



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Instrukcje (Zadanie 1)

- Ten arkusz egzaminacyjny składa się z 10 stron, zawiera on opis zadania laboratoryjnego nr 1 i arkusze odpowiedzi.
- Przed rozpoczęciem wykonywania eksperymentów masz 15 minut na przeczytanie tego materiału.
- Masz **2 godziny i 15 minut** na wykonanie **zadania nr 1**.
- Możesz zacząć wykonywać eksperymenty dopiero kiedy zostanie podana komenda **START**. Musisz natychmiast przestać pracować, kiedy zostanie podana komenda **STOP**. Niezastosowanie się do tej komendy przez 5 minut spowoduje unieważnienie Twojej części laboratoryjnej. Po usłyszeniu komendy **STOP, czekaj przy swoim stanowisku laboratoryjnym**. Opiekun sali sprawdzi Twoje stanowisko. Następujący materiał powinien **pozostać na twoim stole laboratoryjnym**:
- Treść zadań z arkuszami odpowiedzi (materiał, który teraz czytasz)
- Podczas zawodów musisz przestrzegać **zasad bezpieczeństwa** podanych w regulaminie IChO. W laboratorium musisz nosić **okulary laboratoryjne** lub własne okulary korygujące wzrok, jeśli zostaną one zaakceptowane przez asystenta. Do pracy z odczynnikami możesz założyć **rękawiczki**.
- Jeśli nie będziesz przestrzegać zasad bezpieczeństwa otrzymasz od nauczyciela **tylko jedno** ostrzeżenie. Jeśli przekroczysz po raz drugi zasady bezpieczeństwa, zostaniesz usunięty z laboratorium i otrzymasz zero punktów za całą część laboratoryjną.
- Jeśli masz pytania związane z zasadami bezpieczeństwa lub chcesz wyjść z laboratorium, nie wahaj się zapytać o to asystenta.
- Możesz pracować tylko na stanowisku przeznaczonym dla ciebie.
- Do pisania odpowiedzi używaj tylko dostarczonego długopisu (nie używaj do tego celu ołówka).
- Używaj dostarczonego kalkulatora.
- Wszystkie wyniki muszą być wpisane w odpowiednie miejsca na arkuszu odpowiedzi. Wyniki wpisane w inne miejsca nie będą oceniane. Jeśli będziesz potrzebował brudnopisu, używaj do tego celu odwrotnych stron arkuszy.
- Zamknięte naczynka z roztworami reakcyjnymi umieść w pojemniku z napisem **“Used Vials”**.
- Zużyte roztwory wylej do pojemnika z napisem **“Liquid Waste”**.
- Fragmenty ampułki umieść w pojemniku z napisem **“Broken Glass Disposal”**.
- Odczynniki i szkło laboratoryjne zostaną uzupełnione lub wymienione bez punktów karnych tylko raz. W każdym następnym przypadku powoduje to **utratę 1 punktu** z 40 punktów za część laboratoryjną.
- Angielska wersja zadań będzie dostępna na żądanie tylko w przypadku niejasności.

Nazwisko i imię:

Kod: POL

Odczynniki i wyposażenie (Zadanie 1)

Odczynniki (opis na etykietach wyróżniony jest poniżej wytłuszczoną czcionką)

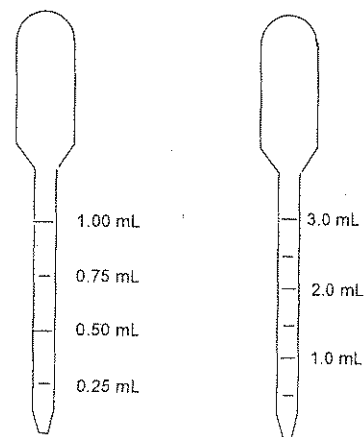
	Oznaczenia szkodliwości ⁺	Oznaczenia zasad bezpieczeństwa ⁺
~2 M HCl ,* roztwór w wodzie, 50 mL w butelce	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI₃ ,* roztwór w wodzie, 10 mL w butelce, oznaczone "I ₂ ".		
Aceton , (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 g mol ⁻¹ , gęstość = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL w fiolce	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Aceton-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 g mol ⁻¹ , gęstość = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL w ampułce	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ definicje oznaczeń szkodliwości i zasad bezpieczeństwa znajdują się na stronie 3

*Dokładne stężenie molowe roztworu jest podane na etykiecie pojemników przed nazwą substancji.

Wyposażenie – Kit#1

- Jedna szklana butelka wypełniona wodą destylowaną
- Piętnaście 20-mL naczynek zakręczanych korkiem z teflonowym uszczelnieniem
- Dziesięć 1-mL polietylenowych pipet służących do przenoszenia roztworu, z podziałką co 0.25 mL (zobacz rysunek po prawej stronie).
- Dziesięć 3-mL polietylenowych pipet służących do przeniesienia roztworu, z podziałką co 0.50 mL (zobacz rysunek po prawej stronie).
- Jeden minutnik (stoper)



Nazwisko i imię:

Kod: POL

Oznaczenia szkodliwości i zasad bezpieczeństwa (Zadanie 1)

R11 substancja łatwopalna

R34 substancja powodująca oparzenia

R36 substancja drażniąca oczy

R37 substancja drażniąca układ oddechowy

R66 powtarzający się kontakt z substancją może powodować wysuszenie lub pękanie skóry

R67 pary odczynnika mogą powodować omdlenia i zawroty głowy

S9 Pojemnik należy trzymać w dobrze wentylowanym miejscu

S16 Pojemnik należy trzymać z daleka od źródła ognia

S26 W przypadku kontaktu z oczami, należy natychmiast przemyć oczy dużą ilością wody i zgłosić się do lekarza

S45 W razie wypadku lub złego samopoczucia, należy zgłosić się natychmiast do lekarza.

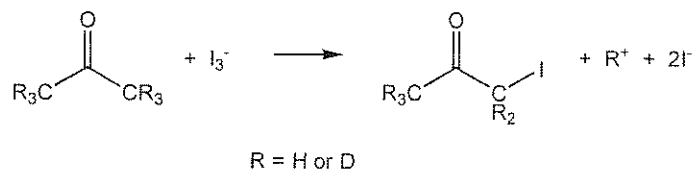
Zadanie 1**18% całości**

a	b	c	d	e	f	G	Zad. 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Kinetyka, efekt izotopowy i mechanizm jodowania acetonu.

Odkrycia w dziedzinie mechanizmów reakcji chemicznych są podstawą postępu dokonującego się w procesach katalitycznych i reakcjach syntezy. Jednym z najlepszych sposobów wyznaczania mechanizmów reakcji jest badanie ich kinetyki, ponieważ to, jak szybkość reakcji zmienia się w zależności od warunków, wynika bezpośrednio z mechanizmów tych procesów. Inną skuteczną metodą jest badanie cząsteczek, w których dokonano podstawienia izotopowego. Jakkolwiek różne izotopy danego pierwiastka wpływają w podobnym stopniu na reaktywność substancji, to jednak mają miejsce niewielkie różnice w szybkościach reakcji w zależności od masy jądra atomowego.

Rozwiązując to zadanie, wykorzystasz zarówno badania kinetyczne, jak i efekty izotopowe dla uzyskania informacji o jodowaniu acetonu w kwaśnych roztworach wodnych:



Reakcja ta zachodzi zgodnie z równaniem kinetycznym:

$$\text{Szybkość} = k[\text{aceton}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

Twoim zadaniem będzie wyznaczenie stałej szybkości k oraz całkowitych rzędów reakcji m , n , i p . Porównasz także reaktywność acetonu z reaktywnością acetonu- d_6 , w którym sześć atomów protu (^1H) zostało podstawionych deuterem (^2H , D), aby wyznaczyć efekt izotopowy tej reakcji ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$). Na podstawie tych danych wyciągniesz wnioski na temat mechanizmu tej reakcji.

Proszę przeczytać opis całego zadania i odpowiednio zaplanować pracę przed jej rozpoczęciem.

Sposób postępowania

Szybkości reakcji zależą od temperatury. Zapisz temperaturę w sali, w której pracujesz (poproś o pomoc asystenta opiekującego się Twoją salą):

°C

Instrukcja obsługi minutnika cyfrowego (stopera)

- (1) Naciskaj przycisk [MODE], aż wyświetli się ikona COUNT UP.
- (2) Aby rozpocząć pomiar czasu, naciśnij przycisk [START/STOP].
- (3) Aby zakończyć pomiar czasu, naciśnij ponownie przycisk [START/STOP].
- (4) Aby wyczyścić wyświetlacz, naciśnij przycisk [CLEAR].

Ogólny sposób postępowania

Odmierz objętości kwasu chlorowodorowego, wody destylowanej i roztworu trijodku potasu (oznaczonego jako "I₂"), które wprowadzisz do naczynia reakcyjnego. Początkowe stężenia odczynników w mieszaninach reakcyjnych powinny zawierać się w podanych niżej granicach (nie musisz badać całych podanych zakresów, ale przyjęte przez Ciebie wartości nie powinny znacznie wykraczać poza te zakresy):

[H⁺]: między 0.2 i 1.0 M

[I₃⁻]: między 0.0005 i 0.002 M

[aceton]: między 0.5 i 1.5 M

Dla zapoczątkowania reakcji, dodaj wybraną objętość acetonu do roztworu zawierającego pozostałe odczynniki, szybko zamknij naczynie reakcyjne, włącz stoper, energicznie, jeden raz wstrząśnij zawartość fiolki i odłóż ją na bok, stawiając ją na białym tle. Zapisz użyte przez Ciebie objętości odczynników w tabeli podanej w części (a). W trakcie przygotowywania i prowadzenia reakcji nie trzymaj lub nie dotykaj fiolki poniżej poziomu znajdującej się w niej cieczy. Postęp reakcji można śledzić wizualnie, obserwując zanikanie żółto-brązowej barwy jonu trijodkowego. Zapisz czas potrzebny do tego, aby zniknęło zabarwienie roztworu. Kiedy reakcja dobiegnie końca, odstaw naczynie, pozostawiając je zamknięte, aby nie narazić się na pary jodoacetonu.

Powtórz doświadczenie tyle razy, ile to konieczne, dla różnych stężeń odczynników. Zapisz stosowane przez Ciebie stężenia odczynników w Tabeli w części (c). *Wskazówka: za każdym razem zmieniaj stężenie tylko jednej substancji.*

Nazwisko i imię:

Kod: POL

Po zbadaniu szybkości reakcji acetonu, Twoim zadaniem będzie zbadanie szybkości reakcji z udziałem acetonu- d_6 . Zauważ, że choć miałeś do dyspozycji duży zapas acetonu, dostaniesz tylko 3.0 mL acetonu- d_6 , ze względu na wysoką cenę izotopowo znaczonej materiału. Dlatego też, każde kolejne zapotrzebowanie na aceton- d_6 będzie związane z odjęciem jednego karnego punktu. **Pamiętaj o tym, aby w momencie, gdy będziesz chciał użyć tego odczynnika, podnieść rękę i wtedy asystent opiekujący się Twoją salą otworzy Ci ampulkę.** Reakcje z udziałem związków podstawionych deuterem są na ogół wolniejsze od reakcji związków podstawionych atomami protu. Dlatego sugeruje się, abyś przyjął takie warunki reakcji, które sprzyjają stosunkowo szybkiemu jej przebiegowi z udziałem $(CD_3)_2CO$.

Po zakończeniu pracy:

- a) Opróżnij butelkę z wodą i umieść ją, razem z innym nieużywanym sprzętem, z powrotem w pudełku oznaczonym jako "Kit #1";
- b) Umieść zużyte pipety i zamknięte zużyte fiołki w odpowiednio oznaczonych pojemnikach pod wyciągiem.
- c) Wszystkie fragmenty pustej ampulki umieść w pojemniku oznaczonym jako **Broken Glass Disposal**.

Możesz uporządkować swoje stanowisko pracy dopiero po wydaniu polecenia: STOP.

Nazwisko i imię:

Kod: POL

a. W poniższej tabeli zapisz swoje wyniki dla acetonu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. *Nie musisz wypełniać wszystkich rubryk tabeli.*

Eksperyment #	Objętość roztworu HCl, mL	Objętość H_2O , mL	Objętość roztworu I_3^- , mL	Objętość $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mL	Czas do zaniku I_3^- , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. W poniższej tabeli zapisz swoje wyniki dla acetonu- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. *Nie musisz wypełniać wszystkich rubryk tabeli.*

Eksperyment #	Objętość roztworu HCl, mL	Objętość H_2O , mL	Objętość roztworu I_3^- , mL	Objętość $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, mL	Czas do zaniku I_3^- , s
1d					
2d					
3d					
4d					

Nazwisko i imię:

Kod: POL

c. Wykorzystaj poniższe tabele do obliczenia stężeń i średnich szybkości badanych reakcji. Załóż, że objętość każdej mieszaniny reakcyjnej jest równa sumie objętości roztworów składowych. W obliczeniach wartości k (części e i f) nie musisz wykorzystywać wyników wszystkich swoich eksperymentów, ale musisz wskazać, który(-e) eksperyment(-y) zostały przez Ciebie wykorzystane przez zaznaczenie odpowiedniego kwadratu w prawej kolumnie.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

Eksperyment #	Początkowe $[\text{H}^+]$, M	Początkowe $[\text{I}_3^-]$, M	Początkowe $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, M	Średnia szybkość zanikania I_3^- , M s^{-1}	Eksperyment wykorzystany do obliczenia k_{H} ?	
					Tak	Nie
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

Eksperyment #	Początkowe $[\text{H}^+]$, M	Początkowe $[\text{I}_3^-]$, M	Początkowe $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, M	Średnia szybkość zanikania I_3^- , M s^{-1}	Eksperyment użyty do obliczenia k_{D} ?	
					Tak	Nie
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Nazwisko i imię:

Kod: POL

d. Podaj całkowite rzędy reakcji względem acetonu, trijodku i jonu wodorowego.

$$\text{szybkość} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Oblicz wartość stałej szybkości k_H dla reakcji acetonu, $(CH_3)_2CO$ i podaj jednostki.

$k_H =$




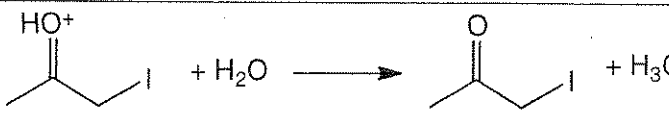
f. Oblicz stałą szybkości k_D dla reakcji acetonu- d_6 , $(CD_3)_2CO$ i oblicz wartość k_H/k_D (izotopowy efekt tej reakcji).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

g. Na podstawie danych kinetycznych i efektu izotopowego możesz wysnuć pewne wnioski na temat mechanizmu reakcji. Poniżej pokazany jest możliwy mechanizm jodowania acetonu. Jedna z reakcji jest etapem limitującym szybkość (ang. rate-determining step (R.D.S.)), a wszystkie poprzedzające ją etapy osiągają szybko stan równowagi, silnie przesunięty w stronę substratów.

W kwadratowych polach tabeli, w pierwszej kolumnie po prawej stronie każdego z etapów reakcji, umieść znaczek (✓), jeżeli Twoje *eksperymentalnie wyznaczone równanie kinetyczne* (część d) jest **zgodne** z przyjęciem tego etapu za limitujący szybkość, lub znaczek X, jeśli Twoje eksperymentalne równanie kinetyczne jest **niezgodne** z tym etapem jako limitującym szybkość. W kwadratowych polach tabeli, w drugiej kolumnie po prawej stronie, obok każdego z etapów, umieść znaczek (✓), jeśli Twój *eksperymentalnie zmierzony efekt izotopowy* (część f) jest **zgodny** z tym etapem jako limitującym szybkość lub znaczek X, jeśli zmierzony przez Ciebie efekt izotopowy jest **niezgodny** z tym etapem jako limitującym szybkość.

	R.D.S. zgodny z równaniem kinetycznym?	R.D.S. zgodny z efektem izotopowym?
		
		
		
		

Instrukcja (Zadanie 2)

- Ten arkusz egzaminacyjny składa się z 13 stron zawierających opis zadania nr 2, arkusze odpowiedzi i układ okresowy.
- Przed rozpoczęciem wykonywania eksperymentów masz 15 minut na przeczytanie tego materiału.
- Masz **2 godziny i 45 minut** na wykonanie **zadania nr 2**. Przy planowaniu swojej pracy weź pod uwagę, że wykonanie jednego z etapów wymaga 30 minut.
- Możesz zacząć wykonywać eksperymenty dopiero kiedy zostanie podana komenda **START**. Musisz natychmiast przestać pracować kiedy zostanie podana komenda **STOP**. Niewykonanie tej komendy przez 5 minut spowoduje unieważnienie twojej części laboratoryjnej. Po usłyszeniu komendy **STOP**, **czekaj przy swoim stanowisku laboratoryjnym**. Opiekun sali sprawdzi twoje stanowisko. Następujące materiały powinny **pozostać na twoim stole laboratoryjnym**:

Treść zadań z arkuszami odpowiedzi (materiał, który teraz czytasz)

Płytki TLC umieszczona w zamykanej torebce foliowej oznaczona twoim kodem

Fiolka oznaczona "Product"

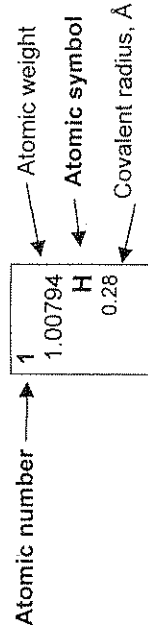
- Podczas zawodów musisz przestrzegać **zasad bezpieczeństwa** podanych w regulaminie IChO. W laboratorium musisz nosić **okulary laboratoryjne** lub własne okulary korygujące wzrok, jeśli zostaną one zaakceptowane przez instruktora. Do napełniania pipet używaj **dostarczonej gruszki**. Do pracy z odczynnikami możesz założyć **rękawiczki**.
- Jeśli nie będziesz przestrzegać zasad bezpieczeństwa, otrzymasz od nauczyciela **tylko jedno** ostrzeżenie. Jeśli przekroczysz po raz drugi zasady bezpieczeństwa, zostaniesz usunięty z laboratorium i otrzymasz zero punktów za całą część laboratoryjną.
- Jeśli masz pytania związane z zasadami bezpieczeństwa lub chcesz wyjść z laboratorium, nie wahaj się zapytać o to asystenta.
- Możesz pracować tylko na stanowisku przeznaczonym dla ciebie.
- Do pisania odpowiedzi używaj tylko dostarczonego długopisu (nie używaj do tego celu ołówek)
- Używaj dostarczonego kalkulatora.
- Wszystkie wyniki muszą być wpisane w odpowiednie miejsca na arkuszu z odpowiedziami. Wyniki wpisane w inne miejsca nie będą oceniane. Jeśli będziesz potrzebował brudnopisu, używaj do tego celu odwrotnych stron arkuszy.
- Fragmenty ampulek umieść w pojemniku z napisem "**Broken Glass Disposal**".
- Zużyte roztwory wylej do pojemnika z napisem "**Liquid Waste**".
- Odczynniki i szkło laboratoryjne zostaną uzupełnione lub wymienione bez punktów karnych tylko raz. W każdym następnym przypadku powoduje to **utrata 1 punktu** z 40 punktów za część laboratoryjną.
- Angielska wersja egzaminu będzie dostępna na żądanie tylko w przypadku niejasności.

Nazwisko i imię:

Kod: POL-

1 18

1	1.00794 H 0.28																	2	4.00260 He 1.40																																					
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																								
3	6.941 Li	9.01218 Be	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																												
3	22.9898 Na	24.3050 Mg	19	20	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																
4	39.0983 K	40.078 Ca	37	38	85.4678 Rb	87.62 Sr	88.9059 Y	91.224 Zr	92.9064 Nb	95.94 Mo	97.905 Tc	101.07 Ru	102.906 Rh	106.42 Pd	107.868 Ag	112.41 Cd	114.818 In	118.710 Sn	121.760 Sb	127.60 Te	126.904 I	131.29 Xe	132.905 Cs	137.327 Ba	La-Lu	178.49 Hf	180.948 Ta	183.84 W	186.207 Re	190.23 Os	192.217 Ir	195.08 Pt	196.967 Au	200.59 Hg	204.383 Tl	207.2 Pb	208.980 Bi	209.99 Po	212.018 At	216.00 Rn	222.02 Fr	(223.02) Ra	(226.03) Ac-Lr	(261.11) Rf	(262.11) Db	(263.12) Sg	(266) Mt	(271) Ds	(272) Rg	(285) Cn	(284) Uut	(289) Fl	(288) Uup	(292) Lv	(294) Uus	(294) Uuo



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 La	140.115 Ce	140.908 Pr	144.24 Nd	144.91 Pm	150.36 Sm	151.965 Eu	157.25 Gd	158.925 Tb	162.50 Dy	164.930 Ho	167.26 Er	168.934 Tm	173.04 Yb	174.04 Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227.03) Ac	232.038 Th	231.036 Pa	238.029 U	(237.05) Np	(244.06) Pu	(243.06) Am	(247.07) Cm	(247.07) Bk	(251.08) Cf	(252.08) Es	(257.10) Fm	(258.10) Md	(259.1) No	(260.1) Lr

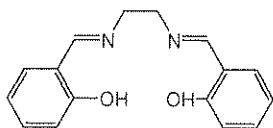
Odczynniki i wyposażenie (Zadanie 2)

Odczynniki i materiały (opis na etykietach wyróżniony jest poniżej wytłuszczoną czcionką)

	Oznaczenia szkodliwości ⁺	Oznaczenia zasad bezpieczeństwa ⁺
(salen)H₂ , ^a ~1.0 g ^b w fiolce	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH₃)₂ 4H₂O , ~1.9 g ^b w fiolce	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Roztwór chlorku litu , LiCl, 1M roztwór w etanolu, 12 mL w butelce	R11 R36/38	S9 S16 S26
Etanol , 70 mL w butelce	R11	S7 S16
Acetone, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL w butelce	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl_x , ^c ~32 mL roztwór o stęż. ~3.5 mg/mL ^b w butelce		
KI ₃ , ~0.010 M roztwór w wodzie, ^b 50 mL w butelce, oznaczonej "I ₂ ".		
Kwas askorbinowy , ~0.030 M roztwór w wodzie, ^b 20 mL w butelce		
1% roztwór skrobi w wodzie, 2 mL w butelce		
Płytką TLC – silikażelowa płytka o wymiarach 5 cm × 10 cm znajdująca się w zamykanej plastikowej torebce		

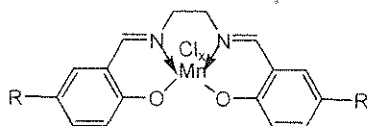
⁺ Definicje oznaczeń szkodliwości i zasad bezpieczeństwa znajdują się na stronie 15

^a (salen)H₂:



^b Dokładna wartość jest zaznaczona na etykiecie butelki.

^c (salen*)MnCl_x (gdzie obie grupy R są jednakowe i mogą to być H, COOH lub SO₃H):



Nazwisko i imię:

Kod: POL

Wyposażenie

Do wspólnego użytku: waga

- Dwa **statywy z łącznikami** znajdujące się pod wyciągiem oznaczonym twoim kodem
- Jedno **mieszadło z grzaniem**
- Jedna **300 mm linijka**
- Jeden **ołówek**

Kit #2:

- Dwie **250 mL kolby Erlenmeyera** (jedna do syntezy, jedna do krystalizacji)
- Jeden **50 mL cylinder miarowy**
- Jeden **magnetyczny element mieszający** (owalny, o długości 20 mm)
- Jeden **lejek Hirscha**
- **Krażki bibuły filtracyjnej** do lejka Hirscha i do komory TLC
- Jedna **125 mL kolba ssawkowa** do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem
- **Gumowy łącznik** do kolby ssawkowej
- Jedna **0.5 L plastikowa chłodząca łaźnia wodno-lodowa**
- Jeden **szklany pręt**
- Dwie **1 mL plastikowe pipety** służące do przenoszenia roztworów (patrz rysunek po prawej stronie)
- Jedna **plastikowa łopatką**
- Jedna **pusta 4 mL fiolka** z zamknięciem zatraskowym oznaczona "Product" na produkt reakcji



Kit#3:

- Trzy **puste małe zakręcane fiolki** (na roztwory do TLC)
- Dziesięć **krótkich kapilar (100 mm)** do nałożenia substancji na płytkę TLC
- Jedno **szkiełko zegarkowe** (do komory TLC)
- Jedna **250 mL zlewka** służąca jako komora TLC

Kit #4:

- Jedna złożona i gotowa do użycia **25 mL biureta**
- Jeden **mały plastikowy lejek**
- Cztery **125 mL kolby Erlenmeyera**
- Jedna **gumowa gruszka do pipet**
- Jedna **pipeta miarowa o objętości 10 mL**
- Jedna **pipeta miarowa o objętości 5 mL**

Nazwisko i imię:

Kod: POL

Oznaczenia szkodliwości i zasad bezpieczeństwa (Zadanie 2)

R11 substancja łatwopalna

R36/37/38 substancja powodująca podrażnienia oczu, układu oddechowego i skóry

R62 możliwe ryzyko upośledzenia płodności

R63 możliwe ryzyko uszkodzenia płodu

R66 powtarzający się kontakt może powodować wysuszenie lub pękanie skóry

R67 pary substancji mogą powodować senność i zawroty głowy

S7 Pojemnik należy trzymać szczelnie zamknięty.

S9 Pojemnik należy trzymać w dobrze wentylowanym miejscu.

S16 Pojemnik należy trzymać z daleka od źródła ognia.

S26 W przypadku kontaktu z oczami, należy natychmiast przemyć oczy dużą ilością wody i zgłosić się do lekarza.

S28A W przypadku kontaktu ze skórą, przemyj ją natychmiast dużą ilością wody.

S37 Podczas pracy należy używać odpowiednich rękawiczek ochronnych.

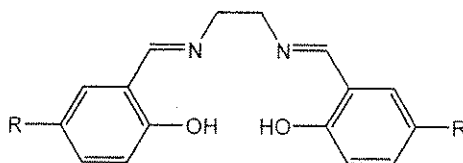
S37/39 Należy pracować w odpowiednich rękawiczkach i okularach ochronnych/masce.

S45 W razie wypadku lub złego samopoczucia należy zgłosić się natychmiast do lekarza.

Zadanie 2**22% całości****Synteza kompleksu manganu z salenem i wyznaczanie wzoru chemicznego produktu**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Zadanie 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Wykazano, że związki kompleksowe metali przejściowych bloku 3d z ligandem bis(salicylideno)etylenediaminowym (salenem) są wydajnymi katalizatorami różnych reakcji redoks, znajdujących zastosowanie w syntezie organicznej.



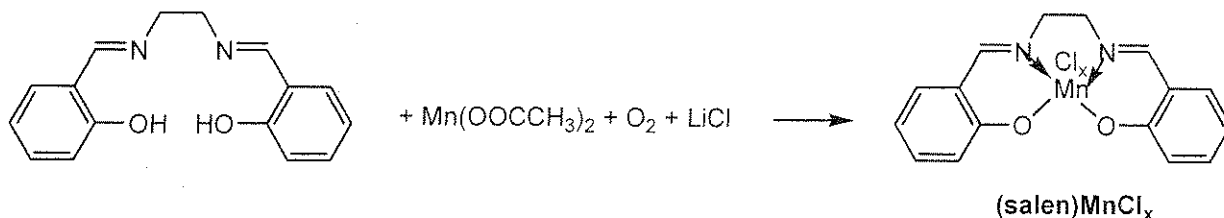
(salen)H₂, R = H

(salen*)H₂, R = H, COOH, or SO₃H

Istotna jest przy tym zdolność salenu jako ligandu do stabilizowania wyższych stopni utlenienia pierwiastków bloku 3d. W szczególności, można wytworzyć kompleksy manganu na stopniach utlenienia od +2 do +5, w zależności od warunków prowadzenia reakcji, w trakcie której wytwarzany jest salenowy kompleks manganu. W trakcie realizacji tego zadania będziesz otrzymywał kompleks manganu z salenem w reakcji (salenu)H₂ z octanem Mn(II) w etanolu, w kontakcie z powietrzem i w obecności chlorku litu. W tych warunkach można otrzymać kompleks o wzorze (salen)MnCl_x, gdzie x = 0, 1, 2, or 3.

Twoim zadaniem będzie: i) wyznaczenie masy produktu, ii) określenie stopnia czystości otrzymanej substancji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC), oraz iii) wyznaczenie stopnia utlenienia metalu w kompleksie za pomocą jodometrycznego miareczkowania redoks. To miareczkowanie redoks przeprowadzisz z użyciem otrzymanego roztworu przygotowanego wcześniej analogu Twojego związku, (salen*)MnCl_x, w którym mangan występuje na tym samym stopniu utlenienia, jak w produkcie Twojej syntezy, a podstawnikiem R w pierścieniu benzenowym jest H albo COOH, albo SO₃H.

Proszę przeczytać pełny opis tego zadania i zaplanować pracę przed jej rozpoczęciem. Niektóre czynności trzeba będzie wykonywać równolegle, aby było możliwe ich zakończenie w odpowiednim czasie.

Sposób postępowania**A. Synteza kompleksu (salen)MnCl_x**

- 1) Umieść 2-3 kryształki (salenu)H₂ w małej fiolce; wykorzystasz je później w eksperymencie TLC. Fiolkę postaw z boku stanowiska.
- 2) Przenieś gotową i znajdującą się na Twoim stanowisku odważkę ~1.0-g (salenu)H₂ do kolbki Erlenmeyera o obj. 250 mL, z wrzuconym do niej mieszadłem magnetycznym. Do kolbki dodaj 35 mL absolutnego etanolu.
- 3) Umieść kolbkę na mieszadle z płytą grzejącą. Ogrzewaj zawartość kolby, stale mieszając, aż do rozpuszczenia się stałej substancji (zwykle pełne rozpuszczenie następuje, gdy etanol jest bliski wrzenia). Wtedy ustaw położenie pokrętki regulacji temperatury na niższą wartość, tak aby mieszanina była bliska wrzenia, ale pozostawała poniżej temperatury wrzenia. Nie doprowadzaj roztworu do wrzenia, aby szyjka kolby pozostała chłodna. Jeśli jednak kolba jest zbyt gorąca, aby można ją było chwycić gołymi rękami, użyj w tym celu uchwytu sporządzonego ze złożonego ręcznika papierowego.
- 4) Usuń kolbę z płyty grzejnej i dodaj do jej zawartości gotową odważkę ok. 1,9 g Mn(OAc)₂·4H₂O. Powstanie ciemnobrązowe zabarwienie. Niezwłocznie postaw znów kolbkę na płycie grzejnej i kontynuuj ogrzewanie z mieszaniem przez 15 minut. Nie doprowadzaj roztworu do wrzenia, aby szyjka kolby pozostała chłodna.
- 5) Usuń kolbę z płyty grzejnej i dodaj do jej zawartości dostarczony roztwór 1M LiCl w etanolu (12 mL, nadmiar). Postaw znów kolbkę na płycie grzejnej i kontynuuj ogrzewanie i mieszanie przez 10 minut. Nie doprowadzaj roztworu do wrzenia, aby szyjka kolby pozostała chłodna.
- 6) Po upływie tego czasu usuń kolbkę z płyty grzejnej i umieść ją na 30 minut w łaźni lodowej, w celu wykrystalizowania produktu. Co każde 5 minut delikatnie pocieraj wewnętrzne ścianki kolbki szklanym prętem, pod warstwą cieczy, dla przyspieszenia krystalizacji (salen)MnCl_x. Pierwsze kryształy mogą pojawić się natychmiast po ochłodzeniu lub dopiero po upływie 10-15 minut.
- 7) Użyj linii próżniowej znajdującej się pod wyciągiem (stosowny zawór jest oznaczony jako "Vacuum") i odsącz utworzoną krystaliczną substancję za pomocą małego lejka Hirscha z filtrem bibułowym i kolby ssawkowej. Za pomocą pipety do przenoszenia roztworów przemyj stałą substancję kilkoma kroplami acetonu bez odłączania kolby ssawkowej od linii próżniowej i pozostaw kryształy na filtrze (z włączonym ssaniem), przez 10-15 min., aby wyschły na powietrzu.

Nazwisko i imię:

Kod: POL

- 8) Przenieś stały produkt do zważonej wcześniej fiołki oznaczonej jako "Product", a następnie wyznacz i zapisz jego masę, m_p , w okienku poniżej. Zapisz także masę następujących odczynników użytych do syntezy: $(\text{salenu})\text{H}_2$, m_S , i $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, m_{Mn} .
- 9) Umieść podpisaną fiołkę z produktem w plastikowej torebce z zapięciem.

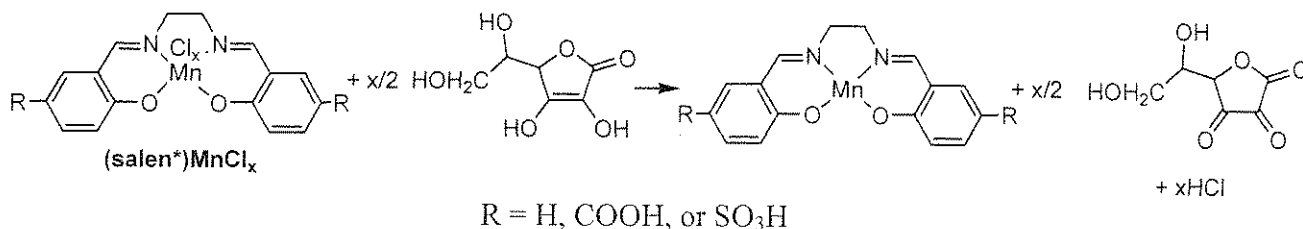
Masa pustej fiołki na produkt: _____ g

Masa fiołki z wysuszonym produktem: _____ g

Masa produktu, m_p : _____ g

Masa $(\text{salenu})\text{H}_2$ zapisana na etykietce na fiołce (przepisz z etykiety), m_S :
_____ g

Masa $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na etykiecie fiołki (przepisz z etykiety), m_{Mn} :
_____ g

B. Analiza miareczkowa dostarczonej próbki kompleksu (salen*)MnCl_x**Posługiwanie się gruszką do napełniania pipet**

- 1) Połącz gruszkę z pipetą
- 2) Ściśnij zdecydowanie gumowy zbiornik gruszki
- 3) Ściśnij gruszkę w miejscu oznaczonym strzałką w górę, aby zassać pewną ilość roztworu do podłączonej pipety.
- 4) Ściśnij gruszkę w miejscu oznaczonym strzałką w dół, aby uwolnić pewną porcję roztworu z pipety do wyznaczonej kolbki

Uwaga: Pipety i biureta są gotowe do użycia i nie wymagają specjalnego przygotowania

- 1) Za pomocą pipety miarowej odmierz 10.00 mL dostarczonego roztworu (salen*)MnCl_x do kolby Erlenmeyera o poj. 125 mL.
- 2) Dodaj do tego roztworu 5.00 mL roztworu kwasu askorbinowego i dobrze wymieszaj zawartość. Pozostaw roztwór w spokoju przez 3-4 minuty.
- 3) Dla uniknięcia utleniania kwasu askorbinowego przez O₂, nie opóźniaj rozpoczęcia miareczkowania i miareczkuj roztwór natychmiast za pomocą roztworu KI₃, dodając 5 kropli 1% roztworu skrobi jako wskaźnika. Niebieska lub niebiesko-zielona barwa w punkcie końcowym powinna utrzymać się przez przynajmniej 30 sekund.
- 4) Jeśli czas na to pozwoli, powtórz miareczkowanie 1-2 krotnie, aby poprawić dokładność Twojego oznaczenia.

Zapisz wyniki miareczkowań w tabeli poniżej:

#	Początkowy odczyt biurety dla roztworu KI ₃ , mL	Końcowy odczyt biurety dla roztworu KI ₃ , mL	Objętość zużytego roztworu KI ₃ , mL
1			
2			
3			

Nazwisko i imię:

Kod: POL

i. Podaj objętość w mL (wybraną lub uśrednioną) zużytego roztworu KI_3 , której użyjesz do obliczenia masy molowej związku: $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$:

Objętość roztworu KI_3 użyta w obliczeniach: _____ mL

Stężenie $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ (z etykiety na butelce): _____ mg/mL

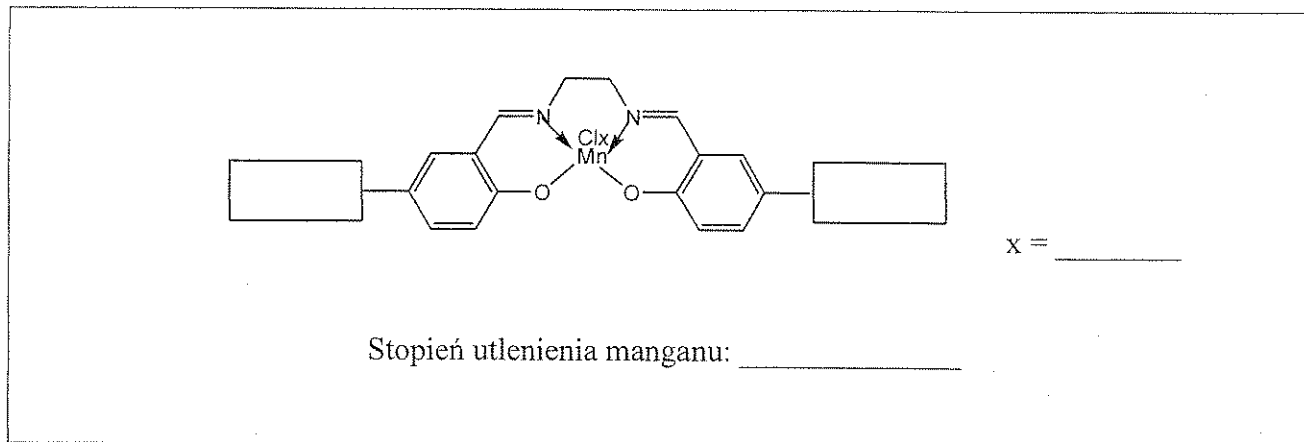
Stężenie kwasu askorbinowego (z etykiety na butelce): _____ M

Nazwisko i imię:

Kod: POL

ii. Na podstawie wyników miareczkowania i danych z poniższej tabeli określ wartość x , stopień utlenienia manganu i zidentyfikuj podstawnik w ligandzie salenowym ($R = H, COOH, SO_3H$).

Wyniki wpisz jako uzupełnienie poniższego schematu:



R	X	(Teoretyczna masa molowa)/ x , g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

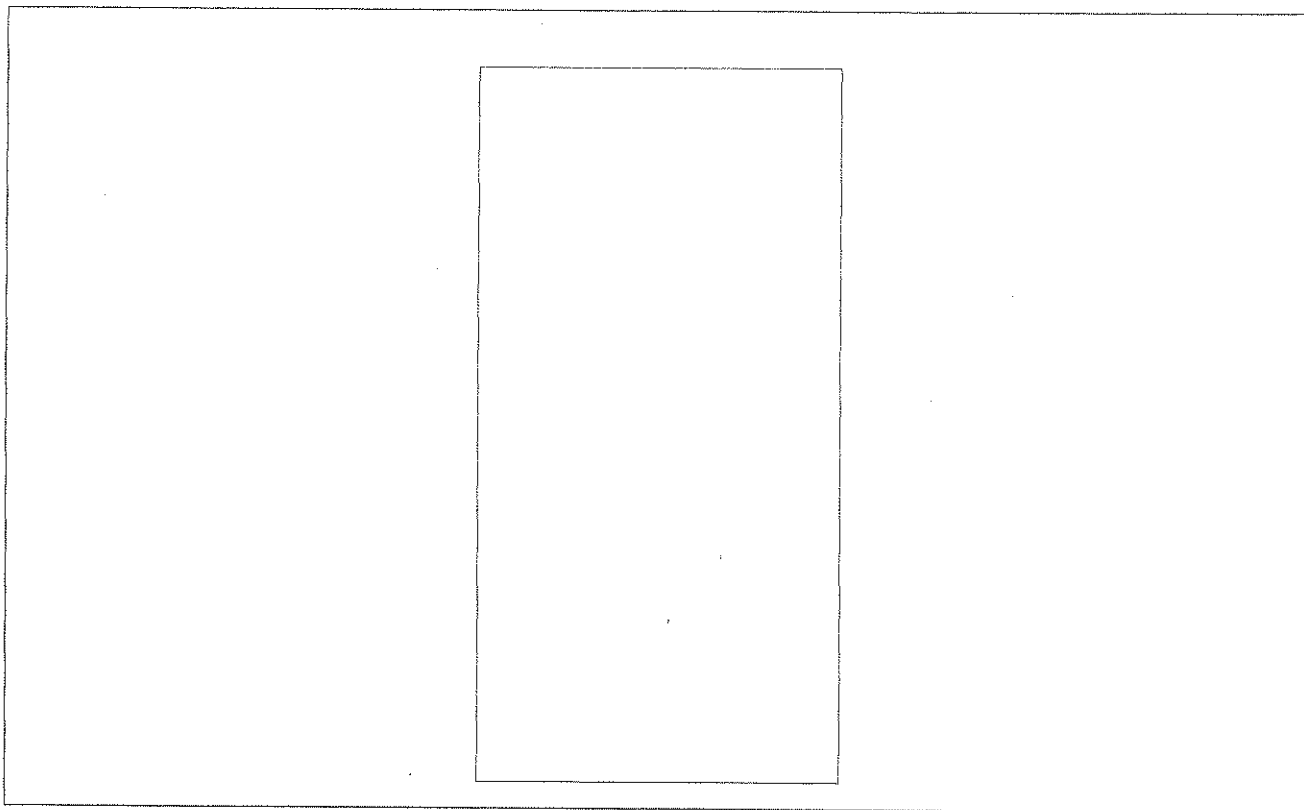
C. Charakteryzowanie kompleksu (salen) $MnCl_x$ za pomocą TLC

- 1) Rozpuść kilka kryształków związku (salen) $MnCl_x$, otrzymanego przez Ciebie, w kilku kroplach absolutnego etanolu, używając małej fiołki i plastikowej pipetki do przeniesienia porcji etanolu.
- 2) Rozpuść kilka kryształków (salenu) H_2 w kilku kroplach absolutnego etanolu, używając w tym celu innej małej fiołki.
- 3) Jeśli to potrzebne, użyj nożyczek (dostępnych na życzenia u asystenta opiekującego się salą), dla przycięcia płytki TLC do wysokości odpowiedniej do wielkości komory do TLC.
- 4) Złóż lub odpowiednio przytnij duży okrągły kawałek bibuły filtracyjnej i umieść go w zlewce tak, aby zajął niemal całą jej wysokość. Jest to niezbędne dla nasycenia komory parami etanolu. Dodaj tyle etanolu do zlewki, aby zwilżyć bibułę i przykryć dno komory jego warstwą o grubości 3-4 mm. Przykryj zlewkę szkiełkiem zegarkowym.
- 5) Zaznacz linię startową.
- 6) Za pomocą dostarczonych kapilar nanieś na płytkę TLC próbki obu roztworów.
- 7) Rozwijaj płytkę TLC w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym przez 10-15 min.
- 8) Zaznacz ołówkiem czoło rozpuszczalnika, jak również obrysuj położenie barwnych plamek.
- 9) Wysusz płytkę TLC na powietrzu i umieść ją z powrotem w plastikowej torebce z zamknięciem.
- 10) Oblicz wartości R_f dla obu substancji: (salenu) H_2 i (salen) $MnCl_x$.

Nazwisko i imię:

Kod: POL

i. Naskicuj obraz płytki TLC w arkuszu odpowiedzi.



ii. Wyznacz i zapisz wartości R_f dla (salenu) H_2 i (salen) $MnCl_x$

R_f , (salen) H_2 : _____

R_f , (salen) $MnCl_x$: _____

Po zakończeniu pracy:

- Zużyte roztwory wylej do pojemnika oznaczonego jako **Liquid Waste**.
- Umieść zużyte fiolki w pojemniku z napisem **Broken Glass Disposal**.
- Umieść używane szkło laboratoryjne z powrotem w odpowiednich pudełkach, oznaczonych jako "Kit #2", "Kit #3" and "Kit #4".