



*"Bonding the World with Chemistry"*

## 49. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

### Zadania teoretyczne

#### Zadanie 1: Otrzymywanie propenu z udziałem katalizatorów heterogenicznych

Propen lub propylen jest jedną z najważniejszych substancji stosowanych w przemyśle petrochemicznym w Tajlandii i na całym świecie. Dobrym przykładem komercyjnego zastosowania propenu jest otrzymywanie polipropylenu (PP).

#### Część A.

Propen można otrzymać na drodze bezpośredniego odwodornienia propanu w obecności heterogenicznego katalizatora. Jednak reakcja ta nie jest korzystna ekonomicznie z powodu swojej charakterystyki. Sformułuj zwięzłe odpowiedzi na każde z zadanych poniżej pytań. Dodatkowe informacje są następujące:  $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1,77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ ,  $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1,05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$  oraz  $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1,19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ , gdzie  $H_{\text{bond}}$  oznacza średnią entalpię danego wiązania chemicznego.

**1-A1)** Jaka jest zmiana entalpii odpowiadająca bezpośredniemu odwodornieniu propanu? Pokaż sposób wykonywania obliczeń i podaj odpowiedź, wyrażając ją poprzez relację do  $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ .

**1-A2)** Trudno jest zwiększyć ilość propenu przez zwiększenie ciśnienia, w stałej temperaturze. Jakie prawo lub zasada najlepiej wyjaśnia tę sytuację? Wybierz właściwą

odpowieź, zaznaczając ją poprzez znak “✓” w **jednym** z pustych kółek.

- ☐ prawo Boyle’a
- ☐ prawo Charlesa
- ☐ prawo Daltona
- ☐ prawo Raoult’a
- ☐ zasada Le Chateliera

**1-A3)** Układ początkowo znajduje się w stanie równowagi. Na podstawie odpowiedzi na pytanie **1-A1)**, wskaż prawidłowy(-e) zbiór/zbiory znaków następujących funkcji termodynamicznych układu, charakteryzujących bezpośrednie odwodornienie propanu? Wybierz prawidłową(-e) odpowiedź(-zi) wstawiając znak “✓” w odpowiednie kółko(-a).

|                       | $\Delta H$                                        | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $T^*$  |
|-----------------------|---------------------------------------------------|------------|------------|--------|
| <input type="radio"/> | -                                                 | +          | +          | niższa |
| <input type="radio"/> | -                                                 | +          | -          | wyższa |
| <input type="radio"/> | -                                                 | -          | +          | niższa |
| <input type="radio"/> | -                                                 | -          | -          | wyższa |
| <input type="radio"/> | +                                                 | +          | +          | niższa |
| <input type="radio"/> | +                                                 | +          | -          | wyższa |
| <input type="radio"/> | +                                                 | -          | +          | niższa |
| <input type="radio"/> | +                                                 | -          | -          | wyższa |
| <input type="radio"/> | Żadna z powyższych odpowiedzi nie jest prawidłowa |            |            |        |

\* względem początkowej temperatury, dla tych samych ciśnień cząstkowych.

## Część B.

Lepsza metoda otrzymywania dużych ilości propenu wykorzystuje reakcję utleniającego odwodornienia (ang. *oxidative dehydrogenation (ODH)*) z użyciem katalizatorów stałych, takich jak tlenki wanadu i z udziałem gazowego, cząsteczkowego tlenu. Jakkolwiek ten typ reakcji jest wciąż przedmiotem intensywnych badań naukowych, jej zastosowanie do produkcji propenu na skalę przemysłową jest tak obiecujące, że przysłania wykorzystywanie procesu bezpośredniego odwodornienia.

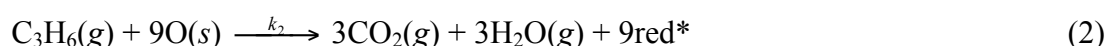
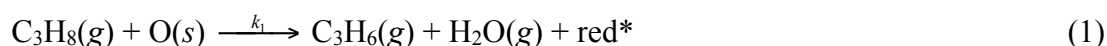
**1-B)** Całkowita szybkość zużywania propanu w tej reakcji dana jest zależnością:

$$r_{C_3H_8} = \frac{I}{\left( \frac{p^o}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^o}{k_{ox} p_{O_2}} \right)},$$

w której  $k_{red}$  i  $k_{ox}$  oznaczają, odpowiednio, stałe szybkości redukcji katalitycznego tlenku metalu przez propan i utleniania katalizatora przez cząsteczkowy tlen,  $p^o$  oznacza ciśnienie standardowe = 1 bar. Pewne doświadczenia wykazały, że szybkość utleniania katalizatora jest 100000 razy większa od szybkości utleniania propanu. Eksperymentalna zależność w temp. 600 K przyjmuje postać  $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^o}$ , gdzie  $k_{obs}$  jest obserwowaną stałą szybkości ( $0,062 \text{ mol s}^{-1}$ ). Jeżeli przez reaktor zawierający katalizator w sposób ciągły przepuszczany jest propan i tlen pod całkowitym ciśnieniem 1 bar, wyznacz wartości  $k_{red}$  i  $k_{ox}$ , dla cząstkowego ciśnienia propanu wynoszącego 0,10 bar. Przyjmij, że cząstkowe ciśnienie propenu można zaniedbać.

### Część C.

Katalityczny tlenek metalu ma na swojej powierzchni atomy tlenu, pełniące rolę aktywnych miejsc katalitycznych dla reakcji ODH. Oznaczając  $red^*$  jako miejsce zredukowane oraz  $O(s)$  jako atom tlenu na powierzchni katalizatora, można w następujący sposób zapisać jeden z proponowanych mechanizmów procesu ODH w obecności katalizatora:



Definiując  $\beta = \frac{\text{liczba miejsc zredukowanych}}{\text{całkowita liczba miejsc aktywnych}}$ , równania kinetyczne dla powyższych 3 etapów zapisuje się w następujący sposób:

$$r_1 = k_1 p_{C_3H_8} (1 - \beta),$$

$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6} (1 - \beta),$$

$$\text{oraz } r_3 = k_3 p_{O_2} \beta.$$

**1-C)** Przyjmując, że liczba atomów tlenu na powierzchni pozostaje stała dla dowolnego czasu trwania reakcji, wyprowadź wzór na  $\beta$  jako funkcję  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $p_{C_3H_8}$ ,  $p_{C_3H_6}$  oraz  $p_{O_2}$ .

### Zadanie 2: Kinetyczny efekt izotopowy (KIE) i zerowa energia oscylacyjna (ZPE)

#### Obliczenie ZPE i KIE

Kinetyczny efekt izotopowy (KIE) to zjawisko związane ze zmianą stałej szybkości, gdy jeden z atomów zostaje zastąpiony jego izotopem. KIE można wykorzystać do potwierdzenia czy dane wiązanie z atomem wodoru ulega zerwaniu w trakcie reakcji. Do

oszacowania różnicy między szybkościami wzbudzenia wiązań C-H i C-D ( $D = {}^2_1H$ ) wykorzystuje się model oscylatora harmonicznego.

W modelu oscylatora harmonicznego częstość drgań ( $\nu$ ) dana jest zależnością:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

gdzie  $k$  jest stałą siłową, a  $\mu$  oznacza masę zredukowaną.

Energie drgań cząsteczki dane są wzorem:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

gdzie  $n$  jest liczbą kwantową drgań (oscylacji), przyjmującą jako dopuszczalne wartości 0, 1, 2, ... Energia najniższego poziomu energii oscylacyjnej ( $E_n$  dla  $n = 0$ ) nazywana jest **zerową energią oscylacyjną (ZPE)**.

**2-A1)** Oblicz masę zredukowaną C-H ( $\mu_{CH}$ ) oraz C-D ( $\mu_{CD}$ ) w jednostkach masy atomowej. Przyjmij, że masa deuteru jest dwukrotnie większa od masy wodoru.

[Jeśli nie potrafisz obliczyć wartości  $\mu_{CH}$  i  $\mu_{CD}$  w pkt. **2-A1**), w następnych poleceniach użyj wartości  $\mu_{CH} = 1,008$  and  $\mu_{CD} = 2,016$ . Weź pod uwagę, że podane tu wartości nie muszą być zbliżone do wartości prawidłowych.]

**2-A2)** Przyjmując, że stała siłowa ( $k$ ) dla rozciągania wiązania C-H jest taka sama, jak dla rozciągania C-D, oraz że częstość rozciągania wiązania C-H wynosi  $2900\text{ cm}^{-1}$ , wyznacz częstość rozciągania wiązania C-D (w  $\text{cm}^{-1}$ ).

**2-A3)** Na podstawie częstości rozciągania wiązań C-H i C-D z pytania **2-A2**), oblicz zerowe energie oscylacyjne (ZPE) dla rozciągania wiązań C-H i C-D, w  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

[Jeśli nie potrafisz obliczyć wartości ZPE w pytaniu **2-A3**), użyj w dalszej części rozwiązania wartości  $ZPE_{CH} = 7,23\text{ kJ/mol}$  oraz  $ZPE_{CD} = 2,15\text{ kJ/mol}$ . Weź pod uwagę, że podane tu wartości nie muszą być zbliżone do wartości prawidłowych.]

### Kinetyczny efekt izotopowy (KIE)

Z powodu różnicy zerowych energii oscylacyjnych, związek protonowany i odpowiadający mu związek deuterowany powinny reagować z różnymi szybkościami.

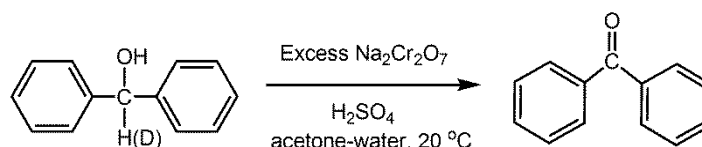
Dla reakcji dysocjacji wiązań C-H i C-D, energie obu stanów przejściowych i obu produktów są identyczne. Efekt izotopowy wynika zatem z różnicy w ZPE wiązań C-H i C-D.

**2-A4)** Oblicz różnicę energii dysocjacji wiązań (ang. bond dissociation energy, BDE) między wiązaniem C-D i wiązaniem C-H ( $BDE_{CD} - BDE_{CH}$ ), w  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

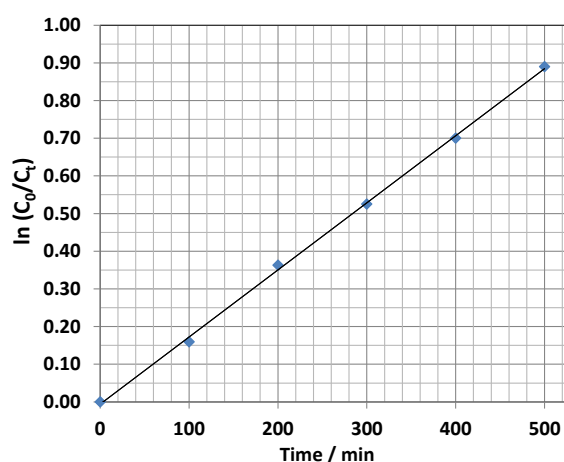
**2-A5)** Przyjmij, że energia aktywacji ( $E_a$ ) dla rozerwania wiązania C-H/C-D jest w przybliżeniu równa energii dysocjacji wiązania oraz że czynnik Arrheniusa jest taki sam dla rozerwania obu wiązań: C-H i C-D. Wyznacz stosunek stałych szybkości dla rozerwania wiązań C-H/C-D ( $k_{CH}/k_{CD}$ ) w temp. 25 °C.

### Zastosowanie KIE do badania mechanizmów reakcji

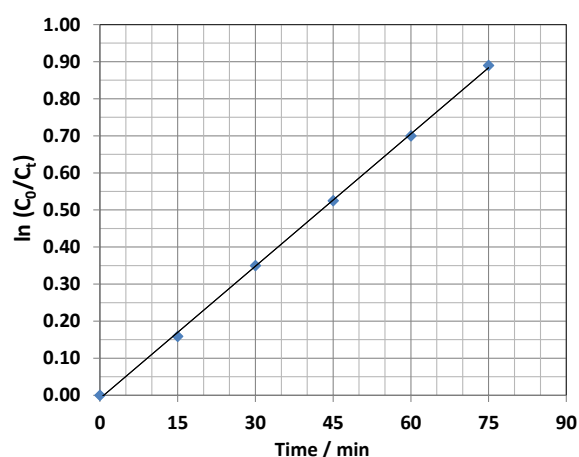
Badano utlenianie nie-deuterowanego i deuterowanego difenyłometanolu za pomocą użytego w nadmiarze kwasu chromowego.



**2-A6)** Niech  $C_0$  oznacza początkowe stężenie albo nie-deuterowanego difenyłometanolu, albo deuterowanego difenyłometanolu, natomiast  $C_t$  niech będzie ich stężeniem dla czasu  $t$ . W wyniku przeprowadzonych doświadczeń wykonano dwa wykresy (Rys. 2a i Rys. 2b), z których można wyznaczyć stałe szybkości reakcji pierwszego rzędu.



Rys. 2a



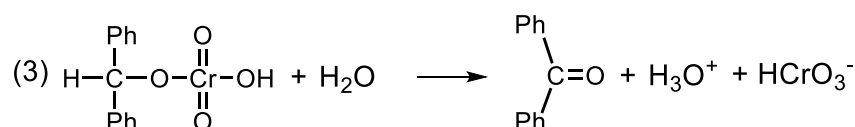
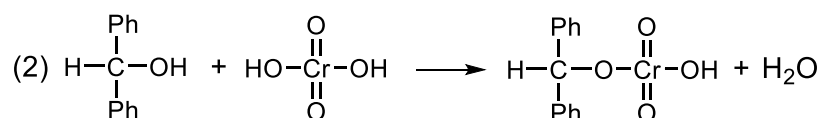
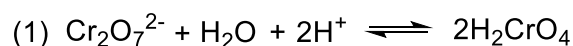
Rys. 2b

Który wykres odpowiada utlenianiu nie-deuterowanego difenyłometanolu, a który – utlenianiu deuterowanego difenyłometanolu? Dla każdego stwierdzenia wybierz odpowiedź, wstawiając znak “✓” w **jedno** z kółek.

|                                                |                                  |                                  |
|------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Utlenianie nie-deuterowanego difenyłometanolu: | <input type="radio"/> Rysunek 2a | <input type="radio"/> Rysunek 2b |
| Utlenianie deuterowanego difenyłometanolu:     | <input type="radio"/> Rysunek 2a | <input type="radio"/> Rysunek 2b |

**2-A7)** Na podstawie wykresów z pytania **2-A6)** wyznacz wartości  $k_{CH}$ ,  $k_{CD}$  (w  $\text{min}^{-1}$ ), oraz wartość  $k_{CH}/k_{CD}$  dla tej reakcji.

**2-A8)** Zaproponowano następujący mechanizm reakcji:



Podaj, który etap, zgodnie z informacjami w punktach **2-A6)** i **2-A7)**, jest etapem kontrolującym szybkość.

Wybierz odpowiedź, wstawiając znak “✓” w **jednym** z kółek.

☐ Etap (1)

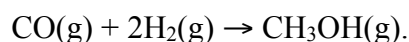
☐ Etap (2)

☐ Etap (3)

### Zadanie 3: Termodynamika reakcji chemicznych

#### Część A.

Komercyjna metoda produkcji metanolu wykorzystuje mieszaninę tlenku węgla i wodoru w kontakcie z katalizatorem złożonym z tlenku cynku/tlenku miedzi.



W tabeli podane są standardowe entalpie tworzenia ( $\Delta H_f^\circ$ ) i absolutne entropie ( $S^\circ$ ) każdego z trzech gazów, dla temperatury pokojowej (298 K) i standardowego ciśnienia, wynoszącego 1 bar.

| Gaz                   | $\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| CO(g)                 | -111                                       | 198                                              |
| H <sub>2</sub> (g)    | 0                                          | 131                                              |
| CH <sub>3</sub> OH(g) | -201                                       | 240                                              |

**3-A1)** Oblicz wartości  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  oraz  $K_p$  dla tej reakcji w 298 K.

[Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości  $K_p$  dla 298 K w zadaniu **3-A1**), użyj wartości  $K_p = 9 \times 10^5$  w dalszych obliczeniach]

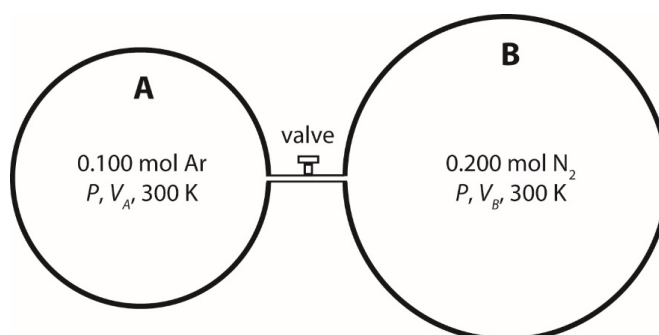
**3-A2)** Komercyjny reaktor pracuje w temperaturze 600 K. Oblicz wartość  $K_p$  w tej temperaturze, przyjmując, że  $\Delta H^\circ$  oraz  $\Delta S^\circ$  są niezależne od temperatury.

[Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości  $K_p$  dla 600 K w poleceniu **3-A2**), użyj wartości  $K_p = 1,0 \times 10^{-2}$  w dalszych obliczeniach.]

**3-A3)** W przemysłowej produkcji metanolu do reaktora wpływa gaz zawierający 2,00 mole  $H_2$  na każdy mol  $CO$ . Ułamek molowy metanolu w gazie wydechowym z reaktora wynosił 0,18. Przyjmując, że ustalił się stan równowagi, wyznacz całkowite ciśnienie w reaktorze, w temperaturze 600 K.

## Część B.

**3-B)** Rozważ następujący zamknięty układ o temp. 300 K. Układ ten składa się z 2 pojemników, rozdzielonych zamkniętym zaworem o zaniedbywalnej pojemności. Dla tego samego ciśnienia  $P$ , pojemnik A i pojemnik B zawierają, odpowiednio, 0,100 mola gazowego argonu i 0,200 mola gazowego azotu. Objętości obu pojemników,  $V_A$  i  $V_B$ , zostały dobrane tak, aby gazy zachowywały się jak gazy doskonałe.



Po otwarciu zaworu układ powoli podąży do stanu równowagi. Zakłada się, że te dwa gazy tworzą mieszaninę gazów doskonałych. Oblicz zmianę entalpii swobodnej w temp. 300 K,  $\Delta G$ , dla tego procesu.

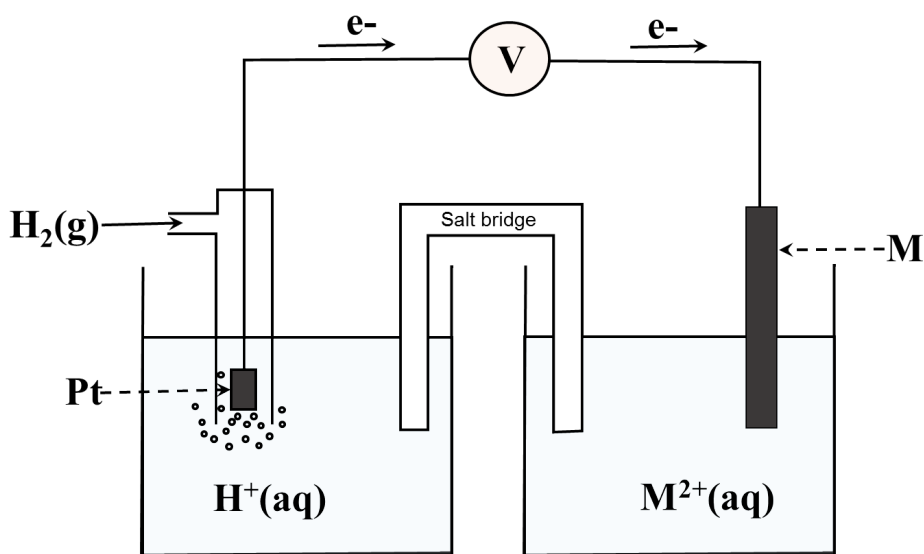
## Zadanie 4: Elektrochemia

### Część A. Ogniwo galwaniczne

Eksperyment prowadzony jest w temperaturze  $30,00^\circ\text{C}$ . Ogniwo elektrochemiczne składa się z półogniwa wodorowego  $[Pt(s) | H_2(g) | H^+(aq)]$ , zawierającego elektrodę metaliczną – platynową, zanurzoną w roztworze buforowym, w kontakcie z gazowym wodorem pod ciśnieniem. To wodorowe półogniwo połączone jest z półogniwem złożonym z blaszki z metalu **M**, zanurzonej w roztworze zawierającym jony  $M^{2+}(aq)$  o nieznanym stężeniu. Te dwa półogniwa są połączone kluczem elektrolitycznym w sposób pokazany na rys. 1.

Uwaga: Standardowe potencjały redukcji podane są w Tabeli 1.





Rysunek 1 Ogniwo galwaniczne

Tabela 1. Standardowe potencjały redukcji (zakres 298-308 K)

| Reakcja półwkowa                                                      |                   |                                                           | $E^{\circ}$ (V) |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------|
| $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Ba}(\text{s})$                                     | -2.912          |
| $\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Sr}(\text{s})$                                     | -2.899          |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Ca}(\text{s})$                                     | -2.868          |
| $\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Er}(\text{s})$                                     | -2.000          |
| $\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Ti}(\text{s})$                                     | -1.630          |
| $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Mn}(\text{s})$                                     | -1.185          |
| $\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                            | $\longrightarrow$ | $\text{V}(\text{s})$                                      | -1.175          |
| $\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Cr}(\text{s})$                                     | -0.913          |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Fe}(\text{s})$                                     | -0.447          |
| $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Cd}(\text{s})$                                     | -0.403          |
| $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Co}(\text{s})$                                     | -0.280          |
| $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Ni}(\text{s})$                                     | -0.257          |
| $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Sn}(\text{s})$                                     | -0.138          |
| $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Pb}(\text{s})$                                     | -0.126          |
| $2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                            | $\longrightarrow$ | $\text{H}_2(\text{g})$                                    | 0.000           |
| $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$                               | +0.151          |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$                            | $\longrightarrow$ | $\text{Cu}^{+}(\text{aq})$                                | +0.153          |
| $\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$                           | $\longrightarrow$ | $\text{Ge}(\text{s})$                                     | +0.240          |
| $\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$ | $\longrightarrow$ | $\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | +0.337          |

|                                                                                 |                   |                                                              |        |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------|--------|
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                       | $\longrightarrow$ | $\text{Cu}(\text{s})$                                        | +0.340 |
| $\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                       | $\longrightarrow$ | $\text{Tc}(\text{s})$                                        | +0.400 |
| $\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                       | $\longrightarrow$ | $\text{Ru}(\text{s})$                                        | +0.455 |
| $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$                                            | $\longrightarrow$ | $2\text{I}^-(\text{aq})$                                     | +0.535 |
| $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$            | $\longrightarrow$ | $\text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   | +0.612 |
| $\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                   | $\longrightarrow$ | $\text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$              | +0.755 |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow$ | $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$                                  | +0.770 |
| $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                     | $\longrightarrow$ | $2\text{Hg}(\text{l})$                                       | +0.797 |
| $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                       | $\longrightarrow$ | $\text{Hg}(\text{l})$                                        | +0.851 |
| $2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                      | $\longrightarrow$ | $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$                                | +0.920 |
| $\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                                       | $\longrightarrow$ | $\text{Pt}(\text{s})$                                        | +1.180 |
| $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                 | $\longrightarrow$ | $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  | +1.224 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$ | $\longrightarrow$ | $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | +1.360 |
| $\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow$ | $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$                                  | +1.920 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$                            | $\longrightarrow$ | $2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$                               | +2.010 |

**4-A1)** Jeśli iloraz reakcji ( $Q$ ) dla całego ogniwa galwanicznego wynosi  $2,18 \times 10^{-4}$  w  $30,00^\circ\text{C}$ , siła elektromotoryczna tego ogniwa ma wartość  $+0,450$  V. Oblicz wartość standardowego potencjału redukcji ( $E^\circ$ ) (w V, z dokładnością do 3 cyfr po przecinku) i zidentyfikuj metal “M”.

Uwaga:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

**4-A2)** Napisz uzgodnione równanie spontanicznej reakcji redoks biegnącej w ogniwie galwanicznym.

**4-A3)** Nieznane stężenie of  $\text{M}^{2+}(\text{aq})$  w roztworze, w ogniwie pokazanym na rys. 1, może zostać wyznaczone poprzez miareczkowanie jodometryczne. Próbkę  $25,00 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{M}^{2+}(\text{aq})$  przeniesiono do kolbki stożkowej i dodano nadmiar KI. Dla osiągnięcia punktu równoważności konieczne było zużycie  $25,05 \text{ cm}^3$   $0,800 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu tiosiarczanu sodu. Napisz równania wszystkich reakcji redoks związanych z tym miareczkowaniem i oblicz stężenie  $\text{M}^{2+}(\text{aq})$  w roztworze (w  $\text{mol dm}^{-3}$ , z dokładnością do 3 cyfr po przecinku).

[Jeśli nie potrafisz odpowiedzieć na to pytanie, w dalszych obliczeniach użyj wartości  $0,950 \text{ mol dm}^{-3}$  jako stężenia  $\text{M}^{2+}$ .]

**4-A4)** Na rysunku 1, jeśli półogniwo wodorowe pozostaje pod ciśnieniem gazowego wodoru  $0,360$  bar i elektroda platynowa zanurzona jest do  $500 \text{ cm}^3$  buforu, zawierającego  $0,050$  mola kwasu mlekowego ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ) i  $0,025$  mola mleczanu sodu ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ ), zmierzona siła elektromotoryczna ogniwa galwanicznego wynosi  $+0.534$  V. Oblicz pH roztworu buforowego (z dokładnością do 2 cyfr po przecinku) i stałą dysocjacji kwasu mlekowego ( $K_a$ ) w temperaturze  $30,00^\circ\text{C}$ .

[Jeśli nie potrafisz wyznaczyć tej wartości, w dalszych obliczeniach użyj  $3,46$  jako pH buforu.]

### **Zadanie 5: Fosforany i krzemiany w glebie**

Badania dystrybucji i ruchliwości fosforu w glebie prowadzi się zwykle za pomocą ekstrakcji sekwencyjnej. Ekstrakcję taką prowadzi się z użyciem reagentów kwasowych lub zasadowych, aby uzyskać frakcjonowanie nieorganicznego fosforu w glebie. Próbkę gleby poddano ekstrakcji i analizowano w następujący sposób:

#### **Część A. Oznaczanie całkowitej zawartości fosforanów ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i krzemianów ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )**

Próbkę 5,00 gramów gleby poddano ekstrakcji, w wyniku czego otrzymano roztwór po ekstrakcji o końcowej objętości  $50,0 \text{ cm}^3$ , zawierający rozpuszczoną całą ilość fosforu i krzemu. Ekstrakt ten poddano analizie, aby wyznaczyć całkowite stężenia fosforu i krzemu. Stężenia fosforu i krzemu określono jako równe, odpowiednio,  $5,16 \text{ mg dm}^{-3}$  oraz  $5,35 \text{ mg dm}^{-3}$ .

**5-A1)** Wyznacz masę  $\text{PO}_4^{3-}$  w mg na 1,00 g gleby (z dokł. do 3 cyfr po przecinku).

**5-A2)** Wyznacz masę  $\text{SiO}_4^{4-}$  w mg na 1,00 g gleby (z dokł. do 3 cyfr po przecinku).

#### **Część B. Oznaczanie $\text{PO}_4^{3-}$ w kwaśnym ekstrakcie**

Zawartość fosforanów może zostać określona za pomocą metody błękitu molibdenowego. Jeden mol fosforanu ulega przekształceniu w jeden mol błękitu molibdenowego. Metoda ta jest stosowana do oznaczania fosforanów w kwasowym ekstrakcie. Dla długości fali 800 nm zmierzono absorbancję ( $A$ ) i transmitancję ( $T$ ). Molowy współczynnik absorbancji błękitu molibdenowego wynosi  $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , a wszystkie pomiary wykonano w kuwecie o grubości 1,00 cm.

Transmitancja i absorbancja dane są następującymi równaniami:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

gdzie  $I$  jest intensywnością przepuszczonego promieniowania, a  $I_0$  jest intensywnością padającego promieniowania.

**5-B1)** W przypadku, gdy analizowana jest próbka zawierająca fosforan o wysokim stężeniu, do ustawienia zerowej absorbancji używa się wzorcowego  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu błękitu molibdenowego. Mierzona wtedy transmitancja próbki badanego roztworu miała wartość 0,55. Oblicz stężenie fosforanu (w  $\text{mol dm}^{-3}$ ) w tej próbce.

#### **Część C. Oznaczanie $\text{PO}_4^{3-}$ i $\text{SiO}_4^{4-}$ w ekstrakcie alkalicznym**

Zarówno jony fosforanowe, jak i krzemianowe mogą reagować z molibdenianem w środowisku zasadowym, tworząc żółte molibdenianofosforany i molibdenianokrzemiany. Dalsza redukcja kwasem askorbinowym prowadzi do powstania intensywnie zabarwionych błękitów molibdenowych. Oba kompleksy wykazują maksimum absorpcji przy 800 nm. Dodatek kwasu winowego zapobiega pochodzącym od krzemianów interferencjom w oznaczaniu fosforanów.

Dwie serie standardowych roztworów fosforanów badano w obecności i bez dodatku kwasu winowego, podczas gdy seria standardowych roztworów krzemianów nie była traktowana kwasem winowym. Tak sporządzone krzywe kalibracyjne opisane są równaniami liniowymi:

| Warunki                                    | Liniowe równania |
|--------------------------------------------|------------------|
| Fosforany w obecności i bez kwasu winowego | $y = 6720x_1$    |
| Krzemiany bez kwasu winowego               | $y = 868x_2$     |

$y$  oznacza absorbancję dla 800 nm,

$x_1$  oznacza stężenie fosforanów w  $\text{mol dm}^{-3}$ ,

$x_2$  oznacza stężenie krzemianów w  $\text{mol dm}^{-3}$

Absorbancja alkalicznej frakcji ekstraktu gleby, mierzona dla 800 nm, wynosiła 0,267 and 0,510, odpowiednio, po potraktowaniu kwasem winowym i bez dodatku kwasu winowego.

**5-C1)** Oblicz stężenie fosforanów w alkalicznym ekstrakcie gleby (w  $\text{mol dm}^{-3}$ ) i odpowiadającą mu zawartość fosforu w  $\text{mg dm}^{-3}$ .

**5-C2)** Oblicz stężenie krzemianu z próbki gleby we frakcji alkalicznej ekstraktu w  $\text{mol dm}^{-3}$  i odpowiadającą mu zawartość krzemu w  $\text{mg dm}^{-3}$  (z dokład. do 2 cyfr po przecinku).

#### **Część D. Zatężanie fosforomolibdenianu**

Próbkę  $100 \text{ cm}^3$  wodnego roztworu fosforomolibdenianu amonu  $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$  ekstrahowano za pomocą  $5,0 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika organicznego. Współczynnik podziału między wodę i fazę organiczną ( $K_{ow}$ ) zdefiniowany jest jako stosunek stężenia substancji w fazie organicznej ( $c_o$ ) do jej stężenia w fazie wodnej ( $c_w$ ). Dla fosforomolibdenianu amonu  $K_{ow}$  wynosi 5.0. Molowy współczynnik absorpcji fosforomolibdenianu amonu w fazie organicznej wynosi  $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**5-D)** Jeśli absorbancja fazy organicznej wynosi 0,200, oblicz całkowitą masę fosforu (w mg) w oryginalnej próbce wodnego roztworu. Długość drogi optycznej w kuwecie wynosi 1,00 cm.

#### **Zadanie 6: Żelazo**

Żelazo (Fe) jest czwartym pod względem rozpowszechnienia pierwiastkiem w skorupie ziemskiej i jest wykorzystywane od ponad 5000 lat.

#### **Część A.**

Czyste żelazo łatwo się utlenia, co ogranicza jego zastosowania. Pierwiastek X jest jednym z pierwiastków stopowych, dodawanych dla zwiększenia odporności żelaza na utlenianie.

**6-A1)** Poniżej zestawione są różne informacje o pierwiastku **X**:

- (1) w trakcie pierwszej jonizacji usuwany jest elektron o liczbach kwantowych  $n_1 = 4 - l_1$ .
- (2) w trakcie drugiej jonizacji usuwany jest elektron o liczbach kwantowych  $n_2 = 5 - l_2$ .
- (3) masa atomowa **X** jest mniejsza od masy atomowej Fe.

Jaki to pierwiastek - **X**? Odpowiedz pisząc właściwy symbol, zgodnie z układem okresowym

**6-A2)** Zarówno Fe, jak i **X** krystalizują tworząc strukturę regularną przestrzennie centrowaną (ang. *body centered cubic structure*). W ramach przybliżenia, iż atomy Fe są twardymi kulkami, objętość zajmowana przez atomy Fe wewnątrz komórki elementarnej wynosi  $1,59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ . Objętość komórki elementarnej **X** wynosi  $0,0252 \text{ nm}^3$ . Ciągły roztwór stały substytucyjny (ang. *complete substitutional solid solution*) zwykle jest możliwy, gdy  $\Delta R = \left( \frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$  jest mniejsze niż lub równe 15, gdzie  $R_X$  i  $R_{Fe}$  są promieniami atomowymi, odpowiednio **X** i Fe. Czy **X** i Fe tworzą ciągły roztwór stały substytucyjny? Wykonaj i pokaż odpowiednie obliczenia. **Brak obliczeń spowoduje, że nie zostaną przyznane punkty za tę odpowiedź.** Objętość kuli wynosi  $\frac{4}{3}\pi r^3$ .

**Odpowiedź** (zaznacz ✓ w odpowiednim kwadracie)

☐ Tak ( $\Delta R \leq 15$ )      ☐ Nie ( $\Delta R > 15$ )

## Część B.

W wodzie naturalnej żelazo występuje w postaci  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , który dysocjuje na jony  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ . W celu usunięcia żelaza z wody,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  jest utleniany do nierozpuszczalnego kompleksu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , który może być odfiltrowany od wody.

**6-B1)**  $\text{Fe}^{2+}$  można utlenić za pomocą  $\text{KMnO}_4$  w roztworze zasadowym, z utworzeniem osadów  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i  $\text{MnO}_2$ . Napisz uzgodnione równanie tej reakcji – w postaci jonowej – w roztworze zasadowym.

W tych warunkach jony  $\text{HCO}_3^-$  ulegają przemianie do  $\text{CO}_3^{2-}$ . Napisz uzgodnione równanie tej reakcji – w postaci jonowej – w roztworze zasadowym.

**6-B2)** Kowalencyjny związek **A**, który zawiera więcej niż dwa atomy i może być potencjalnym utleniaczem, można otrzymać w wyniku reakcji między dwuatomową cząsteczką halogenu ( $\text{Q}_2$ ) i  $\text{NaQO}_2$ .



przy czym  $x$ ,  $y$  i  $z$  są współczynnikami uzgodnionego równania reakcji. Wśród dwuskładnikowych połączeń wodoru z halogenami, **HQ** ma najniższą temperaturę wrzenia. Zidentyfikuj **Q** i jeśli wiadomo, że **A** ma jeden niesparowany elektron, narysuj strukturę Lewisa związku **A**, odpowiadającą zerowemu formalnemu ładunkowi na wszystkich atomach.

**(Odpowiedz pisząc odpowiedni symbol, zgodnie z układem okresowym)**

Jaka jest molekularna geometria związku **A**? (Wpisz znak ✓ w odpowiednie pole.)

☐ liniowa      ☐ zgięta      ☐ cykliczna      ☐ tetraedryczna      ☐ trójkątna płaska      ☐ inna

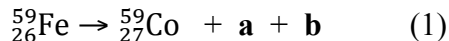
**6-B3)** Związek **D** jest nietrwałym utleniaczem, który można wykorzystać do usuwania  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  z wody naturalnej. Składa się on z pierwiastków **G**, **Z** oraz wodoru, przy czym stopień utlenienia **Z** wynosi +1. W tym związku, wodór połączony jest z pierwiastkiem mającym wśród nich wyższą elektroujemność. Poniżej podane są informacje o pierwiastkach **G** i **Z**:

- (1) **G** występuje w normalnym stanie w postaci cząsteczki dwuatomowej,  $\text{G}_2$ .
- (2) **Z** zawiera jeden proton mniej niż pierwiastek **E**. **E** istnieje jako gaz w warunkach standardowych.  $\text{Z}_2$  jest lotnym ciałem stałym.
- (3) Związek  $\text{EG}_3$  ma kształt piramidy.

Zidentyfikuj pierwiastki **G** i **Z** oraz narysuj molekularną strukturę związku **D**. Odpowiedz pisząc właściwy symbol, zgodnie z układem okresowym

### Część C.

$^{59}\text{Fe}$  jest radiofarmaceutycznym izotopem, stosowanym w badaniach metabolizmu żelaza w śledzienie. Izotop ten rozpada się do  $^{59}\text{Co}$  według schematu:



**6-C1)** Co oznaczają **a** i **b** w równaniu (1)? (Wpisz znak ✓ w odpowiednie pola.)

| proton | neutron | beta | pozytron | alfa | gamma |
|--------|---------|------|----------|------|-------|
|        |         |      |          |      |       |

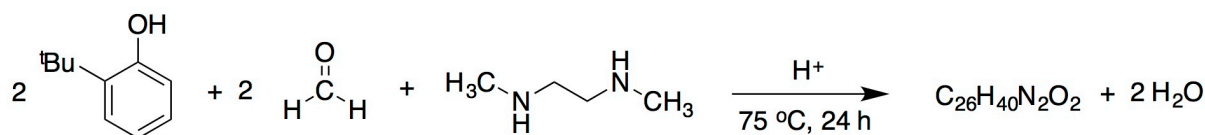
**6-C2)** Rozważ równanie (1): jeżeli izotop  $^{59}\text{Fe}$  jest pozostawiony na 178 dni, co oznacza  $n$ -krotny czas jego połowicznego rozpadu ( $t_{1/2}$ ), proporcja molowa  $^{59}\text{Co}$  do  $^{59}\text{Fe}$  wynosi 15:1. Jeżeli  $n$  jest liczbą całkowitą, ile wynosi czas połowicznego rozpadu  $^{59}\text{Fe}$ , wyrażony w dniu(dniach)? Pokaż sposób wykonywania obliczeń.

### Zadanie 7: Strukturalne układanki chemiczne

Kompleksy tytanowe są od wielu lat badane pod kątem ich aktywności przeciwnowotworowej. Okazało się, że wiele czynników, włączając w to możliwość występowania izomerów i wielkość cząsteczek kompleksów, wpływa na ich aktywność. To zadanie dotyczy syntezy i charakterystyki niektórych kompleksów tytanowych.

**7-A1)** Reakcja 2 równoważników 2-*tert*-butylofenolu, 2 równoważników formaldehydu i *N,N'*-dimetyloetyleno-1,2-diaminy w warunkach kwasowych, w temperaturze 75°C prowadzi do otrzymania trzech głównych produktów, o tym samym wzorze sumarycznym  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Równanie tej reakcji jest przedstawione poniżej. Narysuj wzór strukturalny każdego produktu.



**Produkt 1:**

**Produkt 2:**

**Produkt 3:**

**7-A2)** Jeśli zamiast 2-*tert*-butylofenolu użyje się 2,4-di-*tert*-butylofenolu, przy zastosowaniu tej samej stechiometrii jak w punkcie **7-A1)**, to otrzymuje się tylko jeden produkt **X**. Narysuj wzór strukturalny związku **X**.

Reakcja pomiędzy **X** z punktu **7-A2)** i  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  [ $i\text{Pr}$  = izopropyl] w eterze dietylowym w obojętnej atmosferze prowadzi w temperaturze pokojowej do otrzymania sześciokoordynacyjnego kompleksu Ti – związku **Y**, żółtego krystalicznego ciała stałego i do izopropanolu.



Widma UV-Vis **X**,  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  i **Y** wskazują, że tylko produkt **Y** wykazuje absorpcję przy  $\lambda = 370 \text{ nm}$ . Zmieniając objętości **X** and  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , każde o stężeniu  $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$  i stosując benzen jako rozpuszczalnik uzyskano poniższe dane absorbancji dla  $\lambda = 370 \text{ nm}$ :

| Objętość <b>X</b><br>( $\text{cm}^3$ ) | Objętość $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$<br>( $\text{cm}^3$ ) | Objętość benzenu<br>( $\text{cm}^3$ ) | Absorbancja |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| 0                                      | 1,20                                                             | 1,80                                  | 0,05        |
| 0,20                                   | 1,00                                                             | 1,80                                  | 0,25        |
| 0,30                                   | 0,90                                                             | 1,80                                  | 0,38        |
| 0,50                                   | 0,70                                                             | 1,80                                  | 0,59        |
| 0,78                                   | 0,42                                                             | 1,80                                  | 0,48        |
| 0,90                                   | 0,30                                                             | 1,80                                  | 0,38        |
| 1,10                                   | 0,10                                                             | 1,80                                  | 0,17        |
| 1,20                                   | 0                                                                | 1,80                                  | 0,02        |

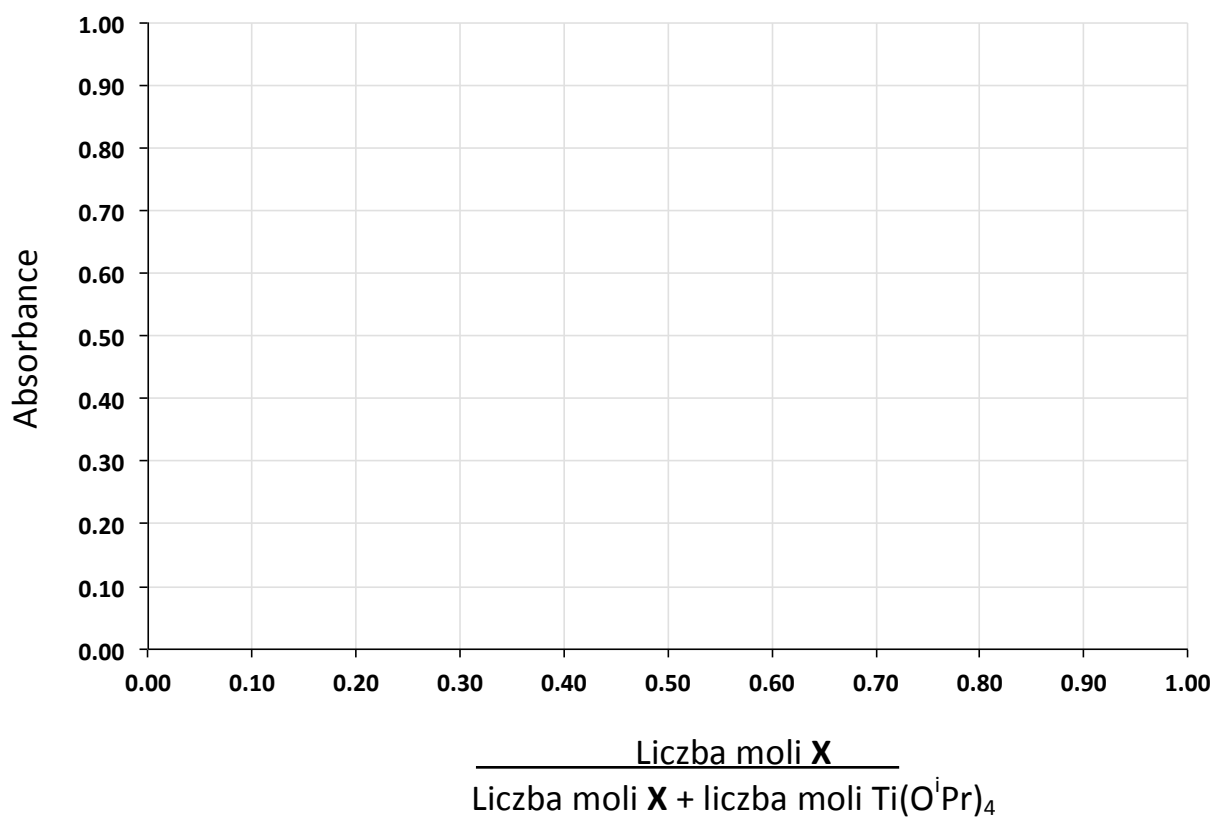
**7-A3)** Wpisz odpowiednie wartości do poniższej tabeli

| liczba moli <b>X</b>                                                  | Absorbancja |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------|
| liczba moli <b>X</b> + liczba moli $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ |             |
|                                                                       | 0,05        |

|  |      |
|--|------|
|  | 0,25 |
|  | 0,38 |
|  | 0,59 |
|  | 0,48 |
|  | 0,38 |
|  | 0,17 |
|  | 0,02 |

(2 cyfry po przecinku)

Narysuj poniżej wykres pokazujący zależność między  $\frac{1. \text{moli } \mathbf{X}}{1. \text{moli } \mathbf{X} + 1. \text{moli } \text{Ti}(\text{O}^i \text{Pr})_4}$  i absorancją.

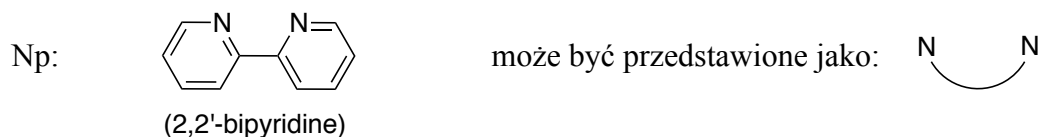


Wartość  $\frac{\text{liczba moli } \mathbf{X}}{\text{liczba moli } \mathbf{X} + \text{liczba moli } \text{Ti}(\text{O}^i \text{Pr})_4}$  odpowiadająca maksymalnej ilości produktu Y odpowiada stechiometrii  $\mathbf{X}$  we wzorze chemicznym  $\mathbf{Y}$ . Na podstawie powyższego wykresu wskaż, jaki jest stosunek molowy Ti: $\mathbf{X}$  w kompleksie Y.



**7-A4)** Kompleks Ti – związek **Y** jest sześciokoordynacyjny. Widmo IR kompleksu **Y** nie zawiera szerokiego pasma absorpcyjnego w zakresie 3200–3600 cm<sup>-1</sup>. **Y** istnieje w postaci trzech diastereoizomerów. Ignorując stereochemię przy atomach N, narysuj strukturę wszystkich trzech diastereoizomerów.

Zauważ, że nie musisz rysować całej struktury liganda. Jedynie wskaż atomy donorowe zaangażowane w koordynację wokół atomu tytanu, a schemat liganda można narysować następująco:



**\*\***Jeśli nie określiłeś struktury **X** w punkcie **7-A2**), użyj następującego symbolu liganda do przedstawienia struktury **X** (gdzie **A** i **Z** są atomami donorowymi):



|                           |
|---------------------------|
| <b>Diastereoizomer 1:</b> |
| <b>Diastereoizomer 2:</b> |
| <b>Diastereoizomer 3:</b> |

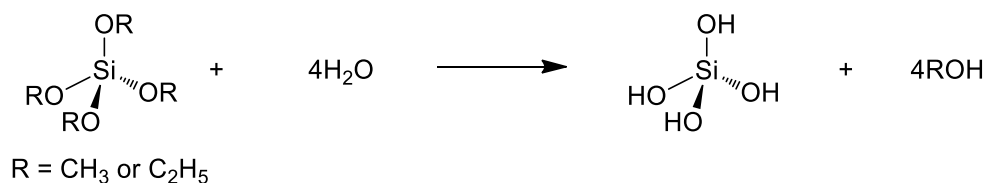
**7-A5)** W pewnych warunkach reakcja przedstawiona **równaniem 1** prowadzi do powstania tylko jednego diastereoizomeru **Y**. Należy zwrócić uwagę, że struktury **Y** są “ustalone” (*fixed*) (brak ruchów wewnątrzcząsteczkowych), a widmo <sup>1</sup>H NMR **Y** w CDCl<sub>3</sub> wykazuje cztery singlety o przesunięciach chemicznych δ 1,25; 1,30; 1,66 i 1,72 odpowiadające grupom *tert*-butylowym. Te piki mogą być zinterpretowane jako pochodzące od części organicznej cząsteczki. Narysuj wzór strukturalny jedynego możliwego diastereoizomeru **Y**.

(Nie musisz rysować całej struktury liganda. Jedynie wskaż atomy donorowe zaangażowane w koordynację wokół atomu tytanu, a schemat liganda można narysować tak jak w pkt. **7-A4**)

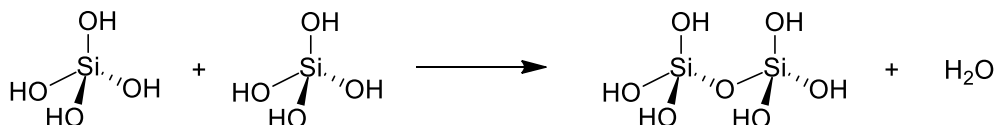
### **Zadanie 8: Powierzchnia krzemionki**

Krzemionka (ang. *silica*) występuje w różnych formach, zarówno bezpostaciowych, jak i krystalicznych. Można ją syntetyzować na drodze procesu zol-żel, używając alkoksylanów krzemu, takich jak tetrametoksylan (TMOS) i tetraetoksylan (TEOS), zgodnie z następującym schematem reakcji:

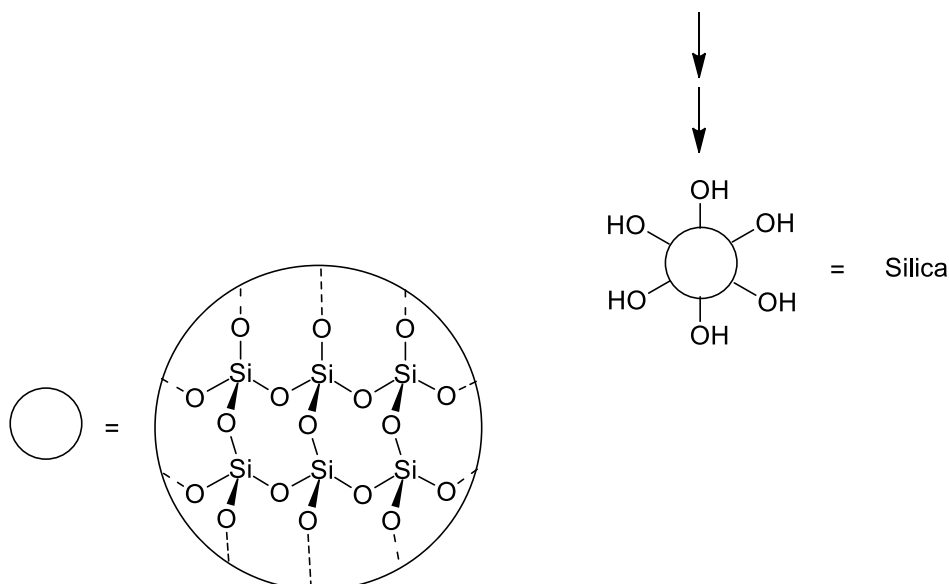
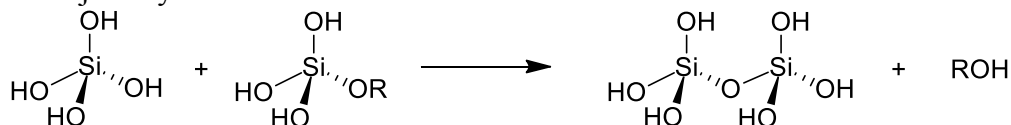
a. Hydroliza



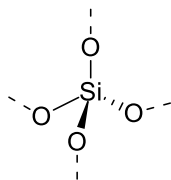
b. Kondensacja z wydzieleniem wody



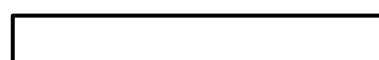
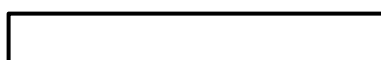
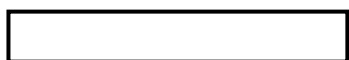
c. Kondensacja z wydzieleniem alkoholu



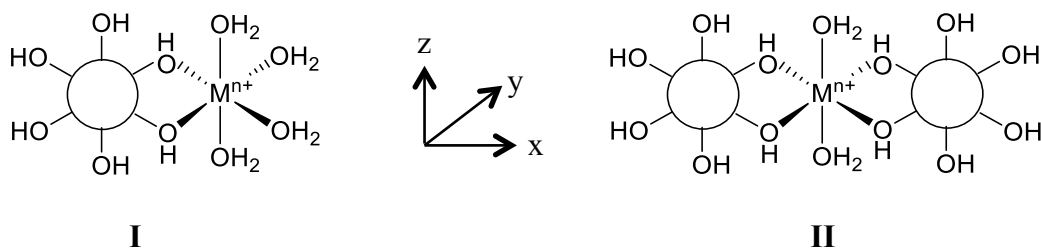
W głębi fazy krzemionkowej, wszystkie atomy krzemu są tetraedrycznie związane z czterema atomami tlenu, tworząc trójwymiarową sieć ciała stałego. Poniżej przedstawione jest otoczenie krzemu wewnątrz fazy krzemionki:



**8-A1)** Zwykle na **powierzchni** krzemionki obserwuje się występowanie trzech rodzajów otoczeń atomu krzemu (podobnych do przedstawionego wyżej przykładu). W poniższych polach należy **narysować** trzy struktury otoczenia krzemu.



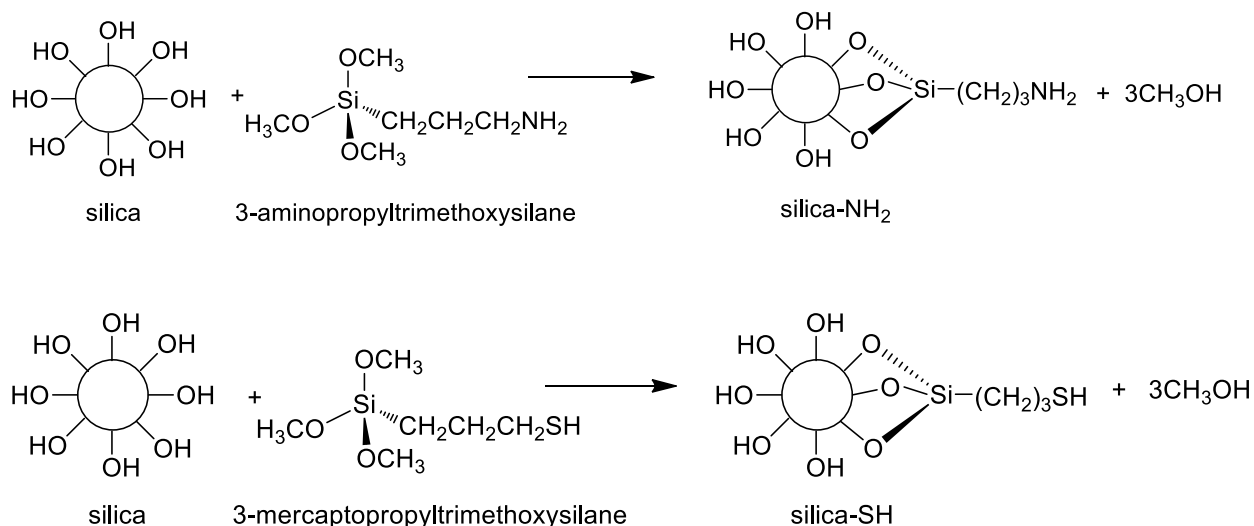
Krzemionka może być użyta jako wydajny adsorbent jonów metali w wodzie. Proponowana struktura kompleksu metalu z krzemionką jest następująca:



**8-A2)** W wyniku adsorpcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , barwa krzemionki zmienia się z białej na bładoniebieską. Widmo w zakresie widzialnym pokazuje szerokie pasmo absorpcji (z wybrzuszeniem) dla  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ . Przyjmując, że  $\text{Cu}^{2+}$  może wiązać się z krzemionką i przyjmować strukturę zbliżoną do **II**, narysuj diagram rozszczepienia orbitali  $d$  jonu  $\text{Cu}^{2+}$ , wskazując oznaczenia orbitali  $d$  w kompleksie oraz wskaż odpowiednie przejście(-a) elektronowe odpowiadające absorpcji w widzialnym zakresie widma.

**8-A3)** Jeśli pierwiastki przejściowe pierwszego szeregu tworzą kompleksy z krzemionką, analogicznie do  $\text{Cu}^{2+}$ , który(-e) jon(-y) metalu(-i) wykazuje przejście(-a) elektronowe analogiczne do tych dla  $\text{Cu}^{2+}$ ? Jon metalu musi występować na +2 lub +3 stopniu utlenienia. Zwróć uwagę, że grupy silanolowe ( $\text{Si-OH}$ ) i woda są ligandami słabego pola.

Jednak krzemionka wiąże się w sposób trudny do przewidzenia z różnymi typami jonów metali. Dla zwiększenia selektywności, przeprowadzono modyfikację powierzchni krzemionki przez doczepienie różnych cząsteczek organicznych, takich jak 3-aminopropylotrimetoksylan i 3-merkaptopropylotrimetoksylan.



**8-A4)** Jeśli jon  $\text{Hg}^{2+}$  wiąże się wyłącznie z siarkowymi miejscami w  $\text{silica-SH}$ , powstaje **symetryczny** kompleks  $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ . Narysuj strukturę  $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ , pokaż kierunki osi wiązań i narysuj odpowiadający im schemat rozszczepienia orbitali  $d$ . (Możesz użyć symbolu  $\text{R-SH}$  zamiast rysowania pełnej struktury  $\text{silica-SH}$ .)

**8-A5)** Zdecyduj, czy następujące stwierdzenia są prawdziwe, czy fałszywe:

a) w  $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$  następuje przejście  $d-d$

☐ Prawda

☐ Fałsz

b)  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ , mający podobną geometrię, powinien mieć barwę podobną do barwy innych aminowych kompleksów miedzi(II)

☐ Prawda

☐ Fałsz

c) W widmie absorpcyjnym  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ , w zakresie widzialnym,  $\lambda_{\text{max}}$  ma większą wartość niż dla widma  $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$ .

☐ Prawda

☐ Fałsz

### Zadanie 9: W nieznane...

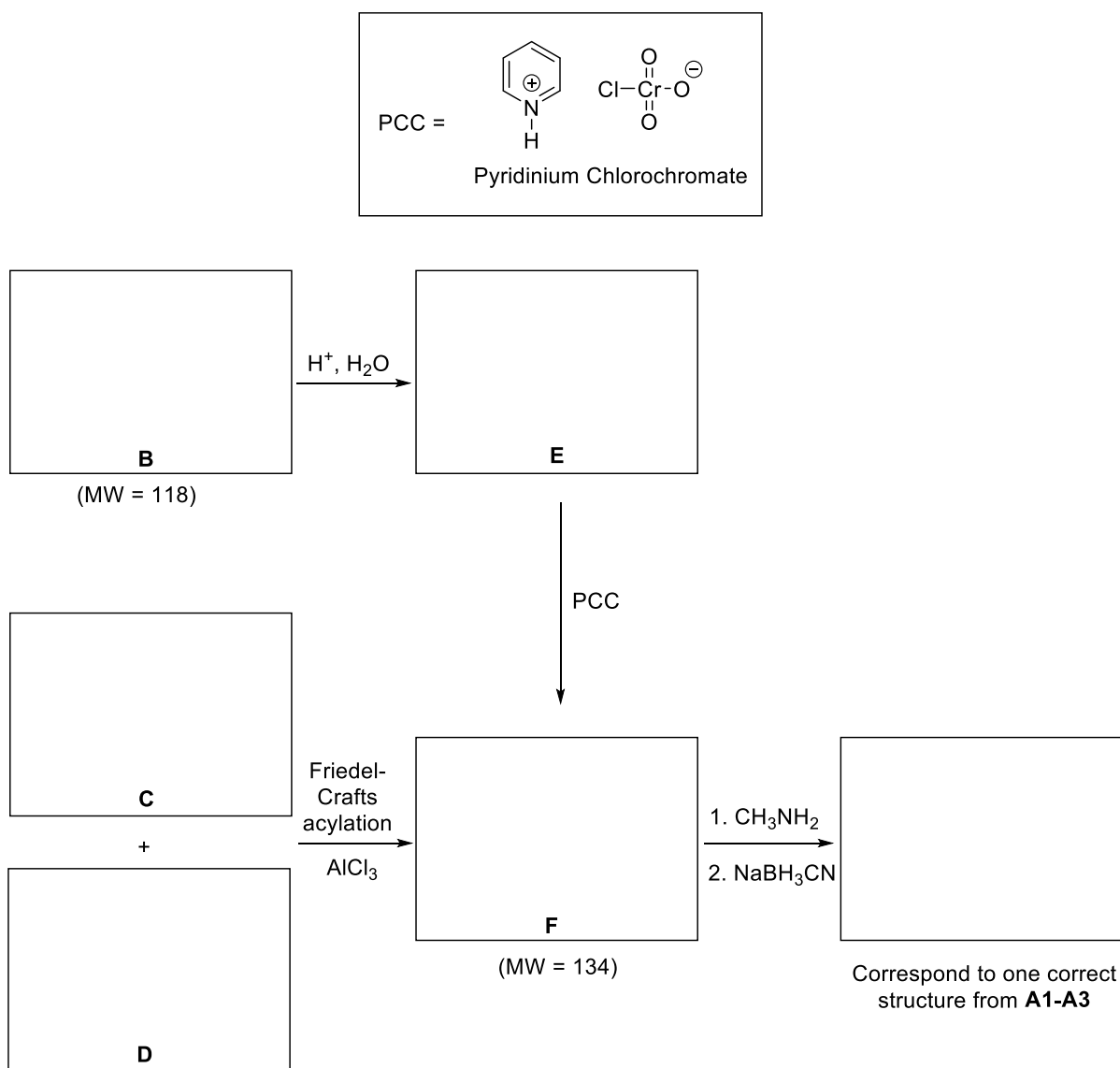
**9-A1)** Organiczny związek **A** jest **chiralny** i składa się z atomów tylko 3 pierwiastków, a jego masa cząsteczkowa (MW) wynosi 149 (zaokrąglona do liczby całkowitej).

Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku **A** zawiera, oprócz innych sygnałów, sygnały pochodzące od trzech typów protonów aromatycznych, natomiast widmo  $^{13}\text{C}$  NMR zawiera 8 sygnałów, z których 4 leżą w zakresie 120-140 ppm.

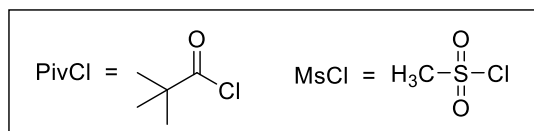
Związek **A** można otrzymać działając na związek karbonylowy metyloaminą, a następnie działając  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . Napisz wszystkie możliwe wzory strukturalne związku **A**. Nie jest wymagane pokazanie stereochemii, zatem **nie** uwzględniaj stereoizomerów.

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
|           |           |           |
| <b>A1</b> | <b>A2</b> | <b>A3</b> |

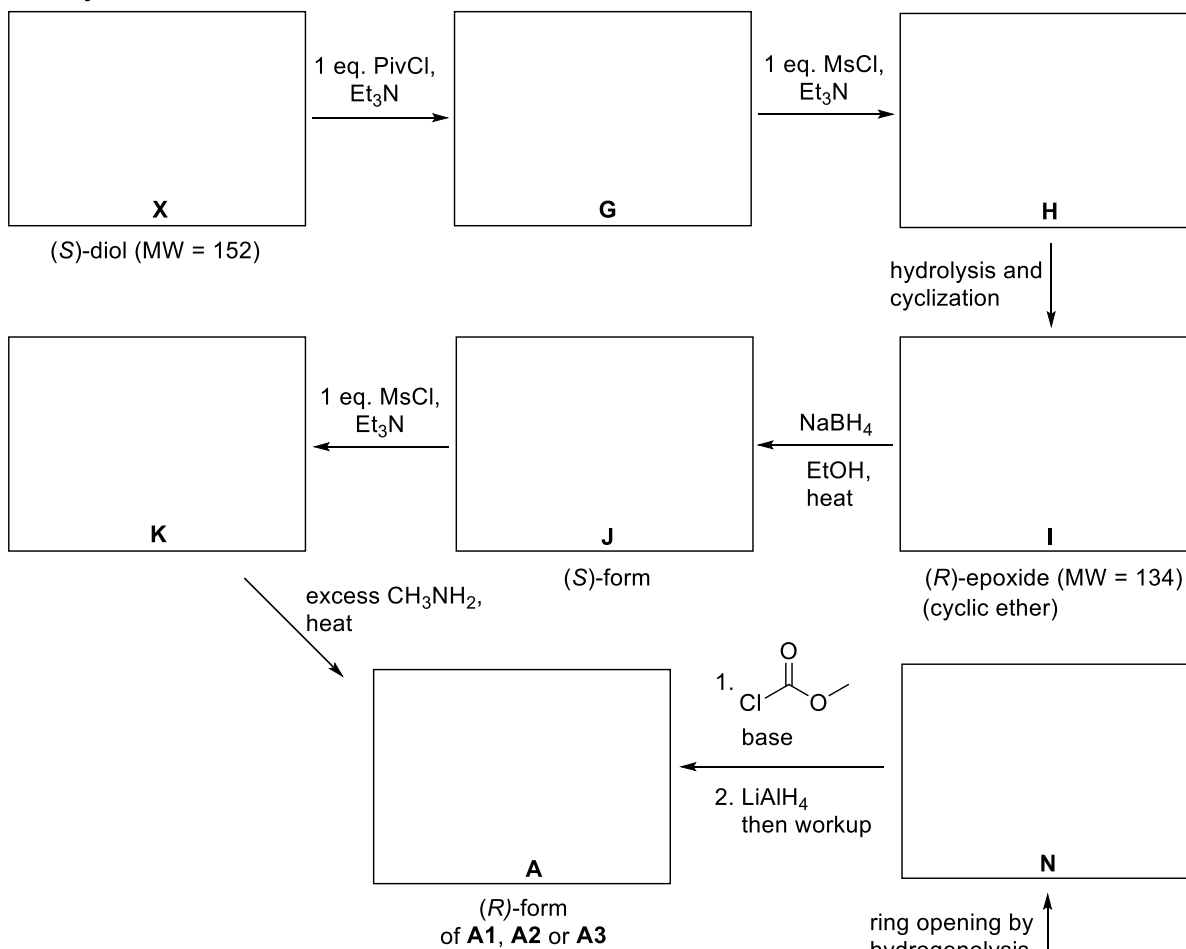
**9-A2)** Jeden z izomerów położenia związku **A** (spośród struktur **A1**, **A2** lub **A3**) można otrzymać ze związku **B** lub **C** i **D**, jak pokazano na poniższym schemacie. Narysuj wzory strukturalne związków **B-F** oraz tego izomeru położenia związku **A**.



**9-A3)** Związek **A** jest formą *R* jednej ze struktur **A1-A3**. Można go otrzymać z wicynalnych dioli **X** i **Y**, jak pokazano na poniższym schemacie. Oba diole są strukturalnymi izomerami, a każdy z nich zawiera o jeden atom węgla mniej niż związek **A**. Napisz wzory strukturalne związków **G-N**, **X**, **Y** i formy (*R*) związku **A**. Musisz pokazać stereochemię wszystkich związków.



**First Synthesis:**



**Second Synthesis:**



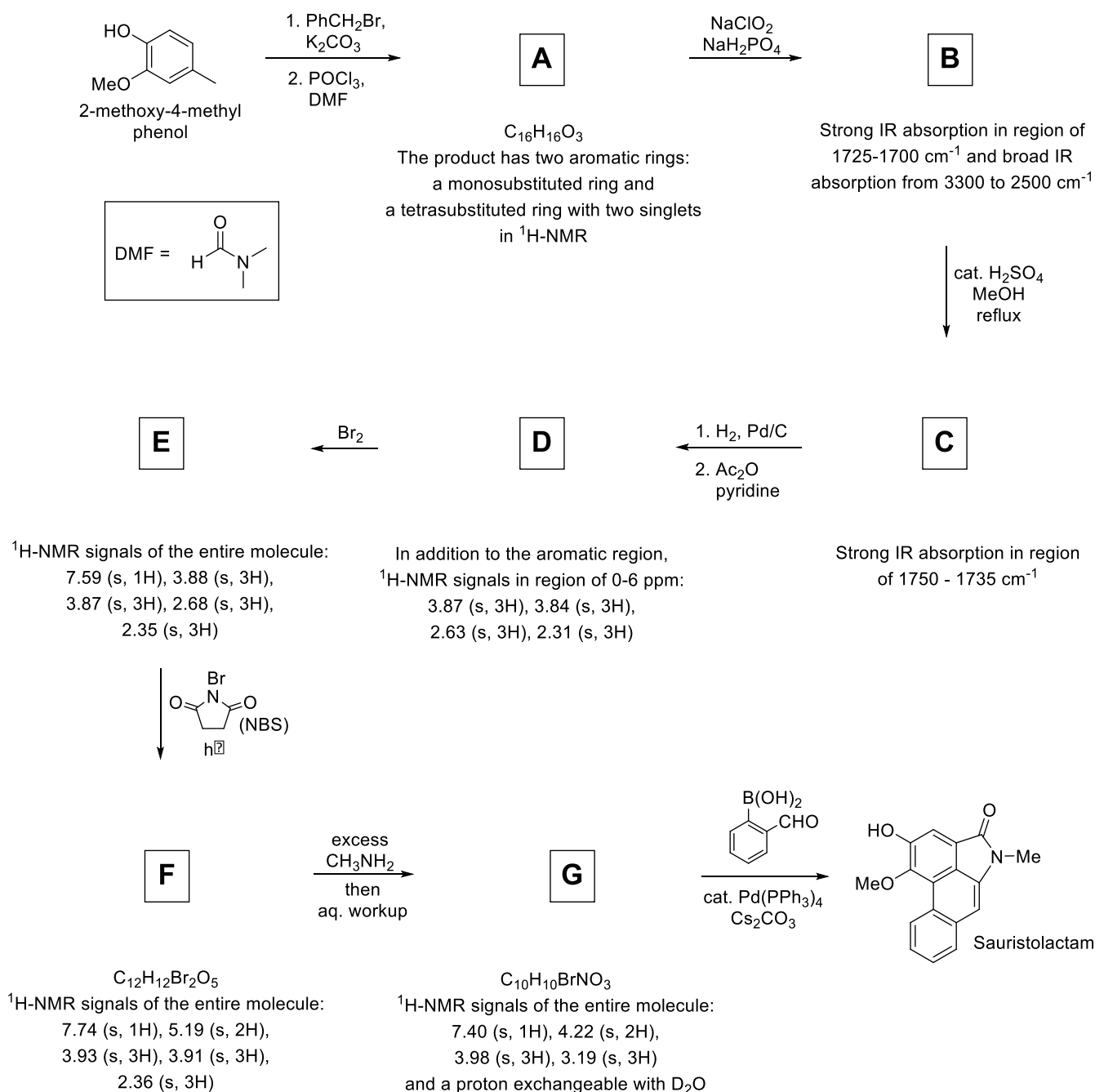
**Zadanie 10: Totalna synteza alkaloidów**

Alkaloidy to grupa związków naturalnych zawierających azot. Ich różnorodność strukturalna i silne działanie biologiczne od lat przyciągają uwagę badaczy. Dwa reprezentatywne przykłady alkaloidów – sauristolaktam i pankratystatyna - są omawiane w następujących pytaniach.

**Część A**

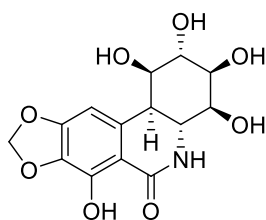
Sauristolaktam wykazuje doskonałą cytotoksyczność wobec różnych linii komórek nowotworowych. Można go otrzymać postępując zgodnie z poniższym schematem syntezy. (Widma  $^1\text{H-NMR}$  rejestrowano w  $\text{CDCl}_3$ , na spektrometrze 300 MHz.)

**10-A1)** Narysuj kolejno wzory strukturalne **A-G** w pustych polach, w odpowiednim miejscu arkusza odpowiedzi.



**Część B**

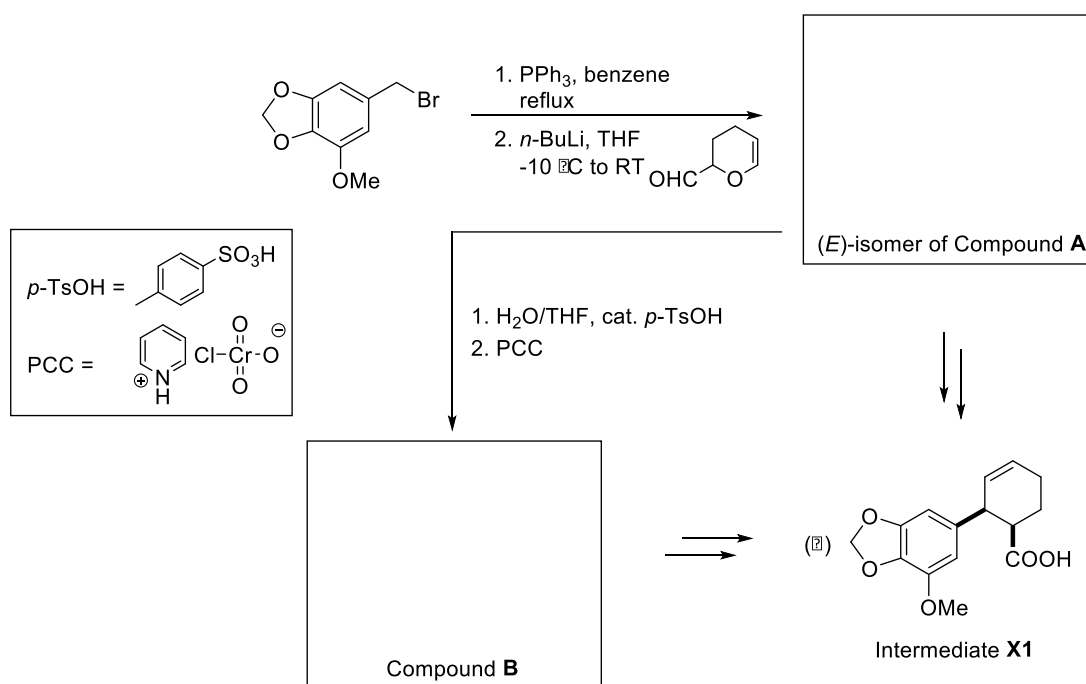
Pankratystatyna (*Pancrastitatin*), wyizolowana z rodzimej rośliny występującej na Hawajach, lilii pajęczej, wykazuje *in vitro* i *in vivo* silną aktywność inhibicyjną względem wzrostu komórek nowotworowych, jak również doskonałą aktywność przeciwwirusową.



Pancrastitatin

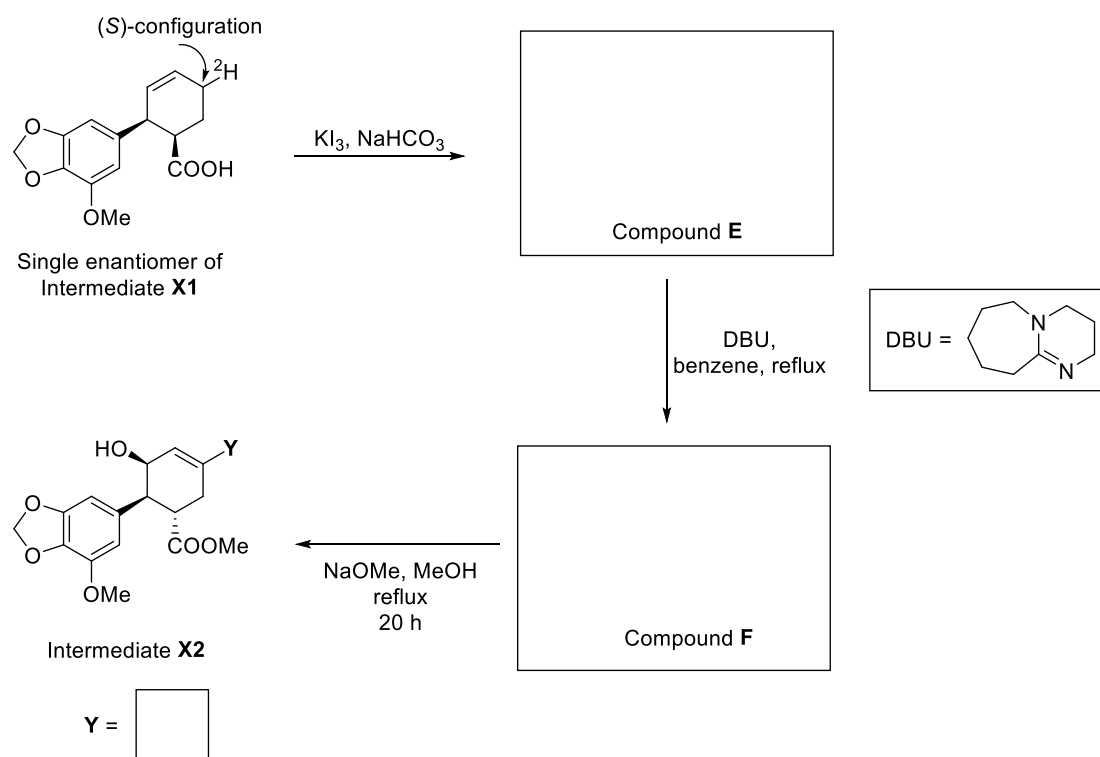
Pankratystatynę można z powodzeniem otrzymać poprzez związki pośrednie **X1** i **X2**. Syntezę tych związków pośrednich przedstawiono na następujących schematach.

**10-B1)** Narysuj wzory strukturalne **A** i **B**.





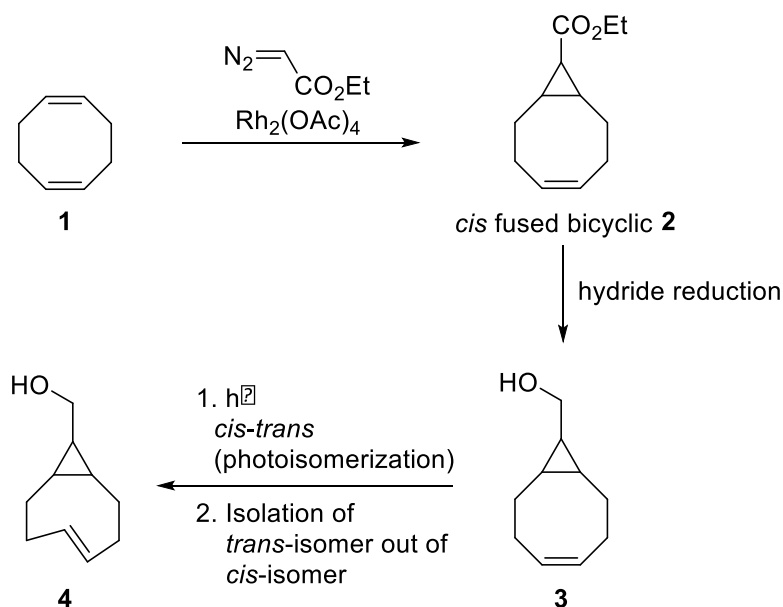
**10-B2)** Związek pośredni **X1** (pojedynczy enancjomer o pokazanej poniżej stereochemii) oznakowano deuterem w podanej niżej konfiguracji. Zaproponuj przestrzenny (3-D) wzór strukturalny (w konformacji krzesłowej) związku **E** i wzór strukturalny związku **F**, z zaznaczeniem w obu przypadkach stereochemii. Czy **Y** oznacza proton ( $^1\text{H}$ ) czy deuter ( $^2\text{H}$ )?



### Zadanie 11: Skręcanie i chiralność

*trans*-Cyklookten posiada płaszczyznę chiralności i dużą barierę dla procesu racemizacji. Podwójne wiązanie w *trans*-cyklooktenie jest skręcone, w wyniku czego cząsteczka wykazuje niezwykłą reaktywność w reakcjach cykloaddycji.

W 2011 roku Fox i współpracownicy opracowali fotochemiczną syntezę pozwalającą na uzyskanie różnych pochodnych *trans*-cyklooktenu. Proces ten nie jest stereokontrolowany, a schemat syntezy jest następujący.



**11-A1)** Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery związku **3**, które można otrzymać przez redukcję związku **2**. Nie trzeba przypisywać konfiguracji R, S.

**11-A2)** Jeśli jeden ze stereoizomerów związku **3** zostaje przekształcony w związek **4**, to ile otrzymamy stereoizomerów związku **4**?

Jeśli jest więcej niż jeden stereoizomer, to czy możliwe jest rozdzielenie otrzymanych stereoizomerów związku **4** za pomocą chromatografii achiralnej?

☐ Tak

☐ Nie

## Rozwiązania zadań teoretycznych

### Zadanie 1

#### 1-A1)

$$\Delta H_{rxn} = -\{H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 6H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) + H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H})\} + \{2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})\} = -\{1,77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 6(1,19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})) + 1,05(1,19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}))\} + \{2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8(1,19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}))\} = +0,360H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$$

#### 1-A2)

zasada Le Chateliera

#### 1-A3)

| $\Delta H$                       | $\Delta S$                                        | $\Delta G$ | $T^*$ |        |
|----------------------------------|---------------------------------------------------|------------|-------|--------|
| <input type="radio"/>            | -                                                 | +          | +     | niższa |
| <input type="radio"/>            | -                                                 | +          | -     | wyższa |
| <input type="radio"/>            | -                                                 | -          | +     | niższa |
| <input type="radio"/>            | -                                                 | -          | -     | wyższa |
| <input checked="" type="radio"/> | +                                                 | +          | +     | niższa |
| <input checked="" type="radio"/> | +                                                 | +          | -     | wyższa |
| <input type="radio"/>            | +                                                 | -          | +     | niższa |
| <input type="radio"/>            | +                                                 | -          | -     | wyższa |
| <input type="radio"/>            | Żadna z powyższych odpowiedzi nie jest prawidłowa |            |       |        |

**1-B)** Z podanych informacji wynika, że etap utlenienia jest znacznie szybszy od reakcji redukcji propanu. Zatem:

$$\frac{1}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} \gg \frac{1}{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}} \text{ i wtedy } r_{\text{C}_3\text{H}_8} = k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot$$

Dlatego  $k_{\text{obs}} = k_{\text{red}} = 0,062 \text{ mol s}^{-1}$ .

Ze względu na to, że  $k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2} = 10^5 k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}$

$$k_{\text{ox}} = 10^5 \times 0,062 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,10/0,90 = 6,9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$$

**1-C)**

Zużywanie atomów tlenu w etapach 1-2 = tworzeniu atomów tlenu w etapie 3

$$r_1 + 9r_2 = 2r_3$$

$$k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta) + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta) = 2k_3 p_{\text{O}_2} \beta$$

$$k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} - \beta(k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}) = 2k_3 p_{\text{O}_2} \beta$$

$$\beta(k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}) = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}$$

Zatem:

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}$$

## Zadanie 2

**2-A1)**

$$\mu_{\text{CH}} = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{H}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{H}}} = \frac{12,01 \times 1,008}{12,01 + 1,008} = \frac{12,11}{13,02} = 0,9299 \text{ u}$$

$$\mu_{\text{CD}} = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{D}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{D}}} = \frac{12,01 \times 2 \times 1,008}{12,01 + 2 \times 1,008} = \frac{24,21}{14,03} = 1,726 \text{ u}$$

*Komentarz redakcji: powyższe rozwiązanie jest rekomendowane przez organizatorów IChO. Sugestie członków Międzynarodowego Jury, że do obliczeń masy zredukowanej dla konkretnych izotopów należy użyć liczb całkowitych – ich liczb masowych, a nie wypadkowych mas atomowych, wynikających z mieszaniny izotopów, nie zostały, jak widać, uwzględnione (choć to istotna kwestia merytoryczna), ale użycie przez zawodników liczb masowych, prowadzące do nieco innych wyników, było uznawane za równie prawidłowe...*

**2-A2)**

Na podstawie mas zredukowanych obliczonych w pkt. 2-A1 otrzymujemy:

$$\nu_{\text{CH}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{CH}}}}$$

$$\nu_{\text{CD}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{CD}}}}$$

$$\frac{\nu_{\text{CH}}}{\nu_{\text{CD}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CH}}}} = \sqrt{\frac{1,726}{0,9299}} = \sqrt{1,856} = 1,362$$

$$\nu_{\text{CD}} = \frac{\nu_{\text{CH}}}{1,362} = \frac{2900}{1,362} = 2129 \text{ cm}^{-1}$$

Na podstawie mas podanych w pkt. 20-A1 otrzymujemy:

$$\frac{\nu_{\text{CH}}}{\nu_{\text{CD}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CH}}}} = \sqrt{\frac{2,016}{1,008}} = \sqrt{2,000} = 1,414$$

$$\nu_{\text{CD}} = \frac{\nu_{\text{CH}}}{1,414} = \frac{2900}{1,414} = 2051 \text{ cm}^{-1}$$

**2-A3)**

$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$ZPE = E_{n=0} = \frac{1}{2} h\nu$$

$$ZPE_{CH} = \frac{1}{2} h\nu_{CH} = \frac{1}{2} (6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2900 \text{ cm}^{-1})(2,9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(6,0221 \times 10^{23})(10^{-3} \text{ kJ}) = 17,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na podstawie obliczonych w pkt. 2-A1 mas zredukowanych otrzymujemy:

$$ZPE_{CD} = \frac{1}{2} h\nu_{CD} = \frac{1}{2} (6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2129 \text{ cm}^{-1})(2,9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(6,0221 \times 10^{23})(10^{-3} \text{ kJ}) = 12,73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na podstawie mas zredukowanych podanych w pkt. 2-A1 otrzymujemy:

$$ZPE_{CD} = \frac{1}{2} h\nu_{CD} = \frac{1}{2} (6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s})(2051 \text{ cm}^{-1})(2,9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(6,0221 \times 10^{23})(10^{-3} \text{ kJ}) = 12,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**2-A4)**

Korzystamy z wartości  $ZPE_{CH}$  i  $ZPE_{CD}$  obliczonych w pkt. 2-A3)

1. Na podstawie obliczonych w pkt. 2-A1 mas zredukowanych otrzymujemy:

$$BDE_{CD} - BDE_{CH} = ZPE_{CH} - ZPE_{CD} = 17,35 - 12,73 \text{ kJ mol}^{-1} = 4,62 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Na podstawie podanych w pkt. 2-A1 mas zredukowanych otrzymujemy:

$$BDE_{CD} - BDE_{CH} = ZPE_{CH} - ZPE_{CD} = 17,35 - 12,27 \text{ kJ mol}^{-1} = 5,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. Na podstawie podanych wartości ZPE otrzymujemy:

$$BDE_{CD} - BDE_{CH} = ZPE_{CH} - ZPE_{CD} = 7,23 - 2,15 \text{ kJ mol}^{-1} = 5,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**2-A5)**

1. Na podstawie obliczonych w pkt. 2-A1 mas zredukowanych otrzymujemy:

$$\frac{k_{\text{CH}}}{k_{\text{CD}}} = e^{-(ZPE_{\text{CD}} - ZPE_{\text{CH}})/RT} = e^{-(-4,62 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})/(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(25+273,15 \text{ K})} = e^{1,86} = 6,45$$

2. Na podstawie podanych w pkt. 2-A1 mas zredukowanych lub podanych wartości ZPE otrzymujemy:

$$\frac{k_{\text{CH}}}{k_{\text{CD}}} = e^{-(ZPE_{\text{CD}} - ZPE_{\text{CH}})/RT} = e^{-(-5,08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})/(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(25+273,15 \text{ K})} = e^{2,05} = 7,77$$

### 2-A6)

|                                                |                                             |                                             |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Utlenianie nie-deuterowanego difenylometanolu: | <input type="radio"/> Rysunek 2a            | <input checked="" type="radio"/> Rysunek 2b |
| Utlenianie deuterowanego difenylometanolu:     | <input checked="" type="radio"/> Rysunek 2a | <input type="radio"/> Rysunek 2b            |

### 2-A7)

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{CH}} t$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{\text{DH}} t$$

Z nachylenia wykresu na rys. 2b wyznaczamy  $k_{\text{CH}} = 0,012 \text{ min}^{-1}$

Na przykład:  $k_{\text{CH}} = \frac{0,70 - 0,35}{60 - 30} = 0,012 \text{ min}^{-1}$

Z nachylenia wykresu na rys. 2a wyznaczamy  $k_{\text{DH}} = 0,0018 \text{ min}^{-1}$

Na przykład  $k_{\text{DH}} = \frac{0,70 - 0,35}{400 - 200} = 0,0018 \text{ min}^{-1}$

Zatem:  $\frac{k_{\text{CH}}}{k_{\text{DH}}} = \frac{0,012}{0,0018} = 6,7$

### 2-A8)

Etap (3)

### Zadanie 3

#### 3-A1)

$$\Delta H^{\circ} (\text{reakcji}) = \Delta H_f^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^{\circ} (\text{CO}) - 2\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2) = -201 - (-111) - 2(0) = -90 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ} (\text{reakcji}) = S^{\circ} (\text{CH}_3\text{OH}) - S^{\circ} (\text{CO}) - 2S^{\circ} (\text{H}_2) = 240 - (198) - 2(131) = -220 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -90 - [(298)(-220)/1000] = -24 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p, \text{ a stąd:}$$

$$K_p = \exp[-\Delta G^{\circ} / RT] = \exp[24000 / (8.3145)(298)] = \exp[9,69] = 1,6 \times 10^4$$

#### 3-A2)

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \text{const}$$

a zatem:

$$\ln K_p (600) = \ln K_p (298) + \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right) =$$

$$\ln(1,6 \times 10^4) + \frac{(-90 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right)$$

$$K_p = 1,8 \times 10^{-4}$$

(lub  $K_p = 1 \times 10^{-2}$  dla podanej w zadaniu wartości  $K_p(298 \text{ K})$ ).

#### 3-A3)

Wygodnie jest zestawić w postaci tabelarycznej bilans składu mieszaniny gazów przed reakcją i w stanie równowagi:

|                    | CO(g) | + | 2H <sub>2</sub> (g) | ⇌ | CH <sub>3</sub> OH(g) |
|--------------------|-------|---|---------------------|---|-----------------------|
| przed reakcją      | 1     |   | 2                   |   | 0                     |
| w stanie równowagi | 1-y   |   | 2-2y                |   | y                     |

Liczbę moli metanolu (y) można wyznaczyć na podstawie informacji, iż jego ułamek molowy wynosi 0,18.

$$0,18 = \frac{\text{liczba moli CH}_3\text{OH}}{\text{liczba moli H}_2 + \text{liczba moli CO} + \text{liczba moli CH}_3\text{OH}} = \frac{y}{3 - 2y}$$

z czego wynika  $y = 0,40 \text{ mol}$ .

Na tej podstawie wyznaczamy ułamki molowe także pozostałych reagentów:

$$x(\text{CO}) = \frac{1 - 0,40}{3 - (2 \times 0,40)} = 0,27$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{2 - (2 \times 0,40)}{3 - (2 \times 0,40)} = 0,55$$

Odpowiadające im ciśnienia cząstkowe wynoszą:

$$p(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,18 \times p_{\text{całk}}$$

$$p(\text{CO}) = 0,27 \times p_{\text{całk}}$$

$$p(\text{H}_2) = 0,55 \times p_{\text{całk}}$$

Ze względu na to, że równowaga w reaktorze ustaliła się dla  $T = 600 \text{ K}$ :

$$K_p = 1,8 \times 10^{-4} = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2)^2} = \frac{0,18 p_{\text{całk}}}{0,27 p_{\text{całk}} \times (0,55 p_{\text{całk}})^2}$$

z którego równania wyznaczamy  $p_{\text{całk}} = 111 \text{ bar}$  (lub  $15 \text{ bar}$ , jeśli do obliczeń użyto podanej w zadaniu wartości  $K_p = 1,0 \times 10^{-2}$ )

### 3-B)

W stałej temperaturze  $T$ ,  $\Delta U = 0$  oraz  $\Delta H = 0$ . Zmiana entropii może zostać wyznaczona na drodze następującego rozumowania. Dla procesu nieodwracalnego (pod stałym ciśnieniem)

$q = -w = P\Delta V$ , podczas gdy dla procesu odwracalnego (w stałej temperaturze):

$$q_{\text{rev}} = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Zmiana entropii wynika z zależności:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Zatem dla rozważanego procesu:

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_A} + n_B R \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_B} = 0,100R \ln \frac{3}{1} + 0,200R \ln \frac{3}{2} = 1,59 \text{ J K}^{-1}$$

Zmiana entalpii swobodnej wynosi zatem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = -300 \times 1,59 = -477 \text{ J}$$

$$\Delta G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = -477 \text{ J.}$$



#### Zadanie 4

##### 4-A1)

$$E_{\text{ogn}} = E_{\text{ogn}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$+0,450 = E_{\text{ogn}}^0 - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303,15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln 2,18 \times 10^{-4}$$

$$+0,450 = E_{\text{ogn}}^0 + 0,110, \text{ a zatem } E_{\text{ogn}}^0 = +0,340 \text{ V}$$

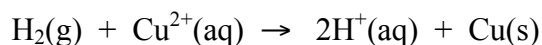
$$E_{\text{ogn}}^0 = E_{\text{kat}}^0 - E_{\text{anod}}^0$$

$$0,340 \text{ V} = E_{\text{kat}}^0 - 0,000 \text{ V}$$

$$E_{\text{kat}}^0 = 0,340 \text{ V}$$

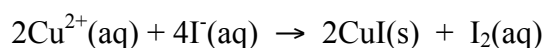
Zatem standardowy potencjał redukcji dla metalu M wynosi +0,340 V, co oznacza iż metalem tym jest miedź.

##### 4-A2)

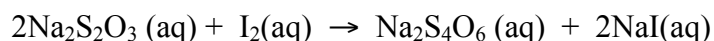


##### 4-A3)

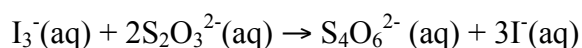
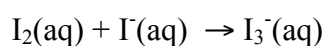
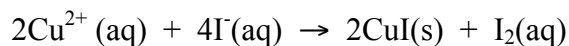
Jodometryczne miareczkowanie miedzi opiera się na utlenianiu jodków do jodu przez jony miedzi(II). Zachodzi reakcja:



a wydzielony jod odmiareczkowany jest za pomocą tiosiarczanu:



Alternatywny zapis (jonowy):



W punkcie równoważności liczba moli  $\text{Cu}^{2+}$  = liczbie moli  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :

$$(C_{\text{Cu}^{2+}} \times V_{\text{Cu}^{2+}} / 1000) = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} / 1000$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = (0,800 \text{ mol dm}^{-3} \times 25,05 \text{ cm}^3) / 25,00 \text{ cm}^3$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,802 \text{ mol dm}^{-3}$$

#### 4-A4)

*Obliczenie pH buforu.*

Na podstawie równania Nernsta:

$$\begin{aligned} E_{\text{ogn}} &= E_{\text{ogn}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2} [\text{Cu}^{2+}]} \\ + 0,534 &= 0,340 - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303,15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{0,360 \text{ bar} \times 0,802 \text{ mol dm}^{-3}} \\ - 14,9 &= \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{0,360 \text{ bar} \times 0,802 \text{ mol dm}^{-3}} \\ 3,52 \times 10^{-7} &= \frac{[\text{H}^+]^2}{0,360 \text{ bar} \times 0,802 \text{ mol dm}^{-3}} \\ [\text{H}^+] &= 3,19 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\ \text{pH} &= 3,50 \end{aligned}$$

*Obliczenie stałej dysocjacji ( $K_a$ ) kwasu mlekowego*

Roztwór buforowy składa się z  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$  i  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ , a jego pH wyraża się wzorem Hendersona-Hasselbacha:

$$\begin{aligned} [\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}] &= \frac{0,050 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \\ [\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] &= \frac{0,025 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0,050 \text{ mol dm}^{-3} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \\ 3,50 &= \text{p}K_a + \log (0,050/0,10) \\ \text{p}K_a &= 3,80 \\ K_a &= 1,58 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

#### Zadanie 5

##### 5-A1)

94,97 g  $\text{PO}_4^{3-}$  zawiera 30,97 g fosforu, zatem 5,16 mg  $\text{dm}^{-3}$  fosforu pochodzi z  $(94,97/30,97) \times 5,16 = 15,82 \text{ mg dm}^{-3} \text{PO}_4^{3-}$ . W 50  $\text{cm}^3$  roztworu zawarte jest  $15,82 \times 50/1000 = 0,791 \text{ mg}$  fosforu. Zatem 1 g gleby zawiera  $0,791/5 = 0,158 \text{ mg P}$ .

### 5-A2)

92,09 g  $\text{SiO}_4^{4-}$  zawiera 28,09 g krzemu, zatem 5,35 mg  $\text{dm}^{-3}$  krzemu pochodzi z  $(92,09/28,09) \times 5,33 = 17,539 \text{ mg dm}^{-3} \text{SiO}_4^{4-}$ . W 50  $\text{cm}^3$  roztworu zawarte jest  $17,539 \times 50/1000 = 0,877 \text{ mg}$  krzemu. Zatem 1 g gleby zawiera  $0,877/5 = 0,175 \text{ mg Si}$ .

### 5-B1)

Dla danej długości fali:

$$A_{\text{całk}} = A_1 + A_2$$

$$-\log(T_{\text{całk}}) = -\log(T_1) - \log(T_2) = -\log(T_1 T_2)$$

$$T_1 = T(\text{roztworu dla ustalenia zerowej absorancji}) =$$

$$10^{-\epsilon bc} = 10^{-(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})} = 10^{(-0,504)} = 0,3133$$

$$T_2 = T(\text{zmierzone}) = 0,55$$

Metoda 1:

$$T \text{ próbki} = T(\text{roztworu dla ustalenia zerowej absorancji}) \times T(\text{zmierzone}) = 0,313 \times 0,55 = 0,1723$$

$$-\log(T) = \epsilon b C$$

$$C = -\log(0,1723) / (6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm}) = 1,136 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Metoda 2:

$$\text{jeżeli } T = 0,313, A = -\log(T) = 0,504$$

$$\text{jeżeli } T = 0,55, A = -\log(T) = 0,2596$$

$$A(\text{próbki}) = A(\text{zmierzone}) + A(\text{roztworu dla ustalenia zerowej absorancji}) = 0,2596 + 0,504 = 0,7636$$

$$C = 0,7636 / (6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm}) = 1,136 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Końcowy wynik to stężenie fosforanów w nieznannej próbce  $C = 1,14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

### 5-C1)

$$\text{Stężenie } \text{PO}_4^{3-} = (0,267/6720) = 3,97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Stężenie P} = (3,97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30,97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) = 1,23 \text{ mg dm}^{-3}$$

**5-C2)**

$$\text{Absorbancja PO}_4^{3-} = (3,97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(6720) = 0,267$$

$$\text{Absorbancja SiO}_4^{4-} = 0,510 - 0,267 = 0,243$$

$$\text{Stężenie SiO}_4^{4-} = (0,243/868) = 2,80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Stężenie Si} = (2,80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28,09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) = 7,87 \text{ mg dm}^{-3}$$

**5-D)**

$$C_0 = 0,200/5000 = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Objętość fazy organicznej wynosi  $5,0 \text{ cm}^3$ , zatem zawiera  $(4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(5 \text{ cm}^3)/1000 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}$  fosforomolibdenianu amonu.

Na podstawie wartości  $K_{ow} = C_o/C_w = 5,0$  wyznaczamy  $C_w = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}/5 = 8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Objętość wodnego roztworu wynosi  $100 \text{ cm}^3$ , zatem zawartość fosforomolibdenianu amonu w nim wynosi:  $(8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(100 \text{ cm}^3)/1000 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3} = 8 \times 10^{-7} \text{ mol}$ .

Zatem całkowita zawartość fosforomolibdenianu to  $(2 \times 10^{-7}) + (8 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}$ .

Całkowita zawartość fosforu to  $(1 \times 10^{-6} \text{ mol})(30,97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) = 0,031 \text{ mg}$

**Zadanie 6****6-A1)**

Cr

**6-A2)**

☒ Tak ( $\Delta R \leq 15$ )      ☐ Nie ( $\Delta R > 15$ )

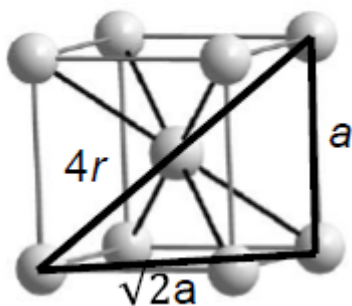
Obliczenia dla Fe:

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

$$r^3 = (3V)/(8\pi) = (3 \times 1,59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)/(8\pi) = 1,90 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$r = 1,24 \times 10^{-8} \text{ cm} \times (1 \text{ nm}/10^{-7} \text{ cm}) = 0,124 \text{ nm}$$

Obliczenia dla X:



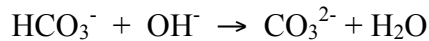
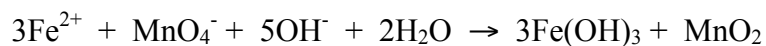
$$V = a^3 \Rightarrow a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{0,0252} = 0,293 \text{ nm}$$

$$r = (\sqrt{3}a) / 4 = (\sqrt{3} \times 0,293 \text{ nm}) / 4 = 0,127 \text{ nm}$$

$$\Delta R = \left( \frac{|R_X - R_{\text{Fe}}|}{R_{\text{Fe}}} \right) \times 100 = \left( \frac{|0,127 \text{ nm} - 0,124 \text{ nm}|}{0,124 \text{ nm}} \right) \times 100 = 2,42 < 15$$

Zatem  $R_{\text{Fe}} = 0,124 \text{ nm}$ ,  $R_X = 0,127 \text{ nm}$  i  $\Delta R = 2,42$

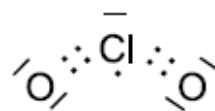
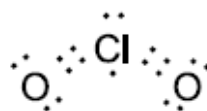
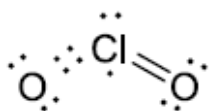
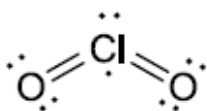
### 6-B1)



### 6-B2)

**Q** = Cl

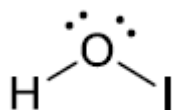
Struktury Lewisa związku A (równoważne):



☐ liniowa    ☒ zgięta    ☐ cykliczna    ☐ tetraedyczna    ☐ trójkątna płaska    ☐ inna

### 6-B3)

**G** = O, **Z** = I



**6-C1)**

|        |         |      |          |      |       |
|--------|---------|------|----------|------|-------|
| proton | neutron | beta | pozytron | alfa | gamma |
|        |         | ✓    |          |      | ✓     |

**6-C2)**

$$t = 0 \quad {}^{59}\text{Fe} = N_0 \quad \text{oraz} \quad {}^{59}\text{Co} = 0$$

$$t = 178 \text{ dni} \quad {}^{59}\text{Fe} = N_t \quad \text{oraz} \quad {}^{59}\text{Co} = N_0 - N_t$$

Proporcja  ${}^{59}\text{Co}$  to  ${}^{59}\text{Fe}$  w 178 dniu wynosi 15 =  $(N_0 - N_t)/N_t$ , zatem  $N_t = N_0/(15+1) = 0,0625N_0$ .

Założmy, że  $N_0 = 100\%$ , a wtedy  $N_t = 6,25\%$ :

$$t = 0 \Rightarrow N_0 = 100\%$$

$$t = 1(t_{1/2}) \Rightarrow N_0 = 50\%$$

$$t = 2(t_{1/2}) \Rightarrow N_0 = 25\%$$

$$t = 3(t_{1/2}) \Rightarrow N_0 = 12,5\%$$

$$t = 4(t_{1/2}) \Rightarrow N_0 = 6,25\%$$

Zatem  $n = 4$  oraz  $t_{1/2} = 178/4 = 44,5$  dni.

Alternatywne rozwiązanie:

$$\ln(N_t/N_0) = -kt$$

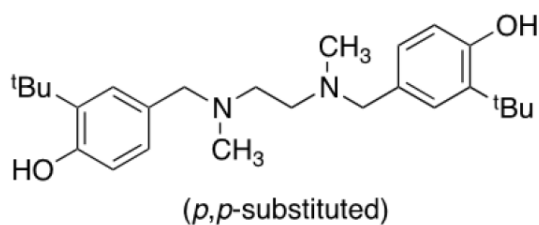
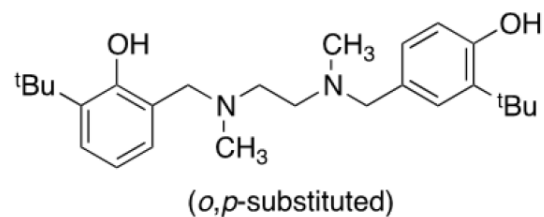
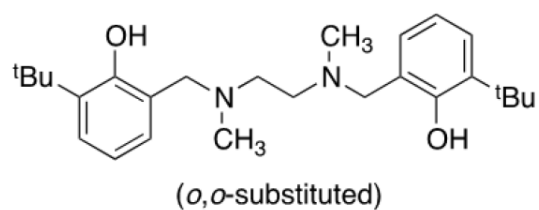
$$\ln[(N_0/16)/N_0] = -k(178 \text{ dni})$$

$$\ln(1/16) = -k(178 \text{ dni})$$

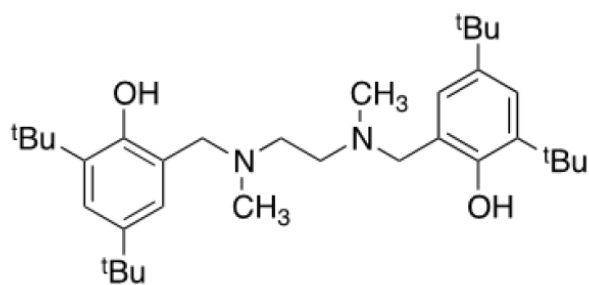
$$k = [\ln(1/16)]/(-178) \text{ dni}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 44,5 \text{ dni}$$

**Zadanie 7****7-A1)**

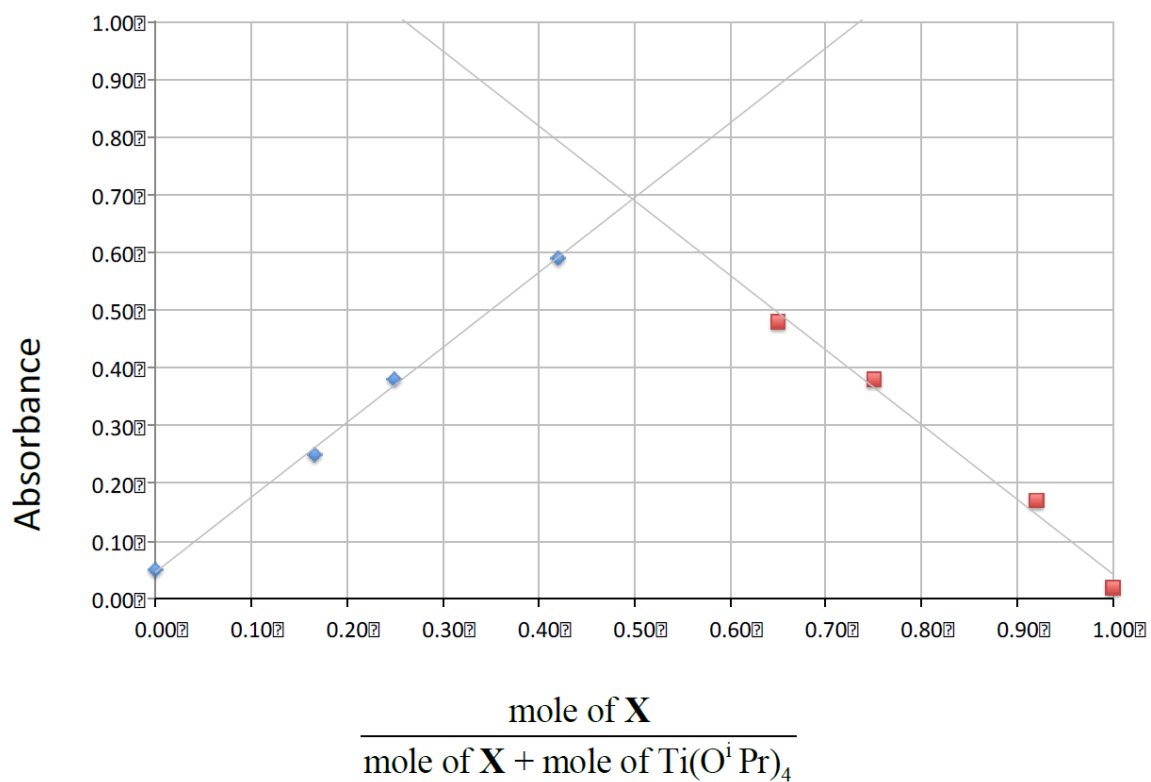


7-A2)



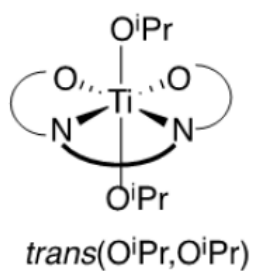
7-A3)

| <div>liczba moli <b>X</b></div> <div>liczba moli <b>X</b> + liczba moli Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub></div> | Absorbancja |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 0                                                                                                             | 0,05        |
| 0,17                                                                                                          | 0,25        |
| 0,23                                                                                                          | 0,38        |
| 0,42                                                                                                          | 0,59        |
| 0,65                                                                                                          | 0,48        |
| 0,75                                                                                                          | 0,38        |
| 0,92                                                                                                          | 0,17        |
| 1,00                                                                                                          | 0,02        |

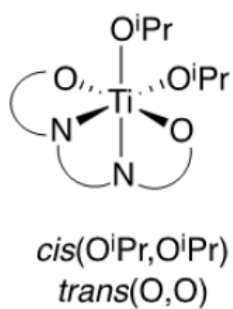


Przecięcie linii na wykresie Joba następuje dla ułamka molowego 0,5. Wynika z tego, że proporcja Ti:X w kompleksie Y wynosi 1:1.

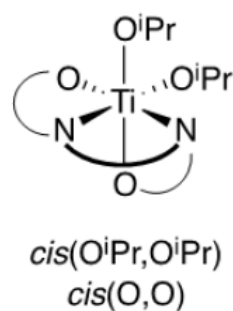
7-A4)



**A**



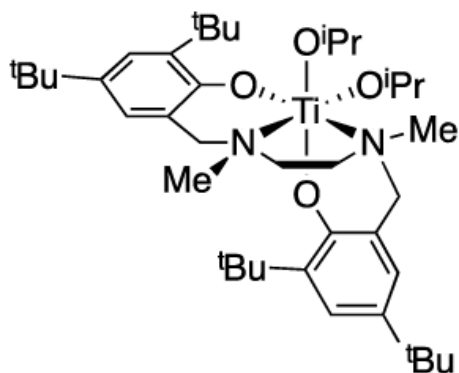
**B**



**C**

7-A5)



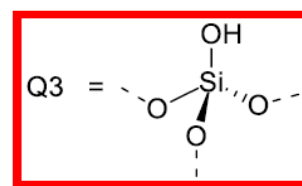
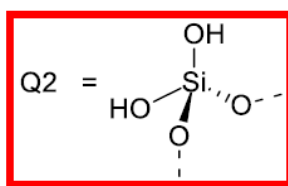
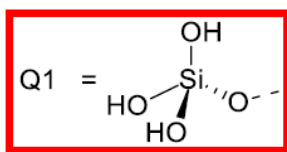


lub

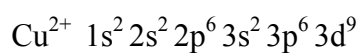


## Zadanie 8

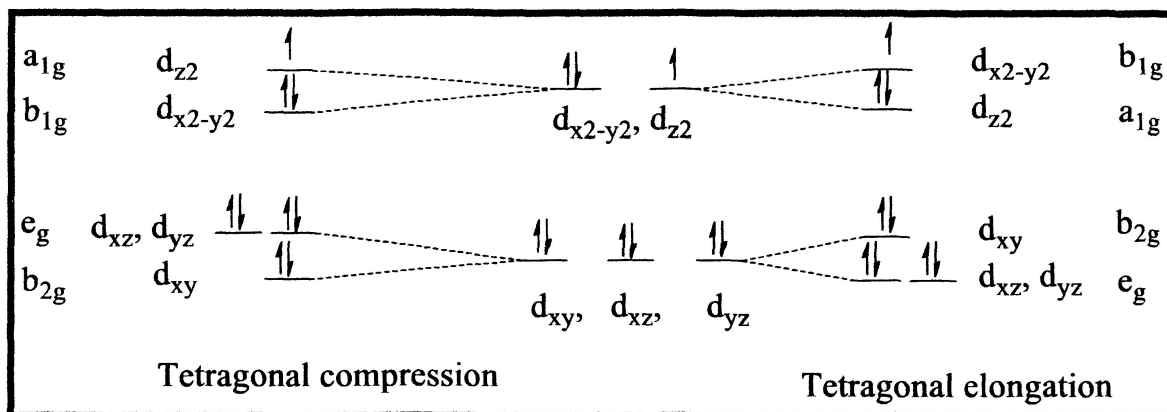
8-A1)



8-A2)



Kompleks  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$  odkształcenie tetragonalne  $\rightarrow$  tetragonalne wydłużenie lub tetragonalne skrócenie



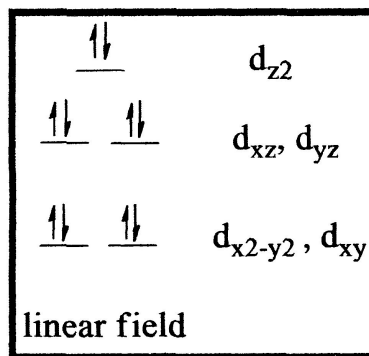
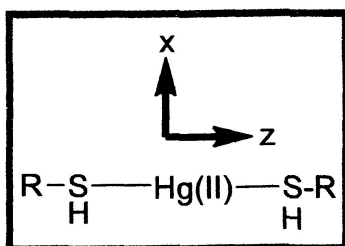
Przejście elektronowe:

1. Tetragonalne skrócenie:  $d_{xy} \rightarrow d_{z2}$  oraz  $d_{yz} \rightarrow d_{z2}$
2. Tetragonalne wydłużenie:  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x2-y2}$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x2-y2}$

8-A3)

$\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$

8-A4)



8-A5)

a) w  $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$  następuje przejście  $d-d$

☐ Prawda

☒ Fałsz

Uzasadnienie:  $\text{Hg}^{2+}$  jest jonem metalu o konfiguracji  $d^{10}$ , dla której nie obserwuje się przejść  $d-d$

b)  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ , mający podobną geometrię, powinien mieć barwę podobną do barwy innych aminowych kompleksów miedzi(II)

✓ Prawda

□ Fałsz

Uzasadnienie: różne kompleksy miedzi(II) z ligandami aminowymi, jak np.  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  i  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  wykazują głęboką błękitną barwę. Można oczekiwać, że jon kompleksowy  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$  zawierający podobne ligandy będzie wykazywał zbliżone zabarwienie.

- c) W widmie absorpcyjnym  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ , w zakresie widzialnym,  $\lambda_{\text{max}}$  ma większą wartość niż dla widma  $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$ .

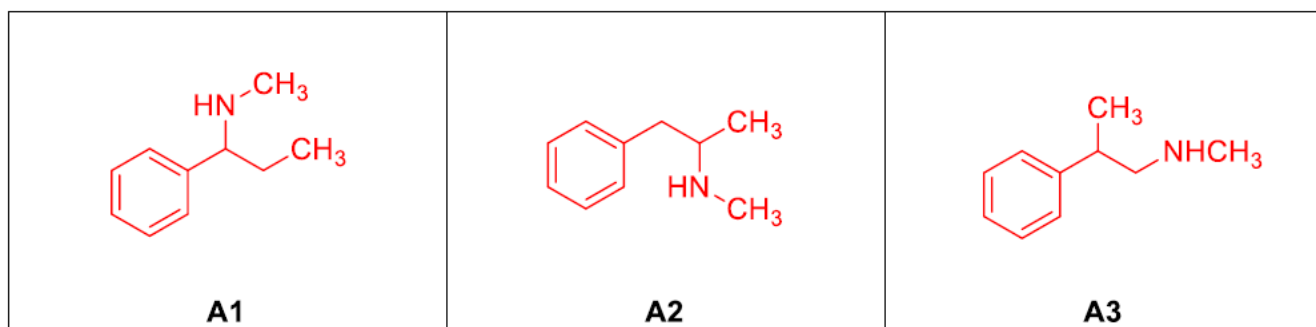
□ Prawda

✓ Fałsz

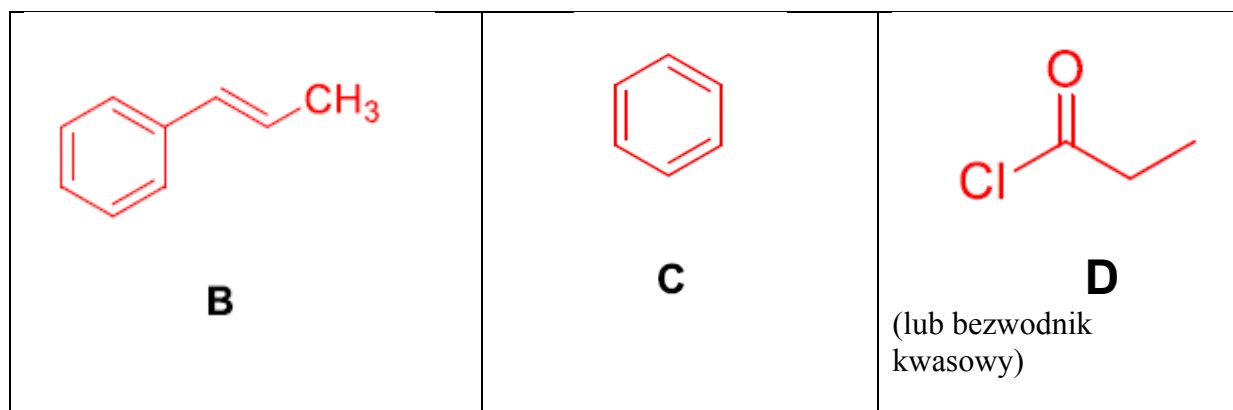
Uzasadnienie:  $\text{R-NH}_2$  jest ligandem silniejszego pola niż  $\text{R-OH}$ . Powoduje to powstanie większego odstępów energetycznego (mniejszej  $\lambda_{\text{max}}$ ) dla  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$  w porównaniu z  $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$ .

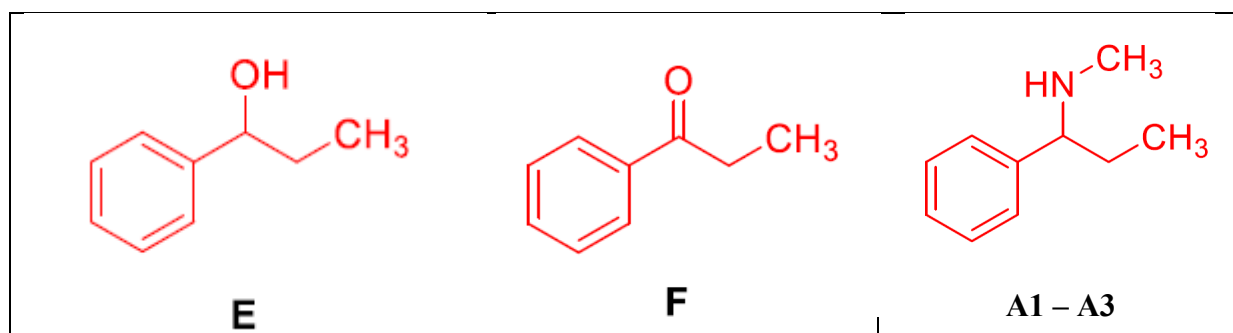
### Zadanie 9

9-A1)

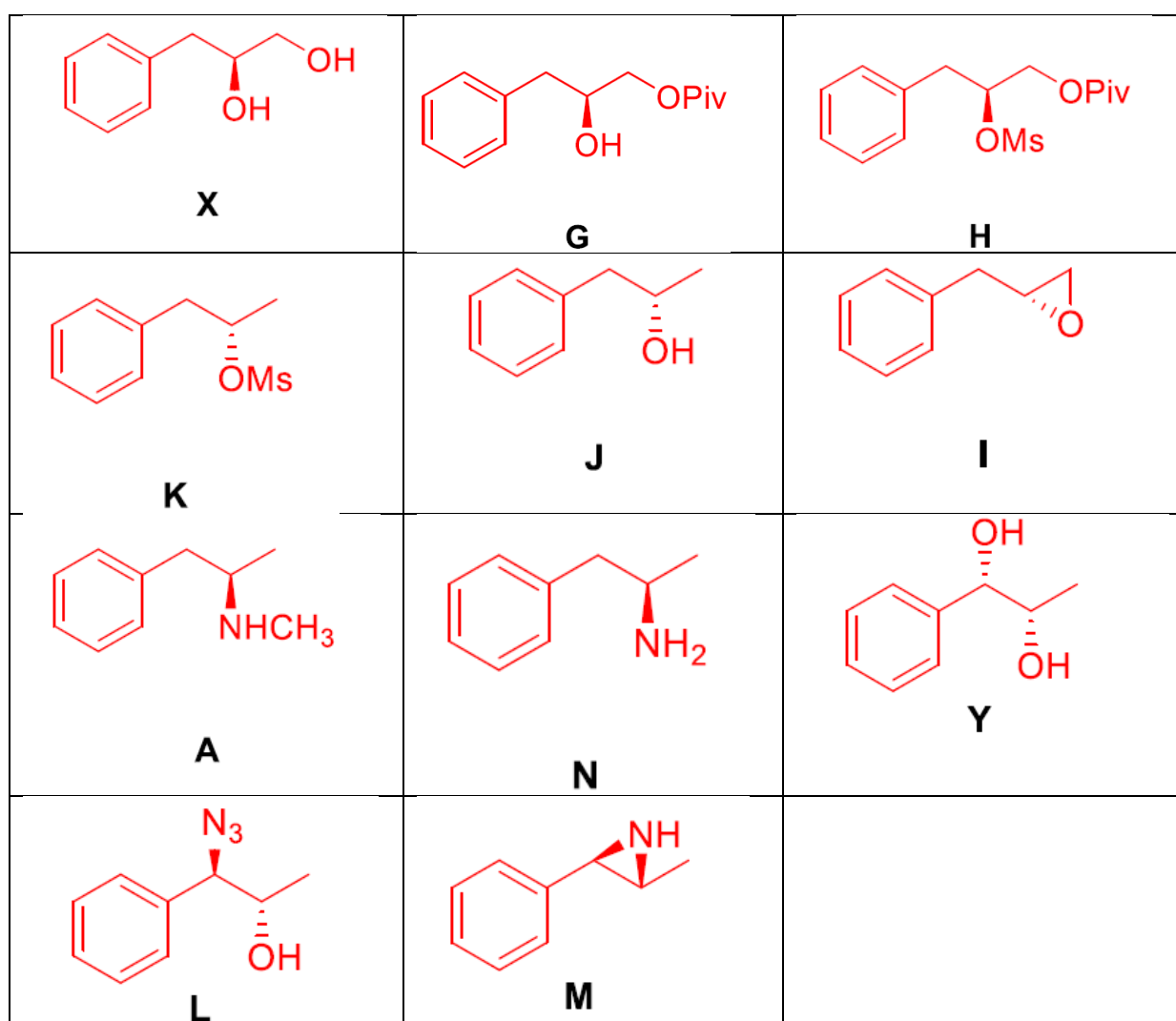


9-A2)



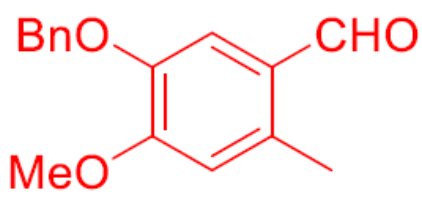
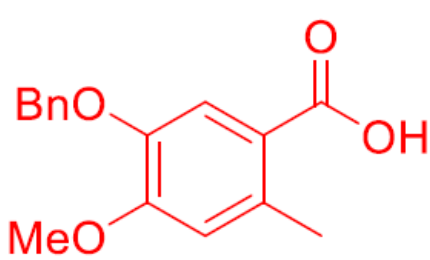
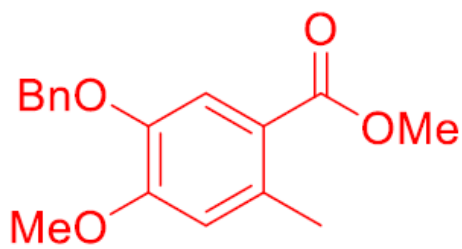
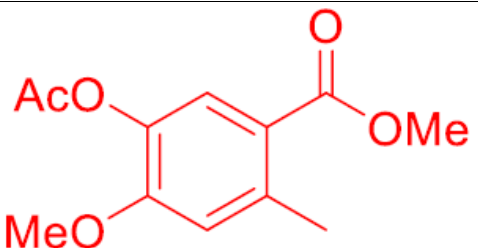
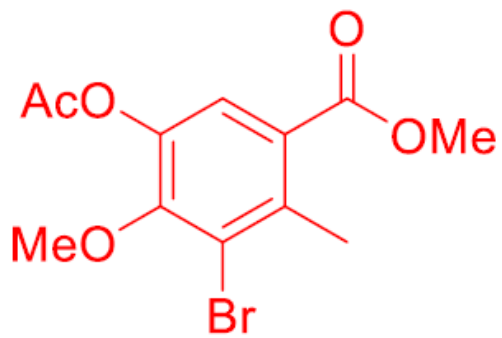
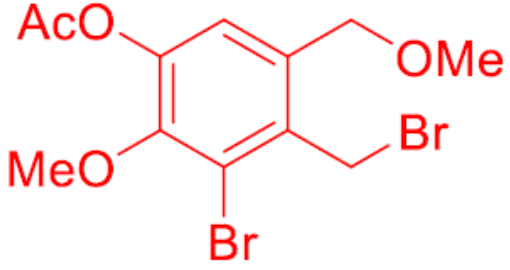
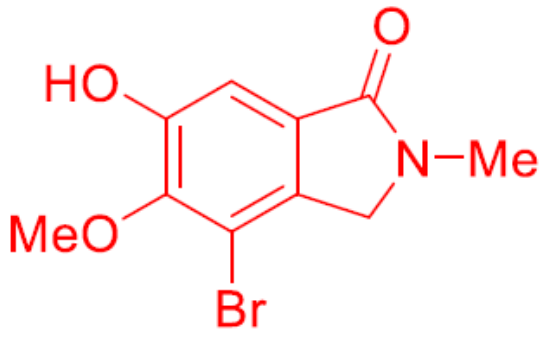


9-A3)

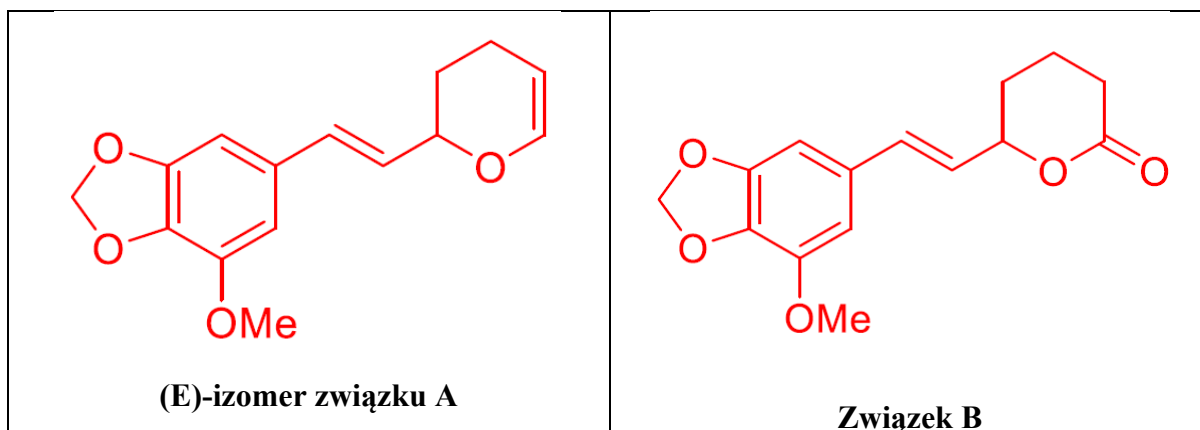


## Zadanie 10

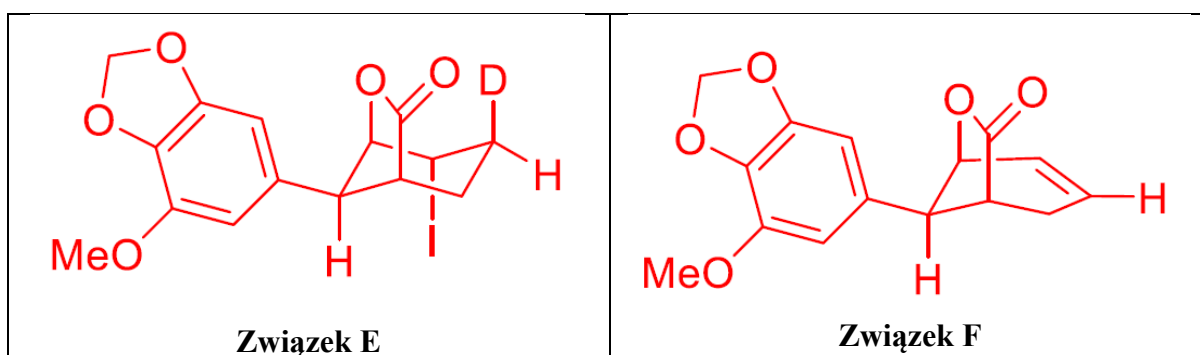
10-A1)

|                                                                                                                                 |                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: center;"><b>A</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>B</b></p>   |
|  <p style="text-align: center;"><b>C</b></p>   |  <p style="text-align: center;"><b>D</b></p>   |
|  <p style="text-align: center;"><b>E</b></p> |  <p style="text-align: center;"><b>F</b></p> |
|  <p style="text-align: center;"><b>G</b></p> |                                                                                                                                  |

10-B1)

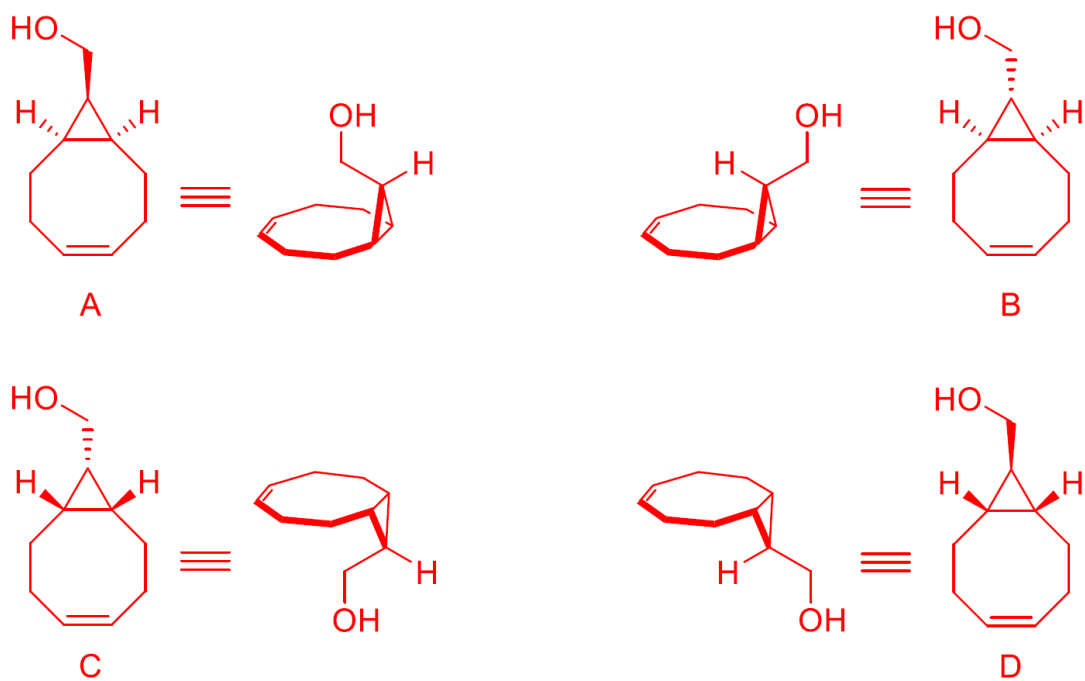


10-B2)



## Zadanie 11

11-A1)



**11-A2)**

Możliwe są 2 stereoizomery związku 4. Nie można ich rozdzielić metodą achiralnej chromatografii.



*"Bonding the World with Chemistry"*

## 49. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

### Zadania laboratoryjne

#### Zadanie 1A

##### Odczynniki i wyposażenie

**I. Odczynniki i materiały** (treść napisów na etykietach podana jest tłustą czcionką)

|                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Roztwór testowy dla spektrofotometru, 80 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                      |
| 2,00 × 10 <sup>-4</sup> mol dm <sup>-3</sup> roztwór wskaźnika – oranżu metylowego, 30 cm <sup>3</sup> w szklanej buteleczce o szerokiej szyi       |
| 1,00 × 10 <sup>-3</sup> mol dm <sup>-3</sup> roztwór wskaźnika – błękitu bromotymolowego, 30 cm <sup>3</sup> w szklanej buteleczce o szerokiej szyi |
| Roztwór wskaźnika – czerwieni metylowej, 10 cm <sup>3</sup> w szklanej buteleczce o szerokiej szyi                                                  |
| 1 mol dm <sup>-3</sup> HCl, 30 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                |
| 1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH, 30 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                               |
| Roztwór buforowy A, 110 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                       |
| Nieznany roztwór X, 50 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                        |
| Nieznany roztwór Y, 50 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                        |
| Nieznany roztwór Z, 50 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                        |



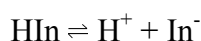
<sup>a</sup>Na s. 35 podane są informacje o zagrożeniach dla zdrowia

## II. Aparatura i szkło laboratoryjne

| Aparatura do wspólnego korzystania                   | Ilość              |
|------------------------------------------------------|--------------------|
| Spektrofotometr UV-Vis                               | 1 dla 2 zawodników |
| Osobisty sprzęt laboratoryjny                        | Ilość              |
| Zlewka, 25 cm <sup>3</sup>                           | 2                  |
| Kolbka miarowa, 25,00 cm <sup>3</sup>                | 9                  |
| Pipeta miarowa, 2,00 cm <sup>3</sup>                 | 2                  |
| Cylinder miarowy, 10,0 cm <sup>3</sup>               | 3                  |
| Pipeta Pasteura                                      | 6                  |
| Gruszka gumowa do pipety Pasteura                    | 6                  |
| Gruszka do napełniania pipet (3-drożna)              | 1                  |
| Podstawka pod pipety                                 | 1                  |
| Probówka (13 x 100 mm)                               | 6                  |
| Statyw na probówki                                   | 1                  |
| Kuweta plastikowa, długość drogi optycznej = 1,00 cm | 1                  |
| Butelka na zlewki, 1 dm <sup>3</sup>                 | 1                  |
| Zestaw etykiet samoprzylepnych w zamkniętej torebce  | 1                  |

## Wskaźnik kwasowo-zasadowy i jego zastosowanie do pomiaru pH

Wskaźniki kwasowo-zasadowe są słabymi kwasami (lub zasadami), wykazującymi różne zabarwienia w roztworze, w zależności od tego czy występują w formie kwasowej (HIn, kolor 1), czy w formie zasadowej (In<sup>-</sup>, kolor 2). W rozcieńczonych roztworach wodnych ulegają one następującej reakcji:



Gdy zmienia się pH roztworu zawierającego wskaźnik, pokazana wyżej równowaga ulega przesunięciu albo w stronę substratów (HIn), albo w stronę produktów (In<sup>-</sup>), wywołując zmianę barwy roztworu, w zależności od stężenia od każdej z obecnych form. W silnie kwaśnym roztworze większość wskaźnika będzie obecna w formie HIn (kolor 1), natomiast w silnie zasadowych roztworach większość wskaźnika wystąpi w formie In<sup>-</sup> (kolor 2). W pośrednim zakresie pH barwa roztworu będzie mieszaniną koloru 1 (absorpcja dla długości fali 1) i koloru 2 (absorpcja dla długości fali 2), w zależności od względnej proporcji między ilością HIn i In<sup>-</sup> obecnych w roztworze.

Na podstawie pomiarów wartości absorbancji dla dwóch długości fali można obliczyć stężenia HIn i In<sup>-</sup> wykorzystując następujące wyrażenia:

$$A^{\lambda_1}_{\text{total}} = A^{\lambda_1}_{\text{HIn}} + A^{\lambda_1}_{\text{In}^-}$$

$$\begin{aligned}
&= \varepsilon^{\lambda_1}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda_1}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-] \\
A^{\lambda_2}_{\text{total}} &= A^{\lambda_2}_{\text{HIn}} + A^{\lambda_2}_{\text{In}^-} \\
&= \varepsilon^{\lambda_2}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda_2}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-]
\end{aligned}$$

w których  $b$  oznacza długość drogi optycznej w roztworze, natomiast  $\varepsilon$  jest molowym współczynnikiem absorpcji.

Dla pewnej wartości pH względne ilości HIn i  $\text{In}^-$  w roztworze powiązane są ze stałą kwasowej dysocjacji wskaźnika ( $K_a$ ), zgodnie z następującym równaniem:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Zatem, dla danej wartości pH, stała kwasowej dysocjacji wskaźnika ( $K_a$ ) może zostać wyznaczona, jeśli znane są względne zawartości HIn i  $\text{In}^-$  w roztworze.

### Zestaw eksperymentalny

#### Instrukcja pracy ze spektrofotometrem

1. Ustaw spektrofotometr do pomiaru absorbancji dla żądanej długości fali zgodnie ze sposobem postępowania pokazanym na diagramie.
2. Wytrzymaj zewnętrzną część kuwety zawierającej wodę destylowaną i wstaw kuwetę do komory na próbkę.
3. Ustaw zerową wartość absorbancji dla wody.
4. Usuń kuwetę, zastąp wodę w kuwecie przez roztwór analizowanej próbki. Upewnij się, że z roztworu wyprowadzone zostały wszystkie bąbelki i wytrzymaj zewnętrzną część kuwety przed umieszczeniem jej w komorze pomiarowej.
5. Odczytaj wartość absorbancji dla próbki.

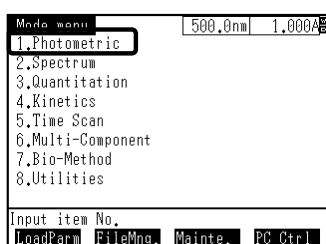
Uwaga: Przy zmianie długości fali nie zapomnij o każdorazowym ustawieniu zera absorbancji dla wody.



### Krok 1: Naciśnij 1

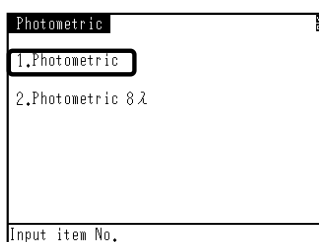
Naciśnij ikonę 1 na klawiaturze (ang. *keypad*), aby wybrać typ pomiaru: fotometryczny

Uwaga: Jeśli główne Menu pokazane na rysunku po lewej stronie nie wyświetli się, naciśnij [return] na klawiaturze.



### Krok 2: Naciśnij 1

Naciśnij ikonę 1 na klawiaturze, aby wybrać pomiar fotometryczny w trybie pojedynczej długości fali.



### Krok 3: Ustaw długość fali

Naciśnij [GO TO WL] na klawiaturze, aby ustawić długość fali

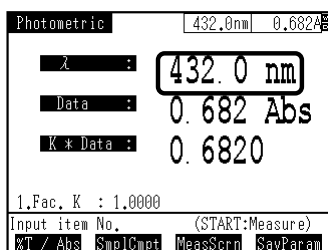
Naciśnij klawisze z odpowiednimi liczbami

Uwaga: Przykładowo, jeśli żądana długość fali to 432, naciśnij 4 3 2 na klawiaturze.

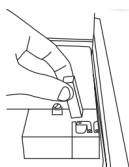
Naciśnij [ENTER] na klawiaturze

[GO TO WL] → 4 3 2 → [ENTER]

Uwaga: Jeśli na ekranie nie wyświetli się Abs, naciśnij [F1] na klawiaturze, aby przełączyć tryb pracy z %T na Abs



Przemyj wodą destylowaną  
Wypełnij kuwetę roztworem do ok. ¾ jej wysokości i wytrzyj ją chusteczką bibułow.



**Etap 4: Odczytaj wartość absorbancji**

Umieść kuwetę zawierającą wodę w komorze pomiarowej i naciśnij [AUTO ZERO] na klawiaturze.

Umieść kuwetę zawierającą badaną próbkę roztworu w komorze pomiarowej dla wyznaczenia absorpcji

**Powtórz etapy 3-4, aby zmierzyć absorpcję dla innej długości fali**

### Informacja ogólna

W  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl, wskaźniki obecne są wyłącznie w formie kwasowej (HIn).

W  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH, wskaźniki są obecne wyłącznie w formie zasadowej (In<sup>-</sup>).

### UWAGA:

Proponuje się, aby przed użyciem zawodnicy sprawdzili działanie spektrofotometru poprzez wykonanie pomiarów absorpcji dla specjalnego testowego roztworu, dla dwóch długości fali: 430 and 620 nm.

*Zapisz wartości absorpcji dla roztworu testowego spektrofotometru*

|                           | <i>A</i> (dla 430 nm) | <i>A</i> (dla 620 nm) |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Wartość zmierzona</b>  |                       |                       |
| <b>Wartość oczekiwana</b> | 0.220 – 0.260         | 0.450 – 0.510         |

*Jeśli mierzone wartości przypadają w zakresie wartości oczekiwanych, zawodnicy mogą kontynuować pracę, wykonując dalsze doświadczenia. W przeciwnym przypadku mogą poprosić o konsultację asystenta.*

### Część a

#### **Pomiar absorpcji wskaźnika kwasowo-zasadowego (oranżu metylowego) w środowisku mocnego kwasu i mocnej zasady**

1. Odpipetuj  $1,50 \text{ cm}^3$   $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu wskaźnika - oranżu metylowego do kolbki miarowej o poj.  $25,00 \text{ cm}^3$ , dodaj do niej  $2,5 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl i dopełnij całość do kreski wodą destylowaną. Zmierz wartości absorpcji dla 470 i 520 nm.
  2. Odpipetuj  $2,00 \text{ cm}^3$   $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu wskaźnika - oranżu metylowego do kolbki miarowej o poj.  $25,00 \text{ cm}^3$ , dodaj do niej  $2,5 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH i dopełnij całość do kreski wodą destylowaną.
- a1)** Zmierz wartości absorpcji dla 470 i 520 nm (zapisz z dokładnością do 3 cyfr po przecinku).

- a2) Oblicz molowe współczynniki absorpcji dla 470 i 520 nm, dla kwasowej i zasadowej formy oranżu metylowego (zapisz z dokładnością do 3 cyfr po przecinku).

### Część b

#### Pomiar absorbancji wskaźnika kwasowo-zasadowego (błękitu bromotymolowego) w roztworze buforowym

Błękit bromotymolowy jest wskaźnikiem kwasowo-zasadowym, który ma barwę żółtą w formie kwasowej (HIn), a niebieską – w formie zasadowej (In<sup>-</sup>). Maksimum absorpcji błękitu bromotymolowego w formie kwasowej przypada dla 430 nm, a maksimum absorpcji formy zasadowej – dla 620 nm. Molowe współczynniki absorpcji błękitu bromotymolowego wynoszą, w formie kwasowej:  $16600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 430 nm oraz  $0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 620 nm. Molowe współczynniki absorpcji błękitu bromotymolowego wynoszą, w formie zasadowej:  $3460 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 430 nm oraz  $38000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 620 nm.

1. Odpipetuj  $1,00 \text{ cm}^3$   $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu błękitu bromotymolowego do kolbki miarowej o poj.  $25,00 \text{ cm}^3$  i dopełnij zawartość do kreski za pomocą roztworu A (Uwaga: roztwór A to bufor o pH = 7,00)
- b1) Zmierz absorbancje dla 430 i 620 nm (z dokładnością do 3 cyfr po przecinku).
- b2) Oblicz stężenia kwasowej i zasadowej formy wskaźnika – błękitu bromotymolowego w roztworze zawartym w kolbce miarowej (z dokładnością do 3 cyfr znaczących).
- b3) Na podstawie wyników tego doświadczenia oblicz stałą dysocjacji kwasowej błękitu bromotymolowego (z dokładnością do 3 cyfr znaczących).

### Część c

#### Wyznaczanie pH roztworu za pomocą wskaźnika kwasowo-zasadowego (czerwieni metylowej)

Czerwień metylowa jest wskaźnikiem kwasowo-zasadowym, który wykazuje czerwono-różową barwę, jeśli jest obecny w formie kwasowej (HIn), a żółtą – gdy jest obecny w formie zasadowej (In<sup>-</sup>). Molowe współczynniki absorpcji czerwieni metylowej w formie kwasowej są następujące:  $9810 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 470 nm oraz  $21500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 520 nm. Molowe współczynniki absorpcji czerwieni metylowej w formie zasadowej są następujące:  $12500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 470 nm oraz  $1330 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dla 520 nm. pK<sub>a</sub> czerwieni metylowej wynosi 4,95.

Uwaga: Nie ma potrzeby dokładnego odmierzania objętości użytych w tej części zadania, ponieważ nie wpływa to na dokładność otrzymanych wyników.

1. Napełnij probówkę do jednej czwartej objętości roztworem X o nieznannej wartości pH. Dodaj do tego roztworu trzy krople czerwieni metylowej i całość dokładnie wymieszaj. Zanotuj barwę roztworu.

2. Napełnij probówkę do jednej czwartej objętości roztworem Y o nieznanej wartości pH. Dodaj do tego roztworu trzy krople czerwieni metylowej i całość dokładnie wymieszaj. Zanotuj barwę roztworu.
3. Napełnij probówkę do jednej czwartej objętości roztworem Z o nieznanej wartości pH. Dodaj do tego roztworu trzy krople czerwieni metylowej i całość dokładnie wymieszaj. Zanotuj barwę roztworu

**Zapisz zmiany barwy wskaźnika w roztworach próbek (bez oceniania)**

| wskaźnik          | Obserwowana barwa |            |            |
|-------------------|-------------------|------------|------------|
|                   | W próbce X        | W próbce Y | W próbce Z |
| Czerwień metylowa |                   |            |            |

**c1)** Z trzech roztworów próbek wybierz jeden, którego pH może być wyznaczone spektrofotometrycznie z użyciem czerwieni metylowej jako wskaźnika.

|                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Próbka X <input type="checkbox"/> Próbka Y <input type="checkbox"/> Próbka Z |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|

4. Za pomocą cylindra miarowego przenieś do zlewki 10 cm<sup>3</sup> wybranego nieznanego roztworu. Dodaj do niego trzy krople wskaźnika – **czerwieni metylowej** i całość starannie wymieszaj. Zmierz absorbancje dla 470 i 520 nm.

**c2)** Oblicz stosunek stężeń formy zasadowej In<sup>-</sup> do formy kwasowej HIn **czerwieni metylowej** w roztworze i pH wybranego nieznanego roztworu (z dokładnością do 2 cyfr po przecinku)

## Zadanie 1B

### Odczynniki i wyposażenie

**I. Odczynniki i materiały** (treść napisów na etykietach podana jest tłustą czcionką)

|                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Roztwór <b>A</b> : ( <b>KIO<sub>3</sub> 10,7042 g in 5,00 dm<sup>3</sup></b> ), 60 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                |
| Roztwór <b>B</b> : (nasycony roztwór Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 50 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                      |
| Roztwór <b>C</b> : (nasycony roztwór Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> w nieznanym rozcieńczonym roztworze KIO <sub>3</sub> ), 50 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej |
| Roztwór <b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 200 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                       |
| <b>KI 10% (w/v)</b> (wag./obj.), 100 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                              |
| <b>HCl 1 mol dm<sup>-3</sup></b> , 100 cm <sup>3</sup> w butelce plastikowej                                                                                            |
| Roztwór skrobi: <b>0,1% (w/v)</b> , (wag./obj.) 30 cm <sup>3</sup> w szklanej butelce z wkraplaczem                                                                     |
| Woda destylowana, 500 cm <sup>3</sup> w tryskawce                                                                                                                       |

Woda destylowana, 1000 cm<sup>3</sup> w plastikowym zbiorniku

## II. Wyposażenie i szkło laboratoryjne

| Osobisty sprzęt laboratoryjny                   | Ilość |
|-------------------------------------------------|-------|
| Zlewka 100 cm <sup>3</sup>                      | 2     |
| Zlewka, 250 cm <sup>3</sup>                     | 1     |
| Kolba Erlenmeyera, 125 cm <sup>3</sup>          | 9     |
| Pipeta jednomiarowa, 5,00 cm <sup>3</sup>       | 2     |
| Pipeta jednomiarowa, 10,00 cm <sup>3</sup>      | 1     |
| Cylinder miarowy, 10,0 cm <sup>3</sup>          | 1     |
| Cylinder miarowy, 25,0 cm <sup>3</sup>          | 2     |
| Pipeta Pasteura                                 | 1     |
| Gumowa gruszka do pipety Pasteura               | 1     |
| Szklany lejek, średnica 7,5 cm                  | 2     |
| Plastikowy lejek, średnica 5,5 cm               | 1     |
| Sączki w zamykanej torebce                      | 3     |
| Biureta, 50,0 cm <sup>3</sup>                   | 1     |
| Statyw i uchwyt do biurety                      | 1     |
| Pierścień mocujący z wypustkami stabilizującymi | 2     |

### Jodan(V) wapnia

Jodan(V) wapnia jest solą nieorganiczną złożoną jonów wapnia i jodanowych(V). Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> jest słabo rozpuszczalny w wodzie. Ustala się wtedy równowaga między nierozpuszczoną solą i jej nasyconym roztworem.



Na podstawie wyników miareczkowania wyznaczysz stężenie jonów jodanowych w nasyconym roztworze Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a następnie obliczysz wartość iloczynu rozpuszczalności  $K_{\text{sp}}$  Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Stężenie jonów jodanowych wyznaczysz na podstawie miareczkowania mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), w obecności jodku potasu (KI). Wskaźnikiem będzie skrobia.

Część **a** polega na określeniu miana Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W części **b** wyznaczysz  $K_{\text{sp}}$  dla Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

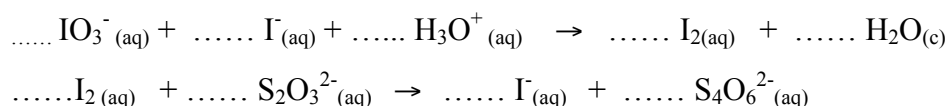
W części **c**, stały Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> rozpuszczono w nieznanym, rozcieńczonym roztworze KIO<sub>3</sub>. Po upływie 3 dni osiągnięta została równowaga między nierozpuszczoną solą i jej nasyconym roztworem. Stężenie jonów jodanowych zostanie wyznaczone tą samą, co powyżej, metodą miareczkową i użyte następnie do obliczenia stężenia rozcieńczonego roztworu KIO<sub>3</sub>.

## Część a

### Nastawianie miana roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1. Napełnij biuretę roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
2. Odpipetuj  $10,00 \text{ cm}^3$  mianowanego roztworu  $\text{KIO}_3$  (dostarczonego jako roztwór A,  $\text{KIO}_3$  10,7042 g w  $5,00 \text{ dm}^3$ ) do kolbki Erlenmeyera. Dodaj do kolbki  $10 \text{ cm}^3$  of 10% (w/v) roztworu KI i  $10 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl. Barwa roztworu powinna zmienić się na brązową z powodu wydzielania się  $\text{I}_2$ .
3. Miareczkuj ten roztwór roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aż barwa stanie się bladożółta. Dodaj  $2 \text{ cm}^3$  0,1% (w/v) roztworu skrobi. Roztwór powinien przybrać barwę ciemnoniebieską. Miareczkuj uważnie do osiągnięcia bezbarwnego punktu końcowego. Zapisz objętość zużytego roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**a1)** Dobierz współczynniki stechiometryczne w odnośnych równaniach reakcji chemicznych:



**a2)** Zapisz objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $V_1$ ).

**a3)** Oblicz stężenie roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (z dokładnością do 4 cyfr po przecinku).

*(Jeśli zawodnik nie może wyznaczyć stężenia  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , może przyjąć stężenie  $0,0700 \text{ mol dm}^{-3}$  w dalszych obliczeniach)*

## Część b

### Wyznaczanie $K_{\text{sp}}$ $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

1. Otrzymałeś przesącz z przefiltrowanego nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ . (Roztwór B)
2. Odpipetuj  $5,00 \text{ cm}^3$  przesączu (Roztwór B) do kolbki Erlenmeyera. Dodaj do kolbki  $10 \text{ cm}^3$  10% (w/v) KI i  $10 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl.
3. Miareczkuj roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aż do zmiany barwy na bladożółtą. Dodaj  $2 \text{ cm}^3$  0,1% (w/v) roztworu skrobi. Roztwór powinien przybrać ciemnoniebieską barwę. Miareczkuj uważnie do bezbarwnego punktu końcowego. Zapisz objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**b1)** Zapisz objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $V_2$ ).

**b2)** Oblicz stężenie  $\text{IO}_3^-$  w roztworze B (w  $\text{mol dm}^{-3}$ , z dokładnością do 4 cyfr po przecinku)

**b3)** Oblicz wartość  $K_{\text{sp}}$  dla  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  (z dokładnością do 3 cyfr znaczących).

*(Jeśli zawodnik nie może wyznaczyć, w dalszych obliczeniach może użyć wartości  $7 \times 10^{-7}$ )*



## Część c

### Oznaczanie stężenia nieznanego rozcieńczonego roztworu $\text{KIO}_3$

1. Otrzymałeś przesącz z przefiltrowanego nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ , rozpuszczonego w nieznanym, rozcieńczonym roztworze  $\text{KIO}_3$  (dostarczony jako roztwór C).
2. Odpipetuj  $5,00 \text{ cm}^3$  przesączu (roztworu C) do kolbki Erlenmeyera. Dodaj do kolbki  $10 \text{ cm}^3$  10% (w/v) roztworu KI i  $10 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl.
3. Miareczkuj roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aż do zmiany barwy roztworu na bladożółtą. Dodaj  $2 \text{ cm}^3$  0,1% (w/v) roztworu skrobi. Roztwór powinien przybrać ciemnoniebieską barwę. Miareczkuj uważnie do osiągnięcia bezbarwnego punktu końcowego. Zapisz objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**c1)** Zapisz objętość roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $V_3$ )

**c2)** Oblicz stężenie  $\text{IO}_3^-$  w roztworze C (w  $\text{mol dm}^{-3}$ , z dokładnością do 4 cyfr po przecinku).

**c3)** Oblicz stężenie nieznaney, rozcieńczonej próbki  $\text{KIO}_3$  (w  $\text{mol dm}^{-3}$ , z dokładnością do 4 cyfr po przecinku)

## Zadanie 2

### Odczynniki i wyposażenie

#### I. Odczynniki i materiały

| Odczynniki                                                                                                           | Oznaczenie     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>3-Pentanon (m. cz. 86,13),</b><br>~0,86 g <sup>a</sup> w fiolce                                                   | <b>A</b>       |
| <b>p-chlorobenzaldehyd (m. cz. 140,57),</b><br>~3,5 g <sup>b</sup> w fiolce                                          | <b>B</b>       |
| <b>Etanol, 200 cm<sup>3</sup> w tryskawce</b>                                                                        | <b>Ethanol</b> |
| Roztwór $2 \text{ mol dm}^{-3}$ <b>NaOH</b> w wodzie ( <b>oznaczony jako 2N NaOH</b> ), 25 cm <sup>3</sup> w butelce | <b>2N NaOH</b> |

<sup>a</sup> Będziesz musiał zważyć fiolkę zawierającą 3-pentanon bezpośrednio przed użyciem. Dokładną wartość będziesz mógł wyliczyć na podstawie informacji podanej na etykiecie.

<sup>b</sup> Dokładna wartość jest podana na etykiecie.

#### II. Wyposażenie i szkło laboratoryjne

| Aparatura do wspólnego korzystania | Ilość |
|------------------------------------|-------|
|------------------------------------|-------|

|                                                           |                                                          |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Waga                                                      | 12 dla osób pracujących w laboratorium                   |
| Pompka wodna w układzie zamkniętym                        | 2 dla osób pracujących przy jednym stole laboratoryjnym  |
| Pojemnik styropianowy wypełniony lodem                    | 1 wspólny dla 1 rzędu                                    |
| <b>Osobisty sprzęt laboratoryjny</b>                      | <b>Ilość</b>                                             |
| Mieszadło z sondą temperaturową                           | 1                                                        |
| Statyw                                                    | 1                                                        |
| Łapy                                                      | 2                                                        |
| 100 cm <sup>3</sup> kolba okrągłodenna                    | 1                                                        |
| Cylinder miarowy, 25 cm <sup>3</sup>                      | 1                                                        |
| Cylinder miarowy, 50 cm <sup>3</sup>                      | 1                                                        |
| Chłodnica powietrzna                                      | 1                                                        |
| Krystalizator, 250 cm <sup>3</sup>                        | 1                                                        |
| Kolba Erlenmeyera, 125 cm <sup>3</sup>                    | 2                                                        |
| Kolba ssawkowa, 250 cm <sup>3</sup>                       | 1                                                        |
| Lejek Buchnera, 25 cm <sup>3</sup>                        | 1                                                        |
| Szkiełko zegarkowe                                        | 1                                                        |
| Pipety Pasteura (wkraplacze)                              | 5                                                        |
| Gruszka gumowa do pipety Pasteura                         | 2                                                        |
| Gumowy element do uszczelnienia podczas sączenia          | 1                                                        |
| Gumowa okrągła podstawka                                  | 1                                                        |
| Mieszadło magnetyczne                                     | 1                                                        |
| Bibuła filtracyjna                                        | 3 (umieszczone w zamykanej torebce)                      |
| Szpatułka                                                 | 1                                                        |
| Szklany pręt do mieszania                                 | 1                                                        |
| Szczypczyki                                               | 1                                                        |
| Plastikowy klips do połączeń szlifowych                   | 1                                                        |
| Tryskawka (wypełniona EtOH)                               | 1 (może być ponownie napełniona)                         |
| Rękawiczki nitrylowe                                      | 2 (jeśli będzie potrzeba można wymienić na inny rozmiar) |
| Ręczniki                                                  | 2                                                        |
| Spinacz                                                   | 1                                                        |
| “Waste Task 2”, 500 cm <sup>3</sup> szklana butelka       | 1                                                        |
| Pojemnik oznaczony “Student code” na przekazanie produktu | 1                                                        |
| Okulary laboratoryjne                                     | 1                                                        |

### Tworzenie szkieletu węglowego

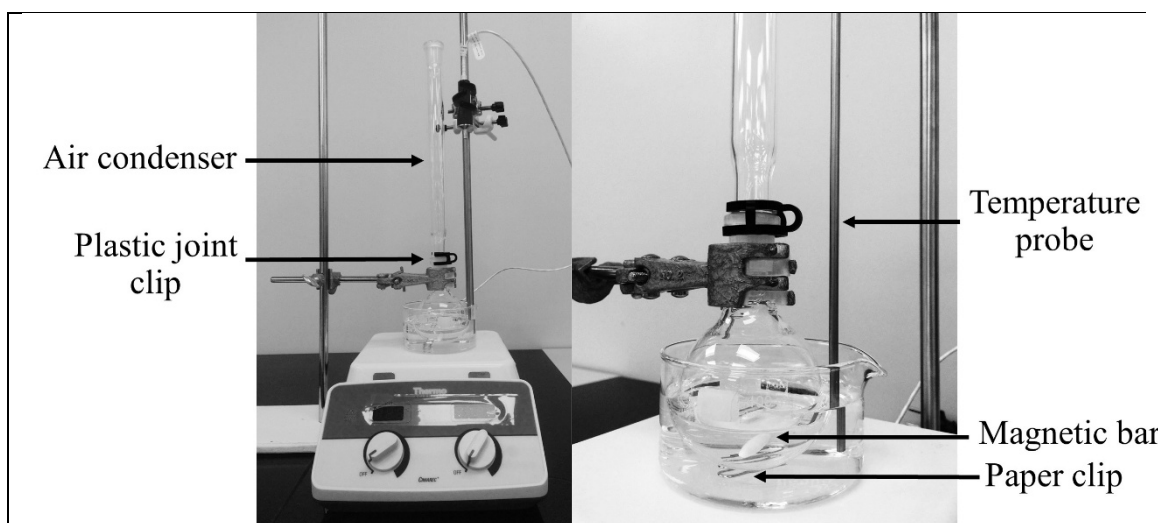
Zasadnicza struktura cząsteczek organicznych opiera się głównie na szkielecie węglowo-węglowym. Tworzenie wiązań węgiel-węgiel odegrało istotną rolę w otrzymywaniu złożonych struktur z prostszych substancji wyjściowych. Dlatego też do dnia dzisiejszego opracowywanie syntetycznych i wydajnych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel pozostaje przedmiotem zainteresowania badaczy. W tym eksperymencie musisz przekształcić handlowo dostępny *p*-chlorobenzaldehyd i 3-pentanon w bardziej złożoną strukturę.

#### Ważne uwagi:

- Etanol może być uzupełniany bez przyznawania punktów karnych.
- Wszystkie procedury ważenia wymagają weryfikacji przez asystenta nadzorującego laboratorium. Asystent będzie musiał podpisać kartę odpowiedzi zawodnika, dla dokonania późniejszej oceny. Za wartości, które nie zostały zatwierdzone przez asystenta, nie zostaną przyznane żadne punkty.
- Przyznanie punktów za to zadanie będzie zależeć od jakości i ilości przekazanego produktu. Żadne punkty nie zostaną przyznane, jeśli produkt nie zostanie przekazany o oceny.
- Do oceny jakości Twojego produktu oceniający wykorzystają widmo  $^1\text{H-NMR}$  i pomiar temperatury topnienia.

#### Część a

1. Usuń parafilm z naczynka zawierającego 3-pentanon (**A**) (Kod Axxx, Np: A305). Zważ naczynko z zamknięciami (przykrywka i nakrętka). Zapisz wagę w arkuszu odpowiedzi, pytanie a1.
2. Przygotuj łaźnię wodną: napełnij wodą krystalizator o poj.  $250\text{ cm}^3$  i ogrzej wodę do  $55\pm 2^\circ\text{C}$ . Umieść w łaźni wodnej spinacz i włącz mieszadło, aby obroty spinacza pozwalały na równomierne rozprowadzenie ciepła.
3. Upewnij się, że element mieszający (mieszadło) znajduje się w okrągłodennej kolbie o poj.  $100\text{ cm}^3$ . Przenieś do kolby wstępnie odważoną ilość 3-pentanonu (oznaczonego jako **A**) i *p*-chlorobenzaldehydu (oznaczonego jako **B**). Dodaj do mieszaniny  $50\text{ cm}^3$  etanolu i mieszaj ruchem wirowym do rozpuszczenia.
4. Odmierz, przy pomocy cylindra miarowego,  $15\text{ cm}^3$   $2\text{ mol dm}^{-3}$  NaOH (oznaczonego jako 2N NaOH) i dodaj go do mieszaniny reakcyjnej. Uważaj, aby nie zwilżyć wewnętrznego połączenia szlifowego roztworem NaOH.
5. Zestaw aparaturę szklaną do reakcji, tak jak pokazano na **rysunku 1**. Kolba reakcyjna jest umieszczona w łaźni wodnej o temp.  $55\pm 2^\circ\text{C}$ . Przymocuj chłodnicę powietrzną do kolby reakcyjnej używając plastikowego klipsu do połączeń szlifowych. Mieszaninę reakcyjną ogrzewaj, mieszając, przez 30 minut, za pomocą łaźni wodnej.



**Rysunek 1:** Zestaw do ogrzewania układu reakcyjnego za pomocą łaźni wodnej.

6. Usuń kolbę reakcyjną z łaźni wodnej. **(Uważaj, kolba może być gorąca!)** Umieść kolbę w gumowej podstawce.
7. **(Ważne)** Odłącz sondę od mieszadła z ogrzewaniem, aby uniknąć przegrzania płytki grzejnej podczas etapów rekrytalizacji. Po odłączeniu sondy poinformuj o tym asystenta nadzorującego, w celu sprawdzenia i przekazania mu sondy.
8. Przygotuj łaźnię lodową zamieniając ciepłą wodę w 250 cm<sup>3</sup> krystalizatorze na lód i małą ilość wody. Umieść kolbę reakcyjną w łaźni lodowej w celu ochłodzenia mieszaniny reakcyjnej. Powinieneś zaobserwować wydzielanie substancji stałej. **(Porada:** jeśli w ciągu 5 minut nie zaobserwujesz powstawania żadnej substancji stałej, możesz użyć szklanego pręta do potarcia ściany kolby, co może zapoczątkować krystalizację)
9. Utrzymuj chłodzenie mieszaniny przez około 20 minut, aby całkowicie zakończyć wytrącanie osadu.
10. Zestaw aparaturę do sączenia (**Rysunek 2**). Połącz kolbę ssawkową z pompką wodną (w obiegu zamkniętym). Umieść lejek Büchnera w kolbie ssawkowej, dopasowany za pomocą gumowego łącznika. W lejku umieść centralnie bibułę filtracyjną. Odsącz osad poprzez odsysanie i następnie przemyj osad niewielką ilością zimnego etanolu. Pozostaw osad na sączku, zasysając powietrze przez 2-3 minuty, w celu osuszenia produktu.



**Rysunek 2:** Zestaw do sączenia.

11. Odłącz próżnię (przed wyłączeniem pompki wodnej). Przenieś aparaturę z powrotem na swoje stanowisko, pozostawiając wspólne stanowisko czyste. Przenieś surowy osad z bibuły filtracyjnej do kolby Erlenmeyera. **Uważaj, aby przy przenoszeniu nie zadrapać bibuły, ponieważ możesz w ten sposób zanieczyścić produkt małymi jej kawałkami.** Do przemycia lejka Büchnera możesz użyć etanolu.
12. Umieść w oddzielnej kolbie Erlenmeyera etanol i podgrzej go delikatnie na płytce grzejnej. (Możesz ustawić wskaźnik temperatury na 100-120°C). **Przed rozpoczęciem ogrzewania upewnij się, że sonda temperaturowa jest odłączona od płytki grzejnej.**
13. Przekrystalizuj produkt z gorącego etanolu. Możesz postępować zgodnie z poniższą procedurą.

Dodaj do kolby zawierającej surowy produkt niewielką ilość gorącego etanolu, jednocześnie mieszając ruchem wirowym jej zawartość. Kontynuuj dodawanie gorącego etanolu (mieszając ruchem wirowym po każdym jego dodaniu), aż osad się całkowicie rozpuści. Podczas procesu rozpuszczania, cały czas utrzymuj wysoką temperaturę zawartości kolby poprzez stawianie jej na płycie grzejnej. **Uważaj, kolba może być gorąca.** Możesz użyć ręczników papierowych lub dostarczonych ręczników do owijania kolby podczas wirowania. Kiedy osad się całkowicie rozpuści, umieść kolbę zawierającą rozpuszczony produkt na stanowisku i pozostaw ją w spokoju, aby uległa ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Powinieneś zaobserwować krystalizację produktu. Jeśli to nie nastąpi, możesz użyć pręta mieszającego do potarcia ścianki kolby w celu zapoczątkowania krystalizacji. Umieść kolbę w łaźni lodowej w celu zakończenia krystalizacji.

14. Odsącz przekrystalizowany produkt poprzez odsysanie (zobacz etap 10 dotyczący postępowania przy sączeniu) i przemij produkt niewielką ilością zimnego etanolu. Pozostaw osad na sączku, zasysając powietrze przez 2-3 minuty. Odłącz próżnię.

Oczyszczony produkt pozostaw na stanowisku do wysuszenia na powietrzu przez co najmniej 15 minut.

15. Zważ dostarczoną fiolkę (bez nakrętki) oznaczoną twoim kodem zawodnika. Zapisz wartość w arkuszu odpowiedzi (pytanie a1).
16. Przenieś przekrystalizowany produkt do wstępnie zważonej fiolki. Wyznacz i zapisz masę oczyszczonego produktu w arkuszu odpowiedzi (pytanie a1).
17. Podaj informacje na etykiecie fiolki produktu. Umieść fiolkę zawierającą produkt na stanowisku. Asystent nadzorujący salę odbierze twoją fiolkę i naniesie - na arkuszu odpowiedzi – swój podpis w treści polecenia **b**, po komendzie "Stop". Zawodnik musi również podpisać się na arkuszu odpowiedzi, w punkcie **b**, na potrzeby oceny. Gdy arkusz zostanie podpisany zarówno przez asystenta, jak i przez Ciebie, umieść fiolkę w zamykanej torebce plastikowej i przekaz ją do oceny.

**a1)** Użyj informacji podanych na etykiecie wraz z Twoimi danymi eksperymentalnymi do wykonania swoich obliczeń. Zapisz wszystkie wyniki w poniższej tabeli

Masa 3-pentanonu wraz z dostarczoną fiolką

(musisz zważyć z zamknięciami) = \_\_\_\_\_

Masa pentan-3-onu = \_\_\_\_\_

Masa *p*-chlorobenzaldehydu (przepisz z etykiety): \_\_\_\_\_

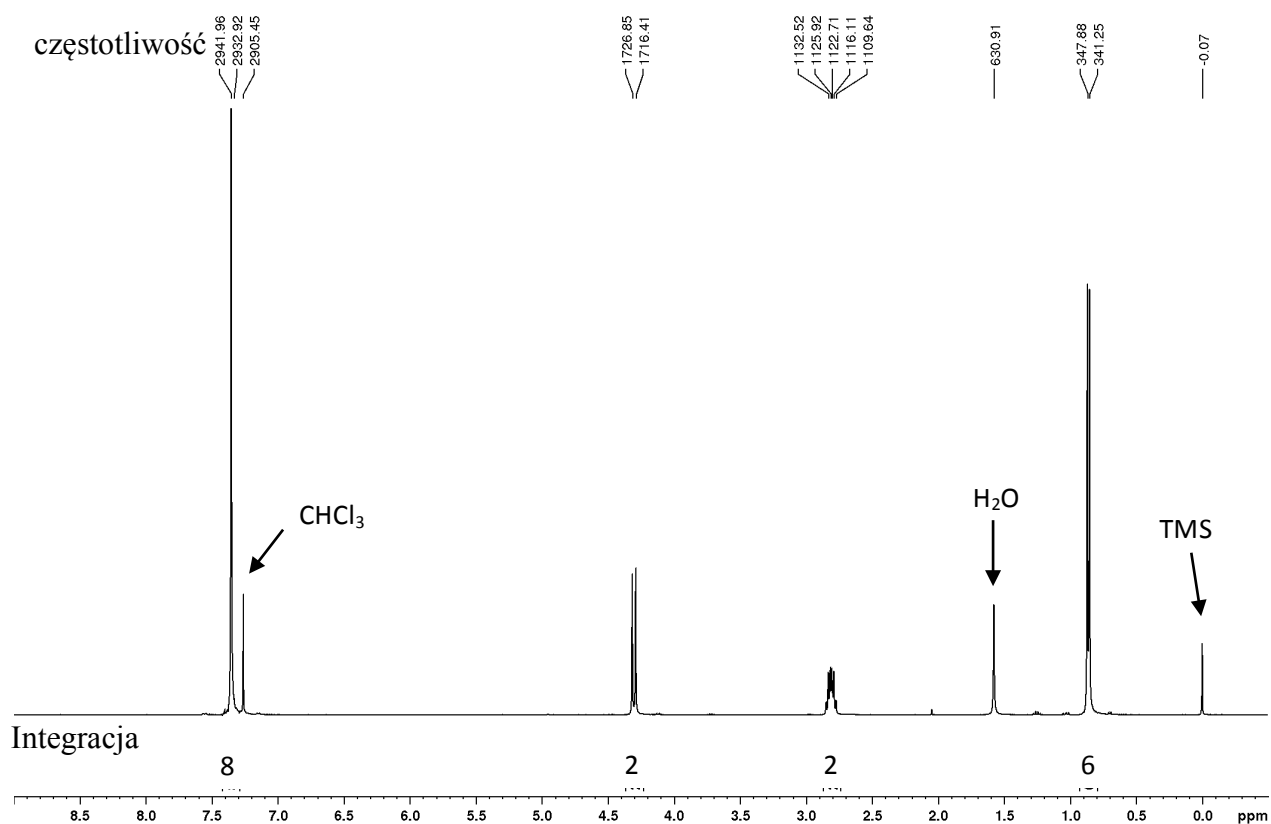
Masa pustej fiolki na produkt (bez zamknięć): \_\_\_\_\_

Masa fiolki z przekrystalizowanym produktem (bez zamknięć): \_\_\_\_\_

Masa przekrystalizowanego produktu: \_\_\_\_\_

**a2)** Narysuj wzory 4 możliwych (prawdopodobnych) związków aromatycznych, które mogą powstać w tej reakcji. Stereoizomery są wykluczone.

**a3)** Na podstawie przedstawionego poniżej widma 400MHz  $^1\text{H}$ -NMR (w  $\text{CDCl}_3$ ) produktu, narysuj strukturę cząsteczki produktu.



Integracja jest pokazana dla wszystkich protonów obecnych w cząsteczce.

### Część b

**b1)** Produkt, który przekazałeś, zostanie scharakteryzowany i oceniony pod względem % wydajności i stopnia czystości. Poniżej podaj informację o przekazanym produkcie.

Stan skupienia:

☐ ciało stałe

☐ ciecz

## Charakterystyczne przesunięcia chemiczne $^1\text{H}$ NMR

| Typ atomu wodoru<br>(R=Alkil, Ar=Aryl) | Przesunięcie<br>chemiczne<br>(ppm) | Typ atomu wodoru<br>(R=Alkil, Ar=Aryl) | Przesunięcie<br>chemiczne<br>(ppm) |
|----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$             | 0 (z definicji)                    |                                        |                                    |
| $\text{RCH}_3$                         | 0,9                                | $\text{RCH=O}$                         | 9,5-10,1                           |
| $\text{RCH}_2\text{R}$                 | 1,2-1,4                            | $\text{RCOOH}'$                        | 10-13                              |
| $\text{R}_3\text{CH}$                  | 1,4-1,7                            | $\text{RCOCH}_3$                       | 2,1-2,3                            |
| $\text{RCH}_2\text{I}$                 | 3,2-3,3                            | $\text{RCOCH}_2\text{R}$               | 2,2-2,6                            |
| $\text{RCH}_2\text{Br}$                | 3,4-3,5                            | $\text{RCOOCH}_3$                      | 3,7-3,9                            |
| $\text{RCH}_2\text{Cl}$                | 3,6-3,8                            | $\text{RCOOCH}_2\text{R}$              | 4,1-4,7                            |
| $\text{RCH}_2\text{F}$                 | 4,4-4,5                            | $\text{R}_2\text{C=CRCHR}_2$           | 1,6-2,6                            |
| $\text{RCH}_2\text{NH}_2$              | 2,3-2,9                            | $\text{R}_2\text{C=CH}_2$              | 4,6-5,0                            |
| $\text{RCH}_2\text{OH}$                | 3,4-4,0                            | $\text{R}_2\text{C=CHR}$               | 5,0-5,7                            |
| $\text{RCH}_2\text{OR}$                | 3,3-4,0                            | $\text{RC}\equiv\text{CH}$             | 2,0-3,0                            |
| $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$     | 1,5-1,6                            | $\text{ArCH}_3$                        | 2,2-2,5                            |
| $\text{R}_2\text{NH}$                  | 0,5-5,0                            | $\text{ArCH}_2\text{R}$                | 2,3-2,8                            |
| $\text{ROH}$                           | 0,5-6,0                            | $\text{ArH}$                           | 6,5-8,5                            |



## Rozwiązania zadań laboratoryjnych

### Zadanie 1A

**a1)** Przykładowe wyniki:

- dla oranżu metylowego w formie kwasowej:

$\lambda = 470 \text{ nm}$ ,  $A = 0,318$  (SD = 0,009);  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ,  $A = 0,538$  (SD = 0,011);

SD oznacza odchylenie standardowe (ang. *standard deviation*)

- dla oranżu metylowego w formie zasadowej:

$\lambda = 470 \text{ nm}$ ,  $A = 0,425$  (SD = 0,009);  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ,  $A = 0,141$  (SD = 0,004);

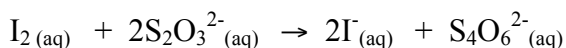
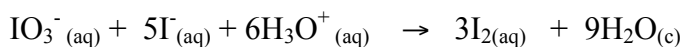
**b1)** Absorbancje błękitu bromotymolowego w roztworze buforowym:

$\lambda = 430 \text{ nm}$ ,  $A = 0,489$  (SD = 0,006);  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ,  $A = 0,734$  (SD = 0,014);

**c1)** Próbką X

### Zadanie 1B

**a1)**



**a2)**

$$V1 = 12,08 \pm 0,20 \text{ cm}^3$$

**a3)**

$$C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C(\text{IO}_3^-) \times V(\text{IO}_3^-) \times 6 / V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,00100 \times 10,00 \times 6 / 12,08 = 0,0497 \text{ mol dm}^{-3}$$

**b1)**

$$V2 = 13,20 \pm 0,20 \text{ cm}^3$$

**b2)**

$$C(\text{IO}_3^-) = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / (6 \times V(\text{IO}_3^-)) = 0,0497 \times 13,20 / (5,00 \times 6) = 0,0219 \text{ mol dm}^{-3}$$

**b3)**

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{IO}_3^-) / 2 = 0,0219 / 2 = 0,0110 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = (0,0110) \times (0,0219)^2 = 5,28 \times 10^{-6}$$

**c1)**

$$V_3 = 14,43 \pm 0,20 \text{ cm}^3$$

c2)

$$C(\text{IO}_3^-) = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / (6 \times V(\text{IO}_3^-)) = 0,0497 \times 14,43 / (5,00 \times 6) = 0,0239 \text{ mol dm}^{-3}$$

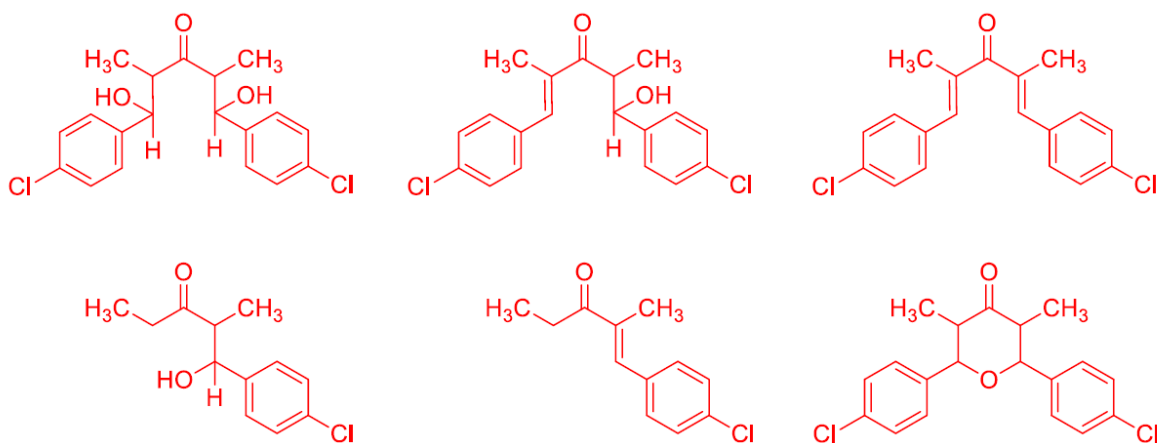
c3)

$$[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{IO}_3^-]^2 = 5,28 \times 10^{-6} / (0,0239)^2 = 0,00924 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{KIO}_3]_{\text{próbka}} = [\text{IO}_3^-]_{\text{w roztworze C}} - [\text{IO}_3^-]_{\text{rozp. Ca(IO}_3)_2} = 0,0239 - 2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 0,0239 - (2 \times 0,00924) = 0,00542 \text{ mol dm}^{-3}$$

## Zadanie 2

a2)



a3)

