



48. Międzynarodowa
Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne

Stałe i wzory

Stała Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Zero skali Celsjusza:	273,15 K
Stała gazowa:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Stała Faradaya:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$	Energia Gibbsa:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{ogniwa}}^\circ$		Iloczyn jonowy wody w 298,15K:	$K_w = 10^{-14}$
Równanie Nernsta:	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = E^\circ + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$ $\text{or } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log Q$		
Prawo Beera-Lamberta:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$		

Rozwiązując zadania, traktuj wszystkie gazy jako doskonałe

Zadanie 1

Trifluorek azotu jest zaskakująco trwałym połączeniem, otrzymanym po raz pierwszy w wyniku elektrolizy stopionej mieszaniny fluorku amonu i fluorowodoru.

1.1. Na której elektrodzie powstaje trifluorek azotu?

☐ Katoda ☐ Anoda

Napisz uzgodnione równanie półówkowej reakcji elektrodowej tworzenia NF_3 .

Co ciekawe, pokrewne połączenia: fluoroamina (NH_2F) i difluoroamina (NHF_2) są substancjami bardzo nietrwałymi; rozkład każdej z tych czystych substancji może być nawet wybuchowy. Stwarza to pewne ryzyko, ponieważ obie substancje powstają w trakcie elektrolizy jako produkty uboczne.

1.2. Który ze związków: NF_3 , NHF_2 czy NH_2F powinien ulegać kondensacji w najniższej temperaturze?

☐ NF_3 ☐ NHF_2 ☐ NH_2F

Długości wiązań N-F w tych cząsteczkach wyznaczono jako równe 136, 140 and 142 pm. Różnice w tych długościach wiązań można zrozumieć na podstawie prostego modelu elektrostatycznego, uwzględniając ładunki cząstkowe na atomach.

1.3. Przypisz długości wiązań N-F (136, 140, 142 pm) do odpowiednich cząsteczek.

Cząsteczka	NH ₂ F	NHF ₂	NF ₃
Długość wiązania N-F, pm			

Kiedy NHF₂ jest przepuszczany przez roztwór KF w HF, powstaje dwuskładnikowe połączenie: azot – fluor, które może być otrzymane jako mieszanina dwóch izomerów geometrycznych.

1.4. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej tworzenia dwuskładnikowego związku azotu i fluoru.

Jon tetrafluoroamoniowy (NF₄⁺) i odpowiadająca mu sól może powstawać z NF₃ i elementarnego fluoru, w obecności odpowiedniego odczynnika.

1.5. Zaproponuj odpowiedni odczynnik do utworzenia NF₄⁺ i napisz uzgodnione równanie tej reakcji chemicznej.

Jony NF₄⁺ tworzą trwałe sole z wieloma anionami. Wykazują one bardzo dużą wrażliwość na wilgoć, ponieważ jon NF₄⁺ hydrolizuje z wytworzeniem NF₃ i O₂. Co ciekawe, trifluorek azotu tworzy się ilościowo, podczas gdy ilość tlenu jest często mniejsza od oczekiwanej z powodu zachodzenia reakcji ubocznych.

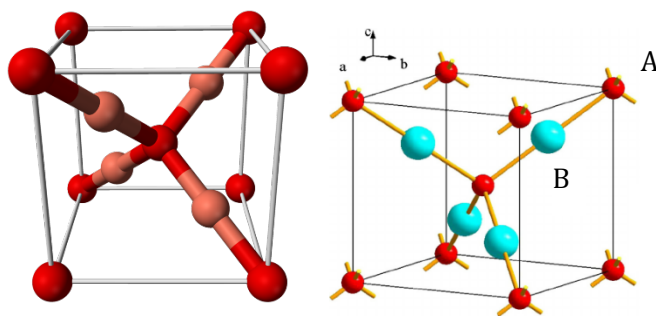
1.6. Napisz uzgodnione równanie reakcji hydrolizy NF₄⁺. Napisz uzgodnione równanie możliwej reakcji ubocznej, która obniża teoretycznie oczekiwany molowy stosunek O₂:NF₃.

Sole tetrafluoroamoniowe badano pod kątem wykorzystywania ich jako stałego paliwa raketowego, ponieważ pod wpływem ogrzewania uwalniają się z nich NF₃ oraz F₂. Jedna z takich soli zawiera fluor w ilości 65,6 m/m%, który w trakcie rozkładu w całości przechodzi w NF₃ i F₂. W trakcie tego rozkładu powstaje 2,5 raza więcej moli F₂ niż NF₃.

1.7. Określ wzór omawianej soli

Zadanie 2 .

Jednym z pierwszych materiałów użytych w elektronice półprzewodników był czerwony tlenek miedzi(I). Obecnie ponownie narasta zainteresowanie tym połączeniem ze względu na to, że mógłby on stanowić nietoksyczny i tani składnik ogniw słonecznych.



Powyższe dwa rysunki pokazują schematycznie sześcienną komórkę elementarną kryształu Cu_2O . Stała sieciowa tej struktury wynosi 427,0 pm.

2.1.1. Który z atomów (A czy B) oznacza miedź?

Jaką podstawową strukturę (prymitywną regularną, regularną ściennie centrowaną, regularną przestrzennie centrowaną, typu diamentu) tworzą atomy A, a jaką strukturę tworzą atomy B?

	prym. regul.	fcc	bcc	Typu diamentu
A				
B				

Ile wynoszą liczby koordynacyjne tych atomów?

2.1.2. Oblicz najmniejsze odległości O-O, Cu-O i Cu-Cu w tej strukturze.

2.1.3. Ile wynosi gęstość czystego tlenku miedzi(I)?

Typowym defektem w takim kryształcie jest brak w nim części atomów miedzi, przy zachowaniu niezmięnionej sieci tlenkowej. Badano skład takiej krystalicznej próbki i wykazano, że 0,2 % wszystkich atomów miedzi znajdowało się na stopniu utlenienia +2.

2.2. Jaki procent miejsc normalnie obsadzonych miedzią jest pusty w tej próbce kryształu? Ile wynosi x w empirycznym wzorze kryształu: Cu_{2-x}O ?

Tlenek miedzi(I) jest nierozpuszczalny w wodzie. Jest trwały w kontakcie z suchym powietrzem, ale obecna w nim wilgoć katalizuje reakcję transformacji (Reakcja 1).

W wyniku rozpuszczania tlenku miedzi(I) w rozcieńczonym kwasie siarkowym powstaje niebieski roztwór, zawierający osad, natomiast nie wydzielą się gaz (Reakcja 2). Kiedy używa się gorącego, stężonego roztworu kwasu, nie pozostaje żaden osad, ale powstaje wonny gaz (Reakcja 3). Ten sam gaz powstaje, gdy osad z Reakcji 2 rozpuszczany jest w gorącym stężonym roztworze kwasu siarkowego.

2.3. Napisz uzgodnione równania reakcji (1-3).

Tlenek miedzi(I) można otrzymywać na wiele różnych sposobów. Typowa metoda syntezy półprzewodzącego Cu_2O polega na ogrzewaniu miedzi w kontakcie z powietrzem. W atmosferze czystego tlenu mogą potencjalnie ulegać wzajemnej przemianie trzy związki zawierające miedź: Cu(s) , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ lub CuO(s) .

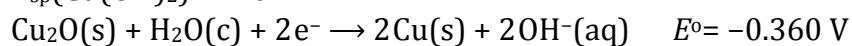
Założmy, że podane niżej wartości $\Delta_f H^\circ$ i S° , odpowiadające ciśnieniu 10^5 Pa, nie zależą od temperatury.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Cu(s)	0	65
O ₂ (g)	0	244
CuO(s)	-156	103
Cu ₂ O(s)	-170	180

- 2.4.** Wyznacz zakresy temperatury, jeśli takie istnieją, odpowiadające termodynamicznej trwałości miedzi i jej tlenków, w granicach od 500 do 1500 K, pod ciśnieniem 10^5 Pa w atmosferze tlenowej.

Poniżej podane są ważne dane, odpowiadające temperaturze 298 K. W następujących teraz obliczeniach przyjmij tę temperaturę:

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-19}$$



Zakres temperatur (w granicach 500-1500K)	Najtrwalsza forma (Cu, Cu ₂ O or CuO)

Jedną z możliwości wytwarzania Cu₂O polega na anodowym utlenianiu miedzi. Do tworzenia tlenku miedzi(I) na anodzie może prowadzić elektroliza wodnego, zasadowego (np. NaOH) roztworu, z użyciem anody miedziowej i katody platynowej.

- 2.5.** Napisz równania reakcji półokowych dla procesów elektrodowych przebiegających w trakcie anodowego tworzenia Cu₂O w roztworze NaOH z użyciem katody platynowej i anody miedziowej.

Inna możliwość polega na elektrolitycznej redukcji jonów miedzi(II) w roztworze.

- 2.6.1.** Napisz równanie reakcji półokowej dla procesu katodowego, prowadzącego do Cu₂O w środowisku kwaśnym.

Rozważmy użycie roztworu $0,100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ i przeprowadzenie elektrolizy z użyciem elektrod platynowych.

- 2.6.2.** Jaka jest maksymalna wartość pH, dla której stężenie miedzi(II) może być utrzymane na poziomie $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$?

Jeśli pH jest zbyt niskie, zamiast powstawania tlenku miedzi(I) preferowana jest redukcja do miedzi metalicznej.

2.6.3. Jaka jest minimalna wartość pH, dla której możliwe jest jeszcze katodowe wytwarzanie Cu_2O w roztworze $0,100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$?

Zadanie 3

Niedobór jodu jest w Gruzji przedmiotem szczególnej troski, ponieważ zajmuje ona terytorium ubogie w zawartość jodu w glebie i wodzie. Można jednak efektywnie i tanio zapobiec niedoborowi jodu poprzez wzbogacanie jego małymi dawkami soli spożywczej. Z tego powodu istotne znaczenie mają metody analizy soli na zawartość jodu. Zgodnie z obecnie obowiązującymi w Gruzji przepisami, sól jodowana musi zawierać 25-55 ppm jodu ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg jodu/kg soli}$).

W większości przypadków sól jest jodowana przez dodatek jodanu potasu (KIO_3). Zawartość jodanu w próbkach soli można oznaczyć metodą miareczkowania jodometrycznego. W typowej procedurze tego rodzaju, próbkę $10,000 \text{ g}$ soli jodowanej rozpuszcza się w 100 cm^3 $1,0 \text{ mol/dm}^3$ wodnego roztworu HCl , do którego dodano $1,0 \text{ g}$ KI . Tak przygotowany roztwór miareczkuje się $0,00235 \text{ mol/dm}^3$ wodnym roztworem tiosiarczanu sodu w obecności skrobi jako wskaźnika punktu końcowego, co wymaga $7,50 \text{ cm}^3$ titranta.

3.1.1. Napisz, w postaci jonowej, uzgodnione równanie reakcji jodanu z nadmiarem jodku w kwaśnym roztworze.

3.1.2. Napisz, w postaci jonowej, uzgodnione równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania tiosiarczanem.

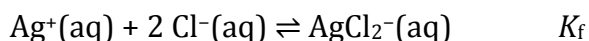
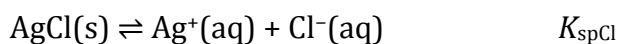
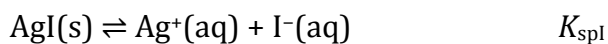
3.1.3. Oblicz stopień jodowania, w ppm, analizowanej próbki soli.

Mniej typową substancją służącą do jodowania soli jest jodek potasu, którego zawartość nie może być w prosty sposób oznaczona przez miareczkowanie jodometryczne.

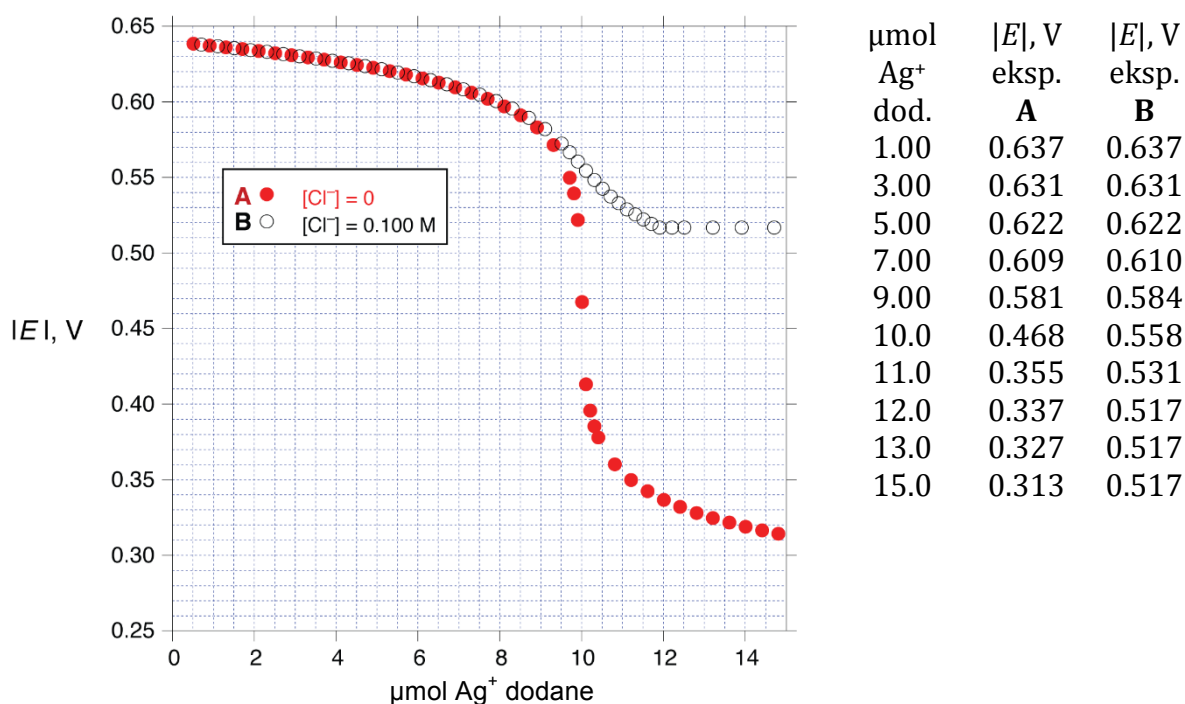
Jedną z możliwych metod analizy zawartości jodków w obecności chlorków jest miareczkowanie potencjometryczne. Metoda ta nie prowadzi jednak do precyzyjnych wyników w obecności dużych ilości chlorków.

W metodzie tej do analizowanego roztworu (zawierającego jodki i chlorki) wprowadza się srebrny drut i stopniowo dodaje się do tego roztworu jony srebra. Mierzy się potencjał drutu srebrnego względem elektrody odniesienia, składającej się z drutu srebrnego zanurzonego w $1,000 \text{ mol/dm}^3$ roztworze AgNO_3 . Mierzone wartości potencjału mają znak ujemny, a zapisane zostały ich bezwzględne wartości. Analizowany roztwór ma objętość $1,000 \text{ dm}^3$ (którą możesz uznać za stałą w miarę dodawania jonów srebra). $T = 25,0^\circ\text{C}$.

Na wyniki tego doświadczenia wpływają trzy równowagi: rozpuszczania AgI(s) [K_{spI}] i AgCl(s) [K_{spCl}] oraz tworzenie $\text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ [K_f]. (Jodki również tworzą jony kompleksowe ze srebrem, ale te procesy można pominąć dla bardzo niskich stężeń jodków obecnych w tym doświadczeniu).



Poniżej pokazane są wyniki dwóch eksperymentów, w których mierzono potencjał w funkcji liczby moli dodawanych jonów srebra. Eksperyment **A** (wypełnione kółka) przeprowadzono dla 1,000 dm³ roztworu zawierającego $1,00 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ jodku, bez jonów chlorkowych. Eksperyment **B** (puste kółka) przeprowadzono dla 1,000 dm³ roztworu zawierającego $1,00 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ jodku i $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ chlorku.



- 3.2.1.** Z listy danych eksperymentalnych wybierz odpowiedni punkt danych i wykorzystaj je do obliczenia iloczynu rozpuszczalności AgI (K_{spI}).
- 3.2.2.** Z listy danych eksperymentalnych wybierz odpowiedni punkt danych i wykorzystaj je do obliczenia iloczynu rozpuszczalności AgCl (K_{spCl}).

3.2.3. Z listy danych eksperymentalnych wybierz odpowiedni punkt danych i wykorzystaj je do obliczenia K_f . Do obliczeń tych możesz potrzebować wartości K_{spI} lub K_{spCl} . Jeśli nie przeprowadziłeś obliczeń w pkt. **3.2.1.** lub **3.2.2.**, możesz użyć arbitralnych wartości $K_{spI} = 1,00 \cdot 10^{-15}$ oraz $K_{spCl} = 1,00 \cdot 10^{-9}$ bez utraty punktów.

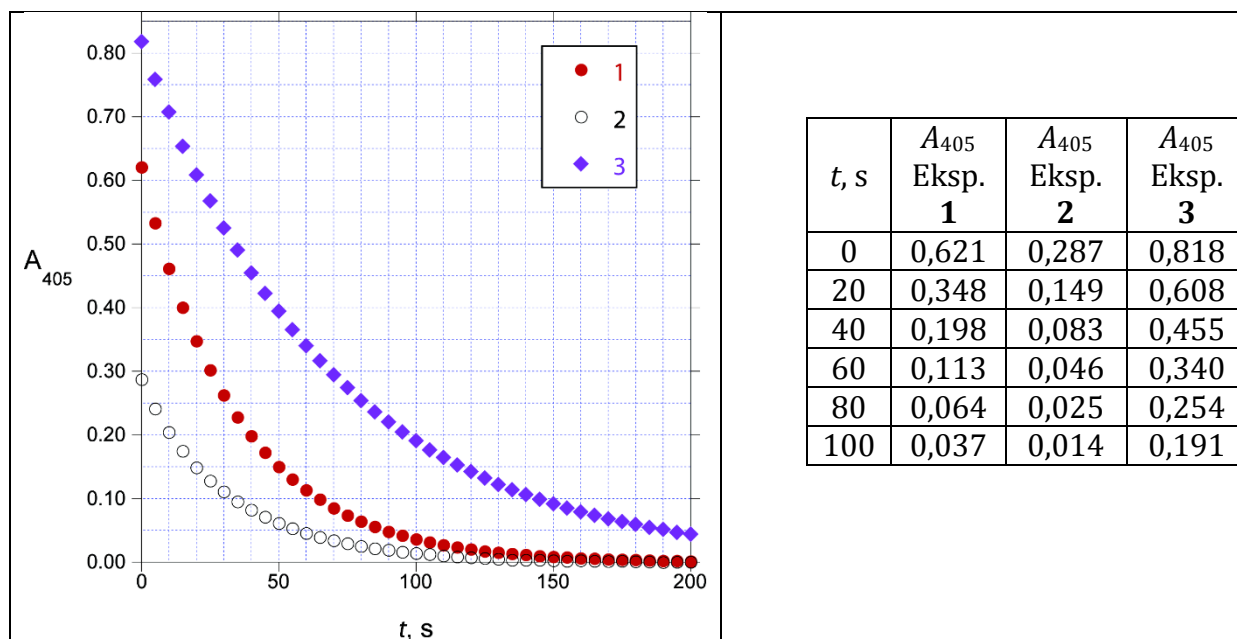
Metoda analityczna, która jest bardziej praktyczna ze względu na to, że na jej wynik nie wpływa obecność chlorków, wykorzystuje reakcję Sandella-Kolthoffa. Jest to reakcja H_3AsO_3 z $Ce(IV)$, prowadząca do $Ce(III)$ w roztworze kwaśnym, która jest silnie katalizowana przez jony jodkowe.

3.3.1. Napisz uzgodnione równania (w postaci jonowej) wypadkowej reakcji ceru(IV) z H_3AsO_3 w roztworze kwaśnym, a także reakcji ceru(IV) z substancją zawierającą jod, i reakcji H_3AsO_3 z substancją zawierającą jod, które mogłyby w sposób realistyczny uzasadnić katalizowanie wypadkowej reakcji przez jodki.

Reakcję $Ce(IV)$ z H_3AsO_3 można monitorować mierząc absorbancję dla 405 nm, ponieważ $Ce(IV)$ ma barwę pomarańczową i w znacznym stopniu absorbuje promieniowanie o długości fali 405 nm, podczas gdy pozostałe substraty i produkty są bezbarwne i nie wykazują istotnej absorpcji. Przeprowadzono trzy eksperymenty, wszystkie dla $0,50 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ i w temp. $25,0^\circ C$, stosując następujące stężenia początkowe:

Eksp.	$[H_3AsO_3]_0$, mol dm^{-3}	$[Ce(IV)]_0$, mol dm^{-3}	$[I^-]_0$, mol dm^{-3}
1	0,01250	0,00120	$1,43 \cdot 10^{-6}$
2	0,00625	0,00060	$1,43 \cdot 10^{-6}$
3	0,01250	0,00120	$7,16 \cdot 10^{-7}$

Analitik zainicjował reakcje przez zmieszanie reagentów w kuwecie. Po krótkim, różnym dla każdej próbki opóźnieniu, rozpoczęły się pomiary absorbancji, przy czym pierwszy pomiar odpowiadał $t=0$ s. Otrzymane zostały pokazane niżej wyniki:



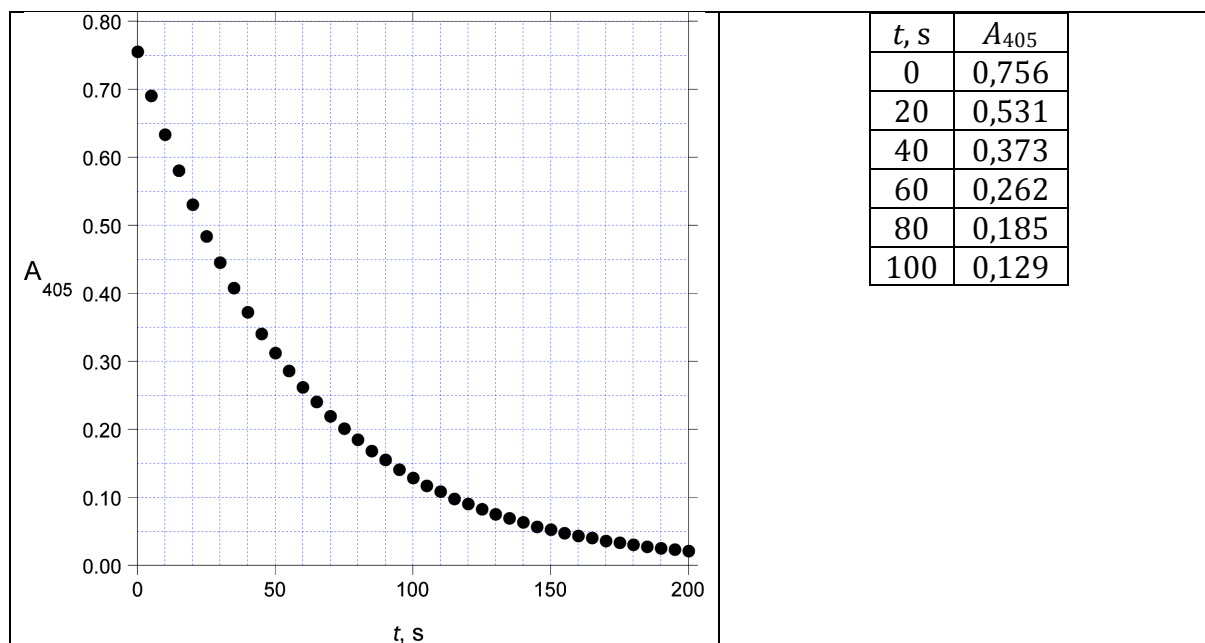
Dla takich warunków ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $25,0^\circ\text{C}$), równanie kinetyczne reakcji można zapisać w postaci:

$$\text{Szybkość} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

gdzie m , n i p są liczbami całkowitymi.

3.3.2. Wyznacz wartości m , n i p i oblicz wartość k (nie zapomnij o podaniu jednostek).

Próbkę $1,000 \text{ g}$ soli jodowanej rozpuszczono w wodzie, otrzymując $10,00 \text{ cm}^3$ roztworu. Porcję $0,0500 \text{ cm}^3$ tego roztworu dodano do mieszaniny $1,000 \text{ cm}^3$ $0,025 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{AsO}_3$ w $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,800 \text{ cm}^3$ $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Do tej mieszaniny dodano $0,200 \text{ cm}^3$ $0,0120 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce(NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ w $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i mierzono absorbancję dla 405 nm w funkcji czasu, dla temp. $25,0^\circ\text{C}$:



3.3.3. Oblicz stopień jodowania (w ppm) tej próbki soli.

Zadanie 4

Zastosowanie badań kinetycznych w uzdatnianiu wody

Ścieki przemysłowe są główną przyczyną zanieczyszczenia wody. Przeprowadzone w laboratorium badania kinetyczne posłużyły do zaprojektowania sposobu oczyszczania ścieków. 1,4-dioksan, bardziej znany pod nazwą dioksan ($C_4H_8O_2$), przemysłowy rozpuszczalnik i produkt uboczny, jest jedną z głównych substancji zanieczyszczających wodę. Może on ulegać utlenieniu za pomocą takich utleniaczy jak nadtlenodisiarczan, ozon lub nadtlenek wodoru, tworząc niebezpieczne związki chemiczne.

Poniżej zestawione są dane otrzymane w kinetycznych badaniach utleniania dioksanu za pomocą nadtlenodisiarczanu potasu ($K_2S_2O_8$), w obecności $AgNO_3$ jako katalizatora, w temp. $T = 303,15$ K. Przebieg reakcji był monitorowany poprzez określanie ilości nieprzereagowanego nadtlenodisiarczanu. Stężenie użytego w tych badaniach $AgNO_3$ wynosiło $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

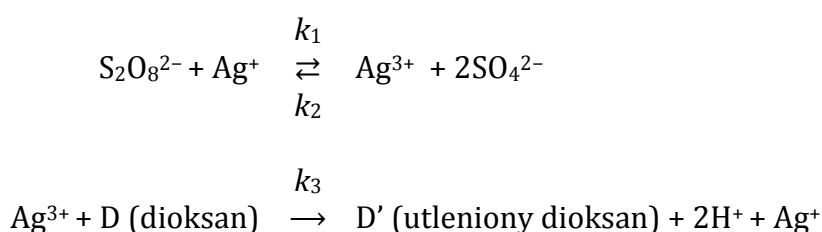
Próba	Dioksan $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$K_2S_2O_8$ $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Szybkość początkowa $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
1	0,0100	2,50	$1,661 \cdot 10^{-2}$
2	0,0100	5,10	$3,380 \cdot 10^{-2}$
3	0,00500	13,8	$9,200 \cdot 10^{-2}$
4	0,0110	13,8	$9,201 \cdot 10^{-2}$

W wielu krajach maksymalny akceptowalny poziom dioksanu w wodzie pitnej wynosi $0,35 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Próbka wody zawiera dioksan o stężeniu początkowym $40,00 \mu\text{g dm}^{-3}$. Przyjmij, że 1 mol dioksanu wymaga do utlenienia 1 mola nadtlenodisiarczanu. Stężenie użytego w tych badaniach AgNO_3 wynosi $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

- 4.1.1.** Oblicz czas (w minutach) trwania procesu utleniania, aby osiągnięty został akceptowalny poziom dioksanu w temp. $303,15 \text{ K}$, jeśli początkowe stężenie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ wynosi $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Załóż, że równanie kinetyczne otrzymane wyżej jest spełnione także w obecnych warunkach.

Zaproponowano różne mechanizmy dla utleniania dioksanu za pomocą nadtlenodisiarczanu. Misra i Ghosh (1963) zaproponowali mechanizm następujący:



- 4.1.2.** Zakładając, że Ag(III) znajduje się w stanie stacjonarnym, wyprowadź równanie kinetyczne dla utleniania dioksanu.

- 4.1.3.** Które z następujących zdań jest/są prawdziwe?

A) Równanie kinetyczne wynikające z mechanizmu podanego w p. **4.1.2.**, dla bardzo dużych stężeń dioksanu jest zgodne z danymi eksperymentalnymi w p. **4.1.1.**

B) Równanie kinetyczne, wynikające z mechanizmu podanego w p. **4.1.2.**, dla bardzo niskich stężeń dioksanu jest zgodne z danymi eksperymentalnymi w p. **4.1.1.**

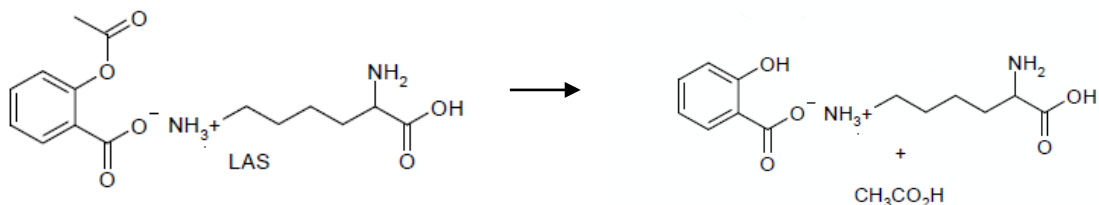
C) Jednostki obserwowanej stałej szybkości, dla bardzo wysokich stężeń dioksanu, są następujące: $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

D) Jednostki obserwowanej stałej szybkości, dla bardzo niskich stężeń dioksanu, są następujące $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Degradacja produktów farmaceutycznych – przegląd kinetyczny.

Badania kinetyczne są ważne dla określenia, ile czasu produkt farmaceutyczny może spędzić na półce. Różne reakcje mogą wpływać na długość tego czasu, a szybkość tych reakcji zależy od warunków, takich jak pH, temperatura czy wilgotność.

Acetylosalicylan lizyny (LAS) przepisywany jest jako środek przeciwbólowy i przeciwzapalny pod handlową nazwą Aspegic. Hydroliza LAS prowadzi do salicylanu lizyny i kwasu octowego.



Hydroliza LAS może przebiegać na trzech różnych drogach: (a) jako katalizowana kwasem, (b) niekatalizowana i (c) katalizowana zasadą.

Jeśli [LAS] oznacza stężenie LAS w czasie 't', całkowita szybkość reakcji hydrolizy może być zapisana w postaci:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_0[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

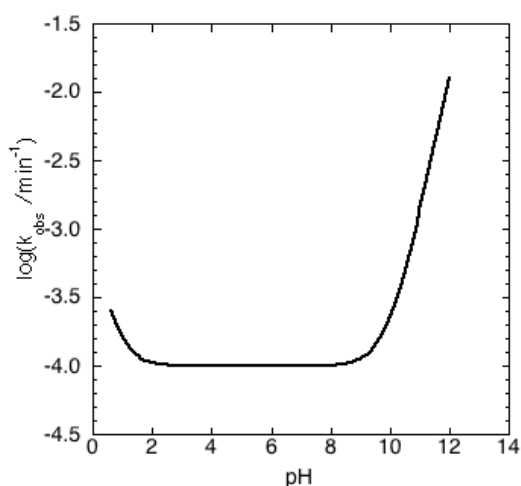
gdzie k_{H} , k_0 i k_{OH} oznaczają stałe szybkości, odpowiednio, dla katalizowanej kwasem, niekatalizowanej i katalizowanej zasadą drogi hydrolizy. Całkowita stała szybkości zdefiniowana jest jako:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1. Napisz wyrażenie dla k_{obs} zawierające wielkości k_{H} , k_0 , k_{OH} i $[\text{H}^+]$.

Przeprowadzono hydrolizę LAS w temp. 298,15 K, dla różnych wartości pH (od 0,50 to 13,0). Bardzo niskie początkowe stężenie LAS zapewniało, że pH nie ulegało zmianie w trakcie reakcji.

Poniższy rysunek pokazuje wpływ pH na hydrolizę LAS.



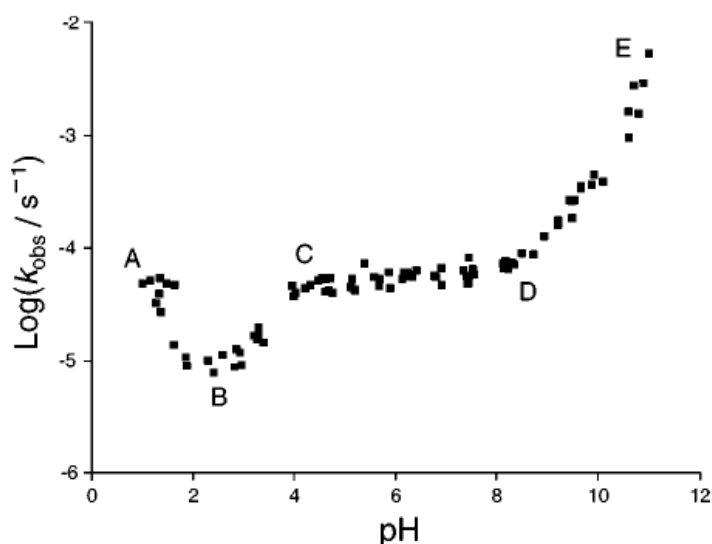
4.2.2. Które z następujących sformułowań jest/są prawidłowe?

- A) $k_{\text{obs}} \cong k_0$ dla pH = 12
- B) $k_{\text{obs}} \cong k_0$ dla pH = 5.0
- C) Szybkość reakcji wzrasta, gdy pH zmienia się od 0,5 do 1,0.
- D) Szybkość reakcji wzrasta, gdy pH zmienia się od 10 do 12.

4.2.3. Na podstawie diagramu i podanych niżej danych oblicz wartości k_H , k_0 i k_{OH} . Nie zapomnij o podaniu jednostek.

pH	1,300	5,300	12,180
$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1})$	-3,886	-4,000	-1,726

Kwas acetylosalicylowy, bardziej znany jako aspiryna, jest lekiem często stosowanym dla obniżenia gorączki, zmniejszenia bólu i stanu zapalnego. Podobnie jak w przypadku LAS, hydroliza aspiryny może także przebiegać na różnych drogach, w zależności od pH. Kształt zależności szybkości reakcji od pH dla aspiryny, dla temp. **333.15 K**, pokazany jest poniżej:



Dla hydrolizy aspiryny możliwe są następujące reakcje. W zależności od pH, dominować może jedna lub więcej tych reakcji:

- I. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- IV. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$
- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

4.3.1. Na podstawie diagramu: pH-szybkość reakcji i podanych wyżej reakcji zdecyduj, które z poniższych stwierdzeń jest/są prawidłowe. (pK_a aspiryny = 3,57 dla 333,15 K)

- a) w obszarze C-D dominuje reakcja IV
- b) w obszarze C-D dominuje reakcja V
- c) w obszarze D-E dominuje reakcja VI
- d) w obszarze A-B dominuje reakcja II

Osobny wykres zależności k_{obs} vs pH dla hydrolizy aspiryny potwierdził istnienie minimum dla odpowiedniej wartości pH. Dla temp. **290,15 K** wyznaczono następujące wartości stałych szybkości dla reakcji I, II i III:

k_{H} (reakcja I)	k_0 (reakcja II)	k_{OH} (reakcja III)
$1,99 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dzień}^{-1}$	$2,29 \cdot 10^{-4} \text{ dzień}^{-1}$	$3,18 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dzień}^{-1}$

Iloczyn jonowy wody w 290,15 K można przyjąć za równy $1.0 \cdot 10^{-14}$.

- 4.3.2.** Zakładając, że przebiegają tylko reakcje I, II and III, oblicz wartość pH odpowiadającą minimum k_{obs} .

Zadanie 5

5500 lat temu, w starożytnym Egipcie, ludzie nauczyli się po raz pierwszy, jak otrzymać niebieski barwnik. Dziś jest on znany pod nazwą błękitu egipskiego. Około 2000 lat później w starożytnych Chinach szeroko stosowany był inny barwnik, obecnie określany jako błękit chiński. Oba te barwniki cechuje podobna struktura, ale mają różny skład pierwiastkowy.

W nowoczesnym laboratorium łatwo jest odtworzyć starożytną metodę otrzymywania tych barwników.

W odniesieniu do ilości substancji przyjmij, że wszystkie związki, o których mowa w tym zadaniu, są czyste, a wydajność jest ilościowa.

Aby otrzymać **błękit egipski**, ogrzewa się 10,0 g minerału **A** z 21,7 g SiO_2 i 9,05 g of minerału **B** w 800–900°C, przez dłuższy czas. Uwalnia się przy tym 16,7 dm³ mieszaniny dwóch gazowych produktów (objętość zmierzona w 850°C i pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa (1.013 bar). Otrzymany pigment ma masę 34,0 g. Nie powstają żadne inne produkty. Gdy mieszanina gazów jest ochładzana, jeden z jej składników ulega kondensacji. Gdy pozostały gaz jest dalej ochładzany do 0°C, jego objętość obniża się do 3,04 dm³.

- 5.1.1.** Określ masę mieszaniny gazowej powstającej w trakcie ogrzewania **A** z **B** i SiO_2 .

- 5.1.2.** Wyznacz skład ilościowy tej mieszaniny gazów.

Kiedy 10,0 g minerału **A** jest ogrzewane z 21,7 g SiO_2 w nieobecności **B**, powstaje 8,34 dm³ produktów gazowych (zmierzonych w 850°C i pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa = 1.013 bar). Minerał **A** zawiera tylko jeden metal.

- 5.1.3.** Oblicz masę molową i wyznacz wzór minerału **B**. Wskazówka: jest to jonowe ciało stałe, nierozpuszczalne w wodzie i niezawierające wody krystalizacyjnej.

Aby otrzymać **błękit chiński**, należy użyć 17,8 g minerału **C** zamiast minerału **B** (zachowując takie same ilości minerału **A** i SiO_2 , jak dla błękitu egipskiego) i prowadzić reakcję w wyższych temperaturach. Poza barwnikiem powstają również gazowe produkty, w tych samych ilościach, co w procesie otrzymywania błękitu egipskiego.

5.1.4. Wyznacz wzór minerału C.

5.1.5. Wyznacz wzory błękitu egipskiego i błękitu chińskiego.

5.1.6. Wyznacz wzór minerału A.

Analiza elementarna niektórych próbek błękitu chińskiego wykazuje obecność śladów siarki. Doprowadziło to do wniosku, że zostały one otrzymane z użyciem innego niż **C** powszechnie występującego minerału.

5.2.1. Zaproponuj wzór minerału użytego zamiast C.

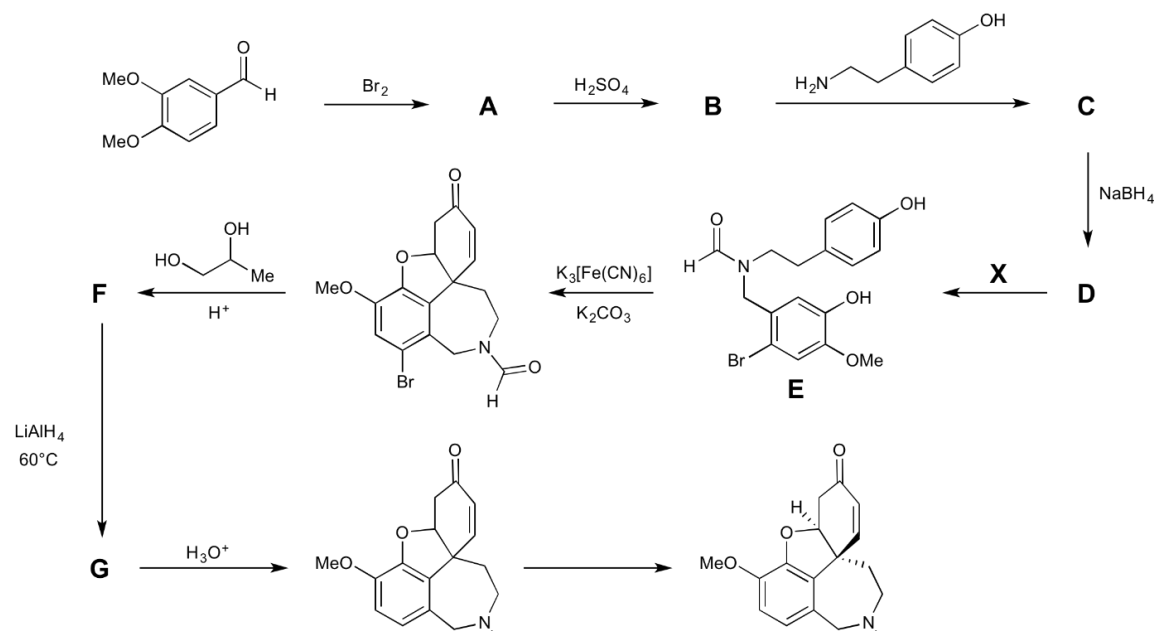
5.2.2. Czy temperatura syntezy błękitu chińskiego mogłaby być obniżona, gdyby ten minerał został użyty w zastępstwie **C** (**Tak/Nie**) ?

Jeśli do syntezy błękitu chińskiego użyjemy mniejszej ilości krzemionki niż w powyższym procesie, otrzymamy barwnik fioletowo-purpurowy: fiolet chiński. Używano go, między innymi, do barwienia słynnych żołnierzyków z terakoty.

5.3. Napisz wzór związku dwuskładnikowego, który powstaje w warunkach wymaganych dla fioleto chińskiego i jest przyczyną zmiany barwy.

Zadanie 6

Chociaż do tej pory nie znamy lekarstwa na chorobę Alzheimer'a, to jednak są już dostępne leki, które pozwalają w pewnym stopniu zapanować nad chorobami neurodegeneracyjnymi. Wśród nich są inhibitory acetylocholinoesterazy, których przykładem jest galantamina **1**. Ten związek może być wyizolowany z Kaukaskiego przebiśniegu, rodzimej rośliny Gruzji, jednakże otrzymanie dużych ilości tego związku do celów terapeutycznych wymaga drogi syntetycznej. Poniżej pokazany jest schemat syntezy galantaminy wykorzystywanej w przemyśle.

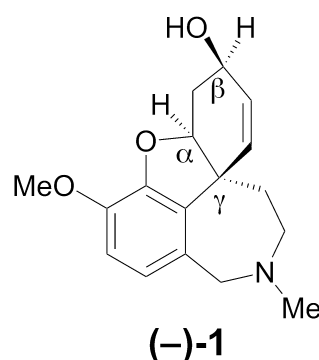


Uwagi dotyczące syntezy:

- Widmo ^1H NMR związku **A** wskazuje na obecność 2 aromatycznych protonów znajdujących się w ułożeniu *para*.
- **C** jest związkiem niestabilnym w warunkach wodnych, dlatego nie jest izolowany, ale raczej poddawany natychmiast reakcji z NaBH_4 przekształcającej go w **D**.

6.1.1. Zaproponuj struktury związków **A**, **B**, **C**, **D**, **F** i **G**.
Żadna z reakcji, z wyjątkiem końcowego przekształcenia przy pomocy L-selektridu, nie jest stereoselektywna. Dlatego w odpowiedziach nie jest potrzebne pokazywanie stereochemii.

6.1.2. Podaj wzór możliwego odczynnika **X**, który przekształca związek **D** w **E**.



Skręcalność optyczna materiału otrzymanego w wyniku rozdziału wynosiła $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, podczas gdy, mierzona w tych samych warunkach, czystego enancjomerycznie związku wynosi $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Możesz założyć, że jedynym optycznym zanieczyszczeniem jest drugi enancjomer.

Jednym ze sposobów opisanego czystości optycznej jest nadmiar enancjomeryczny (*ee*). Jest on zdefiniowany jako różnica w procentowej zawartości enancjomerów w mieszaninie. Na przykład gdy mieszanina zawiera 70% *R* i 30% *S*, to *ee* wynosi 40%.

6.2.1. Ile wynosi nadmiar enancjomeryczny rozdzielonego związku otrzymanego na drodze przemysłowej?

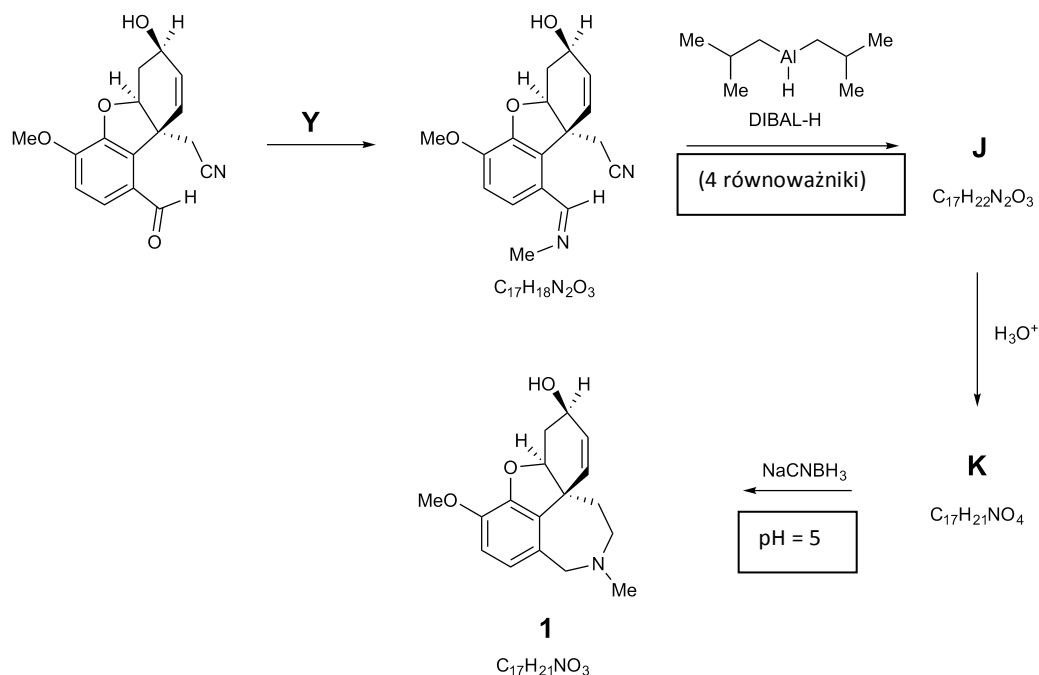
L-selektrid jest handlowym odczynnikiem, który stereoselektywnie przeprowadza końcową reakcję.

6.2.2. Podaj stereochemię zaznaczonych centrów chiralnych (α , β , γ) w związku **(-)-1** stosując oznaczenia *R* lub *S*.

α	β	γ
----------	---------	----------

6.2.3. Podaj wzór odczynnika, przy pomocy którego można przeprowadzić tę samą reakcję co z L-selektridem, przekształcając **H** w **1**. Nie musisz zwracać uwagi na stereoselektywność.

Alternatywna droga otrzymywania galantaminy przebiega z utworzeniem pierścienia siedmioczłonowego jako ostatniego pierścienia.

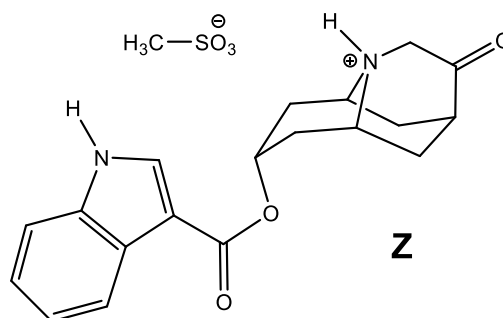


6.3.1. Podaj wzór związku **Y**, który jest potrzebny od przeprowadzenia pierwszego etapu syntezy.

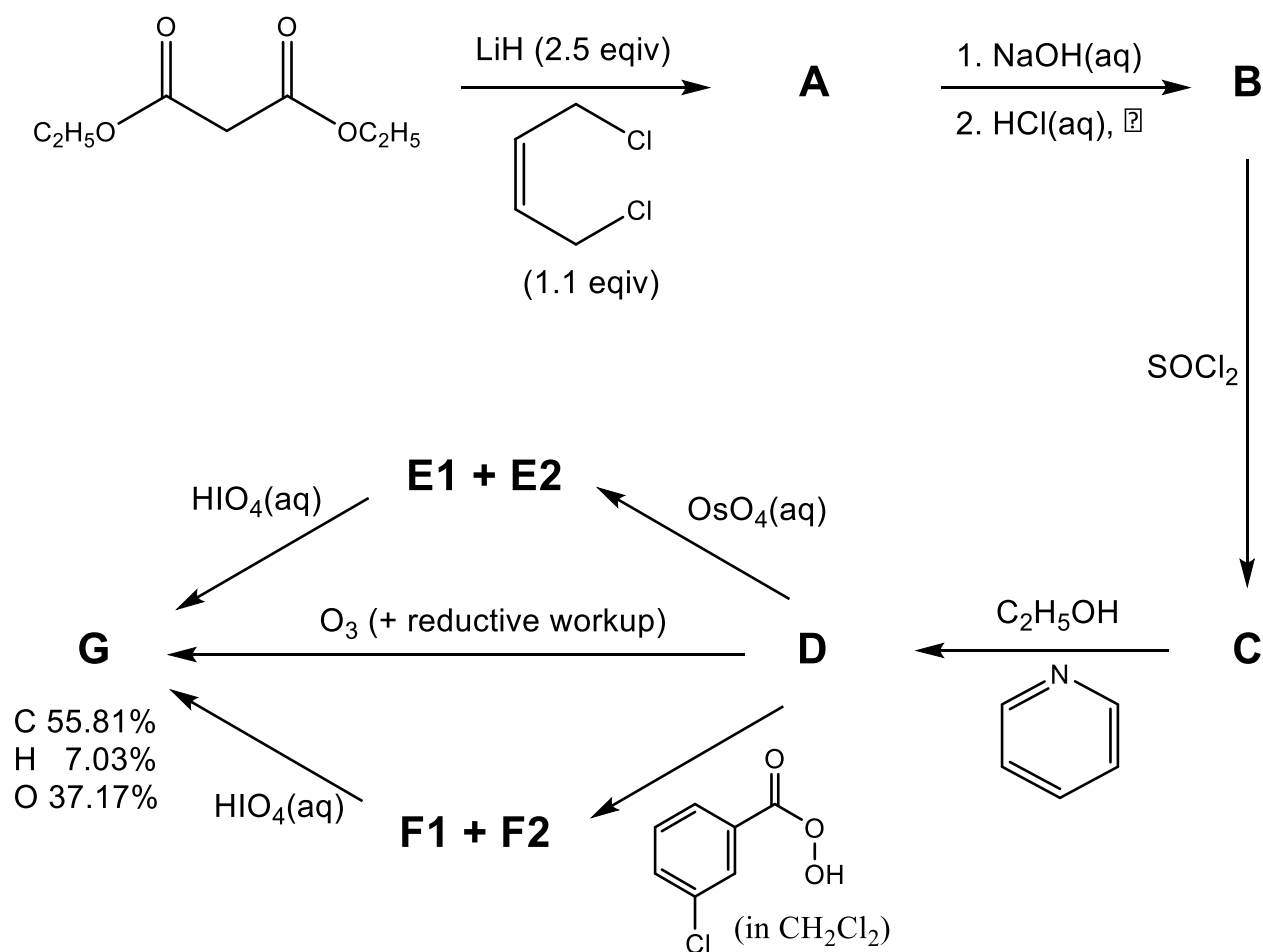
6.3.2. Zaproponuj struktury dla związków **J** i **K**.

Zadanie 7

To pytanie jest związane z syntezą mesylanu dolasetronu, **Z** (pokazanego po prawej stronie). Jest to lek sprzedawany pod handlową nazwą *Anzemet*, stosowany przy pooperacyjnych nudnościach i wymiotach.



Początkowe etapy syntezy są pokazane poniżej (equiv = równoważnik).

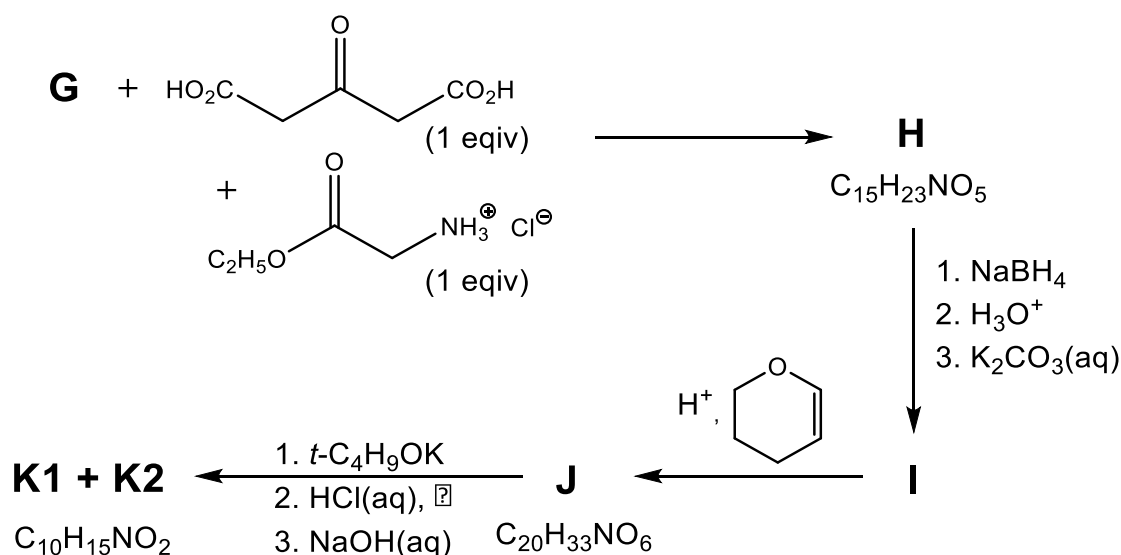


Pierwszy powstający cykliczny związek **A** składa się tylko z C, H i O. Związek **G** jest achiralny i może być otrzymany bezpośrednio ze związku **D** przy użyciu ozonu w warunkach redukcyjnych, lub poprzez stereoizomery **E1** i **E2** powstające z użyciem OsO_4 , lub poprzez stereoizomery **F1** i **F2** powstające z użyciem pokazanego nadkwasu.

7.1. Określ wzór empiryczny związku **G** na podstawie podanego składu procentowego.

7.2. Podaj struktury związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** i **G**.

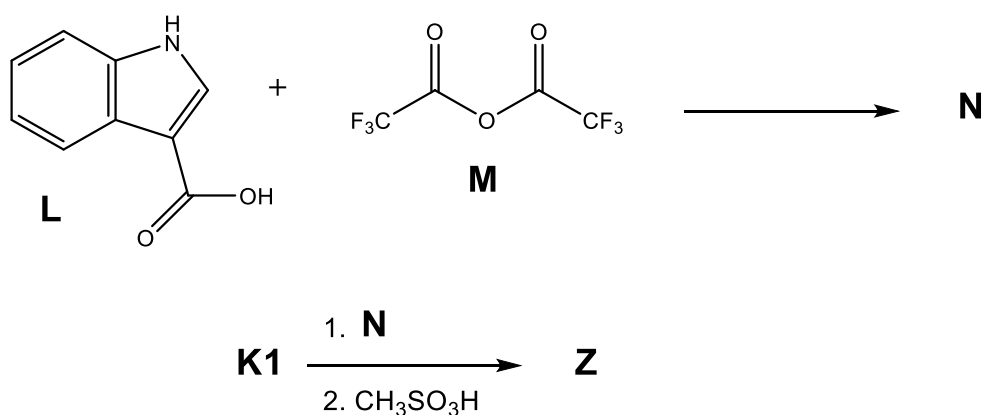
Związek **G** jest używany w następnym etapie syntezy, w warunkach buforowanych, z utworzeniem **H** (jako mieszaniny dwóch achiralnych diastereoizomerów). Redukcja **H** z użyciem NaBH_4 prowadzi do alkoholu **I** (jako mieszaniny czterech achiralnych diastereoizomerów). **I** reaguje z zakwaszonym dihydropiraniem z utworzeniem **J** (jako mieszaniny nawet większej liczby diastereoizomerów). **J** jest wtedy początkowo poddawany reakcji z zasadą *t*-butanolanową, a następnie ogrzewany z kwasem pod chłodnicą zwrotną. Końcowy etap polega na ekstrakcji **K** (jako mieszaniny dwóch diastereoizomerów), w słabo zasadowych warunkach. **K1** jest głównym produktem, a **K2** powstaje w mniejszej ilości. Związki te mogą być rozdzielone i **K1** jest wykorzystywany w ostatnich etapach syntezy.



7.3.1. Podaj struktury związków **H**, **I** i **J**. Nie ma potrzeby pokazywania różnych powstających diastereoizomerów.

7.3.2. Podaj struktury diastereoizomerów **K1** i **K2**.

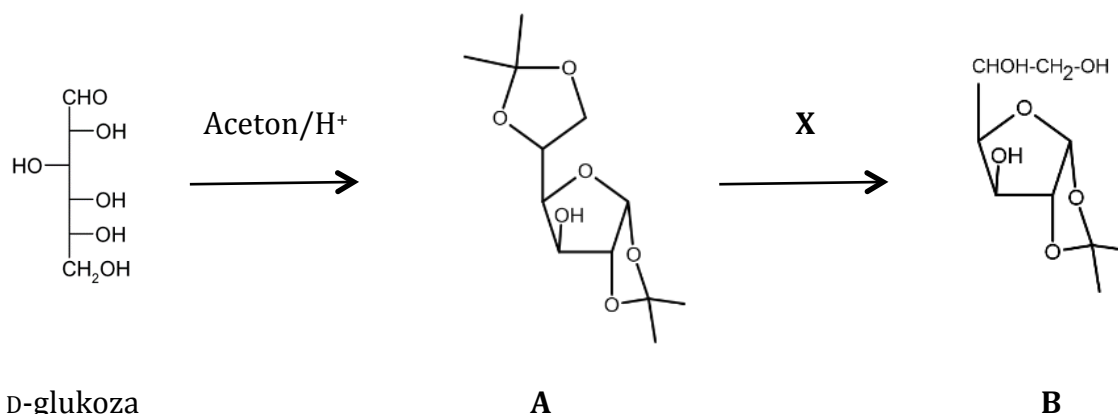
W ostatnim etapie syntezy **L** i **M** reagują z wytworzeniem związku pośredniego **N**. **N** reaguje z **K1** utworzeniem, po ekstrakcji, obojętnej aminy, z której powstaje związek docelowy po sprotonowaniu kwasem $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.



7.4. Podaj strukturę **N**.

Zadanie 8

Egzotyczny, ale biologicznie istotny analog cukru można otrzymać z D-glukozy w następujący sposób. Ogrzewanie mieszaniny D-glukozy i acetonu z kilkoma kroplami stężonego kwasu prowadzi do powstania diacetonidu **A**. Następnie **A** można selektywnie zhydrolizować do **B**.



8.1. Zaznacz prawdziwe odpowiedzi.

8.1.1. Które z podanych zdań jest prawdziwe?

- | | |
|---|--|
| ☐ A jest α izomerem. | ☐ A nie jest ani α , ani β izomerem |
| ☐ A jest β izomerem. | ☐ A jest mieszaniną izomerów α i β |

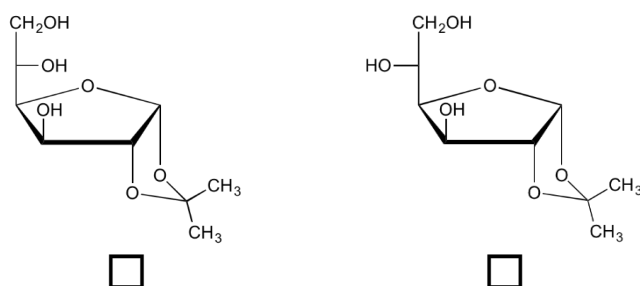
8.1.2. Które z podanych zdań jest prawdziwe?

- ☐ możemy otrzymać **A** tylko gdy jako wyjściowy związek użyjemy α -D glukozy
☐ możemy otrzymać **A** tylko jeśli jako wyjściowy związek użyjemy β -D glukozy
☐ możemy otrzymać **A** wychodząc zarówno z α - jak i z β -D glukozy

8.1.3. Który z poniższych odczynników można wykorzystać jako **X**, do selektywnej hydrolizy związku **A**?

- | | |
|--|--|
| ☐ 50% kwas octowy | ☐ stęż. H_2SO_4 |
| ☐ 6M HCl w wodzie | ☐ 1M wodny roztwór NaOH |
| ☐ 6M HCl w kwasie octowym | |

8.1.4. Która z poniższych struktur jest stereochemicznie poprawną strukturą związku **B**?

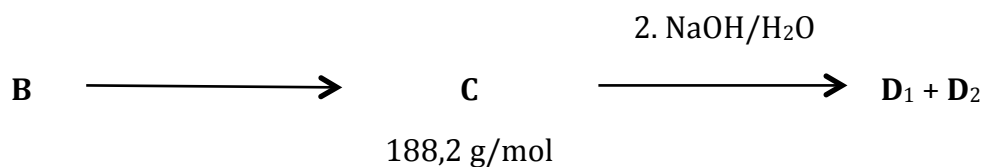


Żadna z nich

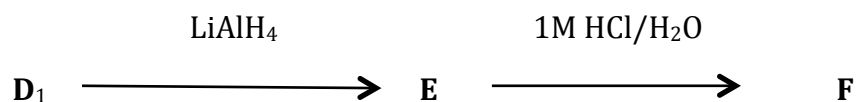
W wyniku reakcji **B** z metanadjodanem sodu powstaje **C**. Związek **C** poddany reakcji z wodnym roztworem NaCN, a następnie ogrzewany z 10% roztworem NaOH prowadzi do otrzymania mieszaniny dwóch diasterycznych związków **D**₁ i **D**₂. Związki te można rozdzielić przy użyciu chromatografii kolumnowej.

IO_4^-

1. NaCN

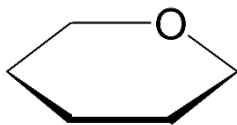


Reakcja **D**₁ z LiAlH₄, z następczym ogrzewaniem z 1M roztworem HCl prowadzi do otrzymania cukru **F**, który jest też produktem hydrolizy najbardziej rozpowszechnionego naturalnego polisacharydu.



8.2.1. Narysuj struktury związków **C**, **D**₁, **D**₂, **E** i **F** z uwzględnieniem stereochemii. Przedstaw F w postaci bardziej stabilnego izomeru zawierającego pierścień 6-członowy, wykorzystując podany szkielet pierścienia. W przypadku gdy absolutna chiralność atomu węgla nie jest znana, zastosuj linię falistą.

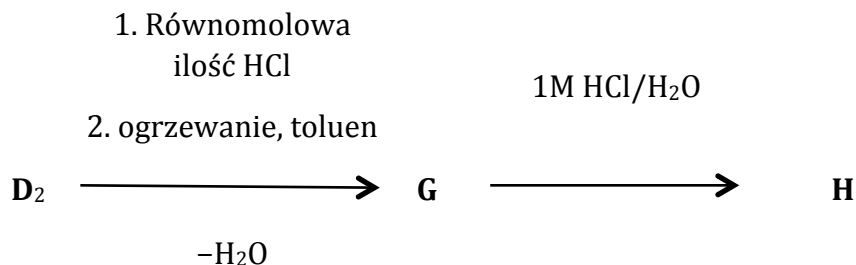
C	D ₁
D ₂	E

F**8.2.2.** Wybierz odpowiedź na pytanie:

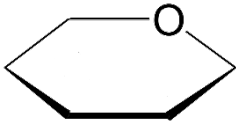
Sekwencja reakcji prowadząca z glukozy do związku **F** nie wydaje się użyteczna. Jednakże w niektórych przypadkach jest to najbardziej ekonomiczna droga otrzymania **F**. W jakim przypadku?

- ☐ związku **F** znakowanego ^{13}C na węglu 6
- ☐ związku **F** znakowanego ^{13}C na węglu 5
- ☐ związku **F** znakowanego ^{13}C na węglu 1
- ☐ związku **F** znakowanego ^{15}O w glikozydowej grupie OH
- ☐ w syntezie nietypowego izomeru związku **F**

Zobojętnienie **D**₂ z użyciem HCl, a następnie ogrzewanie w toluenie prowadzi do dehydratacji i utworzenia związku **G**, który w rozpuszczalnikach niezawierających wody ma strukturę trójcykliczną. Gotowanie związku **G** w 1M roztworze HCl prowadzi do otrzymania **H** (C₆H₁₀O₇). Związek **H** jest pochodną naturalnego cukru zawierającą pierścień 6-członowy. **H** jest składnikiem strukturalnym heparyny, polisacharydowego antykoagulantu wytwarzanego w naszych organizmach.

**8.3.1.** Narysuj strukturę **G** z uwzględnieniem stereochemii.

Narysuj **H** w postaci bardziej stabilnego izomeru zawierającego pierścień 6-członowy, używając podanego szkieletu pierścienia. W przypadku gdy absolutna chiralność atomu węgla nie jest znana, zastosuj linię falistą.

G	H 
----------	--

8.3.2. Wskaż prawidłową odpowiedź na pytanie:

W jaki sposób są połączone ze sobą pierścienie w związku **G**?

- ☐ oba połączenia są *cis*
- ☐ jedno połączenie jest *cis*, a jedno *trans*
- ☐ oba połączenia są *trans*

8.3.3. Wskaż prawidłową odpowiedź na pytanie:

Które z poniższych stwierdzeń są prawdziwe dla związku **H**? (Możesz wybrać więcej niż jedną opcję.)

- ☐ **H** jest cukrem redukującym (reaguje z odczynnikiem Fehlinga)
- ☐ **H** jest kwasem aldarowym (dikarboksylowa pochodna aldozy)
- ☐ **H** jest kwasem aldonowym (α -karboksylowa pochodna aldozy, C1 jest w grupie karboksylowej)
- ☐ **H** jest kwasem uronowym (ω -karboksylowa pochodna aldozy, C5 lub C6 jest w grupie karboksylowej)
- ☐ **H** jest ketozą
- ☐ **H** jest laktonem
- ☐ **H** jest cukrem D
- ☐ **H** jest achiralny
- ☐ **H** jest związkiem mezo



48. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Rozwiązania zadań teoretycznych

Zadanie 1

1.1 Na anodzie

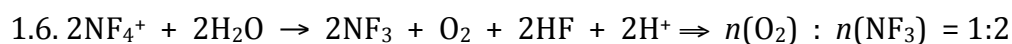


1.2. NF_3

1.3. Częstkowy ładunek dodatni na atomie azotu rośnie w szeregu: $\text{NH}_2\text{F} < \text{NHF}_2 < \text{NF}_3$, w tym samym kierunku rośnie przyciąganie między N i F.



lub inny silny akceptor fluoru (AsF_5 , BF_3)



1.7. Z proporcji $\text{NF}_3:\text{F}_2$ wynika, że anion także zawiera fluor. Ponadto, proporcja: początkowa ilość NF_4^+ : uwolniony F_2 = 1:2 i uwolniona zostaje cała ilość fluoru. W odniesieniu do składu $(\text{NF}_4)_x\text{AF}_y$ oznacza to $x:y = 1:4$.

$$\frac{8xM(\text{F})}{8xM(\text{F}) + xM(\text{N}) + M(\text{A})} = 0,656 \Rightarrow \frac{M(\text{A})}{x} = 65,7 \text{ g mol}^{-1}$$

Dla $x = 1$, masa atomowa A jest zbliżona do masy atomowej cynku, ale wtedy nie zostałaby uwolniona całkowita ilość fluoru. Dla $x = 2$ pierwiastkiem A jest ksenon i wzór związku ma postać: $(\text{NH}_4)_2\text{XeF}_8$.

Zadanie 2 .

2.1.1.

W komórce elementarnej znajdują się 2 atomy A i 4 atomy B. Atomy B to Cu.

Atomy B tworzą strukturę regularną ściennie centrowaną (fcc), a atomy A – strukturę regularną przestrzennie centrowaną (bcc). Liczba koordynacyjna atomów B wynosi 2, a atomów A – 4.

2.1.2.

O-O: połowa długości przekątnej komórki $\frac{1}{2} \times 427,0 \text{ pm} \times \sqrt{3} = 369,8 \text{ pm}$

Cu-O: $\frac{1}{4}$ długości przekątnej komórki $\frac{1}{4} \times 427,0 \text{ pm} \times \sqrt{3} = 184,9 \text{ pm}$

Cu-Cu: połowa długości przekątnej ściany: $\frac{1}{2} \times 427,0 \text{ pm} \times \sqrt{2} = 301,9 \text{ pm}$

2.1.3. Objętość komórki elementarnej = $(427,0 \text{ pm})^3$. Masa komórki elementarnej wynosi $(4M_{\text{Cu}} + 2M_{\text{O}})/N_{\text{A}}$. Gęstość wynosi $6,106 \text{ g/cm}^3$.

2.2. Z tysiąca atomów Cu 998 to Cu(I), a dwa to Cu(II). Dla zrównoważenia ładunku anionów, dwa miejsca Cu muszą zostać zwolnione. Procent pustych miejsc w sieci krystalicznej to $2/1002 \approx 0,2\%$. Skoro brakuje $0,2\%$, to $x = 0,004$.

2.3.

$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$ (akceptowane były także wodorotlenki miedzi(II) i węglany)

$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

2.4. $\Delta_f G(\text{CuO}) = -156000 \text{ J mol}^{-1} + 84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times T$

$\Delta_f G(\text{Cu}_2\text{O}) = -170000 \text{ J mol}^{-1} + 72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times T$

Obie entalpie swobodne tworzenia są ujemne w zakresie temperatur $500 - 1500 \text{ K}$, a zatem tlenki są bardziej trwałe od pierwiastków. Miedź nie jest trwała.

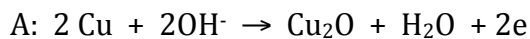
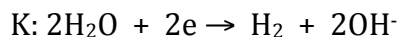
Dla procesu konwersji: $2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$

$\Delta_r G = 142000 \text{ J mol}^{-1} - 96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times T$

Entalpia swobodna reakcji jest ujemna powyżej 1480 K .

CuO jest trwały poniżej 1480 K, a Cu₂O – poniżej 1480 K.

2.5.

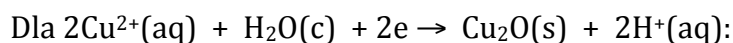
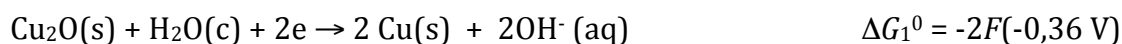


2.6.1.



2.6.2. Jeśli pH jest zbyt wysokie, wytrąca się Cu(OH)₂. Iloczyn rozpuszczalności $K_{\text{sp}} \geq 0,1[\text{OH}^-]^2$, stąd $\text{pH} \leq 5,15$.

2.6.3. Potencjał procesu katodowego ($2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$) zależy od pH. Potencjał standardowy procesu katodowego można obliczyć w następujący sposób:



$$\Delta G^0 = -\Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0 + 2\Delta G_3^0$$

$$E^0 = -\Delta G^0/2F = 0,36 \text{ V} + 2 \times 0,337 \text{ V} - (RT/F) \ln K_w = 0,208 \text{ V}$$

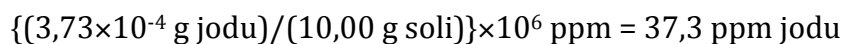
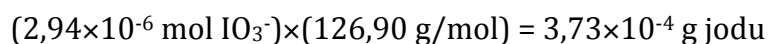
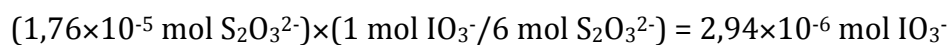
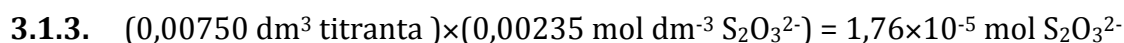
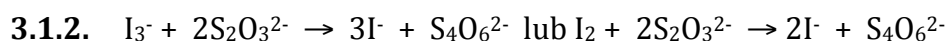
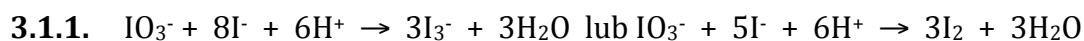
Potencjał katodowej produkcji Cu₂O zależy od stężeń:

$$E = 0,208 + 0,059/2 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,208 + (0,059/2) \times \log \{[\text{Cu}^{2+}]^2/[\text{H}^+]^2\}$$

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{Cu}^{2+}]/23600$$

$$\text{pH} = 2,69$$

Zadanie 3



3.2.1.

W eksperymencie: $|E| = -(RT/nF) \ln \{[Ag^+]_{ogniwo}/[Ag^+]_{odn}\} = 0,0591 \times \log[Ag^+]$

W eksperymencie A ($[Cl^-] = 0$) ostry punkt końcowy ma miejsce dla $n(\text{dodany } Ag^+) = n(I^- \text{ początkowo obecny})$, a zatem wytrącanie $AgI(s)$ jest zasadniczo całkowite w każdym punkcie krzywej miareczkowania. Rozważając przykładowo $5,0 \mu\text{mol}$ dodanych jonów Ag^+ , otrzymujemy:

$$[I^-] = [I^-]_0 - 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$|E| = 0,622 \text{ V} - 0,0591 \times \log [Ag^+] \Rightarrow 3,2 \times 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_{spI} = [Ag^+][I^-] = 1,6 \times 10^{-16}$$

3.2.2. W eksperymencie B, w trakcie miareczkowania za pomocą $[Cl^-] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$, to, że potencjał przestaje się zmieniać dla $n(Ag^+ \text{ dodane}) \geq 11,8 \mu\text{mol}$ musi wynikać z wytrącania $AgCl(s)$ (wysokie stężenie chlorków utrzymuje wtedy praktycznie stałe stężenie Ag^+ w roztworze). Zatem w tym zakresie:

$$|E| = 0,517 \text{ V} = -0,0591 \times \log[Ag^+] \Rightarrow [Ag^+] = 1,6 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_{spCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,6 \times 10^{-10}$$

3.2.3.

Istnieją różne warianty rozwiązania tego zagadnienia. Jeden z nich w celu obliczenia K_1 odwołuje się do punktu, w którym $AgCl(s)$ zaczyna się wytrącać (w przybliżeniu jest to $11,8 \mu\text{mol}$ dodanych jonów Ag^+). W tym punkcie $[Ag^+] = 1,6 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$, $[Cl^-] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$ (patrz wyżej).

Prawie cała ilość ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) oryginalnie obecnych jodków uległa wytrąceniu w postaci $9,9 \mu\text{mol}$ AgI , ponieważ $[I^-] = K_{spI}/[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Całkowita ilość Ag w roztworze = $11,8 \mu\text{mol} - 9,9 \mu\text{mol} = 1,9 \mu\text{mol}$.

$[AgCl_2^-] = 1,9 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ (ponieważ stężenie wolnych jonów Ag^+ wynosi tylko $1,6 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$)

$$K_f = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2} = \frac{1,9 \cdot 10^{-6}}{1,6 \cdot 10^{-9} \cdot (0,100)^2} = 1,2 \cdot 10^5$$

Dla $11 \mu\text{mol}$ Ag^+ sprawdza się taki sam sposób postępowania.

Alternatywny sposób rozwiązywania polega na szukaniu punktu równoważności, w którym:

$$|E| = 0,558 \text{ V} = -0,0591 \times \log[\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 3,62 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

Ze względu na obecność AgI:

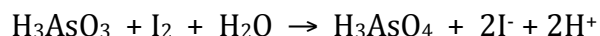
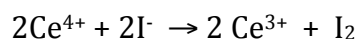
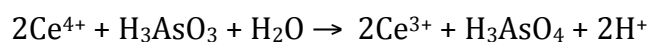
$$[\text{I}^-] = K_{\text{spI}}/[\text{Ag}^+] = 4,42 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Ilości rozpuszczonego jodu i srebra są równoważne:

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-] \Rightarrow [\text{AgCl}_2^-] = 4,42 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2} = \frac{4,42 \cdot 10^{-7}}{3,62 \cdot 10^{-10} \cdot (0,100)^2} = 1,2 \cdot 10^5$$

3.3.1.



3.3.2.

Odczynnikiem ograniczającym jest Ce(IV), którego zawartość wynosi < 10% stężenia H_3AsO_3 , tak więc jedynie stężenie Ce(IV) ulega znacznej zmianie w trakcie trwania reakcji. (I jest katalizatorem i jako taki nie ulega zużyciu). Zatem rząd reakcji względem Ce(IV) można wywnioskować z przebiegu reakcji w czasie. Na pierwszy rzut oka wydaje się, że reakcja jest rzędu pierwszego. Można to zweryfikować obliczając wartości wyrażenia $-\ln(A/A_0)(1/t)$, które powinny wtedy być stałe i równe k_{obs} :

t [s]	k_{obs} , [s ⁻¹], eksp. 1	k_{obs} , [s ⁻¹], eksp. 2	k_{obs} , [s ⁻¹], eksp. 3
20	0,0290	0,0328	0,0148
40	0,0286	0,0310	0,0147
60	0,0284	0,0305	0,0146
80	0,0284	0,0305	0,0146
100	0,0382	0,0302	0,0145
Średnia	0,0285	0,0310	0,0146

Zatem $n = 1$.

Ponadto z tego, że k_{obs} nie ulega zmianie (w granicach 10%) między eksperymentem 1 i eksperymentem 2, mimo dwukrotnie zmniejszonego stężenia $[\text{H}_3\text{AsO}_3]$, wynika $m=0$. Z kolei porównanie wyników eksperymentu 1 i 3 pokazuje, że dwukrotne obniżenie stężenia jodków powoduje także dwukrotne obniżenie obserwowanej stałej szybkości, a zatem $p = 1$.

$k = k_{\text{obs}}/[I^-]$, co – odpowiednio dla eksperymentów 1-3 - prowadzi do wartości:
 $1,99 \times 10^4$, $2,17 \times 10^4$ i $2,04 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Średnia tych wartości to $2,07 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3.3.

$t \text{ [s]}$	$-\ln(A/A_0) \times (1/t) \text{ [s}^{-1}\text{]}$
20	0,0177
40	0,0177
60	0,0177
80	0,0176
100	0,0177

Zatem $k_{\text{obs}} = 0,0177 \text{ s}^{-1} = k[I^-] = (2,07 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})[I^-]$.

$[I^-] = 8,55 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

Ze względu na to, że roztwór soli został rozcieńczony o faktor $(2,95 \text{ cm}^3)/(0,050 \text{ cm}^3) = 41$, stężenie oryginalnego roztworu soli wynosiło $41 \times (8,55 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3) = 3,51 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

$(3,51 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3)(0,01000 \text{ dm}^3) = 3,51 \times 10^{-7} \text{ mol I w próbce}$.

$(3,51 \times 10^{-7} \text{ mol I})(126,90 \text{ g/mol}) = 4,45 \times 10^{-5} \text{ g jodu}$

$\{(4,45 \times 10^{-5} \text{ g jodu})/(1,000 \text{ g soli})\} \times 10^6 \text{ ppm} = 44,5 \text{ ppm I}$

Zadanie 4

4.1.1. Pomiar 1 i 2 – szybkość podwaja się, gdy stężenie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jest dwukrotnie większe. Rząd względem $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1$.

Pomiar 3 i 4 – szybkość reakcji nie zmienia się ze stężeniem dioksanu. Rząd względem dioksanu = 0.

Szybkość początkowa = $k[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$; średnia wartość $k = 6,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Zmiana stężenia dioksanu: $(40,00 - 0,35) \mu\text{g dm}^{-3} / 88,1 \text{ g mol}^{-1} = 0,450 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

$[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 5,00 \mu\text{mol dm}^{-3}$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]_t = 4,55 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

$4,55 = 5,00 \exp(-6,65 \times 10^{-3} t)$

$t = 14,2 \text{ minut}$.

4.1.2.

$$k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{Ag}^{3+}] - k_3[\text{Ag}^{3+}][\text{D}] = 0$$

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[\text{D}]}$$

$$\text{Szybkość utleniania} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{D}][\text{Ag}^+]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [\text{D}]}$$

4.1.3. A, C

$$4.2.1. \quad k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}} \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

4.2.2. B, D

4.2.3. Dla pH = 5,30 dominuje k_0 .

$$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}) = -4,000 \Rightarrow k_{\text{obs}} = k_0 = 1,00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

Dla pH = 12,18 $[\text{OH}^-] = 0,01514 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}) = -1,726 \Rightarrow k_{\text{obs}} = 1,88 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$; k_0 można zaniedbać.

$$k_{\text{OH}} = k_{\text{obs}}/[\text{OH}^-] = 1,24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Dla pH = 1,30, $[\text{H}^+] = 0,0501 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}) = -3,886 \Rightarrow k_{\text{obs}} = 1,30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0$; k_0 nie można zaniedbać

$$k_{\text{H}} = \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{H}^+]} = \frac{3,0 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}}{0,0501 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$k_{\text{H}} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

4.3.1. b, c

$$4.3.2. \quad k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}} \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

W minimum tej zależności pochodna przyjmuje wartość zero:

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{d[\text{H}^+]} = k_{\text{H}} - k_{\text{OH}} \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]^2} = 0$$

$$[\text{H}^+]_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}} K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}$$

$$\text{pH}_{\text{min}} = \frac{1}{2} pK_{\text{w}} + \frac{1}{2} \log \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{OH}}} = 2,40$$

Alternatywne rozwiązanie, niewymagające obliczeń, przedstawia się następująco:

k_{obs} przyjmuje wartość minimalną, gdy $k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}} \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$ jest minimalne. Sytuacja ta ma miejsce, gdy oba człony są równe. Zatem w minimum:

$$k_{\text{H}}[\text{H}^+] = k_{\text{OH}} \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}} K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}$$

$$\text{pH}_{\text{min}} = \frac{1}{2} pK_{\text{w}} + \frac{1}{2} \log \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{OH}}} = 2,40$$

Zadanie 5

5.1.1. $m = 10,0 + 21,7 + 9,05 - 3,40 = 6,75 \text{ g}$

5.1.2. W temp. 850°C liczba moli gazowego produktu wynosi:

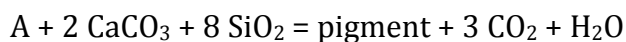
$$n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0,0167 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (850^\circ\text{C} + 273 \text{ K})} = 0,181 \text{ mol}$$

a w temp. 0°C:

$$n_2 = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0,00304 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (273 \text{ K})} = 0,136 \text{ mol}$$

Różnica 0,045 mola odpowiada prawdopodobnie wodzie, która ulega kondensacji. Stąd masa gazu w 0°C wynosi $m = 6,75 - 0,045 \times 18 = 5,94 \text{ g}$, a masa molowa jest równa $m/n_2 \approx 44 \text{ g/mol}$. Biorąc pod uwagę, że w grę wchodzi minerały oraz że temperatura była wysoka, dochodzimy do wniosku, że pozostałym gazem jest CO_2 . Gaz utworzony w 850°C zawiera 0,045 mola H_2O i 0,136 mola CO_2 .

- 5.1.3.** Ogrzewanie minerału **A** z samym SiO_2 wytwarza połowę gazów wywiązujących się w obecności **B**. Zatem **B** powinno tworzyć pozostałość $0,181/2 = 0,0905 \text{ mol}$ gazów i stanowi węglan pewnego metalu. Jeśli jest to czysty CO_2 , to masa molowa **B** przypadająca na grupę węglanową wynosi $9,05 \text{ g}/0,0905 \text{ mol} = 100 \text{ g mol}^{-1}$. Masa molowa grupy CO_3 wynosi 60 g mol^{-1} , zatem masa molowa metalu przypadająca na grupę karbonylową to 40 g mol^{-1} . Zatem jest to wapń, a wzór soli **B** to CaCO_3 .
- 5.1.4.** Analogicznie do rozważań z poprzedniego punktu, masa molowa **C** na grupę karbonylową wynosi $17,8 \text{ g}/0,0905 \text{ mol} = 97 \text{ g mol}^{-1}$. Masa molowa metalu przypadająca na grupę karbonylową to 137 g mol^{-1} . Metalem jest bar, a wzór soli to BaCO_3 .
- 5.1.5.** Biorąc pod uwagę molowe proporcje znanych związków, można napisać ogólne równanie powstawania błękitu egipskiego:



Skład błękitu egipskiego można zapisać jako $2\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot n\text{Me}_x\text{O}_y$. Tlenek Me_xO_y powstaje z minerału **A**. Szukamy masy molowej $n\text{Me}_x\text{O}_y$:

$$M(\text{pigment}) = M(2\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2) + M(n\text{Me}_x\text{O}_y)$$

$$M(\text{pigment}) = 2M(\text{CaCO}_3) \frac{m(\text{pigment})}{m(\text{CaCO}_3)}$$

$$M(n\text{Me}_x\text{O}_y) = 2M(\text{CaCO}_3) \frac{34,0 \text{ g}}{9,05 \text{ g}} - M(2\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2) \approx 159 \text{ g mol}^{-1}$$

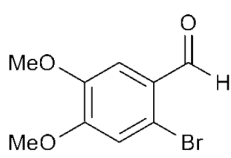
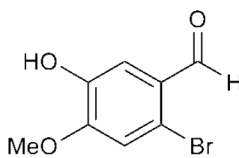
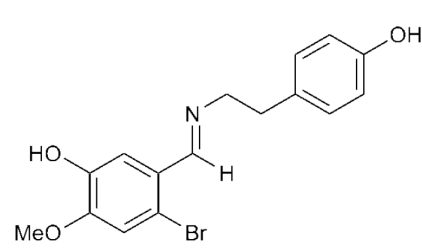
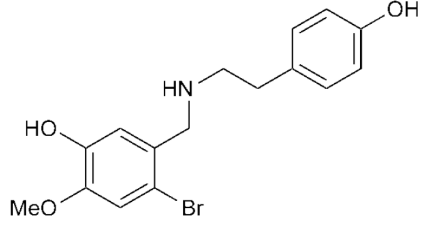
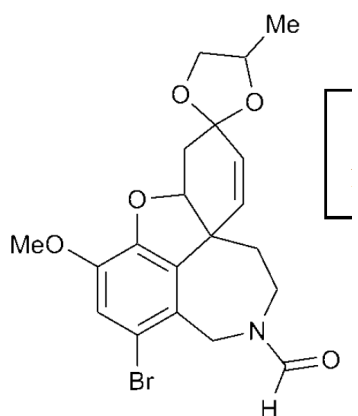
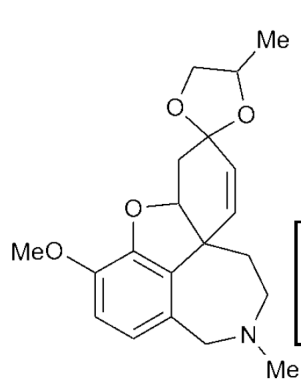
Próbujemy różnych wartości n , x i y (przynajmniej od 1 do 3) i dochodzimy do wniosku, że jedyna możliwość to $n = 2$, $x=y=1$, a $\text{Me} = \text{Cu}$. Potwierdza to błękitny kolor pigmentu.

Zatem wzór błękitu egipskiego to $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, a błękitu chińskiego to $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$.

- 5.1.6.** Pod wpływem ogrzewania **A** przechodzi w 2CuO , 1CO_2 i $1 \text{H}_2\text{O}$. Oznacza to, że **A** jest malachitem $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.
- 5.2.1.** BaSO_4 – najbardziej trwały związek zawierał Ba i S, w przyrodzie występuje jako minerał baryt.
- 5.2.2.** Nie. BaSO_4 jest bardziej trwały niż BaCO_3 .
- 5.3.** Cu_2O (połączenie barwy czerwonej z niebieską prowadzi do purpurowego zabarwienia)

Zadanie 6

6.1.1.

A 	B 
C 	D 
E 	F 

6.1.2.

CH₃CH₂COOH lub inny możliwy do zastosowania odczynnik (0 pkt za kwas mrówkowy)

6.2.1. Jeśli x oznacza udział procentowy (-) enancjomeru:

$$x(-415) + (1-x)(415) = -400$$

$$x = 815/830$$

$$ee = (815/830) - (15/830) = 800/830 = 0,964 \text{ lub } 96,4\%$$

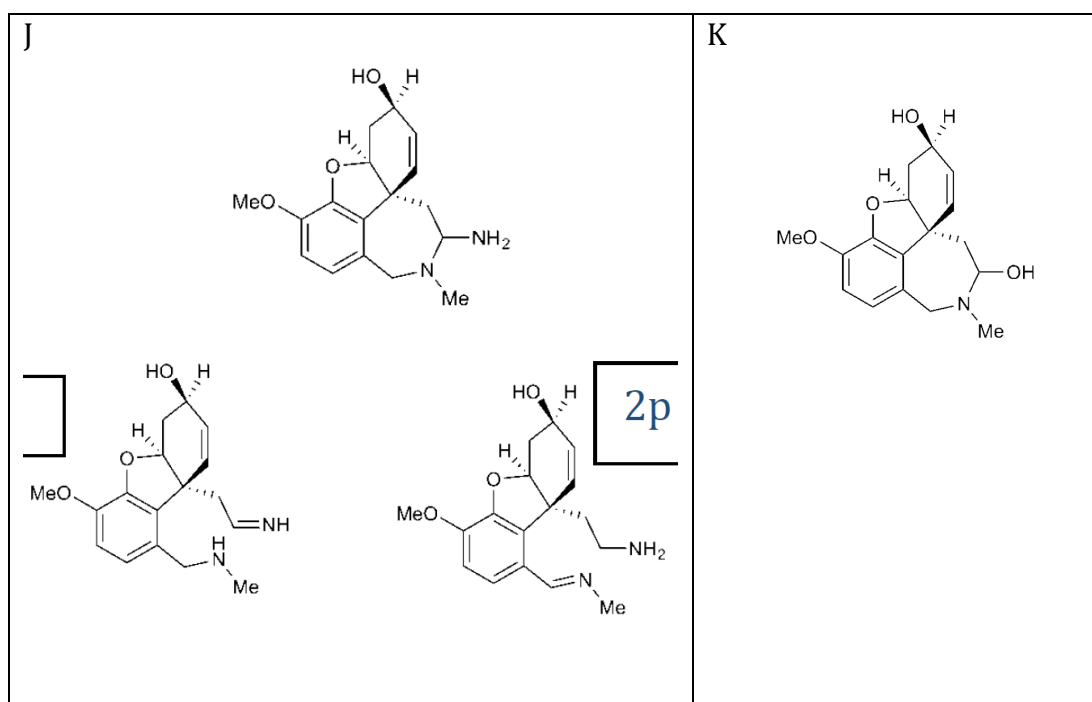
6.2.2.

α	S	β	R	γ	S
----------	---	---------	---	----------	---

6.2.3. NaBH_4 , LiAlH_4 itd.

6.3.1. CH_3NH_2

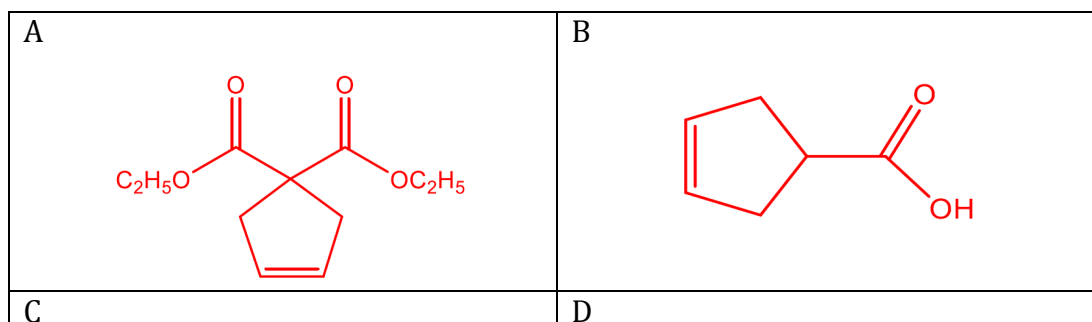
6.3.2.

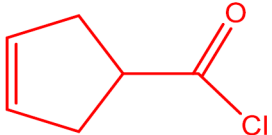
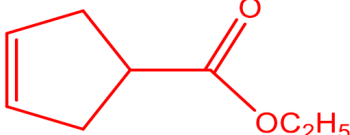
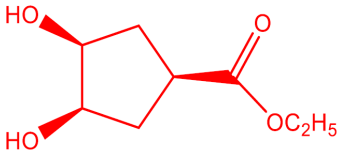
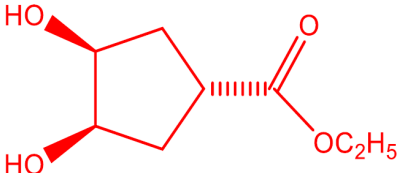
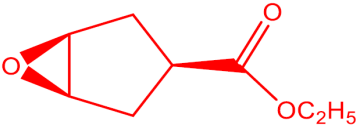
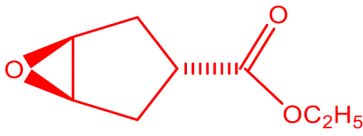
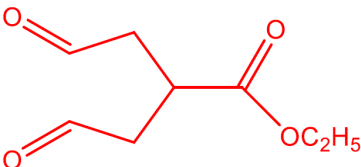


Zadanie 7

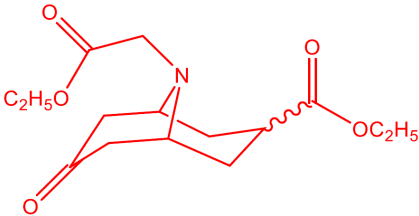
7.1. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$

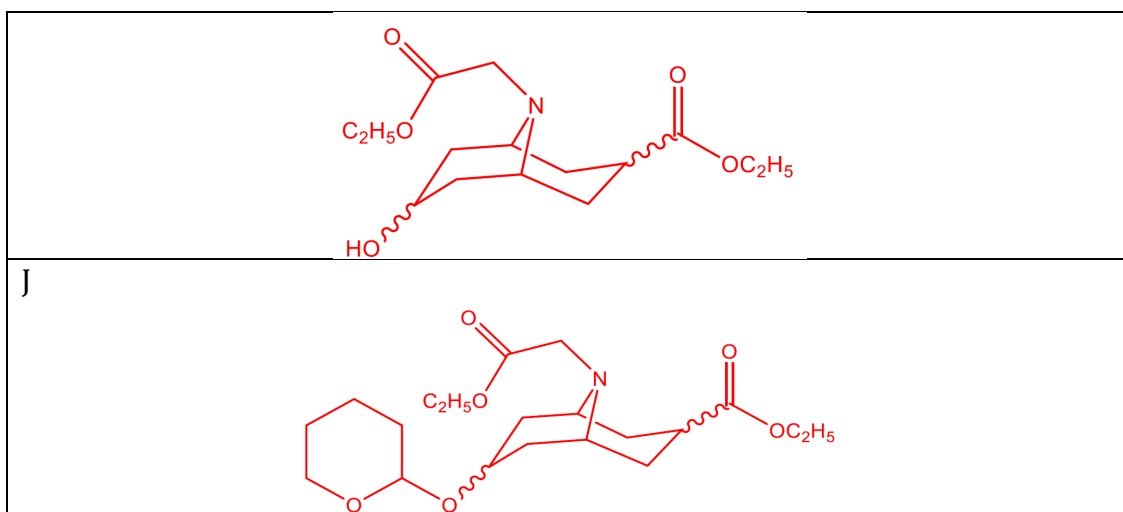
7.2.



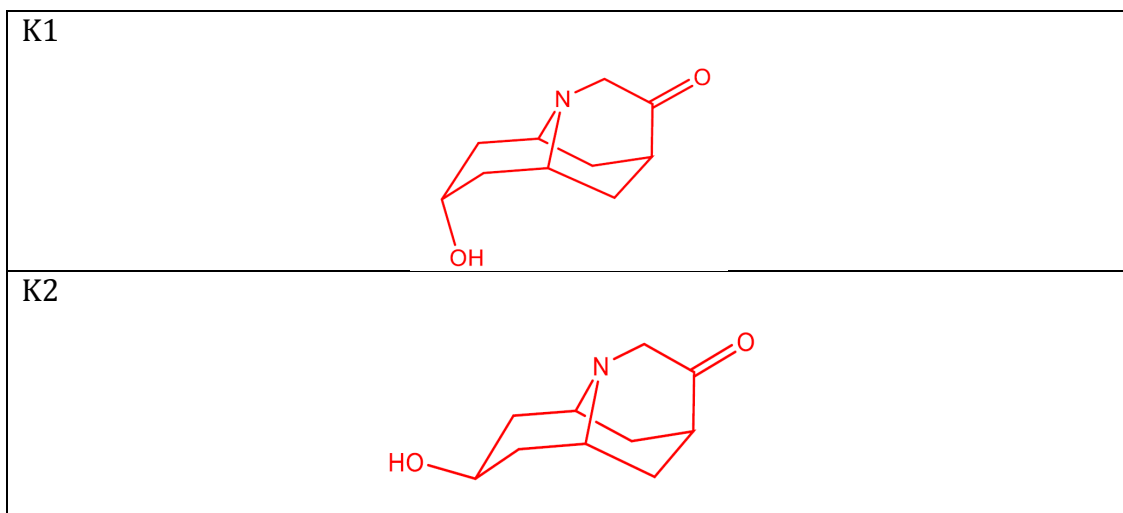
	
E1 i E2	
	
F1 i F2	
	
G	
	

7.3.1.

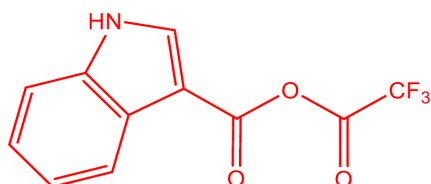
H

I



7.3.2.



7.4. Struktura N:



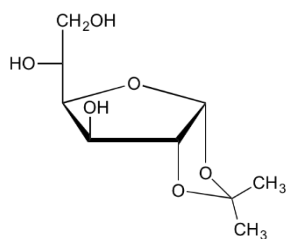
Zadanie 8

8.1.1. A jest α izomerem.

8.1.2. możemy otrzymać A wychodząc zarówno z α - jak i z β -D glukozy

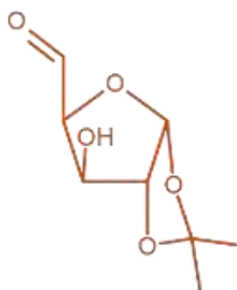
8.1.3. 50% kwas octowy

8.1.4. Która z poniższych struktur jest stereochemicznie poprawną strukturą związku B?

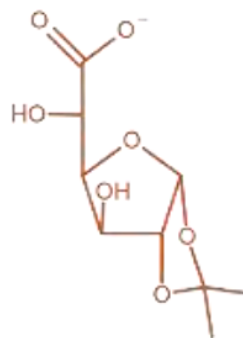


8.2.1.

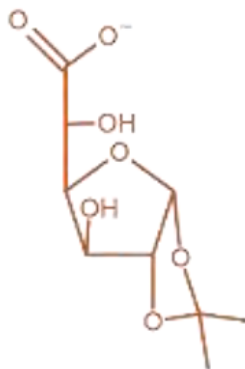
C



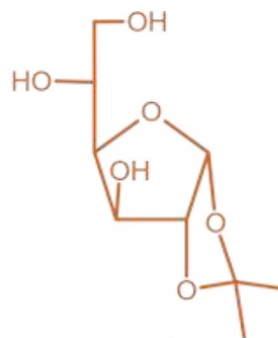
D₁

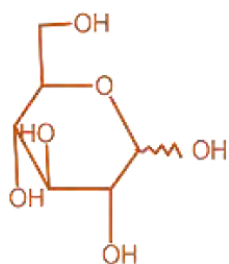


D₂



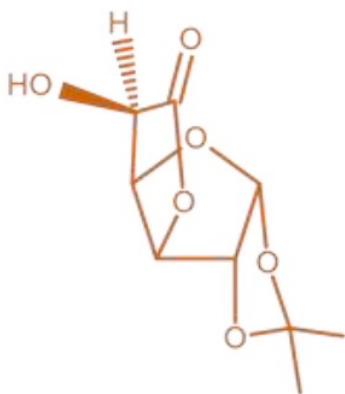
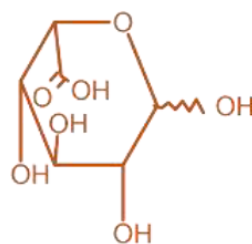
E



F

8.2.2. - związku **F** znakowanego ^{13}C na węglu 6

8.3.1.

G**H**

8.3.2. - oba połączenia są *cis*

8.3.3. - **H** jest cukrem redukującym (reaguje z odczynnikiem Fehlinga)
 - **H** jest kwasem uronowym (ω -karboksylowa pochodna aldozy, C5 lub C6 jest w grupie karboksylowej)



48. Międzynarodowa
Olimpiada Chemiczna

Zadania laboratoryjne Część I.

Instrukcje

- Rozpocznij pracę dopiero po wydaniu polecenia START. Zawody składają się z dwóch części. Na Część I (Zadanie 1) przeznaczone jest 100 minut. Po tym czasie będziesz musiał opuścić laboratorium na 30 minut.
- Część I zawodów (Zadanie 1) zawarta jest na 5 stronach, a Arkusz Odpowiedzi zajmuje 3 strony.
- Stosuj się do zasad bezpieczeństwa podanych w zadaniach przygotowawczych. Pierwsze odstępstwo od tych zasad spowoduje otrzymanie ostrzeżenia. Drugie ostrzeżenie jest równoznaczne z dyskwalifikacją.
- Przez cały czas pobytu w laboratorium noś fartuch laboratoryjny i okulary ochronne. Jeśli potrzebujesz okularów o Twoim rozmiarze, poproś o nie asystenta.
- Używaj wyłącznie długopisu, markera i kalkulatora dostarczonych przez Organizatorów. Markera nie używaj do pisania na papierze, jest on przeznaczony wyłącznie do nanoszenia oznaczeń na szklanych lub plastikowych naczyniach laboratoryjnych.
- Upewnij się, że Twój kod zawodnika znajduje się na każdej stronie Arkusza Odpowiedzi.
- Wszystkie odpowiedzi muszą być zapisane w odpowiednich miejscach Arkusza Odpowiedzi. Żadne informacje zapisane w innych miejscach nie będą oceniane. Jeśli potrzebujesz przestrzeni na brudnopis, użyj w tym celu odwrotnych stron Arkusza Odpowiedzi.
- Nie ma dostępu do zlewów w laboratorium. Masz do dyspozycji wystarczającą ilość sprzętu laboratoryjnego. Tylko kilka elementów wymaga ponownego użycia. Przemij je starannie za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika i wylej zlewki do odpowiedniego zbiornika. Jeśli to potrzebne, użyj szczotki do mycia. Woda destylowana i papierowe chusteczki są dostępne w dowolnych ilościach.
- Ciekłe odpadki należy umieszczać w zbiorniku z etykietą "LIQUID WASTE". Odpadków, takich jak papierowe chusteczki, plastikowe elementy itp. nie należy umieszczać w tym pojemniku, lecz wyrzucać do koszy na śmieci w laboratorium.
- Nie zakłada się, że odczynniki i sprzęt będą uzupełniane lub wymieniane. Każde takie zdarzenie (inne niż pierwsze w trakcie trwania zawodów, co jest dozwolone) spowoduje utratę 1 punktu z 40 przeznaczonych na zadania laboratoryjne.
- Podnieś rękę, jeżeli masz pytanie dotyczące bezpieczeństwa lub potrzebujesz przerwy na wyjście do toalety albo chciałbyś napić się wody.
- Po zakończeniu tej części zawodów, włóż Arkusz Odpowiedzi do załączonej koperty i połóż ją na stole. Nie zaklejaj koperty. Nie będziesz już miał dostępu do Arkusza Odpowiedzi z tej części zawodów.
- Musisz zakończyć pracę natychmiast po wydaniu polecenia STOP. Opóźnienie w wykonaniu tego polecenia może spowodować unieważnienie zawodów. Nie opuszczaj swojego miejsca, dopóki nie uzyskasz na to pozwolenia od asystentów. Możesz zatrzymać tekst zadania.
- Oficjalna anglojęzyczna wersja zadań jest dostępna wyłącznie na życzenie, w celu wyjaśnienia ewentualnych wątpliwości.

Sprzęt laboratoryjny

Element	Ilość
Do wszystkich zadań, na stanowisku zbiorczym	
Lateksowe rękawice różnych rozmiarów – wybierz swój rozmiar	-
Wyposażenie do wszystkich zadań, dla każdego zawodnika, na stole laboratoryjnym	
Statyw do probówek (60 otworów)	1
Chusteczki papierowe (można poprosić o dodatkową ilość)	5
Pisak – marker	1
Szklany pręt do mieszania, 20 cm	1
Lejek polipropylenowy, średnica 3,5 cm	1
Kubek plastikowy (miękki)	3
Kubek plastikowy (twardy)	1
Do wszystkich zadań, dla każdego zawodnika – w miękkim kubku plastikowym	
Zamknięcia (korki) do probówek polistyrenowych	22
Zadanie 1, dla każdego zawodnika – na stole laboratoryjnym	
Statyw do probówek do wirówek (21 otworów)	1
Zakręcany pojemnik na ciekłe odpadki, 1 dm ³ , z etykietą “Liquid Waste, Test 1”	1
Sączki bibułowe w zasuwanej torebce plastikowej	5
Zadanie 1, dla każdego zawodnika, w twardym kubku plastikowym	
Pipety Pasteura	20
Zadanie 1, dla każdego zawodnika, w statywie o 60 miejscach	
Probówki polistyrenowe, 10 cm ³	35

Odczynniki

Nazwa	Stan skupienia	Stęż.	Ilość	Lokalizacja	Oznaczenie
Wszystkie zadania, dla każdego zawodnika, na stole laboratoryjnym					
Woda destylowana	Ciecz	-	1 dm ³	Tryskawka, 1 dm ³	H ₂ O dist.
Zadanie 1, dla każdego zawodnika, na stole laboratoryjnym					
Heksan	Ciecz	-	25 cm ³	Szklana butelka, zakręcana, 50 cm ³	Hexane
Wodorotlenek sodu	Wodny roztwór	1 M	80 cm ³	Bursztynowa plastikowa butelka, zakręcana, 125 cm ³	NaOH
Kwas azotowy*	Wodny roztwór	2 M	150 cm ³	Szklana butelka z wkraplaczem, 250 cm ³	HNO ₃
Zadanie 1, dla każdego zawodnika, w statywie o 21 otworach					
5 nieznanых próbek	Wodny roztwór	-	45 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	Unknown No ____
Azotan srebra	Wodny roztwór	0,1 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	AgNO ₃
Siarczan glinu	Wodny roztwór	0,3 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	Al ₂ (SO ₄) ₃
Azotan baru	Wodny roztwór	0,25 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	Ba(NO ₃) ₂
Azotan żelaza(III)	Wodny roztwór, zakwaszony HNO ₃	0,2 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	Fe(NO ₃) ₃
Jodek potasu	Wodny roztwór	0,1 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	KI
Jodan potasu	Wodny roztwór	0,1 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	KIO ₃
Chlorek magnezu	Wodny roztwór	0,2 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	MgCl ₂
Węglan sodu	Wodny roztwór	0,2 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	Na ₂ CO ₃
Siarczan(IV) sodu	Wodny roztwór	0,2 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	Na ₂ SO ₃
Amoniak*	Wodny roztwór	1 M	25 cm ³	Probówka do wirówek, 50 cm ³	NH ₃ (aq)

* Roztwory kwasu azotowego i amoniaku będą potrzebne także w zadaniu 2.

Zadanie 1

W pięciu roztworach o nieznanym składzie znajduje się 10 rozpuszczonych w wodzie różnych związków. Każdy z numerowanych pojemników zawiera dwa z następujących związków w roztworze wodnym (każdy z nich został użyty, ale tylko raz):

AgNO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KI , KIO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , MgCl_2 , NH_3

Masz do dyspozycji roztwór HNO_3 , roztwór NaOH , heksan oraz wodne roztwory 10 wymienionych wyżej czystych związków.

W toku identyfikacji nieznanymi próbek możesz używać pustych probówek i wszystkich pozostających do Twojej dyspozycji cieczy (wliczając w to próbki o nieznanym składzie). W procesach rozdzielania możesz używać lejka i bibuły filtracyjnej.

Zidentyfikuj związki w roztworach **1-5**. W Arkuszu Odpowiedzi podaj numer roztworu, który zawiera indywidualne związki. Wskaż dwie obserwacje, wynikające z przebiegu reakcji dla każdego składnika w Twoich nieznanymi próbkach przez podanie kodu literowego odpowiadającego danej obserwacji (wybierz jedną lub więcej z listy) i napisz odpowiednie uzgodnione równanie(-a) w postaci jonowej, które wyjaśnia(-ją) tę obserwację. Przynajmniej jedna z tych reakcji musi być specyficzna, aby jednoznacznie uzasadniała identyfikację konkretnego związku wybranego z listy nieznanymi substancji.

Uwaga: Po wydaniu polecenia STOP zamknij wszystkie probówki do wirówek, zawierające mieszaniny o nieznanym składzie, za pomocą niebieskich przykrywek oznaczonych kodem zawodnika i pozostaw je w statywie.

Wypełnij tabelę w Arkuszu Odpowiedzi dopiero wtedy, gdy będziesz miał pewność do do wszystkich swoich przypisań. Użyj następujących kodów obserwacji:

A - powstawanie białego osadu
B - powstawanie barwnego osadu (czerwonego, brązowego, żółtego, czarnego itd.)

C - rozpuszczanie osadu
D - zmiana barwy roztworu

E - tworzenie barwnego roztworu

F - brązowa barwa fazy organicznej
G - purpurowo-fioletowa barwa fazy organicznej

H - tworzenie barwnego gazu
I - tworzenie bezbarwnego i bezwonnego gazu

J - tworzenie bezbarwnego i wonnego gazu
K - zmiana barwy osadu

Związek	Numer próbki	Wzór(-ory) odczynnika (-ów) użyt(-ych) do reakcji	Kod(-y) obserwacji	Uzgodnione równanie(-a) jonowe

Związek	Numer próbki	Wzór(-ory) odczynnika (-ów) użyt(-ych) do reakcji	Kod(-y) obserwacji	Uzgodnione równanie(-a) jonowe
NH ₃				
Fe(NO ₃) ₃				
Al ₂ (SO ₄) ₃				
AgNO ₃				
KIO ₃				
Na ₂ CO ₃				
MgCl ₂				
Na ₂ SO ₃				
Ba(NO ₃) ₂				

Związek	Numer próbki	Wzór(-ory) odczynnika (-ów) użyt(-ych) do reakcji	Kod(-y) obserwacji	Uzgodnione równanie(-a) jonowe
KI				

Część II.

Instrukcje

- Masz 15 minut na przeczytanie zadań, zanim rozpocznesz pracę. Czytanie rozpocznij dopiero po wydaniu poelcenia START.
- Stosuj się do zasad bezpieczeństwa podanych w zadaniach przygotowawczych. Pierwsze odstępstwo od tych zasad spowoduje otrzymanie ostrzeżenia. Drugie ostrzeżenie jest równoznaczne z dyskwalifikacją.
- Przez cały czas pobytu w laboratorium noś fartuch laboratoryjny i okulary ochronne. Jeśli potrzebujesz okularów o Twoim rozmiarze, poproś o nie asystenta.
- Używaj wyłącznie długopisu, markera i kalkulatora dostarczonych przez Organizatorów. Markera nie używaj do pisania na papierze, jest on przeznaczony wyłącznie do nanoszenia oznaczeń na szklanych lub plastikowych naczyniach laboratoryjnych.
- Upewnij się, że Twój kod zawodnika znajduje się na każdej stronie Arkusza Odpowiedzi.
- Wszystkie odpowiedzi muszą być zapisane w odpowiednich miejscach Arkusza Odpowiedzi. Żadne informacje zapisane w innych miejscach nie będą oceniane. Jeśli potrzebujesz przestrzeni na brudnopis, użyj w tym celu odwrotnych stron Arkusza Odpowiedzi.
- Nie ma dostępu do zlewów w laboratorium. Masz do dyspozycji wystarczającą ilość sprzętu laboratoryjnego. Tylko kilka elementów wymaga ponownego użycia. Przemij je starannie za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika, zlewki wylej do odpowiedniego pojemnika. Jeśli to potrzebne, użyj szczołki do mycia. Woda destylowana i papierowe chusteczki są dostępne w dowolnych ilościach.

- Ciekłe odpadki należy umieszczać w zbiorniku z etykietą "LIQUID WASTE". Odpadków, takich jak papierowe chusteczki, plastikowe elementy itp. nie należy umieszczać w tym pojemniku, lecz wyrzucać do koszy na śmieci w laboratorium.
- Nie zakłada się, że odczynniki i sprzęt będą uzupełniane lub wymieniane. Każde takie zdarzenie (inne niż pierwsze w trakcie trwania zawodów, co jest dozwolone) spowoduje utratę 1 punktu z 40 przeznaczonych na zadania laboratoryjne.
- Podnieś rękę, jeżeli masz pytanie dotyczące bezpieczeństwa lub potrzebujesz przerwy na wyjście do toalety albo chciałbyś napić się wody.
- Po zakończeniu pracy włóż Arkusz Odpowiedzi do załączonej koperty i połóż ją na stole. Nie zaklejaj koperty.
- Musisz zakończyć pracę natychmiast po wydaniu polecenia STOP. Opóźnienie w wykonaniu tego polecenia może spowodować unieważnienie zawodów. Nie opuszczaj swojego miejsca, dopóki nie uzyskasz na to pozwolenia od asystentów. Możesz zatrzymać tekst zadania.
- Oficjalna anglojęzyczna wersja zadań jest dostępna wyłącznie na życzenie, w celu wyjaśnienia ewentualnych wątpliwości.

Instrukcje specjalne dla Części II

- Czas przeznaczony na pracę nad Częścią II (zadania 2 i 3) wynosi 200 minut.
- Rozpocznij pracę nad Częścią II od rozwiązywania Zadania 2. Kiedy będziesz gotowy (-a) do rozpoczęcia pracy nad Zadaniem 3, poinformuj o tym asystenta i wtedy otrzymasz odpowiednie odczynniki i sprzęt laboratoryjny. Odczynniki do zadania 2 zostaną wtedy usunięte z Twojego stanowiska.
- Część II zawodów (Zadania 2-3) zawiera 13 stron, a Arkusz odpowiedzi obejmuje 6 stron.
- Poproś asystenta o pomoc przy zapalaniu palnika spirytusowego. Ogrzewaj wyłącznie **szklane** probówki. Po zakończeniu pracy zakryj palnik przykrywką.

Sprzęt laboratoryjny

Element	Ilość
Ogólne wyposażenie do wszystkich zadań, dla każdego zawodnika, na stole laboratoryjnym	
Statyw do probówek (60 otworów)	1
Chusteczki papierowe	5
Pisak – marker	1
Szklany pręt do mieszania, 20 cm	1
Lejek polipropylenowy, średnica. 3,5 cm	1

Kubek plastikowy (miękki)	3
Kubek plastikowy (twardy)	1
Zamknięcia (przykrywki) do probówek polistyrenowych	22
Zadania 2 i 3, dla każdego zawodnika - na stole laboratoryjnym	
Zakręcany pojemnik na ciekłe zlewki, 3 dm ³ , oznaczony "Liquid Waste, Tests 2&3"	1
Zadanie 2 - dla każdego zawodnika - na stole laboratoryjnym	
Pudełko plastikowe oznaczone "Task 2"	1
Statyw laboratoryjny z podwójnym uchwytem do biureta	1
Biureta, 25,00 cm ³	2
Pipeta miarowa, 10,0 cm ³	1
Pipeta miarowa, 1,00 cm ³	1
Pipeta jednomiarowa (Mohra), 10,00 cm ³	1
Kolbka Erlenmeyera, 100 cm ³	2
Cylinder miarowy, 10,0 cm ³	2
Szczotka do mycia	1
Lejek polipropylenowy, 5,5 cm	1
Zadanie 2, dla każdego zawodnika, w pudełku plastikowym "Task 2"	
Probówki polistyrenowe, 10 cm ³	8
Gruszka do pipet	1
Pipety Pasteura do wskaźników	2
Zadanie 3, dla każdego zawodnika, otrzymasz od asystenta	
Pudełko plastikowe, oznaczone "Task 3"	1
Zadanie 3, dla każdego zawodnika, w pudełku "Task 3"	
Probówki polistyrenowe, 10 cm ³	20
Palnik spirytusowy	1
Drewniany uchwyt do probówek	1
Probówki szklane	10
Pipety Pasteura	10
Kubek plastikowy (twardy)	1

Odczynniki

Nazwa	Stan skupienia	Stężenie	Ilość	Lokalizacja	Etykieta
Zadanie 2, dla każdego zawodnika – na stole laboratoryjnym					
Kwas azotowy	Wodny roztwór	2 M	-*	Szklana butelka z wkręplaczem, 250 cm ³	HNO ₃
Zadanie 2, dla każdego zawodnika, w pudełku plastikowym “Task 2”					
Próbka wody	Wodny roztwór	Do wyznaczenia	100 cm ³	Szklana butelka, zakręcana, 100 cm ³	Water sample
Fluorek sodu	Wodny roztwór	9 mg/dm ³ względem fluorków	50 cm ³	Szklana butelka, zakręcana, 50 cm ³	F ⁻ , 9 mg/dm ³
Wskaźnik cyrkonylowo-alizarynowy	Zakwaszony wodny roztwór	0,055% ZrOCl ₂ , 0,028% Alizarin Red S	10 cm ³	Szklana butelka, zakręcana, 25 cm ³	Zirconyl Alizarin
Chlorek sodu	Wodny roztwór	0,0500 M	50 cm ³	Szklana butelka, zakręcana, 50 cm ³	NaCl, 0.0500 M
Siarczan amonowo-żelazowy(III), dwunastowodny	Zakwaszony wodny roztwór	20 g/dm ³	10 cm ³	Butelka szklana, 15 cm ³	Fe ³⁺ ind.
Azotan srebra	Wodny roztwór	Do wyznaczenia	200 cm ³	Bursztynowa szklana butelka, , 250 cm ³	AgNO ₃
Tiocyanian amonu	Wodny roztwór	Dokładne stężenie – na etykiecie	100 cm ³	Szklana butelka, zakręcana, 100 cm ³	NH ₄ SCN, X.XXXX M
Chromian potasu	Wodny roztwór	10%	5 cm ³	Szklana butelka 15 cm ³	K ₂ CrO ₄
Zadanie 3, dla każdego zawodnika – na stole laboratoryjnym					

Etanol	ciecz	95 %	150 cm ³	Szklana butelka z wkrapłaczem, 250 cm ³	C ₂ H ₅ OH
Zadanie 3, dla każdego zawodnika, w pudełku "Task 3"					
Organiczne nieznane związki 1 to 8	Ciecz	-	0,5 cm ³	Strzykawkki, 2 cm ³	1 do 8
Nadmanganian potasu	Wodny roztwór	0,13 %	5 cm ³	Bursztynowa szklana butelka, 50 cm ³	KMnO ₄
Odczynnik: azotan amonowo-cerowy(IV)	2,0 M HNO ₃ wodny roztwór	28,6 %	5 cm ³	Butelka HDPE, 30 cm ³	Ce(IV)
Acetonitryl	Ciecz	-	45 cm ³	Szklana butelka, 50 cm ³	CH ₃ CN
Nazwa	Stan skupienia	Stęż.	Ilość	Lokalizacja	Etykieta
Odczynnik z 2,4-dinitrofenylohydrazyną	Roztwór wodno-etanolowy, zakwaszony kwasem siarkowym	3 %	20 cm ³	Butelka HDPE, 30 cm ³	DNPH
Chlorek żelaza(III)	Wodny roztwór, 0.5 M HCl	2,5 %	1 cm ³	Butelka HDPE, 30 cm ³	FeCl ₃
Chlorowodorek hydroksylo-aminy	Roztwór etanolowy	0,5 M	10 cm ³	Butelka HDPE, 30 cm ³	NH ₂ OH× HCl
Wodorotlenek sodu	Wodny roztwór	6 M	5 cm ³	Butelka HDPE, 30 cm ³	NaOH
Kwas chloro wodorowy	Wodny roztwór	1 M	25 cm ³	Butelka HDPE, 30 cm ³	HCl

*W ilości pozostałej po pracy nad zadaniem 1.

Zadanie 2

Wyznaczanie zawartości fluorków i chlorków w wodzie mineralnej

Gruzja słynie na świecie ze znakomitych wód mineralnych. Wiele z nich znajduje zastosowanie w leczeniu różnych chorób. Producenci muszą starannie kontrolować zawartość poszczególnych jonów w wodach, a do najważniejszych należą jony fluorkowe i chlorkowe.

Wizualne kolorymetryczne wykrywanie fluorków

Metoda ta oparta jest na zmniejszeniu intensywności zabarwienia kompleksu cyrkonu(IV) z czerwinią alizarynową S w obecności jonów fluorkowych, z powodu tworzenia bardziej trwałego bezbarwnego kompleksu. Równowaga zostaje osiągnięta w ciągu ok. 20 minut od chwili dodania odczynnika. Stężenie fluorków określa się wizualnie przez porównanie zabarwienia próbki z barwami roztworów wzorcowych.

Przenieś $9,0 \text{ cm}^3$ wody mineralnej z otrzymanej próbki do plastikowej probówki oznaczonej jako "X".

Oblicz ilości wzorcowego roztworu fluorków o stężeniu $9,0 \text{ mg/dm}^3$, które będą potrzebne do przygotowania serii roztworów wzorcowych o następujących stężeniach: 0,0; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 6,5; 8,0 mg/dm^3 (przyjmując w obliczeniach $9,0 \text{ cm}^3$ każdego roztworu).

Używając pipet z podziałką o objętościach $1,0 \text{ cm}^3$ i $10,0 \text{ cm}^3$, wprowadź obliczone ilości standardowego roztworu fluorków do probówek, następnie do każdej probówki dodaj $1,0 \text{ cm}^3$ wskaźnika cyrkonio-alizarynowego (*Zirconyl Alizarin indicator*) i dopełnij zawartość każdej probówki wzorcowej wodą destylowaną do kreski odpowiadającej objętości $10,0 \text{ cm}^3$ (położenie kreski pokazuje strzałka na rysunku obok).



2.1.1. Zapisz objętości roztworu fluorków użyte do rozcieńczeń.

zawartość F^- (mg/dm^3)	0,0	1,0	2,0	3,5	5,0	6,5	8,0
Obliczona objętość roztworu F^- (cm^3)							

Zakreśl kółkiem stężenie wzorca, które jest najbliższe stężeniu fluorków w próbce wody.

Zawartość F^- (mg/dm^3)	0,0	1,0	2,0	3,5	5,0	6,5	8,0
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Zmieszaj otrzymane roztwory w probówkach. Pozostaw probówki w statywie na co najmniej 20 minut.

- 2.1.2. Porównaj barwę próbki i roztworów wzorcowych, patrząc na nie od góry w dół i od przodu. Wybierz takie stężenie wzorca, które jest najbliższe stężeniu fluorków w próbce wody.

Uwaga: statyw z probówkami zostanie sfotografowany przez personel laboratorium po zakończeniu rozwiązywania tego zadania.

Nastawianie miana roztworu azotanu srebra metodą Mohra

Za pomocą jednomiarowej pipety (Mohra) przenieś $10,0 \text{ cm}^3$ wzorcowego roztworu NaCl o stężeniu $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ do kolbki Erlenmeyera. Dodaj ok. 20 cm^3 wody destylowanej i 10 kropli 10% wodnego roztworu K_2CrO_4 .

Napełnij biuretę roztworem azotanu srebra. Miareczkuj zawartość kolbki roztworem azotanu srebra, jednocześnie energicznie mieszając roztwór z powstającym osadem. Ostatnie krople titranta należy dodawać powoli, energicznie poruszając kolbkę ruchem wirowym. Miareczkowanie kończy się, gdy słaba zmiana zabarwienia, widoczna po dodaniu titranta, nie znika w czysto żółtej zawieszynie. Odczytaj końcową objętość titranta. Jeśli to potrzebne, powtórz miareczkowanie.

- 2.2.1. Zapisz wyznaczone objętości titranta.

Miareczkowanie nr	1	2				
Początkowy odczyt biurety, cm^3						
Końcowy odczyt biurety, cm^3						
Zużyta objętość, cm^3						

Przyjęta przez Ciebie objętość, V_1 : cm^3

- 2.2.2. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych zachodzących w trakcie miareczkowania NaCl za pomocą AgNO_3 i w momencie sygnalizującym osiągnięcie punktu końcowego.
- 2.2.3. Na podstawie wyników swojego doświadczenia oblicz stężenie roztworu AgNO_3
- 2.2.4. Miareczkowanie metodą Mohra wymaga środowiska obojętnego. Zapisz równania reakcji przeszkadzających, które zachodzą dla niższych i wyższych wartości pH.

Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Przemyj pipetę (Mohra) wodą destylowaną. Przemyj kolbki Erlenmeyera najpierw niewielką porcją roztworu amoniaku, pozostałego po rozwiązywaniu zadania 1, aby ułatwić usunięcie pozostałości osadu soli srebra, a następnie wodą destylowaną. (Jeżeli w trakcie realizacji zadania 1 zużyłeś(-aś) całą ilość roztworu amoniaku, otrzymasz dodatkową porcję bez żadnych punktów karnych).

Za pomocą pipety jednomiarowej (Mohra) przenieś porcję 10.0 cm³ wody mineralnej z otrzymanej próbki do kolbki Erlenmeyera. Używając cylindra miarowego dodaj 5 cm³ 2 mol/dm³ kwasu azotowego. Dodaj z biurety 20,00 cm³ roztworu azotanu srebra I starannie wymieszaj zawiesinę. Za pomocą pipety Pasteura dodaj ok. 2 cm³ roztworu wskaźnika (Fe³⁺).

Napełnij drugą biuretę mianowanym roztworem tiocyjanianu amonu (dokładne stężenie podane jest na etykiecie). Miareczkuj zawiesinę tym roztworem, energicznie obracając kolbkę ruchem wirowym. W punkcie końcowym jedna kropla powoduje powstanie słabego brązowego zabarwienia utrzymującego się nawet po intensywnym mieszaniu. Zapisz zużyta objętość titranta. Jeśli to potrzebne, powtórz miareczkowanie.

Uwaga. Osad AgCl wymienia jony Cl⁻ z jonami SCN⁻ z roztworu. Jeśli miareczkujesz zbyt wolno lub z przerwami, brązowe zabarwienie zanika z czasem i z tego powodu zużywa się zbyt wiele titranta. Dlatego zbliżając się do punktu końcowego powinieś (-nnaś) dodawać titranta ze *stałą*, niewielką szybkością, *cały czas* poruszając kolbkę ruchem wirowym, aby zawiesina pozostawała biała. Pojawienie się słabego brązowego zabarwienia będzie oznaczać osiągnięcie punktu końcowego.

2.3.1. Zapisz wyznaczone objętości.

Miareczkowanie nr	1	2				
Początkowy odczyt biurety, cm ³						
Końcowy odczyt biurety, cm ³						
Zużyta objętość, cm ³						

Przyjęta przez Ciebie objętość, V₂: cm³

2.3.2. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych - dla odwrotnego miareczkowania za pomocą NH₄SCN i dla procesu wskazującego osiągnięcie punktu końcowego.

2.3.3. Na podstawie wyników swoich eksperymentów oblicz stężenie chlorków (w mg/dm³) w próbce wody.

2.3.4. Jeśli, oprócz jonów chlorkowych, w próbce zawarte są także jony Br⁻, I⁻ oraz F⁻, stężenia którego (-rych) z nich będą miały wpływ na miareczkowanie metodą Volharda? Zaznacz odpowiedni(-e) kwadrat(-y).

☐ Br⁻ ☐ I⁻ ☐ F⁻ ☐ żaden z nich

2.3.5. Próbuąc oznaczyć zawartość jonów Cl⁻ w obecności innych jonów halogenkowych, analityk dodał nieco jodanu potasu i kwasu siarkowego, po czym doprowadził roztwór do wrzenia. Następnie zredukował nadmiar jodanu do jodu gotując próbkę z kwasem fosfonowym (fosforawym) H₃PO₃. Które z przeszkadzających anionów zostały w ten sposób usunięte?

☐ Br⁻☐ I⁻☐ F⁻☐ żaden z nich

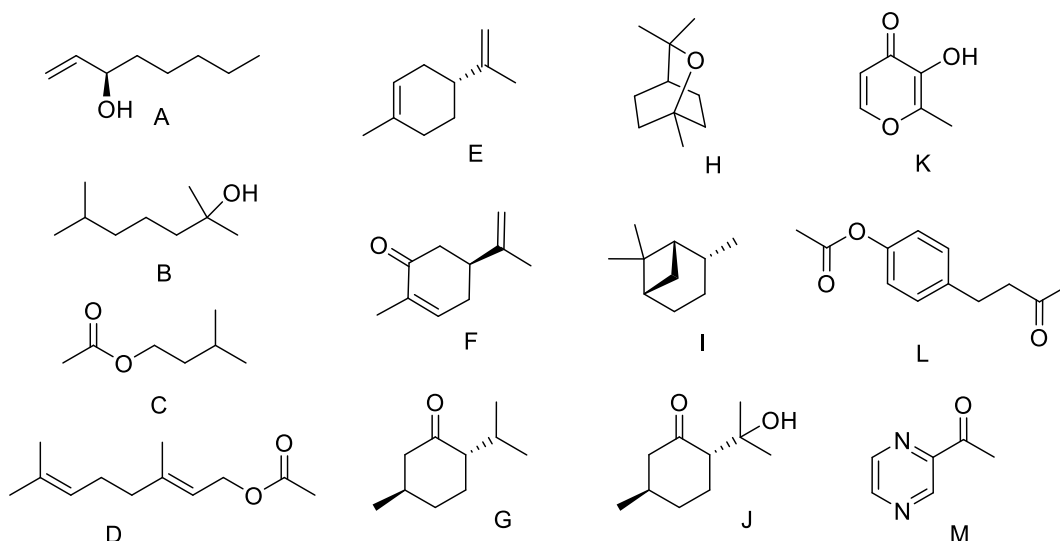
Napisz równania reakcji chemicznych zachodzących między tymi jonami i jodanem.

Zadanie 3

Identyfikacja związków smakowych i zapachowych

Turyści przyjeżdżający do Gruzji zachwycają się wieloma specjalnościami tego regionu, a jedną z czołowych pozycji na liście atrakcji turystycznych zajmuje kosztowanie smakołyków lokalnej kuchni. Doskonałe mięsa, świeże warzywa i sałaty, dojrzałe owoce, dżemy domowej roboty... Co więcej jest potrzebne do zaspokojenia podniebienia prawdziwych smakoszy? Oczywiście - unikatowe smaki i zapachy!

Otrzymasz 8 próbek nieznanymi związków organicznych (oznaczonych od 1 do 8), stosowanych przemysłowo jako związki smakowe i zapachowe. Wszystkie próbki są czystymi, pojedynczymi związkami. Ich możliwe struktury znajdują się wśród podanych poniżej związków **A-M**.



Związki organiczne będące twoimi nieznanymi próbkami są łatwo rozpuszczalne w eterze i nierozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach NaOH i HCl. Związki te są nierozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem związku nr 6, który jest w wodzie słabo rozpuszczalny (3,5 g/dm³).

3.1. Aby zidentyfikować próbki **1-8** wykonaj opisane poniżej reakcje testowe. Wskaż wyniki testów wpisując oznaczenia kodowe (rzymskie cyfry) dla odpowiednich obserwacji (wybierz jedną lub więcej z listy). Wypełnij wszystkie komórki w tabeli. Używaj znaków + i – do oznaczenia pozytywnych i negatywnych wyników testów.

I – natychmiastowy zanik barwy fioletowej

II – powolny zanik barwy fioletowej

III – Zanik barwy żółtej

IV – Powstawanie brązowego lub czarnego osadu

V – Powstawanie białego osadu

VI – Powstawanie żółtego lub pomarańczowo-czerwonego osadu

VII – Zabarwienie roztworu na pomarańczowo lub czerwono

VIII – Pojawienie się barwy czerwono-fioletowej (ang. *magenta*)

IX – Nieznany związek jest nierozpuszczalny w etanolu

X – nie zaobserwowano widocznych zmian

Próbka nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Wynik testu Baeyera (+/-)								
Obserwacje dla testu Baeyera (I-X)								
Wynik testu z użyciem azotanu Ce(IV) (+/-)								
Obserwacje dla testu z użyciem azotanu Ce(IV) (I-X)								
Wynik testu z 2,4-DNPH (+/-)								
Obserwacje dla testu z 2,4-DNPH (I-X)								
Wynik testu Fe(III)- hydroksamowego (+/-)								
Obserwacje dla testu Fe(III) hydroksamowego (I-X)								

3.2. Zidentyfikuj nieznane związki na podstawie wyników testów i informacji podanych powyżej. Wpisz kody struktur (od **A** do **M**) zidentyfikowanych związków w odpowiednie kwadraty.

Procedury wykonania testów

Test KMnO_4 (test Baeyera)

Umieść, w plastikowej probówce, około 1 cm³ 95% alkoholu etylowego i dodaj 1 kroplę nieznanego związku. Dodaj 1 kroplę roztworu KMnO₄ i potrząśnij mieszaninę. Uznaj wynik testu za pozytywny jeśli kolor nadmanganianu zniknie natychmiast po wstrząśnięciu.

3.3. Napisz schemat reakcji dla jednego ze związków **A-M** dającego pozytywny wynik testu Baeyera

Test z użyciem azotanu Ce(IV)

Umieść, w szklanej probówce, 2 krople **odczynnika Ce(IV)**, dodaj 2 krople acetonitrylu, a następnie dodaj 2 krople nieznanego związku (kolejność dodawania ma znaczenie!). Wstrząśnij mieszaninę. W przypadku pozytywnego wyniku testu, kolor mieszaniny natychmiast zmienia się z żółtego na pomarańczowo-czerwony. W celu uniknięcia silnego zapachu po zakończeniu testu zatkać probówkę zielonym korkiem.

Uwaga 1. Do wykonania tego testu używaj wyłącznie szklanych probówek. W przypadku, gdy będziesz potrzebował umyć probówki, starannie wybierz odpowiedni rozpuszczalnik.

Uwaga 2. W celu prawidłowej interpretacji wyników testu zaleca się wykonanie ślepej próby (bez nieznanego związku) i próby referencyjnej (z etanolem).

Uwaga 3. Jony Ce(IV) z alkoholami na początku tworzą jaskrawo zabarwione związki koordynacyjne. Kompleksy utworzone z alkoholami pierwszo- i drugorzędowymi reagują dalej (w czasie od 15 sekund do 1 godz.), czemu towarzyszy zanik barwy.

Test 2,4-dinitrofenylohydrazynowy (2,4-DNPH)

Do 1 cm³ 95% etanolu (w plastikowej probówce) dodaj tylko 1 kroplę nieznanego związku. Do tak przygotowanego roztworu dodaj 1 cm³ odczynnika DNPH. Mieszaninę potrząśnij i pozostaw ją w spokoju na 1-2 minuty. W przypadku pozytywnego wyniku testu zaobserwujesz tworzenie się osadu o barwie od żółtej do pomarańczowo-czerwonej.

3.4. Napisz schemat reakcji dla jednego ze związków **A-M** dającego pozytywny wynik testu z 2,4-dinitrofenylohydrazyną.

Test żelazowo-hydroksamowy

Poproś asystenta znajdującego się w laboratorium, aby zapalił ci palnik spirytusowy.

Zmieszaj, w szklanej probówce, 1 cm^3 $0,5\text{ mol/dm}^3$ etanolowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy z 5 kroplami 6 mol/dm^3 wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Dodaj 1 kroplę nieznanego związku i używając palnika spirytusowego podgrzej mieszaninę do wrzenia, łagodnie poruszając probówkę ruchem wirowym, aby uniknąć rozbryzgiwania mieszaniny. Pozostaw mieszaninę do lekkiego ochłodzenia i dodaj 2 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu HCl. Dodaj 1 kroplę 2,5% roztworu chlorku żelaza(III). W przypadku pozytywnego wyniku testu zaobserwujesz pojawienie się barwy różowo-fioletowej (ang. *magenta*). Kiedy skończysz, nakryj palnik nakrywką. Po zakończeniu testu, aby uniknąć silnego zapachu, zatkaaj probówkę zielonym korkiem.

Uwaga 1. Do wykonania tego testu używaj wyłącznie szklanych probówek. W trakcie podgrzewania używaj drewnianego uchwytu do probówek. Jeśli będziesz potrzebował umyć szklane probówki, zastosuj odpowiedni rozpuszczalnik.

Uwaga 2. Jony Fe(III) tworzą z kwasami hydroksamowymi barwny kompleks 1:1 (R-CO-NHOH).

3.5. Napisz schemat reakcji dla jednego ze związków **A-M** dającego pozytywny wynik testu żelazowo-hydroksamowego.



48. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

Zadanie 1

Wszyscy zawodnicy otrzymali mieszaniny o takim samym składzie, lecz w różnej kolejności. Składniki większości mieszanin były łączone w proporcji objętościowej 1:1. W poniższych zestawieniach reakcje charakterystyczne zaznaczono wytłuszczoną czcionką. W arkuszu odpowiedzi powinna była zostać wskazana jedna z nich lub równoważna.

NH₃

AgNO ₃ B) C)	$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (jeśli Ag ⁺ i Fe ³⁺ nie występują równocześnie) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^-$ (jeśli Ag ⁺ i Fe ³⁺ nie występują równocześnie)
Fe(NO ₃) ₃ , B)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$
Al ₂ (SO ₄) ₃ , A)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ (lub $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$)
MgCl ₂ , A)	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$
NaOH, J)	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(KIO ₃) + AgNO ₃ , C)	$\text{AgIO}_3 + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{IO}_3^-$

Fe(NO₃)₃

NaOH B)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$
NH ₃ , B)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$
KI, D) lub E)	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
MgCl ₂ , E)	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = [\text{FeCl}]^{2+}$ (lub $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}_3$ itp.)

Al₂(SO₄)₃

NaOH A) C)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ (lub $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
(NaOH + HNO ₃ A)	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$
Ba(NO ₃) ₂ A)	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
Na ₂ CO ₃ A)	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ (lub $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$)

AgNO₃

NaOH B)	$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
---------	--

KI, B)	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$
NH ₃ , B) C)	$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (jeśli Ag ⁺ i Fe ³⁺ nie występują równocześnie) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^-$ (jeśli Ag ⁺ i Fe ³⁺ nie występują równocześnie)
MgCl ₂ , A)	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$
Na ₂ CO ₃ , A) lub B)	$2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3$
Na ₂ SO ₃ , A) C)	$2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_3$ $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 3\text{SO}_3^{2-} = 2[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$
KIO ₃ , A)	$\text{Ag}^+ + \text{IO}_3^- = \text{AgIO}_3$

KIO₃

Na ₂ SO ₃ + HNO ₃ , B) lub E) (+ heksan, G)	$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
KI + HNO ₃ , B) lub E) (+ heksan, G)	$5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
AgNO ₃ , A)	$\text{Ag}^+ + \text{IO}_3^- = \text{AgIO}_3$
Ba(NO ₃) ₂ , A)	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^- = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

Na₂CO₃

HNO ₃ , I)	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Ba(NO ₃) ₂ , A) + HNO ₃ , C), I)	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3$ $\text{BaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
AgNO ₃ , A) lub B) + HNO ₃ C) , I)	$2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3$ $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
MgCl ₂ , A) + HNO ₃ , C), I)	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3$ $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

MgCl₂

NaOH, A)	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$
NH ₃ , A)	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$
AgNO ₃ , A)	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$
Na ₂ CO ₃ , A)	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3$
Fe(NO ₃) ₃ , E)	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = [\text{FeCl}]^{2+}$ (lub $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}_3$ itp.)

Na₂SO₃

HNO ₃ , J)	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
KIO ₃ + HNO ₃ , B) lub E) (+ heksan, G)	$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 5\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Ba(NO ₃) ₂ , A) + HNO ₃ , C)	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{BaSO}_3$ $\text{BaSO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
AgNO ₃ , A) C)	$2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_3$ $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + 3\text{SO}_3^{2-} = 2[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$
KI + KIO ₃ , D)	$\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

Ba(NO₃)₂

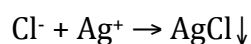
Al ₂ (SO ₄) ₃ A)	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
KIO ₃ , A)	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^- = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$
Na ₂ CO ₃ , A)	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3$
Na ₂ SO ₃ , A) + HNO ₃ , C)	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{BaSO}_3$ $\text{BaSO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

KI

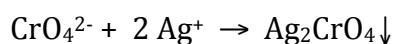
Fe(NO ₃) ₃ E) lub D)	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
AgNO ₃ , B)	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$
KIO ₃ , + HNO ₃ , B) lub E) (+ heksan, G)	$5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Zadanie 2 .

2.2.2. Równanie reakcji miareczkowania:



Równanie reakcji wskazującej punkt końcowy miareczkowania:



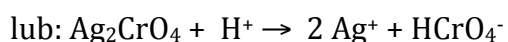
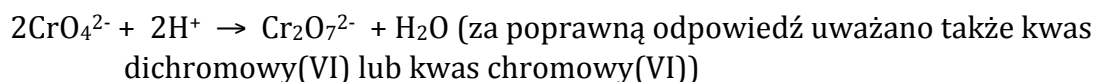
2.2.3.

Obliczenie stężenia roztworu AgNO_3 :

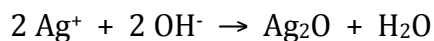
$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) 10,0 \text{ cm}^3 / V_1$$

2.2.4.

Dla małych wartości pH:

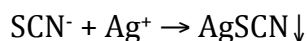


Dla dużych wartości pH:

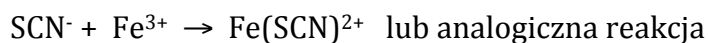


2.3.2.

Równanie reakcji miareczkowania:



Równanie reakcji wskazującej punkt końcowy miareczkowania:



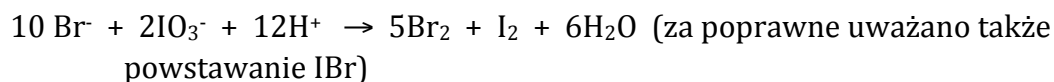
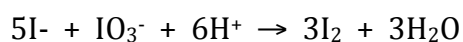
2.3.3. Obliczenie stężenia jonów chlorkowych w próbce:

$$c(\text{Cl}^-) = [20,0 \text{ cm}^3 c(\text{Ag}^+) - V_2 c(\text{SCN}^-)] / M(\text{Cl}) / 10,00 \text{ cm}^3$$

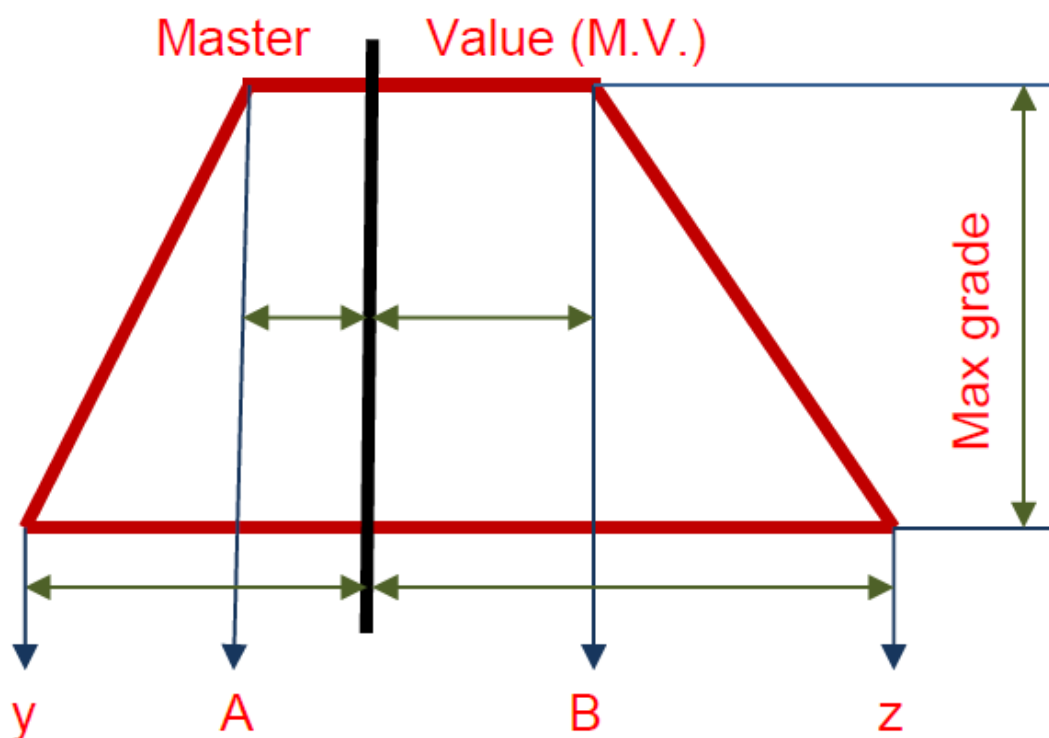
2.3.4. Br^- , I^-

2.3.5. Br^- , I^-

Równania reakcji tych jonów z jonami jodanowymi(V):



Wyniki miareczkowań oceniano według schematu pokazanego na rysunku, gdzie *Master Value* (M. V.) oznacza wynik idealny.



Jeśli $A < \text{wartość otrzymana} < B$, zawodnik uzyskiwał maksymalną ocenę

Jeśli wartość otrzymana $< y$ lub wartość otrzymywana $> z$, przyznawano 0 punktów

Jeśli $y < \text{wartość otrzymana} < A$, to:

$$\text{ocena} = \text{ocena maksymalna} \times (\text{wartość otrzymana} - y) / (A - y)$$

Jeśli $B < \text{wartość otrzymana} < z$, to:

$$\text{ocena} = \text{ocena maksymalna} \times (z - \text{wartość otrzymana}) / (z - B)$$

W poniższej Tabeli podano wartości A , B , y i z przyjęte dla miareczkowań z punktów 2.2.1 i 2.3.1.

Punkt zadania	M.V. , cm ³	A, cm ³	B, cm ³	y, cm ³	z, cm ³
2.2.1	10,0	9,9	10,15	9,8	10,4
2.3.1	wartości teoretyczne	-0,1	+0,3	-0,3	+0,8

Zadanie 3

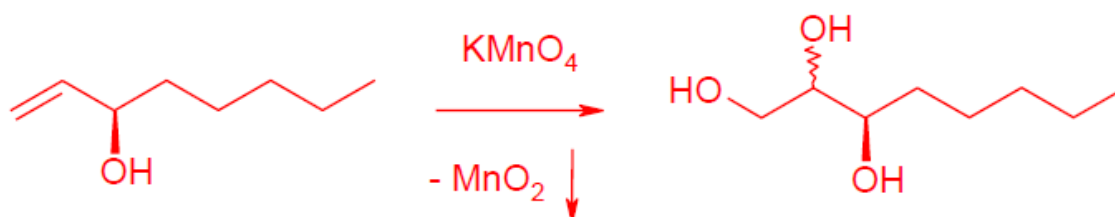
3.1.

Próbka nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Wynik testu Baeyera (+/-)	+	-	+	-	-	-	-	+
Obserwacje dla testu Baeyera (I-X)	I, IV	X	I, IV	II, IV	X	II, IV	X	I, IV
Wynik testu z użyciem azotanu Ce(IV) (+/-)	+	+	-	-	-	-	-	-
Obserwacje dla testu z użyciem azotanu Ce(IV) (I-X)	VII	VII	III, V	III	X	X lub III	X	III
Wynik testu z 2,4-DNPH (+/-)	-	-	-	+	-	-	-	-
Obserwacje dla testu z 2,4-DNPH (I-X)	X	X	X	VI	X	X	X	X
Wynik testu Fe(III)- hydroksamowego (+/-)	-	-	-	-	+	-	-	+
Obserwacje dla testu Fe(III) hydroksamowego (I-X)	X	X	X	X	VIII	X	X lub IX	VIII

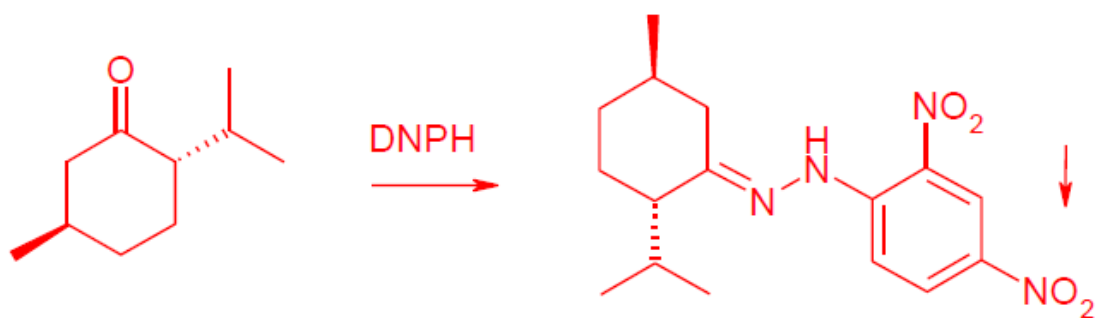
3.2.

Próbka Nr	1	2	3	4	5	6	7	8
Kod struktury	A	B	E	G	C	H	I	D

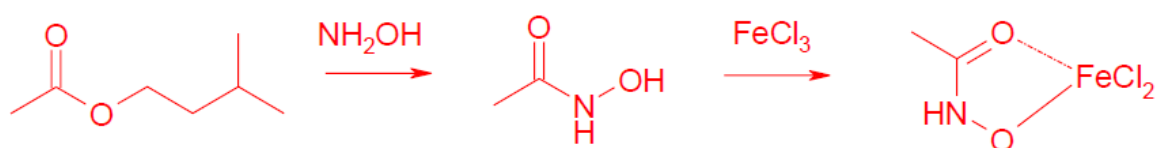
3.3.



3.4.



3.5.

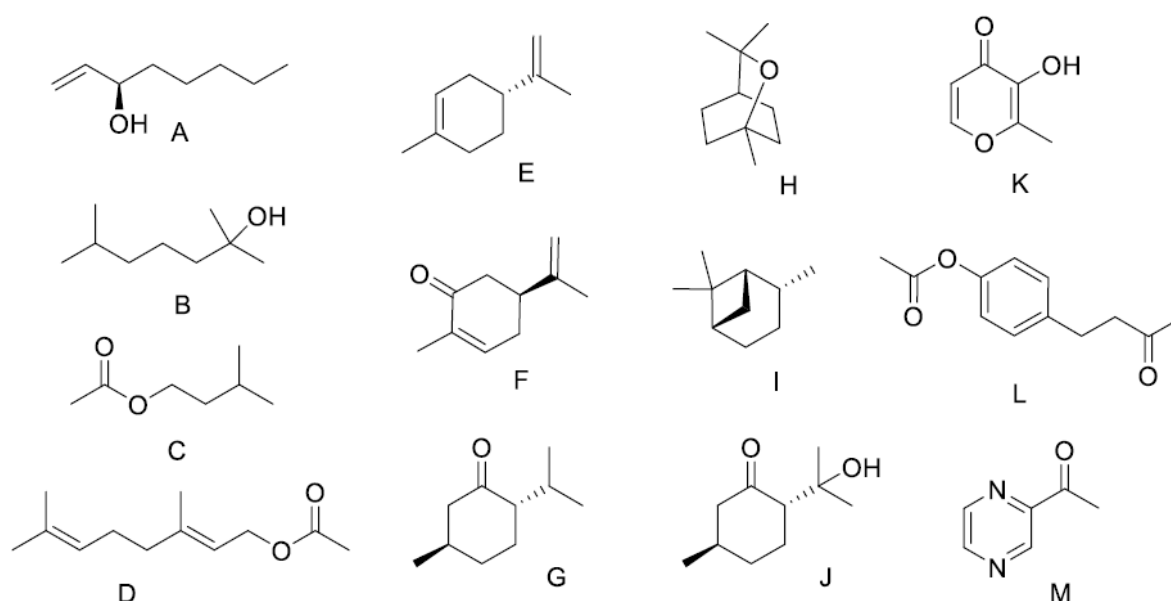


Barwa czerwono-fioletowa
(ang. *magenta*)

Za poprawną odpowiedź uznawano także dowolny kompleks Fe(III) z anionem kwasu hydroksamowego o stechiometrii 1:1

Komentarz:

Zadanie to można rozwiązać na różne sposoby. Poniżej przedstawiony został systematyczny sposób postępowania, odpowiadający następującemu przyporządkowaniu nieznanym związków:



Etap 1. Analiza danych rozpuszczalności

Na podstawie podanych informacji można wykluczyć związek K (obecność ugrupowania fenolowego) oraz związek M (obecność azotu azynowego), które są rozpuszczalne, odpowiednio, w wodnym roztworze NaOH i wodnym roztworze HCl.

Etap 2. Testy wykrywające grupy funkcyjne

2.1. Związki nienasycone, z wyłączeniem aromatycznych, wykazują pozytywny wynik testu Baeyera, a związki z grupami ketonowymi lub aldehydowymi wykazują pozytywny wynik testu 2,4-DNPH.

2.2. Dla uniknięcia pomyłek w interpretacji prawdziwego-dodatniego/fałszywego-dodatniego wyniku testów, podany został dokładny opis wyników prawdziwych/dodatnich.

2.3. Informacja podana w Uwagach po opisie procedur testowych JASNO wskazuje następujące odpowiedzi:

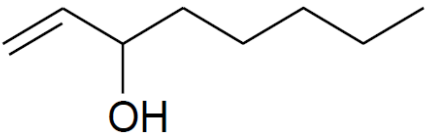
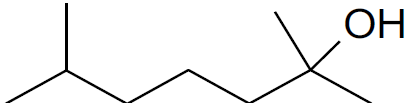
Uwaga	Podpowiedź
W celu prawidłowej interpretacji wyników testu zaleca się wykonanie ślepej próby (bez nieznanego związku) i próby referencyjnej (z etanolem).	Test z azotanem ceru(IV) jest właściwy dla alkoholi
Intensywnie zabarwione związki koordynacyjne Ce(IV), zawierające ugrupowanie $C_{sp^3}-O \rightarrow Ce(IV)$ charakteryzują się stałą trwałości w zakresie od 0,51 (MeOH, nietrwałe kinetycznie) do 2,76 (t-BuOH, trwałe)	Barwa czerwona pojawiająca się jako pozytywny wynik testu z azotanem ceru(IV) może zniknąć z powodu dalszego utleniania alkoholi przez Ce(IV), w przypadku alkoholi pierwszo- i drugorzędowych

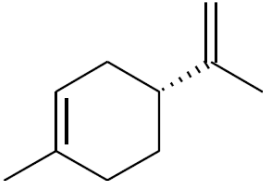
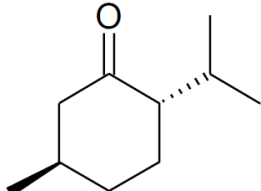
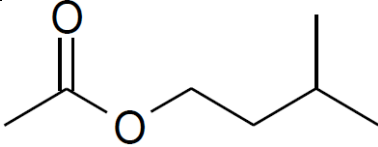
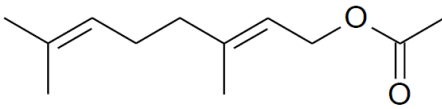
kinetycznie)	
Intensywnie zabarwione kompleksy Fe(III) z kwasem hydroksamowym charakteryzują się stałymi trwałości $K_1 \sim 42$; $K_2 \sim 2,5$; $K_3 \sim 1,2 \times 10^{-2}$ (dla anionów aceto hydroksamowych w mieszaninie etanol-woda (1:1)).	Test żelazowo-hydroksamowy dotyczy związków zdolnych do tworzenia kwasów hydroksamowych w reakcji z NH_2OH . JEDYNIESTRY są kandydatami do pozytywnego wyniku tego testu. Amidy (J) nie tworzą kwasu hydroksamowego pod wpływem działania NH_2OH , wykazując zatem negatywny wynik testu.

Wyniki eksperymentów zestawione są w poniższej Tabeli:

Próbka Nr	KMnO_4	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	2,4-DNPH	Test żelazowo-hydroksamowy
1	+	+	-	-
2	-	+	-	-
3	+	-	-	-
4	-	-	+	-
5	-	-	-	+
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	+	-	-	+

Analiza informacji zawartych w tej Tabeli pozwala na jednoznaczne zidentyfikowanie **A**, **B**, **E**, **C**, natomiast **G**, **L** (na podstawie testu żelazowo-hydroksamowego oraz testu 2,4-DNPH), **J** (test 2,4-DNPH i test z azotanem ceru(IV)) oraz **F** (testy z KMnO_4 i 2,4-DNPH) jako substancje, które powinny wykazywać pozytywne wyniki odpowiednich dwóch testów, mogą zostać wykluczone z dalszych rozważań.

Nr	Struktura	KMnO_4	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	2,4-DNPH	Test żelazowo-hydroksamowy
1		+	+	-	-
2		-	+	-	-

3		+	-	-	-
4		-	-	+	-
5		-	-	-	+
6	?	-	-	-	-
7	?	-	-	-	-
8		+	-	-	+

Etap 3. Wybór właściwych struktur próbek o numerach 6 i 7 na podstawie dodatkowych danych

Wśród podanych związków jedynie **H** oraz **I** nie wykażą dodatnich wyników żadnego testu, co wymaga odwołania się do danych rozpuszczalności. Próbka 7 jest rozpuszczalna wyłącznie w eterze (co jest cechą **I**), natomiast próbka 6 jest w pewnym stopniu rozpuszczalna w wodzie (co wskazuje na substancję **H**).

Na tej podstawie próbkom o poszczególnych numerach zostają przyporządkowane symbole związków według schematu podanego w pkt. 3.2