicz wartość stałej równowagi dla procesu rozwijania białka w 25 °C.

[Jeśli nie potrafisz obliczyć wartości  $K$ , powinieneś użyć następującej nieprawidłowej wartości dla udzielenia odpowiedzi na następne punkty zadania:  $K = 3,6 \times 10^{-6}$  ]

Stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu dla procesu fałdowania białka CI2 można wyznaczyć przez śledzenie zmian intensywności fluorescencji, gdy pozwala się próbce rozwiniętego białka na ponowne zwinięcie (zwykle osiąga się to przez zmianę pH). Dla próbki o stężeniu 1,0  $\mu\text{M}$  rozwiniętego białka, któremu stworzono warunki do ponownego zwijania się, mierzono stężenie rozwiniętego białka w temp. 25°C, otrzymując następujące wyniki:

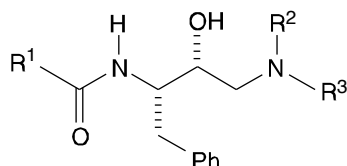
|                                    |   |      |      |      |      |
|------------------------------------|---|------|------|------|------|
| czas / ms                          | 0 | 10   | 20   | 30   | 40   |
| stężenie / $\mu\text{mol dm}^{-3}$ | 1 | 0,64 | 0,36 | 0,23 | 0,14 |

- f) Wykonaj odpowiedni wykres i na jego podstawie wyznacz wartość stałej szybkości dla reakcji *zwijania* białka,  $k_f$ , w 25°C.
- g) Wyznacz wartość stałej szybkości dla reakcji *rozwijania* białka,  $k_u$ , w 25 °C.
- h) W 20 °C stała szybkości procesu *zwijania* białka wynosi  $33 \text{ s}^{-1}$ . Oblicz energię aktywacji dla reakcji *zwijania* tego białka.

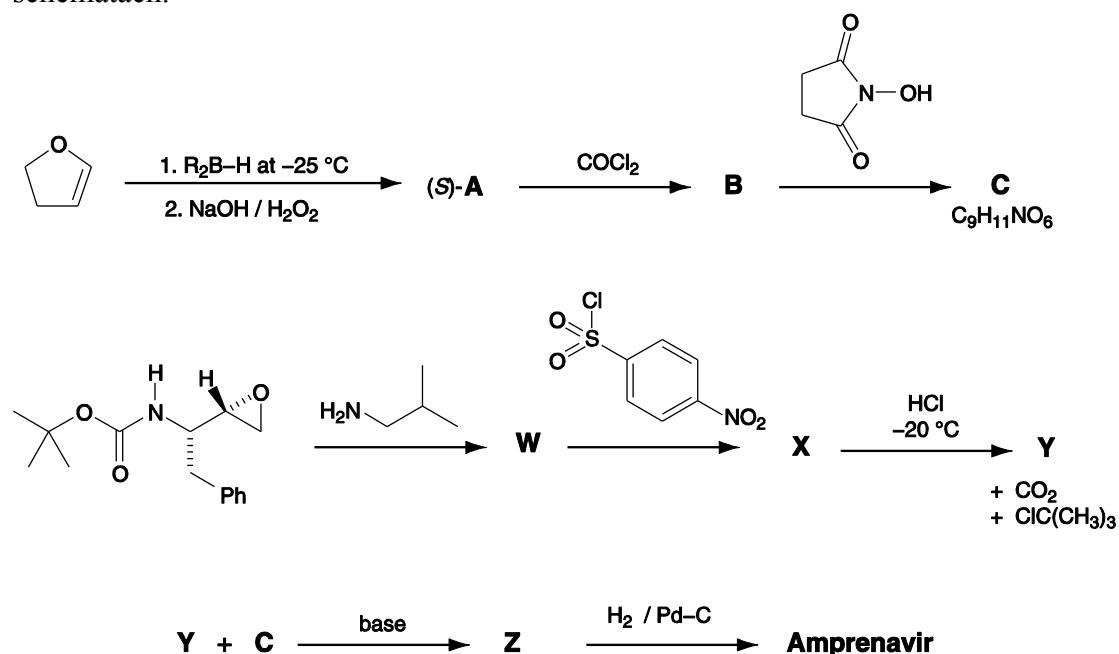
## Zadanie 4

### Synteza Amprenaviru

Jedna z grup leków przeciwko HIV (anti-HIV), znana jako *inhibitory proteaz*, działa przez blokowanie miejsca aktywnego jednego z enzymów biorących udział w oddziaływaniu wirusów w komórce gospodarza. Dwa skuteczne leki, *saquinavir* i *amprenavir*, zawierają jednostkę strukturalną pokazaną poniżej, która naśladuje stan przejściowy w cząsteczce enzymu. W strukturze tej  $R^1$ ,  $R^2$  i  $R^3$  mogą oznaczać dowolny atom (inny niż wodór) bądź grupę atomów.



*Amprenavir* może być otrzymany w sposób pokazany na poniższych schematach.



Reagent  $R_2B-H$  zastosowany w pierwszym etapie jest chiralny. Produkt **A** tworzy się jako enancjomer *S*.

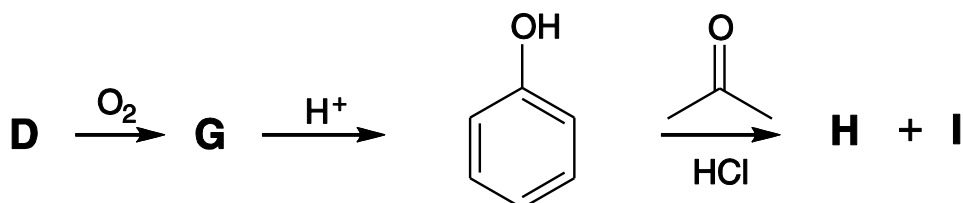
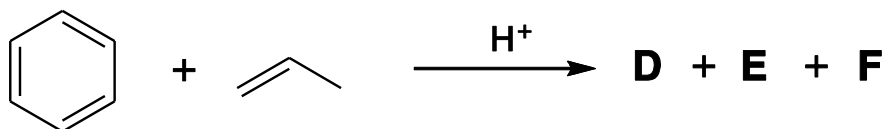
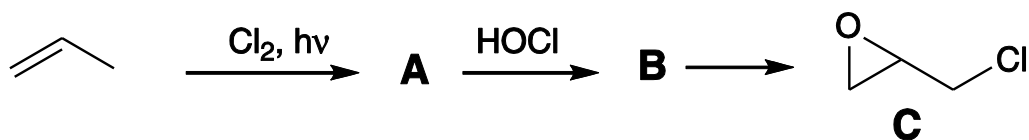
3 z sygnałów w widmie  $^1H$  NMR *Amprenaviru* znikają po wytrząśnięciu z  $D_2O$ :  $\delta$  4,2 (2H),  $\delta$  4,9 (1H) i  $\delta$  5,1 (1H).

Zaproponuj wzory strukturalne **a)** dla produktów pośrednich **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** i **Z**, oraz **b)** dla *Amprenaviru*. Twoje odpowiedzi powinny jasno pokazywać stereochemię każdego centrum.

## Zadanie 5

### Żywice epoksydowe

Synteza żywic epoksydowych to warta wiele bilionów dolarów gałąź światowego przemysłu. Żywice epoksydowe to wysoce wydajne kleje otrzymywane w reakcji bis-epoksydu z diamina. Bis-epoksyd tworzy się ze związku **H** i epichlorohydryny **C**. **C** i **H** mogą być zsyntezowane zgodnie z poniższymi schematami.



Synteza epichlorohydryny **C** zaczyna się od reakcji propenu z chlorem w obecności światła.

- a) Narysuj wzory strukturalne **A** i **B**.
- b) Podaj wzór odpowiedniego reagentu potrzebnego do konwersji **B** w epichlorohydrynę **C**.

Synteza **H** rozpoczyna się od reakcji benzenu z propenem w obecności kwasowego katalizatora, co prowadzi do otrzymania **D** jako produktu głównego oraz **E** i **F** jako produktów ubocznych.

- c) Narysuj wzory strukturalne **D**, **E** i **F** na podstawie poniższych danych:

**D**: Analiza elementarna: C 89,94%, H 10,06%; 6 sygnałów w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR

**E**: Analiza elementarna: C 88,82%, H 11,18%; 4 sygnały w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR

**F**: Analiza elementarna: C 88,82%, H 11,18%; 5 sygnałów w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR

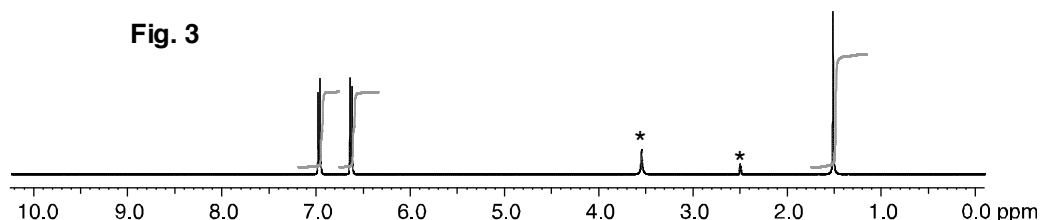
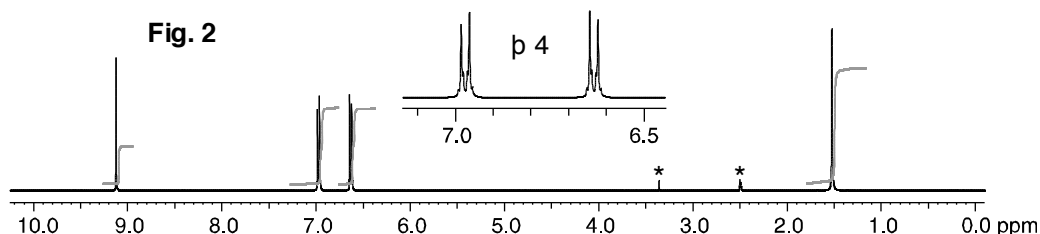
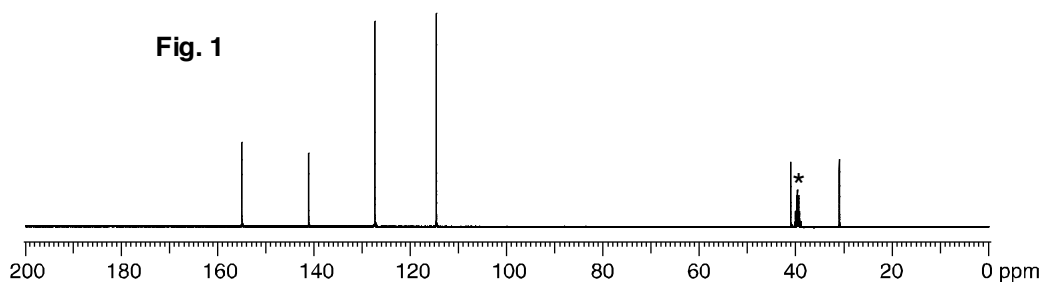
Przepuszczanie gazowego tlenu przez gorący roztwór **D** prowadzi do **G**, który poddany działaniu kwasu tworzy fenol (hydroksybenzen) oraz aceton (propanon).

**G** powoduje zmianę barwy papierka jodaskrobiowego z białego w granatowy. **G** daje 6 sygnałów w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR oraz następujące sygnały w widmie  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  7,78 (1H, s), 7,45-7,22 (5H, m), 1,56 (6H, s); dodatek  $\text{D}_2\text{O}$  powoduje zniknięcie sygnału przy  $\delta = 7,78$ .

- d) Narysuj wzór strukturalny **G**.

Fenol i aceton poddane działaniu kwasu chlorowodorowego tworzą związek **H**. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR związku **H** pokazane jest na Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR tego samego związku pokazane jest na Rys. 2 razem z czterokrotnym rozciągnięciem zakresu 6,5 – 7,1 ppm. Widmo  $^1\text{H}$  NMR zarejestrowane po dodaniu kropli  $\text{D}_2\text{O}$ , pokazane jest na Rys. 3 Piki pochodzące od rozpuszczalników oznaczone są gwiazdką (\*).





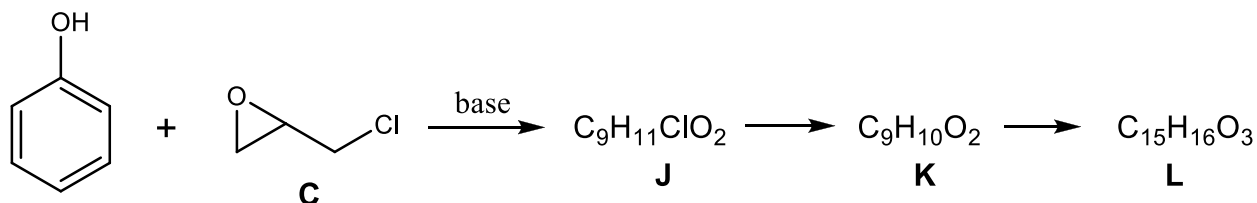
e) Narysuj wzór strukturalny **H**.

f) Narysuj jedną strukturę rezonansową fenolu, wyjaśniającą regioselektywność tworzenia się związku **H**.

W reakcji fenolu z acetonem tworzy się także drugi związek **I**. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR związku **I** zawiera 12 sygnałów. W widmie  $^1\text{H}$  NMR obecne są następujące sygnały:  $\delta$  7,50-6,51 (8H, m), 5,19 (1H, s), 4,45 (1H, s), 1,67 (6H, s); dodatek  $\text{D}_2\text{O}$  powoduje zniknięcie sygnałów przy  $\delta = 5,19$  i 4,45

g) Narysuj wzór strukturalny **I**.

Nadmiar fenolu reaguje z epichlorohydryną **C** w obecności zasady, tworząc związek **L**, który wykazuje 6 sygnałów w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR. Jeśli reakcję zatrzymamy przed jej zakończeniem, wyizolowane mogą być także związki **J** i **K**. Związek **L** tworzy się ze związku **K**, a związek **K** powstaje ze związku **J**.



h) Narysuj wzory strukturalne **J**, **K** i **L**.

Potraktowanie **H** dużym nadmiarem epichlorohydryny **C** i zasady prowadzi do powstania monomerycznego bis-epoksydu **M**. **M** nie zawiera atomów chloru ani grup OH.

i) Narysuj wzór strukturalny **M**.

Potraktowanie **H** niewielkim nadmiarem epichlorohydryny i zasady prowadzi do powstania **N**. **N** ma następującą postać: **grupa końcowa1-[powtarzająca się jednostka]<sub>n</sub>-grupa końcowa2**, gdzie *n* przyjmuje wartość około 10 – 15. **N** nie zawiera atomów chloru oraz zawiera jedną grupę OH na każdą powtarzającą się jednostkę.

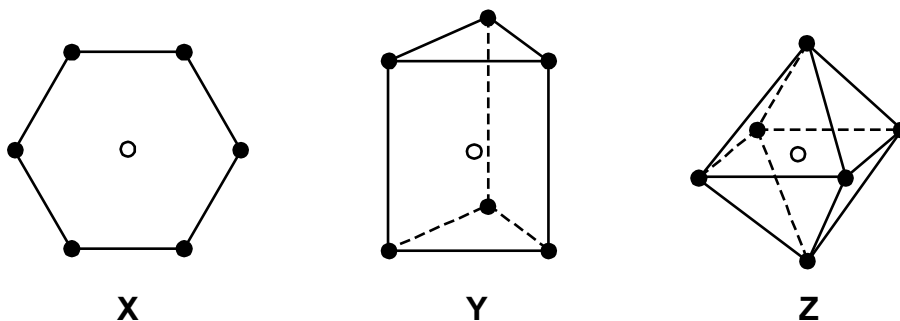
j) Narysuj wzór strukturalny **N** w postaci wskazanej powyżej  
(**grupa końcowa1-[powtarzająca się jednostka]<sub>n</sub>-grupa końcowa2**).

k) Narysuj powtarzającą się jednostkę polimerycznej żywicy epoksydowej **O** otrzymanej w reakcji bis-epoksydu **M** z etano-1,2-diaminą.

## Zadanie 6

### Kompleksy metali przejściowych

Alfred Werner stosował technikę „liczenia izomerów” („*isomer counting*”) do przewidywania struktury kompleksów metali o liczbie koordynacyjnej sześć. Trzy z rozważanych przez niego geometrycznych kształtów cząsteczek, są pokazane poniżej.



W każdej ze struktur, puste kółeczko wskazuje położenie centralnego atomu metalu, a wypełnione kółeczka wskazują położenia ligandów. Struktura **X** ma postać płaską sześciokątną, struktura **Y** trygonalnego pryzmatu, a struktura **Z** jest oktaedryczna.

Dla każdego z powyższych kształtów geometrycznych, istnieje tylko jedna struktura, gdy wszystkie ligandy są jednakowe, tzn. jeśli kompleks ma wzór ogólny  $MA_6$ , gdzie A jest ligandem. Jednak, kiedy achiralne ligandy A są zastępowane przez jeden lub więcej achiralnych ligandów, istnieje możliwość tworzenia izomerów geometrycznych dla każdej ze struktur. Możliwe jest także, że jeden lub więcej izomerów geometrycznych będzie optycznie czynnych i będzie istnieć jako para enancjomerów.

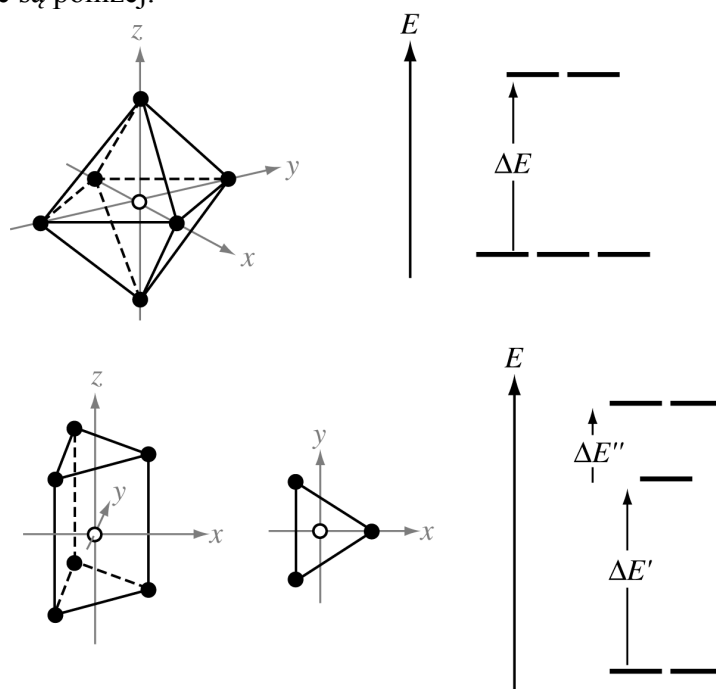
a) Wypełnij tabelę poniżej, wskazując ile izomerów geometrycznych może powstawać dla każdej ze struktur **X**, **Y**, i **Z** jeśli jednokleszczowe ligandy A zostaną zastąpione przez jednokleszczowe ligandy B lub przez symetryczne ligandy dwukleszczowe,

oznaczone jako C—C. Dwukleszczowy ligand C—C może przyłączać się jedynie w sąsiadujących ze sobą miejscach, tzn. w tych, które połączone są liniami na rysunkach struktur **X**, **Y**, i **Z**.

Dla każdego przypadku wpisz liczbę izomerów geometrycznych w tabeli poniżej. Jeśli jeden z izomerów istnieje jako para enancjomerów, dodaj gwiazdkę, \*, w odpowiednim polu. Jeśli dwa izomery istnieją jako dwie pary enancjomerów, dodaj dwie gwiazdki i tak dalej. Na przykład, jeśli myślisz, że istnieje pięć izomerów geometrycznych dla konkretnej struktury, z których trzy istnieją jako pary enancjomerów, napisz 5\*\*\*.

|                                    | Liczba przewidywanych izomerów geometrycznych |                             |                  |
|------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|                                    | Struktura płaska sześciokątna <b>X</b>        | Pryzmat trygonalny <b>Y</b> | Oktaedr <b>Z</b> |
| MA <sub>6</sub>                    | 1                                             | 1                           | 1                |
| MA <sub>5</sub> B                  |                                               |                             |                  |
| MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub>     |                                               |                             |                  |
| MA <sub>3</sub> B <sub>3</sub>     |                                               |                             |                  |
| MA <sub>4</sub> (C—C)              |                                               |                             |                  |
| MA <sub>2</sub> (C—C) <sub>2</sub> |                                               |                             |                  |
| M(C—C) <sub>3</sub>                |                                               |                             |                  |

Nie są znane kompleksy, które przyjmują geometrię płaską heksagonalną **X**, ale znane są takie, które przyjmują geometrię trygonalnego pryzmatu **Y** i oktaedru **Z**. W tych kompleksach, orbitale pochodzące od orbitali d metalu, mają różne energie w zależności od geometrii kompleksu. Schematy rozszczepienia orbitali dla trygonalnego pryzmatu oraz oktaedru, pokazane są poniżej.



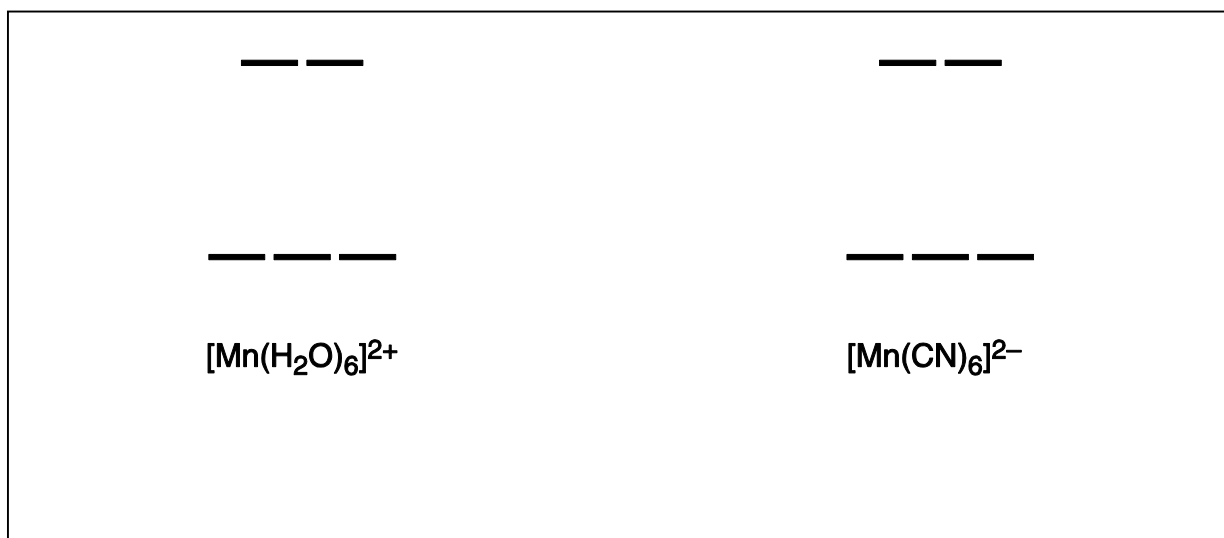
Różnice energii  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$  i  $\Delta E''$  są specyficzne dla danego kompleksu.

- b) Dla każdego z poniższych schematów rozszczepienia orbitali d, przypisz każdemu z nich odpowiednie oznaczenie.

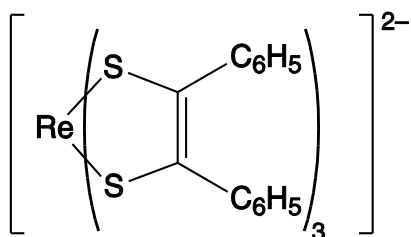


Oba kompleksy:  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  i  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$  są oktaedryczne. Jeden z nich wykazuje moment magnetyczny 5,9 BM, a drugi - moment magnetyczny 3,8 BM, ale to ty musisz zdecydować, który moment magnetyczny przypisać któremu kompleksowi.

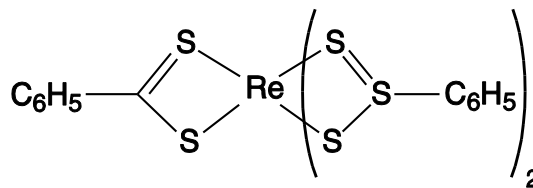
- c) Na poniższym diagramie, narysuj rozmieszczenie elektronów dla każdego z tych kompleksów.



Zmierzono momenty magnetyczne pokazanych niżej kompleksów **A** i **B** i okazało się, że są one równe 1,9 i 2,7 BM, ale to ty musisz zdecydować, którym kompleksom je przypisać.



**A**



**B**

- d) Narysuj schematy rozszczepienia orbitali dla powyższych dwóch kompleksów, z zaznaczeniem sposobu rozmieszczenia elektronów.

Kompleksy oktaedryczne są dużo bardziej powszechne niż związki o strukturze trygonalnego pryzmatu. Werner wyizolował pięć związków **C** – **G** zawierających tylko Co(III), Cl i NH<sub>3</sub>, z których każdy zawierał jedną oktaedryczną jednostkę kompleksową. (W rzeczywistości istnieje także szósty związek, ale Werner nie potrafił go wyizolować). Pięć związków Wernera wykazywało przewodnictwo molowe pokazane niżej. Przewodnictwa zostały wyekstrapolowane do nieskończonego rozcieńczenia i wyrażone w jednostkach umownych. Związek **G** nie reaguje z wodnym roztworem AgNO<sub>3</sub>; związki **C**, **D**, i **E** reagują w różnych stosunkach stechiometrycznych z wodnym roztworem AgNO<sub>3</sub>; **E** i **F** reagują w tym samym stosunku stechiometrycznym z wodnym roztworem AgNO<sub>3</sub>.

|                      | <b>C</b> | <b>D</b> | <b>E</b> | <b>F</b> | <b>G</b> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| przewodnictwo molowe | 510      | 372      | 249      | 249      | ~0       |

- e) W takim stopniu, jak to możliwe, zaproponuj strukturę każdego ze związków **C** – **G**.

Werner był także pierwszym, który rozdzielił enancjomery oktaedrycznego związku **H**, nie zawierającego atomów węgla. Związek **H** składa się tylko z kobaltu, amoniaku, chlorków i form tlenu, którymi mogą być: H<sub>2</sub>O, HO<sup>-</sup> lub O<sup>2-</sup>. Związek zawiera oktaedrycznie skoordynowane jony kobaltu. Cała ilość chlorków jest łatwa do usunięcia ze związku w trakcie miareczkowania wodnym roztworem azotanu srebra. Na reakcję z całą ilością chlorków, zawartych w próbce 0,2872 g związku **H** (nie zawierającego wody krystalizacyjnej) potrzeba 22,8 cm<sup>3</sup> 0,100 mol dm<sup>-3</sup> roztworu azotanu srebra.

- f) Oblicz zawartość chlorków w **H**, w procentach masowych.

**H** jest odporne na działanie kwasów, ale ulega hydrolizie w środowisku alkalicznym. Próbkę 0,7934 g związku **H** (nie zawierającego wody krystalizacyjnej) ogrzewano z nadmiarem wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Utworzył się tlenek kobaltu(III) i wywiązał się gazowy amoniak. Wytworzony amoniak oddestylowano i pochłonięto w 50,0 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu HCl o stężeniu 0,500 mol dm<sup>-3</sup>. Zbojętnienie pozostałej ilości HCl wymagało 24,8 cm<sup>3</sup> 0,500 mol dm<sup>-3</sup> wodnego roztworu KOH.

Pozostałą zawieszinę tlenku kobaltu(III) ochłodzono, dodano ok. 1 g jodku potasu i mieszaninę tę zakwaszono wodnym roztworem HCl. Uwolniony jod odmiareczkowano całkowicie, zużywając na to 21,0 cm<sup>3</sup> 0,200 mol dm<sup>-3</sup> wodnego roztworu tiosiarczanu sodu.

- g) Oblicz zawartość amoniaku w **H**, w procentach masowych
- h) Napisz równanie reakcji tlenku kobaltu(III) z jodkiem potasu w wodnym roztworze kwasu.
- i) Oblicz zawartość kobaltu w **H**, w procentach masowych.
- j) Na drodze obliczeniowej zidentyfikuj formę występowania tlenu w **H**. Pokaż sposób postępowania.
- k) Podaj empiryczny wzór **H**.
- l) Zaproponuj strukturę chiralnego związku **H**.

## ZADANIA LABORATORYJNE

### Sprzęt

| Aparatura                                                                                 | Ilość |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Zadanie 1:</b>                                                                         |       |
| Zlewka szklana (25 cm <sup>3</sup> )                                                      | 1     |
| Duża metalowa łopatką                                                                     | 1     |
| Mała metalowa łopatką                                                                     | 1     |
| Płasko zakończona szklana bagietka                                                        | 1     |
| Pompka wodna                                                                              | 1     |
| Kolba ssawkowa Buchnera (250 cm <sup>3</sup> )                                            | 1     |
| Gumowa okrągła uszczelka do kolby Buchnera                                                | 1     |
| Porcelanowy lejek Hirscha                                                                 | 1     |
| Fiolka na surowy produkt A, oznaczona 'CPA'                                               | 1     |
| Słoik z pokrywką do analizy TLC z bibułą filtracyjną w środku                             | 1     |
| Płytki TLC (w przezroczystej torebce z zamknięciem, oznaczonej numerem kodowym Zawodnika) | 3     |
| Kapilary do analizy TLC                                                                   | 6     |
| Kolba stożkowa (100 cm <sup>3</sup> )                                                     | 3     |
| Magnetyczny element mieszający (mieszadło)                                                | 1     |
| Mieszadło z płytą grzejącą                                                                | 1     |
| Lejek szklany (75 mm)                                                                     | 1     |
| Sprężynowy uchwyt do trzymania probówek                                                   | 1     |
| Lejek Buchnera                                                                            | 1     |
| Tacka polistyrenowa (łaźnia lodowa)                                                       | 1     |
| Fiolka na przekrystalizowany produkt A, oznaczona 'RPA' oraz numerem kodowym Zawodnika.   | 1     |

|                                                               |   |
|---------------------------------------------------------------|---|
| Przezroczysta torebka z zamknięciem zawierająca:              | 1 |
| • Papierki wskaźnikowe pH oraz skalę barwną                   | 1 |
| • Bibułę filtracyjną do lejka Hirscha                         | 2 |
| • Bibułę filtracyjną do sączenia na gorąco                    | 2 |
| • Bibułę filtracyjną do lejka Buchnera                        | 2 |
| <b>Zadanie 2:</b>                                             |   |
| Biureta (50 cm <sup>3</sup> )                                 | 1 |
| Cylinder miarowy (25 cm <sup>3</sup> )                        | 1 |
| Kolba stożkowa (250 cm <sup>3</sup> )                         | 4 |
| Lejek plastikowy (40 mm)                                      | 1 |
| <b>Zadanie 3:</b>                                             |   |
| Wysokie plastikowe naczynie                                   | 1 |
| Konduktometr                                                  | 1 |
| Gumowa gruszka do pipet (50 cm <sup>3</sup> )                 | 1 |
| Pipeta (50 cm <sup>3</sup> )                                  | 1 |
| Kolba miarowa (250 cm <sup>3</sup> )                          | 1 |
| Biureta (50 cm <sup>3</sup> )                                 | 1 |
| Lejek plastikowy (40 mm)                                      | 1 |
| Kartka papieru milimetrowego z oznaczonymi osiami             | 1 |
| <b>Do użycia w więcej niż jednym zadaniu:</b>                 |   |
| Ołówek                                                        | 1 |
| Marker                                                        | 1 |
| Koperta oznaczona numerem kodowym Zawodnika                   | 1 |
| Tryskawka zawierająca wodę destylowaną (500 cm <sup>3</sup> ) | 1 |
| Łącznik do łap                                                | 4 |
| Łapa                                                          | 4 |
| Statyw laboratoryjny (tylko na Wydziale Zoologii)             | 3 |
| Cylinder miarowy (10 cm <sup>3</sup> )                        | 1 |
| Papier toaletowy do czyszczenia                               |   |
| Jednorazowe pipety plastikowe (3 cm <sup>3</sup> )            | 8 |
| <b>Stanowisko zbiorcze:</b>                                   |   |
| Lampa UV                                                      |   |
| Waga (do 3 miejsc po przecinku)                               |   |
| Oznaczone pojemniki na zlewki EDTA, miedzi i srebra           |   |
| Fioletowe rękawiczki nitrylowe we wszystkich rozmiarach       |   |
|                                                               |   |

## Odczynniki na stanowisku indywidualnym

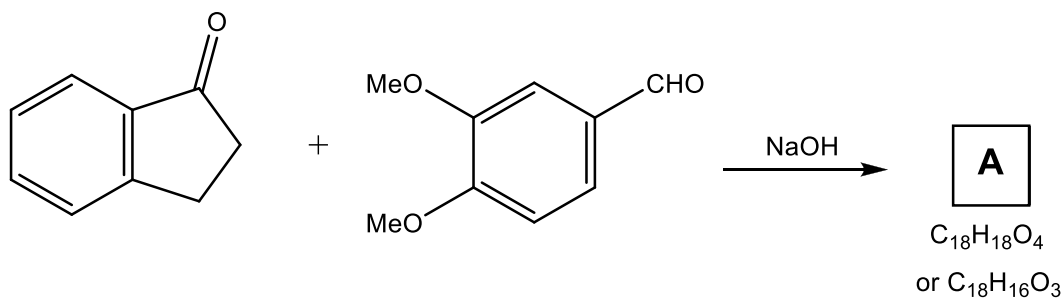
| Odczynniki chemiczne                                                                                                                                                      |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| <b>Zadanie 1:</b>                                                                                                                                                         |  |  |
| 3,4-dimetoksybenzaldehyd: 0,50 g odważone we fiolce oznaczonej 'DMBA 0,5 g'.                                                                                              |  |  |
| 1-indanon: 0,40 g odważone we fiolce.                                                                                                                                     |  |  |
| NaOH: 0,10 g odważone we fiolce.                                                                                                                                          |  |  |
| HCl (roztwór 3,0M): 10 cm <sup>3</sup> w butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> .                                                                                         |  |  |
| Eter dietylowy:Heptan (1:1): 25 cm <sup>3</sup> w butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> , oznaczonej 'Et <sub>2</sub> O:Heptane (1:1)'.                                  |  |  |
| Octan etylu (ethyl ethanoate): 1 cm <sup>3</sup> w małej fiolce.                                                                                                          |  |  |
| Próbka 1-indanonu rozpuszczona w octanie etylu: 1.0 cm <sup>3</sup> w małej fiolce oznaczonej '1-indanone in ethyl ethanoate'.                                            |  |  |
| Próbka 3,4-dimetoksybenzaldehydu rozpuszczona w octanie etylu: 1.0 cm <sup>3</sup> w małej fiolce, oznaczonej 'DMBA in ethyl ethanoate'.                                  |  |  |
| Etanol (mieszanina 9:1 z H <sub>2</sub> O): 100 cm <sup>3</sup> w butelce o objętości 125 cm <sup>3</sup> , oznaczonej 'EtOH:H <sub>2</sub> O (9:1)'.                     |  |  |
| <b>Zadanie 2:</b>                                                                                                                                                         |  |  |
| Kompleksy nieorganiczne: trzy próbki o masie około 0,1 g, dokładnie odważone we fiolkach, oznaczonych 'Sample 1', 'Sample 2', 'Sample 3'.                                 |  |  |
| Kompleksy nieorganiczne: trzy próbki o masie około 0,2 g, dokładnie odważone we fiolkach, oznaczonych 'Sample 4', 'Sample 5' and 'Sample 6'.                              |  |  |
| Bufor amonowy o pH 10: 10 cm <sup>3</sup> w szklanej, przezroczystej butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> , oznaczonej 'pH 10 ammonium buffer'.                         |  |  |
| Wskaźnik Mureksyd (roztwór w H <sub>2</sub> O): 10 cm <sup>3</sup> w przezroczystej, szklanej butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> .                                    |  |  |
| Disodowa sól EDTA (0,0200 M roztwór w H <sub>2</sub> O): 150 cm <sup>3</sup> w przezroczystej, szklanej butelce o objętości 250 cm <sup>3</sup> .                         |  |  |
| Kwas octowy (ethanoic acid): 10 cm <sup>3</sup> w szklanej, przezroczystej butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> .                                                       |  |  |
| Wskaźnik 2,7-dichlorofluoresceina (roztwór w mieszninie 7:3 EtOH:H <sub>2</sub> O): 10 cm <sup>3</sup> w szklanej przezroczystej butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> . |  |  |
| Dekstryna (2% w H <sub>2</sub> O): 25 cm <sup>3</sup> w butelce o objętości 30 cm <sup>3</sup> .                                                                          |  |  |
| Azotan srebra (0,1000M roztwór w H <sub>2</sub> O): 150 cm <sup>3</sup> w brązowej, szklanej butelce o objętości 250 cm <sup>3</sup> .                                    |  |  |
| <b>Zadanie 3:</b>                                                                                                                                                         |  |  |
| Dodecylosiarczan sodu (99%): około 4,3 g, dokładnie odważone we fiolce oznaczonej 'SDS'.                                                                                  |  |  |
| Roztwór do kalibracji konduktometru ( <i>Conductivity solution</i> ) 'HI 70031': 20 cm <sup>3</sup> w szaszetce.                                                          |  |  |



## Zadanie laboratoryjne 1

### Przyjazna dla środowiska kondensacja aldolowa

W celu stworzenia bardziej przyjaznych dla środowiska warunków prowadzenia reakcji, coraz większą wagę przykładą się do minimalizowania dużych ilości rozpuszczalników stosowanych w takich procesach. Opisane niżej doświadczenie polega na przeprowadzeniu kondensacji aldolowej bez rozpuszczalnika.



1. Do zlewki o poj. 25 cm<sup>3</sup> dodaj 3,4-dimetoksybenzaldehyd (DMBA 0,50 g, 3,0 mmol) oraz 1-indanon (0,40 g, 3,0 mmol). Użyj metalowej łopatkki do zdrapywania i ucierania tych dwóch ciał stałych tak długo, aż powstanie z nich przezroczysty olej.

2. Do mieszaniny reakcyjnej dodaj NaOH (0,1 g, 2,5 mmol), rozdrobniij wszelkie utworzone grudki i kontynuuj zdrapywanie i ucieranie, aż mieszanina reakcyjna stanie się ciałem stałym.

3. Odstaw mieszaninę na 20 minut. Następnie dodaj 4 cm<sup>3</sup> HCl (3 mol dm<sup>-3</sup> wodny roztwór) i drap ściankę na całej wewnętrznej powierzchni zlewki, aby całkowicie zdrapać z niej produkt. Użyj bagietki z płaskim zakończeniem do rozgniatawania wszelkich pojawiających się grudek.

a) Zmierz i zapisz pH roztworu.

4. Wyizoluj surowy produkt na drodze sączenia pod próżnią, używając lejka Hirscha. Przemyj zlewkę za pomocą 2 cm<sup>3</sup> HCl (3 mol dm<sup>-3</sup> wodny roztwór) i cieczą tą przemyj surowy produkt na lejku Hirscha, kontynuując zasysanie powietrza przez 10 minut, aby ułatwić wysuszenie substancji.

b) Wyznacz i zapisz masę surowego produktu (który może być jeszcze nieco mokry), używając do tego celu fiołki z napisem 'CPA' jako pojemnika na tę substancję.

5. Za pomocą techniki TLC oceń, czy reakcja zaszła całkowicie, używając mieszaniny Et<sub>2</sub>O:heptan (1:1) jako eluentu. Na stanowisku znajdują się roztwory obu wyjściowych substancji w octanie etylu. Surowy produkt jest rozpuszczalny w octanie etylu. [Uwaga: masz

do dyspozycji 3 płytki TLC. Możesz użyć wszystkich, ale do oceny musisz przedłożyć tylko *jedną*, umieszczając ją w przezroczystej torebce z zamknięciem, oznaczonej Twoim numerem kodowym. To musi być ta sama płytka, której obraz narysujesz w swoim Arkuszu Odpowiedzi].

c) Używając lampy UV do wizualizacji plamek, obrysuj ołówkiem kontur każdej plamki na płytce, aby wskazać ich położenie, skopiuj obraz płytki do swojego arkusza odpowiedzi i umieść płytkę w przezroczystej torebce z zamknięciem, oznaczonej Twoim numerem kodowym. Wyznacz i zapisz odpowiednie wartości  $R_f$ .

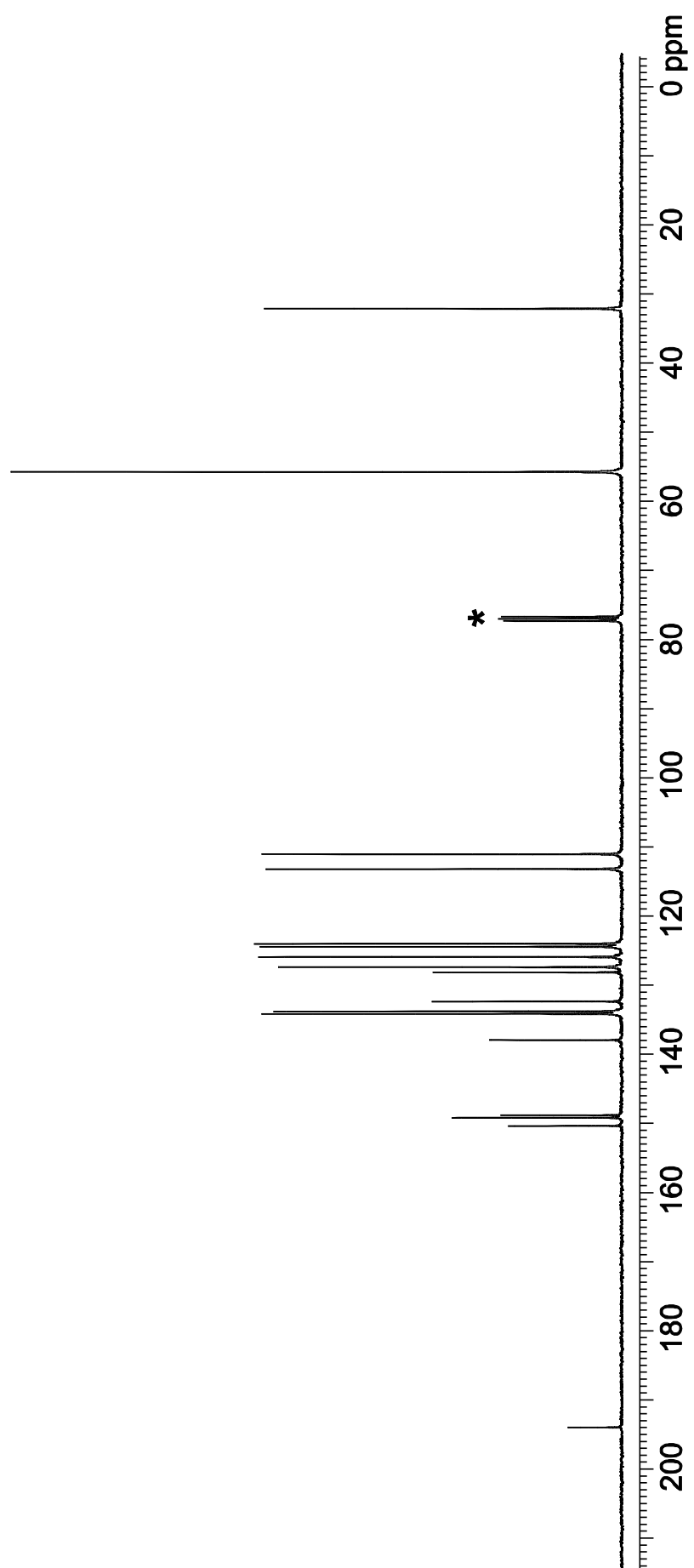
6. Używając kolby stożkowej o poj.  $100\text{ cm}^3$  z mieszadłem magnetycznym na dnie, przeprowadź krystalizację produktu z mieszaniny 9:1 EtOH:H<sub>2</sub>O (Uwaga: Sączenie na gorąco, przeprowadzone za pomocą dostarczonego szklanego lejka jest niezbędne, aby usunąć małe ilości nierozpuszczalnych zanieczyszczeń). Wszelkie grudki można rozkruszyć za pomocą bagietki o płaskim zakończeniu. Pozostaw kolbkę stożkową z przesączem tak długo, aby ochłodziła się do temperatury pokojowej, a następnie ochłódź ją w łaźni lodowej (używając polistyrenowej tacki do jej sporządzenia) przez godzinę, a potem odsącz stały produkt za pomocą lejka Buchnera. Zasysaj powietrze przez 10 minut, aby wysuszyć ten produkt. Następnie przenieś go do fiolki oznaczonej Twoim numerem kodowym i napisem 'RPA'.

d) Zapisz masę oczyszczonego produktu.

e) Korzystając z informacji zawartych w Arkuszu Odpowiedzi, określ możliwe struktury produktu **A**.

f) Na następnej stronie pokazane jest widmo  $^{13}\text{C}$  NMR substancji **A**. Piki odpowiadające rozpuszczalnikowi,  $\text{CDCl}_3$ , oznaczone są gwiazdką. Na podstawie tego widma zdecyduj, który wzór odpowiada związkowi **A**. Zaznacz swój wybór w Arkuszu Odpowiedzi.

g) Oblicz procentową wydajność oczyszczonego produktu na podstawie wzoru, jaki przypisałeś jego strukturze.



## Zadanie laboratoryjne 2

### Analiza kompleksu miedzi(II)

Masz do dyspozycji próbkę nieorganicznego kompleksu miedzi(II), którego anion zawiera miedź, chlor i tlen. Przeciwnionem jest kation tetrametyloamoniowy. Substancja nie zawiera wody krystalizacyjnej. Twoim zadaniem jest miareczkowe oznaczenie zawartości jonów miedzi i jonów chlorkowych, i na tej podstawie wyznaczenie składu kompleksu.

#### *Miareczkowe oznaczenie zawartości jonów miedzi*

1. Masz do dyspozycji trzy dokładnie odważone próbki kompleksu miedzi, każdą o masie ok. 0,1 g. Próbki te oznaczone są jako "Sample 1", "Sample 2", "Sample 3" i mają ponadto podaną dokładną masę kompleksu miedzi. Weź pierwszą z tych próbek, zapisz masę próbki i przenieś ją całą ilościowo do kolbki stożkowej o poj. 250 cm<sup>3</sup>, używając ok. 25 cm<sup>3</sup> wody.
2. Dodaj tyle buforu amonowego o pH 10, aby tworzący się początkowo osad zaczął się właśnie rozpuszczać (ok. 10 kropli).
3. Dodaj 10 kropli wskaźnika – mureksydu.
4. Miareczkuj zawartość kolby za pomocą 0.0200 mol dm<sup>-3</sup> roztworu EDTA, aż roztwór zmieni barwę na fioletową, utrzymując się przez przynajmniej 15 sekund. Zapisz objętość roztworu zużytego na to miareczkowanie.
5. Jeśli to potrzebne, powtórz całą procedurę z próbkami o numerach 2 i 3.

Uwaga: Oceniana będzie tylko jedna wartość, podana w Arkuszu Odpowiedzi. Może to być wartość średnia lub pojedyncza wartość, która wydaje Ci się najbardziej wiarygodna.

- a) Oblicz objętość roztworu EDTA potrzebną do całkowitego przereagowania z 0,100 g kompleksu.
- b) Napisz równanie reakcji przebiegającej w trakcie miareczkowania.
- c) Oblicz zawartość miedzi w próbce, w procentach masowych.

Przed rozpoczęciem miareczkowania służącego oznaczaniu jonów chlorkowych musisz przemyć biuretę. Jakikolwiek pozostałości roztworu EDTA mogą być przelane do specjalnych zlewek oznaczonych 'EDTA'.

### *Miareczkowe oznaczenie zawartości jonów chlorkowych*

1. Masz do dyspozycji trzy dokładnie odważone próbki kompleksu miedzi, każdą o masie ok. 0,2 g. Oznaczone są one jako “Sample 4”, “Sample 5”, “Sample 6” oraz podane są na nich dokładne masy kompleksu miedzi. Weź pierwszą z tych próbek, zapisz masę próbki i ilościowo przenieś całą jej ilość do kolbki stożkowej o poj. 250 cm<sup>3</sup>, używając ok. 25 cm<sup>3</sup> wody.

2. Dodaj 5 kropli kwasu octowego (ang. ethanoic acid), a następnie 10 kropli wskaźnika dichlorofluoresceiny oraz 5 cm<sup>3</sup> dekstryny (2% zawiesina w wodzie). Uwaga: Przed dodaniem zawiesiny dekstryny energicznie wytrząśnij zawartość butelki.

3. Miareczkuj zawartość kolbki za pomocą 0,1000 mol dm<sup>-3</sup> roztworu azotanu srebra, mieszając zawartość kolbki ciągle ruchem wirowym, aż biała zawiesina zmieni barwę na różową, która nie znika po zamieszaniu zawartości kolbki.

4. Jeśli to potrzebne, powtórz całą procedurę.

Uwaga: Oceniana będzie tylko jedna wartość, podana w Arkuszu Odpowiedzi. Może to być wartość średnia lub pojedyncza wartość, która wydaje Ci się najbardziej wiarygodna.

d) Oblicz objętość roztworu AgNO<sub>3</sub>, potrzebną do całkowitego przereagowania z 0,200 g kompleksu.

e) Napisz równanie reakcji przebiegającej w trakcie miareczkowania.

f) Oblicz zawartość jonów chlorkowych w próbce, w procentach masowych.

Procentowe zawartości węgla, wodoru i azotu w kompleksie, oznaczone metodą analizy spalenkowej, są następujące:

|                 |               |              |
|-----------------|---------------|--------------|
| Węgiel: 20,87 % | Wodór: 5,17 % | Azot: 5,96 % |
|-----------------|---------------|--------------|

g) Zaznacz w Arkuszu Odpowiedzi, oznaczenie zawartości którego pierwiastka w kompleksie obarczone jest największym błędem procentowym

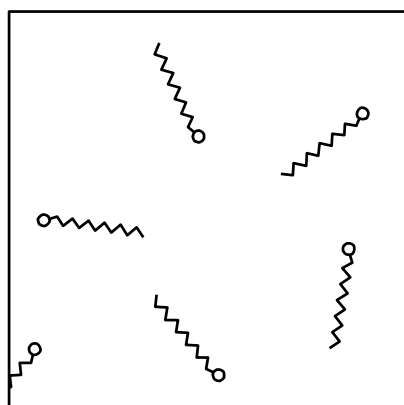
h) Wyznacz wzór kompleksu miedzi. Pokaż sposób rozumowania.

## Zadanie laboratoryjne 3

### Krytyczne stężenie micelarne związku powierzchniowo czynnego

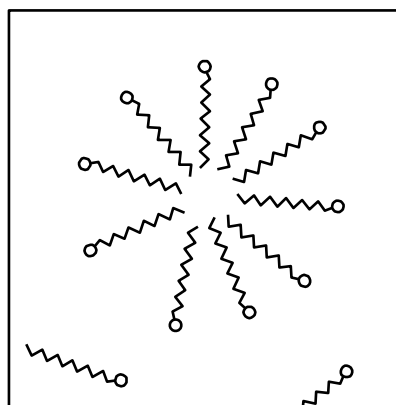
Związki powierzchniowo czynne są szeroko stosowane jako składniki wielu substancji czyszczących codziennego użytku, takich jak np. szampony lub detergenty do prania. Jednym z takich związków powierzchniowo aktywnych jest SDS (ang. sodium *n*-dodecyl sulfate,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ), o względnej m. cz. 288,37.

Bardzo rozcieńczone roztwory tego powierzchniowo czynnego związku składają się z indywidualnych solwatowanych cząsteczek SDS. Jeśli jednak stężenie to jest stopniowo zwiększane powyżej pewnej szczególnej wartości, stężenie monomerycznego SDS nie ulega zmianie, ale za to związek powierzchniowo czynny zaczyna tworzyć klasterzy znane jako *micele*. To właśnie micle biorą udział w procesie usuwania tłustych plam i zabrudzeń. Stężenie, dla którego tworzą się micle, nazywane jest *krytycznym stężeniem micelarnym*. Proces ten ilustruje schematyczny rysunek poniżej.



małe stężenie SDS

tylko swobodne monomery



duże stężenie SDS

micle i pewna ilość swobodnych monomerów

W tym doświadczeniu wyznaczysz krytyczne stężenie micelarne SDS za pomocą pomiarów konduktometrycznych roztworów o różnych stężeniach SDS.

1. Masz do dyspozycji ok. 4,3 g SDS, odważonych dokładnie do fiolki, kolbę miarową o poj.  $250\text{ cm}^3$ , biuretę o poj.  $50\text{ cm}^3$ , pipetę jednomiarową o poj.  $50\text{ cm}^3$ , konduktometr, roztwór do kalibracji konduktometru (ang. "conductivity solution") i wysokie plastikowe naczynie.

2. Twoim zadaniem jest zmierzenie przewodnictwa ( $\sigma$ , w  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) wodnych roztworów SDS o różnych stężeniach ( $c$ , do wartości  $30\text{ mmol dm}^{-3}$ ). [Uwaga: możesz założyć, że wszystkie objętości są addytywne].

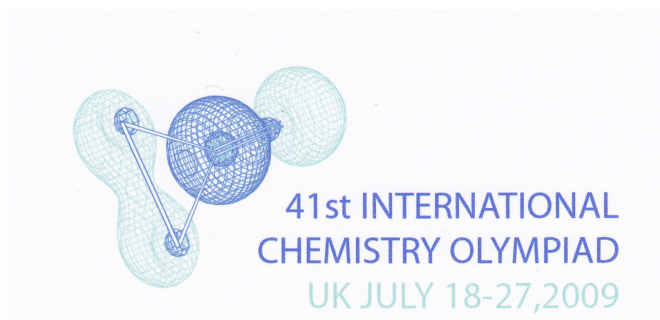
a) Podaj stężenie Twojego podstawowego roztworu SDS.

**b)** Zapisz wyniki swoich pomiarów w tabeli podanej w Arkuszu Odpowiedzi i na dostarczonym papierze milimetrowym sporządź odpowiedni wykres, ilustrujący wyznaczanie krytycznego stężenia micelarnego (CMC).

**c)** Podaj stężenie, dla którego zaczynają tworzyć się micle (krytyczne stężenie micelarne).

### **Uwagi**

- 1) Roztwory SDS łatwo tworzą bąbelki, gdy są potrząsane
- 2) Konduktometr wymaga przynajmniej 50 cm<sup>3</sup> roztworu w plastikowym naczyniu, aby pracować prawidłowo.
- 3) W celu skalibrowania konduktometru:
  - Włącz przyrząd wciskając jeden raz przycisk ON/OFF.
  - Ponownie naciśnij i przytrzymaj przycisk ON/OFF, tym razem przez ok. 3 sekundy, aż zobaczysz na ekranie litery 'CAL', wskazujące, że przyrząd jest w trybie kalibracji. Zwolnij przycisk ON/OFF i wtedy na ekranie zaczną migać napis '1413'. W celu skalibrowania, natychmiast przejdź do następnego etapu, zanim miernik powróci do wyświetlania cyfry '0' na ekranie, co oznaczać będzie wyjście z trybu kalibracji.
  - Zanurz sondę do saszetki z roztworem do kalibracji 'HI 70031', nie przekraczając maksymalnego poziomu zanurzenia.
  - Zamieszaj roztwór delikatnie i poczekaj ok. 20 sekund na potwierdzenie odczytu.
  - Kiedy wyświetlacz przestanie migać, miernik będzie skalibrowany i gotowy do użytku.
  - Oplucz miernik wodą destylowaną i wysusz przed wykonaniem pomiarów.
- 4) Aby przeprowadzić pomiar:
  - Włącz miernik przez naciśnięcie przycisku ON/OFF
  - Zanurz sondę do próbki, nie przekraczając maksymalnego poziomu zanurzenia, ale powyżej minimalnego poziomu zanurzenia.
  - Zamierzaj roztwór delikatnie i poczekaj na ustabilizowanie się odczytu. Miernik automatycznie dostosowuje się do zmian temperatury.
  - Wartość przewodnictwa próbki wyświetli się na ekranie LCD.



Marek Orlik  
Karolina Pułka

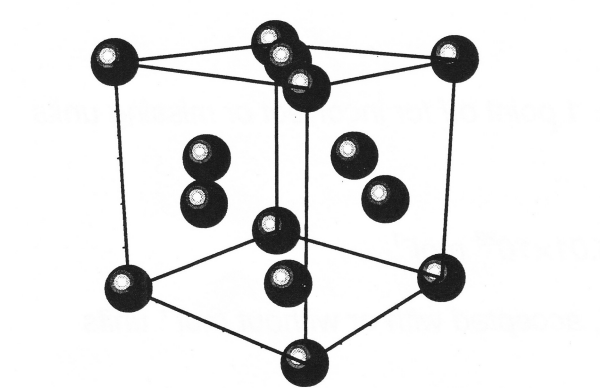
**41. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna  
Cambridge, 18-27 lipca 2009 r.**

**ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH**

**ZADANIE 1**

**Metoda A**

a) Komórka elementarna Au:



Liczba atomów złota w komórce elementarnej:  $8 \times 1/8$  na każdym wierzchołku +  $6 \times 1/2$  na każdej ścianie = 4

b)  $V = (0,408 \text{ nm})^3 = 6,79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$   
masa = gęstość  $\times V = 1,31 \times 10^{-24} \text{ kg}$

c) masa atomu złota  $m = 1,31 \times 10^{-24} \text{ kg} / 4 = 3,28 \times 10^{-25} \text{ kg}$   
Liczba Avogadra  $N_A = 196,97 \text{ g mol}^{-1} / 3,28 \times 10^{-22} \text{ g} = 6,01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Metoda B**



d)

|                                                   | Rozpad $\alpha$ | Rozpad $\beta$ |
|---------------------------------------------------|-----------------|----------------|
| $^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$ | x               |                |
| $^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$ | x               |                |
| $^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$ | x               |                |
| $^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$ |                 | x              |
| $^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$ |                 | x              |
| $^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$ | x               |                |
| $^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$ |                 | x              |
| $^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$ |                 | x              |
| $^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$ | x               |                |

e)  $^{210}\text{Pb}$

f)  $2,77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \times 163 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 3,90 \times 10^{17}$

g)  $n = pV/RT = 4,64 \times 10^{-7} \text{ mol}$

$N_A = 3,90 \times 10^{17} / 4,64 \times 10^{-7} \text{ mol} = 8,4 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

h)  $n_{\text{Ra}} = 0,192 \text{ g} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} / 226,25 \text{ g mol}^{-1} = 5,11 \times 10^{20} \text{ atomów}$

$\lambda = 2,77 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} / 4 / 5,11 \times 10^{20} = 1,36 \times 10^{-11} \text{ (tylko } 1/4 \text{ rozpadów pochodzi od } ^{226}\text{Ra)}$

$t = \ln 2 / \lambda = 5,12 \times 10^{10} \text{ s} = 1620 \text{ lat}$

### Metoda C

i)  $V = 3,99 \times 10^{-20} \text{ m}^3$ ,  $m = 4,81 \times 10^{-17} \text{ kg}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3,99 \times 10^{-17} \text{ kg}$ ,  $m^* = 8,3 \times 10^{-18} \text{ kg}$

j) nachylenie wykresu =  $-m^* N_A g / (RT)$

k) nachylenie wykresu =  $0,0235 \pm 0,0020 \mu\text{m}$ , stąd  $N_A = (6,9 \pm 0,8) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### ZADANIE 2

a)  $1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$$\text{b) } 1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} N, \quad N = 7,4 \times 10^{-2}$$

### Model A

$$\text{c) } \frac{dN}{dt} = 0 = k_a[H] - k_d N - k_r N^2$$

$$N = \frac{-k_d + \sqrt{k_d^2 + 4k_r k_a[H]}}{2k_r}$$

$$N = 5,2 \times 10^{-5}$$

$$\text{d) } \frac{1}{2} k_r N^2 = 7,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

### Model B

e)

$$\frac{dP_0}{dt} = -k_a[H]P_0 + k_d P_1 + k_r P_2$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_a[H]P_0 - (k_a[H] + k_d)P_1 + 2k_d P_2$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_a[H]P_1 - (2k_d + k_r)P_2$$

$$\text{f) } \frac{P_2}{P_1} = \frac{k_a[H]}{(2k_d + k_r)} \approx \frac{k_a[H]}{k_r} = 2,7 \times 10^{-9}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{k_a[H](2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r k_a[H]} \approx \frac{k_a[H]}{k_d + k_a[H]} = 6,9 \times 10^{-2}$$

$$\text{g) } P_0 = 0,940; \quad P_1 = 0,064; \quad P_2 = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$\text{h) } k_r x_2 = 9,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

i)

| Stwierdzenie                                         | Model<br>A | Model<br>B | Żaden<br>model |
|------------------------------------------------------|------------|------------|----------------|
| Etapem limitującym szybkość jest adsorpcja atomów H. | X          | (X)        |                |
| Etapem limitującym szybkość jest desorpcja           |            |            | X              |

|                                                                                                                                          |   |   |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|
| cząsteczek H <sub>2</sub> .                                                                                                              |   |   |   |
| Etapem limitującym szybkość jest dwucząsteczkowa reakcja atomów H na powierzchni                                                         |   |   | X |
| Etapem limitującym szybkość jest adsorpcja drugiego atomu H.                                                                             |   | X |   |
| Założenie, że reakcja może zachodzić bez względu na liczbę zaadsorbowanych atomów prowadzi do znacznego błędu (przynajmniej o czynnik 2) | X |   |   |
| Ograniczenie do dwóch liczby atomów zaadsorbowanych na cząstce prowadzi do znacznego błędu (przynajmniej o czynnik 2.                    |   |   | X |

### ZADANIE 3

a)

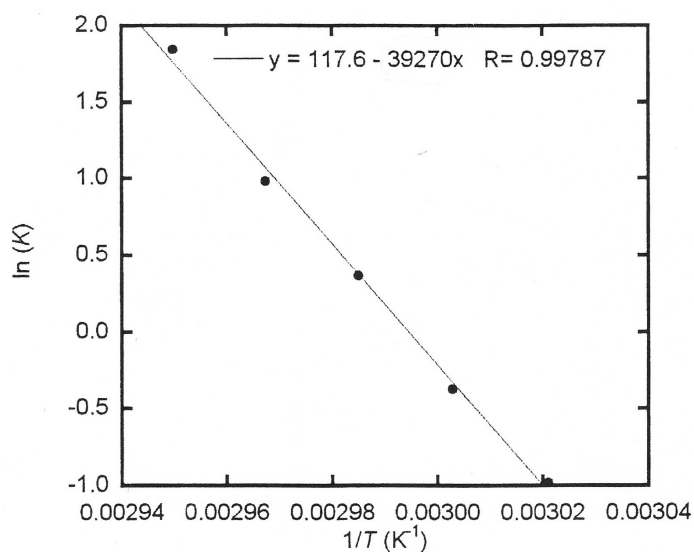
|          |      |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|------|------|
| Temp /°C | 58   | 60   | 62   | 64   | 66   |
| <i>x</i> | 0,27 | 0,41 | 0,59 | 0,73 | 0,86 |

b)

|          |      |      |     |     |     |
|----------|------|------|-----|-----|-----|
| Temp /°C | 58   | 60   | 62  | 64  | 66  |
| <i>K</i> | 0,38 | 0,69 | 1,4 | 2,7 | 6,3 |

c) 61°C

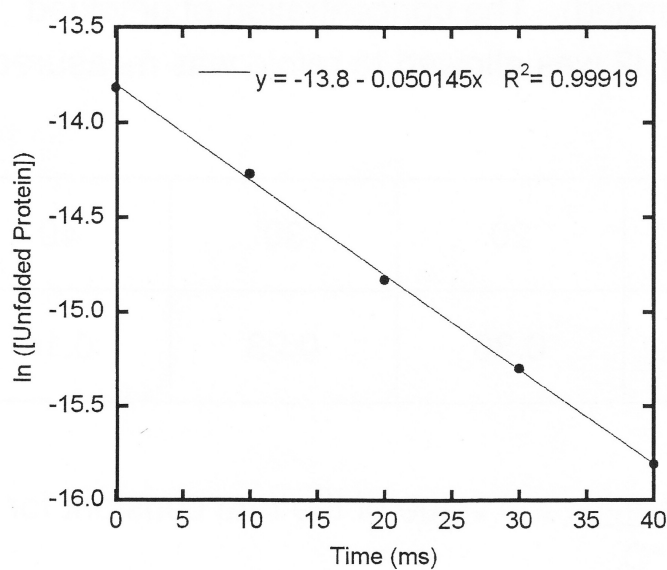
d)



Wyznaczone z wykresu:  $\Delta H = 330 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 980 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

e)  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 35000 \text{ J mol}^{-1}$  (w temp.  $25^\circ\text{C}$ ), stąd  $K = 6,9 \times 10^{-7}$

f)



**(zamienić oznaczenia osi:**

**ln(Unfolded protein) -> ln (stężenie rozwiniętego białka)**

**Time (ms) -> czas (ms) )**

Wyznaczona z wykresu stała szybkości  $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$

g)  $k_u = 3,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

h)  $61 \text{ kJ mol}^{-1}$

#### ZADANIE 4

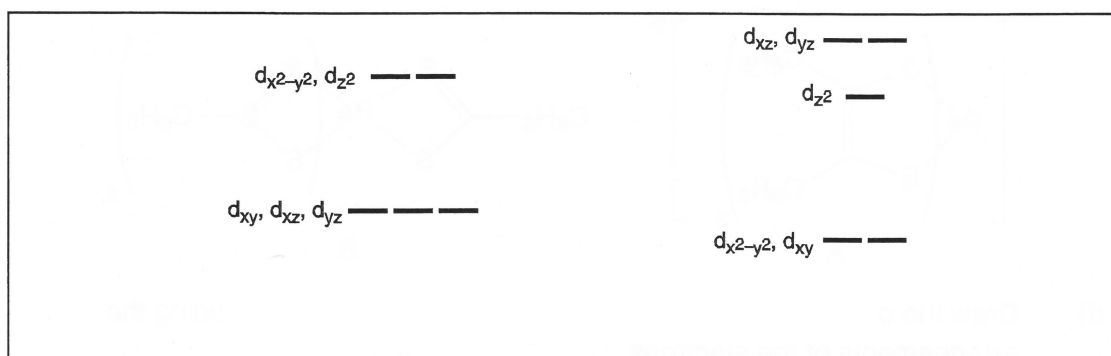
#### ZADANIE 5

#### ZADANIE 6

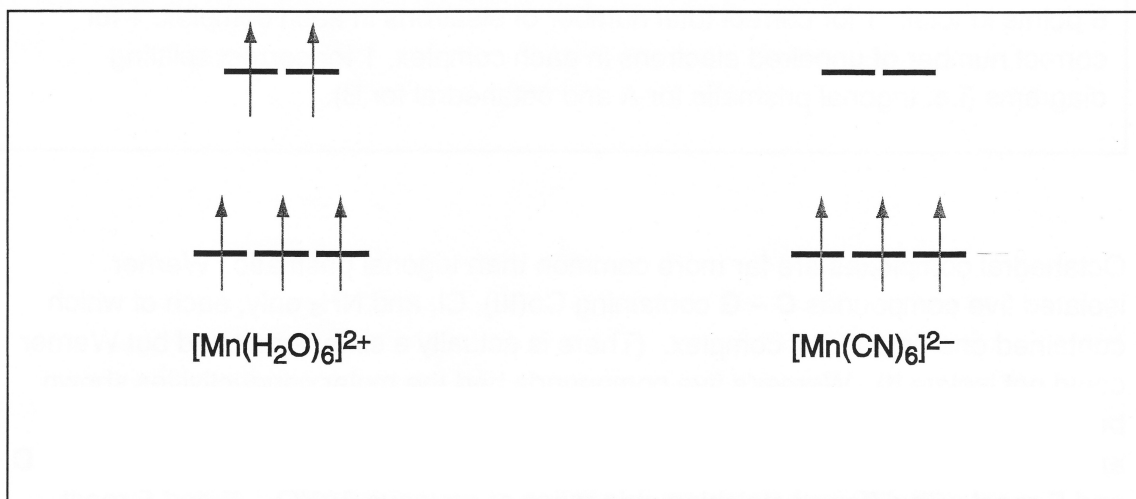
a)

|               | Liczba przewidywanych izomerów geometrycznych |                             |                  |
|---------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|               | Struktura płaska sześciokątna <b>X</b>        | Pryzmat trygonalny <b>Y</b> | Oktaedr <b>Z</b> |
| $MA_6$        | 1                                             | 1                           | 1                |
| $MA_5B$       | 1                                             | 1                           | 1                |
| $MA_4B_2$     | 3                                             | 3*                          | 2                |
| $MA_3B_3$     | 3                                             | 3*                          | 2                |
| $MA_4(C-C)$   | 1                                             | 2                           | 1                |
| $MA_2(C-C)_2$ | 2                                             | 4*                          | 2*               |
| $M(C-C)_3$    | 1                                             | 2                           | 1*               |

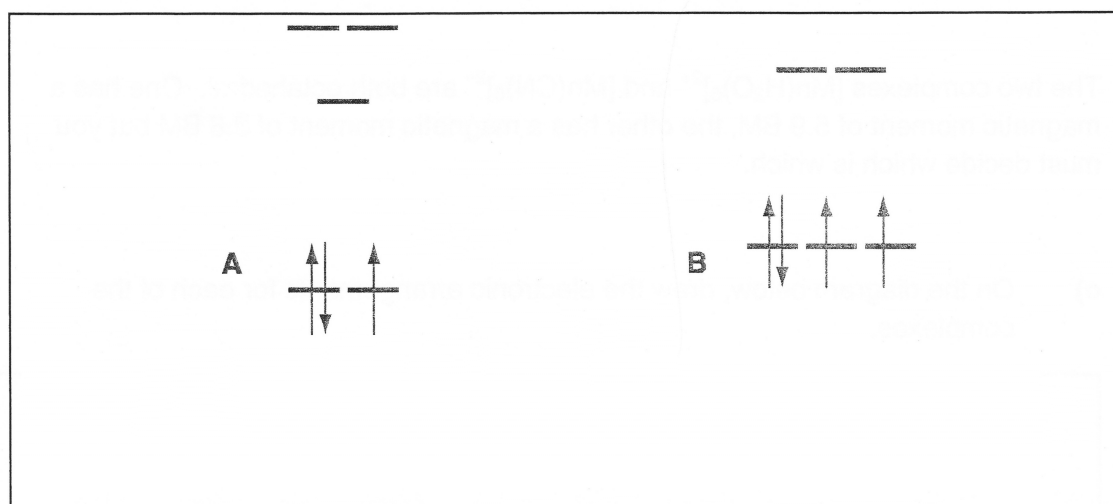
b)



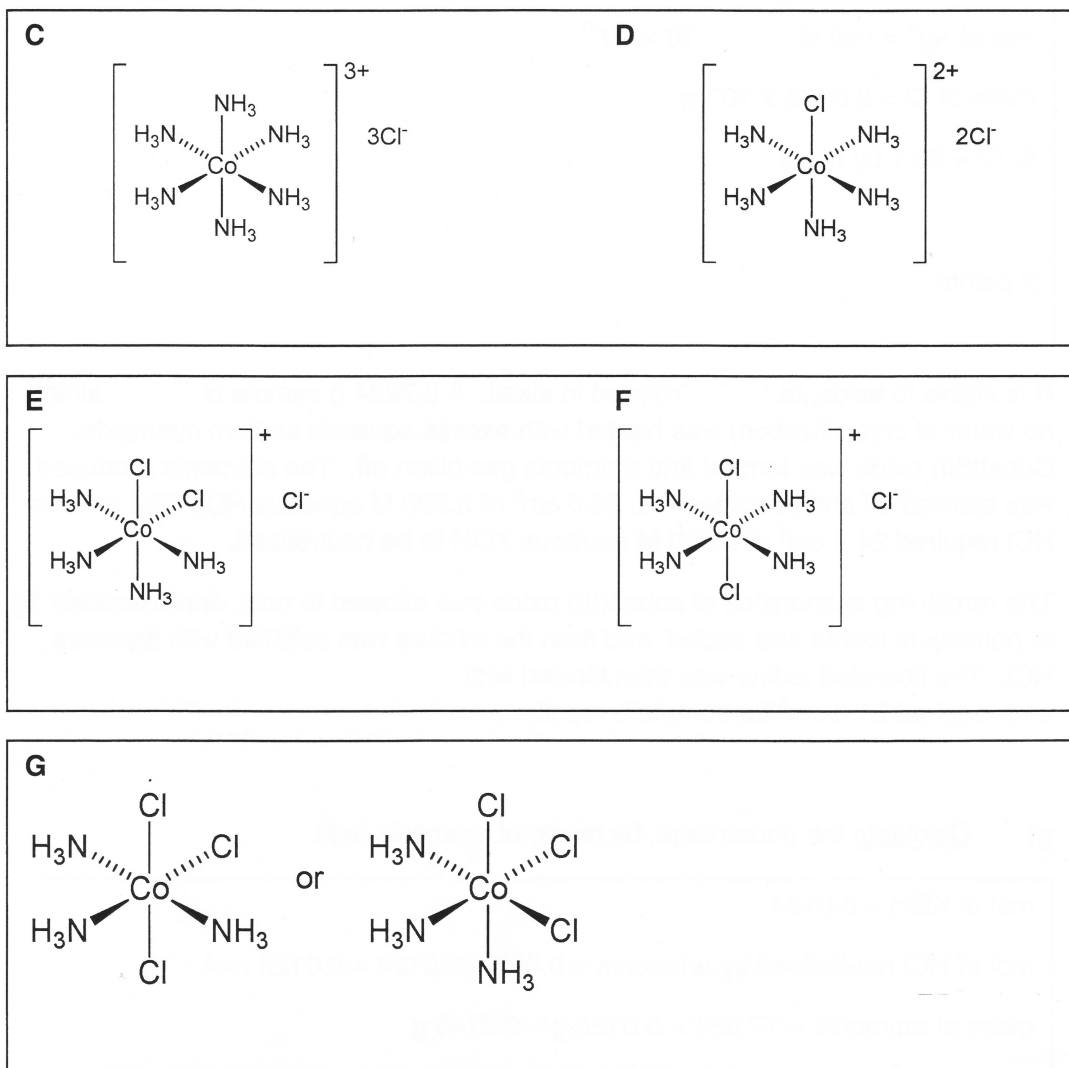
c)



d)



e)



f) liczba moli  $\text{Ag}^+ = \text{liczba moli } \text{Cl}^- = 2,28 \times 10^{-3}$   
masa  $\text{Cl} = 8,0826 \times 10^{-2} \text{ g}$   
zawartość chloru  $\text{Cl} = 28,1 \text{ \% mas.}$

g) liczba moli  $\text{KOH} = 0,0124$   
liczba moli  $\text{HCl}$  zobojętnionych przez amoniak  $= 0,0250 - 0,0124 = 0,0126 \text{ mol}$   
masa amoniaku  $= 17,034 \times 0,0126 \text{ g} = 0,2146 \text{ g}$   
zawartość amoniaku  $= 27,1 \text{ \% mas.}$

h)  $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{KI} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^- + 2\text{K}^+$

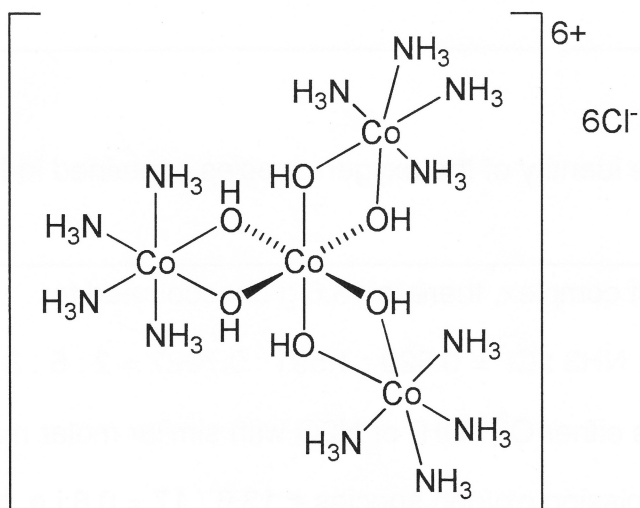
i) liczba moli zużytego tiosiarczuanu  $= 0,200 \times 21/1000 = 4,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
liczba moli  $\text{I}_2 = 2,10 \text{ mmol}$ ; 1 mol  $\text{I}_2$  odpowiada 2 molom  $\text{Co}$   
masa  $\text{Co} = 4,20 \times 10^{-3} \times 58,93 = 0,2475 \text{ g}$   
zawartość  $\text{Co} = 0,2475 / 0,7934 \times 199 = 31,2 \text{ \% mas.}$

j) dla masy 100 g kompleksu, 13,6 g pozostaje nieprzypisane.  
Proporcja molowa  $\text{Co}:\text{NH}_3:\text{Cl} = 0,529:1,591:0,7927 = 2 : 6 : 3$   
Brakujące substancje to  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  lub  $\text{H}_2\text{O}$ , mające zbliżoną masę molową  $\approx 17 \text{ g mol}^{-1}$

Ułamek molowy brakującego połączenia tlenu  $\approx 13,6/17 = 0,8$ , tzn. taki sam jak dla Cl. Na podstawie bilansu ładunku:  $2 \times (+3) + 6 \times (0) + 3 \times (-1) = +3$  wnioskujemy, że dla spełnienia warunku elektroobojętności potrzebny jest ładunek  $-3$ , zatem brakujące ligandy to  $\text{OH}^-$ .

k)  $\text{Co}_2\text{N}_6\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_3$

l)



## ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

### ZADANIE LABORATORYJNE 1

### ZADANIE LABORATORYJNE 2

Dostępne zawodnikom ilości odczynników pozwalały na wykonanie 1-3 miareczkowań kompleksu, wymagane było podanie pojedynczych wartości objętości roztworu EDTA i roztworu  $\text{AgNO}_3$ , które mogła być wynikiem jednego miareczkowania lub średnią z większej ich liczby.

a) Prawidłowa objętość roztworu EDTA wynosiła  $21,7 \text{ cm}^3$ . Dopuszczalny błąd wynosił  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$  (zawodnik otrzymywał maksymalną liczbę punktów). Zero punktów otrzymywał jeśli błąd objętości roztworu EDTA przekraczał  $\pm 0,4 \text{ cm}^3$ . W przedziale między  $|0,1|$  i  $|0,4| \text{ cm}^3$  obowiązywała liniowa skala punktacji.

b)  $\text{EDTA}^{4-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow [\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$

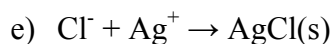
c) Liczba moli EDTA = liczba moli  $\text{Cu}^{2+} = 0,200 \times V/1000 = 2,00 \times 10^{-5} \times V \text{ mol}$

masa Cu =  $63,55 \times 2,00 \times 10^{-5} \times V = 1,271 \times 10^{-3} \times V \text{ g}$



zawartość Cu =  $0,1271 \times V/m$  % mas.

- d) Prawidłowa objętość roztworu AgNO<sub>3</sub> wynosiła 21,7 cm<sup>3</sup>. Dopuszczalny błąd wynosił  $\pm 0,1$  cm<sup>3</sup> (zawodnik otrzymywał maksymalną liczbę punktów). Zero punktów otrzymywał jeśli błąd objętości roztworu AgNO<sub>3</sub> przekraczał  $\pm 0,5$  cm<sup>3</sup>. W przedziale między  $|0,1|$  i  $|0,4|$  cm<sup>3</sup> obowiązywała liniowa skala punktacji.



- f) Liczba moli Ag<sup>+</sup> = liczba moli Cl<sup>-</sup> =  $0,100 \times V/1000 = 1,00 \times 10^{-4} \times V$

$$\text{masa Cl} = 35,45 \times 1,00 \times 10^{-4} \times V = 3,545 \times 10^{-3} \times V$$

zawartość Cl =  $0,3545 \times V/m_2$  % mas.

- g) Tlen O

- h) [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Cu<sub>4</sub>Cl<sub>10</sub>O] ; w ocenie wyprowadzenia tego wzoru istotne było to, czy (zgodnie z punktem g), zawodnik zdawał sobie sprawę z tego, że oznaczenie zawartości tlenu obarczone jest największym błędem.

### ZADANIE LABORATORYJNE 3

Jak wynika z treści zadania, dokładny sposób postępowania nie został w nim podany. Zawodnik musiał samodzielnie opracować sposób przygotowania serii próbek SDS o odpowiednio dobranych stężeniach. Prawidłowy wykres przewodnictwa w funkcji stężenia związku powierzchniowo czynnego powinien składać się z dwóch prostoliniowych odcinków o różnych nachyleniach. Punkt ich przecięcia wskazywał poszukiwane krytyczne stężenie micelarne. Prawidłowa wartość CMC wynosiła ok. 8,2 mmol dm<sup>-3</sup> SDS. Punktację przyznawano na podstawie określonych przedziałów błędów dla poszczególnych punktów wykresu. Poniższy rysunek ilustruje sposób oceniania różnych możliwych przebiegów wykresów.

