



PROSIMY O BARDZO UWAŻNĄ LEKTURĘ PONIŻSZEGO TEKSTU

DO UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ

DO UDZIAŁU w LVII OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ

W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół średnich, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas gimnazjalnych. Szczególnie gorąco zapraszamy do udziału w zawodach uczniów klas niższych.

W etapie wstępnym uczniowie rozwiązują zadania obowiązkowe (część A) zamieszczone w tym informatorze i przekazują swoje prace nauczycielom, którzy je sprawdzają. Pozytywnie ocenione prace, nauczyciele przesyłają do Komitetów Okręgowych Olimpiady, razem z kartami zgłoszenia zawodników.

Zadania I etapu obejmują jedynie tematykę chemiczną ujętą w podręcznikach szkolnych. Stopień trudności tych zadań będzie zbliżony do zadań podanych w folderze w części A. Zadania podane w części B sygnalizują tematykę wykraczającą poza materiał szkolny, która może pojawić się w zadaniach wyższych etapów.

Startujących w zawodach obowiązywać będzie znajomość analizy jakościowej i całego materiału objętego programem klas liceum ogólnokształcącego z rozszerzoną chemią, niezależnie od profilu klasy, do której uczęszcza zawodnik (od finalistów wymagana jest także znajomość podstaw analizy ilościowej oraz elementarne wiadomości z podstaw analizy spektralnej IR, ¹HNMR oraz ew. spektroskopii mas w stopniu sygnalizowanym w zadaniach grupy B niniejszego folderu).

W celu przygotowania się do zawodów, uczniowie powinni korzystać z podręczników chemii do szkół średnich oraz podręczników podanych w zamieszczonym niżej wykazie literatury.

Zawodnicy powinni wykazać znajomość nazewnictwa chemicznego (systematycznego i zwyczajowego), możliwie szeroką znajomość nazw i określeń związanych z połączeniami chemicznymi i reakcjami. Niezbędna jest umiejętność jonowego zapisu równań reakcji chemicznych.

W swoich pracach uczniowie powinni zwracać uwagę na poprawność języka oraz zwięzłość wypowiedzi. W czasie zawodów można korzystać z kalkulatorów.

POWODZENIA !

ZALECANA LITERATURA

- 1) Podręczniki CHEMII i BIOLOGII do L.O. (zakres rozszerzony)
- 2) A. Bielański, "Podstawy chemii nieorganicznej", PWN, Warszawa 2002, lub 2005;
- 3) J. Mac Murry, "Chemia organiczna", PWN, Warszawa 2003 lub t.1-5, 2005;
- 4) R.T. Morrison, R.N. Boyd "Chemia organiczna", PWN Warszawa 1985;
- 5) P. W. Atkins, "Podstawy chemii fizycznej". Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002;
- 6) Z. Galus (red.), "Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej" PWN Warszawa 2005;
- 7) A. Hulanicki, "Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej", PWN Warszawa 1992;
- 8) Polskie Towarzystwo Chem., "Nomenklatura związków nieorganicznych", Ossolineum 1988;
- 9) Z. Szmal, T. Lipiec, "Chemia analityczna z elementami analizy instr." PZWL, Warszawa 1988;
- 10) J. Woliński, J. Terpiński, "Organiczna analiza jakościowa", Warszawa 1985;
- 11) Vogel A. „Preparatyka Organiczna”, Rozdział VII, WNT, Warszawa 1984 lub 2006;
- 11) S.T. Stryer, "Biochemia" PWN 2002, lub 2005;
- 12) B. Filipowicz, W. Więckowski "Biochemia", t. 1,2 PWN 1990;
- 13) „Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej nieorganicznej”, Praca zbiorowa pod red. A. Śliwy, Wydanie II, PWN, Warszawa 1987;
- 14) J.Minczewski, Z.Marczenko, „Chemia Analityczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001, 2005;
- 15) A.Kołodziejczyk, „Naturalne Związki Organiczne”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2003;
- 16) K. Pigoń, Z. Ruziewicz, „Chemia Fizyczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2005;

Krótką informacją na temat ostatniej (LVI) Olimpiady Chemicznej

W **I etapie** LVI Olimpiady Chemicznej uczestniczyło **923** uczniów z 241 szkół. Największą liczbę punktów (98,25 pkt. na 100 możliwych) uzyskał **Arkadiusz Szarmach** - uczeń 3 klasy III LO im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni.

W **II etapie** wzięło udział **327** uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt) i jedno zadanie laboratoryjne (50 pkt). Najwyższą lokatę z wynikiem 139,5 pkt uzyskał **Kornel Ocytko** z I LO im. E. Dembowskiego w Zielonek Górze.

W dniach 26 – 27 marca 2010 roku, **95.** uczniów przystąpiło do **III etapu** Olimpiady. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt) oraz dwa zadania laboratoryjne (60 pkt). Najlepszy wynik (134,5 pkt.) uzyskał Marcin Malinowski z Warszawy. Komitet Główny OCh przyznał tytuły laureatów 38. uczestnikom III etapu.

W dniu 12 czerwca 2010 roku, w auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, odbędzie się uroczyste zakończenie LVI Olimpiady Chemicznej. Laureaci Olimpiady otrzymają dyplomy oraz nagrody.

Zwycięzcą LVI Olimpiady Chemicznej został:

MARCIN MALINOWSKI

**z 3 klasy V L.O. im. Ks. Józefa Poniatowskiego w Warszawie,
uczeń mgr Krzysztofa Kuśmierczyka**

LISTA LAUREATÓW

nr	Nazwisko	Imię	kl	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel
1	Malinowski	Marcin	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk prof. dr hab. Michał Fedoryński
2	Szopiński	Jan	2	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Stanisława Hejwowska, dr Justyna Staluszka, Maciej Sienkiewicz, dr Robert Zakrzewski
3	Ocytko	Kornel	3	Zielona Góra	I LO im. E. Dembowskiego	mgr Edmund Kremer mgr Grażyna Murawska
4	Hoffmann	Witold	3	Poznań	VIII LO im. A. Mickiewicza	mgr Katarzyna Chraplewska dr Błażej Gierczyk Oskar Sala
5	Gryszel	Maciej	3	Kołobrzeg	I LO im. Mikołaja Kopernika	mgr inż. Elżbieta Zarzycka
6	Borissov	Arseni	3	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmila Szterenber
7	Paleski	Marek	3	Warszawa	XXXVII LO im. J. Dąbrowskiego	dr Iwona Paleska mgr Krzysztof Kuśmierczyk mgr Danuta Dąbrowska
8	Sadowski	Radosław	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk prof. dr hab. Michał Fedoryński
9	Bojanowski	Jan	2	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Stanisława Hejwowska, dr Justyna Staluszka, Maciej Sienkiewicz, dr Robert Zakrzewski
10	Pander	Piotr	3	Katowice	VIII LO im. M. Skłodowskiej-Curie	mgr Maria Dłotko
11	Stachowiak	Artur	3	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmila Szterenber
12	Nowicki	Igor	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
13	Szarmach	Arkadiusz	3	Gdynia	III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin

14	Kwiatkowski	Damian	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
15	Rzeźwicki	Szymon	2	Kraków	V LO im. A. Witkowskiego	dr Anna Reizer dr Wojciech Przybylski dr Dariusz Matoga dr hab. Janusz Szklarzewicz
16	Sulek	Katarzyna	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
17	Błaszczuk	Paweł	1	Częstochowa	IX LO im. C. K. Norwida	mgr Urszula Kurek
18	Nowak	Jakub	2	Częstochowa	IX LO im. C. K. Norwida	mgr inż. Renata Gawron
19	Skorupa	Dawid	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Stanisława Hejwowska, dr Justyna Staluszka, Maciej Sienkiewicz, dr Robert Zakrzewski
20	Włodarczyk	Paweł	2	Gliwice	LO Filomata	prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec, mgr Bożena Brożyna
21	Sebai	Ernest	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk prof. dr hab. Michał Fedoryński
22	Budnik	Maria	2	Toruń	ZSO UMK Liceum Akadem.	mgr Małgorzata Augustynowicz
23	Koczara	Paweł	3	Warszawa	VIII LO im. Władysława IV	mgr Małgorzata Chmurska inż. Tomasz Boinski
24	Bartnik	Paweł	3	Zamość	I LO im. Jana Zamoyskiego	mgr Włodzimierz Kuśmierczuk
25	Nogaś	Wojciech	2	Kraków	V LO im. A. Witkowskiego	dr Anna Reizer
26	Zgorzelak	Mikołaj	3	Kalisz	IV LO im. I. J. Paderewskiego	mgr Katarzyna Kozieł
27	Pietrasiak	Ewa	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Stanisława Hejwowska, dr Justyna Staluszka, Maciej Sienkiewicz, dr Robert Zakrzewski
28	Krawczyk	Łukasz	3	Sanok	I LO im. KEN	mgr Jan Bukład
29	Cegiełka	Kaja	3	Rybnik	ZSO II LO im. A. F.	mgr Ewelina Maj
30	Turko	Aleksandra	2	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmila Szterenber
31	Jachymski	Ignacy	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	mgr Stanisława Hejwowska, dr Justyna Staluszka, Maciej Sienkiewicz, dr Robert Zakrzewski
32	Kępa	Tomasz	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka, mgr Stanisława Hejwowska, Maciej Sienkiewicz, dr Robert Zakrzewski
33	Klimczak	Urszula	2	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
34	Dobiecki	Tomasz	3	Włocławek	I LO im. Ziemi Kujawskiej	mgr Małgorzata Pilichowska mgr Joanna Kozicka
35	Jędrzejczyk	Wojciech	3	Puławy	I LO im. Ks. A. J. Czartoryskiego	mgr Irena Brzostek mgr Agnieszka Sylwestrowicz
36	Pustuła	Marcin	3	Jaworzno	I LO im. Tadeusza Kościuszki	mgr Tadeusz Słowik
37	Gabor	Elżbieta	3	Toruń	ZSO UMK Liceum Akadem.	mgr Małgorzata Augustynowicz
38	Ociepa	Michał	2	Puławy	I LO im. Ks. A. J. Czartoryskiego	mgr Agnieszka Sylwestrowicz mgr Iwona Próchniak

Skład ekipy wyjeżdżającej na 42-tą Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Tokio

1. Marcin Malinowski	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	Warszawa
2. Witold Hoffman	VIII LO im. A. Mickiewicza	Poznań
3. Kornel Ocytko	I LO im. E. Dembowskiego	Zielona Góra
4. Maciej Gryszel	I LO im. Mikołaja Kopernika	Kołobrzeg

Informacja na temat ostatniej

Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

41. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbyła się w dniach 18-27.07.2009 roku, w Cambridge (miejscu zawodów) i w Oxfordzie (miejscu obrad Międzynarodowego Jury), w Wielkiej Brytanii. Wzięło w niej udział 250 zawodników z 64 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

Marcin Warmiński z III klasy V LO im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie, uczeń mgr K. Kuśmierczyka i prof. dr hab. M. Fedoryńskiego, zwycięzca tegorocznej 55. i laureat 54. OCh,

Marcin Malinowski z II klasy V LO im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie, uczeń mgr K. Kuśmierczyka i prof. dr hab. M. Fedoryńskiego, laureat 54. i 55. Krajowej OCh,

Artur Stachowiak z II klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Polonii Belgijskiej, uczeń dr L. Szterenberga, laureat 55. Krajowej OCh

Maciej Sienkiewicz z III klasy I LO M. Kopernika w Łodzi, uczeń dr J. Staluszki i mgr S. Hejwowskiej, laureat 54. i 55. Krajowej OCh.

Organizatorzy tegorocznej IChO przygotowali 3 zadania laboratoryjne i 6 zadań teoretycznych.

W tym roku przyznano 28 medali złotych, 54 srebrne, 82 brązowe oraz 10 wyróżnień.

Zwycięzcą 41. IChO został reprezentant Chińskiej Republiki Ludowej – Ruibo Wang, następny był zawodnik z Izraela, Assaf Mauda, a trzecie miejsce zajął reprezentant Tajwanu – Hung-I Yang.

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

1. **Marcin Warmiński** – srebrny medal (38. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Marcin Malinowski** – srebrny medal (55. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Maciej Sienkiewicz** – srebrny medal (56. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Artur Stachowiak** – brązowy medal (96. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Zadanie A1

Reakcje z udziałem kwasów i zasad, obliczanie wartości pH

W pięciu naczyniach zmieszano po dwa roztwory, każdy o objętości 100 cm³. Oblicz wartości pH w otrzymanych mieszaninach (a – e), a tam gdzie zaszły reakcje, zapisz ich równania w formie jonowej:

- H₃PO₄ o stężeniu 0,2 mol/dm³ + NaOH o stężeniu 0,3 mol/dm³;
- CH₃COOH o stężeniu 0,4 mol/dm³ + NaOH o stężeniu 0,4 mol/dm³;
- Na₂CO₃ o stężeniu 0,2 mol/dm³ + HCl o stężeniu 0,2 mol/dm³;
- metyloamina o stężeniu 0,1 mol/dm³ + Ba(OH)₂ o stężeniu 0,1 mol/dm³;
- KMnO₄ o stężeniu 0,04 mol/dm³ zawierający H₂SO₄ o stężeniu 0,2 mol/dm³ + KI o stężeniu 0,4 mol/dm³ (zakładamy że H₂SO₄ jest mocnym kwasem dwuprotonowym).

Wartości stałych dysocjacji kwasowej, K_a:

CH ₃ COOH	1,6·10 ⁻⁵	H ₂ CO ₃	4·10 ⁻⁷	HCO ₃ ⁻	5·10 ⁻¹¹	CH ₃ NH ₃ ⁺	4·10 ⁻¹¹
H ₃ PO ₄	6·10 ⁻³	H ₂ PO ₄ ⁻	6·10 ⁻⁸	HPO ₄ ²⁻	5·10 ⁻¹³		

Zadanie A2

Ferrokrzem

Ferrokrzem jest stopem żelaza z krzemem, otrzymywanym w procesie prażenia tlenków żelaza z krzemionką i węglem.

Próbkę rozdrobnionego ferrokrzemu o masie 24,80g ogrzewano w piecu rurowym, przez który przepuszczano osuszony chlor. W wyniku reakcji powstawał gazowy związek **A**, który skraplał się w zimnej strefie pieca i był zbierany w kolbie destylacyjnej. W rurze reakcyjnej stwierdzono natomiast obecność stałego, związku **B**. Zawartość chloru w związkach **A** i **B** wynosiła odpowiednio 83,47% i 65,57%.

Otrzymany związek **A** w postaci gazowej przepuszczano przez reaktor, do którego wprowadzano równocześnie pary cynku. W wyniku reakcji otrzymano mieszaninę stałych produktów zawierającą głównie substancje **C** oraz **D**. Mieszaninę rozdrobniono i zadano kwasem solnym. Pozostały szary osad przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono. Był to produkt **C**, którego masa wyniosła 2,77 g.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** i **B** uzasadniając je stosownymi obliczeniami.
- Napisz równanie reakcji chloru z ferrokrzemem. Przyjmij, że w tym stopie na x moli krzemu przypada y moli żelaza.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **A** z wodą.
- Związek **B** w fazie gazowej tworzy dimeryczne cząsteczki, które nie są płaskie. Wiedząc, że liczba koordynacyjna każdego centrum koordynacji w tej cząsteczce wynosi 4, przedstaw jej budowę przestrzenną za pomocą rysunku lub krótkiego opisu.
- Napisz równanie reakcji substancji **A** z metalicznym cynkiem.
- Podaj wzory substancji **C** i **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- Oblicz skład procentowy ferrokrzemu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Si – 28,09 g/mol, Cl – 35,45 g/mol, Fe – 55,85 g/mol, Zn – 65,37 g/mol

Zadanie A3

Rozpad promieniotwórczy

Rozpad promieniotwórczy radioizotopów następuje nieprzerwanie od momentu ich powstania. Ponieważ wiele z pierwiastków promieniotwórczych rozpada się bardzo wolno, pewna ich ilość nadal występuje w przyrodzie obok produktów ich rozpadu. Można dzięki temu (na podstawie stężeń poszczególnych produktów rozpadu) obliczyć, kiedy te pierwiastki powstały. Zjawisko rozpadu promieniotwórczego można też wykorzystać, między innymi, do obliczenia wieku znalezisk archeologicznych lub minerałów.

Powstały w długim procesie formowania się Ziemi izotop uranu ^{238}U ulega rozpadowi α i zmienia się w izotop toru ^{234}Th , który w wyniku emisji β^- przechodzi w promieniotwórczy protaktyn ^{234}Pa . Tak zaczyna się szereg uranowo – radowy, utworzony przez kilkanaście radioizotopów ulegających kolejnym przemianom α lub β . Szereg kończy się trwałym izotopem ołowiu ^{206}Pb . Można przyjąć, że cały ołów zawarty w minerałach uranowych powstał w procesie rozpadu uranu ^{238}U , który jest najwolniejszą przemianą promieniotwórczą w tym szeregu. Oznacza to, że szybkość powstawania ołowiu ^{206}Pb jest równa szybkości rozpadu α uranu ^{238}U .

Zbadano próbkę minerału uranowego o nazwie bregeryt i stwierdzono, że zawiera on (w % masowych) 38,23% UO_3 , 50,42% UO_2 i 9,72% PbO .

Polecenia:

- Oblicz wiek badanego bregerytu.
- Oblicz czas połowicznego zaniku ^{238}U , $t_{1/2}$.

Stała szybkości rozpadu ^{238}U wynosi $\lambda = 1,62 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$.

Zadanie A4

Krótkie pytania z chemii organicznej

Podkreśl właściwą odpowiedź, lub odpowiedzi (może być więcej niż jedna) na każde pytanie.

- Który z wymienionych związków jest izomerem cyklobutanu?
a) etylocyklopropan b) 2-metylopropen c) 2-metylopropan
- Czy nazwa 1,1-dimetyloetanol jest poprawna i jaki może być izomer tego związku?:
a) poprawna, propan-2-ol, b) poprawna, but-2-en-1-ol, c) niepoprawna, etoksyetan (eter dietylowy).
- Który związek może być produktem reakcji chloru z metanem zachodzącej po naświetleniu światłem słonecznym?
a) CH_3Cl , b) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, c) CCl_4 .
- Który z niżej wymienionych związków o podobnej masie cząsteczkowej i zbliżonej budowie przestrzennej ma najwyższą temperaturę wrzenia?
a) propan ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) b) metoksymetan ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) c) etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$)
- Którego z niżej podanych związków tworzy się najmniej podczas reakcji nitrowania toluenu?:
a) *o*-nitrotoluenu b) *m*-nitrotoluenu c) *p*-nitrotoluenu
- Którego z wymienionych niżej produktów dwunitrowania toluenu powstaje najwięcej?:
a) 2,3-dinitrotoluenu b) 2,4-dinitrotoluenu c) 2,5-dinitrotoluenu
- W którym z podanych związków występuje wiązanie jonowe?:
a) CH_3NO_2 , b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, c) $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$.
- Podczas reakcji: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, następuje:
a) rozerwanie wiązania $\sigma_{\text{C-H}}$, b) rozerwanie wiązania $\sigma_{\text{C-Cl}}$, c) rozerwanie wiązania $\pi_{\text{C-C}}$.
- Która z podanych reakcji dotyczy fenolu ($\text{pK}_a \approx 10$)?
a) $\text{PhOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{PhONa} + \text{H}_2\text{O}$
b) $2\text{PhOH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{PhONa} + \text{H}_2(\uparrow)$
c) $\text{PhOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{PhONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\uparrow)$

10. Wskaż równanie reakcji otrzymywania eterów:

- a) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \longrightarrow$
c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na} \longrightarrow$

Zadanie A5

Nitrowe pochodne propanu

Wśród silnie wybuchowych pochodnych nitrowych propanu znajduje się związek **X** o tzw. zerowym bilansie tlenowym w rozpadzie na CO_2 , H_2O i N_2 (zerowy bilans tlenowy oznacza, że związek ten w trakcie rozkładu nie zużywa tlenu z zewnątrz).

Polecenia:

- a. Wyznacz wzór sumaryczny związku **X** i określ, ile grup nitrowych zawiera jego cząsteczka,
b. Oblicz, jaka objętość produktów gazowych (przyjmij ciśnienie 1 atm) wytworzy się z 1g związku **X** w temperaturze trzy razy wyższej od normalnej ($819,45^\circ\text{K}$), zakładając, że te produkty w tej temperaturze zachowują się jak gazy doskonałe.

Zadanie A6

Test z chemii organicznej

1. Wskaż związek, który jest cykloalkenem:



2. Propanian etylu jest produktem reakcji:

- A. kwasu propanowego z etenem, B. kwasu propanowego z etanolem,
C. kwasu propanowego z etanalem, D. kwasu etanowego z propanolem.

3. Wskaż aminokwas, który występuje w formie jonu obojnego przy pH 9,74:

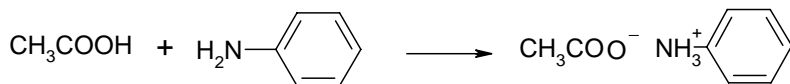
- A. lizyna, B. asparagina, C. prolina, D. cysteina

4. Aby rozróżnić rzędowność alkoholi należy użyć

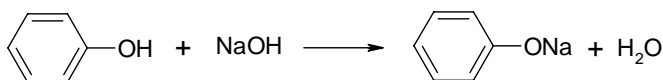
- A. odczynnika Fehlinga (roztwór CuSO_4 + alkaliczny roztwór winianu sodu)
B. sodu metalicznego
C. odczynnika Lucasa (roztwór ZnCl_2 w stężonym kwasie solnym)
D. płynu Lugola (wodny roztwór I_2 z KI)

5. Wskaż równanie reakcji, która **nie prowadzi** do przedstawionego produktu:

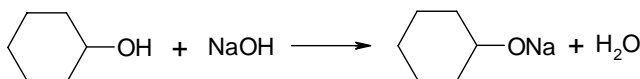
A.



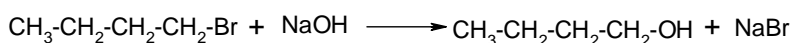
B.



C.

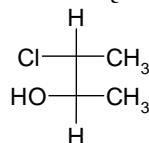


D.



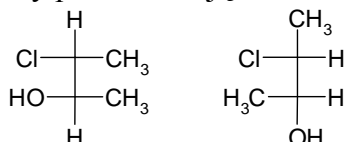
6. Wskaż związki, które odbarwiają wodę bromową w temperaturze pokojowej
I kwas octowy, II fenol, III benzen, IV cykloheksen, V etanol
A. I i V B. II i IV C. III i IV D. wszystkie I-V

7. Zaznacz prawidłową nazwę dla poniższego związku



- A. (1*R*,2*S*)-2-chloro-1,2-dimetyloetanol B. (2*R*,3*S*)-3-chlorobutan-2-ol
C. (2*S*,3*R*)-3-chlorobutan-2-ol D. (1*S*,2*S*)-2-chloro-1,2-dimetyloetanol

8. Poniższe wzory przedstawiają...

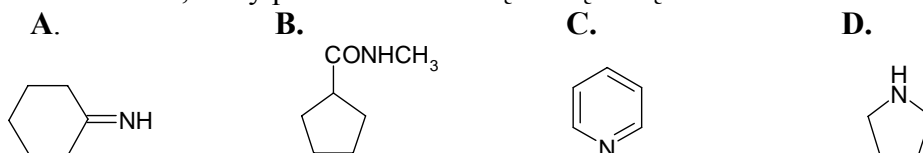


- A. ten sam związek B. enancjomery C. diastereoizomery D. izomery konstytucyjne

9. Wskaż związek, który ulega reakcji jodoformowej pod wpływem I₂ w obecności NaOH-

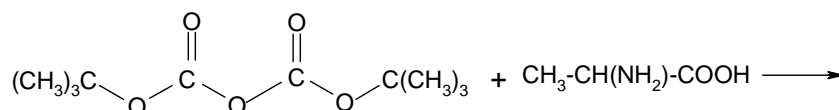
- A. butan-2-on B. propan-1-ol C. pentan-3-on D. butanal

10. Wskaż wzór, który przedstawia aminę II-rzędową:

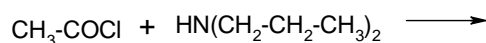


11. Wskaż schemat reakcji, w której **nie powstaje** wiązanie amidowe:

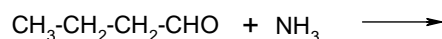
A.



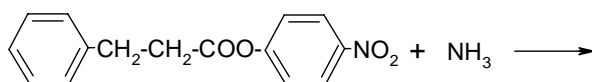
B.



C.



D.



Zadanie A7

Analiza mieszaniny soli

Otrzymano do analizy zielonkawą roztwór, przygotowany z dwóch czystych soli nieorganicznych. Badaną próbkę przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, dopełniono wodą do kreski i starannie wymieszano otrzymując roztwór **P**. Po sprawdzeniu odczynu okazało się, że roztwór jest niemal obojętny. W celu identyfikacji soli oraz oznaczenia zawartości jednego z anionów wykonano szereg działań, które przedstawiono poniżej.

Membrana zawiera też *chromojonofor* (rodzaj wskaźnika kwasowo-zasadowego, gdzie forma protonowana, $ChRH^+$ i nieprotonowana, ChR , różnią się barwą) oraz aniony (takie, które ze względu na duże powinowactwo do fazy membrany nie przechodzą do roztworu wodnego). Aniony obecne w membranie kompensują dodatni ładunek formy $ChRH^+$ oraz kompleksu jonu NH_4^+ z nonaktywną ($J-NH_4^+$).

W obecności amoniaku zachodzi reakcja w membranie:



(stałą równowagi tej reakcji oznaczmy symbolem K).

Tworzeniu kompleksu jonu amonowego z nonaktywną, $J-NH_4^+$ w fazie membrany towarzyszy deprotonowanie formy $ChRH^+$ chromojonoforu (sumaryczny ładunek kationów w membranie musi być stały, ponieważ zawartość anionów również jest stała).

Mierzona absorbancja, A , zawiera udziały od formy ChR i $ChRH^+$ w sposób opisany równaniem:

$$A = \alpha A_1 + (1-\alpha)A_0$$

gdzie α jest ułamkiem molowym wolnego (nieprotonowanego) chromojonoforu ($[ChR]/([ChR] + [ChRH^+])$), A_1 i A_0 są granicznymi wartościami absorbancji, odpowiednio dla $\alpha=1$ i $\alpha=0$.

Polecenia:

a. Wyprowadź równanie wiążące wartość α z mierzalnymi wielkościami A , A_1 i A_0 .

b. Wykaż, że stała równowagi K może być opisana równaniem:

$$\frac{1}{K[NH_3]} = \frac{(1-\alpha)[J_c - R + (1-\alpha)C_c]}{\alpha[R - (1-\alpha)C_c]}$$

gdzie J_c i C_c określają całkowite stężenie nonaktywności i chromojonoforu (łącznie w formie obojętnej i kationowej), R jest stężeniem anionów w membranie. Wartości J_c , C_c i R traktujemy jako stałe.

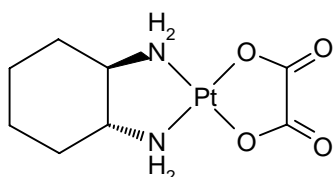
c. Zakładając, że udział $(1-\alpha)C_c$ jest pomijalnie mały zapisz równanie wiążące $\log(\alpha/(1-\alpha))$ z $\log[NH_3]$.

d. Stwierdzono, że dla pewnego stężenia NH_3 wartość α wynosi 0,90. Następnie próbkę amoniaku rozcieńczono i uzyskano dla niej $\alpha = 0,82$. Oblicz (stosując uproszczone równanie), ile razy zmniejszyło się stężenie amoniaku w stosunku do próbki pierwotnej.

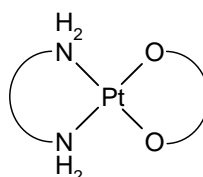
Zadanie B2

Izomeria związków kompleksowych chromu

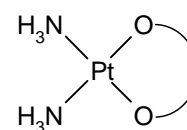
Anion szczawianowy $C_2O_4^{2-}$ wywodzi się z dość mocnego dikarboksyłowego kwasu szczawianowego $H_2C_2O_4$. Wchodzi w skład wielu soli i wykazuje obok właściwości redukujących silne właściwości kompleksotwórcze. Tworzy szereg trwałych kompleksów, w których zazwyczaj wiąże się z kationem metalu jako ligand chelatowy – dwukleszczowy. Przykładem takiego związku jest płaski kwadratowy bischelatowy kompleks platyny(II), zawierający obok ligandu szczawianowego drugi ligand chelatowy w postaci (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocykloheksanu (rys.1)



rys.1 Wzór (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocykloheksanu



rys.2 Uproszczony wzór



rys. 3 Forma *cis*

Związek ten, znany jako oxaliplatyna, stosowany jest szeroko w terapii antynowotworowej. Farmakologiczne działanie oxaliplatyny polega na tworzeniu kompleksów z DNA co uniemożliwia replikację DNA i podział komórki.

Budowę kompleksów chelatowych przedstawia się często w formie uproszczonej zaznaczając łukiem fragmenty pierścieni chelatowych łączące atomy donorów, co pokazano na rysunku 2.

W kompleksach o strukturze płaskiego kwadratu obecność ligandu dwukleszczowego uniemożliwia wystąpienie formy *trans* (rys.3), natomiast w kompleksach oktaedrycznych o odpowiednim składzie, mogą występować oba izomery geometryczne.

Do roztworu wodnego otrzymanego przez rozpuszczenie 24 g dwuwodnego kwasu szczawiowego z dodatkiem 10 g jednowodnego szczawianu dipotasu dodawano porcjami roztwór zawierający 8 g dichromian(VI) dipotasu. W wyniku reakcji otrzymano ciemnozielony roztwór, który następnie zateżono. Po ochłodzeniu wydzielono uwodnione kryształy soli potasowej **P1** zawierającej 24,3% potasu, 10,8% chromu i 15,0% węgla. W wyniku suszenia nad P_2O_5 w temperaturze $80^\circ C$ sól **P1** utraciła wodę hydratacyjną czemu towarzyszył ubytek masy wynoszący 10,1%. W drugiej reakcji, prowadzonej w ten sam sposób ale bez dodatku szczawianu dipotasu wyodrębniono czerwone kryształy uwodnionej soli potasowej **P2**, która zawierała 10,9% potasu, 14,6% chromu, 13,4% węgla i 25,2% wody.

Polecenia:

- Napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze wodnym zawierającym dichromian(VI) dipotasu i kwas szczawiowy. Określ, jakie reakcje będą zachodziły w obecności nadmiaru jonów szczawianowych.
- Wiedząc, że chrom w omawianych połączeniach występuje w postaci prostych, trwałych kinetycznie anionów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej 6, podaj wzór soli **P1** i **P2** uwzględniający część kationową i anionową oraz wodę hydratacyjną.
- Naszkić budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze związku **P1**.
- Naszkić budowę przestrzenną możliwych izomerów geometrycznych anionu kompleksowego występującego w soli **P2**.
- Wskaż, które z wymienionych w punktach **c.** i **d.** oktaedrycznych kompleksów chelatowych będą wykazywały izomerię optyczną. Odpowiedź krótko uzasadnij. Naszkicuj w uproszczony sposób budowę przestrzenną odpowiednich enancjomerów.

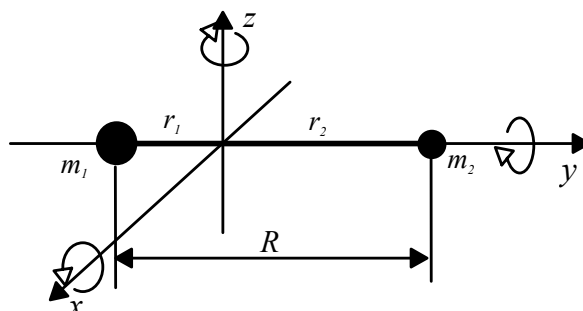
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

K – 39,10 g/mol; Cr – 52,00 g/mol; O – 16,00 g/mol, C – 12,01 g/mol, H – 1,008 g/mol

Zadanie B3

Zastosowanie spektroskopii rotacyjnej do wyznaczenia długości wiązania w cząsteczce dwuatomowej

Absorpcyjna spektroskopia rotacyjna polega na badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu mikrofal z rotującymi cząsteczkami w fazie gazowej (w fazie ciekłej rotacje są zahamowane). Najprostszym przykładem jest cząsteczka dwuatomowa, przedstawionym schematycznie na poniższym rysunku, która wykonuje ruch obrotowy wokół swojego środka masy.



Rys. 1. Cząsteczka dwuatomowa jako rotator sztywny ($R = \text{const.}$)

Cząsteczka musi mieć trwały elektryczny moment dipolowy aby mogła nastąpić absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii prowadząca do jej wzbudzenia na wyższy poziom rotacyjny. Podobnie jak w np. w spektroskopii oscylacyjnej i elektronowej dozwolone są tylko ściśle określone stany (poziomy) energetyczne. Energia przejść rotacyjnych jest znacznie mniejsza niż oscylacyjnych (spektroskopia IR) i elektronowych (spektroskopia UV-VIS), ale większa niż przejść związanych ze zjawiskiem magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

W najprostszym modelu tzw. rotatora sztywnego, przyjmujemy, że długość wiązania R jest stała, tzn. nie zależy od energii rotacji. Rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego modelu prowadzi do wzoru na energię E_J dozwolonych stanów rotacyjnych cząsteczki dwuatomowej. Są one numerowane kolejnymi wartościami kwantowej liczby rotacyjnej, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$:

$$E_J = BJ(J + 1) \quad (1)$$

gdzie B – tzw. stała rotacyjna (ma wymiar energii)

Staża rotacyjna B jest związana z parametrami cząsteczki relacją:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (2)$$

gdzie μ - masa zredukowana cząsteczki, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, R – długość wiązania.

Tak zwana reguła wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych stanowi, że efektywnie może nastąpić tylko wzbudzenie na sąsiedni poziom rotacyjny, czyli $\Delta J = 1$. Przejścia absorpcyjne, dla których $\Delta J > 1$, nie następują – mówimy, że są to tzw. przejścia wzbronione.

Położenia pików w widmie rotacyjnym wyraża się zwykle w jednostkach liczby falowej stosowanej tradycyjnie w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Zależność między energią a liczbą falową dana jest wzorem:

$$E = hc\bar{\nu} \quad (3)$$

Polecenia:

- Narysuj diagram poziomów rotacyjnych podając energie kilku najniższych poziomów przyjmując stałą rotacyjną B jako jednostkę. Zaznacz strzałkami dozwolone przejścia.
- W widmie rotacyjnym $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ wystąpiły m.in. dwa sąsiadujące piki o liczbach falowych $\bar{\nu}_1 = 5070 \text{ m}^{-1}$ i $\bar{\nu}_2 = 6760 \text{ m}^{-1}$. Oblicz długość wiązania w tej cząsteczce.
- Zarejestrowano także widmo podstawionej izotopowo odmiany bromowodoru D^{79}Br i stwierdzono występowanie w nim m.in. dwóch sąsiadujących pików o liczbach falowych $\bar{\nu}_3 = 1720 \text{ m}^{-1}$ i $\bar{\nu}_4 = 2580 \text{ m}^{-1}$. Wykonaj obliczenia i odpowiedz jak wpływa podstawienie izotopowe na długość wiązania w cząsteczce bromowodoru.

Dane:

izotop	M/g·mol ⁻¹
¹ H	1,01
² H	2,01
⁷⁹ Br	78,91

$$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s},$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

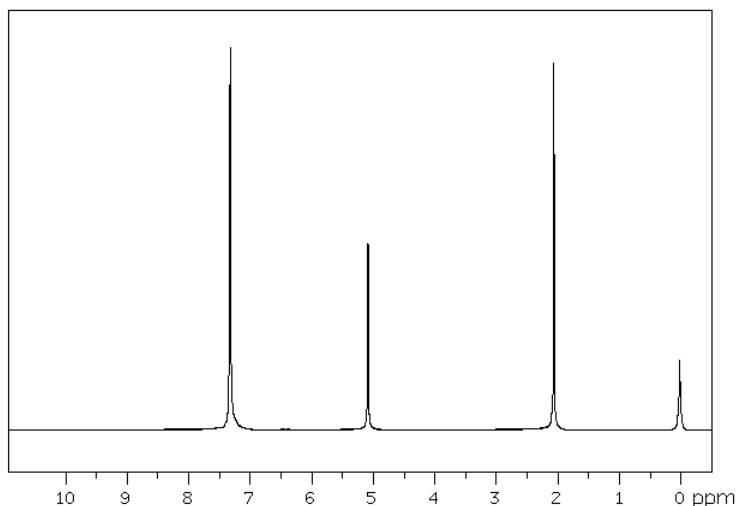
$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Zadanie B4

Ester

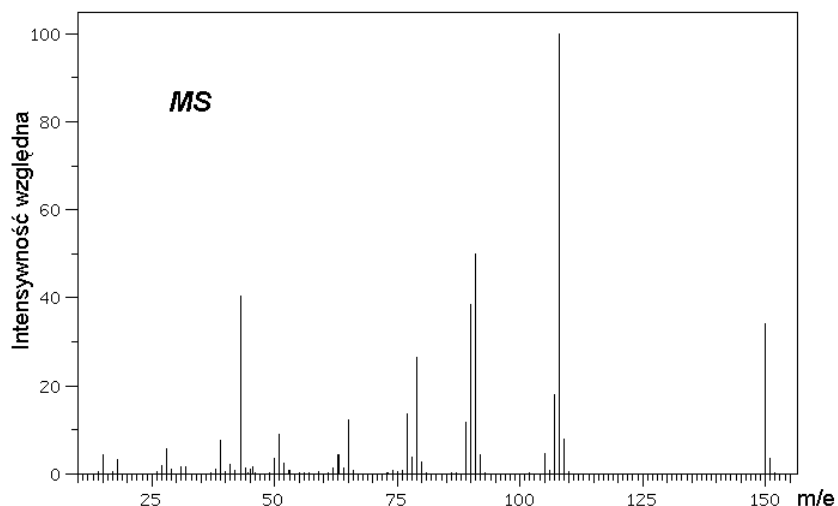
W widmach ^1H NMR większości związków organicznych sygnały protonów występują w postaci multipletów (dubletów, trypletów, kwartetów i innych bardziej złożonych). Jednak niektóre związki o symetrycznej budowie (zawierające równocenne grupy protonów jak np. etan, benzen) oraz takie, w których protony nie sąsiadują z atomami powodującymi sprzężenia spinowo-spinowe dają widma ^1H NMR z pojedynczymi sygnałami. Przykład takiego „singletowego” widma ^1H NMR podany jest na rys. 1:

Rys.1

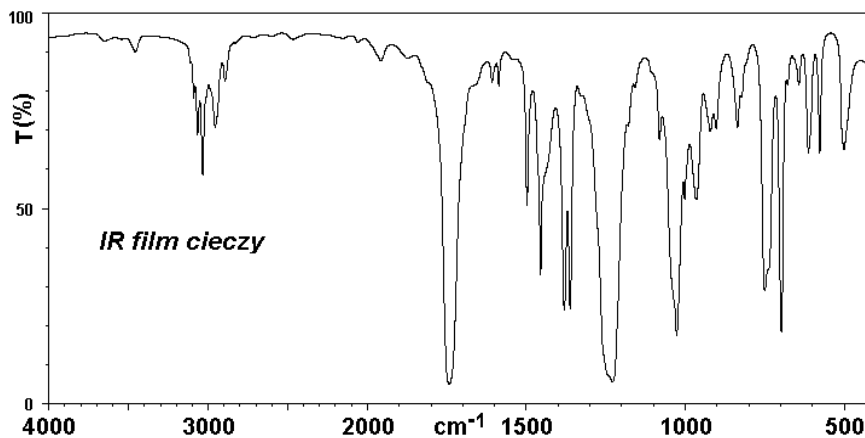


Na widmie tym sygnał przy $\delta = 0$ ppm pochodzi od wzorca wewnętrznego (tetrametylosilanu), a stosunek intensywności sygnałów (od lewej) wynosi 5 : 2 : 3. Jest to widmo estru o zapachu kwiatów jaśminu; cząsteczka oprócz tlenu nie zwiera żadnych heteroatomów. Mając do dyspozycji również widma w podczerwieni (IR) (rys.2) i masowe (MS) (rys.3) należy zidentyfikować ten związek (ustalić jego wzór strukturalny).

Rys. 2



Rys. 3



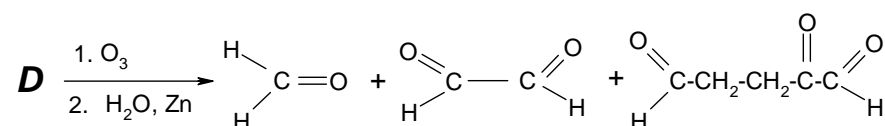
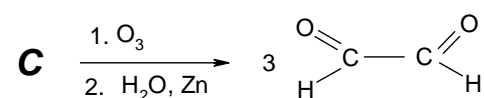
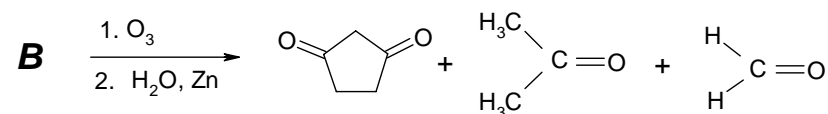
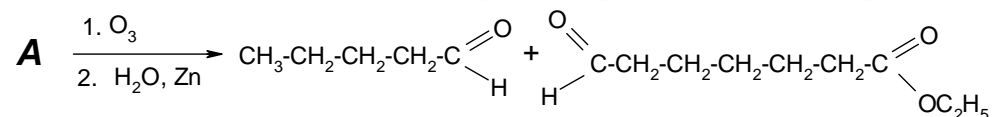
Identyfikacja polega na znalezieniu piku molekularnego w MS (czyli oznaczeniu masy molowej związku) i ewentualnie określeniu głównych jonów fragmentacyjnych, przypisaniu trzech sygnałów w widmie ^1H NMR odpowiednim grupom protonów oraz przypisaniu głównym pasmom absorpcyjnym w IR odpowiednich drgań określonych wiązań w cząsteczce związku.

Zadanie B5

Analiza alkenów - ustalanie położenia podwójnego wiązania

Ozonoliza, czyli utlenianie alkenów ozonem, jest metodą stosowaną w badaniach nad budową związków nienasyconych mających na celu ustalenie położenia podwójnych wiązań. Ozon łatwo reaguje z podwójnymi wiązaniami w niskich temperaturach, podczas gdy inne grupy funkcyjne, ewentualnie obecne w cząsteczce, są najczęściej odporne na jego działanie. W wyniku reakcji z ozonem i hydrolizy utworzonego ozonku w obecności czynnika redukującego (np. Zn, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$), cząsteczka alkenu rozpada się tworząc mieszaninę aldehydów i ketonów. Na podstawie analizy tych produktów można ustalić położenie podwójnego wiązania w cząsteczce nienasyconego związku.

Związki nienasycone **A**, **B**, **C** i **D** poddano degradacji: reakcji z ozonem i następnie hydrolizie otrzymanych ozonków. Otrzymane produkty przedstawione są na poniższych schematach.



Polecenia:

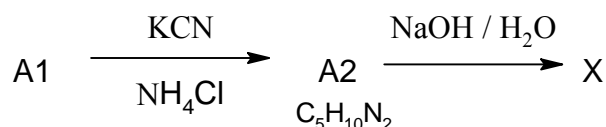
- Na podstawie analizy produktów degradacji zaproponuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**.
- Przedstaw możliwe izomery konstytucyjne związku **D**, których degradacja prowadzi do tych samych produktów.

Zadanie B6

Metody otrzymywania aminokwasów

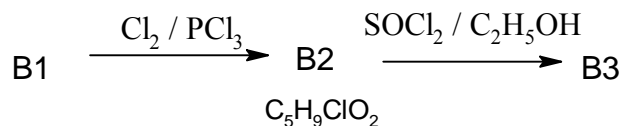
W celu otrzymania aminokwasów można zastosować kilka różnych metod, które prowadzą do otrzymania odpowiednich związków w postaci mieszaniny racemicznej. Poniżej przedstawione są trzy różne metody prowadzące do tego samego aminokwasu **X**:

A. Synteza Streckera polega na przeprowadzeniu reakcji między aldehydem a mieszaniną KCN i NH_4Cl . Po hydrolizie zasadowej związku przejściowego **A2** otrzymuje się aminokwas **X** w postaci soli sodowej. Skład procentowy aldehydu **A1** jest następujący: C 67%, H 11%, resztę stanowi tlen. Wiadomo ponadto, że w widmie NMR widoczne są trzy sygnały o następującym stosunku intensywności: 1:1:6.

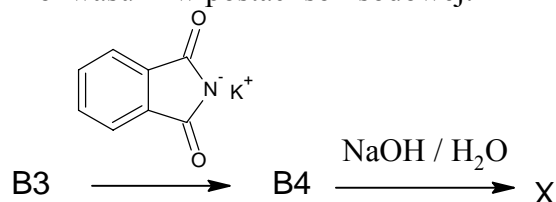


B. Synteza Gabriela polega na zastosowaniu ftalimidku potasu jako źródła azotu.

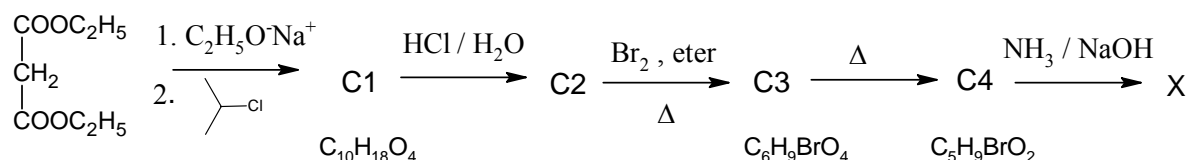
Substrat **B3** do otrzymywania aminokwasu **X** otrzymuje się zgodnie z poniższym schematem:



Reakcja substytucji nukleofilowej związku **B3** z ftalimidkiem potasu, a następnie hydroliza zasadowa prowadzi do aminokwasu **X** w postaci soli sodowej:



C. Synteza z zastosowaniem estru malonowego. Ester malonowy to związek szeroko stosowany w syntezie organicznej ze względu na łatwość alkirowania, wynikającą z kwasowego charakteru protonów grupy CH_2 .



Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny związku **A1** oraz wytłumaczenie obserwacji dotyczących widma NMR
- Podaj wzory strukturalne, półstrukturalne lub szkieletowe związków **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **B3**, **B4**, **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **X**
- Wyjaśnij, dlaczego protony grupy CH_2 w cząsteczce estru kwasu malonowego mają charakter kwasowy.
- Podaj wzór produktu reakcji aminokwasu **X** z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem.
- Przedstaw, za pomocą wzorów klinowych, strukturę obu enancjomerów aminokwasu **X** i oznacz ich konfigurację

Zadanie B7

Oznaczanie sekwencji peptydu

Podaj sekwencję naturalnego 8-peptydu w oparciu o poniższe fakty:

- Do oznaczenia N-końcowego aminokwasu wykorzystano metodę Sangera. W wyniku reakcji peptydu z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem i przeprowadzonej hydrolizie produktu tej reakcji dwa aminokwasy zostały przeprowadzone w pochodne 2,4-dinitrofenylowe (DNP). Okazało się, że obie pochodne zawierały 12 atomów węgla.
- W wyniku trawienia wyjściowego peptydu enzymem rozszczepiającym wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych otrzymano następujące fragmenty: Leu-Pro-Met-Phe i Lys-Pro-Ala-Phe

Zadanie B8

Zastosowanie wymiany jonowej w analizie ilościowej

Rodzaje miareczkowań kompleksometrycznych

Poddano analizie próbkę w postaci roztworu. Po przeprowadzeniu odpowiednich prób stwierdzono, że badany roztwór zawiera takie jony jak siarczany(VI), chlorki, cynk(II) i nikiel(II), zaś odczyn roztworu jest niemal obojętny. Próbkę roztworu w ilości $50,00 \text{ cm}^3$ przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 , dopełniono wodą do kreski i starannie wymieszano otrzymując roztwór P. W celu oznaczenia składu roztworu wykonano następujące doświadczenia.

1. Do 25,00 cm³ badanego roztworu dodano 10 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadzono na kolumnę z silnie zasadowym anionitem przemytą wcześniej 50 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm³. Wyciek z kolumny zbierano do zlewki o pojemności 250 cm³. Następnie do tej samej zlewki zebrano wyciek z przemywania kolumny 100 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 3 mol/dm³, roztwór ten pozostawiono do dalszej analizy.

Następnie pod wylot kolumny podstawiono kolbę stożkową o pojemności 700 cm³, do której zbierano wyciek z przemywania kolumny porcją 300 cm³ wody z dodatkiem kropli kwasu chlorowodorowego. Zawartość kolby zobojętniono amoniakiem, dodano 10 cm³ buforu amonowego o pH 10 i wprowadzono szczyptę czerni eriochromowej T. Roztwór w kolbie przybrał fioletowe zabarwienie. Tak przygotowany roztwór zmiareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³ do niebieskiego zabarwienia, zużywając 16,30 cm³ titranta. W powtórzonym eksperymencie uzyskano taki sam wynik miareczkowania.

Wyciek z kolumny zbierany w zlewce odparowano pod wyciągiem do ok. 10 cm³, rozcieńczono wodą do ok. 70 cm³ i dodano amoniaku do rozpuszczenia wydzielającego się początkowo osadu. Dodano 5 cm³ buforu amonowego o pH 10 i szczyptę mureksydu, przy czym roztwór przybrał brunatne zabarwienie. Tak przygotowaną próbkę miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³ do fioletowego zabarwienia, zużywając 19,25 cm³ titranta. W kolejnym miareczkowaniu uzyskano objętość 19,2 cm³.

2. Odmierzono 25,00 cm³ roztworu P do zlewki o pojemności 100 cm³, dodano 1 cm³ kwasu chlorowodorowego oraz 25 cm³ wody. Roztwór ogrzano i wprowadzono po kropli 10 cm³ 10% roztworu chlorku baru intensywnie mieszając roztwór bagietką. Zawartość zlewki ogrzewano pod przykryciem około 20 minut, po czym pozostawiono do ostygnięcia. Osad odsączono na gęstym sączku, przemyto ok. 100 cm³ wody. Osad z sączkiem wrzucano do zlewki o pojemności 250 cm³, dodano 50,00 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,0500 mol/dm³, 20 cm³ buforu amonowego o pH 10 i ogrzewano pod przykryciem przez 30 min. Po ostudzeniu roztworu dodano szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem zawierającym jony magnezu o stężeniu 0,0498 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z niebieskiego na fioletowe. W tym miareczkowaniu zużyto 33,65 cm³ titranta, zaś w powtórzeniu 33,70 cm³.

Polecenia:

- a.** Wyjaśnij, w jakim celu były przeprowadzone poszczególne reakcje i operacje. Podaj równania zachodzących reakcji.
- b.** Określ, jakie sole i o jakich stężeniach znajdowały się w badanym roztworze.
- c.** Wyjaśnij, dlaczego sposób rozdzielania kationów, wykorzystujący amfoteryczność wodorotlenku cynku, nie może być zastosowany przy ilościowym oznaczaniu.
- d.** Zaproponuj inny, mniej czasochłonny sposób wyznaczenia stężenia soli w badanym roztworze bazując na takim samym zestawie odczynników do oznaczania kationów.