

46th International Chemistry Olympiad

July 25, 2014

Hanoi, Vietnam

ZADANIA TEORETYCZNE



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

Kraj:	
Nazwisko (jak w paszporcie):	
Kod zawodnika:	
Język:	

Chemistry: The flavor of life

OGÓLNE WPROWADZENIE

- Masz **dodatkowe 15 minut** na przeczytanie całego tekstu.
- Ta broszura zawiera opis 9 zadań. Masz **5 godzin na ich rozwiązanie**. Niezakończenie pracy po wydaniu komendy STOP może spowodować uzyskanie zera punktów za aktualnie rozwiązywane zadanie.
- Wpisuj odpowiedzi i obliczenia w przeznaczone do tego prostokątne pola. Tam, gdzie jest to wymagane, pokaż sposób rozumowania.
- Używaj tylko dostarczonego przez organizatora długopisu i kalkulatora.
- Zapewniony jest papier służący jako brudnopis. Jeśli potrzebujesz w tym celu więcej papieru, użyj odwrotnych stron arkusza odpowiedzi. Odpowiedzi na odwrotnych stronach arkusza i znajdujące się w brudnopisie NIE będą oceniane.
- Ta broszura składa się z 48 stron, wliczając w to pola odpowiedzi, okładkę i układ okresowy.
- Oficjalna wersja anglojęzyczna dostępna jest na żądanie wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości.
- Jeśli potrzebujesz wyjść do toalety – podnieś rękę. Zostaniesz tam zaprowadzony (-a)
- **Po wydaniu komendy STOP** włóż swoją broszurę do koperty (nie zaklejaj jej) i połóż na swoim stanowisku. Nie opuszczaj sali bez zezwolenia.

Good luck !



Chemistry: The flavor of life

Stale fizyczne, jednostki, wzory i równania

Stała Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa	$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Prędkość światła	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Stała Plancka	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Ciśnienie standardowe	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ciśnienie atmosferyczne	$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero skali Celsjusza	273.15 K
Masa elektronu	$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1 nanometr (nm) = 10^{-9} m ; 1 angström (Å) = 10^{-10} m

1 elektronowolt (eV) = $1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Energia kwantu światła o długości fali λ	$E = hc / \lambda$
Energia jednego mola fotonów	$E_m = hcN_A / \lambda$
Entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa)	$G = H - TS$
Zależność między stałą równowagi i standardową entalpią swobodną	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$
Równanie van't Hoffa w postaci całkowitej	$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$
Zależność między energią wewnętrzną, ciepłem i pracą	$\Delta U = q + w$
Molowa pojemność cieplna w stałej objętości	$C_{v,m} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$
Zmiana energii wewnętrznej od T_1 do T_2 przy założeniu stałości $C_{v,m}$	$U(T_2) = U(T_1) + nC_{v,m}(T_2 - T_1)$
Wynikająca ze spinu zależność między liczbą niesparowanych elektronów a efektywnym momentem magnetycznym	$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.}$

Teoria	Kod:		Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
Zadanie 1	Egzaminator		L. pkt.	3	7	6	4	7	27
5.0 % całk. liczby pkt.			Ocena						

Zadanie 1. Cząstki w pudle: polienu

W mechanice kwantowej ruch elektronów π wzdłuż neutralnego łańcucha sprzężonych atomów węgla można modelowo opisać za pomocą metody „cząstki w pudle”. Energia elektronów π opisana jest następującym równaniem:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

gdzie n jest liczbą kwantową ($n = 1, 2, 3, \dots$), h jest stałą Plancka, m jest masą elektronu, a L jest długością pudła, która może być przybliżona przez $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (k oznacza liczbę sprzężonych wiązań podwójnych wzdłuż łańcucha węglowego w cząsteczce). Foton o odpowiedniej długości fali λ może wzbudzić elektron π z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO) na najniższy nieobsadzony orbital molekularny (LUMO). Przybliżone, półempiryczne równanie, oparte na tym modelu, podaje zależność między długością fali λ i liczbą wiązań podwójnych k oraz stałą B w następujący sposób:

$$\lambda \text{ (nm)} = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{Równanie 1}$$

1. Stosując tę półempiryczną zależność dla $B = 65.01 \text{ nm}$ **oblicz** długość fali λ (nm) dla oktatetraenu ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$).

2. **Wyprowadź** równanie 1 (wyrażenie na długość fali λ (nm) odpowiadające przeniesieniu elektronu z HOMO na LUMO) pokazujące zależność od k i fundamentalnych stałych, i na tej podstawie **oblicz** teoretyczną wartość stałej $B_{\text{calc.}}$.

3. Naszym zamiarem jest synteza liniowego polienu, dla którego wzbudzenie elektronu π z HOMO na LUMO wymaga absorpcji promieniowania o długości fali zbliżonej do 600 nm. Stosując równanie otrzymane w pkt. 2, **wyznacz** liczbę sprzężonych wiązań podwójnych (k) w tym polenie i **podaj** jego strukturę. *[Jeśli nie rozwiązałeś (-aś) problemu w pkt. 2, dla zrealizowania polecenia 3. użyj do obliczeń półempirycznego równania 1, przyjmując $B = 65.01 \text{ nm}$]*

4. Dla cząsteczki polienu określonej w pkt. 3 **oblicz** różnicę energii między HOMO i LUMO, ΔE , ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Jeśli nie rozwiązałeś (-aś) problemu w pkt. 3, przyjmij $k = 5$ dla rozwiązania zagadnienia w pkt 4.

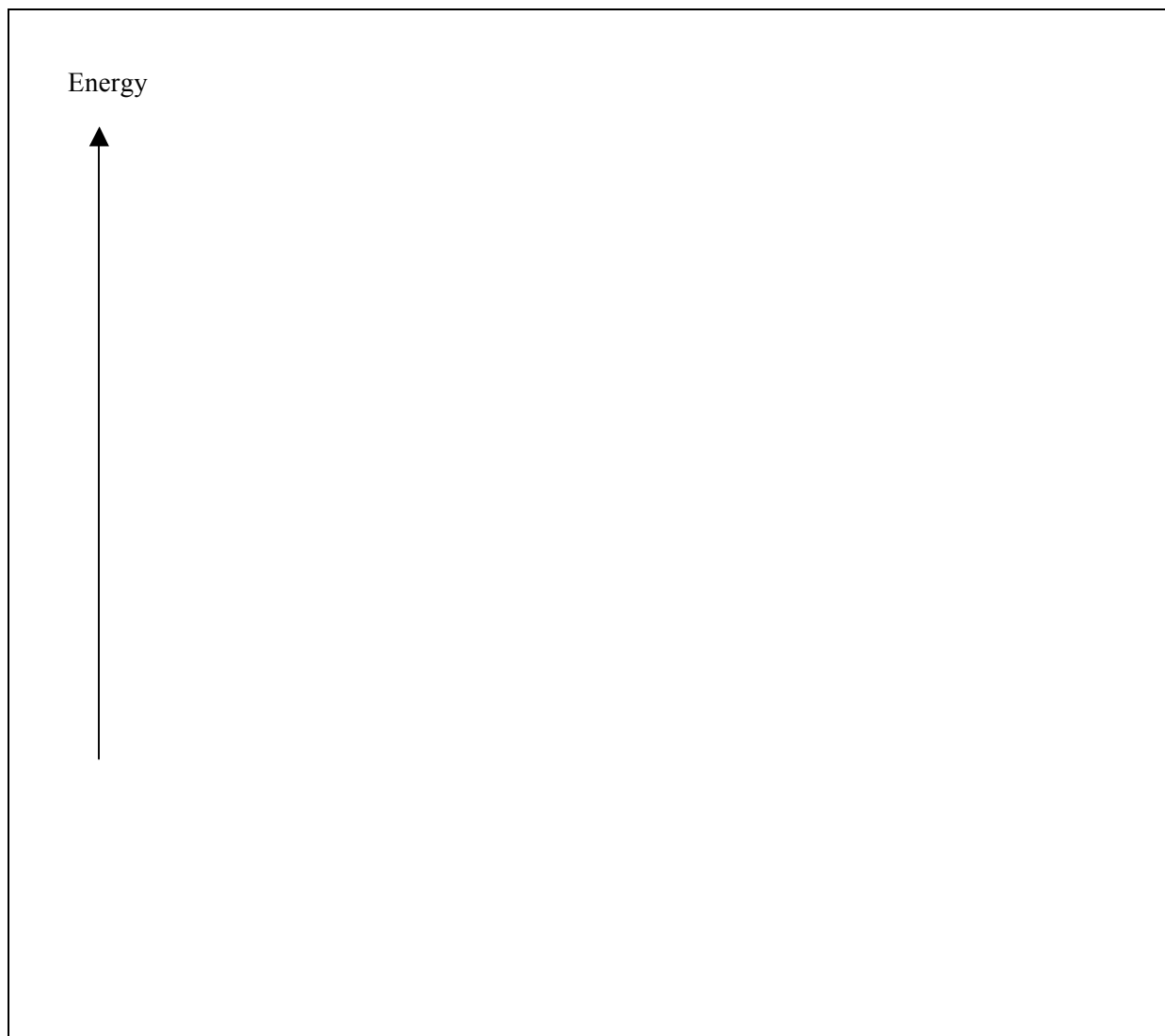
5. Model cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału może być rozszerzony na prostokątne trójwymiarowe pudło o wymiarach: L_x , L_y , and L_z , prowadząc do następującego wyrażenia na dozwolone poziomy energetyczne:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Trzy liczby kwantowe n_x , n_y i n_z muszą być liczbami całkowitymi i są od siebie niezależne.

5.1 Podaj wyrażenia na trzy **różne** najniższe energie, przyjmując, że pudło jest sześcianem o długości boku L .

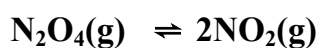
5.2 Poziomy o tej samej energii określa się jako zdegenerowane. **Naszkuć** układ wszystkich poziomów energetycznych, z uwzględnieniem możliwych poziomów zdegenerowanych, odpowiadający liczbom kwantowym przyjmującym wartości 1 lub 2 dla sześciennego pudła.



Teoria	Kod:		Pytanie	1a	1b	2	3	Całk.
Zadanie 2	Egzaminator		L. pkt.	12	8	3	10	33
5.0 % całk. liczby pkt.			Ocena					

Zadanie 2. Cykl gazu dysocjującego

Tetratlenek diazotu tworzy z ditlenkiem azotu równowagową mieszaninę:



1.00 mol N_2O_4 umieszczono w pustym naczyniu o stałej objętości 24.44 dm^3 . W temperaturze 298 K równowagowe ciśnienie ustaliło się na wartości 1.190 bar. Po ogrzaniu do 348 K, równowagowe ciśnienie gazu wzrosło do 1.886 bar.

1a. Oblicz ΔG^0 reakcji w 298 K, przyjmując, że reagenty zachowują się jak gazy doskonałe.

1b. Oblicz ΔH^0 i ΔS^0 reakcji, przyjmując, że nie ulegają one znaczącej zmianie z temperaturą.

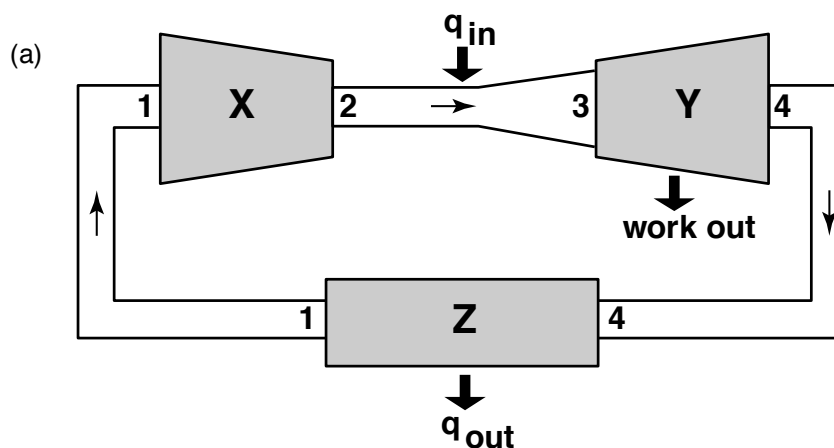
$$\Delta G^0 (298 \text{ K}) = \underline{\hspace{10cm}}$$

$$\Delta H^0 = \underline{\hspace{10cm}}$$

$$\Delta S^0 = \underline{\hspace{10cm}}$$

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć ΔH^0 , w dalszych obliczeniach przyjmij $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tendencja N_2O_4 do odwracalnej dysocjacji do NO_2 stwarza potencjalną możliwość jego zastosowania w zaawansowanych systemach wytwarzania energii. Na rysunku (a) poniżej pokazany jest uproszczony schemat jednego z takich układów. Początkowo, „zimny” N_2O_4 poddawany jest kompresji ($1 \rightarrow 2$) w kompresorze (X) i ogrzewany ($2 \rightarrow 3$). Pewna część N_2O_4 dysocjuje do NO_2 . Gorąca mieszanina ulega ekspansji ($3 \rightarrow 4$) w obszarze turbiny (Y), co powoduje spadek zarówno temperatury, jak i ciśnienia. Mieszanina ta jest wtedy dalej ochładzana ($4 \rightarrow 1$) w kontakcie z odbieraczem ciepła (Z), dla zwiększenia stopnia odtwarzania N_2O_4 . Ten proces rekombinacji obniża ciśnienie i ułatwia zatem kompresję N_2O_4 dla rozpoczęcia nowego cyklu. Przyjmuje się, że wszystkie te procesy zachodzą odwracalnie.

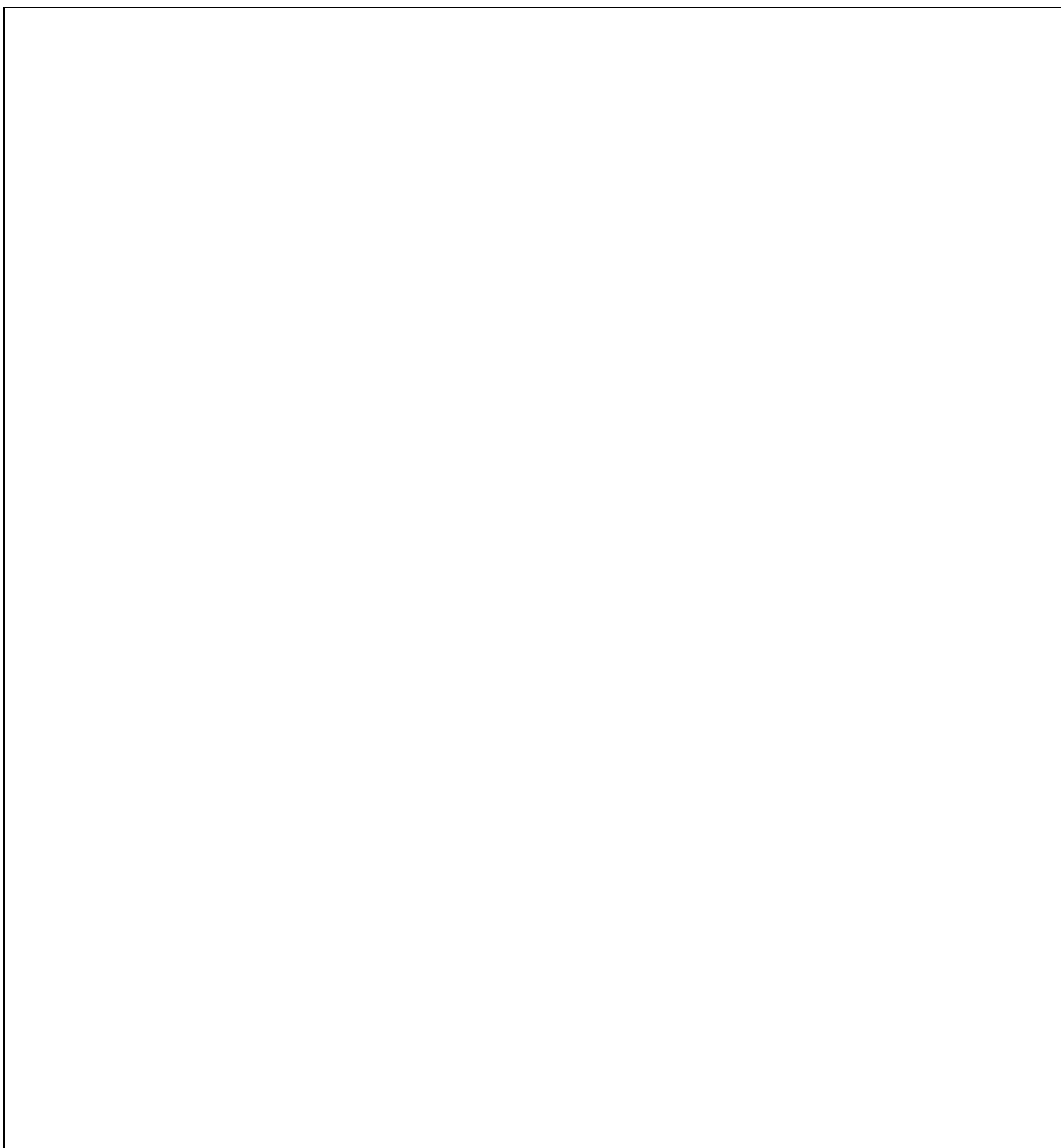


Dla zrozumienia korzyści wynikających ze stosowania odwracalnie dysocjujących gazów, takich jak N_2O_4 , skupimy się na etapie $3 \rightarrow 4$ i rozważymy idealną turbinę gazową, pracującą z udziałem 1 mola powietrza (który uznamy za gaz inertywny i niedysocjujący). W trakcie odwracalnej adiabatycznej ekspansji w turbinie **nie zachodzi wymiana ciepła**.

2. **Podaj równanie** umożliwiające obliczenie pracy wykonanej przez układ $w(\text{air})$, w czasie **odwracalnej adiabatycznej** ekspansji 1 mola powietrza w etapie $3 \rightarrow 4$. Przyjmij, że $C_{v,m}(\text{air})$ (molowa pojemność cieplna powietrza w stałej objętości) jest stała oraz że temperatura zmienia się od T_3 do T_4 .

3. Oszacuj wartość ilorazu $w_{(\text{N}_2\text{O}_4)}/w_{(\text{air})}$, w którym $w_{(\text{N}_2\text{O}_4)}$ oznacza pracę wykonaną przez gaz w trakcie jego odwracalnej adiabatycznej ekspansji $3 \rightarrow 4$, dla cyklu angażującego 1 mol N_2O_4 . T_3 i T_4 są takie same, jak w pkt. 2. Przyjmij warunki dla etapu 3: $T_3 = 440 \text{ K}$ oraz $P_3 = 12.156 \text{ bar}$ oraz następujące założenia:

- (i) w etapie 3 gaz ma skład równowagowy;
- (ii) $C_{v,m}$ dla tego gazu jest takie samo jak dla powietrza;
- (iii) adiabatyczne rozprężanie w turbinie zachodzi w taki sposób, że skład mieszaniny gazowej ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) pozostaje niezmienny aż do zakończenia procesu ekspansji.



Teoria:	Kod:		Pytanie	1	2	3	4	Całk.
Zadanie 3	Egzaminator		L. pkt.	8	14	2	12	36
9.0 % całk. liczby pkt.			Ocena					

Zadanie 3. Związki srebra na wysokich stopniach utlenienia

Chemia srebra jest zdominowana przez związki Ag(I). Połączenia srebra na wyższym stopniu utlenienia (od +2 do +5) nie występują zbyt często z powodu ich nietrwałości, wynikającej ze skłonności do redukcji. Związki srebra o wysokiej wartościowości są bardzo reaktywne i mogą być otrzymywane z połączeń Ag(I) na drodze reakcji elektrochemicznego bądź chemicznego utleniania z udziałem silnych utleniaczy.

1. W niektórych procesach utleniania przez nadtlenodisiarczany ($S_2O_8^{2-}$), katalizowanych przez Ag^+ , można wyizolować czarną stałą substancję (**A**) o składzie AgO .

1a. Wybierz prawidłową magnetyczną właściwość **A**, jeśli substancja ta istnieje w postaci $Ag^{II}O$.

<input style="width: 40px; height: 20px; border: 1px solid black;" type="checkbox"/> Diamagnetyczny	<input style="width: 40px; height: 20px; border: 1px solid black;" type="checkbox"/> Paramagnetyczny
--	---

Analiza rentgenowska pojedynczego kryształu wykazuje, że sieć krystaliczna **A** zawiera dwa nierównocenne miejsca atomów Ag (w jednakowej proporcji), z których jedno oznaczmy jako Ag1, a drugie – jako Ag2. Ag1 wykazuje liniową koordynację atomów O (O-Ag-O), a Ag2 – płaską kwadratową koordynację atomów O. Wszystkie atomy O mają równoważne otoczenie w strukturze krystalicznej. Dlatego **A** powinno się uważać za połączenie o składzie raczej $Ag^I Ag^{III} O_2$ niż $Ag^{II} O$.

1b. Przypisz odpowiedni stopień utlenienia atomom Ag1 i Ag2.

Stopień utlenienia Ag1 :

Stopień utlenienia Ag2 :

1c. Ile wynosi liczba koordynacyjna atomów O w sieci krystalicznej **A**?

Liczba koordynacyjna atomów O =

1d. Ile atomów Ag^{I} i Ag^{III} jest powiązanych z jednym atomem O w sieci krystalicznej **A** ?

Liczba Ag^{I} =

Liczba Ag^{III} =

1e. Jakie właściwości magnetyczne **przewidujesz** dla **A**? **Zaznacz** odpowiedni kwadrat poniżej.



Diamagnetyczny



Paramagnetyczny

1f. Związek **A** można otrzymać także przez ogrzewanie roztworu Ag^+ z nadtlenodisiarczaniem. **Napisz** równanie reakcji powstawania **A**.

2. Wśród tlenków srebra o znanej charakterystyce krystalograficznej zapewne najbardziej zaskakujący jest związek **A**, który nie jest związkiem o składzie $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. W zrozumieniu tego faktu pomocne są odpowiednie cykle termochemiczne. Poniżej zestawione są wybrane standardowe zmiany entalpii (dla 298 K):

Atom	Standardowa entalpia tworzenia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1. energia jonizacji ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2. energia jonizacji ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3. energia jonizacji ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1.powinowactwo elektronowe ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2.powinowactwo elektronowe ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Cu(g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(g)	249.0				-141.0	844.0

Związki	$\Delta H^{\circ}_{\text{f}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_{2(\text{s})}$	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{(\text{s})}$	-157.3

Zależność między **energiją dysocjacji sieci** (U_{lat}) i **entalpią dysocjacji sieci** (ΔH_{lat}) dla monoatomowych sieci jonowych ma postać: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$, gdzie n oznacza liczbę jonów w jednostce formalnej.

2a. Oblicz U_{lat} w 298 K dla $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ i $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$. Załóż, że są to związki jonowe.

U_{lat} dla $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$

$U_{\text{lat}} (\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2)$

$U_{\text{lat}} (\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})$

Jeśli nie możesz obliczyć U_{lat} dla $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ i $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, w dalszych obliczeniach przyjmij następujące wartości: U_{lat} dla $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 = 8310.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; U_{lat} dla $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O} = 3600.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dla szeregu związków energie dysocjacji sieci można oszacować za pomocą prostego wzoru:

$$U_{lat} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}}$$

gdzie: V_m (nm³) jest objętością jednostki formalnej, a C (kJ·nm·mol⁻¹) jest empiryczną stałą, która przyjmuje odpowiednią wartość dla każdego typu sieci złożonej z jonów o określonych ładunkach.

Objętości jednostki formalnej pewnych tlenków obliczono z danych krystalograficznych jako stosunek objętości komórki elementarnej i liczby jednostek formalnych w komórce elementarnej; odpowiednie wartości podane są niżej.

Tlenki	V_m (nm ³)
Cu ^{II} O	0.02030
Ag ^{III} ₂ O ₃	0.06182
Ag ^{II} Ag ^{III} ₂ O ₄	0.08985

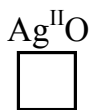
2b. Oblicz U_{lat} dla hipotetycznego związku Ag^{II}O. Załóż, że Ag^{II}O i Cu^{II}O mają ten sam typ sieci oraz że $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$.

$U_{lat}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$

2c. Konstruując odpowiedni cykl termodynamiczny lub w inny sposób, **oszacuj** zmianę entalpii dla zachodzącej w fazie stałej przemiany Ag^{II}O do 1 mola Ag^IAg^{III}O₂.
(Jeśli nie możesz obliczyć $U_{lat} \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ w pkt. 2b, przyjmij w obecnych obliczeniach: $U_{lat} \text{Ag}^{\text{II}}\text{O} = 3180.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $U_{lat} \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 = 8310.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$\Delta H_{\text{rxn}} =$$

2d. Wskaż, zaznaczając odpowiedni kwadrat poniżej, który związek jest termodynamicznie bardziej trwały.



3. Podczas rozpuszczania $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ w wodnym roztworze HClO_4 , tworzy się najpierw paramagnetyczny związek (**B**), który następnie ulega powolnemu rozkładowi z wytworzeniem diamagnetycznego związku (**C**). Przyjmując, że **B** i **C** są jedynymi, powstającymi w tych reakcjach, połączeniami, które zawierają srebro, **zapisz** równania reakcji powstawania **B** i **C**.

Dla **B**:

Dla **C**:

4. Utlenianie Ag^+ za pomocą silnych utleniaczy, w obecności odpowiednich ligandów, może prowadzić do tworzenia kompleksów srebra na wysokich stopniach utlenienia.

Związek kompleksowy **Z** otrzymuje się i poddaje analizie zgodnie z następującą procedurą:

Wodny roztwór zawierający 0.500 g AgNO_3 i 2 mL pirydyny ($d = 0.982 \text{ g/mL}$) dodaje się mieszanego, schłodzonego lodem wodnego roztworu 5.000 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Mieszanina reakcyjna przyjmuje żółte zabarwienie, a następnie powstaje pomarańczowa stała substancja (**Z**), której masa wynosi po wysuszeniu 1.719 g. Analiza elementarna **Z** wykazuje następujący skład (w procentach masowych) C, H, N, odpowiednio: 38.96%, 3.28%, 9.09%.

0.6164 g **Z** dodano do wodnego roztworu NH_3 . Powstałą zawiesinę gotowano do chwili, gdy roztwór stał się klarowny, co oznaczało całkowity rozkład kompleksu. Roztwór zakwaszono nadmiarem wodnego roztworu HCl , a powstałą zawiesinę odsączono, przemyto i wysuszono (w ciemności), otrzymując 0.1433 g białej, stałej substancji (**D**). Przesącz zebrano i potraktowano nadmiarem roztworu BaCl_2 , otrzymując 0.4668 g (po wysuszeniu) białego osadu (**E**).

4a. Wyznacz empiryczny wzór **Z** i oblicz procentową wydajność otrzymywania preparatu.

4b. Połączenia Ag (IV) i Ag (V) są bardzo nietrwałe i stwierdzono ich istnienie jedynie w postaci kilku fluorków. Zatem można wykluczyć tworzenie kompleksów takich

jonów z organicznymi ligandami, w wodzie. Dla potwierdzenia stopnia utlenienia srebra w **Z** wyznaczono efektywny moment magnetyczny (μ_{eff}) **Z**, który wynosił 1.78 BM. Na podstawie wzoru odwołującego się do spinu wyznacz liczbę niesparowanych elektronów w **Z** i wzór sumaryczny **Z**. (**Z** zawiera jednordzeniowy kompleks z tylko jedną formą Ag i tylko jednym typem ligandu w sferze koordynacyjnej).

4c. Napisz równania wszystkich reakcji chemicznych otrzymywania **Z** i jego analizy

Powstawanie **Z**:

Destrukcja **Z** pod wpływem NH_3 :

Powstawanie **D**:

Powstawanie **E**:

Teoria Zadanie 4 4.0 % całk. liczby punktów	Kod:		Pytanie	1a	1b	2a	3a	3b	3c	Całk.
	Egzaminator		L. pkt.	4	1	10	2	6	4	27
			Ocena							

Zadanie 4. Sól Zeisego

1. Sól Zeisego, $K[PtCl_3C_2H_4]$, była jednym z pierwszych opisanych związków organometalicznych. W. C. Zeise, profesor na Uniwersytecie w Kopenhadze, otrzymał ten związek w 1827 r. w reakcji $PtCl_4$ z wrzącym etanolem, po dodaniu następnie chlorku potasu (Metoda 1). Substancję tę można otrzymać także przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną mieszaniny $K_2[PtCl_6]$ i etanolu (Metoda 2). Dostępna w handlu sól Zeisego jest natomiast zwykle otrzymywana z $K_2[PtCl_4]$ i etylenu (Metoda 3).

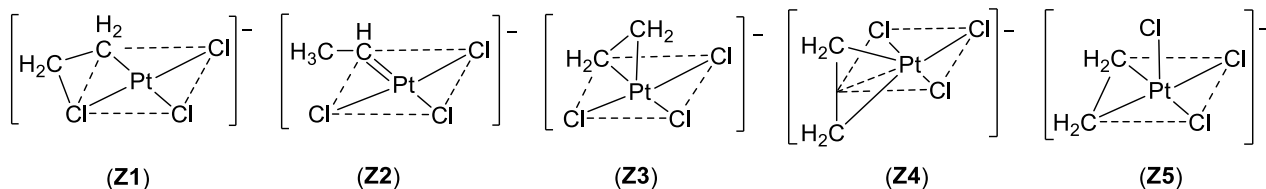
1a. Napisz uzgodnione równania reakcji dla każdej z wymienionych wyżej metod otrzymywania soli Zeisego, przyjmując, że w metodach 1 i 2 tworzenie 1 mola soli Zeisego wymaga zużycia 2 moli etanolu.

1b. Spektrometria masowa anionu $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ wykazuje jeden zestaw pików odpowiadających liczbom masowym 325-337, o różnych intensywnościach.

Oblicz liczbę masową anionu, który składa się z izotopów występujących w przyrodzie w największych ilościach (wykorzystaj podane niżej dane):

Izotop	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H
Występowanie w przyrodzie, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

2. Niektóre z wcześniej proponowanych struktur anionu soli Zeisego przedstawiały się następująco:

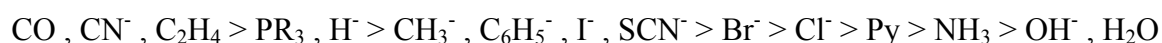


W strukturach: **Z1**, **Z2** i **Z5** oba atomy węgla znajdują się w tej samej płaszczyźnie, co narysowany przerywaną linią kwadrat. [Należy przyjąć, że struktury te nie ulegają żadnym zmianom przez zamianę miejscami dwóch lub więcej położeń].

2a. Spektroskopia NMR pozwoliła wykazać, że sól Zeisego wykazuje strukturę **Z4**. Dla każdej struktury **Z1-Z5** wskaż w tabeli poniżej, ile występuje w niej różnych otoczeń atomów wodoru i ile różnych otoczeń atomów węgla.

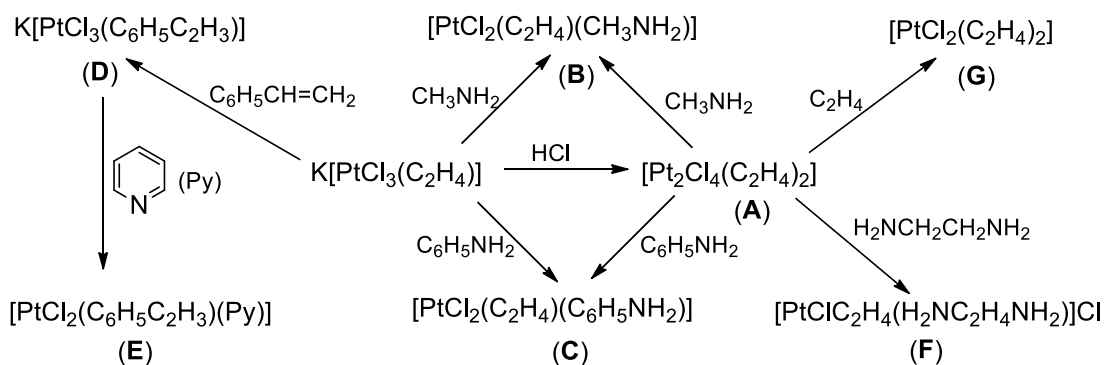
Struktura	Liczba różnych otoczeń atomów wodoru	Liczba różnych otoczeń atomów węgla
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

3. Dla reakcji podstawienia kompleksów płaskich kwadratowych platyny(II), ligandy można ułożyć w sposób wskazujący wykazywane przez nie tendencje do ułatwiania podstawienia w położeniu *trans* względem siebie (tzw. *efekt trans*). Odnośne uszeregowanie ligandów przedstawia się następująco:



W powyższym szeregu ligand położony na lewo wykazuje silniejszy *efekt trans* niż ligand położony na prawo.

Poniżej zestawione są niektóre reakcje soli Zeisego i kompleksu $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$:



3a. Narysuj strukturę A, wiedząc, że cząsteczka tego kompleksu ma środek symetrii, nie zawiera ani wiązania Pt-Pt, ani mostkującej cząsteczki alkenu.

A

3b. Narysuj struktury **B, C, D, E, F i G**.

B	C	D
E	F	G

3c. Zaproponuj „siłę(-y) napędową (-e)” w procesach otrzymywania **D** i **F**, wybierając jedno lub więcej poniższych stwierdzeń (na przykład, i oraz ii):

- i) Powstawanie gazu
- ii) Powstawanie cieczy
- iii) Efekt trans
- iv) Efekt chelatowy

Struktura	D	F
Siła(-y) napędowa(-e)		

Teoria	Kod:		Pytanie	1	2	3	4	Całk.
Zadanie 5	Egzaminator		L. pkt.	6	4	4	6	20
6.5 % całk. kiczby pkt			Ocena					

Zadanie 5. Równowagi kwasowo-zasadowe w wodzie

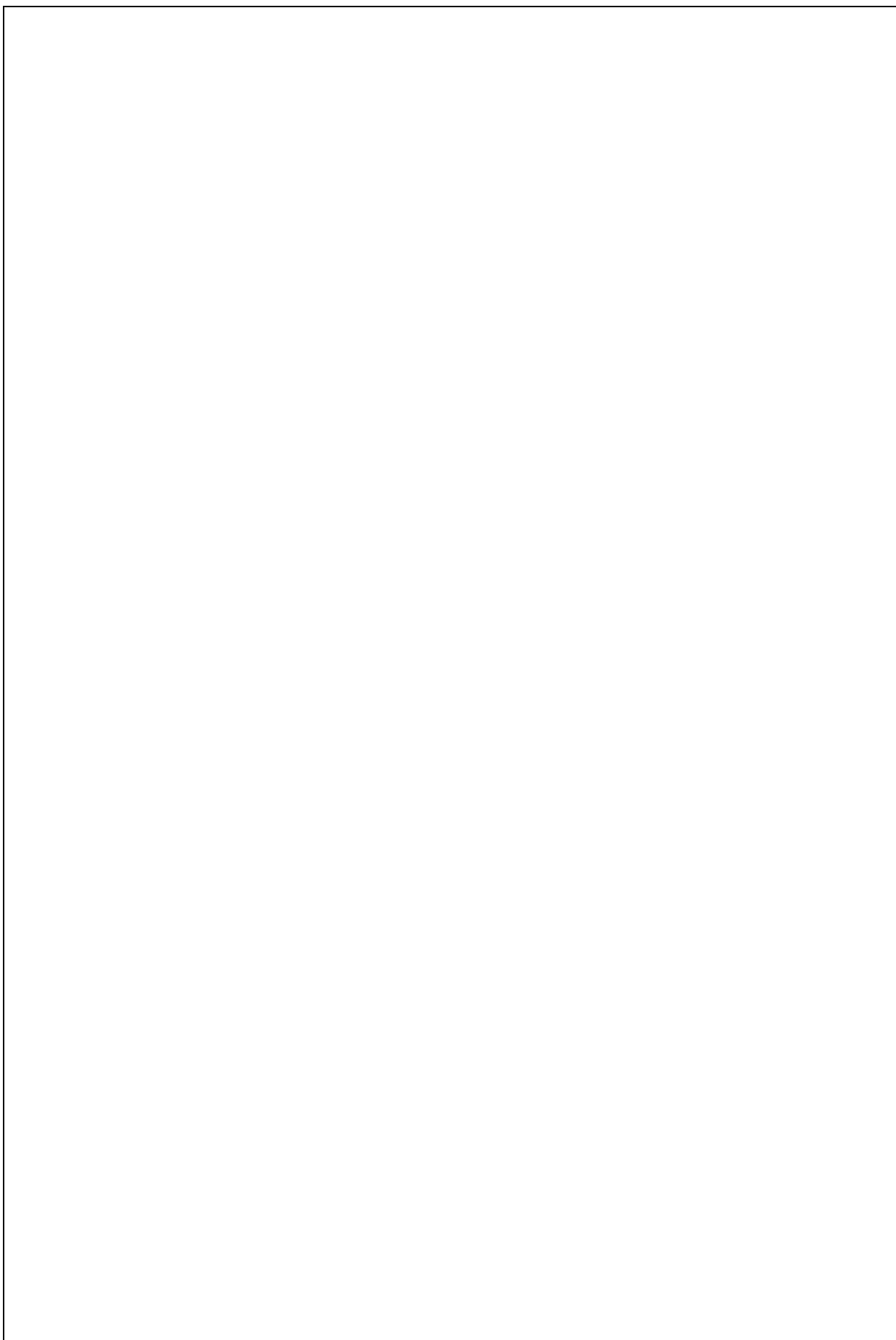
Roztwór (**X**) zawiera dwa słabe jednoprotone kwasy (tzn. zawierające *jeden* kwasowy proton); HA o stałej dysocjacji kwasowej $K_{HA} = 1.74 \times 10^{-7}$ oraz HB o stałej dysocjacji kwasowej $K_{HB} = 1.34 \times 10^{-7}$. Roztwór **X** ma pH 3.75.

1. Zmiareczkowanie 100 mL roztworu **X** wymaga 100 mL 0.220 M roztworu NaOH.

Oblicz początkowe (całkowite) stężenie ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) każdego kwasu w roztworze **X**.

Tam, gdzie jest to uzasadnione, zastosuj rozsądne uproszczenia.

[$K_W = 1.00 \times 10^{-14}$ dla 298 K.]

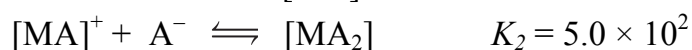


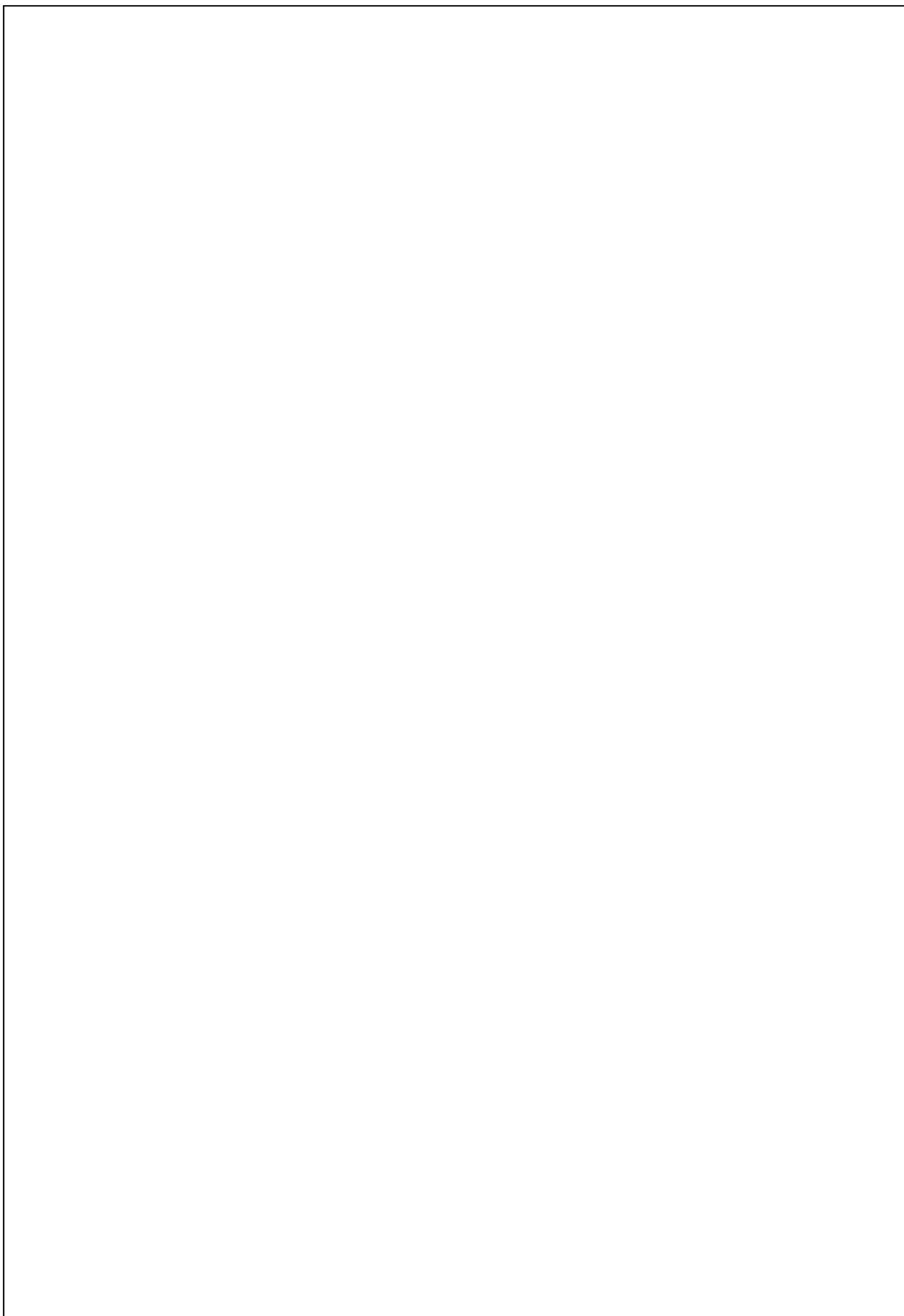
2. **Oblicz** pH roztworu **Y**, który początkowo zawiera 6.00×10^{-2} M NaA i 4.00×10^{-2} M NaB.

3. Dodawanie dużych ilości wody destylowanej do roztworu **X** prowadzi do powstania bardzo (nieskończenie) rozcieńczonego roztworu, w którym całkowite stężenia kwasów są bliskie zeru. **Oblicz** stopień dysocjacji (w procentach) każdego kwasu w tym rozcieńczonym roztworze.

4. Do roztworu **Y** dodano buforu, aby utrzymać pH roztworu równe 10.0. Załóż, że objętość powstałego roztworu **Z** nie uległa przy tym zmianie.

Oblicz rozpuszczalność (w $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) substancji $\text{M}(\text{OH})_2$ w **Z**, przyjmując, że aniony A^- i B^- mogą tworzyć kompleksy z M^{2+} :

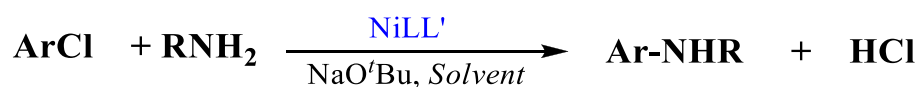




Teoria	Kod:		Pytanie	6a	6b	6c	6d	6e	Całk.
Zadanie 6	Egzaminator		L. pkt.	6	8	4	12	2	32
7.0 % całk. liczby pkt.			Ocena						

Zadanie 6. Kinetyka chemiczna

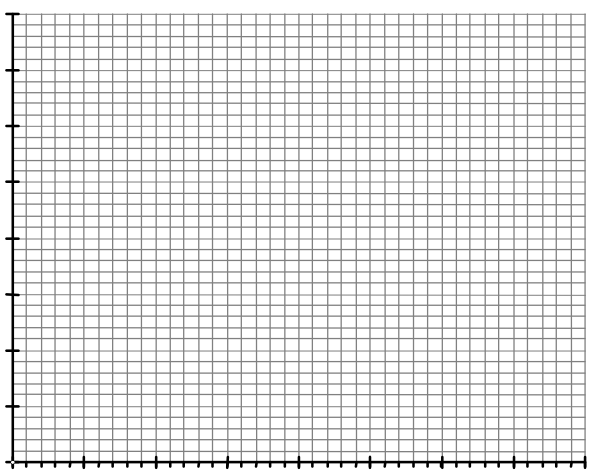
Katalizowane metalami przejściowymi aminowanie halogenków arylowych stało się jedną z najważniejszych metod syntezy aryloamin. Sumaryczne równanie reakcji aminowania chlorku arylowego, katalizowane przez nikiel, w środowisku zasadowym, ma postać:

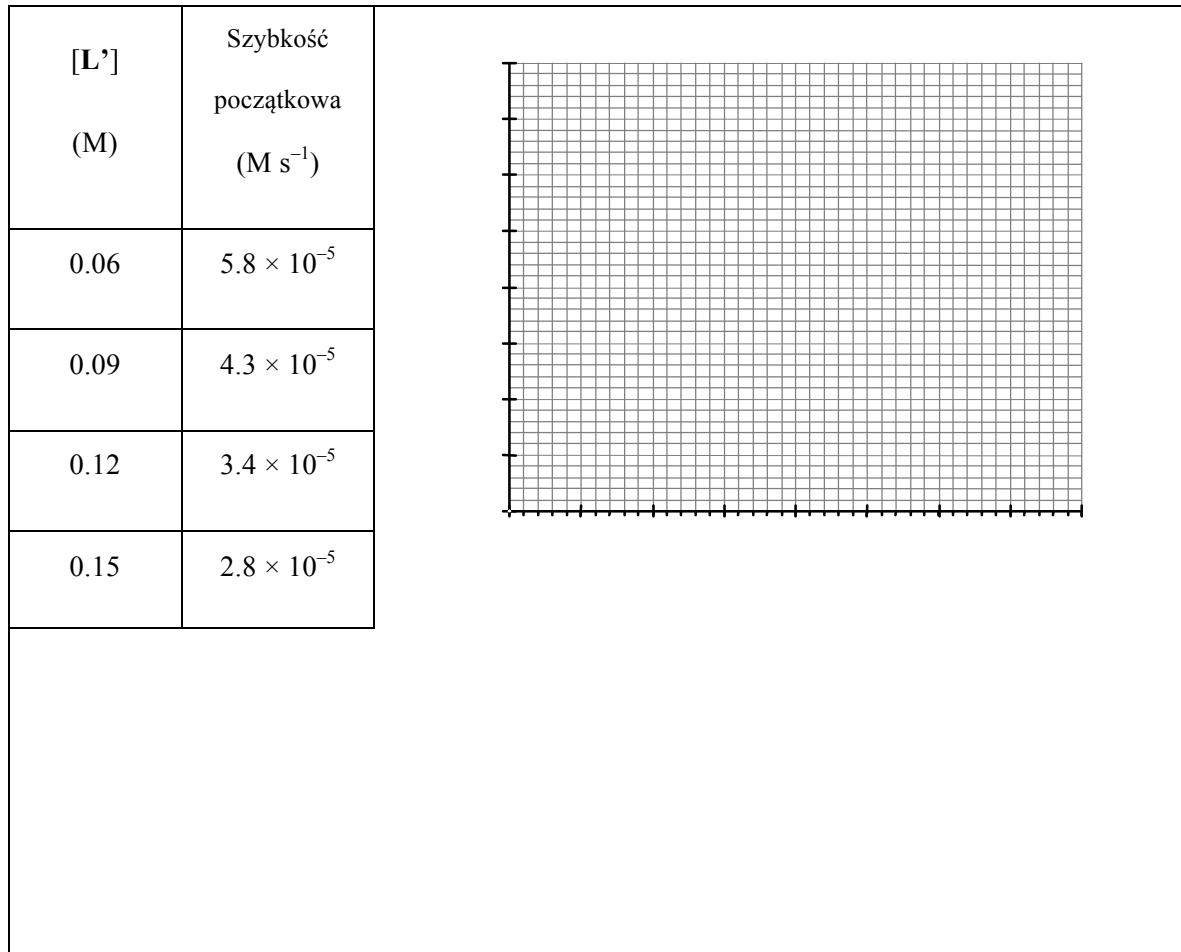
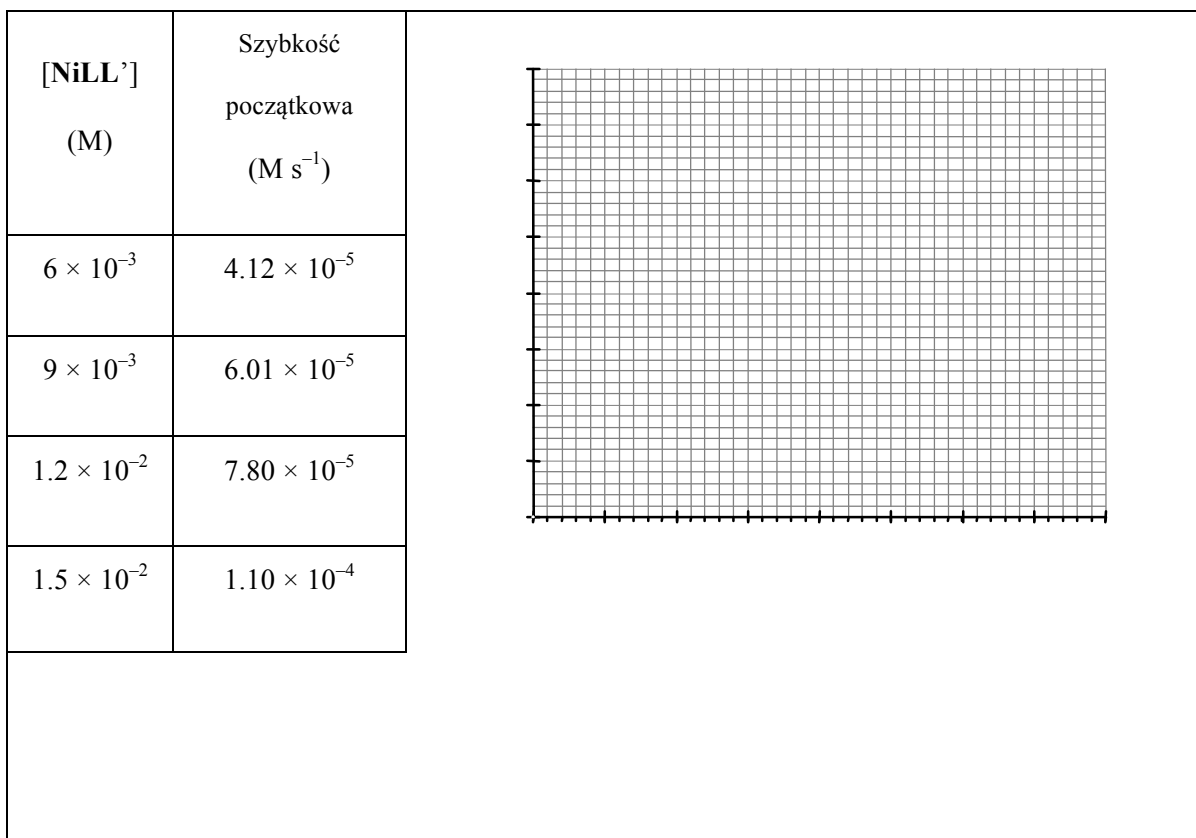


w którym NiLL' jest katalitycznym kompleksem niklu. Reakcja przebiega przez kilka etapów, w których katalizator, substraty i rozpuszczalnik mogą brać udział w elementarnych etapach.

6a. Dla wyznaczenia rzędu reakcji względem każdego substratu badano zależność początkowej szybkości reakcji od stężeń każdego z reagentów, dla pozostałych reagentów obecnych w dużym nadmiarze. W tabelach poniżej podane są wybrane dane kinetyczne dla 298 K (**Użyj krótkowanych obszarów, jeśli uważasz to za pomocne w udzielaniu odpowiedzi.**)

[ArCl] (M)	Szybkość początkowa (M s ⁻¹)
0.1	1.88 × 10 ⁻⁵
0.2	4.13×10 ⁻⁵
0.4	9.42 × 10 ⁻⁵
0.6	1.50 × 10 ⁻⁴





Wyznacz rzędy reakcji względem reagentów, przyjmując, że są to wartości całkowite

- Rząd względem $[\text{ArCl}] =$
- Rząd względem $[\text{NiLL}'] =$
- Rząd względem $[\text{L}'] =$

6b. W badaniach mechanizmu tej reakcji zastosowano spektroskopię NMR ^1H , ^{31}P , ^{19}F i ^{13}C NMR do zidentyfikowania głównych kompleksów metali przejściowych w roztworze, natomiast szybkości początkowe zostały zmierzone za pomocą kalorymetrii reakcyjnej. Produkt przejściowy, $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$, można wyizolować w temperaturze pokojowej. Pierwsze dwa etapy całej reakcji polegają na: dysocjacji ligandu z NiLL' (etap 1) w $50\text{ }^\circ\text{C}$, po której następuje oksydacyjna addycja (etap 2) chlorku aryłowego do NiL , w temperaturze pokojowej (rt):



Stosując przybliżenie stanu stacjonarnego, **wyprowadź** wyrażenie na równanie kinetyczne reakcji tworzenia $[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]$.

W następnych etapach całej reakcji biorą udział: amina (RNH_2) oraz tBuONa . Dla wyznaczenia rzędów reakcji względem RNH_2 i tBuONa , badano zależność szybkości początkowych reakcji od stężeń tych dwóch reagentów, dla pozostałych reagentów obecnych w znacznym nadmiarze. Wybrane wyniki zestawione są w poniższych tabelach.

$[\text{NaOtBu}]$, (M)	Szybkość początkowa ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$)	
0.2	4.16×10^{-5}	
0.6	4.12×10^{-5}	
0.9	4.24×10^{-5}	
1.2	4.20×10^{-5}	

$[\text{RNH}_2]$ (M)	Szybkość początkowa (M s^{-1})	
0.3	4.12×10^{-5}	
0.6	4.26×10^{-5}	
0.9	4.21×10^{-5}	
1.2	4.23×10^{-5}	

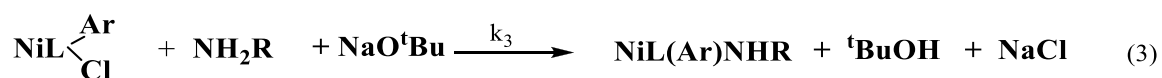
6c. Wyznacz rząd reakcji względem każdego z tych reagentów, przyjmując, że każdy rząd jest liczbą całkowitą. (Użyj kratkowanych obszarów, jeśli uważasz to za pomocne w udzielaniu odpowiedzi.)

- Rząd względem $[\text{NaO}^t\text{Bu}] =$

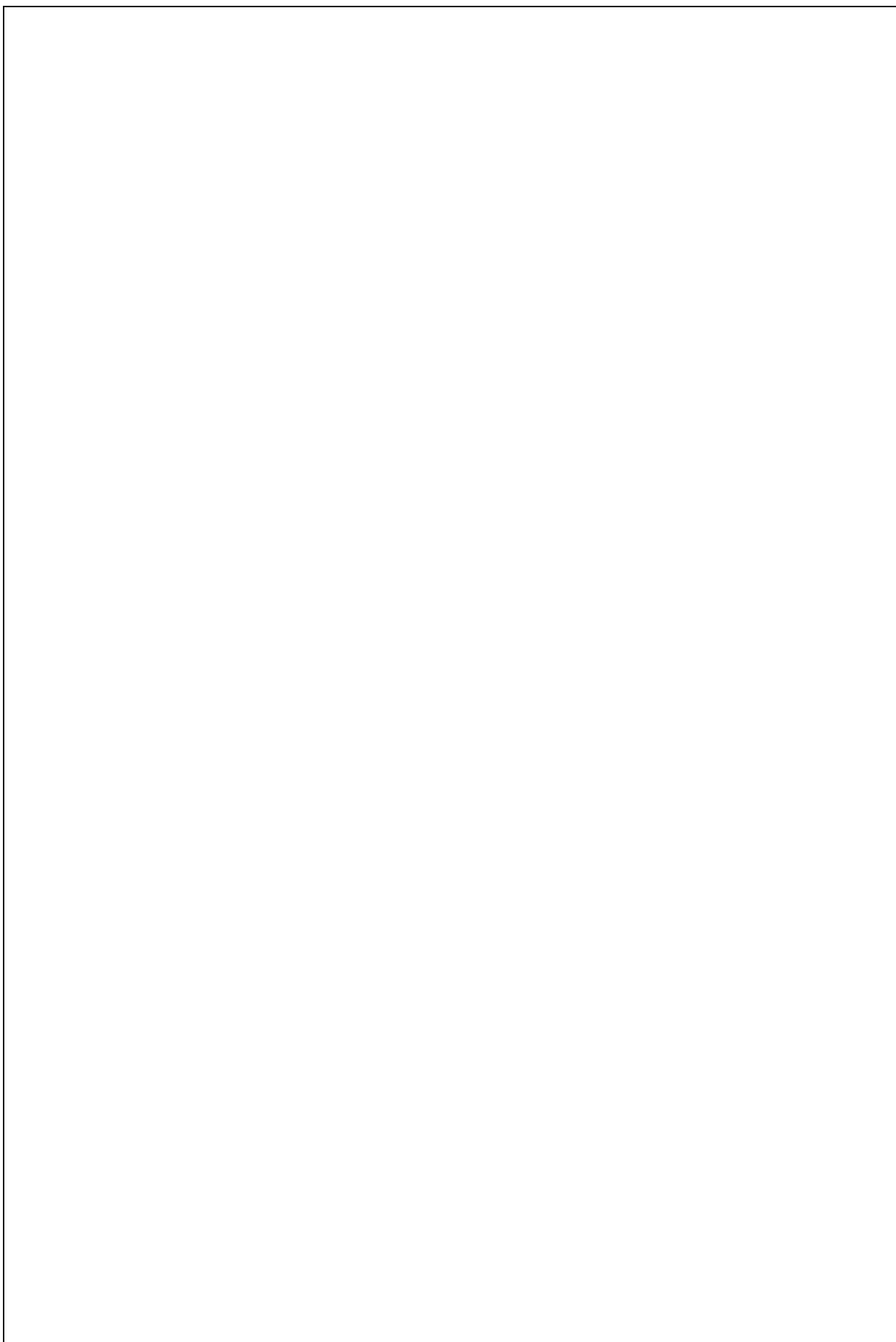
- Rząd względem $[\text{RNH}_2] =$

W cyklu katalitycznym zaangażowanych może być wiele różnych struktur, zawierających katalizator. Jeden z etapów w cyklu będzie etapem limitującym szybkość.

Zaproponowano następujący cykl dla katalizowanego przez nikiel sprzęgania halogenków arylowych z aminami:



6d. Na podstawie przybliżenia stanu stacjonarnego i równania bilansu materiałowego **wyprowadź** równanie kinetyczne na $d[\text{ArNHR}]/dt$ dla powyższego mechanizmu, uwzględniające początkowe stężenie katalizatora $[\text{NiLL}']_0$ oraz stężenia $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ i $[\text{L}']$.



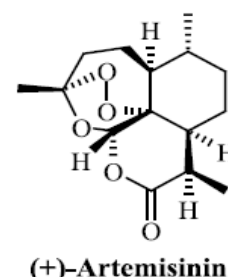
6e. Podaj uproszczoną formę równania kinetycznego z punktu 6d, zakładając, że wartość k_1 jest bardzo mała.

$$d[\text{ArNHR}]/dt = - d[\text{ArCl}]/dt =$$

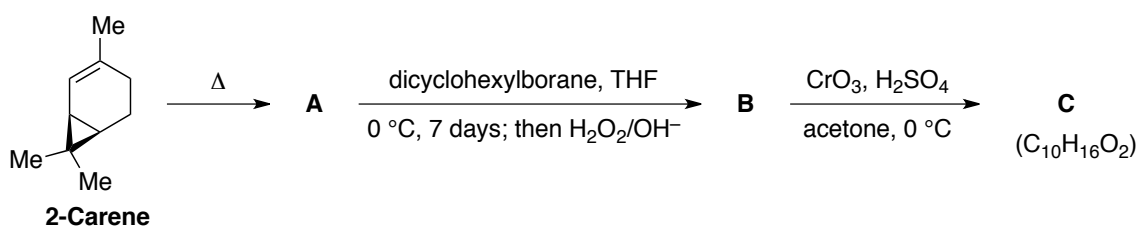
Teoria Zadanie 7 8.0% całk. liczby punktów	Kod:		Pytanie	7a	7b	7c	7d	7e	7f	Całk.
	Egzaminator:		L. pkt.	12	8	8	12	12	12	64
			Ocena							

Zadanie 7. Synteza artemizyny

(+)-Artemizyna, wyizolowana z *Artemisia annua* L. (Qinghao, *Compositae*) jest silnym lekiem przeciwmalarycznym działającym na oporne gatunki *Plasmodium*. Prosta droga syntezy artemizyny jest zarysowana poniżej.



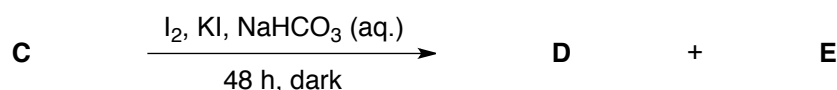
Na początku, piroliza (+)-2-Karenu powoduje rozerwanie pierścienia cyklopropanowego i wśród wielu produktów powstaje (1*R*)-(+)-*trans*-izolimonen **A** (C₁₀H₁₆). Jest on następnie poddawany regioselektywnemu hydroborowaniu z użyciem dicykloheksyloboranu i w wyniku tego otrzymuje się z 82% wydajnością, w postaci mieszaniny diastereoizomerów, pożądany alkohol **B**. W następnym etapie, **B** jest przekształcany w odpowiedni kwas γ,δ -nienasycony **C** z 80% wydajnością na drodze utlenienia Jones'a.



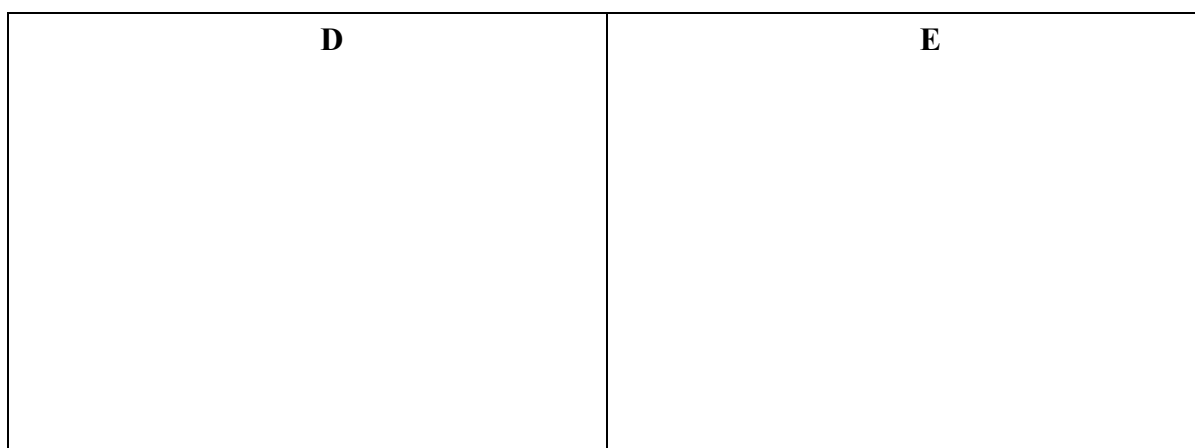
7a. Narysuj struktury (ze stereochemią) związków **A-C**.

A	B	C

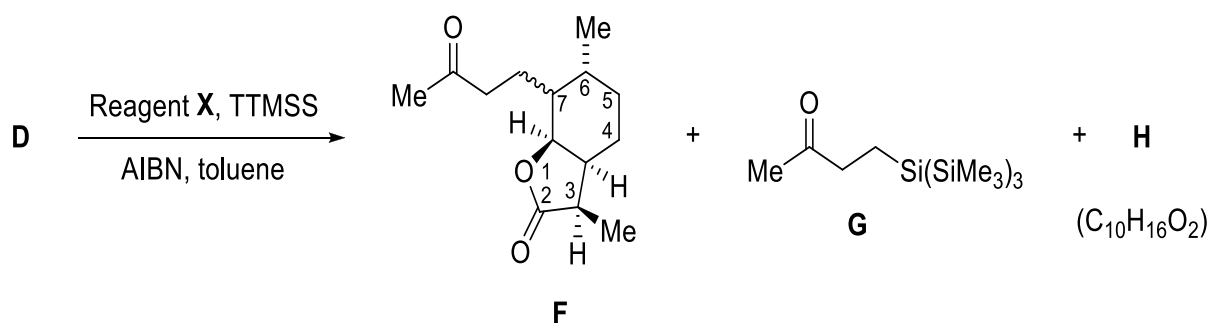
Kwas **C** poddany jodolaktonizacji przy użyciu KI, I₂ w wodnym roztworze NaHCO₃ prowadzi do otrzymania diastemerycznych jodolaktonów **D** i **E** (różniących się tylko stereochemią na węglu C₃) z wydajnością 70%.



7b. Narysuj struktury (ze stereochemią) związków **D** i **E**.



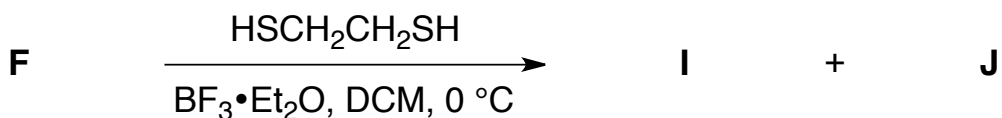
Jodolakton **D** poddano międzycząsteczkowej reakcji wolnorodnikowej z ketonem **X** z użyciem tris(trimetylosililo)silanu (TTMSS) i AIBN (azobisisobutyronitryl) w katalitycznej ilości, ogrzewając pod chłodnicą zwrotną w toluenie. W wyniku reakcji otrzymano odpowiedni zalkilowany lakton **F** z wydajnością 72% (w postaci mieszaniny diastereoizomerów różniących się tylko stereochemią na węglu C₇), jak również związek **G** (~10%) i zredukowany produkt **H**, C₁₀H₁₆O₂ (<5%).



7c. Narysuj struktury (ze stereochemią) związku **H** i odczynnika **X**.

X	H

Grupa ketonowa związku **F** przereagowała z etanoditiem i $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ w dichlorometanie (DCM) w $0\text{ }^\circ\text{C}$ i w wyniku reakcji powstały z niemal ilościową wydajnością (98%) dwa diastereoizomery: laktony tioketalowe (ang. *thioketal lactones*) **I** i **J**. Tioketalizacja ułatwiła oddzielenie głównego izomeru **J**, w którym grupa tioketalowa jest po przeciwnej stronie pierścienia w stosunku od sąsiadującej grupy metylowej.



7d. Narysuj struktury (ze stereochemią) związków **I** i **J**.

I	J

Następnie, izomer **J** został poddany zasadowej hydrolizie, a potem estryfikacji przy użyciu diazometanu w wyniku czego otrzymano hydroksyester metylowy **K** z 50% wydajnością. Hydroksyester metylowy **K** został przekształcony w ketoester **L** przy użyciu, jako odczynnika utleniającego, chlorochromianu pirydyny (**PCC** - Pyridium ChloroChromate) w dichlorometanie (DCM).

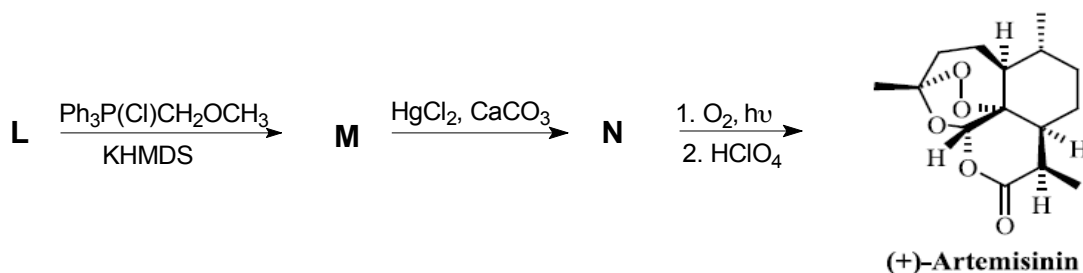
Badania związku **L** przy pomocy dwuwymiarowego NMR wykazały, że dwa protony sąsiadujące z nowoutworzoną grupą karbonylową są w położeniu *cis* w stosunku do siebie i potwierdziły strukturę **L**.



7e. Narysuj struktury (ze stereochemią) związków **K** i **L**.

K	L

Keton **L** poddano reakcji Wittiga z chlorkiem metoksymetylotrifenylfosfoniowym i KHMDS (Potassium HexamethylDiSilazid, Heksametylodisilazyd), który jest silną nie-nukleofilową zasadą. W wyniku reakcji otrzymano, z wydajnością 45%, pożądany eter metylo-winyłowy **M**. Odblokowanie tioketalu z użyciem HgCl_2 , CaCO_3 spowodowało otrzymanie kluczowego związku pośredniego **N** (80%). Na końcu związek **N** został przekształcony w docelową cząsteczkę artemizyny przez foto-utlenienie, a następnie kwasową hydrolizę z użyciem 70% HClO_4 .



7f. Narysuj struktury (ze stereochemią) związków **M** i **N**.

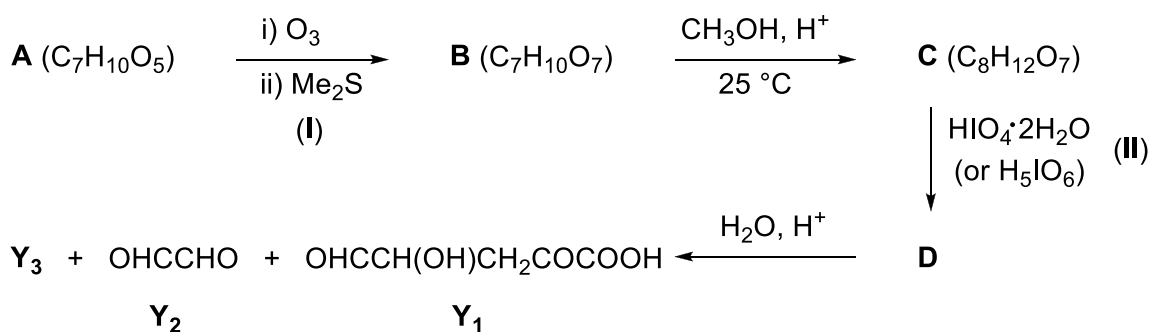
M	N

Teoria Zadanie 8. 8.0% całk. liczby pkt.	Kod:		Pytanie	8a	8b	8c	8d	Całk.
	Egzaminator:		L. punktów	15	2	12	10	39
			Ocena					

Zadanie 8. Anyż gwiazdzisty

Illicium verum, zwyczajowo nazywane anyżem gwiazdzistym (*Star anise*), jest pochodzącym z północnego Wietnamu małym zimozielonym drzewem. Owoce anyżu gwiazdzistego są używane w tradycyjnej wietnamskiej medycynie. Są także głównym składnikiem tworzenia smaku zupy “pho”, ulubionej zupy wietnamczyków.

Kwas **A** jest wyizolowany z owocu anyżu. Wzór strukturalny **A** został wyprowadzony z następującej sekwencji reakcji:



(I): całkowity proces prowadzi do rozszczepienia alkenu w położeniu wiązania C=C, przy czym każdy z tych atomów węgla ulega połączeniu podwójnym wiązaniem z atomem tlenu

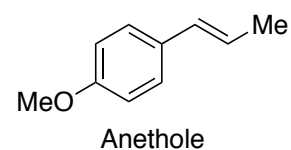
(II): ten proces oksydacyjnego rozszczepienia 1,2-diole prowadzi do rozerwania wiązania C(OH)–C(OH), w wyniku czego powstają odpowiednie związki karbonylowe

8a. Narysuj wzory strukturalne związków **Y₁** i **Y₂** i z tego **wywnioskuj** strukturę **Y₃** i **A, B, C, D**, wiedząc, że w **A** jest tylko jeden etylenowy atom wodoru

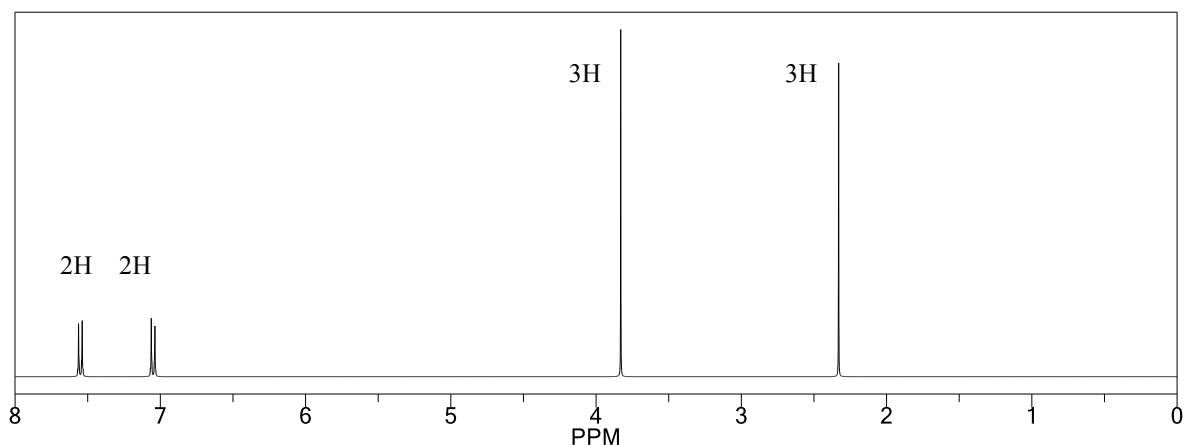
Y₁	Y₂	Y₃

A	B
C	D

Anetol, główny składnik olejku anyżowego, jest niedrogim chemicznym prekursorem w produkcji wielu farmaceutycznych leków.



Działając na anetol azotynem sodu (azotanem(III) sodu) w kwasie octowym otrzymuje się krystaliczne ciało stałe **E** ($C_{10}H_{10}N_2O_3$). Widmo IR **E** wskazuje, że związek ten nie zawiera niearomatycznego wiązania $C=C$. Widmo 1H NMR **E** jest przedstawione poniżej.

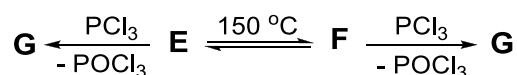


8b. Jakie różnice w strukturze pomiędzy **E** i anetolem mogą być wywnioskowane z danych ^1H NMR?

- i) **E** zawiera *cis*-C=C wiązanie etylenowe, podczas gdy anetol zawiera *trans*.
- ii) **E** nie może zawierać niearomatycznego wiązania C=C.
- iii) **E** jest adduktem anetolu i N_2O_2 .
- iv) **E** jest adduktem anetolu i N_2O_3 .
- v) **E** nie zawiera dwóch *trans* protonów etylenowych, obecnych w cząsteczce anetolu.

	Wybierz jedno z powyższych stwierdzeń
Dane z ^1H NMR	

Podczas grzania przez kilka godz. w $150\text{ }^\circ\text{C}$ **E** częściowo izomeryzuje do **F**. W takich samych warunkach **F** daje identyczną mieszaninę równowagową, jak ta powstająca z **E**. Podczas ogrzewania z trichlorkiem fosforu oba związki **E** i **F** tracą jeden atom tlenu dając związek **G**. Związki **E** i **F** mają takie same grupy funkcyjne.



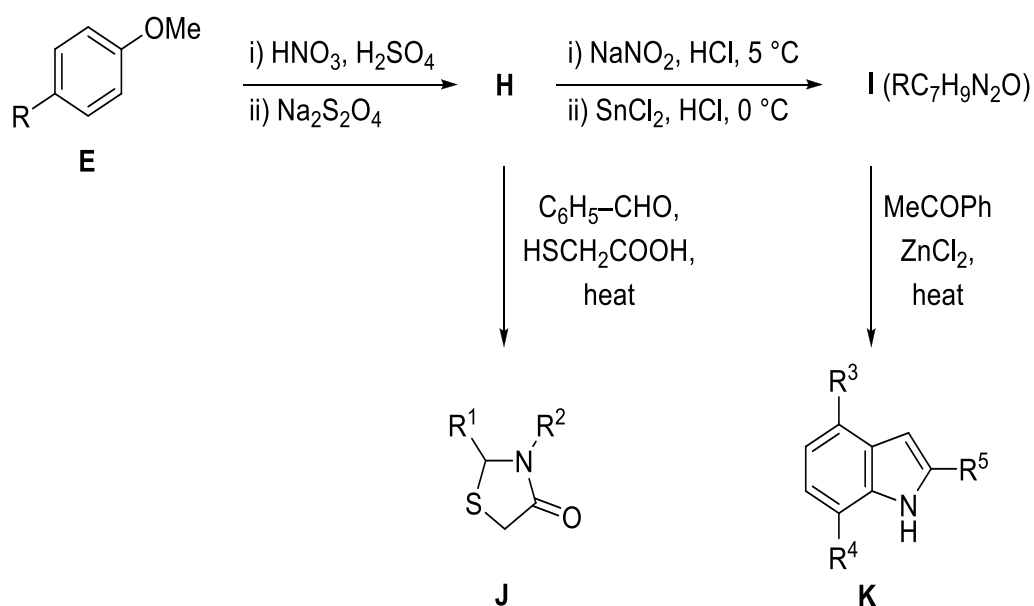
Przesunięcia chemiczne protonów metylowych w **E**, **F** i **G** są podane poniżej.

	E	F	G
$\text{CH}_3\text{-O}$	3.8 ppm	3.8 ppm	3.8 ppm
$\text{CH}_3\text{-C}$	2.3 ppm	2.6 ppm	2.6 ppm

8c. Zaproponuj struktury **E**, **F** i **G**, zakładając, że **NIE** zawierają one pierścieni trójczłonowych.

E	F	G

Poniżej pokazano uproszczoną strukturę związku **E**; grupa **R** nie ulega zmianie do końca tego pytania. Związek **E** jest nitrowany i następnie redukowany ditioninem sodu do **H**. W wyniku działania na **H** azotynem sodu (azotanem (III) sodu) i kwasem chlorowodorowym w temp. 0–5 °C i następczej redukcji chlorkiem cyny(II) otrzymuje się **I** ($R-C_7H_9N_2O$). Reakcja prowadzona w jednym naczyniu (reakcja trój-składnikowa) **H**, benzaldehydu i kwasu tioglikolowego ($HSCH_2CO_2H$) prowadzi do otrzymania **J**. Reakcja **I** i metylofenyloketonu w obecności $ZnCl_2$ prowadzi do otrzymania **K**.



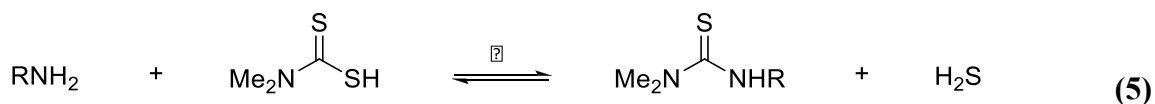
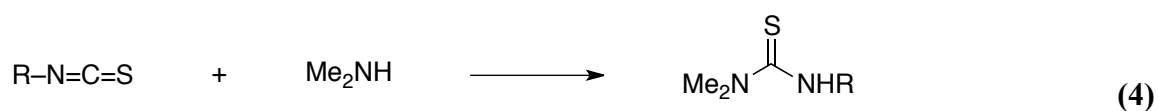
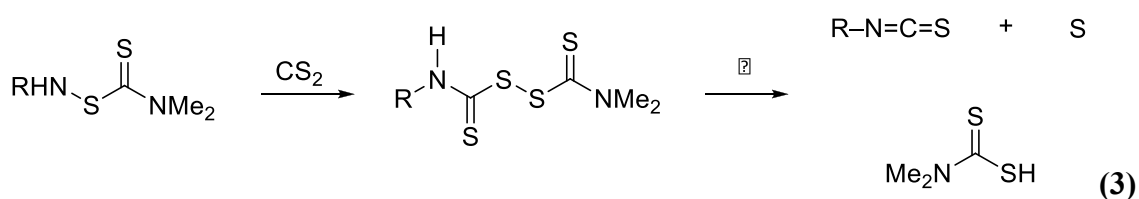
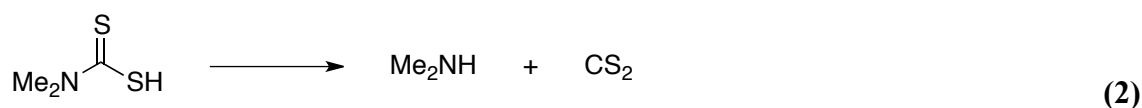
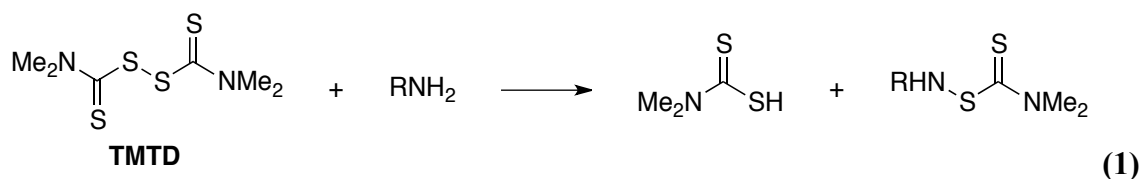
8d. Podaj wzory strukturalne **H**, **I**, **J** i **K**.

H	I
J	K

Teoria Zadanie 9 7.5 % całk. liczby pkt.	Kod:		Pytanie	9a	9b	9c	9d	9e	9f	Całk.
	Egzaminator:		L. punktów	8	4	6	4	2	9	33
			Ocena							

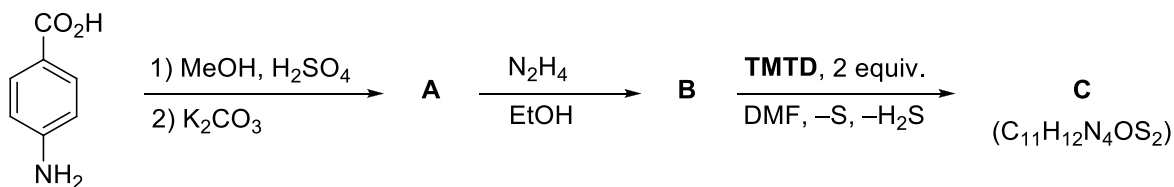
Zadanie 9. Synteza związków heterocyklicznych

Disiarczek tetrametylotiuramu (**TMTD**) staje się ostatnio użytecznym odczynnikiem wykorzystywanym w chemii organicznej w syntezie wielu grup funkcyjnych zawierających połączenie siarka-azot oraz związków heterocyklicznych. Na poniższym schemacie przedstawiona jest reakcja **TMTD** z pierwszorzędowymi aminami, jak również kilka następnych transformacji powstałego produktu(ów):

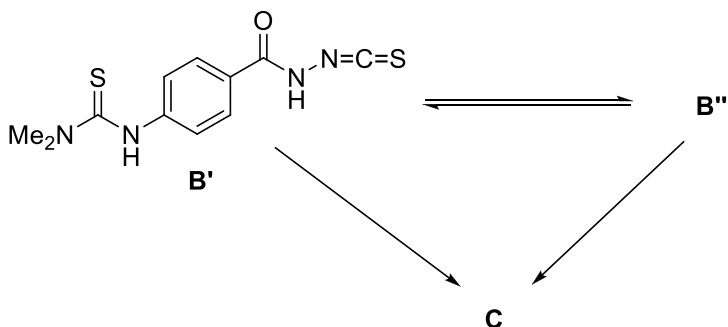


Podobne przemiany zaobserwowano w przypadku reakcji benzohydrazydów (zawierających nukleofilową grupę NH_2) z **TMTD**.

W poniższym schemacie syntezy, z kwasu *p*-aminobenzoowego, w reakcji tiokarbamoilacji aroilohydrazyny z **TMTD**, powstaje związek **C** zawierający ugrupowanie heterocykliczne:



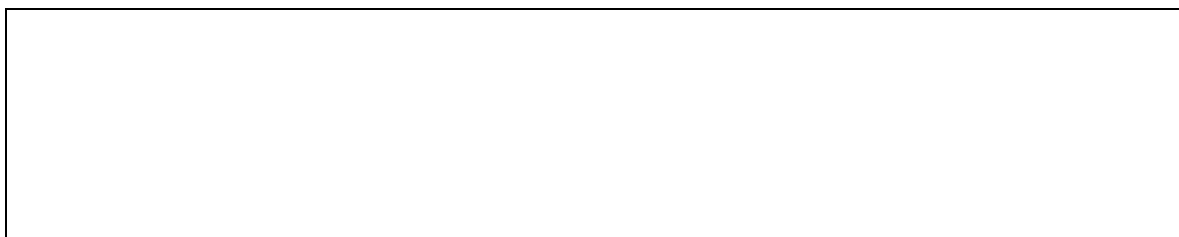
Podczas tworzenia **C** z **B** zaobserwowano powstawanie związku przejściowego **B'**. Ten związek pośredni tautomeryzuje do **B''**. Związek **C** może powstawać z **B'** lub **B''**.



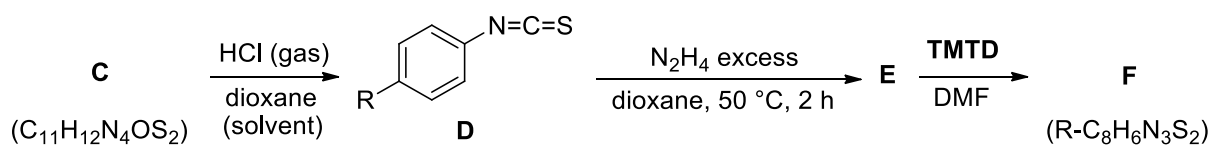
9a. Podaj wzory strukturalne **A**, **B** i **C**.

A	B	C

9b. Zaproponuj strukturę tautomeru **B''** i przedstaw mechanizm tworzenia **C** używając zakrzywionych strzałek.

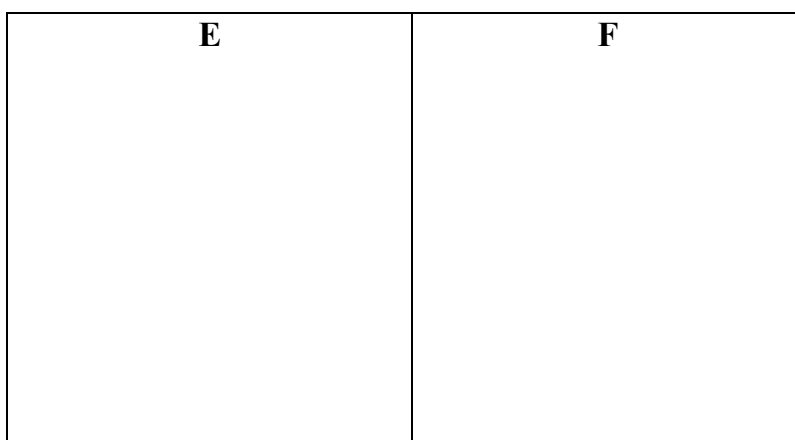


Związek **C** jest następnie przekształcany w **F** zgodnie następującą ścieżką syntetyczną:



[Grupa R pozostaje dokładnie taka sama do końca do końca tego pytania].

9c. Narysuj wzory strukturalne **E** i **F**. (od tego punktu nie potrzebujesz rozrysować struktury grupy R)



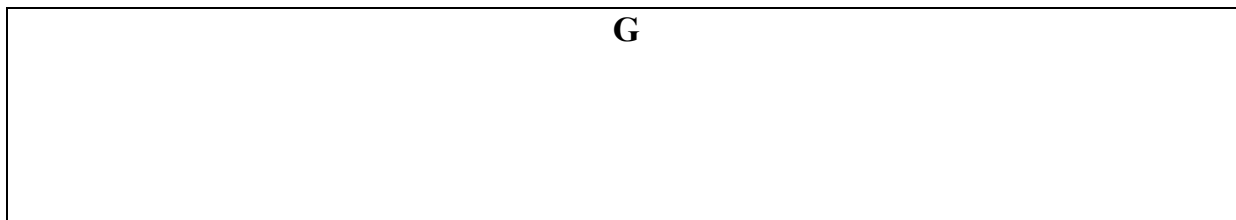
E powstał jedynie, kiedy **D** powoli dodawano do roztworu nadmiaru N_2H_4 w dioksanie. Natomiast kiedy N_2H_4 dodawano do roztworu **D** w dioksanie, powstawał główny produkt uboczny **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$).

9d. Podaj wzór strukturalny **D'**.



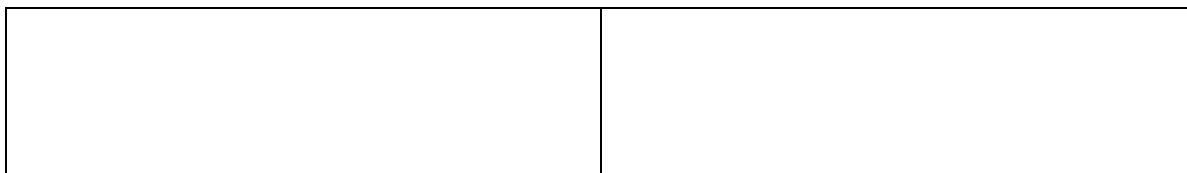
Lekkie podgrzewanie **D**, przez 2 godz., z etanoloaminą ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) w dioksanie prowadziło do otrzymania **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$).

9e. Narysuj wzór strukturalny G.

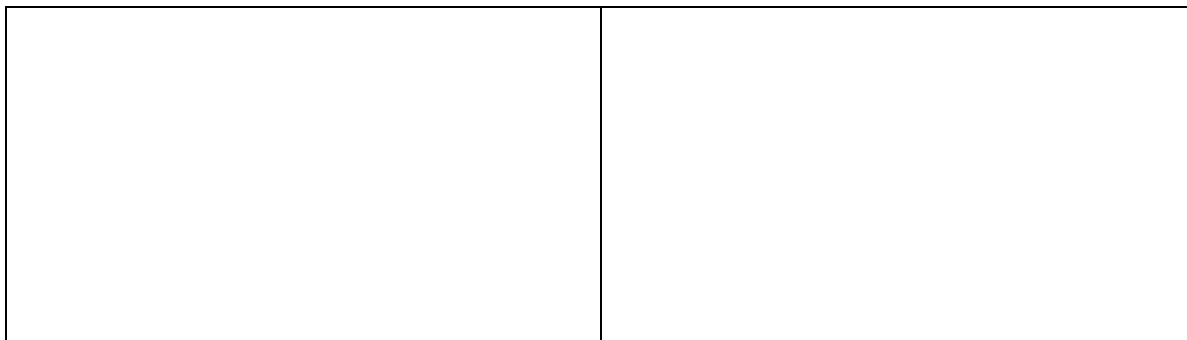


9f. Ogrzewanie **G** w obecności kwasu p-toluenosulfonowego, który pełni rolę katalizatora, może prowadzić do wielu 5-członowych heterocyklicznych produktów.

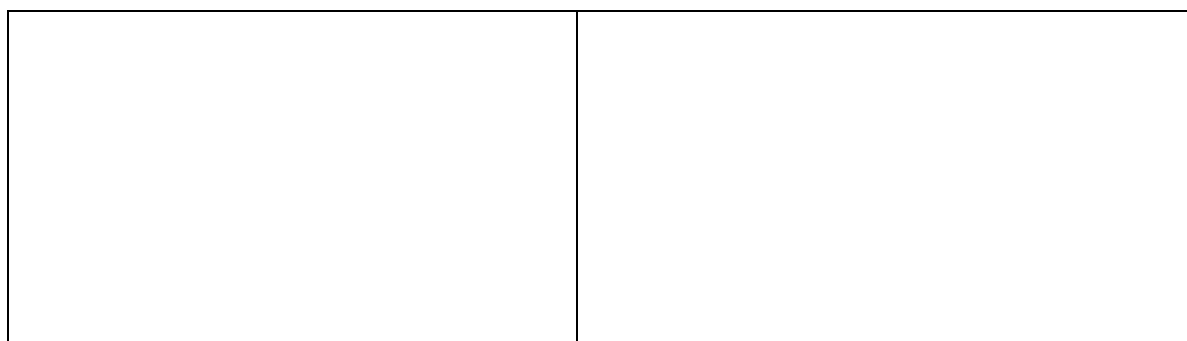
i) Narysuj 2 wzory strukturalne produktów, które mają różny wzór sumaryczny.



ii) Narysuj 2 wzory strukturalne związków, które są izomerami konstytucyjnymi.



iii) Narysuj 2 wzory strukturalne związków, które są stereoizomerami.



46th International Chemistry Olympiad

July 23, 2014

Hanoi, Vietnam

ZADANIA LABORATORYJNE



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

Kraj:	
Nazwisko (jak w paszporcie):	
Kod zawodnika:	
Język:	

Chemistry: The flavor of life

WPROWADZENIE OGÓLNE

Bezpieczeństwo

- **Bezpieczeństwo** to największy problem w laboratorium. Oczekuje się, że będziesz przestrzegać zasad bezpieczeństwa podanych w regulaminie IChO. **PRZEZ CAŁY CZAS PRZEBYWANIA** w laboratorium musisz nosić **okulary ochronne** i **fartuch laboratoryjny**.
- Jeśli będziesz zachowywać się w sposób stwarzający zagrożenie, otrzymasz **jedno ostrzeżenie** przed poleceniem opuszczenia laboratorium. Jeśli z powodu drugiego ostrzeżenia będziesz musiał opuścić laboratorium, otrzymasz zero punktów za pozostałą część zadań laboratoryjnych.
- **Jedzenie, picie lub palenie** w laboratorium, a także **próbowanie** substancji chemicznych jest **surowo wzbronione**.
- Pipetowanie ustami jest surowo wzbronione.
- Do pozbywania się cieczy i ciał stałych używaj oznaczonych odpowiednimi etykietami naczyń (**waste containers**) znajdujących się na Twoim stanowisku. Pojemnik na odpadki (plastikowe naczynie) znajduje się także na każdej półce na zlewki organiczne i nieorganiczne. Zużyte szklane kapilary wyrzuć do pojemnika na odpadki stałe.
- W razie niebezpieczeństwa stosuj się do poleceń wydawanych przez asystentów laboratoryjnych.

Procedury egzaminacyjne

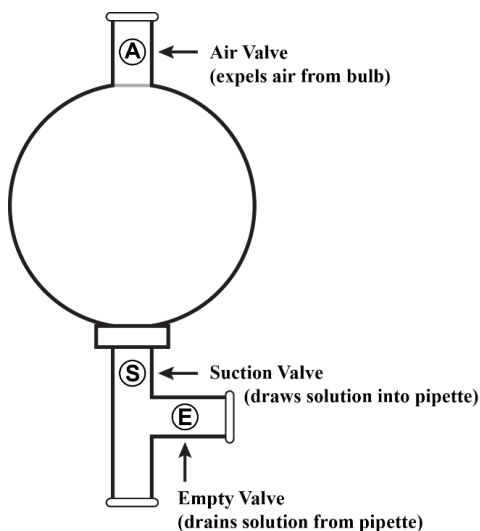
- Część laboratoryjna zawodów zawarta jest na 28 stronach i stanowi opis **3** zadań praktycznych. Na końcu tego materiału znajduje się układ okresowy pierwiastków. Nie rozdzielaj spiętych stron.
- Masz **5 godzin** na rozwiązanie **zadań laboratoryjnych 1, 2 i 3**. Masz także **30 min** na przeczytanie wszystkich zadań zanim zostanie wydane **polecenie “START”**.
- **NIE ROZPOCZYNAJ PRACY** nad rozwiązywaniem zadań przed wydaniem polecenia **“START”**.
- Kiedy zostanie wydane **polecenie “STOP”**, musisz **natychmiast zakończyć pracę**. **Opóźnienie w podporządkowaniu się temu poleceniu może doprowadzić do Twojej dyskwalifikacji z zawodów**.
- Po wydaniu polecenia **“STOP”** **czekaj przy swoim stanowisku laboratoryjnym**. Asystent nadzorujący sprawdzi Twoje stanowisko. Powinny **znajdować się** na nim:
 - Broszura z zadaniami laboratoryjnymi (ten zestaw),
 - Wybrane przez Ciebie płytki TLC w szalce Petriego z Twoim kodem zawodnika. (Zadanie 2).
- **Nie opuszczaj laboratorium** przed wydaniem takiego polecenia przez asystenta.
- Może okazać się konieczne ponowne użycie szklanego sprzętu laboratoryjnego. W takim przypadku wymyj je dokładnie w zlewie najbliższym Twojego stanowiska.
- Zapewnione jest **wydanie, jeśli to będzie konieczne, nowych odczynników lub sprzętu laboratoryjnego**. Z wyjątkiem pierwszej takiej sytuacji, kiedy nie poniesiesz żadnych

konsekwencji, każda następna spowoduje **utratę 1 punktu** z całkowitej liczby 40 punktów za część laboratoryjną. Ponowne napełnianie tryskawki z wodą destylowaną jest dozwolone bez utraty żadnych punktów.

Uwagi

- Używaj wyłącznie dostarczonego przez organizatorów długopisu do **wypełniania pól odpowiedzi**. Możesz także używać kalkulatora i linijki, które otrzymałeś. Nie używaj ołówka automatycznego do wypełniania **pól odpowiedzi**.
- Wszystkie wyniki muszą zostać wpisane w odpowiednie obszary arkusza, z pokazaniem sposobu postępowania. Wyniki wpisane w innych miejscach nie będą oceniane. Jeśli chciałbyś wykonać **orientacyjne obliczenia** itp., użyj papieru przeznaczonego na brudnopis lub odwrotnych stron arkusza. Odpowiedzi umieszczone w brudnopisie lub na odwrotnych stronach arkuszy **NIE BĘDĄ OCENIANE**.
- Należy zwracać uwagę na zapisywanie odpowiedzi z odpowiednią liczbą cyfr znaczących i z odpowiednią jednostką.
- Tę broszurę (arkusze z zadaniami) trzymaj w dostarczonej kopercie. Wyjmuj arkusze tylko wtedy, gdy wpisujesz odpowiedzi. Nie zaklejaj koperty.
- Powiadom najbliższego asystenta, jeśli potrzebujesz przerwy na odpoczynek lub wyjście do toalety.
- Przed rozpoczęciem pracy **przeczytaj pełną treść zadania**.
- Oficjalna anglojęzyczna wersja zadań jest dostępna na życzenie, jeśli potrzebujesz wyjaśnienia wątpliwości.

Uwaga: Pipetowanie ustami jest surowo wzbronione. Zawodnicy otrzymali gruszkę do pipet. Upewnij się, że potrafisz poprawnie posługiwać się gruszką do pipet, pokazaną schematycznie na rysunku poniżej.



Opis trójdrożnej gruszki do pipet
Dla pipet o dużej objętości zapewniony jest adapter.

Instrukcja użycia termometru

1. Naciśnij przycisk **[ON/OFF]** aby wyświetlać odczyt temperatury w stopniach Celsjusza.
2. Wprowadź próbnik ze stali szlachetnej (przynajmniej 5 cm) do badanego roztworu
3. Poczekać na ustalenie się odczytu (niezmienna i stabilna wartość na wyświetlaczu przez 3 sekundy) i odczytaj temperaturę na wyświetlaczu.
4. Naciśnij znów przycisk **[ON/OFF]**, aby wyłączyć termometr, a następnie przemyj próbnik ze stali szlachetnej wodą destylowaną.

Chemistry: The flavor of life

Spis odczynników

Stężenia wskazane na etykietach są przybliżone. Dokładne wartości podane są w Tabeli.

Odczynnik/Reagent	Ilość	Umieszczony w:	Oznaczony jako	Kod bezpieczeństwa
Zadanie laboratoryjne 1				
0.100 M roztwór KI	120 mL	Butelka szklana	0.1 M KI	H320
Roztwór #A1 zawiera KI, Na ₂ S ₂ O ₃ i wskaźnik skrobiowy w wodzie destylowanej	40 mL	Butelka szklana	Solution #A1	H314, H302, H315, H319
Roztwór #B1 zawiera Fe(NO ₃) ₃ , HNO ₃ w wodzie destylowanej	40 mL	Butelka szklana	Solution #B1	H314, H315, H319, H335
Roztwór #A2-1 zawiera 5.883 × 10 ⁻⁴ M Na ₂ S ₂ O ₃ , KNO ₃ , wskaźnik skrobiowy w wodzie destylowanej	360 mL	Butelka szklana	Solution #A2-1	H314 H272
Roztwór #B2 zawiera 0.1020 M Fe(NO ₃) ₃ i HNO ₃ w wodzie destylowanej.	100 mL	Butelka szklana	Solution #B2	H314, H272, H315, H319
Woda destylowana	1 L	Butelka szklana	H ₂ O (Practical Problem 1)	
Zadanie laboratoryjne 2				
Artemizyna	1.000 g	Mała butelka	Artemisinin	
Borowodorek sodu, NaBH ₄	0.53 g	Mała butelka	NaBH ₄	H301-H311
CH ₃ OH	20 mL	Butelka szklana	Methanol	H225, H301
<i>n</i> -Heksan	30 mL	Butelka	<i>n</i> -Hexane	H225
Cerowy odczynnik wywołujący dla TLC	3-5 mL	Butelka	Ceri reagent	
CH ₃ COOH	1 mL	1.5 mL fiolka	Acetic Acid	H226, H314
Octan etylu	5 mL	Butelka szklana	Ethyl acetate	
Torba z NaCl do łaźni lodowej	0.5 kg	Łaźnia lodowa	NaCl bag	
CaCl ₂ w rurce suszącej	5-10 g	Rurka	CaCl ₂	H319
Zadanie laboratoryjne 3				
~ 30 wag % H ₂ SO ₄ , roztwór wodny	40 mL	Bottle	~30 wt% H ₂ SO ₄	H314
1.00×10 ⁻² M KMnO ₄ , roztwór wodny	50 mL	Bottle	~0.01 M KMnO ₄	H272, H302,
2.00×10 ⁻³ M EDTA, roztwór wodny	40 mL	Bottle	2.00×10 ⁻³ M EDTA	H319
<i>pH</i> = 9-10 roztwór buforowy, NH ₄ Cl + NH ₃	40 mL	Bottle	<i>pH</i> = 9-10 Buffer Solution	H302 , H319
~20 wag % NaOH, roztwór wodny	20 mL	Butelka plastikowa	~20 wt% NaOH,	H314
~3 M H ₃ PO ₄ , roztwór wodny	15 mL	Bottle	~3 M H ₃ PO ₄	H314
Wskaźnik: ETOO, subst. stała w KCl	ca. 0.5 g	Butelka plastikowa	ETOO	H301

Lista szkła i wyposażenia

Zadanie	Elementy znajdujące się na każdym stanowisku laboratoryjnym	Ilość
Zadania doświadczane 1-3	Mieszadło magnetyczne z podgrzewaniem (Hotplate stirrer)	1
	Magnetyczny element mieszający (Poszukaj w zestawie #1)	1
	Butelka plastikowa wypełniona wodą destylowaną (jeśli będzie potrzeba, do ponownego napełnienia użyj wody znajdującej się w dostarczonej na Twoim stanowisku 1L szklanej butelce z wodą destylowaną)	1
	1-L szklana zlewka na zlewki nieorganiczne	1
	250-mL kolba stożkowa na zlewki organiczne	1
	Statyw na pipety zawiera: 1-mL pipetę wielomiarową	1
	5-mL pipety wielomiarowe (jedną do zadania 1, drugą oznaczoną "MeOH" do zadania 2)	2
	10-mL pipetę wielomiarową	1
	10-mL pipetę jednomiarową	1
	25-mL pipetę wielomiarową	1
	Pipetki Pasteura ze „smoczkami”	2
	Szklane łyżeczki	2
	Szczotkę do mycia	1
	Duży szklany pręt do mieszania	1
	Szklany lejek	1
	Paczka ręczników papierowych	1
	Okulary ochronne	1
	Termometr cyfrowy	1
Kit # 1	Zadanie doświadczalne nr 1 (Kit # 1)	
	Elektroniczny stopper	1
	Płytką izolacyjną do mieszadła z podgrzewaniem oznaczona I.P.	1
	100-mL zlewka szklana	6
Kit # 2	Zadanie doświadczalne nr 2 (Kit # 2)	
	5-mL cylinder wielomiarowy	1
	50-mL cylinder wielomiarowy	2
	100-mL dwuszyjna kolba okrągłodenna z plastikowym korkiem (w naczyniu do przygotowania łaźni lodowej)	1
	100-mL kolba stożkowa (Erlenmeyerka)	1
	Suszarka do włosów	1
	Szalka Petriego z pokrywką zawierająca 1 płytkę TLC i 2 kapilarki umocowane w kawałku papieru	1
	Plastikowa miska na łaźnię lodową	1

	Statyw i łącznik z łapą	1
	Komora TLC ze szklaną pokrywką	1
	Szczypczyki	2
	Metalowa szpatułka	1
	Małe probówki do TLC (w pojemniku)	2
	Zasuwana torebka plastikowa (zawierająca watę, okrągłą bibułę filtracyjną i szkiełko zegarkowe do zadania nr 2, oznaczone BIAŁYM kodem zawodnika)	1
	Pusta szalka Petriego z pokrywką	1
KIT # 3	Zadanie laboratoryjne nr 3 (Kit # 3)	
	50-mL zlewki szklane (do przeniesienia roztworów EDTA i KMnO_4 do biuret)	2
	25-mL biureta z NIEBIESKĄ podziałką	1
	25-mL biureta z BRAZOWĄ podziałką	1
	250 mL szklane zlewki	2
	250 mL kolba stożkowa (Erlenmeyerka)	2
	100 mL kolby miarowe z korkiem	2
	10 mL szklany wielomiarowy cylinder	1
	100 mL szklany wielomiarowy cylinder	1
	Statyw do biuret z łącznikiem	1
	Rolka papierka wskaźnikowego	1
	Zasuwana torebka plastikowa (zawierająca dużą okrągłą bibułę filtracyjną do lejka szklanego)	1
	Elementy na stole do wspólnego użytku:	
	Waga elektroniczna o dokładności 0,1 mg (do użytku dla 6-8 zawodników)	

Dolewka lub wymiana odczynnika	Podpis asystenta sali	Podpis zawodnika	Punkty karne
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

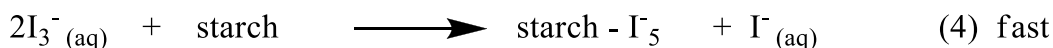
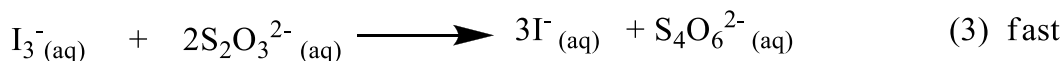
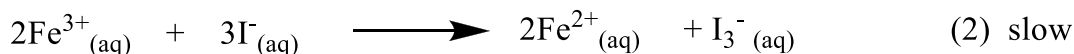
**Uwaga: MUSISZ wykonywać doświadczenia w kolejności:
Zadanie 1, 2, a następnie 3
(jest to niezbędne dla prawidłowego utrzymania temperatury
mieszadła magnetycznego)**

ZADANIA LABORATORYJNE

Zad. laborat. 1 14 % całk. liczby punktów	Kod:		Pytanie	1	2	3	4	5	6	Całk.
	Egzaminator		Liczba pkt.	2	4	50	2	2	10	70
			Ocena							

Zadanie laboratoryjne 1. Utlenianie jodków jonami żelaza(III) – badania kinetyczne oparte na reakcji zegarowej z udziałem tiosiarczanu.

Reakcje zegarowe są często wykorzystywane przez nauczycieli do celów demonstracyjnych ze względu na ich efektowny wizualnie przebieg. Reakcję utleniania jodków jonami żelaza(III) w słabo kwaśnym środowisku można przeprowadzić tak, aby stała się reakcją zegarową. W obecności tiosiarczanu i skrobi, zachodzące w trakcie tej reakcji zegarowej procesy chemiczne można przedstawić w postaci następujących równań:



(fast = szybko, slow = powoli, starch = skrobia)

Reakcja (1) odpowiada szybko ustalającej się równowadze, która ma miejsce w mieszaninie reakcyjnej i której skutkiem jest przejście w odpowiednią formę żelaza(III) i jonów tiosiarczanowych. Po wytworzeniu jodu w reakcji (2), w postaci jonów trójjodkowych (I_3^-), jest on natychmiast zużywany w reakcji z tiosiarczanem (reakcja (3)). Tak więc, w obecności tiosiarczanu nie dochodzi do nagromadzenia się jodu. Gdy tiosiarczan ulegnie całkowitemu zużyciu, nagromadzeniu ulega jon trójjodkowy i może zostać wykryty za pomocą wskaźnika skrobiowego, zgodnie z reakcją (4).

Kinetykę reakcji (2) można łatwo zbadać, stosując metodę szybkości początkowych. Należy zmierzyć czas, jaki upłynął między zmieszaniem dwóch roztworów i nagłą zmianą barwy.

Szybkość reakcji utleniania jodków przez jony żelaza(III) (reakcja (2)) może być zdefiniowana jako:

$$v = - \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

Wtedy początkową szybkość reakcji można przybliżyć zależnością:

$$v_0 \approx - \frac{\Delta [\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

w której $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ oznacza zmianę stężenia jonów żelaza(III) w początkowym okresie biegu reakcji. Jeśli Δt oznacza zmierzony czas, to $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ jest zmianą stężenia jonów żelaza(III), zachodzącą od chwili zmieszania reagentów do chwili całkowitego zużycia tiosiarczanu (przyjmij, że szybkość reakcji nie zależy od stężenia tiosiarczanu),
Zatem, ze stechiometrii reakcji wynika relacja:

$$-\Delta [\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

i, w konsekwencji:

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

Początkowe stężenie tiosiarczanu jest stałe i znacznie mniejsze od stężenia żelaza(III) i jonów jodkowych. Powyższe równanie pozwala na wyznaczenie początkowej szybkości reakcji na podstawie pomiaru czasu Δt , niezbędnego do wystąpienia nagłej zmiany barwy.

Szybkość reakcji jest rzędu pierwszego względem $[\text{Fe}^{3+}]$, a Twoim zadaniem będzie wyznaczenie rzędu względem $[\text{I}^-]$. Oznacza to, że początkową szybkość reakcji można wyrazić zależnością:

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

gdzie k jest stałą szybkości, a y jest jej rzędem względem $[\text{I}^-]$.

Zakładamy, że szybkość reakcji nie zależy od stężenia tiosiarczanu oraz że reakcja między jonami Fe^{3+} i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jest pomijalna. Twoim zadaniem jest uważne obserwowanie zmian barwy w trakcie przebiegu reakcji zegarowej i wyznaczenie rzędu reakcji względem $[\text{I}^-]$ oraz stałej szybkości reakcji zegarowej.

Zestaw eksperymentalny

Instrukcja użycia cyfrowego stopera

1. Naciśnij przycisk [**MODE**] aż na wyświetlaczu pojawi się ikona **00:00:00**
2. Aby rozpocząć pomiar czasu, naciśnij przycisk [**START/STOP**].
3. Aby zakończyć pomiar czasu, naciśnij ponownie przycisk [**START/STOP**].
4. Aby wyzerować wyświetlany czas, naciśnij przycisk [**SPLIT/RESET**].

ŚRODKI OSTROŻNOŚCI

- Dla zminimalizowania wahań temperatury używaj wyłącznie wody destylowanej znajdującej się na Twoim stanowisku (w tryskawce i w butelce o poj. 1 L).
- Funkcja ogrzewania mieszadła magnetycznego musi być **wyłączona (TURNED OFF)** (jak pokazano na poniższym rys. 1). Ponadto upewnij się, że płytka mieszadła nie jest gorąca przed rozpoczęciem Twojego doświadczenia. Połóż płytkę izolacyjną (ang. *insulating plate*, oznaczoną literami I.P.) na płytce mieszadła, dla zapewnienia dodatkowej izolacji cieplnej.
- Włącz stoper od razu, jak tylko zmieszasz roztwory #A i #B. Zatrzymaj stoper w momencie nagłej zmiany barwy roztworu na ciemnoniebieską.
- Magnetyczny element mieszający (chwyć je za pomocą dostarczonych szczypiec) oraz zlewki powinny być przed ponownym użyciem wymyte i przepłukane wodą destylowaną oraz wytarte do sucha za pomocą papierowego ręcznika.

Ogólny sposób postępowania

Roztwór # A (zawierający $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KNO_3 oraz skrobię) należy najpierw przenieść do zlewki i mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego. Szybkość mieszania należy ustawić na poziom 8, jak pokazano na rys. 1. Roztwór #B (zawierający $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i HNO_3) należy szybko dodać do roztworu #A, **natychmiast włączając stoper. Zarejestruj czas do momentu nagłej zmiany barwy roztworu na ciemnoniebieską.** Temperaturę roztworu mierzy się za pomocą termometru cyfrowego.

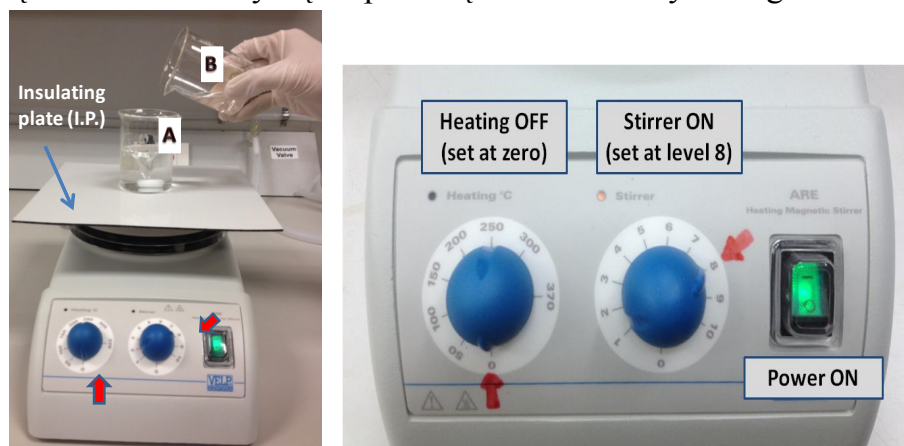


Figure 1. Aparatura przeznaczona do badania kinetyki reakcji zegarowej.

1. Szczegółowe uwagi praktyczne dotyczące obserwacji zmian barwy.

- W tym przypadku nie ma potrzeby dokładnego odmierzania objętości – polegaj na oznaczeniach objętości widocznych na ścianie zlewki.
- Przenieś ok. 20 mL roztworu # **A1** (zawierającego wodny roztwór KI , $Na_2S_2O_3$ i skrobi) do zlewki o poj. 100-mL z podziałką, zawierającej magnetyczny element mieszający. Postaw zlewkę na płytce izolacyjnej umieszczonej na płytce mieszadła magnetycznego.
- Wlej ok. 20 mL roztworu # **B1** (zawierającego wodny roztwór $Fe(NO_3)_3$ i HNO_3) do innej zlewki o poj. 100 mL z podziałką.
- Szybko wlej roztwór # **B1** do roztworu # **A1** i jednocześnie rozpocznij pomiar czasu za pomocą stopera. Zatrzymaj stopper, gdy nastąpi zmiana barwy mieszaniny. Nie ma potrzeby zapisywania tego czasu. Odpowiedz na następujące pytania.

Polecenie 1.1: Napisz wzór cząsteczkowy substratu kluczowego (limitującego) dla danej reakcji zegarowej.

--

Polecenie 1.2: Które jony lub związki odpowiadają za barwy obserwowane w tym doświadczeniu? Zaznacz odpowiedni kwadracik.

Barwa	Związek
Purpurowa	☐ Fe^{3+} ☐ $[Fe(S_2O_3)]^+$ ☐ Fe^{2+} ☐ skrobia-I_5^- ☐ I_3^-
Ciemnoniebieska	☐ Fe^{3+} ☐ $[Fe(S_2O_3)]^+$ ☐ Fe^{2+} ☐ skrobia-I_5^- ☐ I_3^-

2. Wyznaczanie rzędu reakcji względem $[I^-]$ (y) i stałej szybkości (k)

W tej części zadania wyznacza się Δt dla różnych początkowych stężeń KI, zgodnie z poniższą tabelą. Dla każdego stężenia KI doświadczenie powtarza się tyle razy, ile to potrzebne.

Wskazówka: Używaj pipety 25 mL z podziałką do roztworu #A2-1, pipety 10 mL z podziałką do KI, pipety 5 mL z podziałką do roztworu #B2, i jednej z biuret do odmierzania wody (każde doświadczenie wymaga ponownego napełnienia biurety z tryskawki).

- Przygotuj 55 mL roztworu # A2 w zlewce 100 mL, zawierającej mieszadelko magnetyczne i umieść ją na płytce izolacyjnej przykrywającej płytkę mieszadła magnetycznego. Roztwór #A2 zawiera roztwór #A2-1, KI oraz wodę destylowaną (objętości każdego składnika zestawione są w tabeli poniżej).
- Dodaj 5 mL roztworu # B2 do drugiej zlewki o poj. 100 mL.

Szybko wlej przygotowany roztwór #B2 do roztworu #A2. Za pomocą stopera wyznacz czas (Δt) potrzebny do wystąpienia zmiany barwy. Należy zapisać temperaturę roztworu.

Polecenie 1.3: Zapisz czas (Δt) dla każdego przebiegu w poniższej tabeli. (NIE MA POTRZEBY wypełniania wszystkich trzech kolumn dla kolejnych przebiegów). Dla każdego stężenia KI zapisz zaakceptowany ostatecznie czas reakcji ($\Delta t_{\text{zaakcept}}$) i temperaturę. Będziesz oceniany jedynie na podstawie wartości $\Delta t_{\text{zaakcept}}$ i T_{zaakcept} .

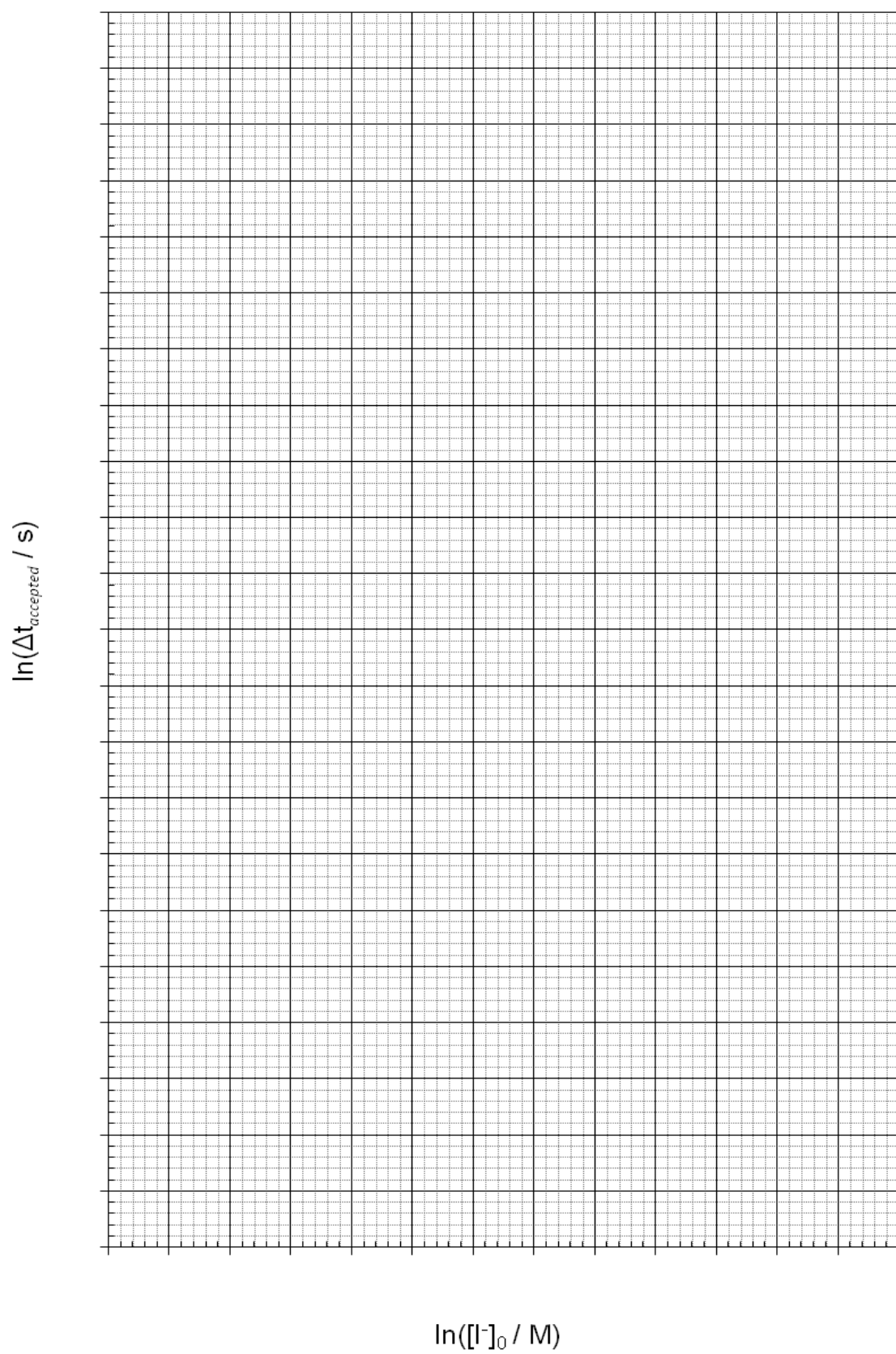
Nr	55 mL roztworu #A2									$\Delta t_{\text{zaakcept}}$ (s)	T_{zaakcept} (°C)
	#A2-1 (mL)	H ₂ O (mL)	0.100M KI (mL)	Przebieg 1		Przebieg 2		Przebieg 3			
				Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)		
1	20.4	31.6	3.0								
2	20.4	30.1	4.5								
3	20.4	28.6	6.0								
4	20.4	27.4	7.2								
5	20.4	25.6	9.0								

Rekomendacja: kiedy uznasz, że masz wszystkie niezbędne dane eksperymentalne do rozwiązania Zadania 1, będzie bardzo wskazane, abyś przed kontynuowaniem analizy tych danych rozpoczął (-ęła) realizację części eksperymentalnej Zadania 2, ponieważ czas trwania reakcji w tym zadaniu sięga 1 godziny.

Zadanie 1.4: Wypełnij poniższą tabelę i przedstaw wyniki graficznie w postaci wykresu.

Wskazówka: Pamiętaj, aby Twój wykres danych zajmował tak dużo miejsca, jak to możliwe w ramach przeznaczonej do wykorzystania przestrzeni

Nr.	1	2	3	4	5
$\ln([I^-]_0 / M)$	- 5.30	- 4.89	- 4.61	- 4.42	- 4.20
$\Delta t_{\text{zaakcept}} (s)$					
$\ln(\Delta t_{\text{zaakcept}} / s)$					



Polecenie 1.5: Narysuj linię, która najlepiej pasuje do danych na Twoim wykresie i wykorzystaj ją do wyznaczenia rzędu względem $[I^-]$ (y).

$y = \dots\dots\dots$

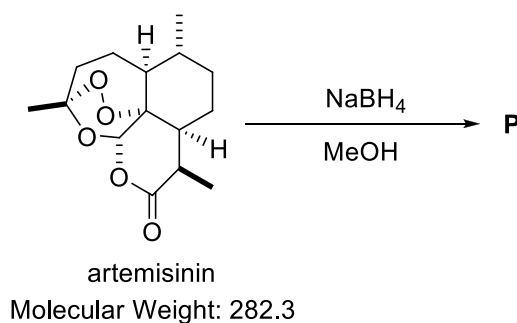
Polecenie 1.6: Wypełnij poniższą tabelę i oblicz wartość k dla każdego stężenia jodków. Zapisz zaakceptowaną przez Ciebie wartość stałej szybkości, podając odpowiednią jednostkę. Pamiętaj, że rząd reakcji względem $[Fe^{3+}]$ jest równy jedności.

Nr	$\Delta t_{\text{zaakcept}}$ (s)	$[Fe^{3+}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[I^-]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[S_2O_3^{2-}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	k
1			5.0		
2			7.5		
3			10.0		
4			12.0		
5			15.0		
$k_{\text{zaakcept}} = \dots\dots\dots$					

Zadanie laborat. 2 13 % całk. liczby pkt.	Kod:		Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
	Egzaminator		Liczba pkt.	35	15	20	4	2	76
			Ocena						

Zadanie laboratoryjne nr 2. Synteza pochodnej Artemizyny

Artemizyna (znana także jako Quinghaosu) jest lekiem przeciwmalarycznym wyizolowanym z żółtych kwiatów zioła *Artemisia annua L.*, w Wietnamie. Lek ten jest niezwykle skuteczny w przypadku zakażeń *Plasmodium falciparum*, które są odporne na leczenie chlorochiną (chloroquine). Jednakże artemizyna jest słabo rozpuszczalna zarówno w tłuszczach, jak i wodzie, dlatego istnieje potrzeba syntezy nowych pochodnych, aby poprawić stosowalność tego leku. Redukcja artemizyny jest atrakcyjną metodą syntezy nowych pochodnych artemizyny, tak jak pokazano na Schemacie 1.

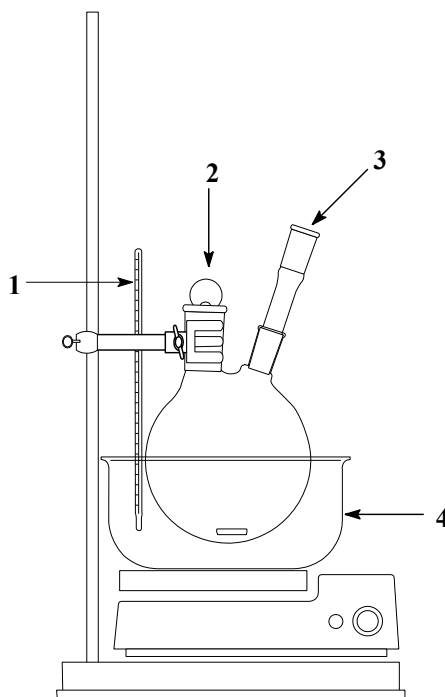


Schemat 1

To zadanie laboratoryjne będzie polegało na redukcji artemizyny do produktu **P** i sprawdzeniu jego czystości przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (TLC).

Złożenie aparatury

- Zestaw aparatury pokazany jest na rysunku 2.1
- Przesuwając łącznik z łapą możesz dopasować pozycję dwuszyjnej kolby okrągłodennej



1: termometr cyfrowy; 2: korek plastikowy; 3: rurka susząca z CaCl_2 ; 4: łaźnia lodowa

Rysunek 2.1. Zestaw aparatury do zadania 2.

Procedura

Etap 1. Synteza pochodnej artemizyny

1. Przygotuj łaźnię lodową o temperaturze pomiędzy -20 a -15 °C mieszając lód i chlorek sodu w plastikowej misce (przybliżony stosunek NaCl : pokruszony lód = 1 miarka : 3 miarki). Użyj cyfrowego termometru do zmierzenia temperatury. Umieść łaźnię na mieszadle magnetycznym. Połóż trzy warstwy papierowego ręcznika pomiędzy łaźnią i płytkę mieszadła.
2. Połącz rurkę suszącą z CaCl_2 z wąską szyją kolby okrągłodennej, drugą szyję kolby zatkaj plastikowym korkiem
3. Umieść magnetyczny element mieszający w suchej kolbie okrągłodennej i przygotowany zestaw przymocuj do statywu przy użyciu łapy w taki sposób, aby kolba była zanurzona w łaźni lodowej. Kontroluj temperaturę przy użyciu elektronicznego termometru.
4. Odlóż małą ilość artemizyny (ok. 2 mg) do wykorzystania w analizie TLC, wyjmij korek i dodaj, przez większą szyję kolby, 1 gram artemizyny.
5. Odmierz 15 mL metanolu (w 50 mL miarowym cylindrze) i dodaj metanol do kolby przy użyciu lejka szklanego. Zatkaj kolbę korkiem i włącz mieszadło magnetyczne (nastaw mieszadło magnetyczne na poziom 4 (*level 4*)). Włącz stoper, aby śledzić czas.

6. Po około 5 min. mieszania, wyjmij korek i dodawaj ostrożnie łopatką, małymi porcjami, w ciągu 15 min., łącznie 0.53 g NaBH_4 . Pomiedzy dodawaniem kolejnych porcji kolbę zatykaj korkiem. (*Uwaga: szybkie dodawanie NaBH_4 powoduje zajście reakcji ubocznych i wypłynięcie zawartości kolby*). Następnie utrzymuj mieszanie przez około 50 min. Utrzymuj temperaturę łaźni lodowej poniżej -5°C ; jeśli to konieczne usuń z łaźni nieco płynu i dodaj więcej mieszaniny NaCl -pokruszony lód. Ochłódź fiolkę zawierającą 1 mL kwasu octowego w łaźni lodowej

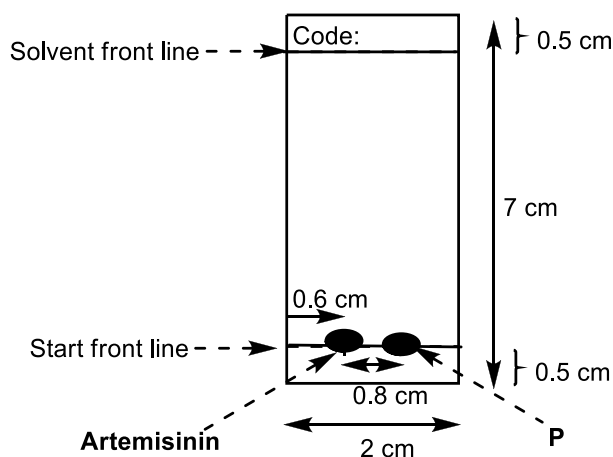
Podczas tego okresu czekania zaleca się zakończenie obliczeń z zadania 1, udzielenie odpowiedzi na pytania zamieszczone poniżej i przygotowanie następnych etapów eksperymentu.

7. W 100 mL kolbie stożkowej przygotuj 50 mL „lodowatej” wody destylowanej (*schłodzonej w łaźni lodowej*). W 50 mL cylindrze miarowym odmierź około 20-22 mL *n*-heksanu i ochłódź go w łaźni lodowej poniżej 0°C . Usuń rurkę z CaCl_2 , wyjmij korek i dodaj stopniowo ok. 0.5 mL zimnego kwasu octowego z fiolki do kolby reakcyjnej, aż pH mieszaniny będzie wynosić pomiędzy 6 i 7. (Do naniesienia roztworu na papierek wskaźnikowy wykorzystaj szklaną pałeczkę.) Podczas mieszania powoli, w ciągu 2 min., dodaj łącznie 50 mL „lodowatej” wody. W kolbie reakcyjnej wytrąci się biały osad.
8. Zmontuj zestaw do sączenia pod próżnią. Na lejek Büchnera połóż bibułę filtracyjną, zwilż ją wodą destylowaną i otwórz zawór próżniowy. Przenieś mieszaninę reakcyjną na lejek Büchnera, a magnetyczny element mieszający z kolby reakcyjnej usuń przy pomocy łopatki. Przemyj produkt 3 razy 10 mL porcjami „lodowatej” wody (*schłodzonej w łaźni lodowej*). Przemyj produkt 2 razy 10 mL „lodowatym” *n*-heksanem (*schłodzonym w łaźni lodowej*). W celu wysuszenia produktu pozostaw go na lejku przy włączonej pompie próżniowej. Po około 5 min. ostrożnie przenieś wysuszony proszek na szkiełko zegarkowe oznaczone twoim kodem i umieść go w szalce Petriego. Wyłącz zawór próżniowy, kiedy go już nie będziesz używać. Uwaga: Asystent sali odbierze później twoją próbkę, wysuszy i zważy.

Zadanie 2.1 Oznaczenie twojej wydajności będzie przeprowadzone po zawodach przez asystentów sal.

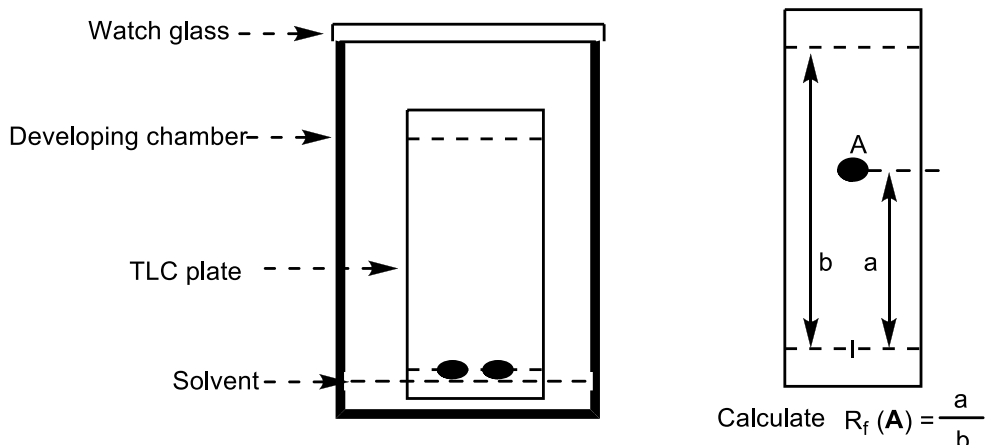
Etap 2. Analiza TLC produktu

1. Przed użyciem obejrzyj twoją płytkę TLC. Nieużywane uszkodzone płytki zostaną wymienione na nowe bez punktów karnych. Użyj ołówka do zaznaczenia linii startowej i linii, do której dojdzie front rozpuszczalnika (**dokładnie tak, jak jest to pokazane na rysunku 2.2**). Na górze płytki TLC napisz ołówkiem swój kod zawodnika.



Rysunek 2.2. Instrukcja przygotowania płytki TLC

2. Rozpuść ok. 1 mg artemizyny (ilość na końcu łypatki) w około 0.5 mL metanolu w oznaczonej bardzo małej próbówce (użyj 5 mL pipety wielomiarowej). Rozpuść około 1 mg produktu w około 1 mL metanolu w oznaczonej próbówce.
3. Nanieś roztwór artemizyny i produktu na płytkę TLC przy użyciu 2 różnych szklanych kapilar, tak aby twoja płytka wyglądała jak ta przedstawiona na rys. 2.2.
4. Przygotuj komorę rozwijającą do TLC. Do przygotowania mieszaniny: *n*-heksan/octan etylu (7/3, v/v), stanowiącej układ rozwijający, wykorzystaj 5 mL miarowy cylinder. Wlej mieszaninę: *n*-heksan/octan etylu do komory rozwijającej. (Uwaga: jeśli płytka była przygotowana jak opisano powyżej, poziom mieszaniny rozpuszczalników nie powinien osiągnąć wysokości punktów naniesienia substancji). Przykryj komorę, lekko nią porusz ruchem wirowym i pozostaw w spokoju na 2 minuty.



Rysunek 2.3. Płytkę TLC umieszczona w komorze rozwijającej i instrukcje do obliczenia R_f związku A

5. Włóż pionowo płytkę TLC do komory rozwijającej. Poczekaj aż układ rozpuszczalników osiągnie wstępnie zaznaczoną linię frontu. (Uwaga: W czasie czekania na rozwinięcie płytki radzimy udzielić odpowiedzi na pytania, zamieszczone poniżej.)
6. Kiedy układ rozpuszczalników osiągnie zaznaczoną linię, wyjmij szczypcami płytkę TLC i wysusz ją suszarką do włosów, ustawiając poziom suszarki na level 1.
7. Zanurz kawałek waty w wywołującym odczynniku cerowym, *ale uważaj, aby nie spowodować kontaktu szczypczyków z tym roztworem, ponieważ metal zanieczyści całą płytkę TLC*.
Ostrożnie zastosuj odczynnik wywołujący na całej płytce TLC.
8. Podgrzej płytkę TLC suszarką do włosów ustawioną na poziom 2 (level 2) (**Uwaga: nie ustawiaj suszarki na COLD**), aż pokażą się na płytce niebieskie plamki artemizyny i produktu.
9. Poproś asystenta, aby zrobił zdjęcie twojej końcowej płytki, razem z kodem zawodnika
10. Obwiedź kółkiem wszystkie widoczne plamki i oblicz wartości R_f dla artemizyny i produktu. (Zobacz instrukcje na rysunku 2.3). Zachowaj swoją płytkę TLC w szalce Petriego.

Polecenie 2.2: Wpisz wartości R_f do tabeli poniżej.

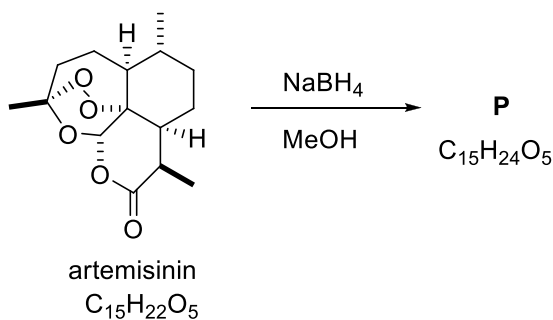
R_f , Artemizyny	R_f , Produktu	R_f Artemizyny/ R_f Produktu
-----	-----	-----

Polecenie 2.3: Określ całkowitą liczbę wywołanych plamek na płytce TLC

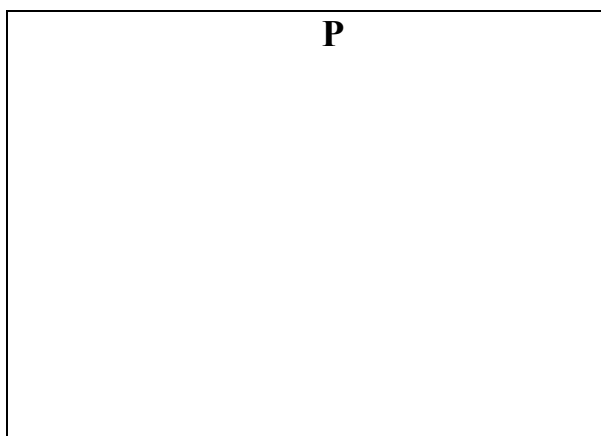
1	2	3	4	5

Etap 3. Zidentyfikuj produkt reakcji P

Redukcja artemizyny prowadzi do powstania 2 stereoizomerów (**P**). Porównanie widma $^1\text{H-NMR}$ (w CDCl_3) jednego z tych stereoizomerów z widmem artemizyny wskazuje na obecność dodatkowego sygnału przy $\delta_{\text{H}} = 5.29$ ppm w postaci dubletu, i dodatkowego szerokiego sygnału w postaci singletu przy $\delta_{\text{H}} = 2.82$ ppm.



Polecenie 2.4: Zaproponuj strukturę **P** (Nie trzeba rysować stereochemii związków).



Polecenie 2.5: **P** jest mieszaniną 2 stereoizomerów. Jaka jest ich wzajemna relacja stereochemiczna? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

Izomery Z/E	Enancjomery	Diastereomery	Izomery konstytucyjne
☐	☐	☐	☐

Zadanie laborat. 3 13 % całk.liczby pkt.	Kod:		Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Całk.
	Egzaminator		Liczba punktów	0	25	2	25	3	4	3	2	5	2	71
			Ocena											

Zadanie laboratoryjne 3. Analiza hydratowanej podwójnej soli szczawianu cynku i żelaza(II)

Podwójna sól – szczawian cynku i żelaza(II) jest typowym prekursorem w syntezie żelazianu cynku, szeroko stosowanego w różnego typu urządzeniach elektronicznych ze względu na ciekawe właściwości magnetyczne. Jednak takie podwójne sole mogą różnić się składem i ilością wody, w zależności od drogi syntezy.

Twoim zadaniem będzie analiza czystej próbki podwójnej, hydratowanej soli – szczawianu cynku i żelaza(II) - w celu wyznaczenia jej wzoru empirycznego.

Sposób postępowania

Stężenie mianowanego roztworu KMnO_4 jest podane na ścianach laboratorium.

Podejdź z czystą zlewką o poj. 250 mL do asystenta laboratoryjnego, który będzie czekać przy wadze. Otrzymasz czystą próbkę **Z** do analizy. Na papierze do ważenia dokładnie odważ próbkę **Z** o masie w zakresie 0,7 – 0,8 g (***m***, gramów). Następnie natychmiast przenieś ilościowo tę próbkę do swojej zlewki o poj. 250 mL w celu dalszej analizy. Zapisz masę próbki w tabeli poniżej.

Polecenie 3.1: Zapisz masę próbki czystego związku Z.

Masa próbki, <i>m</i> (gram)	Podpis asystenta laborat.
-----	-----

Analiza Z

- Za pomocą 100 mL cylindra miarowego z podziałką, odmierz *ok.* 30 mL 30 % wag. roztworu H_2SO_4 i dodaj go do zlewki o poj. 250-mL, zawierającej Twoją dokładnie odważoną czystą próbkę **Z**. Dla przyspieszenia rozpuszczania próbki możesz użyć mieszadła magnetycznego z włączonym grzaniem, aby podnieść temperaturę mieszaniny, ale **uważaj, aby jej nie zagotować**. *Nie używaj cyfrowego*

termometru, ponieważ kwas może go uszkodzić. Po rozpuszczeniu stałej substancji odstaw zlewkę z mieszadła magnetycznego i ochłódź ją do temperatury bliskiej pokojowej. Po ochłodzeniu roztworu przenieś go ilościowo do kolby miarowej o poj. 100 mL. Dodaj wody destylowanej do kreski oznaczającej objętość 100 mL. Od tej pory zawartość tej kolby będzie określana jako roztwór C.

- Użyj odpowiednio opisanej zlewki do przeniesienia mianowanego roztworu **KMnO₄** do biurety z podziałką w kolorze **brązowym**.
- Użyj innej, odpowiednio opisanej zlewki do przeniesienia mianowanego roztworu **EDTA** do biurety z podziałką w kolorze **niebieskim**.

Miareczkowanie za pomocą KMnO₄

- Za pomocą 5 mL pipety z podziałką dodaj 5.00 mL roztworu C do kolby stożkowej o poj. 250 mL.
- Do tej kolby stożkowej dodaj ok. 2 mL 30 wag.% roztworu H₂SO₄, ok. 3 mL of 3.0 M roztworu H₃PO₄ i ok. 10 mL wody destylowanej. Ogrzewaj tę mieszaninę na płytce mieszadła magnetycznego, aż stanie się gorąca, **uważaj jednak, aby jej nie zagotować**.
- Miareczkuj gorący roztwór mianowanym roztworem KMnO₄, zapisując odczyty biurety w poniższej tabeli. W punkcie końcowym miareczkowania pojawi się różowe zabarwienie roztworu. Powtórz miareczkowanie tyle razy, ile jest to potrzebne, zapisując w Tabeli zaakceptowaną przez Ciebie objętość zużytego roztworu KMnO₄ (V₁ mL) w poniższej tabeli.

Polecenie 3.2: Zapisz objętości zużytego, mianowanego roztworu KMnO₄

(NIE musisz wypełniać całej tabeli)

	Miareczkowanie Nr			
	1	2	3	4
Początkowy odczyt biurety z KMnO ₄ , mL				
Końcowy odczyt biurety z KMnO ₄ , mL				
Objętość zużytego KMnO ₄ , mL				

Zaakcept objętość, V₁ = _____ mL

Polecenie 3.3: Czy można użyć wodnego roztworu HCl lub HNO₃ zamiast H₂SO₄ dla rozpuszczenia próbki Z i dalszej analizy?

HCl	TAK	☐	NIE	☐
HNO ₃	TAK	☐	NIE	☐

Miareczkowanie za pomocą EDTA

- Wyczyść obie zlewki o poj. 250 mL, aby przygotować je do następnego etapu doświadczeń. Odpipetuj 10.00 mL roztworu **C** do zlewki o poj. 250 mL. Ogrzewaj i mieszaj roztwór mieszadłem magnetycznym, ale **uważaj, aby go nie zagotować**. Dodaj do zlewki *ok.* 15 mL 20 wag% roztworu NaOH i utrzymuj ją na płycie grzejnej przez *ca.* 3-5 min, aby całkowicie wytrącić wodorotlenek żelaza i przekształcić całą ilość jonów Zn²⁺ w jonowy kompleks [Zn(OH)₄]²⁻.
- Używając szklanego lejka i dużego sącza ilościowego, przesącz gorącą zawiesinę bezpośrednio do kolby stożkowej o poj. 250 mL. **Od tej pory przywiązuj dużą wagę do objętości, ponieważ będziesz przygotowywać z przesączu roztwór mianowany o objętości dokładnie 100 mL.** Skoro jest to odsączanie, przygotuj nieco (*ok.* 50 mL) ciepłej destylowanej wody w zlewce o obj. 250 mL. Przemyj osad na sączku bibułowym (przynajmniej 5 razy) małymi porcjami (*ok.* 5 mL) ciepłej wody destylowanej. Ochłódź przesącz i następnie przenieś go ilościowo, za pomocą szklanego lejka, do kolby miarowej o poj. 100 mL. Dodaj wody destylowanej do kreski oznaczającej objętość 100 mL. Otrzymany roztwór będzie dalej nazywany roztworem **D**.
- Odpipetuj 10.00 mL roztworu **D** do kolby stożkowej o poj. 250 mL. Dodaj *ok.* 10 mL buforu amonowego (*pH* = 9 – 10) i – za pomocą szklanej łyżeczki - niewielką ilość wskaźnika ETOO. Wymieszaj dobrze zawartość, aby otrzymać purpurowy roztwór. Miareczkuj ten roztwór mianowanym, 2.00×10^{-3} M roztworem EDTA, zapisując odczyty biurety w tabeli poniżej. W punkcie końcowym roztwór staje się niebieski. Powtórz miareczkowanie tyle razy, ile jest to potrzebne i zapisz w Tabeli zaakceptowaną przez Ciebie objętość zużytego EDTA (*V*₂ mL)

Polecenie 3.4: Zapisz objętości zużytego w miareczkowaniu roztworu EDTA

(NIE musisz wypełniać całej tabeli)

	Miareczkowanie Nr			
	1	2	3	4
Początkowy odczyt biurety z EDTA, mL				
Końcowy odczyt biurety z EDTA, mL				
Objętość zużytego roztworu EDTA, mL				

Zaakceptowana objętość, $V_2 = \text{--- mL}$

Wyznaczanie empirycznego wzoru Z

Polecenie 3.5: Oblicz liczbę moli Zn^{2+} , $n_{Zn^{2+}}$ zawartą w 100 mL roztworu C.

$n_{Zn^{2+}}$ (mol):

Polecenie 3.6: Podaj jonowe równania reakcji redoks zachodzącej w trakcie miareczkowania za pomocą $KMnO_4$

Polecenie 3.7: Oblicz liczbę moli Fe^{2+} , $n_{Fe^{2+}}$, zawartą w 100 mL roztworu C.
ODPOWIEDŹ BĘDZIE WYMAGAŁA ZNAJOMOŚCI DOKŁADNEGO STĘŻENIA $KMnO_4$, WYWIESZONEGO NA ŚCIANIE TWOJEGO LABORATORIUM

$V_1, mL = \dots\dots\dots$

$n_{Fe^{2+}}$ (mol): $\dots\dots\dots$

Polecenie 3.8: Oblicz liczbę moli anionu $C_2O_4^{2-}$, $n_{C_2O_4^{2-}}$, w 100 mL roztworu C.

$n_{C_2O_4^{2-}} = \dots\dots\dots$

Polecenie 3.9: Oblicz liczbę moli wody, n_{H_2O} , w oryginalnej próbce Z wziętej do analizy.

Polecenie 3.10: Podaj wzór empiryczny substancji Z: