



# Instrukcja

- Upewnij się, że Twoje nazwisko i kod zawodnika znajdują się w polach umieszczonych na górze każdego arkusza odpowiedzi.
- Masz 5 godzin na rozwiązanie zadań
- Używaj wyłącznie długopisu i kalkulatora dostarczonych przez organizatorów.
- Wszystkie odpowiedzi muszą być zapisane w odpowiednich polach. Żadne odpowiedzi zapisane w innych miejscach nie będą oceniane. Jeśli potrzebujesz miejsca na brudnopis, użyj odwrotnych stron kartek.
- Jeśli to jest wymagane, opisz sposób wykonywania obliczeń w odpowiednich polach. Jeśli tego nie zrobisz i przedstawiś wyłącznie prawidłowy wynik złożonych obliczeń, nie otrzymasz za to punktów.
- Odpowiedzi liczbowe bez podania odpowiednich jednostek nie mają żadnego znaczenia. Jeśli nie podasz jednostek tam, gdzie jest to wymagane, utracisz znaczną liczbę punktów.
- Musisz zakończyć pracę natychmiast po wydaniu komendy STOP. Opóźnienie w wykonaniu tego polecenia może doprowadzić do Twojej dyskwalifikacji i unieważnienia całej pracy.
- Po zakończeniu pracy musisz włożyć wszystkie kartki do dostarczonej koperty i samodzielnie ją zakleić.
- Nie opuszczaj swojego miejsca pracy przed uzyskaniem zezwolenia asystenta nadzorującego zawody.
- Ta część zawodów opisana jest na 22 stronach. Arkusz Odpowiedzi składa się z 17 stron.
- Oficjalna, anglojęzyczna wersja zadań dostępna jest na wyłącznie na żądanie, jeśli konieczne jest wyjaśnienie ewentualnych wątpliwości.



## Stałe fizyczne i wzory

Liczba Avogadra:	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$
Stała gazowa:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Entalpia swobodna (Gibbsa):	$G = H - TS$
Stała Faradaya:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \log_e K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Stała Plancka:	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Równanie Nernsta:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \log_e \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Prędkość światła:	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia fotonu:	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Zero skali Celsjusza:	273,15 K	Prawo Lamberta-Beera:	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

W obliczeniach stałej równowagi wszystkie stężenia odniesione są do standardowego stężenia  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Wszystkie gazy występujące w treści zadań traktuj jako gazy doskonałe.



## Układ okresowy pierwiastków ze względnymi masami atomowymi

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## Zadanie 1

8% całości

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Zadanie 1
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

W roku 1894 Lord Rayleigh zauważył, że masa azotu otrzymanego na drodze reakcji chemicznych jest różna od masy azotu uzyskanego z atmosfery, co ilustrują dane w Tabeli 1 i 2. Później różnicę tę przypisano obecności argonu w *azocie atmosferycznym*. Masy gazów mierzono za pomocą szklanego naczynia o znanej objętości, pod ciśnieniem atmosferycznym ( $1,013 \times 10^5$  Pa).

Tabela 1. Masa azotu w naczyniu, otrzymanego chemicznie:

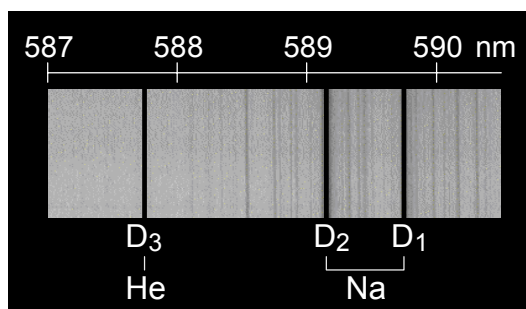
z tlenku azotu(II)	2,3001 g
z tlenku azotu(I)	2,2990 g
z azotanu(III) amonu, oczyszczonego w temp. czerwonego żaru	2,2987 g
z mocznika	2,2985 g
z azotanu(III) amonu, oczyszczonego w niskiej temperaturze	2,2987 g
Wartość średnia	2,2990 g

Tabela 2. Masa atmosferycznego azotu w naczyniu

O <sub>2</sub> usunięty przez rozgrzaną miedź (1892)	2,3103 g
O <sub>2</sub> usunięty przez rozgrzane żelazo (1893)	2,3100 g
O <sub>2</sub> usunięty przez wodorotlenek żelaza(II) (1894)	2,3102 g
Wartość średnia	2,3102 g

- a) Oblicz objętość  $V$  [m<sup>3</sup>] naczynia użytego przez Rayleigha, na podstawie średniej masy *chemicznego azotu*, który musiał być czystym azotem. Załóż, że pomiary przeprowadzono w temperaturze 15,0 °C.
- b) Oszacuj ułamek molowy  $x$  argonu w *atmosferycznym azocie*, badanym przez Rayleigha, zakładając, że argon i azot były jedynymi składnikami gazu. Do obliczeń użyj średnich wartości mas *atmosferycznego* i *chemicznego* azotu.

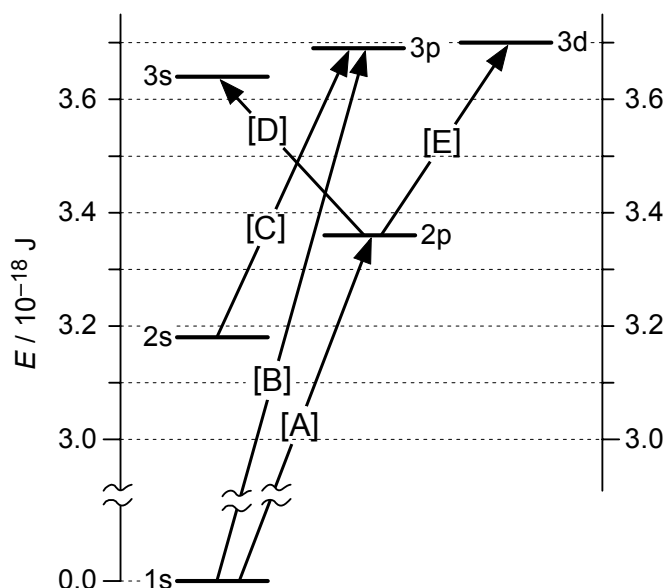
Ramsay i Clève, niezależnie od siebie i najprawdopodobniej w tym samym roku 1895, odkryli hel w klewecie (minerał składającym się z tlenku uranu oraz tlenków ołowiu, toru i pierwiastków ziem rzadkich, będącym zanieczyszczoną odmianą uraninitu). Gaz wyodrębniony ze skały wykazał rzadką linię widmową przy około 588 nm (oznaczoną jako D<sub>3</sub> na Rys. 1), którą zaobserwowano po raz pierwszy w widmie słonecznych protuberancji, w trakcie całkowitego zaćmienia słońca w roku 1868, jako widniejącą w pobliżu dobrze znanych linii D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub> sodu.



Rysunek 1. Linie widmowe w pobliżu 588 nm

- c) Oblicz energię  $E$  [J] fotonu o długości fali linii D<sub>3</sub> helu, pokazanej na Rys. 1.

Rysunek 2 pokazuje diagram energetyczny orbitali atomowych helu. Strzałki oznaczają przejścia „dozwolone”, zgodnie z zasadami spektroskopii.

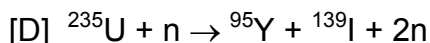
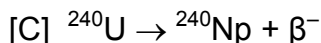
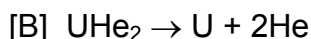
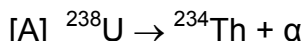


Rysunek 2. Diagram energetyczny orbitali atomowych helu, dla elektronu znajdującego się na orbitalu 1s.

- d) Wśród przejść [A] – [E] pokazanych na Rys. 2, zidentyfikuj przejście odpowiadające linii D<sub>3</sub> helu. Zaznacz jedno z pól w Arkuszu Odpowiedzi.

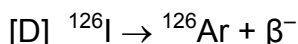
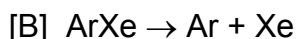
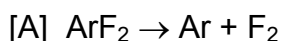


- e) Które z poniższych równań [A] – [D] wyjaśnia występowanie helu w klewecie?  
Zaznacz jedną odpowiedź w Arkuszu Odpowiedzi.



Argon występuje także w minerałach takich jak *malakon*.

- f) Które z poniższych równań [A] – [D] wyjaśnia występowanie argonu w skałach?  
Zaznacz jedną odpowiedź w Arkuszu Odpowiedzi.



Jednym z najmocniejszych dowodów na jednoatomową budowę argonu i helu jest iloraz ich pojemności cieplnych pod stałym ciśnieniem i w stałej objętości:  $\gamma = C_p / C_v$ , który wynosi dokładnie  $5/3$  ( $1,67 \pm 0,01$ ) dla gazu jednoatomowego. Wartość ta została wyprowadzona z pomiarów szybkości dźwięku  $v_s$  na podstawie poniższego równania, w którym  $f$  i  $\lambda$  oznaczają, odpowiednio, częstotliwość i długość fali dźwięku, natomiast  $R$ ,  $T$  i  $M$  oznaczają, odpowiednio, stałą gazową, temperaturę bezwzględną i masę molową.

$$v_s = f \lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

Dla nieznanego próbki gazu, zmierzono długość fali dźwiękowej jako równą  $\lambda = 0,116$  m, przy częstotliwości  $f = 3520$  Hz ( $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ ), dla temperatury  $15,0$  °C i pod ciśnieniem atmosferycznym ( $1,013 \times 10^5$  Pa). Zmierzona w tych warunkach gęstość gazu  $\rho$  wynosiła  $0,850 \pm 0,005$  kg  $\text{m}^{-3}$ .

- g) Oblicz masę molową  $M$  gazu [ $\text{kg mol}^{-1}$ ].



- h) Oblicz iloraz pojemności cieplnych  $\gamma$  dla tej próbki gazu.
- i) Wśród poniższych odpowiedzi wskaż, który to gaz. Zaznacz jedną odpowiedź w Arkuszu Odpowiedzi.
- [A] HCl  
[B] HF  
[C] Ne  
[D] Ar

## Zadanie 2

## 6% całości

2a	2b	2c	2d	2e	Zadanie 2
4	4	4	3	5	20

### Struktura krystaliczna halogenku metalu alkalicznego

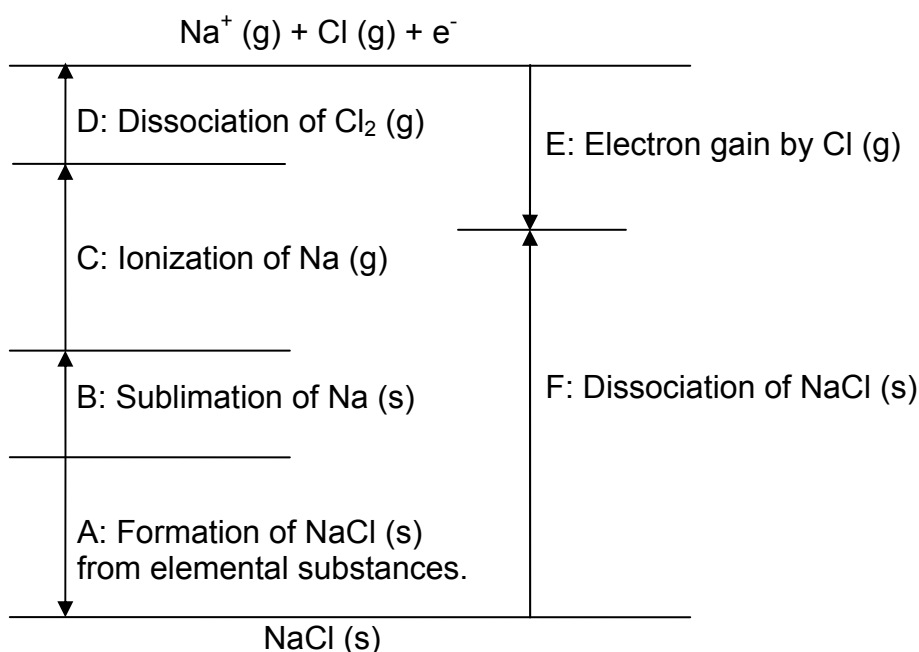
W kryształach związków jonowych, kationy znajdują się zwykle w przestrzeniach międzywęzłowych sieci krystalicznych anionów o największym upakowaniu. Struktura kryształu jonowego, takiego jak chlorek sodu, staje się trwała, gdy kationy są w kontakcie z najbliższymi anionami.

- a) W kryształe chlorku sodu, zarówno jony  $\text{Na}^+$ , jak i  $\text{Cl}^-$  tworzą sieć regularną ściennie centrowaną. Podaj liczby jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  w komórce elementarnej oraz liczby koordynacyjne jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  w kryształe chlorku sodu.
- b) Promienie jonowe  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  w kryształe chlorku sodu wynoszą, odpowiednio, 0,102 nm i 0,181 nm. Oblicz gęstość [ $\text{kg m}^{-3}$ ] kryształu chlorku sodu.

### Cykl Borna-Habera i entalpia sieciowa

W nieorganicznych związkach jonowych, takich jak chlorek sodu, ciepło tworzenia sieci z gazowych jonów jest bardzo duże, a wkład od zmiany entropii jest niewielki. Dlatego, entalpia tworzenia sieci może być oszacowana z danych entalpowych na podstawie cyklu Borna-Habera.

- c) Poniższy rysunek pokazuje cykl Borna-Habera dla NaCl. Symbole "g" i "s" oznaczają, odpowiednio, stan "gazowy" i "stały". Napisz równania reakcji chemicznych etapów A i F.







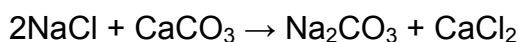
- d) Oblicz entalpię tworzenia sieci NaCl [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] na podstawie następujących podanych efektów entalpowych odpowiednich etapów w powyższym cyklu Bornha-Habera.

Tworzenie NaCl (s)	Sublimacja Na (s)	Jonizacja Na (g)	Dysocjacja Cl <sub>2</sub> (g)	Przyłączenie elektronu przez Cl (g)
$-411 \text{ kJ mol}^{-1}$	$109 \text{ kJ mol}^{-1}$	$496 \text{ kJ mol}^{-1}$	$242 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-349 \text{ kJ mol}^{-1}$

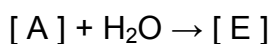
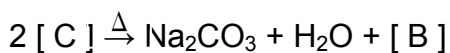
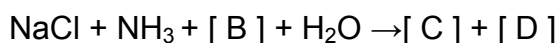
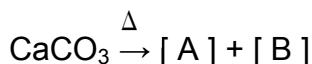
**Synteza węglanu sodu metodą amoniakalną (w procesie Solvaya)**

Węglan sodu (bezwodna soda kalcynowana) jest surowcem do produkcji szkła, leków, alkalicznych detergentów itp.

- e) Sumaryczne równanie reakcji w metodzie amoniakalnej przedstawia równanie:



Ta reakcja między chlorkiem sodu i węglanem wapnia nie przebiega w sposób bezpośredni. Na proces ten składa się pięć następujących etapów, z udziałem amoniaku:



gdzie  $\Delta$  oznacza ogrzewanie układu. W powyższych równaniach reakcji, wstaw wzory chemiczne odpowiednich związków w puste przestrzenie [A] – [E].



## Zadanie 3

## 7% całości

3a	3b	3c	3d	Zadanie 3
2	3	1	3	9

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ang. *the chemical oxygen demand* (COD)) odnosi się do ilości utleniających substancji, takich jak związki organiczne, w próbce roztworu, i stosowane jest do określania jakości wody w morzach, jeziorach i bagnach. Na przykład, wartość COD dla wody przeznaczonej do celów użytkowych utrzymywana jest poniżej  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . COD (w  $\text{mg L}^{-1}$ ) określone jest przez masę  $\text{O}_2$  (mg), przyjmującą taką samą liczbę elektronów, która byłaby przyjęta przez silny utleniacz działający na 1 L roztworu próbki. Przykładowa procedura eksperymentalna przedstawiona jest poniżej.

\*\*\*\*\*

### Przepis analityczny

Próbkę 1,00-L roztworu zakwaszono dostateczną ilością kwasu siarkowego i usunięto jony chlorkowe przez dodanie roztworu azotanu srebra. Do roztworu próbki dodano  $1,00 \times 10^{-1} \text{ L}$  roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  i mieszaninę ogrzewano przez 30 min. Następnie dodano  $1,00 \times 10^{-1} \text{ L}$  mianowanego roztworu szczawianu disodu ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  lub  $\text{NaOOC-COONa}$ ) o stężeniu  $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  i roztwór dokładnie wymieszano. Jony szczawianowe, które nie uległy reakcji, zmiareczkowano za pomocą  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  roztworu nadmanganianu potasu, zużywając  $3,00 \times 10^{-2} \text{ L}$  tego roztworu.

\*\*\*\*\*

- a) Napisz równanie reakcji redoks nadmanganianu potasu ze szczawianem disodu.
- b) Oblicz ilość  $\text{O}_2$  (mg), która utleni tę samą liczbę moli utleniającej substancji, co  $1,00 \times 10^{-3} \text{ L}$  roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- c) Z poniższych możliwości wyberz najbardziej odpowiedni powód usuwania jonów chlorkowych:
- [A] Część jonów chlorkowych reaguje z nadmanganianem potasu, powodując błąd w wartości COD.
  - [B] Część jonów chlorkowych reaguje ze szczawianem disodu, powodując błąd w wartości COD
  - [C] Część jonów chlorkowych reaguje ze związkami organicznymi w próbce, powodując błąd w wartości COD.
  - [D] W czasie miareczkowania powstaje zabarwienie, powodujące błąd w wartości COD.



- d) Oblicz wartość COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dla próbki roztworu, opisanej w powyższym przepisie analitycznym.



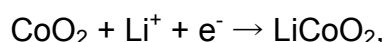
## Zadanie 4

## 6% całości

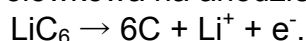
4a	4b	4c	4d	Zadanie 4
2	3	2	1	8

Akumulator litowo-jonowy został opracowany w Japonii.

Standardowa siła elektromotoryczna tego akumulatora wynosi 3,70 V. Załóż, że reakcja półkowa na katodzie przebiega według równania:



natomiast reakcja półkowa na anodzie ma postać:



- a) Napisz sumaryczne równanie reakcji przebiegającej w akumulatorze oraz oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej (energii Gibbsa) tej reakcji [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ].
- b) Ogniwo akumulatora zbudowane jest z  $\text{LiCoO}_2$  i grafitu (C) jako materiałów elektrodowych. Oblicz masę anody w całkowicie naładowanym stanie akumulatora i w stanie całkowitego rozładowania, jeśli początkowo obecne było 10,00 g  $\text{LiCoO}_2$  i 10,00 g of grafitu (C).
- c) Oblicz maksymalną energię wytwarzaną na jednostkę masy litowo-jonowego akumulatora [ $\text{kJ kg}^{-1}$ ]. Załóż, że użyto materiału katodowego i anodowego w prawidłowej proporcji. zapewniającej całkowity przebieg reakcji oraz, że suma mas elektrod wynosi 50% całkowitej masy ogniwa akumulatorowego. Dla porównania, gęstość energii akumulatorów kwasowo-ołowiowych, stosowanych w samochodach, wynosi ok.  $200 \text{ kJ kg}^{-1}$ .
- d) Ze względu na to, że w akumulatorze litowo-jonowym nie można używać roztworu wodnego jako elektrolitu, stosuje się roztwór organiczny. Napisz wzór chemiczny gazu powstającego, gdy w elektrolicie obecna jest woda.

## Zadanie 5

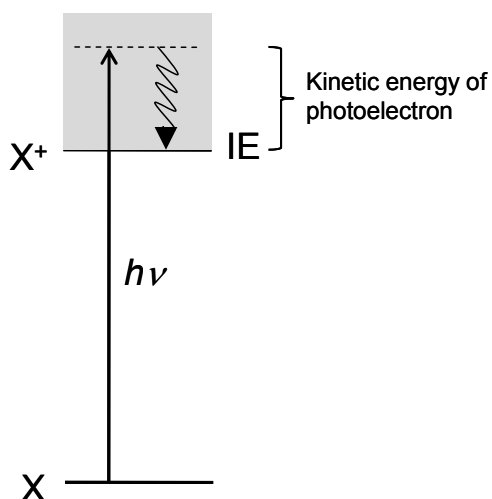
## 7% całości

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	Zadanie 5
1	1	2	2	3	4	5	18

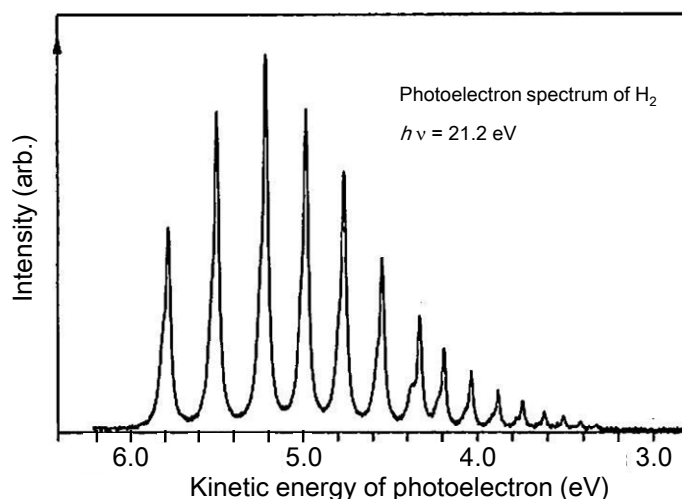
Kiedy atom  $X$  absorbuje promieniowanie o energii fotonu większej od energii jonizacji atomu, atom ulega jonizacji z wytworzeniem jonu  $X^+$  i jednoczesną emisją elektronu (zwanego fotoelektronem). W procesie tym zasada zachowania energii jest spełniona w sposób pokazany na Rys. 1, tzn.:

Energia fotonu ( $h\nu$ ) = Energia jonizacji (IE)  $X$  + energia kinetyczna fotoelektronu

Kiedy cząsteczka, np.  $H_2$ , absorbuje krótkofalowe promieniowanie, emitowany jest fotoelektron i powstaje jon  $H_2^+$  w różnych stanach oscylacyjnych. Widmo fotoelektronowe jest wykresem liczby fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej. Rysunek 2 pokazuje typowe widmo fotoelektronowe obserwowane, gdy  $H_2$  w najniższym stanie oscylacyjnym naświetlane jest monochromatycznym światłem o energii 21,2 eV. Nie wykrywa się żadnych fotoelektronów powyżej energii 6,0 eV. eV jest jednostką energii, przy czym  $1,0 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ .



Rysunek 1. Schematyczny diagram spektroskopii fotoelektronowej.



Rysunek 2. Widmo fotoelektronowe  $H_2$ . Energia padającego promieniowania wynosi 21,2 eV.



a-1) Wyznacz różnicę energii  $\Delta E_{A1}$  (eV) między  $H_2$  ( $v = 0$ ) i  $H_2^+$  ( $v_{ion} = 0$ ), z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.  $v$  i  $v_{ion}$  oznaczają liczbę kwantową oscylacji, odpowiednio, dla  $H_2$  i  $H_2^+$ .

a-2) Wyznacz różnicę energii  $\Delta E_{A2}$  (eV) między  $H_2^+$  ( $v_{ion} = 0$ ) i  $H_2^+$  ( $v_{ion} = 3$ ), z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

b) Poziomy energii elektronowej  $E_n^H$  atomu wodoru opisane są równaniem:

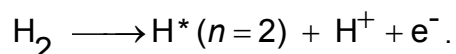
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

w którym  $n$  jest główną liczbą kwantową, a  $Ry$  jest stałą o wymiarze energii. Różnica energii między  $n = 1$  i  $n = 2$  dla atomu wodoru wynosi 10,2 eV. Oblicz energię jonizacji  $E_B$  (eV) atomu wodoru, z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

c) Eksperymentalnie wyznaczono progową wartość energii wytworzenia dwóch elektronowo wzbudzonych atomów wodoru  $H^*$  ( $n = 2$ ) z  $H_2$  ( $v = 0$ ) jako równą 24,9 eV. Wyznacz energię wiązania  $E_C$  (eV) w  $H_2$ , z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

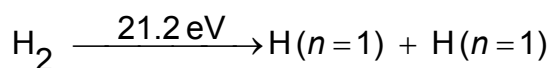
d) Rozważając odpowiedni cykl energetyczny, wyznacz energię wiązania  $E_D$  (eV) w  $H_2^+$ , z dokładnością do jednego miejsca po przecinku. Jeśli nie wyznaczyłeś powyżej wartości  $E_B$  i  $E_C$ , przyjmij dla nich, odpowiednio, wartości 15,0 eV i 5,0 eV.

e) Oblicz progową wartość energii  $E_E$  (eV) następującej reakcji dysocjacyjnej jonizacji, z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.



Jeśli nie wyznaczyłeś powyżej wartości  $E_B$  i  $E_C$ , przyjmij dla nich wartości, odpowiednio, 15,0 eV i 5,0 eV.

f) Kiedy  $H_2$  absorbuje światło monochromatyczne o energii 21,2 eV, w tym samym czasie zachodzi następująca reakcja dysocjacji:



Dwa atomy wodoru poruszają się w przeciwnych kierunkach z tą samą szybkością. Oblicz szybkość  $u$  ( $m \text{ s}^{-1}$ ) atomów wodoru wytworzonych w powyższej reakcji. Należy przyjąć, że  $H_2$  pozostaje w spoczynku. Jeśli nie wyznaczyłeś powyżej wartości  $E_C$ , przyjmij, że wynosi ona 5,0 eV.



## Zadanie 6

## 6% całości

6a	6b	6c	6d	Zadanie 6
5	4	6	11	26

Przeczytaj opis czterech różnych izomerycznych związków **A**, **B**, **C** oraz **D**. Wszystkie mają wzór sumaryczny  $C_8H_{10}O$  i zawierają pierścień benzenowy. Odpowiedz na kolejne pytania. Jeśli istnieją stereoizomery, podaj wszystkie wzory strukturalne. Pamiętaj, że podanie każdego niepoprawnego izomeru spowoduje utratę punktów.

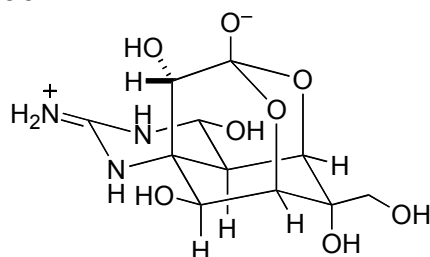
- (1) Do probówek z **A**, **B** i **C** w temperaturze pokojowej, została dodana niewielka ilość metalicznego sodu i zaobserwowano wydzielanie gazowego wodoru jedynie w przypadku **C**.
  - Po dodaniu do **C** i **D** wodnego roztworu chlorku żelaza(III), w przypadku **C** nie zaobserwowano zmiany zabarwienia, podczas gdy dla **D** taka zmiana nastąpiła.
  - **A** uległ utlenieniu, kiedy (2)  dodano wodny roztwór nadmanganianu potasu i ogrzano mieszaninę; zakwaszenie ogrzanej mieszaniny i izolacja produktu dała kwas benzoesowy.
  - Wyobraźmy sobie, że (3) atom wodoru w pierścieniu benzenowym został zastąpiony przez atom chloru; możliwe jest otrzymanie czterech monochlorowanych izomerów strukturalnych z **B**, ale tylko dwa takie izomery można otrzymać z **D**.
  - Uwodornienie, wobec katalizatora, pierścienia benzenowego w **C** i **D** prowadzi do nasyconego(-ych) alkoholu(-i). Okazało się, że nasycony(-e) alkohol(-e) otrzymany(-e) z **C** nie ma(-ją) stereogenicznych atomów węgla, ale ten (te) otrzymany(-e) z **D**, zawiera(-ją) stereogeniczny(-e) atom(-y) węgla.
- a) Spośród wszystkich izomerycznych związków organicznych, o wzorze sumarycznym  $C_8H_{10}O$ , posiadających pierścień benzenowy, podaj wzory strukturalne wszystkich izomerów, które NIE powodują wydzielania gazowego wodoru w podkreślonym fragmencie procedury (1), w której niewielka ilość sodu została dodana do czystych próbek w przypadku związków ciekłych lub do stężonych roztworów substancji stałych w aprotycznym rozpuszczalniku.
- b) Spośród wszystkich izomerycznych związków organicznych, o wzorze sumarycznym  $C_8H_{10}O$ , posiadających pierścień benzenowy, podaj wzory strukturalne wszystkich izomerów, dających kwas benzoesowy w podkreślonym fragmencie procedury (2).
- c) Spośród wszystkich izomerycznych związków organicznych, o wzorze sumarycznym  $C_8H_{10}O$ , posiadających pierścień benzenowy, podaj wzory strukturalne wszystkich izomerów, które mogą wytworzyć cztery różne monochlorowane izomery strukturalne, kiedy zastosuje się podkreśloną transformację opisaną w punkcie (3).
- d) Podaj wzory strukturalne **A**, **B**, **C** oraz **D**. Jeżeli może być rozważanych kilka izomerów, podaj wzory strukturalne każdego z nich.

## Zadanie 7

7% całości

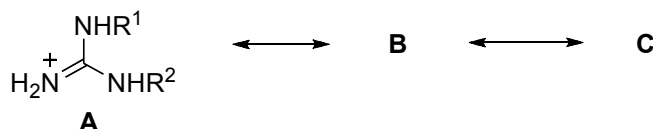
7a	7b	7c	7d	Zadanie 7
4	9	6	5	24

Różne odmiany japońskiej kolcobrzuchoj ryby *Fugu* należą do najdroższych specjałów kuchni japońskiej. Wnętrznosci tej ryby (zwłaszcza jajniki i wątroba) zawierają toksynę (tetrodotoksyna, tetrodotoxin), dlatego po jej zjedzeniu często dochodzi do zatrucia. Badania nad tetrodotoksyną (tetrodotoxin, **1**) prowadzone są od początków XX w.; jej struktura została ustalona w 1964 r.



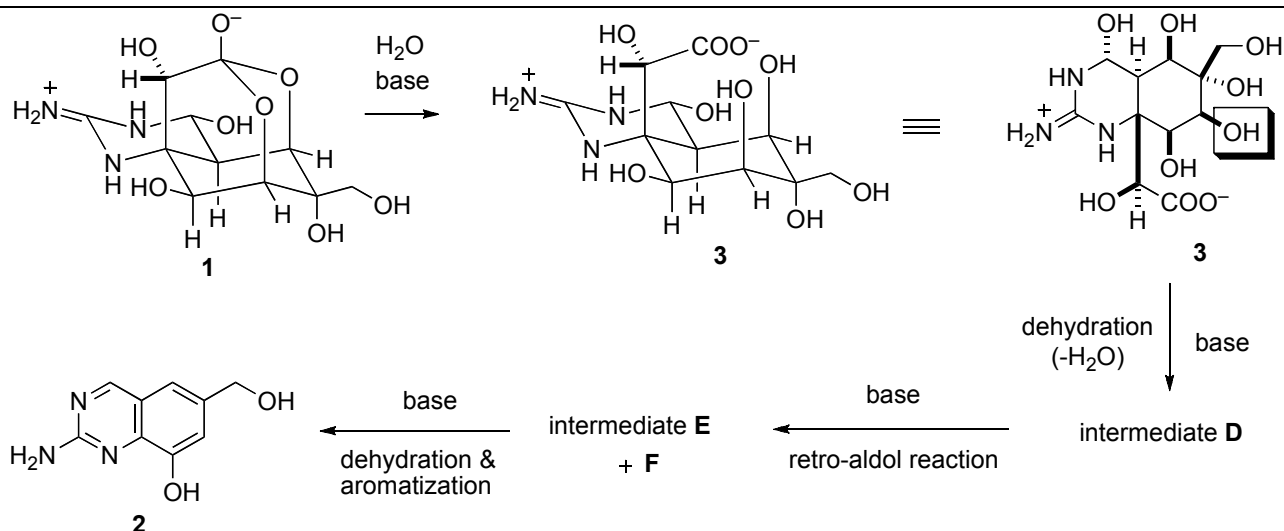
tetrodotoxin (**1**)

- a) Grupa guanidynowa w tetrodotoksynie wykazuje silną zasadowość. Jon guanidyniowy, powstały w wyniku protonowania grupy guanidynowej jest stabilizowany przez obecność następującego rezonansu. Narysuj dwie struktury rezonansowe **B** i **C**.

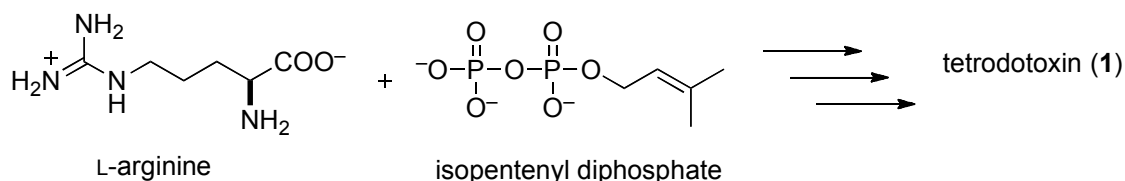


- b) Wiele reakcji derywatywacji (otrzymywania pochodnych) znalazło zastosowanie w badaniach nad strukturą tetrodotoksyny. Potraktowanie tetrodotoksyny (**1**) etanolem w roztworze wodorotlenku potasu i ogrzanie dało pochodną chinazoliny **2**, co przyczyniło się do poznania natury głównego szkieletu tetrodotoksyny. Mechanizm reakcji może być opisany następująco: na początku tetrodotoksyna jest hydrolizowana do karboksylanu **3**. Następnie grupa hydroksylowa, oznaczona ramką, jest eliminowana w środowisku zasadowym, tworząc produkt przejściowy **D**. Reakcja retro-aldolowa **D** powoduje rozszczepienie wiązania węgiel-węgiel i tworzą się związki przejściowe **E** i **F**. W ostatnim etapie, dehydratacja i aromatyzacja **E** prowadzi do pochodnej chinazoliny **2**. Narysuj struktury postulowanych związków przejściowych **D**, **E** i **F**.

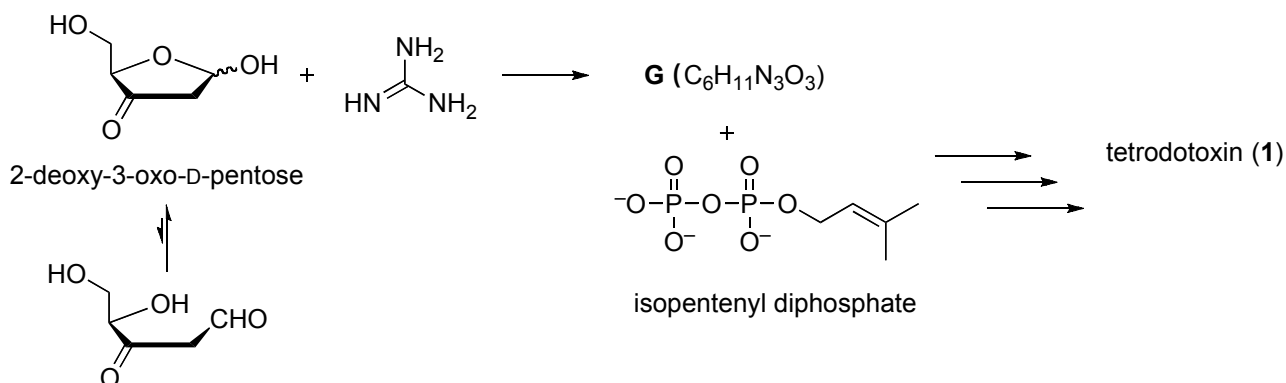




- c) Mimo tego, że biosynteza tetrodotoksyny ciągle nie jest wyjaśniona, zaproponowano, że tetrodotoksyna może być biologicznie syntezowana z L-argininy i difosforanu izopentenylu. Wśród atomów węgla, zawartych w tetrodotoksynie, zakreśl kółkiem atomy węgla, co do których można sądzić, że pochodzą od L-argininy.



- d) W latach 1990-tych zaproponowano alternatywną ścieżkę biosyntezy tetrodotoksyny. Kondensacja pomiędzy 2-deoksy-3-okso-D-pentozą i guanidyną prowadzi do związku przejściowego **G**, zawierającego cykliczną resztę (ugrupowanie) guanidynową (wzór sumaryczny C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>). Tetrodotoksyna może być dalej biologicznie syntezowana ze związku przejściowego **G** i difosforanu izopentenylu. Narysuj wzór strukturalny postulowanego związku przejściowego **G**, z zaznaczeniem stereochemii.





## Zadanie 8

## 6% całości

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Zadanie 8
2	4	3	4	7	20

Reakcja estryfikacji pomiędzy bi-funkcyjnymi cząsteczkami daje jeden z typowych liniowych polimerów łańcuchowych; jak pokazuje to równanie (1), następuje to w wyniku polikondensacji (często nazywanej „polimeryzacją kondensacyjną”). Dobór warunków polimeryzacji oraz procedur, determinuje długość nici polimeru, tj. *średni stopień polimeryzacji*,  $X$  (zauważ, że  $X = 2n$  w prezentowanej sytuacji). Ponieważ  $X$  (a także  $n$ ) jest wartością średnią, nie zawsze jest liczbą całkowitą, ale może być wartością z cyframi po przecinku.



Wartość  $X$  może być oszacowana na podstawie zużycia grup funkcyjnych (tutaj, -COOH oraz -OH). Zdefiniujmy stopień przebiegu reakcji  $p$ , jako  $p = (N_0 - N) / N_0 (\leq 1)$ , gdzie  $N_0$  i  $N$  oznaczają całkowite liczby grup funkcyjnych, odpowiednio, przed i po polimeryzacji. Dla każdej grupy funkcyjnej w cząsteczkach kwasu dikarboksylogowego (**A**) i w cząsteczkach diolu (**B**) dodajemy oznaczenia „A” oraz „B”, takie jak, odpowiednio  $N_{A0}$ ,  $N_{B0}$ ,  $N_A$  lub  $N_B$ , a zatem:  $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$  i  $N = N_A + N_B$ . Jeśli doprowadzone na początku ilości substancji nie są zbilansowane tak, że  $N_{A0} \leq N_{B0}$ ,  $X$  wyraża się przez  $p_A$  i  $r$ , jak pokazano w równaniu (2), gdzie  $r = N_{A0} / N_{B0} (\leq 1)$  i  $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$ . Jeśli  $r = 1$ ,  $p_A$  jest identyczne z  $p$  i równanie (2) staje się tożsame z równaniem Carothersa.

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

a) Pewna próbka nylonu-6,6 została otrzymana w wyniku polikondensacji *równomolowej* mieszaniny kwasu adypinowego (kwasu heksanodiowego) i heksametylenodiaminy (heksan-1,6-diaminy).

a-1) Pokaż strukturę chemiczną tej próbki nylonu-6,6. [Uwaga: jakie są grupy końcowe, jeśli polikondensacja rozpoczęła się od *równomolowej* mieszaniny ?]

a-2) Jeśli ta próbka nylonu-6,6 ma średnią masę molową  $M$  równą 5507,25 ( $\text{g mol}^{-1}$ ), podaj odpowiadającą jej wartość  $X$  z dokładnością do *drugiego miejsca po przecinku*.

a-3) Podaj wartość  $p$  konieczną do otrzymania tej próbki nylonu-6,6, której  $M = 5507,25$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) z dokładnością do *piątego miejsca po przecinku*. Jeśli nie wyznaczyłeś wartości liczbowej w punkcie a-2, użyj wartości 52,50.



b) Poliester (oligoester) o małej masie cząsteczkowej został otrzymany z mieszaniny 36,54 (g) kwasu adypinowego (kwasu heksanodiowego) i nieznannej ilości [ $W$  (g)] butan-1,4-diolu (Bdiol). W warunkach, gdy  $p_A \rightarrow 1$ , otrzymuje się oligoester o  $X = 11,00$ , zawierający jednostki Bdiolu na obu końcach łańcucha.

b-1) Pokaż *dokładną* strukturę chemiczną tego oligoestru o  $X = 11,00$ .

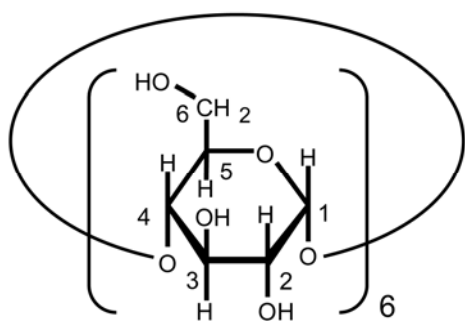
b-2) Oblicz nieznaną ilość  $W$  (g), z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

## Zadanie 9

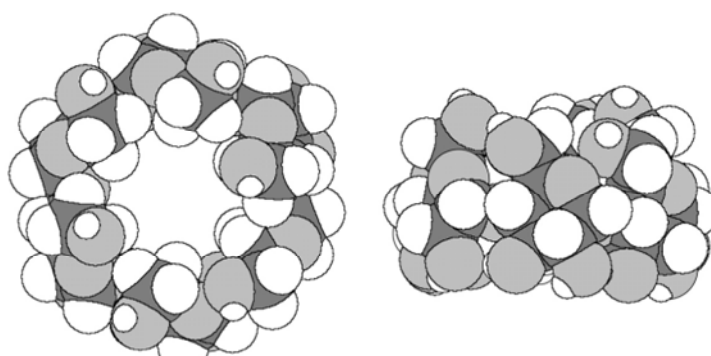
7% całości

9a	9b	9c	9d	9e	9f	Zadanie 9
4	2	8	4	8	8	34

$\alpha$ -Cyklodekstryna ( $\alpha$ CyD), cykliczny oligosacharyd, składający się z sześciu jednostek  $\alpha$ -D-glukopiranozowych połączonych wiązaniami  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ , może być topologicznie przedstawiany jako toroid (Rysunek 1). Jednostki  $\alpha$ -D-glukopiranozowe w  $\alpha$ CyD przyjmują zwykle najbardziej stabilną (najtrwalszą) konformację krzesłową.

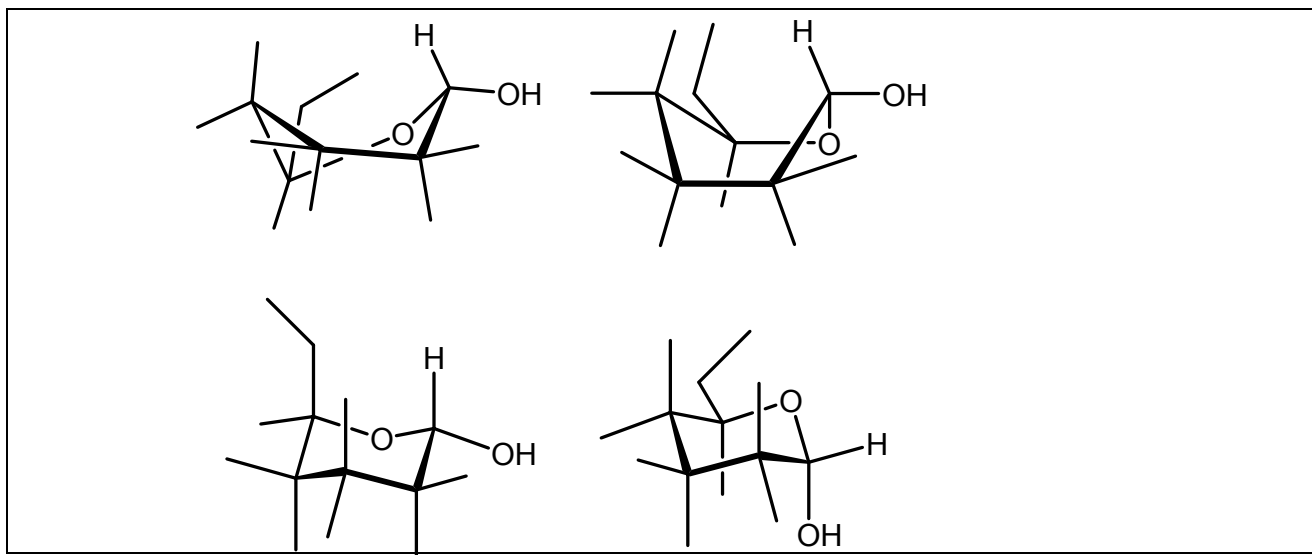


$\alpha$ CyD

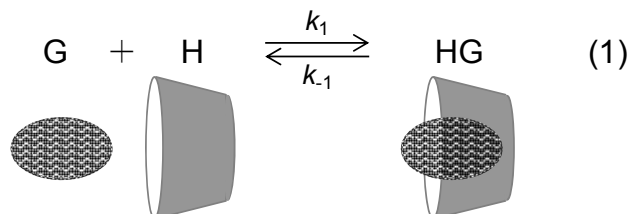


Rysunek 1. Model upakowania przestrzennego  $\alpha$ CyD. Po lewej stronie: widok przez dziurę, po prawej: widok z boku.

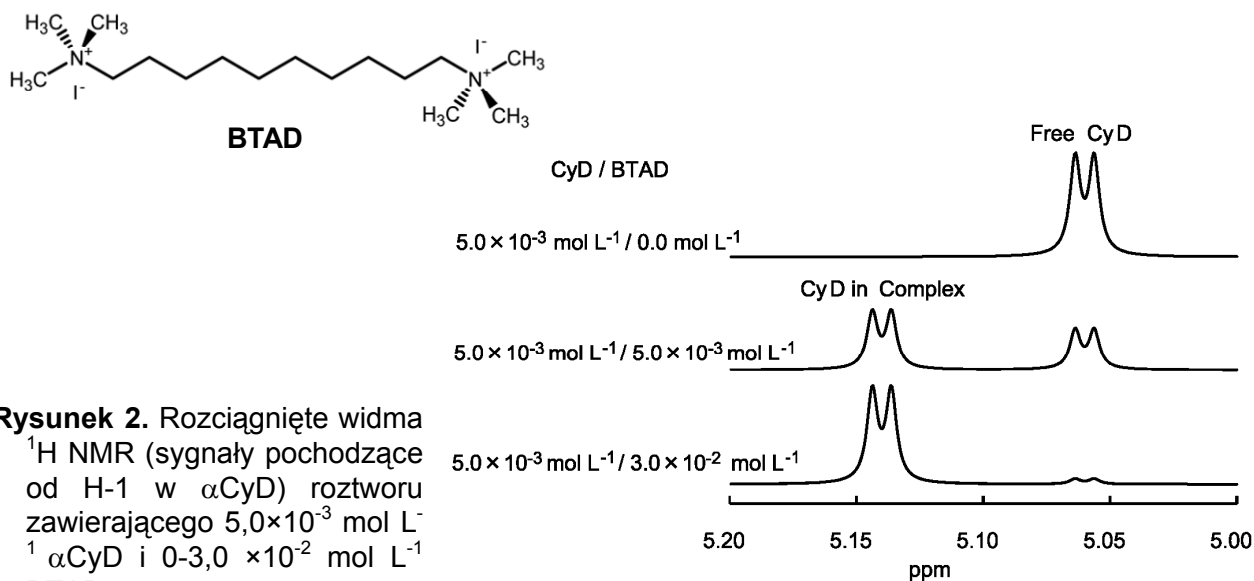
- a) Podaj konfigurację absolutną (*R* lub *S*) na stereogenicznych atomach węgla C-2 i C-5 D-glukozy. Narysuj także wzór stereostrukturalny (przestrzenny) otwartołańcuchowej formy D-glukozy.
- b) Spośród czterech niekompletnych wzorów  $\alpha$ -D-glukopiranozy podanych w ramce w Arkuszu Odpowiedzi, wybierz najbardziej stabilną konformację i obrysuj ją ramką. Dodaj także cztery grupy OH oraz cztery atomy H, aby uzupełnić wzór  $\alpha$ -D-glukopiranozy.



W wodzie  $\alpha$ CyD jest w stanie przyjąć hydrofobową cząsteczkę gościa. Kiedy stosunek stechiometryczny gospodarz/gość (ang. host/guest; (H/G)) jest równy 1/1, kompleksowanie inkluzyjne może być opisane poniższą równowagą



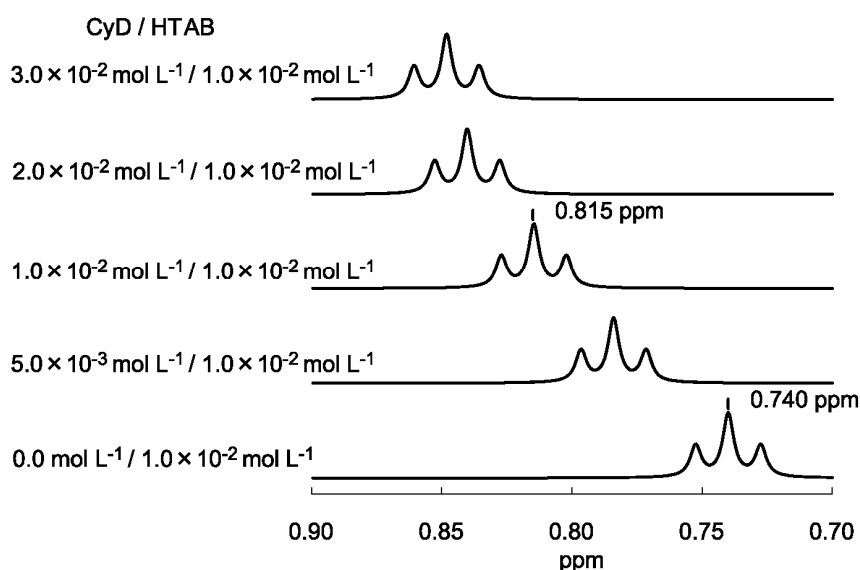
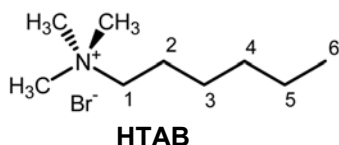
gdzie  $k_1$  i  $k_{-1}$  są stałymi szybkości reakcji, odpowiednio, w prawą i lewą stronę. Utworzenie kompleksu gościa z  $\alpha$ CyD powoduje zmiany przesunięcia chemicznego na widmie  $^1\text{H}$  NMR. Rysunek 2 pokazuje wycinki widm  $^1\text{H}$  NMR (sygnały pochodzące od H-1 w  $\alpha$ CyD), pokazujące zmiany przesunięcia chemicznego w obecności różnych ilości dijondu 1,10-bis(trimetyloamonio)dekanu (BTAD). Pik w postaci dubletu przy 5,06 ppm pochodzi od H-1 w wolnej  $\alpha$ CyD, podczas gdy dublet przy 5,14 ppm pochodzi od H-1 w  $\alpha$ CyD skompleksowanej z BTAD. (Zauważ, że widma podane na Rysunku 2 zostały zmierzone w stanie równowagi reakcji kompleksowania.)



**Rysunek 2.** Rozciągnięte widma  $^1\text{H}$  NMR (sygnały pochodzące od H-1 w  $\alpha$ CyD) roztworu zawierającego  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $^1\alpha$ CyD i  $0-3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  BTAD.

- c) Na widmie roztworu  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $\alpha$ CyD/BTAD, względne powierzchnie pod pikami dubletów przy 5,06 i 5,14 ppm są równe, odpowiednio, 0,41 i 0,59. Oblicz, z dokładnością do 2 cyfr znaczących, stężeniową stałą równowagi  $K$  reakcji inkluzyjnego kompleksowania  $\alpha$ CyD/BTAD.

Reakcja kompleksowania  $\alpha$ CyD z bromkiem heksylotrimetyloamoniowym (HTAB) uwidacznia się na widmie NMR w inny sposób niż dla kompleksowania  $\alpha$ CyD/BTAD. Rysunek 3 pokazuje wycinki widm  $^1\text{H}$  NMR (sygnał H-6 w HTAB) w roztworze  $\alpha$ CyD/HTAB. Sygnał pojawia się jako jeden tryplet (a nie dwa tryplety), który przesuwają się w zależności od stężenia  $\alpha$ CyD, począwszy od położenia dla wolnego HTAB do położenia  $\alpha$ CyD/HTAB, proporcjonalnie to ułamka kompleksu w roztworze. Sygnały H-6 od wolnego HTAB i HTAB skompleksowanego z  $\alpha$ CyD są trypletami o przesunięciach równych, odpowiednio, 0,740 ppm and 0,860 ppm.



**Rysunek 3.** Rozciągnięte widma  $^1\text{H}$  NMR (sygnał H-6 w HTAB) roztworu zawierającego  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  HTAB i  $0-3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $\alpha$ CyD.

- d) Sygnał HTAB w roztworze  $\alpha$ CyD/HTAB pojawia się jako jeden tryplet, który przesuwają się, w zależności od stężenia  $\alpha$ CyD. Wybierz racjonalną(-e) interpretację(-e) na podstawie tych widm.

**Wskazówka:** Kiedy proces szybkiego wchodzenia i wychodzenia cząsteczki gościa do  $\alpha$ CyD stale się powtarza, obserwowany jest tylko jeden sygnał od gościa, o przesunięciu chemicznym równym średniej ważonej przesunięcia wolnego gościa i gościa inkludowanego w  $\alpha$ CyD.

- $k_1$  dla  $\alpha$ CyD/HTAB  $>$   $k_1$  dla  $\alpha$ CyD/BTAD
  - $k_1$  dla  $\alpha$ CyD/HTAB  $<$   $k_1$  dla  $\alpha$ CyD/BTAD
  - $K$  dla  $\alpha$ CyD/HTAB  $>$   $K$  dla  $\alpha$ CyD/BTAD
  - $K$  dla  $\alpha$ CyD/HTAB  $<$   $K$  dla  $\alpha$ CyD/BTAD
- e) Sygnał HTAB w  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $\alpha$ CyD/HTAB znajduje się przy 0,815 ppm. Oblicz, z dokładnością do 2 cyfr znaczących,  $K$  reakcji kompleksowania  $\alpha$ CyD/HTAB.
- f) W temperaturze 40,0 °C oraz 60,0 °C,  $K$  dla reakcji kompleksowania  $\alpha$ CyD/HTAB są równe, odpowiednio,  $3,12 \times 10^2$  i  $2,09 \times 10^2$ . Oblicz, z dokładnością do 2 cyfr znaczących, zmianę entalpii  $\Delta H^\circ$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] oraz zmianę entropii  $\Delta S^\circ$  [ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]. (zaniedbaj temperaturową zależność  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$ .)



# Instrukcje

## Procedury dotyczące rozwiązywania zadań

- Masz **5 godzin** na rozwiązanie **Zadań: 1, 2 i 3**. Możesz rozwiązywać zadania w dowolnej, wybranej przez Ciebie, kolejności.
- Przed rozpoczęciem rozwiązywania zadań (komendą START) dostaniesz **dodatkowe 15 minut na przeczytanie** treści zadań.
- **NIE ROZPOCZYNAJ** pracy nad zadaniami przed wydaniem polecenia **START**.
- Kiedy po **upływie 5 godzin** zostanie wydane polecenie **STOP**, musisz **natychmiast przestać pracować**. **Opóźnienie w wykonaniu tego polecenia może spowodować Twoją dyskwalifikację**.
- Po usłyszeniu polecenia zakończenia pracy (STOP), **pozostań na swoim stanowisku laboratoryjnym**. Osoba nadzorująca przyjdzie i sprawdzi Twoje stanowisko. Następujące materiały powinny **pozostać na Twoim stanowisku**:
  - ✓ Treść wykonywanych zadań (ten tekst)
  - ✓ Arkusze Odpowiedzi
  - ✓ Wybrane przez Ciebie płytki TLC w torebkach z zamknięciem, oznaczonych jako A i B. Na torebkach musi znajdować się Twój kod (zadanie 1).
  - ✓ Twój produkt i sączeł z mikrowłókna szklanego, umieszczone w szalce do krystalizacji z przykrywką, w torebce z zamknięciem oznaczonej jako C. Na torebce musi znajdować się Twój kod (zadanie 1).
- **Nie opuszczaj laboratorium** przed wydaniem takiego polecenia przez asystenta.

## Bezpieczeństwo

- **Bezpieczeństwo** jest sprawą nadrzędną w laboratorium. Musisz przestrzegać zasad bezpieczeństwa podanych w regulaminie IChO. Musisz **PRZEZ CAŁY CZAS** nosić **okulary ochronne** i **fartuch laboratoryjny**.
- Jeśli będziesz zachowywać się w sposób stwarzający zagrożenie, otrzymasz **jedno** ostrzeżenie, zanim zostaniesz poproszony o opuszczenie laboratorium. Po drugim ostrzeżeniu będziesz musiał opuścić laboratorium i otrzymasz zero punktów za całą część eksperymentalną.
- **Zakazuje się jedzenia i picia w laboratorium**.
- W przypadku nagłego wypadku, postępuj zgodnie z instrukcjami wydanymi przez osobę





nadzorującą.

### **Wskazówki dotyczące „Instrukcji wykonywania zadań” oraz sposobu odpowiadania.**

- Tekst treści zadań zawarty jest na 23 stronach, wliczając stronę tytułową.
- Arkusze odpowiedzi składają się z 6 stron. Nie próbuj rozpinąć kartek.
- Powinieneś potwierdzić **Twój kod** znajdujący się na treści zadań i **podać swoje imię i nazwisko oraz kod na każdej kartce arkusza odpowiedzi.**
- Używaj tylko długopisu, dostarczonego przez organizatorów, do wypełniania **Arkusza Odpowiedzi**. Możesz także używać kalkulatora i linijki dostarczonych przez organizatorów. Używaj mechanicznego ołówka (dostarczonego przez organizatorów) tylko w eksperymentach w Zadaniu 1. **Nie używaj ołówka** do wypełniania **Arkusza Odpowiedzi**.
- Wszystkie odpowiedzi muszą zostać umieszczone w arkuszu odpowiedzi tylko w miejscach do tego przeznaczonych. Odpowiedzi podane poza tymi polami nie będą oceniane. Jeśli potrzebujesz miejsca na **brudnopis**, użyj odwrotnych stron arkuszy.
- Powinieneś pamiętać o podawaniu odpowiedzi liczbowych z odpowiednią liczbą cyfr znaczących.
- Trzymaj arkusze odpowiedzi w dostarczonej kopercie. Wyjmuj arkusze tylko wtedy, kiedy piszesz odpowiedzi. Nie zaklejaj koperty.

### **Wskazówki dotyczące rozwiązywania zadań**

- Jeśli będziesz ponownie potrzebować użycia sprzętu szklanego w trakcie pracy, umyj go dokładnie, korzystając ze zlewu, który jest najbliżej Ciebie.
- Jeśli masz jakiegokolwiek **pytania** odnośnie do treści zadań lub potrzebujesz przerwy na **odpoczynek/wyjście do toalety**, poproś o to asystenta.
- Na zlewki lub stałe pozostałości, używaj pojemników oznaczonych **waste containers**, umieszczonych pod wyciągami lub niedaleko okien. Plastikowy pojemnik na zlewki wodne (a waste container) jest także obecny na każdym stanowisku. Umieść zużyte kapilary szklane w przeznaczonej do tego, oznaczonej plastikowej rurce.
- **Dodatkowe ilości odczynników oraz wymiana sprzętu laboratoryjnego są możliwe w razie konieczności.** Po pierwszej prośbie, **każda następna spowoduje karę w postaci 1 punktu (z dostępnych 40 punktów za część laboratoryjną) za każdą taką prośbę.** Uzupełnienie tryskawki z wodą jest dozwolone bez żadnej straty punktów.
- Na żądanie dostępna jest oficjalna anglojęzyczna wersja zadań, jeśli potrzebne będzie wyjaśnienie wątpliwości.





## Układ okresowy ze względnymi masami atomowymi

1 H 1.01	2 He 4.00																
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



# Aparatura

Aparatura	Number
Do kilku zadań (na stole lub w pudełku oznaczonym Box 1):	
Zlewka 20-mL do pobierania niewielkich porcji cieczy, do przepłukania szkła laboratoryjnego	1
Papier	3
Smoczek do pipet 2-mL	1
Smoczek do pipet 5-mL	1
Stojak na pipety	1
Plastikowy pojemnik 200-mL na zlewki	1
Gruszka do pipet	1
Łopatka	1
Stojak	1
Tryskawka 100-mL	1
Tryskawka 500-mL	1
Do Zadania 1 (w pudełku oznaczonym Box 1, na stole lub w stojaku na pipety):	
Lejek Büchnera z gumową uszczelką	1
Łapa z łącznikiem	1
Zlewka 200-mL stożkowa	1
Zlewka 300-mL stożkowa	1
Membranowa pompa próżniowa z węzłem i końcówką	1
Szklane kapilary (w plastikowej rurce)	8
Sączek z mikrowłókna szklanego w szalce do krystalizacji z pokrywką	1
Pipeta wielomiarowa 2-mL	3
Pipeta wielomiarowa 5-mL	1
Mieszadło magnetyczne	1
10-mm element mieszający	1
22-mm element mieszający	1
Stożkowe szklane naczynie miarowe 10-mL	1
Papierki wskaźnikowe pH (w torebce z zamknięciem)	3
10-mL plastikowy cylinder miarowy	1
Plastikowa rurka na zużyte szklane kapilary	1



Kolba ssawkowa	1
Probówka 10-mL	1
Probówka 100-mL	1
Komora chromatograficzna do rozwijania płytek TLC z zakrętką	1
Płytki TLC (w torebce z zamknięciem)	4
Pinceta	1
Torebki z zamknięciem, oznaczone jako A i B, przeznaczone na płytki TLC	1 for each
Torebka z zamknięciem, oznaczona jako C, przeznaczona na dostarczenie sączka z mikrowłókna szklanego w szalce do krystalizacji z przykrywką	1
Do Zadania 2 (w pudełku oznaczonym Box 2, na stole lub w stojaku na pipety):	
Pipety wielomiarowe 2-mL	1
Pipety wielomiarowe 5-mL	1
Naklejki (w torebce z zamknięciem)	4
Płytki świetlna (LED light box) (w torebce z zamknięciem: nigdy nie wyjmuj płytki z torebki)	1
Probówka Nesslera z podziałką	5
Stojak na probówki Nesslera	1
Kolba miarowa 50-mL	2
Pipeta jednomiarowa 5-mL	1
Pipeta jednomiarowa 10-mL	1
Do Zadania 3.1 (w pudełku oznaczonym Box 2 lub w stojaku na pipety):	
Biureta	1
Łapa do biurety	1
Zlewka stożkowa 100-mL	6
Lejek szklany (do przenoszenia odczynników do biurety)	1
Pipeta wielomiarowa 1-mL	2
Pipeta jednomiarowa 5-mL	1
Pipeta jednomiarowa 20-mL	1
Do Zadania 3.2 (w pudełku oznaczonym Box 2):	
Fiolki 10-mL (w torebce z zamknięciem)	10



42nd International Chemistry Olympiad  
Tokyo, July 19-28, 2010

*Chemistry: the key to our future*

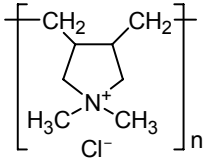
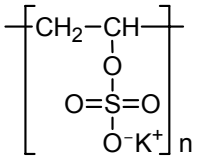
Plastikowa pipeta Pasteura	1
Stanowisko zbiorcze:	
Rękawiczki w różnych rozmiarach	
Lampa UV	
Chusteczki i ręczniki papierowe	



## Odczynniki na każdym stanowisku

Odczynniki	Ilość	Opakowanie	Oznaczenie R	Oznaczenie S
Do wielu zadań (w pudełku „Box 1”):				
kwas chlorowodorowy o stężeniu $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ( $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ )	50 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
Do Zadania 1 (w pudełku „Box 1”):				
Ester dietylowy kwasu 1,4-dihydro-2,6-dimetylopirydyno-3,5-dikarboksylowego ( $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ ; <b>1,4-DHP_powder</b> )	1 g	Fiolka	36/37/38	26
1,4-DHP do TLC ( <b>1,4-DHP_TLC</b> )	3 mg	Fiolka	36/37/38	26
Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	10 mL	Butelka szklana	11	7-16
Octan etylu ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ )	25 mL	Butelka szklana	11-36-66-67	16-26-33
Heptan ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ )	20 mL	Butelka szklana	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33-60-61-62
Jodek potasu ( <b>KI</b> )	150 mg	Butelka szklana	Nieokreślony	Nieokreślony
Disiarczan(IV) sodu (sodium metabisulfite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )	1 g	Butelka szklana	22-31-41	26-39-46
Nasycony roztwór wodorowęglanu sodu ( <b>Sat. NaHCO<sub>3</sub> solution</b> )	25 mL	Butelka szklana	Nieokreślony	Nieokreślony
Mocznik-nadtlenek wodoru ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ ; <b>UHP</b> )	1 g	Fiolka	8-34	17-26-36/37/39-45
Do zadania 2 (w pudełku „Box 2”):				
Roztwór próbki (oznaczony jako <b>“Sample solution”</b> )	30 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
Wzorcowy roztwór $1 \text{ Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ (zawierający 2,0 mg żelaza w 1 L roztworu) (oznaczony <b>“Standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1”</b> )	50 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony



Wzorcowy roztwór $2 \text{ Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ (zawierający 3,0 mg żelaza w 1 L roztworu) (oznaczony jako "Standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 2")	50 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
Roztwór buforu octanowego (pH 4,6, mieszanina 1:1 kwasu octowego i octanu sodu ( $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ solution))	50 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
$0,1 \text{ mol L}^{-1}$ roztwór wodorofosforanu disodu ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ )	25 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
wodny roztwór 2,2'-bipirydyli o stężeniu 0,2 % (w/v) ( $0,2 \text{ \% (w/v)} \text{ C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$ )	25 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
Tioglikolan sodu ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2\text{S}$ )	20 mg	Fiolka	22-38	36
Do Zadania 3.1 (w pudełku „Box 2” lub na stole):				
Roztwór polisacharydu (oznaczony jako "Polysaccharide solution")	50 mL	Butelka plastikowa	Nieokreślony	Nieokreślony
Wodny roztwór poli(chloru diallilodimetyloamoniowego) (PDAC) 	240 mL	Butelka szklana	Nieokreślony	Nieokreślony
Wodny roztwór poli(winylosiarczanu) potasu ( $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ ; stężenie jednostki monomeru) ( $0,0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ PVSK}$ ) 	240 mL	Butelka szklana	36/37/38	26-36
wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ( $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ )	50 mL	Butelka plastikowa	34	26-37/39-45
wodny roztwór błękitu toluidynowego (TB) o stężeniu $1 \text{ g L}^{-1}$ ( $1 \text{ g L}^{-1} \text{ C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SCI}$ )	6 mL	Butelka z wkręplacem	Nieokreślony	Nieokreślony



Do Zadania 3.2 (in Box 2):				
<b>Roztwór X-1</b> (X: A-H)	10 mL	Butelka z wkraplaczem	36/37/38	26-36
<b>Roztwór X-2</b> (X: A-H)	10 mL	Butelka z wkraplaczem		
<b>Roztwór X-3</b> (X: A-H)	10 mL	Butelka z wkraplaczem		
<b>Roztwór X-4</b> (X: A-H)	10 mL	Butelka z wkraplaczem		
<b>Roztwór X-5</b> (X: A-H)	10 mL	Butelka z wkraplaczem		



# Oznaczenia ryzyka R

Numer R	Znaczenie
8	Kontakt z materiałem palnym może powodować pożar.
11	Wysoce łatwopalny.
22	Szkodliwy w przypadku połknięcia
31	W kontakcie z kwasem wydzielają się toksyczne gazy.
34	Powoduje oparzenia.
36	Drażniący dla oczu.
38	Drażniący dla skóry.
41	Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.
65	Szkodliwy: może powodować uszkodzenia płuc jeśli połknięty.
66	Powtarzający się kontakt może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.
67	Pary mogą powodować senność i zawroty głowy.
36/37/38	Drażniący dla oczu, układu oddechowego i skóry.
50/53	Bardzo toksyczny dla organizmów wodnych; może powodować długoterminowe skutki w środowisku wodnym.





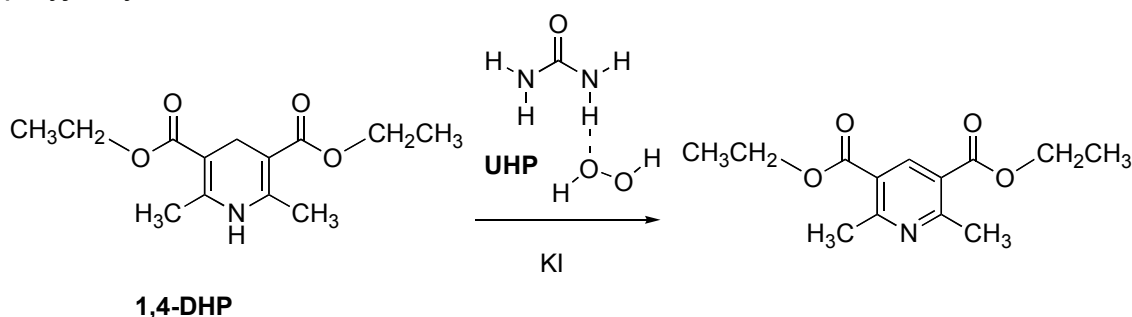
# Oznaczenia Bezpieczeństwa S

Numer S	Znaczenie
7	Trzymaj pojemnik szczelnie zamknięty.
9	Trzymaj pojemnik w miejscu o dobrej wentylacji.
16	Trzymaj z daleka od źródła zapłonu. Nie palić.
17	Trzymaj z daleka od materiałów łatwopalnych.
26	W przypadku kontaktu z oczami, przepłucz natychmiast dużą ilością wody i skontaktuj się z lekarzem.
29	Nie wylewaj do ścieków.
33	Zachowaj środki ostrożności przeciwko wyładowaniom elektrostatycznym.
36	Zakładaj odpowiednią odzież ochronną.
37	Zakładaj odpowiednie rękawiczki.
39	Zakładaj okulary lub maskę do ochrony twarzy.
45	W przypadku wypadku lub jeśli czujesz się źle, skontaktuj się z lekarzem (pokaż etykietę, jeśli to możliwe).
46	W przypadku połknięcia, natychmiast skontaktuj się z lekarzem i pokaż pojemnik lub etykietę.
60	Ten materiał i/lub jego opakowanie muszą być traktowane jako odpady niebezpieczne.
61	Unikaj emisji do środowiska. Postępuj zgodnie ze specjalnymi instrukcjami opisanymi w kartach bezpieczeństwa.
62	W przypadku połknięcia, nie powoduj wymiotów; skontaktuj się natychmiast z lekarzem i pokaż ten pojemnik lub etykietę.
24/25	Unikaj kontaktu ze skórą i oczami.
36/37/39	Zakładaj odpowiednią odzież ochronną, rękawiczki i okulary lub maskę do ochrony twarzy.
37/39	Zakładaj odpowiednie rękawiczki i okulary lub maskę do ochrony twarzy.

# Zadanie 1

## Reakcja estru Hantzsha z układem: mocznik-nadtlenek wodoru

W tym doświadczeniu Twoim zadaniem będzie synteza pochodnej pirydynodikarboksyłanu z estru dietylowego kwasu 1,4-dihydro-2,6-dimetylopirydyno-3,5-dikarboksyłowego (1,4-DHP lub ester Hantzsha) w wyniku utleniania za pomocą układu: mocznik-nadtlenek wodoru (UHP), który jest przyjaznym dla środowiska utleniaczem.



### Przepisy wykonawcze

- (1) Umieść 22-mm magnetyczny element mieszający w 100-mL probówce. Umocuj probówkę na mieszadle magnetycznym za pomocą łapy. Dodaj do probówki 1,4-DHP (1 g) (oznaczony jako 1,4-DHP\_powder) oraz jodek potasu (150 mg), a następnie etanol (5 mL), przy użyciu pipety wielomianowej o poj. 5 mL.
- (2) Dodaj 1 g UHP (załóż rękawiczki) i mieszaj mieszaninę reakcyjną. **(UWAGA: reakcja jest egzotermiczna.)**
- (3) Przygotuj mieszaninę octanu etylu z heptanem (stosunek objętościowy octan etylu:heptan 1:2) do chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Objętości tych rozpuszczalników odmierz za pomocą stożkowego naczynia miarowego. Umieść odpowiednią ilość mieszaniny rozpuszczalników w komorze do chromatografii. Do fiolki oznaczonej jako 1,4-DHP\_TLC dodaj 1 mL octanu etylu, w celu rozpuszczenia 1,4-DHP (3 mg).
- (4) Sprawdź swoje płytki TLC przed użyciem. Jeśli są uszkodzone, mogą być wymienione bez żadnych punktów karnych. Narysuj, przy pomocy ołówka, linię startową w dolnej części płytki TLC. (zobacz Rys. 1.1).
- (5) W trakcie reakcji mieszanina reakcyjna staje się klarowna (zwykle w ciągu 20 min.) Kiedy mieszanina reakcyjna stanie się klarowna (osad może się wytrącić w trakcie

ochładzania, ale nie będzie stanowił żadnej przeszkody w analizie TLC), pobierz niewielką porcję mieszaniny za pomocą szklanej kapilary i nanieś na płytkę w postaci dwóch plamek: w środku i po prawej stronie płytki TLC. Na płytkę TLC nanieś także odpowiednią ilość roztworu 1,4-DHP przygotowanego wg przepisu w punkcie 3: nanieś plamkę w środku i po lewej stronie płytki TLC. Będziesz miał więc trzy plamki na płytce, z których środkowa zawiera zarówno mieszaninę reakcyjną, jak i 1,4-DHP (zobacz Rys. 1.1). Rozwiń płytkę TLC w komorze chromatograficznej (zobacz Rys. 1.1 i 1.2). Zaznacz czoło rozpuszczalnika za pomocą ołówka. Używając lampy UV (254 nm) do wizualizacji plamek, obrysuj ołówkiem kontur każdej plamki na płytce TLC. Oceń stopień zaawansowania reakcji na podstawie wyników analizy TLC. Powtórz analizę TLC po 10 minutach, jeśli wykryjesz istotną ilość 1,4-DHP w mieszaninie reakcyjnej. [Zauważ, że będziesz wykonywał analizę TLC także w punkcie 8]. Umieść ostatnią płytkę TLC w zamykanej torebce, oznaczonej "A".

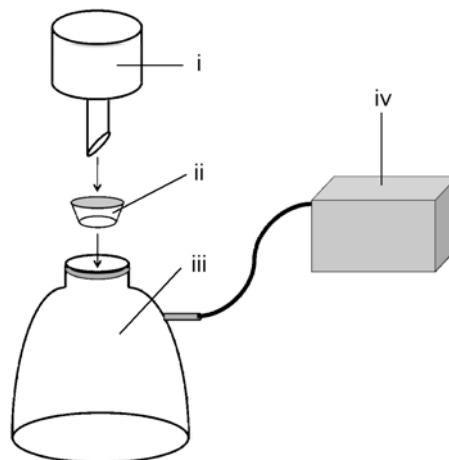


Rys. 1.1 Plamki na płytce TLC przed rozwinięciem; X: 1,4-DHP, Y: Mieszanina reakcyjna.



Rys. 1.2 Płytkę TLC umieszczona w komorze chromatograficznej.

- (6) Przygotuj zestaw do sączenia (Rys. 1.3) Połącz kolbę ssawkową z próżniową pompą membranową. Umieść lejek Büchnera, z dopasowaną uszczelką gumową, w kolbie ssawkowej. Do lejka włóż sączonek z mikrowłókna szklanego.
- (7) Dodaj wodę (5 mL) do mieszaniny reakcyjnej, używając 10-mL plastikowego cylindra miarowego. Dodaj disiarczynu(IV) sodu (sodium metabisulfite, 1 g), a następnie przenieś zawartość probówki (łącznie z elementem mieszającym) do 200-mL stożkowej zlewki i przepłucz probówkę wodą (30 mL). Umieść 200-mL stożkową zlewkę na mieszadle magnetycznym i mieszaj roztwór. Następnie dodaj, za pomocą 2-mL pipety wielomiarowej, nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu w niewielkich porcjach aż pH fazy wodnej będzie nieco powyżej 7 (sprawdź pH za pomocą papierka wskaźnikowego) Odsącz wytrącony osad na lejku Büchnera przy użyciu membranowej pompy próżniowej, a następnie przemyj osad niewielką ilością wody. Zasysaj powietrze przez minutę, aby wysuszyć produkt.
- (8) Przenieś przesącz z kolby ssawkowej do 300-mL stożkowej zlewki. Za pomocą 2-mL pipety wielomiarowej przenieś 2 mL przesączu do 10-mL probówki. W probówce umieść 10-mm magnetyczny element mieszający i umocuj ją starannie za pomocą łapy na mieszadle. Następnie do probówki dodaj 1 mL octanu etylu za pomocą 2-mL pipety wielomiarowej i intensywnie mieszaj przez 30 sekund. Przerwij mieszanie i poczekaj na rozdzielenie dwu warstw. Górną warstwę poddaj analizie TLC, aby sprawdzić czy w przesączu znajduje się jeszcze produkt. Nanieś próbki na płytkę w taki sam sposób, jak w punkcie (5). Zaznacz czoło rozpuszczalnika i ewentualną(-e) plamkę(-i). Umieść płytkę TLC w torebce z zamknięciem, oznaczoną "B". Jeśli na płytce TLC wykryłeś produkt, dodaj więcej nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu.
- (9) Jeśli na tym etapie zaobserwujesz wytrącanie się osadu, odsącz go i przemyj. Jeśli osadu nie zaobserwujesz, pomiń tę czynność.
- (10) Zasysaj powietrze przez 10 minut, aby wysuszyć produkt. Umieść Twój produkt i sączonek z mikrowłókna szklanego w szalce do krystalizacji. Przykryj szalkę pokrywką,



Rys. 1.3 Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem: i, lejek Büchnera; ii, gumowa uszczelka; iii, kolba ssawkowa; iv, membranowa pompa próżniowa.



oznaczoną Twoim kodem. Nie umieszczaj elementu mieszającego w szalce. Umieść szalkę do krystalizacji z pokrywką w zamykanej torebce, oznaczonej "C".

- a) Skopiuj (naskicuj) obraz płytki TLC z torebki "A" do Arkusza Odpowiedzi.
- b) Wyznacz i zapisz wartości  $R_f$  plamek z płytki TLC z torebki "A" (z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku)
- c) Narysuj wzór strukturalny organicznego kationu przed dodaniem wodorowęglanu sodu.
- d) Jaki jest (są) końcowy(-e) produkt(-y) powstały(-e) z UHP? Podaj wzór tego (tych) produktu(ów).
- e) Przekaż następujące materiały:
  - i) płytkę TLC w torebce "A"
  - ii) płytkę TLC w torebce "B"
  - iii) Twój produkt z sączkiem w naczyniu do krystalizacji, w torebce „C”.



## Zadanie 2

### Oznaczanie Fe(II) i Fe(III) metodą kolorymetrii wizualnej

W tym eksperymencie Twoim zadaniem będzie oznaczenie żelaza(II) i żelaza(III) w danej próbce roztworu, której skład modelowo odpowiada roztworowi otrzymanemu przez rozтворzenie rudy magnetytowej. Dokonasz tego za pomocą kolorymetrii wizualnej, opartej na barwnej reakcji między Fe(II) i 2,2'-bipyridylem (by), w wyniku której powstaje intensywnie czerwono zabarwiony związek kompleksowy,  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Ilości kompleksu  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  można określić za pomocą kolorymetrii wizualnej z wykorzystaniem probówek Nesslera. Tę całkiem prostą metodę stosowano przed rozpowszechnieniem się aparatury fotoelektrycznej, ale można za jej pomocą osiągnąć dokładność mniejszą niż  $\pm 5\%$ . W metodzie tej używa się pary probówek Nesslera, z których jedną wypełnia się roztworem odniesienia, a drugą – roztworem badanym. Głębię kolorów obu roztworów wyrównuje się przez dopasowywanie wysokości kolumn tych cieczy.

Kiedy kolory wyglądają na jednakowe, stężenie można wyznaczyć na podstawie znanego stężenia roztworu odniesienia i wysokości kolumn każdego z roztworów, na podstawie prawa Lamberta-Beera:

$$A = \varepsilon cl$$

gdzie  $A$  oznacza absorbancję,  $c$  – stężenie,  $l$  – długość drogi optycznej,  $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji. W pierwszym etapie nauczysz się stosować tę technikę, **prowadząc pomiary A i B**, a następnie wyznacysz stężenia Fe(II) i Fe(III) na podstawie **pomiarów C i D**.

### Przepisy wykonawcze

- (1) Do kolby miarowej o poj. 50 mL wprowadź 5 mL roztworu buforu octanowego, 5 mL roztworu wodorofosforanu disodu (dla zamaskowania Fe(III)), 5 mL roztworu 2,2'-bipyridylu i 10,00 mL roztworu próbki, używając do każdego roztworu odpowiednich pipet. Następnie rozcieńcz otrzymany roztwór wodą do objętości 50 mL, zamknij kolbkę korkiem i dokładnie wymieszaj roztwór. Pozostaw kolbę w spokoju na przynajmniej **20 min.**, aby barwa roztworu w pełni się rozwinęła. Roztwór ten będzie nosił nazwę „Próbka 1” (**“sample 1.”**)

- (2) Do kolby miarowej o pojemności 50 mL wprowadź 5 mL roztworu buforu octanowego, 5 mL roztworu 2,2'-bipyridylu i 5.00 mL roztworu próbki. Następnie dodaj 20 mg sproszkowanego tioglikolanu sodu (w nadmiarze) w celu zredukowania Fe(III) do Fe(II). Rozcieńcz otrzymany roztwór wodą do objętości 50 mL, zamknij kolbę korkiem i dokładnie wymieszaj roztwór. Pozostaw kolbę w spokoju na przynajmniej **20 min.** Roztwór ten będzie nosił nazwę “Próbka 2” (“**sample 2**”).
- (3) Przeprowadź wizualne pomiary kolorymetryczne A-D na podstawie podanej niżej “Instrukcji wykonania wizualnego pomiaru kolorymetrycznego”

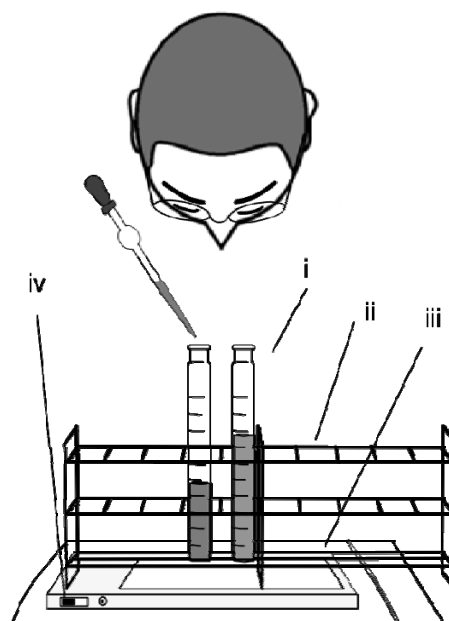
### **Instrukcja wykonania wizualnego pomiaru kolorymetrycznego**

Włóż parę probówek Nesslera do statywu na te probówki, postawione na płytce świetlnej LED (ang. LED light box) (**której nigdy nie wyjmuj z plastikowej torebki**) i włącz oświetlenie (patrz Rys. 2.1). Do jednej z probówek wprowadź znajdujący się na Twoim stanowisku roztwór: “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1**” do odpowiedniej wysokości (zalecana jest wysokość 70 – 90 cm), licząc od dna probówki (wytrawiona skala pokazuje wysokość mierzoną od dna probówki w mm). Probówki tej użyj jako roztworu odniesienia **w pomiarach A-D.**

Do drugiej probówki wprowadź roztwór badany, a następnie porównaj głębię jego koloru z głębnią koloru roztworu odniesienia, patrząc w dół poprzez roztwory w kierunku płytki świetlnej LED.

Dostosuj wysokość kolumny cieczy roztworu badanego, dodając lub pobierając go za pomocą pipety wielomiarowej, do takiej wartości, dla której głębia koloru w obu probówkach jest identyczna. Odczytaj wynik z dokładnością do przynajmniej 1 mm.

Zwróć uwagę, że głębokość barwy może wydawać się identyczna dla ludzkich oczu w pewnym zakresie. Dlatego właściwą wartość wysokości roztworu badanego,  $h$ , należy



Rys. 2.1 Wizualny pomiar kolorymetryczny: i, probówka Nesslera; ii, statyw do probówek Nesslera; iii, płytka świetlna LED zamknięta w torebce; iv, włącznik zasilania.



wyznaczyć biorąc pod uwagę istnienie owego zakresu. Na przykład, jeśli dostosowujesz wysokość kolumny cieczy roztworu badanego jedynie przez zwiększanie (lub zmniejszanie) objętości, możesz osiągnąć wartość niższą (lub wyższą) od prawdziwej. Możliwym sposobem oszacowania prawdziwej wartości jest przyjęcie wartości średniej między najniższą i najwyższą wartością graniczną.

**Pomiar A:** Przeprowadź pomiar używając roztworu “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1**” jako zarówno roztworu odniesienia, jak i badanego. W doświadczeniu tym, wprowadź roztwór odniesienia do probówki Nesslera dla osiągnięcia odpowiedniej wysokości słupa cieczy, a następnie wprowadzaj roztwór badany do drugiej probówki, aż barwy obu roztworów staną się jednakowe. (Kiedy barwy są zgodne, wysokości powinny być w IDEALNYM przypadku jednakowe) Następnie dodawaj roztwór badany tak długo, aż zauważysz, że roztwory różnią się barwą. Zapisz zarówno najniższą, jak i najwyższą wartość wysokości słupa cieczy roztworu badanego, odpowiadającą tej samej głębi barwy, jaką wykazuje roztwór odniesienia.

a) Zapisz wyniki **pomiaru A** w tabeli podanej w Arkuszu Odpowiedzi.

**Pomiar B:** Przeprowadź pomiar dla roztworu “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 2**” jako roztworu badanego, używając “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1**” jako roztworu odniesienia.

b) Zapisz wyniki **pomiaru B** w tabeli zamieszczonej w Arkuszu Odpowiedzi.

**Pomiar C:** Wykonaj pomiar **próbki 1 (sample 1)**.

c) Zapisz wyniki **pomiaru C** w tabeli zamieszczonej w Arkuszu Odpowiedzi.

**Measurement D:** Wykonaj pomiar **próbki 2 (sample 2)**.

d) Zapisz wyniki **pomiaru D** w tabeli zamieszczonej w Arkuszu Odpowiedzi.

e) Podaj wyrażenie na stężenie roztworu badanego,  $c$ , wiążące je ze stężeniem roztworu odniesienia,  $c'$  i wysokościami każdej z kolumn cieczy,  $h$  and  $h'$ .

f) Oblicz stężenia Fe(II) i Fe(III) w oryginalnej próbce roztworu, w  $\text{mg L}^{-1}$ .





## Zadanie 3

### Polimery w analizie

Polimery znajdują zastosowanie w różnych pomiarach analitycznych. W zadaniu tym, po pierwsze przeprowadzisz analizę polisacharydu na podstawie oddziaływań polimer-polimer, a następnie wykorzystasz to do identyfikacji polimerów w drugiej części zadania.

#### 3.1 Analiza polisacharydu metodą miareczkowania koloidalnego

Masz do dyspozycji roztwór polisacharydu, zawierającego grupy sulfonowe ( $-\text{SO}_3^-$ ) i karboksylowe ( $-\text{COO}^-$ ). Twoim zadaniem jest wyznaczenie stężeń tych dwóch grup metodą miareczkowania koloidalnego, w warunkach środowiska zasadowego i kwasowego, na podstawie różnej charakterystyki procesów protonowania tych grup kwasowych. Stosuje się w tym celu miareczkowanie odwrotne.

Kiedy te grupy kwasowe ulegają jonizacji, polisacharyd staje się polianionem. Pod wpływem dodawania polikationu poli(diallilodimetyloamoniowego) (dostarczonego w postaci soli chlorkowej, PDAC), tworzy się kompleks polijonowy. Roztwór PDAC nastawia się na wzorcowy roztwór poli(winylosiarczanu) potasu (PVSK). W punkcie końcowym miareczkowania koloidalnego, liczba grup anionowych staje się równa liczbie grup kationowych.

#### Przepisy wykonawcze

(1) Do zlewki stożkowej o poj. 100-mL, za pomocą pipety miarowej odmierz dokładnie 20 mL roztworu PDAC. Do kolby tej dodaj następnie dwie krople błękitu toluidynowego (TB). Otrzymany niebieski roztwór miareczkuj za pomocą roztworu  $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$  PVSK (stężenie jednostek monomeru). W punkcie końcowym barwa roztworu zmienia się na purpurową. Zwróć uwagę, że roztwór stopniowo ulega zmętnieniu w miarę zbliżania się do punktu końcowego. Punkt końcowy zostaje osiągnięty, gdy purpurowa barwa roztworu utrzymuje się przez 15-20 sekund. Jeśli to potrzebne, powtórz miareczkowanie.

**1a)** Zapisz objętość roztworu PVSK (w mL), zużytego do nastawiania miana roztworu PDAC. Podaj odczyt objętości z biurety z dokładnością do 0,05 mL.

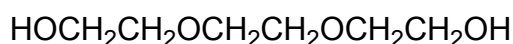


- (2) Do innej zlewki stożkowej pobierz dokładnie, za pomocą pipet miarowych, 5 mL roztworu polisacharydu i 20 mL roztworu PDAC. Do roztworu tego dodaj 0,4 mL  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH i 2 krople roztworu TB. Otrzymany niebieski roztwór miareczkuj mianowanym roztworem PVSK według opisanej wyżej procedury. Jeśli to potrzebne, powtórz miareczkowanie. (Pojawiająca się koagulacja może być inna, w zależności od pH roztworu).
- 1b)** Zapisz objętość roztworu PVSK (w mL) zużytego w miareczkowaniu, w warunkach środowiska zasadowego. Podaj odczyt objętości z biurety z dokładnością do 0,05 mL.
- 1c)** W Arkuszu Odpowiedzi zaznacz grupę(-y) kwasową(-e), która(-e) uległy jonizacji w środowisku zasadowym.
- (3) Powtórz powyższą procedurę (2), dodając do próbki 0,5 mL  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl, zamiast  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH.
- 1d)** Zapisz objętość roztworu PVSK (w mL) zużytego w miareczkowaniu, w warunkach środowiska kwasowego. Podaj odczyt objętości z biurety z dokładnością do 0,05 mL.
- 1e)** W Arkuszu Odpowiedzi zaznacz grupę(-y) kwasową(-e), która(-e) uległy jonizacji w środowisku kwasowym.
- 1f)** Oblicz stężenia grup  $-\text{SO}_3^-$  (or  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) oraz  $-\text{COO}^-$  (or  $-\text{COOH}$ ) (w  $\text{mol L}^{-1}$ ) w otrzymanym roztworze polisacharydu .

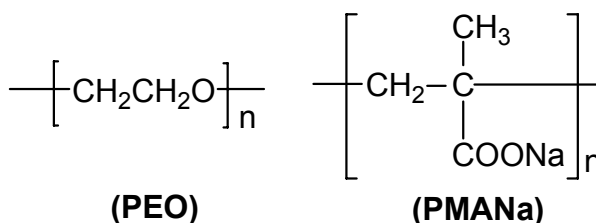


### 3.2 Identyfikacja związków

Masz do dyspozycji pięć roztworów (**X-1~5**, “**X**” oznacza kod Twojej próbki, który jest literą alfabetu łacińskiego: od **A** do **H**), przy czym każdy roztwór zawiera jeden z poniższych związków (z których wszystkie zostały wykorzystane). Stężenie wynosi  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (dla polimerów jest to stężenie jednostek monomerowych). Twoim zadaniem jest zidentyfikowanie wszystkich związków na podstawie opisanego niżej sposobu postępowania.



(**TEG**)

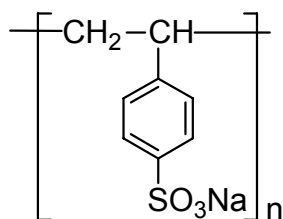


(**PEO**)

(**PMANa**)

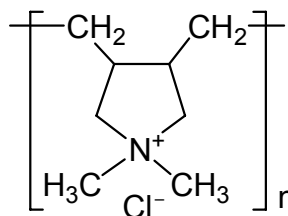
MW = 100000

MW=9500



(**PSSNa**)

MW = 70000



(**PDAC**)

MW = 200000-350000

[Skróty: **TEG**, glikol trietylenowy; **PEO**, poli(tlenek etylenu);

**PMANa**, poli(metakrylan sodu); **PSSNa**, poli(4-styrenosulfonian sodu);

**PDAC**, poli(chlorek diallilodimetyloammoniumowy) MW oznacza masę cząsteczkową]

#### Pomocne uwagi:

- 1) Produkty agregacji obserwowane w **Zadaniu 3.1** mogą pojawić się w wyniku zmieszania dwóch roztworów polimerów w odpowiedniej kombinacji, dla której zachodzi



oddziaływanie między dwoma polimerami. Mogą one służyć do identyfikacji próbek polimerów.

- 2) Objętość roztworu o wysokości 5 mm, mierzonej od dna fiolki, wynosi w przybliżeniu 1 mL. Pamiętaj, że masz do dyspozycji zaledwie 10 mL każdego roztworu.

### **Przepisy wykonawcze**

- (1) W fiolce zmieszaj zbliżone objętości dwóch roztworów.
- (2) Jeśli to konieczne, możesz zakwasić powstałą mieszaninę. Wystarczy do tego 10 kropli kwasu chlorowodorowego ( $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ) dodanych z plastikowej pipety Pasteura.

Na podstawie wyników doświadczeń zidentyfikuj związek w każdym roztworze. Dla każdego roztworu, podaj wynik identyfikacji przez zaznaczenie jednego z pięciu kwadratowych pól. Ponadto, wypełnij puste pola odpowiednią literą alfabetu łacińskiego (od A do H), dla wskazania kodu swoich próbek.