52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad
Istanbul, Turkey

52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

Zadania teoretyczne

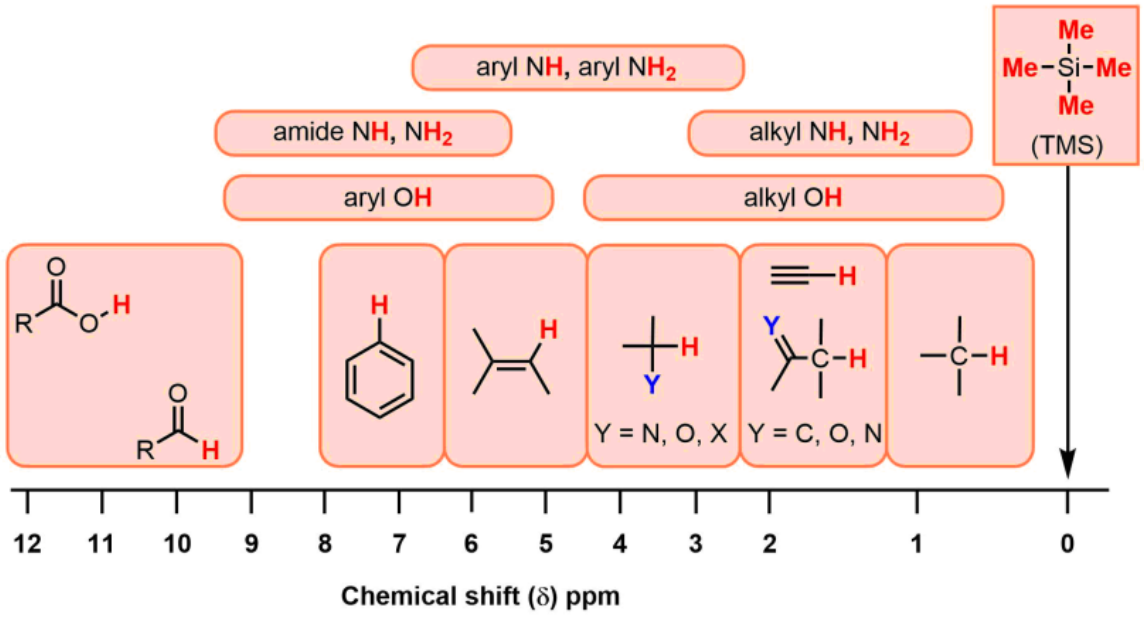
Stale fizyczne i równania

Liczba Avogadro	$N_A = 6{,}0221 \times 1023\ \text{mol}^{-1}$
Stała Boltzmanna	$k_B = 1{,}3807 \times 1023\ \text{J K}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa	$R = 8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = 0{,}08205\ \text{atm L K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$
Prędkość światła	$c = 2{,}9979 \times 10^{8}\ \text{ms}^{-1}$
Stała Plancka	□ $= 6{,}6261 \times 10^{-34}\ \text{J s}$
Stała Faradaya	$F = 9{,}6485 \times 10^{4}\ \text{C mol}^{-1}$
Masa elektronu	$m_e = 9{,}1093 \times 10^{-31}\ \text{kg}$
Standardowe ciśnienie	$P = 1\ \text{bar} = 10^{5}\ \text{Pa}$
Atmosferyczne ciśnienie	$P_{atm} = 1{,}01325 \times 10^{5}\ \text{Pa} = 760\ \text{mmHg} = 760\ \text{Torr}$
Zero skali Celsjusza	273,15 K
1 pikometr (pm)	10^{-12} m; 1 Å $= 10^{-10}$ m
1 nanometr (nm)	10^{-9} m
	1 eV $= 1{,}6021 \times 10^{-19}$ J
	1 cal = 4,184 J
	1 amu $= 1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg
Ładunek elektronu	$1{,}6021 \times 10^{-19}$ C
Równanie stanu gazu doskonałego	$P\,V = nRT$
Entalpia	$H = U + P\,V$
Energia swobodna Gibbsa	$G = H - T\,S$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT\ lnQ$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF\ E^0_{\text{ogniwa}}$
Zmiana entropii	$\Delta S = q_{rev}/T$
	gdzie q_{rev} jest ciepłem procesu odwracalnego
Zmiana entropii	$\Delta S = nR \ln (v_2/v_1)$ (dla izotermicznego rozprężania gazu doskonałego)
Równanie Nernsta	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$
Energia fotonu	$E =$ □c/λ

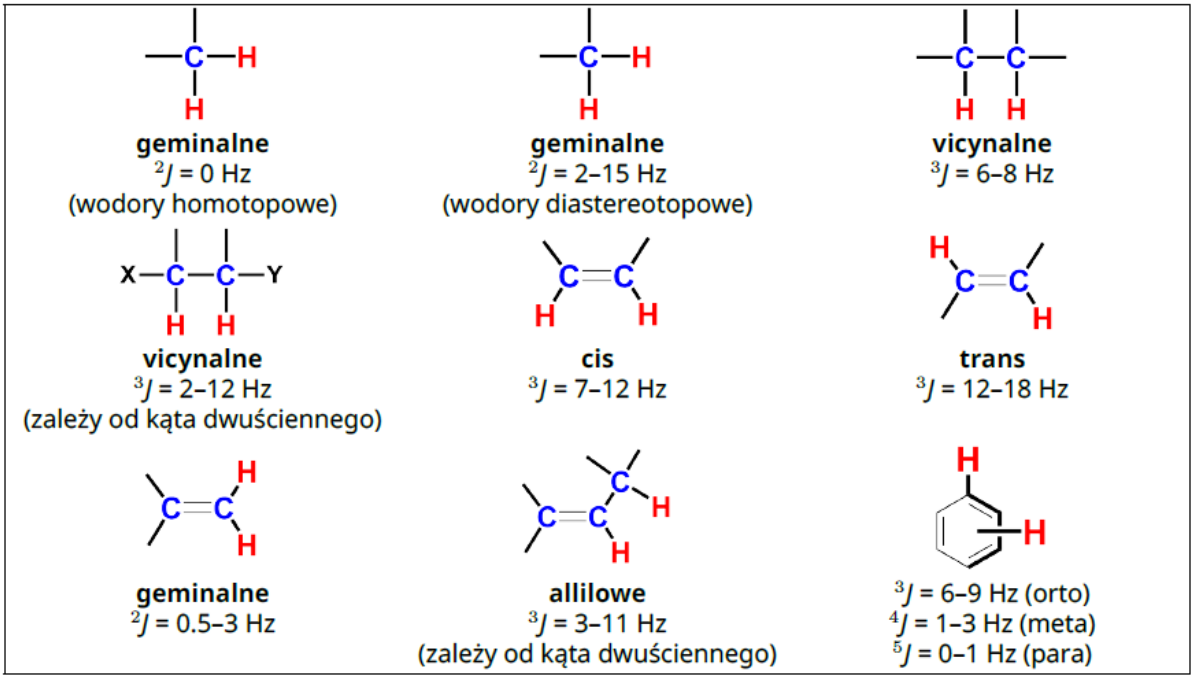
Całkowe równanie kinetyczne

Reakcja zerowego rzędu	$[A] = [A]_0 - kt$
Reakcja pierwszego rzędu	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Reakcja drugiego rzędu	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Równanie Arrheniusa	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Równanie liniowej krzywej kalibracyjnej	$y = mx + n$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \varepsilon lc$

Przesunięcia chemiczne



Typowe stałe sprzężenia



Przesunięcia chemiczne

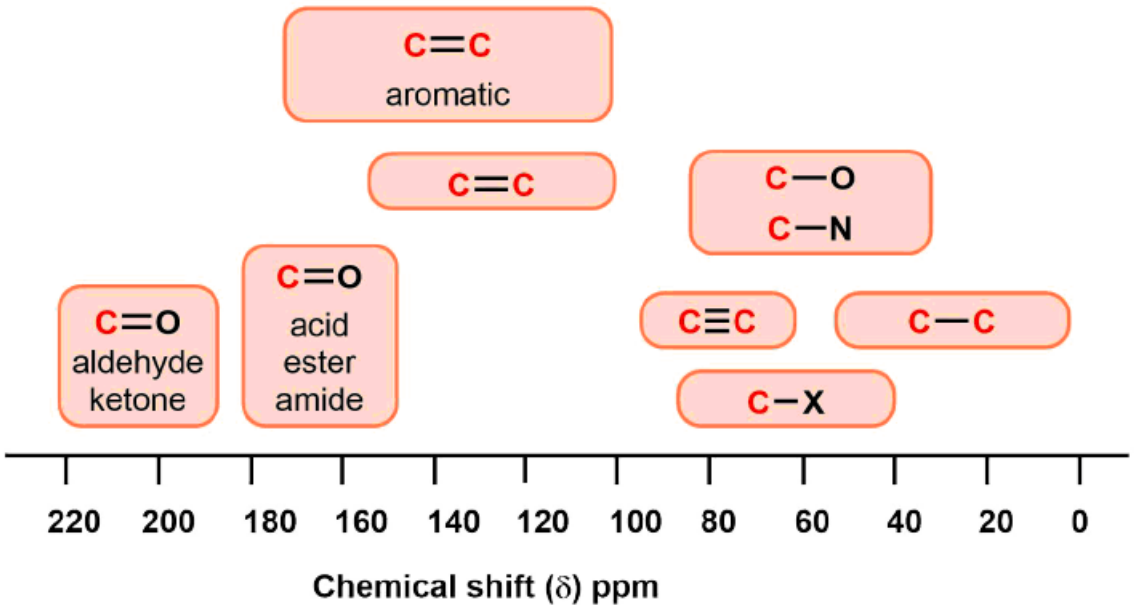


Tabela Częstotliwości absorpcji IR

Grupy Funkcyjne	Rodzaj drgań	Zakres Częstotliwości Absorpcji (cm^{-1})	Intensywność
Alkohol			
O–H	(rozciągające, z wiązaniem H)	3600–3200	silne, szerokie
	(rozciągające, swobodne)	3700–3500	silne, ostre
C–O	(rozciągające)	1150–1050	silne
Alkan			
C–H	rozciągające	3000–2850	silne
	zginające	1480–1350	zmienne
Alken			
=C–H	rozciągające	3100–3010	średnie
	zginające	1000–675	silne
C=C	rozciągające	1680–1620	zmienne
Halogenek Alkilowy			
C–F	rozciągające	1400–1000	silne
C–Cl	rozciągające	800–600	silne
C–Br	rozciągające	600–500	silne
C–I	rozciągające	500	silne
Alkin			
C–H	rozciągające	3300	silne, ostre
C≡C	rozciągające	2260–2100	zmienne, nieobecne w symetrycznych alkinach

Amina			
N–H	rozciągające	3500–3300	średnie (aminy pierwszorzędowe mają dwa pasma; drugorzędowe jedno pasmo, często bardzo słabe)
C–N	rozciągające	1360–1080	średnio-słabe
N–H	zginające	1600	średnie
Aromaty			
C–H	rozciągające	3100–3000	średnie
C=C	rozciągające	1600–1400	średnio-słabe, wiele pasm
karbonyl			
C=O	rozciągające	1820–1670	silne
Kwas			
C=O	rozciągające	1725–1700	silne
O–H	rozciągające	3300–2500	silne, bardzo szerokie
C–O	rozciągające	1320–1210	silne
Aldehyd			
C=O	rozciągające	1740–1720	silne
C–H	rozciągające	2850–2820 & 2750–2720	średnie, dwa pasma
Amid			
C=O	rozciągające	1690–1640	silne
N–H	rozciągające	3500–3100	niepodstawione mają dwa pasma
	zginające	1640–1550	

Bezwodnik			
C=O	rozciągające	1830–1800 & 1775–1740	dwa pasma
Ester			
C=O	rozciągające	1750–1735	silne
C–O	rozciągające	1300–1000	dwa pasma lub więcej
Keton			
acykliczny	rozciągające	1725–1705	silne
cykliczny	rozciągające	3-członowe- 1850	silne
	rozciągające	4-członowe - 1780	silne
	rozciągające	5-członowe - 1745	silne
	rozciągające	6-członowe - 1715	silne
	rozciągające	7-członowe - 1705	silne
α,β-nienasycony	rozciągające	1685–1665	silne
koniugacja przesuwa absorpcję w stronę niższych liczb falowych			
keton arylowy	rozciągające	1700–1680	silne
Eter			
C–O	rozciągające	1300–1000 (1150–1070)	silne
Nitryl			
C≡N	rozciągające	2260–2210	średnie
Nitro			
N–O	rozciągające	1560–1515 & 1385-1345	silne, dwa pasma

ZADANIE 1

Dwie piękności z Turcji: kot van i angora turecka

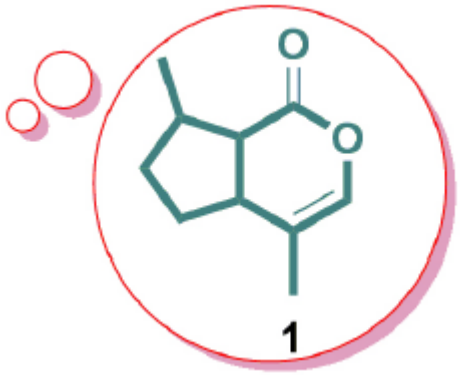
.

Najpiękniejszy z kotów, kot van, to czysta rasa żyjąca tylko w basenie jeziora Van. Inną endemiczną rasą kotów jest kot ankara, czyli angora turecka. Ich najważniejszą cechą są dwa różne kolory oczu.

kot van *angora turecka* *Nepeta cataria (kocimiętka)*

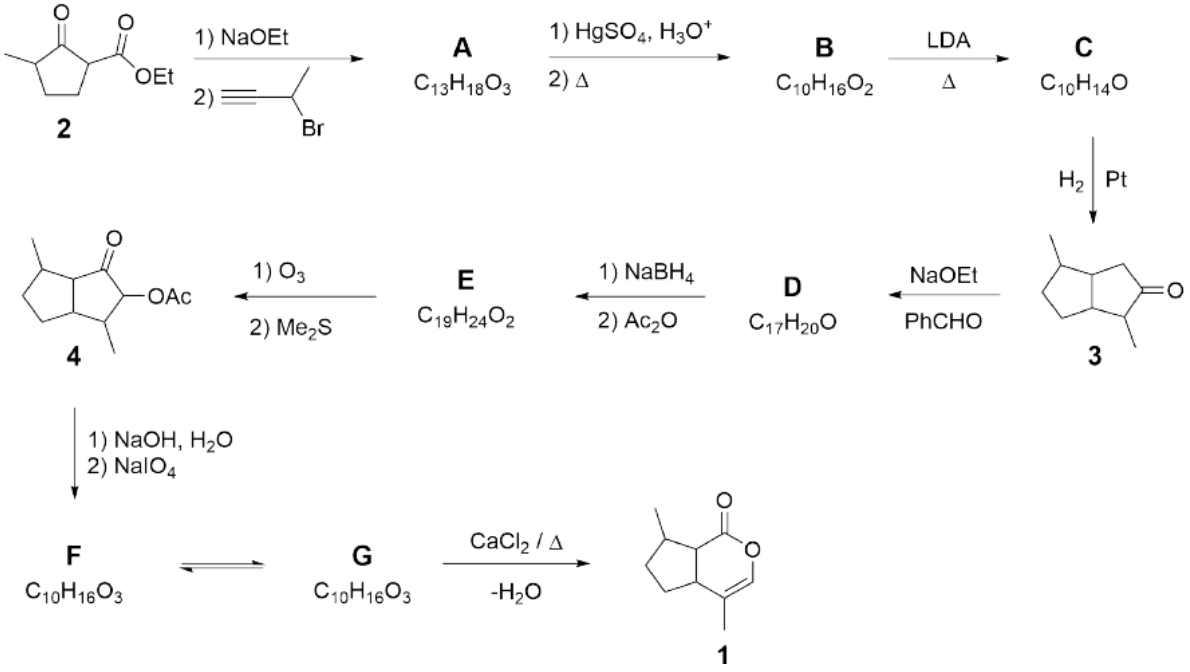
Podobnie jak ludzie, koty mogą czasami być zestresowane i złe. I tak jak w przypadku ludzi, którzy polepszają sobie nastrój przez zażywanie melatoniny, można zmniejszyć stres kotów dzięki naturalnemu produktowi. Nepetalakton to organiczny związek wyizolowany z rośliny - kocimiętki (*Nepeta cataria*), który działa na kota jak wabik. Nepetalakton jest wywodzącym się z izoprenu, dziesięciowęglowym bicyklicznym związkiem monoterpenoidowym z dwoma skondensowanymi pierścieniami: cyklopentanowym i laktonowym.

Kot jedzący kocimiętkę w ogrodzie Kocie marzenie



Nepetalakton

Synteza totalna nepetalaktonu:

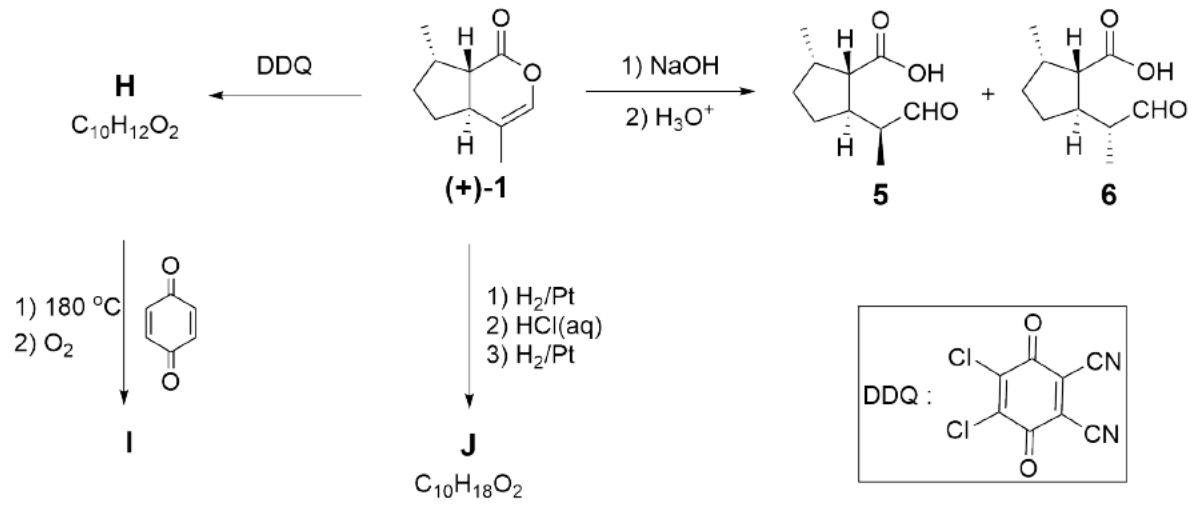


1.1. Powyższy schemat przedstawia totalną syntezę nepetalaktonu. **Narysuj** struktury związków **A-G**, bez zaznaczania stereochemii.

Wskazówki:

• Związek **A** ma w widmie IR silne i ostre pasmo przy 3300 cm^{-1}.
• **A**, **B** i **F** są związkami monocyklicznymi, podczas gdy **C**, **D**, **E** i **G** są związkami bicyklicznymi.
• **F** w widmie ^{1}H-NMR ma jeden dublet przy ok. 9,8 ppm.

Reakcje nepetalaktonu:



Powyższy schemat zawiera kilka reakcji jednego z enancjomerycznie czystych izomerów nepetalaktonu. Trzy z produktów reakcji, **5, 6** i **J**, są stosowane w przemyśle jako środki odstraszające owady.

1.2. W odniesieniu do zależności pomiędzy **5** a **6,** które z poniższych stwierdzeń jest/ są prawdziwe? **Zaznacz** kratkę obok poprawnej (poprawnych) odpowiedzi na swoich arkuszach odpowiedzi.

☐	Enancjomery
☐	Diastereoizomery
☐	Te same związki
☐	Stereoizomery

Wskazówki:

- Podczas tworzenia się **I** zachodzą sekwencyjne reakcje pericykliczne i reakcja utleniania (z powodu obecności O_2), podczas której powstaje dobrze znany gaz.
- **J** w widmie IR ma silne i bardzo szerokie pasmo pomiędzy 3300 and 2500 cm^{-1}

1.3. Narysuj struktury **H**, **I** i **J** zaznaczając stereochemię.

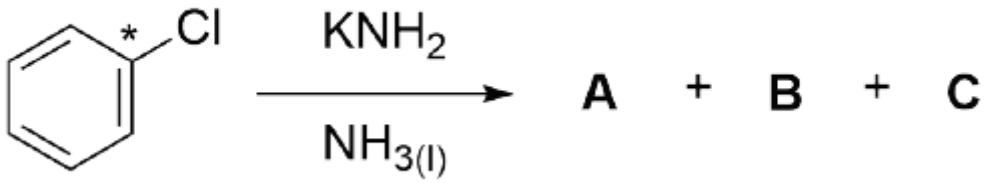
Wskazówki:

- Podczas tworzenia się **I** zachodzą sekwencyjne reakcje pericykliczne i reakcja utleniania (z powodu obecności O_2)), podczas której powstaje dobrze znany gaz.
- **J** w widmie IR wykazuje silne i bardzo szerokie pasmo pomiędzy 3300 and 2500 cm^{-1}.

ZADANIE 2

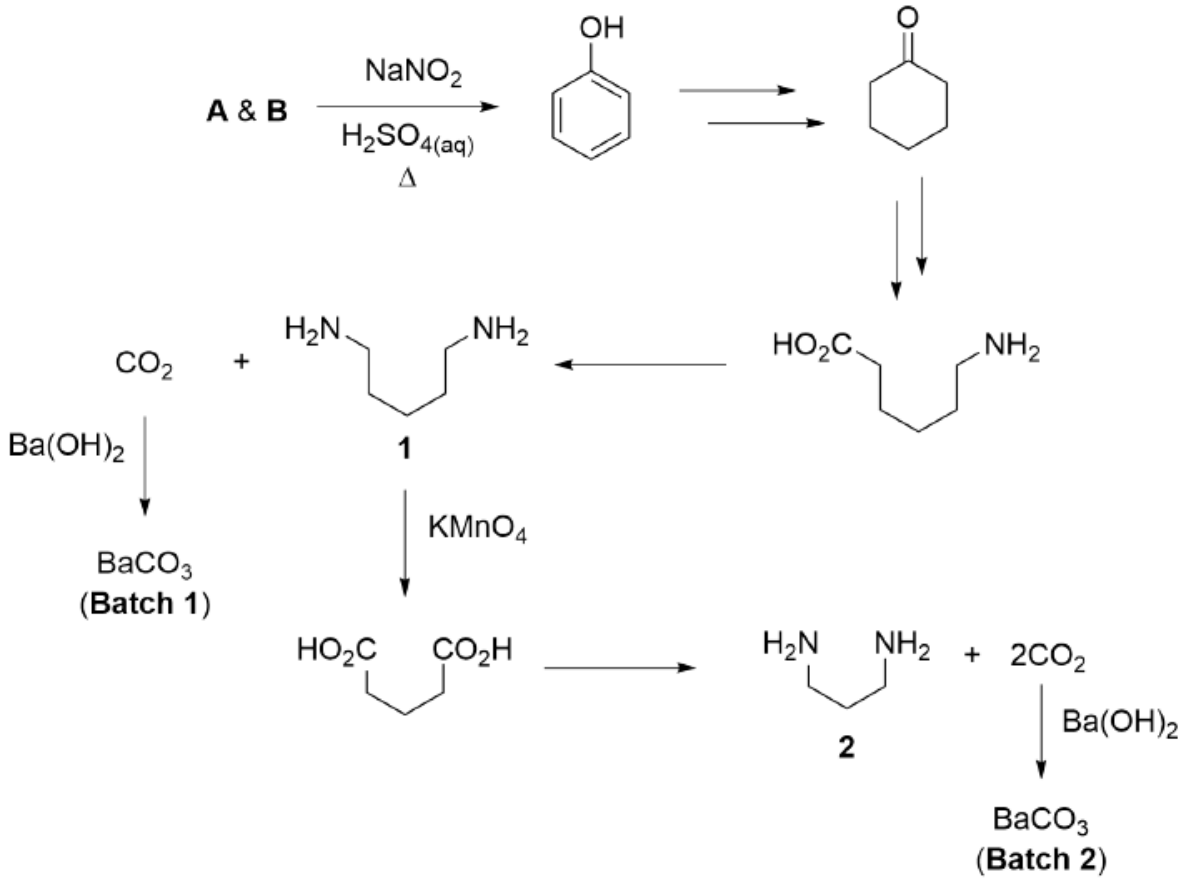
Opowieść o reaktywnym związku pośrednim

Aryny to specjalna klasa reaktywnych związków pośrednich. Pierwszy eksperymentalny dowód budowy arynu (benzynu) został zademonstrowany w 1953 roku poprzez eleganckie eksperymenty znakowania izotopowego, przeprowadzone przez Johna D. Robertsa i współpracowników. W jednym z takich eksperymentów chlorobenzen, którego węgiel w pozycji 1 został wyznakowany radioaktywnym ^{14}C, poddano reakcji z KNH_2 w ciekłym NH_3, uzyskując prawie równe ilości izotopowych związków organicznych **A** i **B** wraz z nieorganiczną solą **C**. Ta reakcja przebiega poprzez tworzenie arynowego związku pośredniego **D**.



2.1. Narysuj struktury związków **A, B** i **D** i **podaj** wzór **C. Wskaż** pozycję(e) wyznakowanego atomu(ów) węgla ^{14}C - rysując w odpowiednich miejscach gwiazdkę (*).

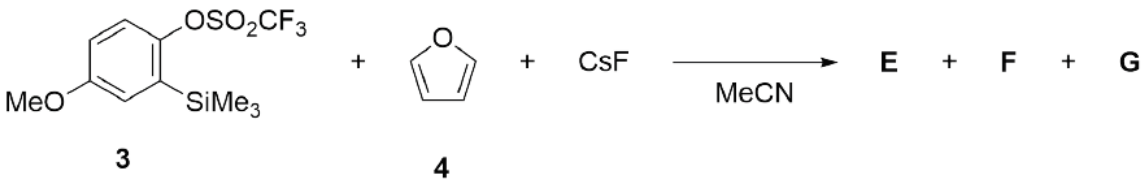
Analizę produktu(ów) znakowanego(ych) ^{14}C przeprowadzono na drodze eksperymentów degradacji (atomy węgla znakowane ^{14}C nie są na strukturach pokazane). Zbadano radioaktywności związków pośrednich i produktów końcowych.



2.2. Zaznacz odpowiednie pola przy związkach pośrednich i produktach, które według Ciebie będą wykazywać radioaktywność.

Rozważając jedynie **A**:	Rozważając jedynie **B**:
☐ Związek **1**	☐ Związek **1**
☐ $BaCO_3$ (Partia **1**)	☐ $BaCO_3$ (Partia **1**)
☐ Związek **2**	☐ Związek **2**
☐ $BaCO_3$ (Partia **2**)	☐ $BaCO_3$ (Partia **2**)

W celu ułatwienia tworzenia aryn, Kobayashi i współpracownicy opracowali protokół wytwarzania arynów indukowanych fluorkami. Stosując tę metodę, pochodną benzenu **3** poddaje się reakcji z furanem (**4**) w obecności CsF, w wyniku czego powstają **E**, **F** i **G**.



3 4

- Analiza spaleniowa **E** wykazała następującą zawartość atomów: 75,8% węgla, 5,8% wodoru i 18,4% tlenu.
- **E** nie ma protonu, który ulega wymianie z D2O w spektroskopii ^{1}H-NMR.
- **F** jest związkiem jonowym.

2.3. Określ struktury **E**, **F i G**, bez zaznaczania stereochemii.

W przypadku braku nukleofila lub czynnika wyłapującego, aryny mogą w odpowiednich warunkach ulegać reakcjom cyklodimeryzacji typu [2+2] lub cyklotrimeryzacji typu [2+2+2]. Pochodna arynowa powstająca po potraktowaniu **3** jednym równoważnikiem CsF w MeCN może zasadniczo dać cztery różne produkty dimeryzacji i trimeryzacji (**H**–**K**).

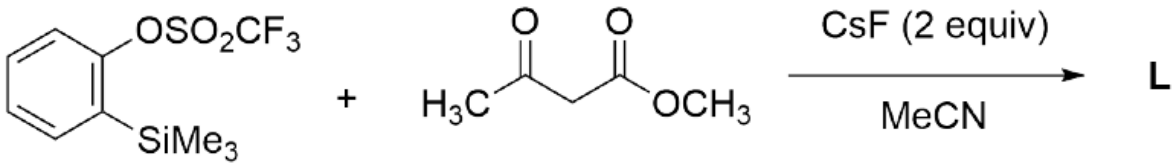
• **H** ma dwie płaszczyzny symetrii.
• **I** - należy się spodziewać 21 sygnałów w jego widmie ^{13}C-NMR.
• oba związki **I** i **J** wykazują w swoich widmach masowych wartość *m/z* = 318,1

2.4. Określ struktury **H**–**K**.

Kiedy **5** poddaje się reakcji z *β*-ketoestrem **6** w obecności 2 równoważników CsF w 80°C, jako główny produkt otrzymuje się **L**. Dane ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR dla **L**, zmierzone w CDCl3, są następujące:

• ^{1}H-NMR: *δ* 7,79 (dd, *J* = 7,6, 1,5 Hz, 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.

• ^{13}C-NMR: *δ* 201,3, 172,0, 137,1, 134,4, 132,8, 132,1, 130,1, 127,5, 51,9, 40,2, 28,8 ppm.



5 6

2.5. Określ strukturę L.

2.6. W reakcji przedstawionej w poleceniu **2.5**, które ze stwierdzeń opisuje(ją) funkcję CsF?

F^- hydrolizuje grupę trifluorometanosulfonianową (O_3SCF_3) związku **5**.

F^- atakuje grupę $-SiMe_3$ związku **5**.

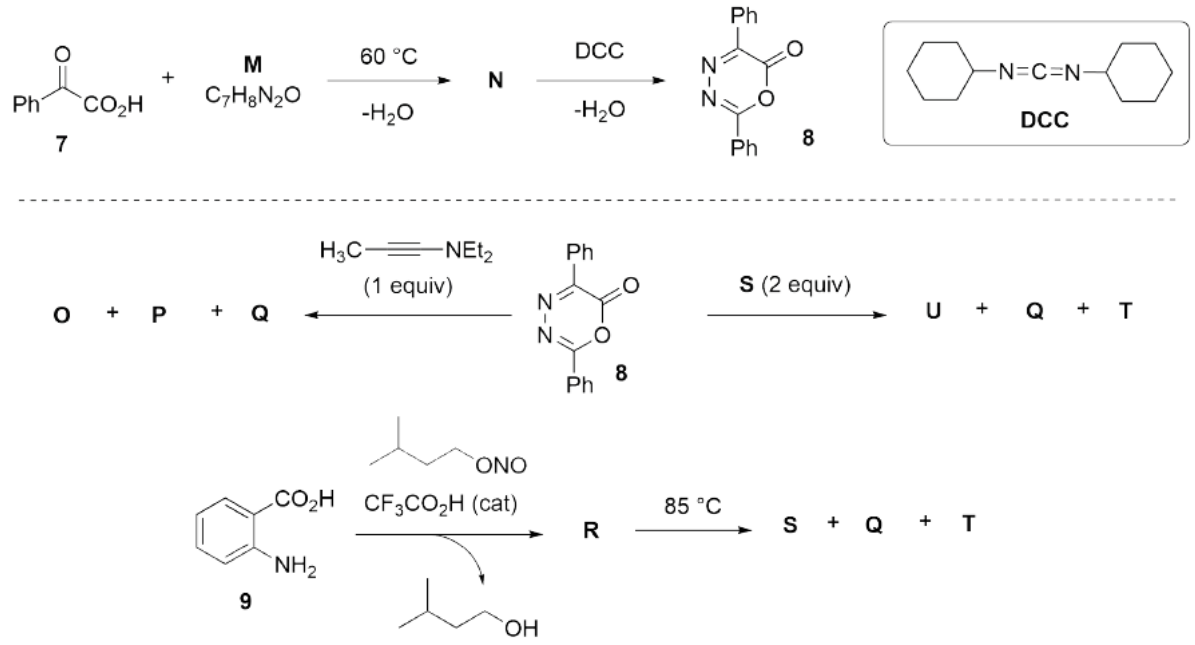
F^- działa jako zasada deprotonująca **6**.

F^- działa jako nukleofil i atakuje grupę estrową **6**.

• Wartości pK_a HF i β-ketoestru **6** w dimetylosulfotlenku (DMSO) wynoszą, odpowiednio, około 15 i 14.

Wykazano, że pochodna diazapyronu **8** jest użytecznym reagentem do konstruowania różnych cyklicznych struktur. Jego wytwarzanie z kwasu fenyloglioksalowego (**7**) i jego zastosowanie w dwóch różnych reakcjach opisano poniżej.

• **Q** i **T** to gazy w warunkach otoczenia.
• **O** i **P** są izomerami konstytucyjnymi.
• **Q** nie ma żadnego sygnału w swoim widmie IR.
• Ogrzewanie 1 mola **R** w 85°C powoduje powstanie 1 mola reaktywnego związku pośredniego **S**.
• Reakcja **8** z dwoma równoważnikami **S** daje **U**, **Q** i **T**.



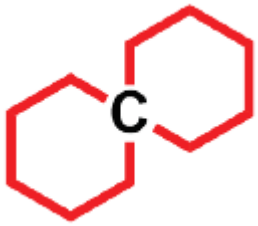
2.7. Określ struktury M-U.

ZADANIE 3

(±)-Koerulescyna

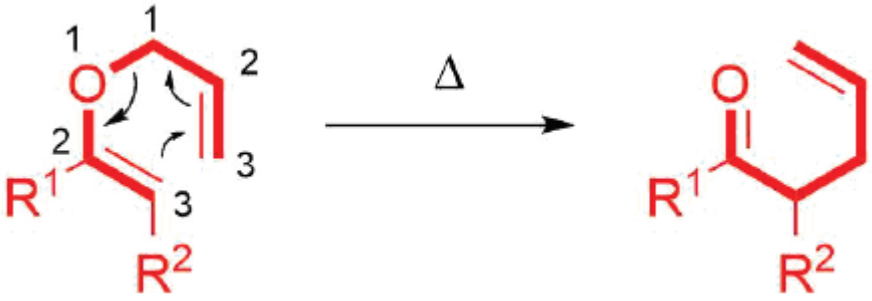
Związek spiro jest zazwyczaj związkiem organicznym zawierającym pierścienie połączone ze sobą jednym wspólnym atomem (spiroatomem), takim jak atom węgla, na rysunku poniżej wyraźnie pogrubiony. Układ pierścieniowy spiro [pirolidyno-3,3'-oksindolu]

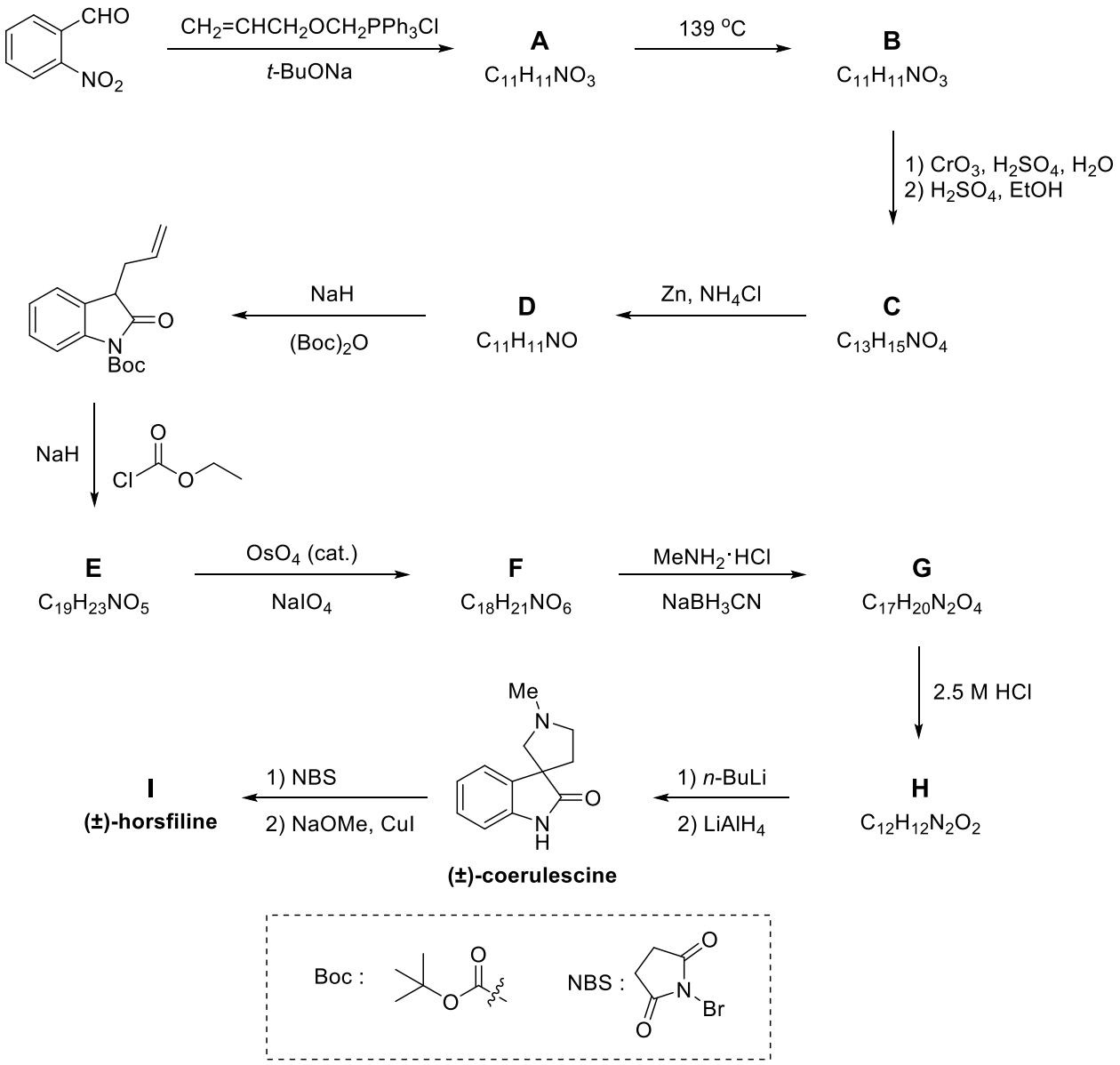
jest strukturą ramową wbudowaną w kilka cytostatycznych alkaloidów i związków nienaturalnych. Koerulescyna i horsfilina są najprostszymi prototypowymi przedstawicielami tej podrodziny, które wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną i mogą być syntetyzowane zgodnie z przedstawioną poniżej drogą.



Przegrupowanie Claisena, które jest przegrupowaniem [3,3]-sigmatropowym, stanowi bardzo skuteczną reakcją tworzenia wiązań węgiel-węgiel, w której eter allilowo-winylowy przekształca się termicznie w nienasycony związek karbonylowy, jak pokazano na schemacie poniżej. Gdy związek **A** jest podgrzewany, ulega on przegrupowaniu Claisena, tworząc związek karbonylowy **B**.

W całym tym zadaniu odpowiedzi można udzielać bez podawania żadnych stereochemicznych szczegółów.





3.1. Narysuj struktury **A** i **B**.
• **A** jest niemożliwą do rozdzielenia mieszaniną izomerów *cis/trans*.
• **B** wykazuje pasmo absorpcji IR przy 1726 cm^{-1}.

3.2. Narysuj struktury **C**, **D**, **E** i **F**.
• **D**–**F** mają strukturę bicykliczną.

3.3. Wybierz prawidłową kolejność reakcji przekształcenia **F** w **G**.

☐ Tworzenie iminy, następnie redukcja i następnie amidacja

Amidacja, następnie tworzenie iminy i potem redukcja

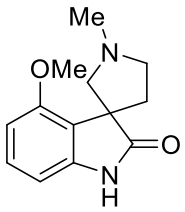
Redukcja, następnie amidacja, potem tworzenie iminy

3.4. Narysuj struktury **G** i **H (**oba związki spiro).

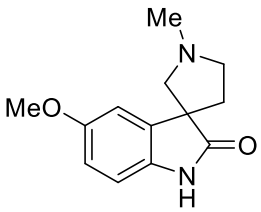
3.5. Narysuj strukturę związku pośredniego wytworzonego przez działanie *n*-BuLi na etapie **H → koerulescyna (1).**

Koerulescyna (1), po potraktowaniu N-bromosukcynimidem (NBS) tworzy bromopochodną, która po ogrzaniu z metanolanem sodu w obecności jodku miedziawego daje **horsfilinę** (**I**) z 60% wydajnością.

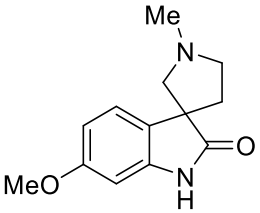
3.6. Wybierz prawidłową strukturę dla związku **I** zgodną z następującymi wybranymi danymi ^{1}H-NMR data: δ 7,05 (d, *J* = 1,4 Hz, 1H), 6,78 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 6,72 (dd, *J* = 8,0, 1,4 Hz, 1H) ppm.



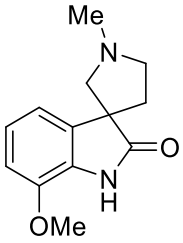
☐



☐

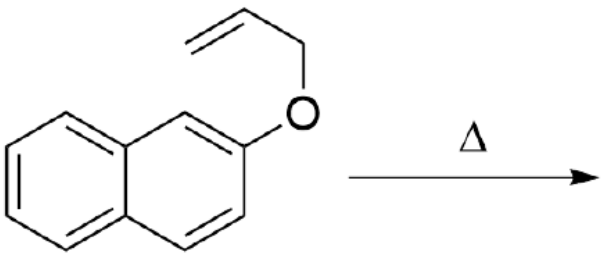


☐



☐

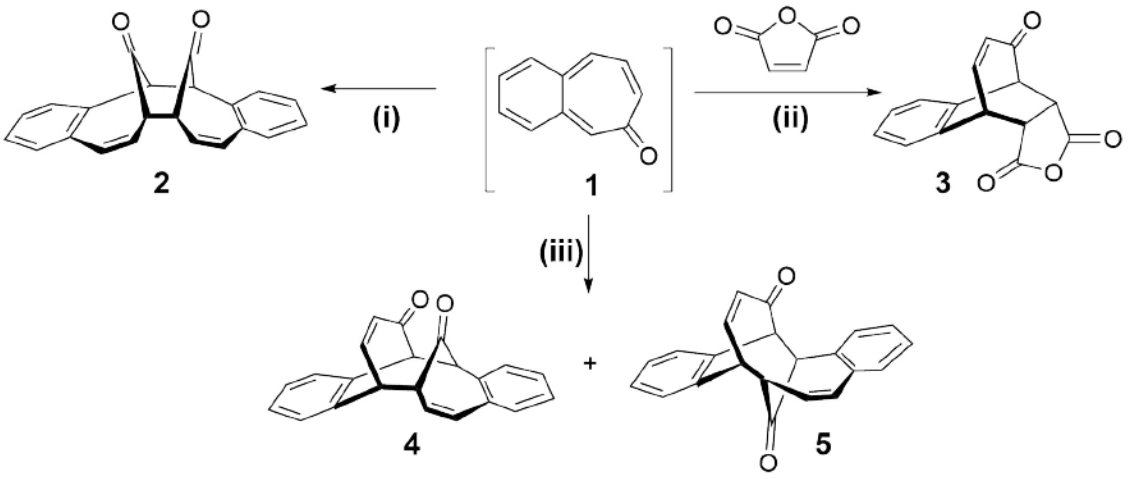
3.7. Po ogrzaniu eteru allilowego 2-naftolu zapoczątkowuje się przegrupowanie sigmatropowe. **Napisz** strukturę głównego produktu izolowanego w tej reakcji.



ZADANIE 4

SYMETRIA MA ZNACZENIE!

W chemii organicznej istnieje wiele reakcji, które przechodzą przez cykliczne stany przejściowe i są one klasyfikowane jako reakcje pericykliczne. Reguły Woodwarda – Hoffmanna, opracowane przez Roberta B. Woodwarda i Roalda Hoffmanna, służą do racjonalizacji aspektów stereochemicznych i energii aktywacji reakcji pericyklicznych.



Reguły Woodwarda–Hoffmanna				
	Reakcje elektrocykliczne		**Cykloaddycje**	
Liczba elektronów	Termiczne (Δ)	fotochemiczne ($h\nu$)	Termiczne (Δ)	Fotochemiczne ($h\nu$)
$4n$ (n = 1, 2, ..)	Konrotacyjne (con)	Dysrotacyjne	Nieuprzywilejowane	Uprzywilejowane
$4n$+2 (n = 1, 2, ..)	Disrotatocyjne (dis)	Konrotacyjne	Uprzywilejowane	Nieuprzywilejowane

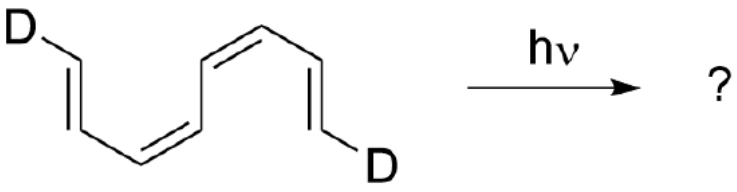
4.1. Wypełnij tabelę dla reakcji (**i**)–(**iii**) lub produktów **2**–**5**:

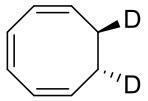
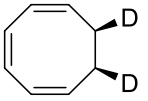
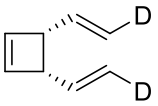
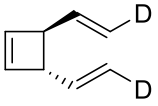
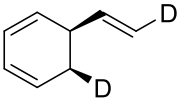
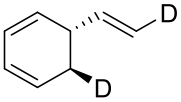
Reakcja	Produkt	[? + ?] cykloaddycja	Δ lub hν
i	**2**		
ii	**3**		
iii	**4**		
	5		

Istnieją trzy możliwe izomery benzotroponu. Chociaż wyizolowano dwa z izomerów benzotroponu, 3,4- benzotropon (**1**) nie został wyizolowany. Jego niestabilność przypisuje się *o*-chinonowej strukturze **1**, ponieważ w pierścieniu benzenowym nie ma sekstetu elektronów.

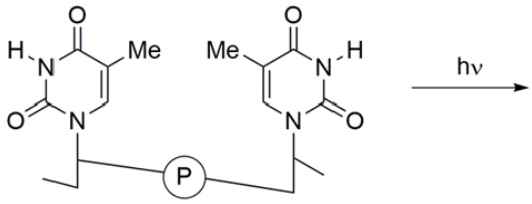
4.2. Narysuj struktury stabilnych izomerów benzotroponu **A** (z 6 sygnałami w jego widmie ^{13}C-NMR) i **B** (z 11 sygnałami w jego widmie ^{13}C-NMR).

4.3. Gdy następujący tetraen jest poddawany reakcji w warunkach fotochemicznych, może (mogą) powstać produkt(y) dozwolone przez symetrię o trzech różnych rozmiarach pierścienia, zgodnie z regułami Woodwarda-Hoffmana. **Zaznacz** poprawną odpowiedź w każdym rzędzie.



□		□	
□		□	
□		□	

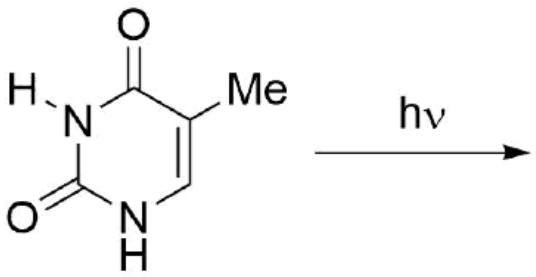
Prof. Dr. Aziz Sancar



Reakcja [2+2] cykloaddycji

Nagroda Nobla w dziedzinie chemii w 2015 r. została przyznana wspólnie tureckiemu naukowcowi Azizowi Sancarowi, szwedzkiemu naukowcowi Tomasowi Lindahlowi i amerykańskiemu naukowcowi Paulowi Modrichowi za „mechanistyczne badania naprawy DNA". Zasady pirymidynowe znajdujące się w DNA mogą podlegać fotochemicznej **reakcji cykloaddycji [2+2]** (patrz powyższy rysunek) pod wpływem promieniowania UV, które dociera do skóry człowieka, powodując uszkodzenie DNA, co może ostatecznie doprowadzić do raka skóry. Badania profesora Aziza Sancara są skoncentrowane na mechanizmie naprawy DNA w tego typu uszkodzeniach.

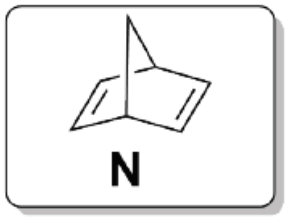
Tymina (**T**) jest jedną z nukleozasad, która może podlegać takiej reakcji fotochemicznej pod wpływem promiemiowania UV. Załóżmy, że mamy roztwór wolnej tyminy poddany działaniu promieniowania UV.



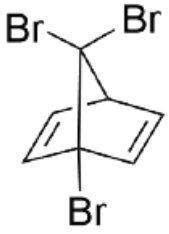
T

4.4. Biorąc pod uwagę stereochemię, **narysuj** struktury **wszystkich możliwych produktów** tej reakcji zachodzącej między dwoma cząsteczkami wolnej tyminy (**T**). **Zakreśl** związek(i), który(e) jest/są chiralne. Wystarczy narysować tylko jeden enancjomer z pary enancjomerów. Należy pamiętać, że w tej reakcji uczestniczą tylko wiązania C = C.

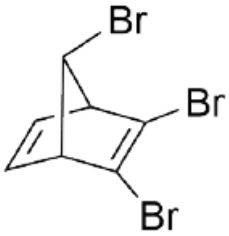
W literaturze opisanych jest wiele chlorowcopochodnych norbornadienu (**N**). Tribromonorbornadien ($C_7H_5Br_3$) ma sześć achiralnych (mezo) izomerów. Trzy z tych izomerów (**6**, **7**, i **8**) podano poniżej.



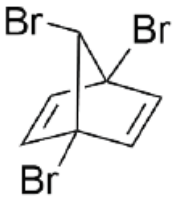
N



6

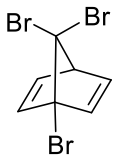
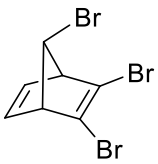
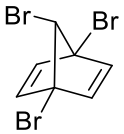


7

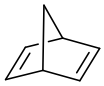
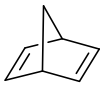
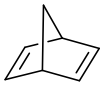


8

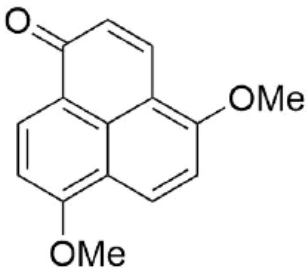
4.5. Ile sygnałów spodziewasz się w widmach ^{13}C-NMR dla izomerów **6**, **7** i **8**? **Wypełnij** odpowiednie pola.

6	**7**	**8**
		

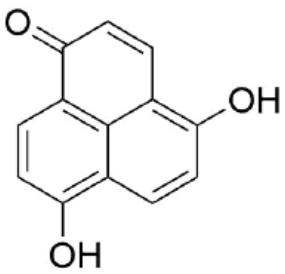
4.6. Narysuj struktury pozostałych achiralnych (mezo) izomerów (**C**, **D**, i **E**) tribromonorbornadienu $C_7H_5Br_3$, dodatkowych do izomerów **6–8** pokazanych w ponumerowanych polach na powyższym rysunku.

C	D	E
		

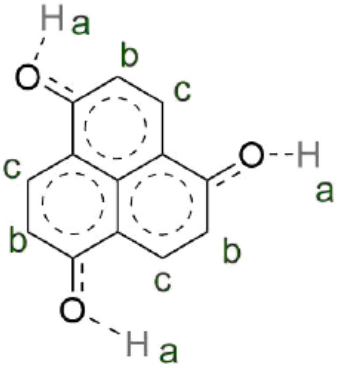
Widmo NMR eteru **9** jest złożone. Dwie grupy MeO– są różne, podobnie jak wszystkie atomy wodoru w pierścieniach. Jednak difenol **10** ma bardzo proste widmo NMR i istnieją tylko trzy typy protonów (oznaczone jako a, b i c). Rozsądna uśredniona struktura odpowiedzialna za wszystkie struktury rezonansowe i jej symetrię jest pokazana jako **11**.



9

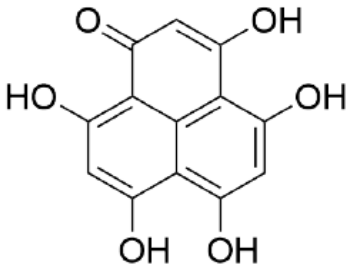


10

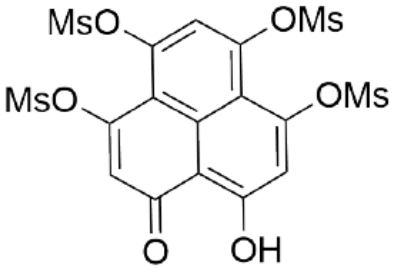


11

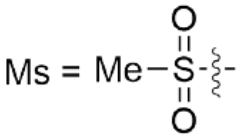
4.7. Ilu sygnałów spodziewasz się w widmach ^{13}C- i ^{1}H-NMR związków **12** i **13** ?



12

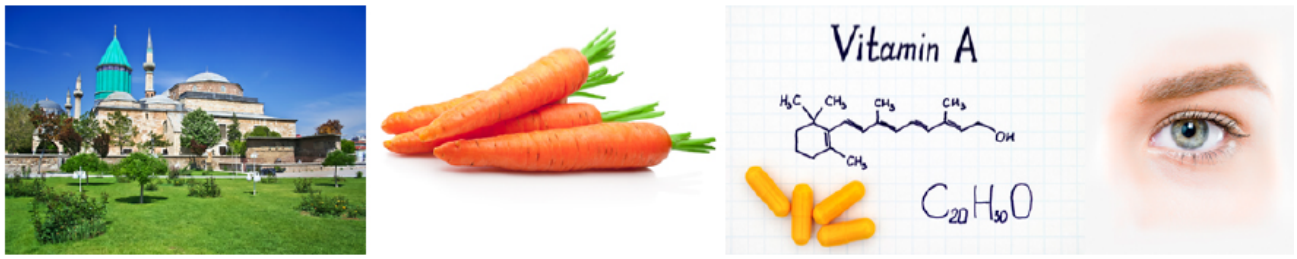


13



ZADANIE 5

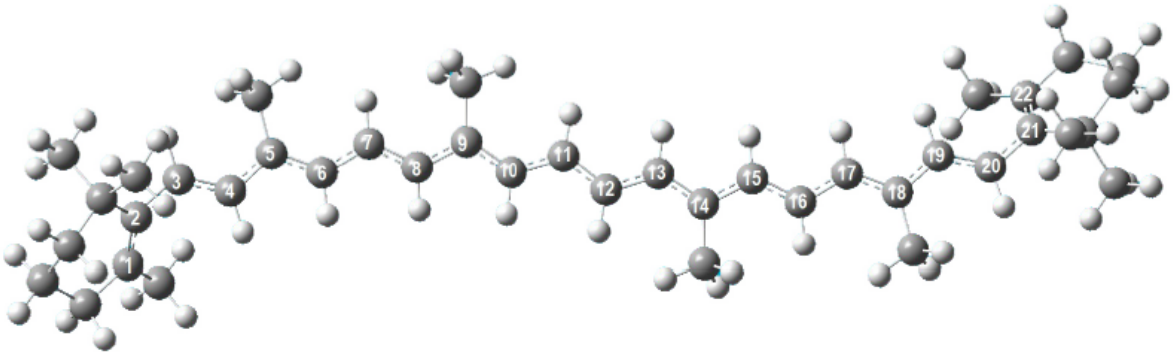
Konya, marchew, beta-karoten, witamina A, układ odpornościowy i wzrok



Mevlana (Rumi) był wielkim mistykiem, a Sufi poetą, którzy żyli w Konyi w XIII wieku. Pośredni związek Konyi z chemią polega na tym, że miasto to zapewnia 65% krajowej produkcji marchwi, z której otrzymuje się jedną z najważniejszych witamin - witaminę A.

Marchew jest ważnym źródłem beta-karotenu, który nadaje warzywom pomarańczową barwę. Cząsteczka ta jest czerwono-pomarańczowym barwnikiem, występującym jako naturalny składnik w roślinach i owocach i stanowiącym karotenoidową prowitaminę A. Ulega ona przemianie do witaminy A, która jest niezbędna dla normalnego wzrostu, rozwoju i funkcji widzenia.

β-Karoten zawiera rozwinięty łańcuch polienowy, zawierający 22 atomy węgla. Jest to sprzężony układ π-elektronowy o naprzemiennych wiązaniach pojedynczych i podwójnych. Ustalona doświadczalnie długość fali odpowiadająca maksimum absorbancji λ_{max} wynosi 455 nm. Zakładamy, że wszystkie wiązania między C_1 i C_{22} są wiązaniami sprzężonymi. W cząsteczce znajdują się 22 elektrony π (Rysunek 1).



Rysunek 1. Kulkowo-patyczkowy model struktury β-karotenu. Szare i białe kulki oznaczają, odpowiednio, atomy węgla i wodoru. Numerowane atomy węgla należą do liniowego sprzężonego π-segmentu cząsteczki.

W dużym uproszczeniu zakłada się, że elektrony na orbitalach C-2p_z, prostopadłych do płaszczyzny cząsteczki, poruszają się wzdłuż całej tej cząsteczki, nie oddziałując ze sobą. Są jak niezależne cząstki ograniczone do obszaru cząsteczki, poruszające się w jednym wymiarze - wzdłuż osi x. W ramach takiej charakterystyki elektronów π można je opisać najprostszym modelem, zwanym modelem **cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału**.
Funkcja falowa i energie poziomów skwantowanych dla elektronu poruszającego się w jednowymiarowym pudle o nieskończonych ścianach potencjału opisane są następującymi relacjami:

$$\square_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \qquad (1)$$

gdzie *n* jest liczbą kwantową, *n* = 1, 2, 3, 4,...,∞ , a *L* oznacza długość pudła.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2} \tag{2}$$

W przestrzeni dwuwymiarowej, w ramach przybliżenia o niezależnych cząstkach, funkcja falowa jest iloczynem jednowymiarowych funkcji falowych, a energia jest sumą energii jednowymiarowych. Poziomy energetyczne dwuwymiarowego prostokątnego pudła potencjału opisane są wzorem:

$$E_{n_x,n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8 m_e}\right\} \tag{3}$$

gdzie n_x, n_y są liczbami kwantowymi, dodatnimi liczbami całkowitymi, a L_x, L_y są rozmiarami pudła w
modelu 2D. Są to liczby dodatnie.

5.1. Które dwa z podanych niżej zdań są prawidłowe? Z**aznacz** tylko jedną odpowiedź, która zawiera poprawne zdania.

a) i oraz ii **b)** i oraz iii **c)** i oraz iv **d)** i oraz v

e) ii oraz iii **f)** ii oraz iv **g)** ii oraz v **h)** iii oraz iv

j) iii oraz v **k)** iv oraz v

Cząsteczka β-karotenu ma kolor pomarańczowy, ponieważ:

i) absorbuje w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego

ii) przejście HOMO ⟶ LUMO następuje w wyniku absorpcji fotonu w zakresie IR

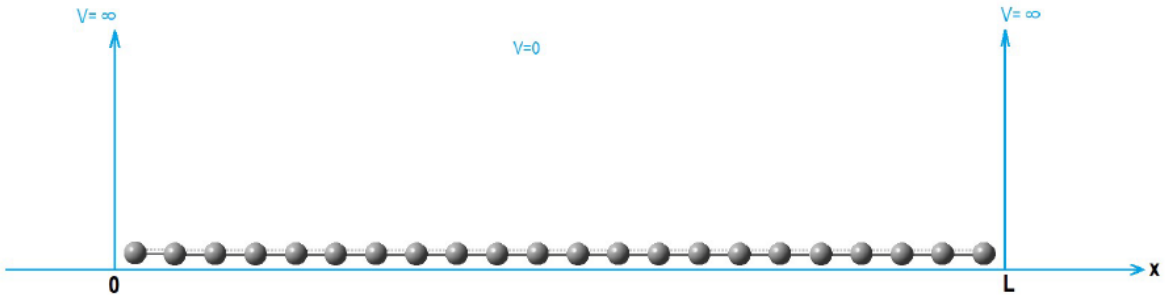
iii) odległość między 22. i 23. poziomem energetycznym jest równa energii fotonu IR o długości fali pomarańczowego promieniowania

iv) absorbuje zielone/niebieskie światło, a przepuszcza czerwoną /żółtą barwę

v) absorbuje w zakresie UV-Vis, ponieważ cząsteczka nie ma wypadkowego momentu dipolowego

Aczkolwiek jest to bardzo nierealistyczne, załóżmy, że sprzężony segment cząsteczki jest liniowy i opisujemy go modelem cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału, zgodnie z rys. 2. W tym przypadku długość pudła można przybliżyć wyrażeniem: L = 1,40×n_c (w angströmach, Å), gdzie n_c jest liczbą atomów węgla w sprzężonym segmencie.

Wykorzystaj tę informację do udzielenia odpowiedzi na pytania 5.2-5.6.



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie liniowego sprzężonego segmentu złożonego z atomów węgla cząsteczki β-karotenu w jednowymiarowym pudle o długości L.

5.2. Oblicz energie (w J) dwóch najniższych poziomów energetycznych.

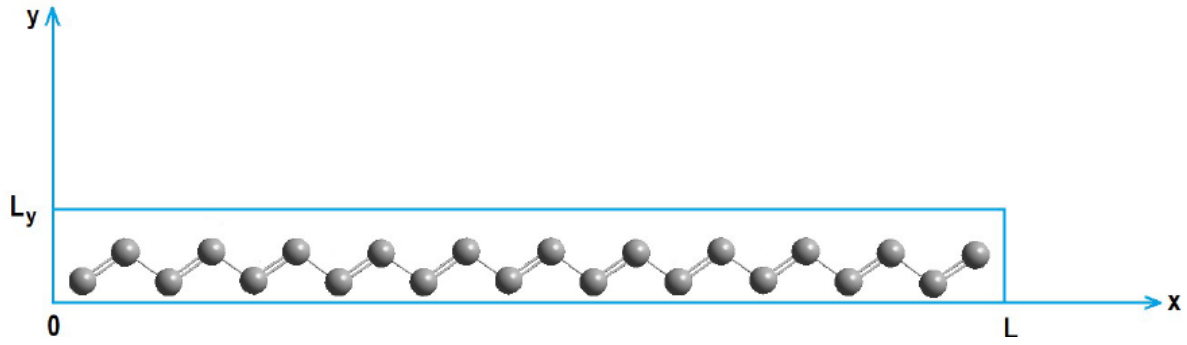
5.3. Narysuj przebiegi funkcji falowych dla dwóch najniższych poziomów energetycznych, pamiętając o prawidłowych oznaczeniach osi x.

5.4. Narysuj diagram poziomów energetycznych do wartości n=4, pokazując prawidłowe względne odległości między nimi.

5.5. Ile wynosi całkowita energia elektronów π (w J) w cząsteczce?

5.6. Oblicz długość fali (w nm), dla której następuje przejście między najwyższym obsadzonym i najniższym nieobsadzonym poziomem energetycznym.

Na podstawie modelu cząstki w dwuwymiarowym pudle odpowiedz na pytania 5.7-5.8.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie sprzężonych atomów węgla β-karotenu w dwuwymiarowym pudle.

Załóż, że sprzężony segment złożony jest z atomów węgla, które wszystkie znajdują się względem siebie w położeniach *trans*. Ruch elektronów π analizowany jest w dwuwymiarowym prostokątnym pudle o rozmiarach L_x = 26,0 Å i L_y = 3,0 Å (rysunek 3).

5.7. Oblicz energie (w J) najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego oraz długość fali (w nm), dla której następuje przejście między tymi poziomami energetycznymi.

5.8 Jaka powinna być wartość Lx (w Å), aby cząsteczka absorbowała światło o eksperymentalnie określonej wartości λ_{max} = 455 nm, jeżeli L_y utrzymywane jest na stałej wartości 3,0 Å ? (Załóż, że liczby kwantowe dla HOMO i LUMO są takie same jak w pytaniu 5.7)

ZADANIE 6

Poznaj zasady termodynamiki poprzez podróż międzygwiezdną

Część 1

W hipotetycznym wszechświecie, nieznana ilość diboranu podlega następującej reakcji:

$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(c) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$$

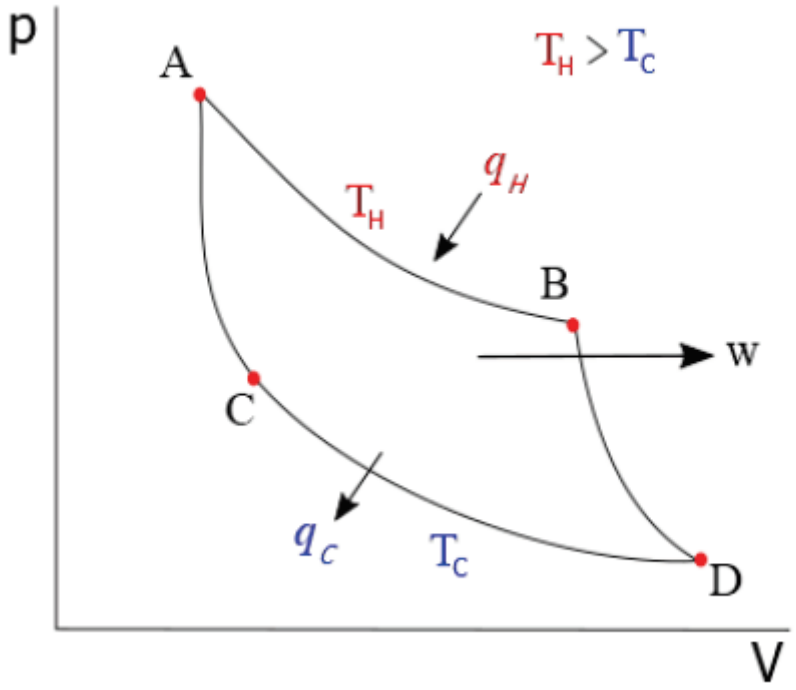
Załóż, że w tym hipotetycznym wszechświecie, $H_3BO_3(s)$ powstałe w tej reakcji uległ całkowitej sublimacji w temperaturze 300 K. Niezbędna do tej sublimacji energia została uzyskana z pracy wykonanej w trakcie **pojedynczego cyklu** idealnego silnika cieplnego, w którym jeden mol jednoatomowego gazu doskonałego podlega cyklowi opisanemu przez poniższy diagram: ciśnienie (p) – objętość (V) :

• A→B; izotermiczne odwracalne rozprężanie, związane z pobieraniem 250 J na drodze przeniesienia ciepła (qH) w temperaturze 1000 K (TH) z gorącego zbiornika.

• B→D; odwracalne, adiabatyczne rozprężanie.

D→C; izotermiczne, odwracalne sprężanie w temperaturze 300 K (TC), przebiegające z uwolnieniem pewnej ilości ciepła (qC) do zimnego zbiornika.

• C→A; odwracalne adiabatyczne sprężanie.



Po przepływach ciepła pozostała energia uwalniana jest w postaci pracy (w). Wartości q_H i q_C są powiązane z T_C i T_H w następujący sposób:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Wydajność cyklu wyznacza się przez podzielenie pracy wykonanej w ramach cyklu (w) przez ciepło pochłoniętew trakcie cyklu (q_H).

Dane są zmiany entalpii następujących reakcji w temperaturze 300 K.

(1) $B_2H_6(g) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ BCl_3(g) + 6\ HCl(g)$ **$\Delta_r H(1) = -1326$ kJ mol^{-1}**
(2) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(c) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3\ HCl(g)$ **$\Delta r H(2) = -112{,}5$ kJ mol^{-1}**
(3) $B_2H_6(g) + 6\ H_2O(c) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$ **$\Delta r H(3) = -493{,}4$ kJ mol^{-1}**
(4) $½\ H_2(g) + 12\ Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$ **$\Delta r H(4) = -92{,}3$ kJ mol^{-1}**

6.1 Oblicz molową entalpię sublimacji (w kJ mol^{-1}) dla H_3BO_3 w 300 K.

6.2 Oblicz ΔrU (energię wewnętrzną) w jednostkach kJ mol^{-1} w 300 K dla podanych wyżej reakcji (2) i (4) (załóż, że każdy gazowy składnik w każdej reakcji zachowuje się jak gaz doskonały).

6.3 Oblicz całkowitą pracę wykonaną przez silnik cieplny (|w|) w jednostkach J i całkowitą ilość ciepła uwolnionego do zimnego zbiornika ($|qC|$) w jednostkach J.

6.4 Oblicz wydajność opisanego wyżej silnika cieplnego.

6.5 Oblicz zmianę entropii (ΔS) dla procesów A→B i D→C w silniku cieplnym, w jednostkach J K^{-1}.

6.6 Oblicz zmianę energii Gibbsa (entalpii swobodnej) (ΔG), w jednostkach J, dla procesów A→B i D→C w silniku cieplnym.

6.7 Oblicz stosunek ciśnienia w punkcie A do ciśnienia w punkcie B w cyklu (standardowe ciśnienie: 1 bar)

6.8 Oblicz ilość $H_2(g)$ (w molach) wytworzonego w zgodnie z reakcją o schemacie podanym na początku zadania, w trakcie jednego cyklu silnika cieplnego.

Część 2

Podróże międzygwiezdne można zrealizować używając diboranu jako paliwa rakietowego. Poniższe równanie ilustruje spalanie diboranu:

$$B_2H_6\,(g) + 3O_2\,(g) \rightarrow B_2O_3\,(s) + 3H_2O\,(g)$$

Badano spalanie diboranu w zamkniętym zbiorniku o objętości 100 L, w różnych temperaturach i otrzymano charakterystykę warunków równowagi.

	8930 K	**9005 K**
$B_2H_6(g)$	0,38 mol	0,49 mol
H_2O	0,20 mol	0,20 mol

Cząstkowe ciśnienie $O_2(g)$ ustalono na poziomie 1 bara i utrzymywano na tej wartości dla wszystkich warunków. Załóż, że w tym hipotetycznym wszechświecie $\Delta_rS°$ i $\Delta_rH°$ nie zależą od temperatury, standardowa molowa entropia ($S°$) $B_2O_3(s)$ nie zmienia się z ciśnieniem, wszystkie składniki gazowe zachowują się jak gazy doskonałe oraz że wszystkie substancje pozostają w tej samej fazie, bez ulegania dalszemu rozkładowi przed i po reakcji, we wszystkich temperaturach. Dla takich warunków:

6.9. Oblicz K_p (ciśnieniową stałą równowagi)) w 8930 K i 9005 K.

6.10. Oblicz $\Delta_rG°$ reakcji (w kJ mol^{-1}) w 8930 K i 9005 K. (Jeśli nie możesz obliczyć K_p, w obliczeniach użyj wartości K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0,5)

6.11. Oblicz $\Delta_rG°$ (w jednostkach kJ mol^{-1}), $\Delta_rH°$ (w jednostkach kJ mol^{-1}) oraz $\Delta_rS°$ (w jednostkach J mol^{-1} K^{-1}) reakcji spalania w 298 K. (jeśli nie możesz obliczyć K_p, w obliczeniach użyj K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0,5)

6.12. Zaznacz właściwą odpowiedź w tabeli przez określenie czy reakcje spalania są Uprzywilejowane, czy nie w podanych temperaturach T, pod standardowym ciśnieniem (1 bar)

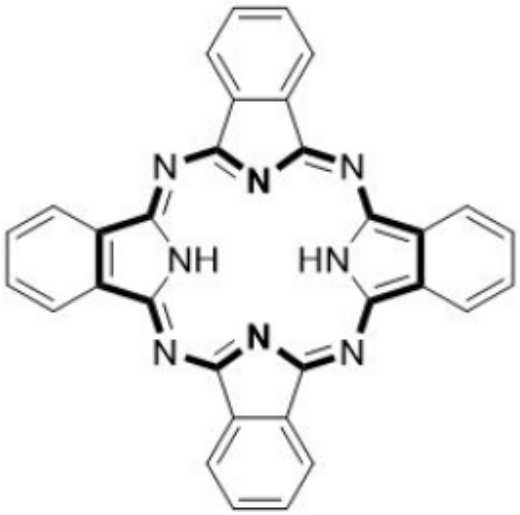
6.13. Oblicz Δ_fH (kJ mol^{-1}) oraz $S°$(kJ mol^{-1} K^{-1}) dla $H_2O(g)$ na podstawie wartości podanych w poniższej tabeli. (Δ_fH = entalpia tworzenia, $S°$ = standardowa entropia)

(Jeśli nie możesz obliczyć $\Delta_r H°$ i $\Delta_r S°$ reakcji spalania, użyj wartości $\Delta H° = 1000$ kJ mol^{-1}, $\Delta S° = 150$ J K^{-1} mol^{-1})

	Δ_fH (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36,40 kJ mol^{-1}	0,23 kJ mol^{-1} K^{-1}
O_2 (g)	0,00 kJ mol^{-1}	0,16 kJ mol^{-1} K^{-1}
B_2O_3 (s)	–1273 kJ mol^{-1}	0,05 kJ mol^{-1} K^{-1}

ZADANIE 7

Ftalocyjaniny



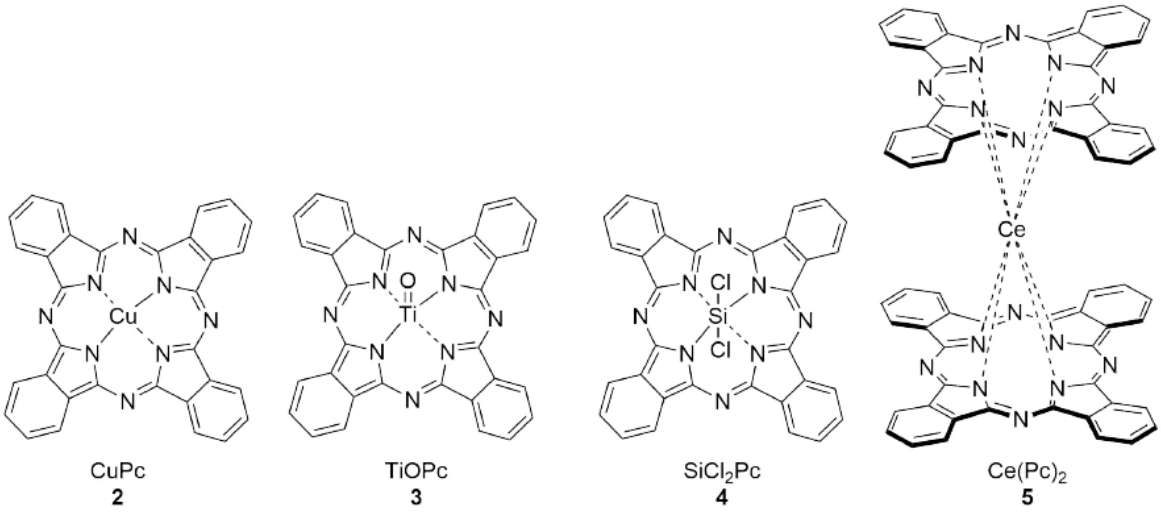
1

Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

Nazwa ”ftalocyjanina” (Pc) pochodzi od greckiego słowa ”naphta”, które oznacza olej skalny, a ”cyjanina” oznacza ciemnoniebieską barwę. Turecki uczony Özer Bekaroğlu może być uważany za pioniera badań nad chemicznymi właściwościami Pc w Turcji.

Niezawierająca metalu ftalocyjanina (**1**, H2Pc) jest dużym, płaskim, makrocyklicznym związkiem o wzorze $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Ile elektronów π znajduje się w narysowanym wytłuszczoną linią obszarze cząsteczki H_2Pc w związku **1** pokazanym wyżej?



Ftalocyjaniny (Pc) zawierające jeden lub dwa jony metali nazywane są metaloftalocyjaninami (MPc). Wykazują różne geometrie cząsteczek, jak pokazują powyższe rysunki.

7.2. Wypełnij tabelę przez określenie liczby koordynacyjnej jonów centralnych w **2-5.**

Jon centralny	**Jon miedzi**	**Jon tytanu**	**Jon krzemu**	**Jon ceru**
Liczba koordynacyjna				

7.3. Wypełnij tabelę przez określenie stopnia utlenienia każdego metalu (Cu, Ti oraz Ce) w **2**, **3** i **5**.

Metal w związku chemicznym	**2**	**3**	**5**
Stopień utlenienia			

7.4. Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie struktury geometrycznej związków **2-5**.

Geometria	**Związek**
Oktaedr	
Pryzmat kwadratowy	
Piramida kwadratowa	
Płaski kwadrat	

7.5. Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie magnetycznych właściwości związków **2**–**5**. Użyj litery ”**p**” na określenie właściwości paramagnetycznych, natomiast ”**d**” dla oznaczenia właściwości diamagnetycznych.

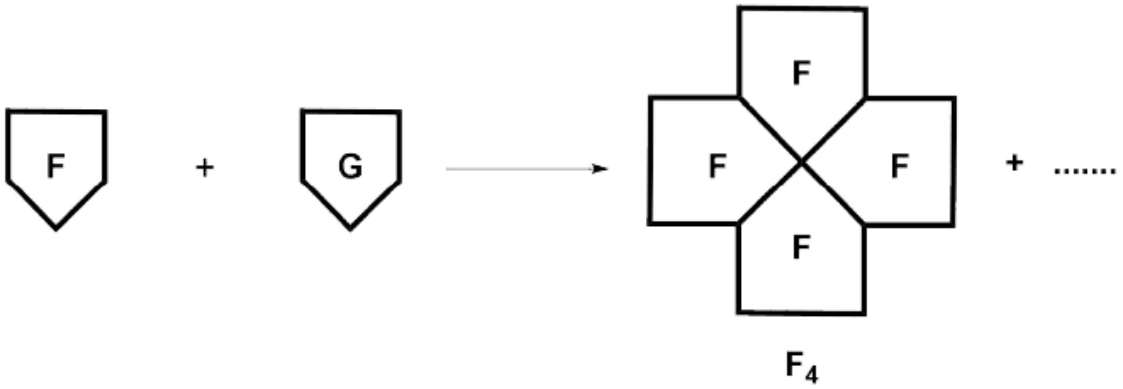
Związek	Właściwość magnetyczna
2	
3	
4	
5	

7.6. Napisz konfigurację elektronową stanu podstawowego dla jonu krzemu (Si) w związku **4**, i **określ** wszystkie liczby kwantowe dla elektronów 2p w jego stanie podstawowym.

	n	***l***	m_l	m_s
Liczby kwantowe elektronów 2p				

Niezawierająca metalu ftalocyjanina (**1**, H_2Pc) jest zwykle otrzymywana przez cyklotetrameryzację ftalonitryli. Z drugiej strony, ftalocyjaniny zawierające różne podstawniki, nazywane dlatego asymetrycznymi, mogą być otrzymywane drogą statycznej cyklizacji dwóch różnych ftalonitryli. Metoda ta nie jest selektywna i otrzymany produkt jest mieszaniną wszystkich możliwych izomerów.

7.7. Narysuj możliwe produkty, które mogą wystąpić w metodzie statystycznej cyklizacji z użyciem **F** i **G**. Jeśli istnieją jakiekolwiek stereoizomery, oznacz je jako *cis* - lub *trans*- .
• **F** i **G** reprezentują dwie różne symetryczne ftalonitryle.
• Jednym z produktów jest F_4, podany niżej.
• Narysuj inne produkty w formacie podobnym do przyjętego dla $\mathbf{F}_4$.



Ftalocyjaniny stosowane są jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej (PDT) nowotworów z powodu silnego absorbowania przez nie promieniowania w zakresie widzialnym i wysokich molowych współczynniki absorpcji. Trzy zasadnicze składniki stosowane są w terapii PDT: **fotouczulacz**, światło i tlen. Żaden z nich nie jest sam w sobie toksyczny, ale łącznie inicjują reakcję fotochemiczną, w wyniku której powstaje cytotoksyczny tlen singletowy ($^1O_2$), które może niszczyć komórki rakowe.

(multipletowość) $^1\mathbf{O}_2$

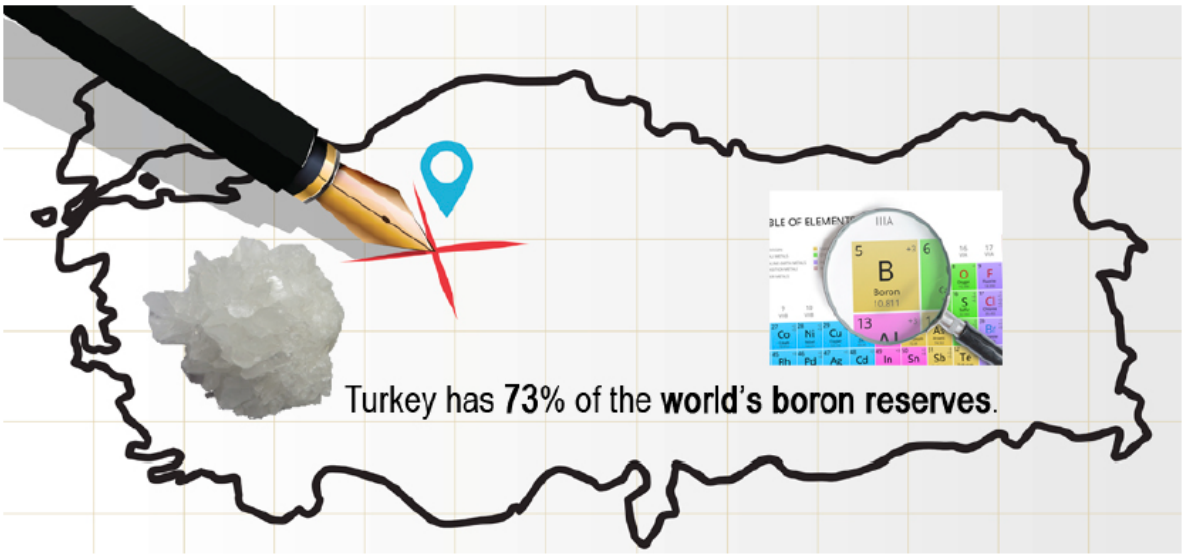
• Multipletowość poziomu energetycznego definiowana jest jako $2S+1$
• Jeśli 2 spiny są równoległe, (↑↑), $S = 1$, a jeśli są antyrównoległe (↑↓), $S = 0$.

7.8. Narysuj diagram orbitali molekularnych (MO) dla najniższego singletowego stanu ditlenu (1O2) i oblicz rząd wiązania. W tym stanie nie ma niesparowanych elektronów!

7.9 Jeśli długość fali światła, potrzebnego do wzbudzenia tlenu trypletowego do singletowego wynosi 1270 nm, **oblicz** energię (w kJ na mol) niezbędną do tego przejścia.

ZADANIE 8

Związki boru i magazynowanie wodoru



Borowodorek sodu ($NaBH_4$) i borazan (BNH_6) to najbardziej intensywnie badane materiały do magazynowania wodoru. W zadaniu tym zapoznasz się z chemią boru i zastosowaniem związków boru jako materiałów do magazynowania wodoru. Boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$) jest minerałem boru, wydobywanym przez *ETI Mining Company* w Turcji. $NaBH_4$ można otrzymać przez redukcję bezwodnego boraksu metalicznym sodem, pod wysokim ciśnieniem gazowego wodoru, w obecności dwutlenku krzemu (krzemionki) w 700°C; jest to proces Bayera. W procesie tym cała ilość wodoru magazynowana jest w postaci $NaBH_4$. Z drugiej strony, wykazano, że borazan (BNH_6) można otrzymać w reakcji $NaBH_4$ i siarczanu amonu w suchym tetrahydrofuranie (THF) w 40°C (**Wskazówka:** Synteza BNH_6 musi być prowadzona pod dobrze wentylowanym wyciągiem, ponieważ jednym z jej produktów ubocznych jest palny gaz. O ile $NaBH_4$ jest związkiem jonowym, to borazan jest adduktem kwasu i zasady Lewisa.

8.1. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy $NaBH_4$ z bezwodnego boraksu.

8.2. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy borazanu z $NaBH_4$.

8.3. Narysuj wzory, pokazujące molekularną geometrię jonu $[BH_4]^-$ i cząsteczki BNH_6.

8.4. Oblicz zawartość wodoru (w procentach masowych) w $NaBH_4$ i BNH_6.

Wodór zmagazynowany w obu związkach można uwolnić na drodze reakcji hydrolizy, w obecności odpowiedniego katalizatora, w temperaturze pokojowej. W trakcie reakcji hydrolizy uwalniają się 4 i 3 mole gazowego H_2 z hydrolizy, odpowiednio, 1 mola $NaBH_4$ i BNH_6, z równoczesnym tworzeniem anionu metaboranu, zawierającego wiązania B-O.

8.5. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznych hydrolizy $NaBH_4$ i BNH_6.

Jednym z najprostszych trwałych połączeń oksoboranowych jest tritlenek diboru (B_2O_3). Można wytworzyć wyższe oksoborany, takie jak $B_3O_6^{3-}$ zawierające cykliczne struktury z wiązaniami B-O. Ze względu na to, że B_2O_3 jest związkiem kwasowym, reaguje

on łatwo z wodą z wytworzeniem kwasu borowego (H_3BO_3). Z drugiej strony, prowadzona w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia reakcja B_2O_3 z amoniakiem prowadzi do dwuwymiarowego azotku boru, który składa się z płaskich arkuszy typu grafitowego, o naprzemiennych atomach B i N.

8.6. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych syntezy kwasu borowego i azotku boru.

8.7. Narysuj struktury molekularne jonu $B_3O_6^{3-}$, kwasu borowego i pojedynczej, dwuwymiarowej warstwy azotku boru. **Wskazówka:** pokaż przynajmniej 10 atomów B w strukturze azotku boru.

Co więcej, związki B-H , nazywane boranami (borowodorami), stanowią ważną klasę połączeń boru. Najprostszym trwałym boranem jest diboran (B_2H_6), a wiele wyższych tego typu boranów można otrzymać przez pirolizę diboranu. Diboran można otrzymać w reakcji metatezy halogenku boru i źródła wodoru.

8.8. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy diboranu na drodze oddziaływania BF_3 i $LiBH_4$. **Wskazówka:** oba produkty są związkami boru.

8.9. Narysuj geometrię molekularną cząsteczki diboranu. **Wskazówka:** w tej cząsteczce nie ma wiązania B-B.

BH_3 (boran) jest nietrwałą, wysoce reaktywną cząsteczką. Nie jest zatem możliwe wyizolowanie tego związku jako BH_3 w zwykłych warunkach. Można go jednak ustabilizować poprzez reakcję z tlenkiem węgla, z wytworzeniem boranu karbonylowego (BH_3CO), który jest związkiem o charakterze adduktu boranu. Otrzymywanie BH_3CO ma istotne znaczenie dla poznania właściwości chemicznych boranów, ponieważ wskazuje na prawdopodobne istnienie cząsteczki boranu.

8.10 Naszkicuj kropkową strukturę Lewisa cząsteczki BH_3CO, wskazując formalne ładunki.

8.11 Które ze stwierdzeń podanych niżej dotyczy wiązania C−O cząsteczki CO w trakcie tworzenia wiązania między BH_3 i CO ? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

Wydłuża się z powodu zwrotnego wiązania π od BH_3 do CO.

Wydłuża się, ponieważ CO jest donorem elektronów wiązania π-do BH_3.

☐ Brak lub tylko niewielka zmiana długości wiązania, ponieważ CO jest donorem głównie swoich niewiążących elektronów do BH_3.

Skraca się, ponieważ CO jest donorem antywiążących elektronów π* do BH_3.

Borazyna składa się z cyklicznego układu jednostek B−N, powiązanych pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami, z atomami wodoru przyłączonymi do tych atomów i ma wzór sumaryczny $B_3N_3H_6$. Jest izostrukturalna z benzenem. Borazynę można otrzymać na drodze

dwuetapowej procedury, na którą składa się synteza symetrycznie trójpodstawionych chloropochodnych borazyny ($B_3N_3H_3Cl_3$) w wyniku reakcji chlorku amonu z trichlorkiem boru oraz następcza redukcja $B_3N_3H_3Cl_3$ za pomocą $LiBH_4$ w THF.

8.12 Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych opisujące dwuetapową syntezę borazyny, rozpoczynającą się od chlorku amonu w THF (tetrahydrofuranie). **Wskazówka:** THF stabilizuje jeden z produktów poprzez tworzenie adduktu typu kwas-zasada Lewisa.

8.13 Narysuj molekularne struktury borazyny i jej symetrycznie trójpodstawionej chloropochodnej.

Katalizatory są substancjami, które przyspieszają szybkości reakcji przez umożliwienie ich biegu drogą o niższej energii. Katalityczna aktywność katalizatorów jest zwykle określana przez częstość obrotów (ang. *turnover frequency*, TOF), obliczaną przez podzielenie liczby moli produktu przez liczbę moli aktywnego katalizatora i przez czas (TOF = liczba moli produktu/(mol katalizatora × czas)). Typową w przebiegu hydrolizę BNH_6 przeprowadzono w 10,0 mL wody, używając 100,0 mM BNH_6 i 5,0 mg katalizatora CuPt/C (nanocząstek stopu CuPt naniesionych na sadzę, zawierającą 8,2 mas% atomów Pt). W ciągu 5 minut powstało 67,25 mL gazowego wodoru.

8.14 Zakładając, że reakcja katalityczna przebiega w warunkach normalnych (1 atm i 273,15 K), **oblicz** wartość TOF (min^{-1}) katalizatora CuPt/C, **odnosząc ją wyłącznie do atomów Pt,** dla hydrolizy BNH_6, na podstawie objętości wydzielonego wodoru.

W wyniku szczegółowej analizy krystalograficznej zsyntetyzowanych nanocząstek stopu Cu*x*Pt*y* (indeksy dolne oznaczają procenty molowe atomów w strukturze stopu), określono, że komórka elementarna sieci regularnej ściennie centrowanej (ang. *face centered cubic*, fcc) jest tworzona przez atomy Pt, i uważa się, że atomy Pt na ścianie komórki elementarnej fcc są zastępowane przez atomy Cu, z wytworzeniem nanocząstek stopu Cu*x*Pt*y* z przemieszczeniem atomów. Na podstawie tych informacji odpowiedz na następujące pytania/polecenia:

8.15 Wyznacz skład nanocząstek stopu poprzez określenie wartości x i y w składzie stopu Cu_xPt_y.

8.16 Naszkicuj kształt opisanej krystalicznej komórki elementarnej Cu_xPt_y nanocząstek stopu poprzez pokazanie rozmieszczenia atomów w tej komórce.

8.17 Inny stop ma skład Cu_2Pt_1. Załóż, że stop ten charakteryzuje się także komórką elementarną typu fcc o długości krawędzi 380 pm, ale atomy Cu i Pt są losowo rozłożone w pozycjach atomowych. **Oblicz** gęstość tego stopu w g/cm^3.

ZADANIE 9

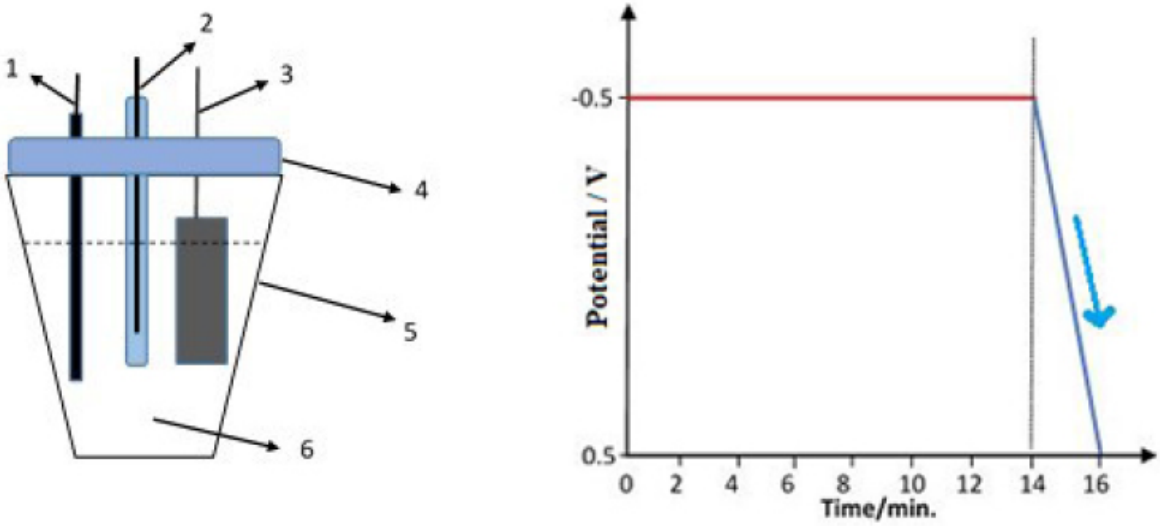
Ilościowe oznaczanie metali ciężkich

W celu określenia ilościowej zawartości jonów metali ciężkich w zbiorniku ze ściekami z fabryki, analityk przeprowadził następujące etapy badań w 298 K:

Etap 1) Próbki, każda o objętości 10 mL, zostały pobrane z pięciu różnych obszarów zbiornika, wymieszane w zlewce o poj. 100 mL, a następnie mieszane przez 5 minut za pomocą mieszadła magnetycznego.

Etap 2) Ze 100 mL zlewki pobrano próbkę o obj. 10 mL i dodano. mieszając, 142 mg of Na_2SO_4, po czym roztwór przeniesiono do trójelektrodowego naczynka elektrolitycznego, pokazanego na rys. 1a. W tym elektrochemicznym naczynku: drucik Pt, Ag/AgCl (3 M KCl) i folia Pt służyły jako elektrody, odpowiednio: pracująca, odniesienia i przeciwleektroda.

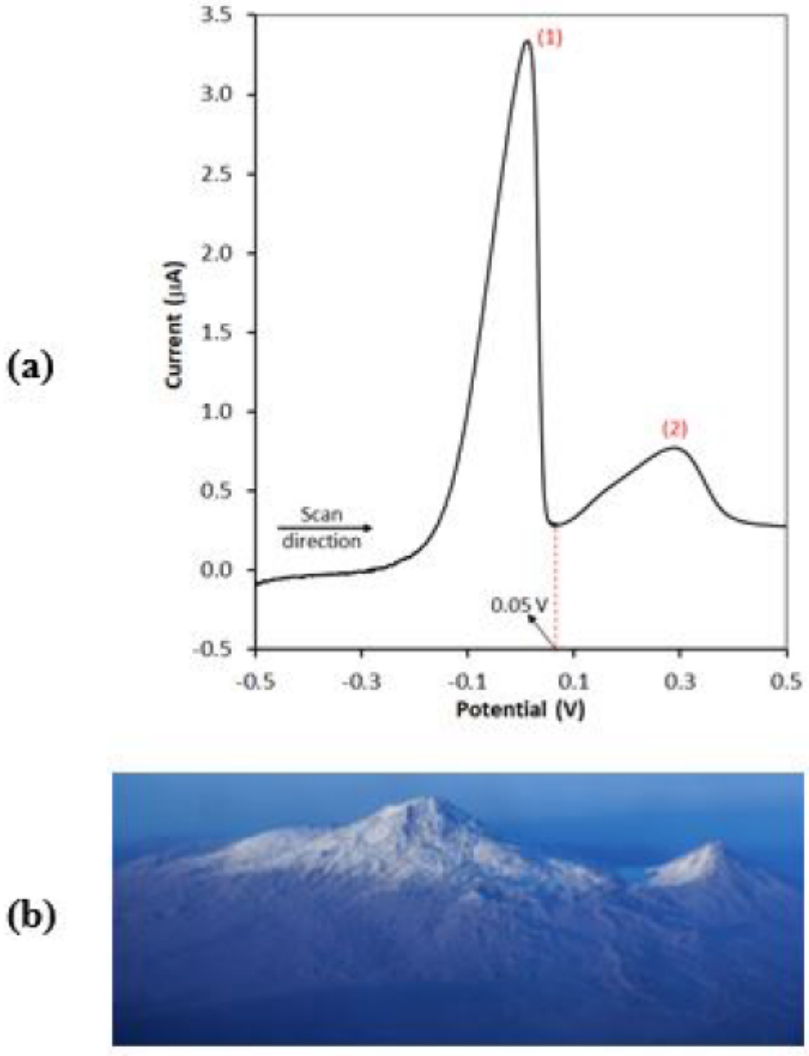
Etap 3) Trzy elektrody połączono z potencjostatem i przez 14 minut narzucano stały potencjał -0,5 V względem Ag/AgCl, jak pokazano to na rys. 1b (linia pozioma). Uznano, że 14 minut to czas wystarczający dla całkowitego przebiegu oczekiwanych reakcji elektrochemicznych.



Rysunek 1. a) Schemat naczynka elektrochemicznego; 1) Elektroda pracująca (drucik Pt), 2) elektroda odniesienia (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) elektroda pomocnicza (folia Pt), 4) pokrywka naczynka, 5) naczynko elektrochemiczne, 6) 10 mL roztworu próbki. **b)** Zmiana potencjału elektrody pracującej w funkcji czasu. Oś *y*: potencjał/V vs. Ag/AgCl, oś *x*: czas/min.

Etap 4) Elektrody zostały opłukane wodą destylowaną, umieszczone w innym naczynku elektrochemicznym, zawierającym 10 mL 0,1 M roztworu H_2SO_4; potencjał był teraz zmieniany między -0,5 i +0.50 V, jak pokazano na rysunku 1b (linia zstępująca w ciągu 2 min.). Odpowiadające temu eksperymentowi dane prąd vs. potencjał pokazano na rys. 2a, a

ich kształt przypomina piękny widok *Mount Ararat* (*Ağrı Dağı*), najwyższej góry w Turcji (rysunek 2b).



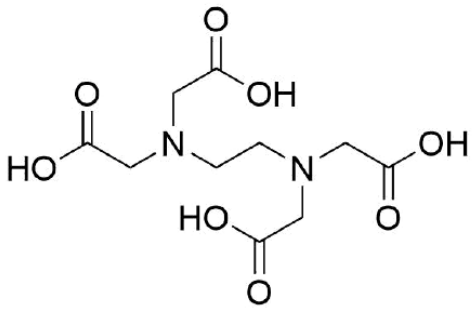
Rysunek 2. a) Przebieg zależności między zmieniającym się potencjałem elektrody pracującej a prądem w 0,1 M roztworze H_2SO_4 po utrzymywaniu potencjału przy stałej wartości –0.50 V dla 10 mL próbki ścieków, jak pokazano na rys. 1b (linia pozioma). Oś *y*: prąd/μA, oś *x*: potencjał/V vs. Ag/AgCl, b) Widok na szczyty: Wielki i Mały Ararat.

Etap 5) Pobraną inną 10 mL próbkę roztworu przygotowanego w *etapie 1* i potraktowaną ją kolejno tak, opisano w *etapie 2 i 3.* Elektrody opłukano wodą destylowaną i umieszczono w 10 mL 0,1 M roztworu H_2SO_4. Następnie potencjał elektrody pracującej utrzymywano na stałej wartości +0,05 V przez 14 minut. Przyjęto, że 14 minut to czas wystarczający do pełnego przebiegu oczekiwanych reakcji elektrochemicznych.

Etap 6) Po przeprowadzeniu *etapu 5,* roztwór w naczynku elektrochemicznym umieszczono w odpowiednim piecu i odparowano w 150°C, do otrzymania suchej pozostałości.

Etap 7) 5 mL roztworu kwasu etylenodiaminatetraoctowego (EDTA, H_4Y) (Rysunek 3) dodano do stałej substancji otrzymanej w etapie 6 i całość wytrząsano do jej rozpuszczenia.

Wiadomo, że 1 mL roztworu EDTA jest równoważny 3.85 mg/mL $BaCO_3$. Następnie doprowadzono pH roztworu do 10,0. Nadmiar EDTA odmiareczkowano mianowanym 0,0010 M roztworem $Ni(NO_3)_2$ i zaobserwowano, że do osiągnięcia punktu końcowego zostało zużyte zostało 95,60 mL roztworu $Ni(NO_3)_2$.



Rys. 3. Budowa cząsteczki EDTA

• W wodzie nasyconej H_2S, równowagowe stężenie [H_2S] wynosi 0,1 M.

Iloczyny rozpuszczalności: $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$

Stałe dysocjacji $K_{a1}(H_2S) = 9{,}6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1{,}3 \times 10^{-14}$

Reakcja	E°/V (dla 298 K)
$2H_2O(c)+2e^- \rightarrow H_2(g)+2OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq)+2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq)+e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^- \rightarrow 2H_2O(c)$	+1,23

9.1. Który proces może być przypisany któremu pikowi 1 i pikowi 2, odpowiednio, na rys. 2a ? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Cu

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Cu / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Ni

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu

☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu

☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Cu / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Ni

9.2. Które stwierdzenie jest właściwe, jeśli przyłożony zostanie potencjał –1,2 V zamiast -0,5 V w pierwszym etapie (linia pozioma) na rysunku 1b? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

☐ wydzielanie NO

☐ wydzielanie NO_2

☐ wydzielanie azotu

☐ wydzielanie tlenu

☐ wydzielanie wodoru

9.3. Oblicz szybkość zmian potencjału odpowiadającą danym pokazanym na rys. 2a, w jednostkach mV/s, dla 298 K.

Zmierzony potencjał podanego niżej ogniwa wynosi 0,437 V:

$$Pt,H_2\ (0{,}92\ bar)|HCl(1{,}50\times10^{-2}M),AgCl(nas)|Ag$$

9.4. Oblicz wartość standardowego potencjału elektrodowego (V) półogniwa:

$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-\ (aq)$ dla 298 K.

UWAGA: Musisz podać wszystkie swoje obliczenia.

9.5. Który z poniższych opisów jest głównym celem etapu 5 w tej analizie? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu stopu Ni–Cu

☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu Ni

☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu i Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

☐ Electrochemiczne roztwarzanie do roztworu Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

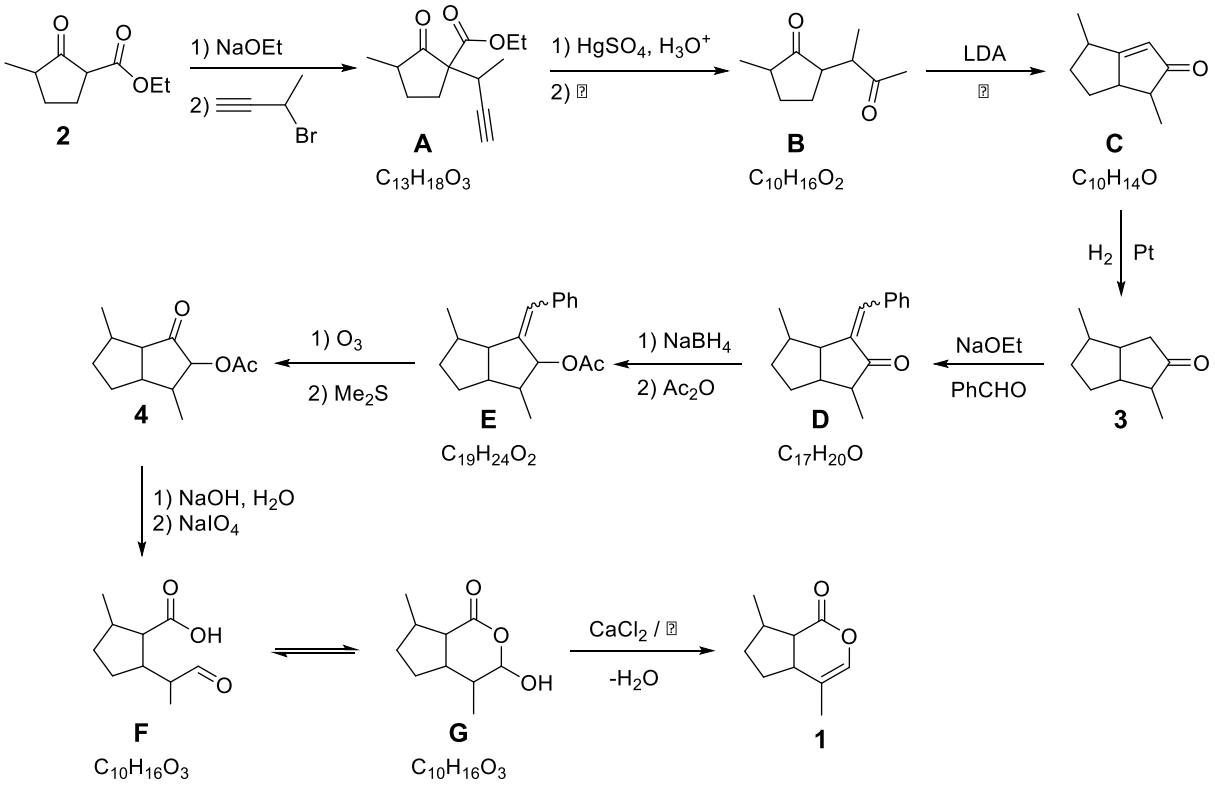
9.6 Zapisz w Arkuszu Odpowiedzi**,** w postaci jonowej, równania przebiegające w trakcie reakcji kompleksowania i odmiareczkowania nadmiaru w etapie 7.

9.7 Oblicz stężenie Ni^{2+} w *mg/L* w ściekach fabrycznych. *Uwaga:* Musisz pokazać wszystkie swoje obliczenia.

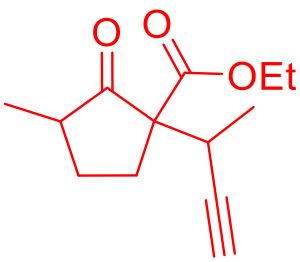
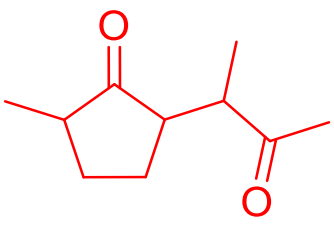
9.8 Oblicz minimalną wartość pH odpowiadającą rozpoczęciu strącania się jonów Ni^{2+} w roztworze otrzymanym *etapie 5,* w wyniku nasycania roztworu gazowym H_2S aż do osiągnięcia stanu nasycenia. Jeśli nie możesz rozwiązać problemu **9.7**, użyj w tym zagadnieniu wartości 20 *mg/L* Ni^{2+} dla próbki. *Uwaga:* Musisz pokazać wszystkie obliczenia.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

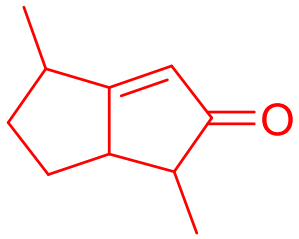
ZADANIE 1



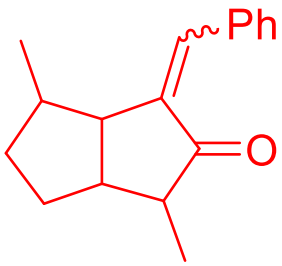
1.1.

A	B
	

C

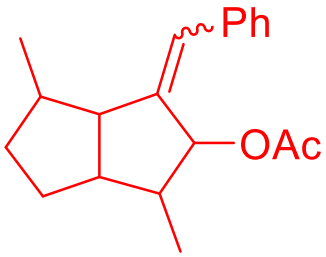


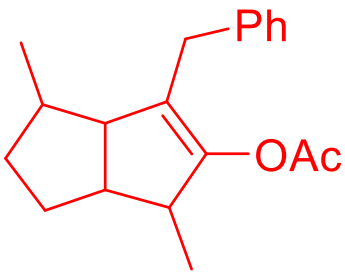
D



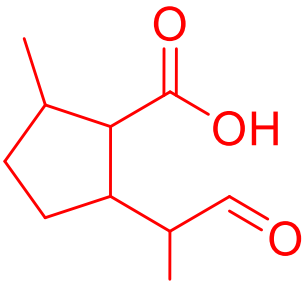
.

E

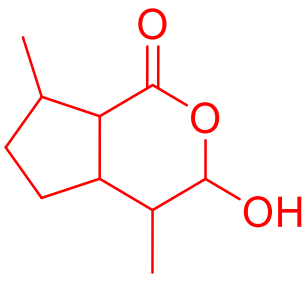


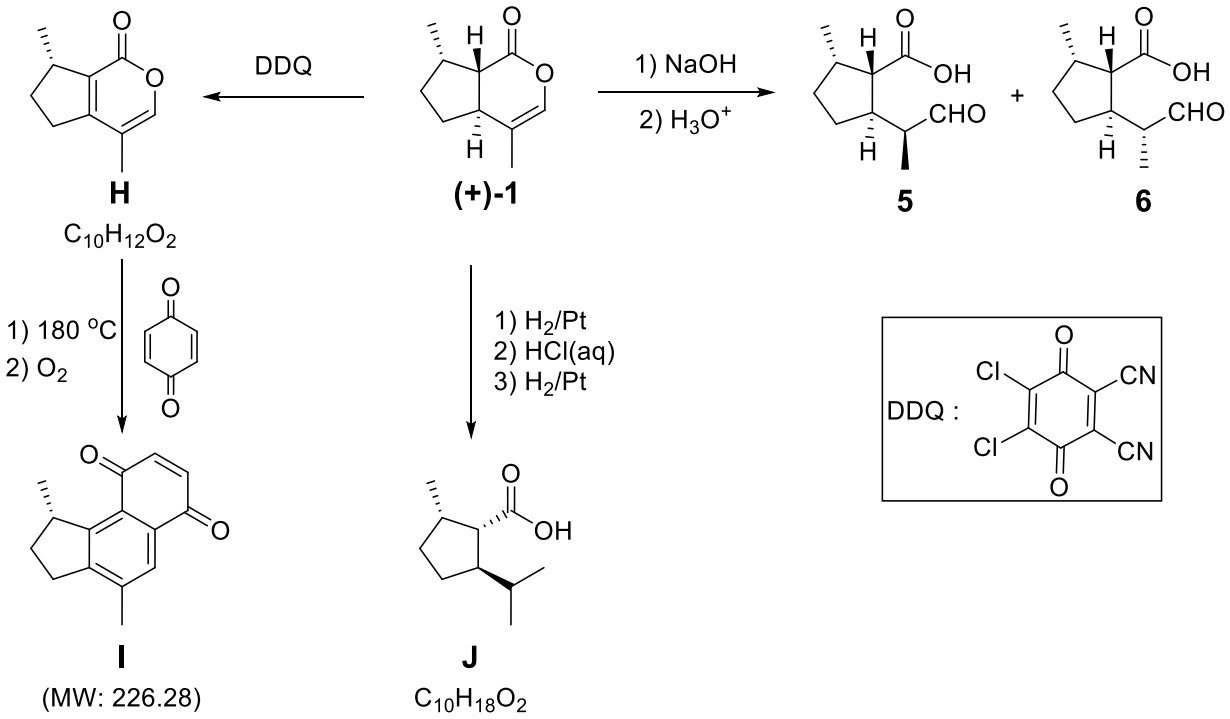


F



G

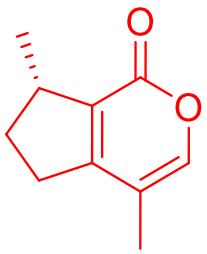
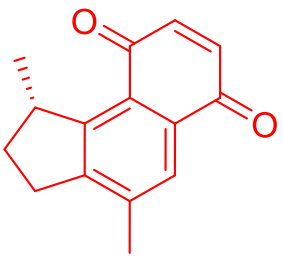


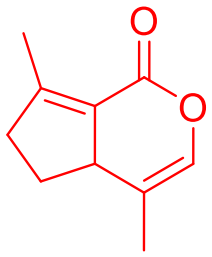
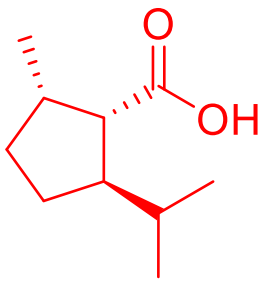


1.2.

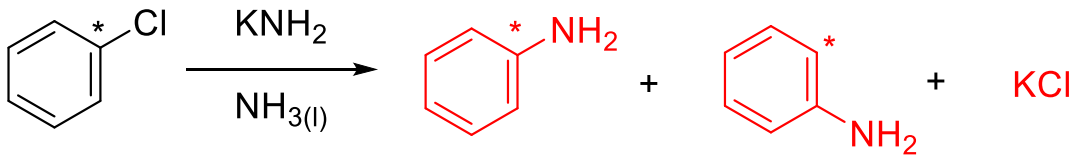
☐	Enancjomery
☒	Diastereoizomery
☐	Te same związki
☒	Stereoizomery

1.3.

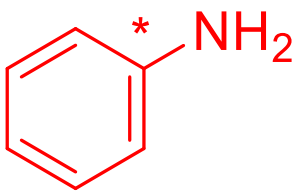
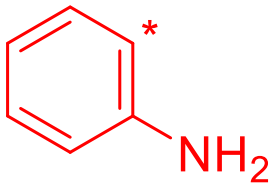
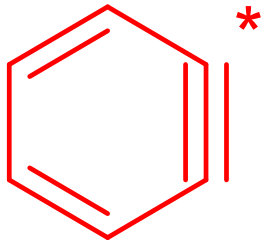
H	**I**
	
Przyznawano połowę punktów za sprzężony produkt utleniania przez pierścień pięcioczłonowy	

	
J 	

Zadanie 2

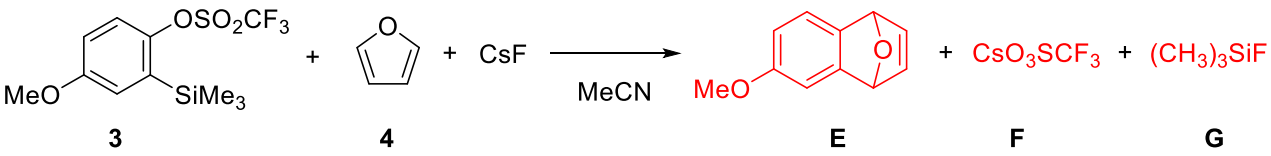


2.1.

A	B
	 B
C	**D**
KCl or	

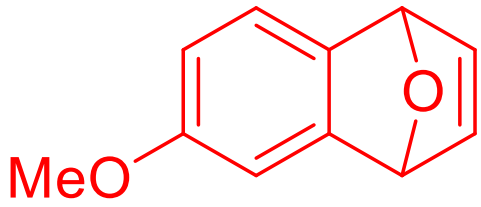
2.2.

Rozważając jedynie **A**:	Rozważając jedynie **B**:
☐ Związek **1**	☒ Związek **1**
☒ $BaCO_3$ (Partia **1**)	☐ $BaCO_3$ (Partia **1**)
☐ Związek **2**	☐ Związek **2**
☐ $BaCO_3$ (Partia **2**)	☒ $BaCO_3$ (Partia **2**)

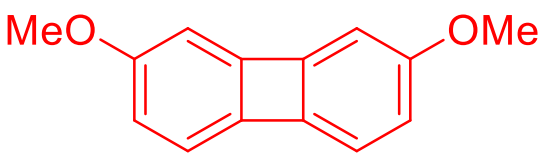
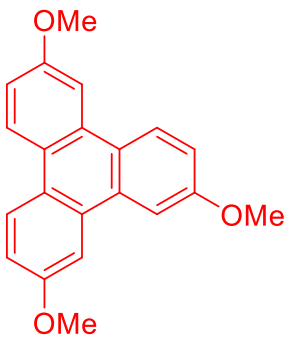


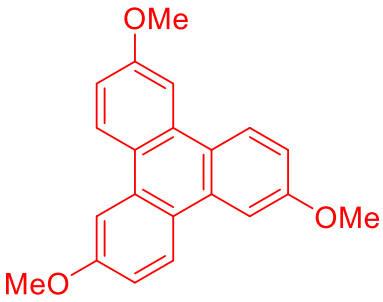
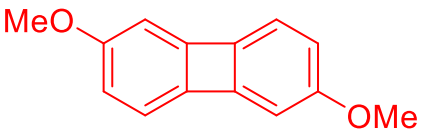
3 **4** **E** **F** **G**

2.3.

E  	**F** CsO_3SCF_3 lub $Cs^+ CF_3SO_3^-$ lub CsOTf
G $(CH_3)_3SiF$ lub Me_3SiF	

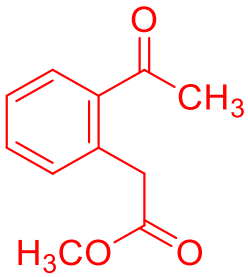
2.4.

H  	**I** 

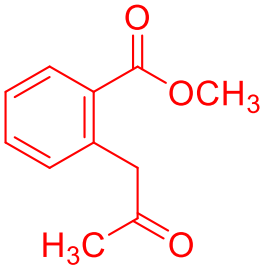
J 	**K** 

2.5.

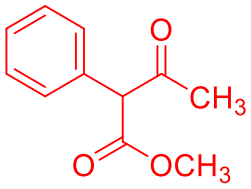
L



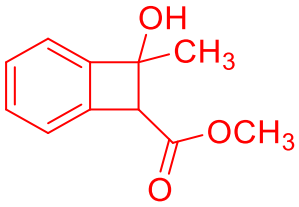
Maksymalną liczbę punktów przyznawano także za izomer:



Uznawano także za częściowo prawidłowe następujące struktury:



lub



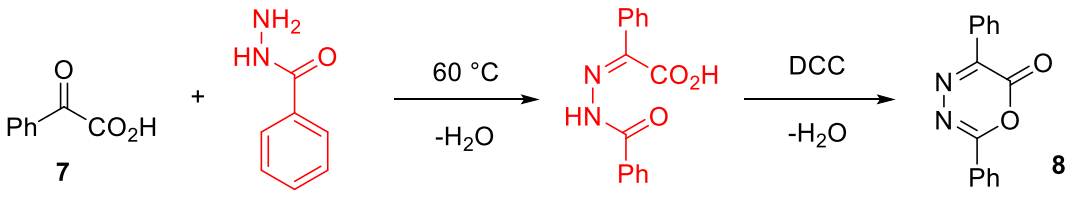
2.6.

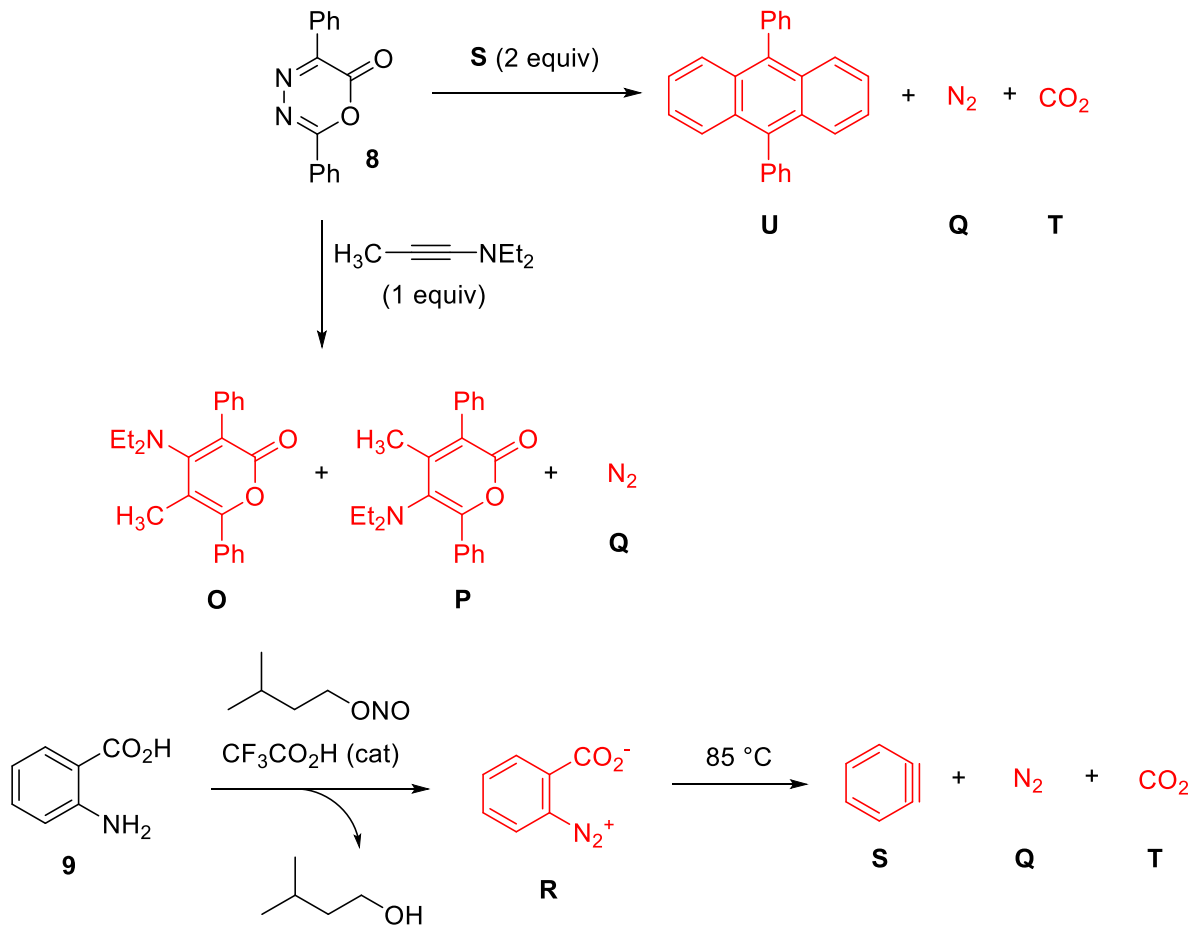
☐ F^- hydrolizuje grupę trifluorometanosulfonianową (O_3SCF_3) związku **5**.

☒ F^- atakuje grupę $-SiMe_3$ związku **5**.

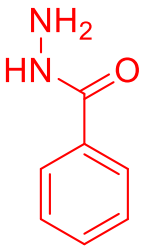
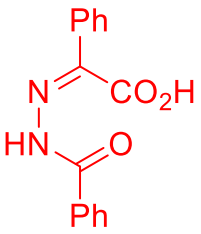
☒ F^- działa jako zasada deprotonująca **6**.

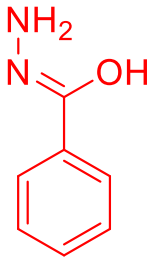
☐ F^- działa jako nukleofil i atakuje grupę estrową **6**.

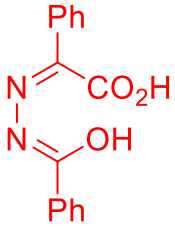




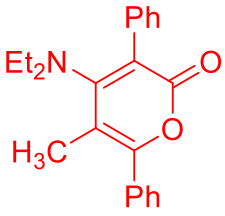
2.7

M	**N**
 *Przyznawano maksymalną liczbę punktów również za tautomer:*	 *Przyznawano maksymalną liczbę punktów również za tautomer:*

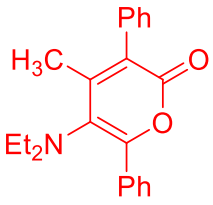




O i **P**

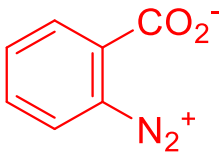


i

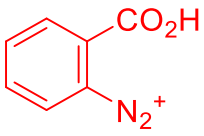


Q

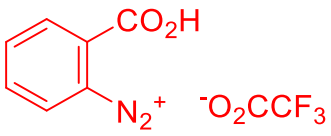
R



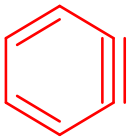
Uznawano także struktury:

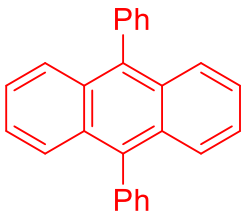
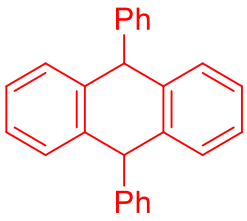


or

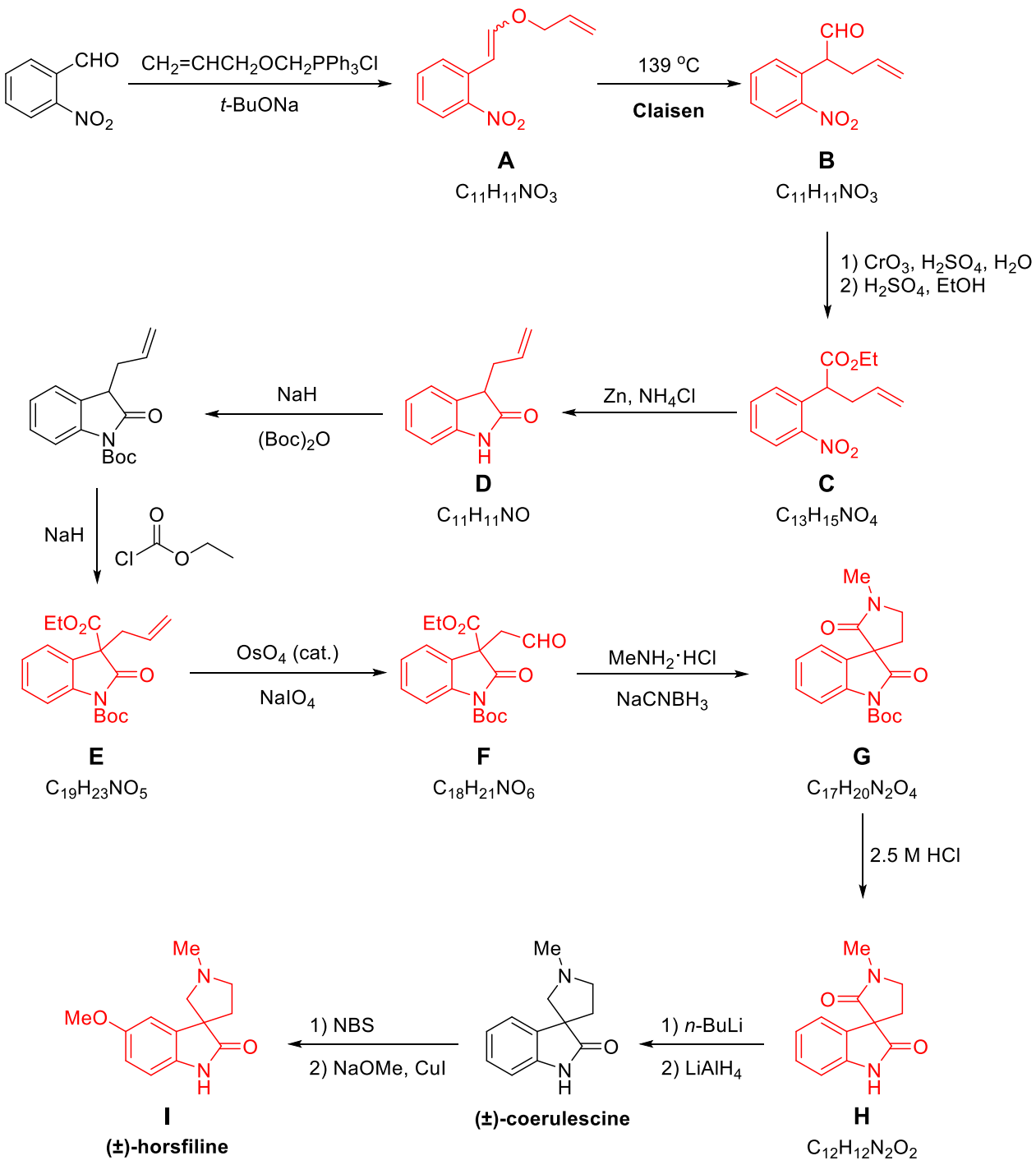


S

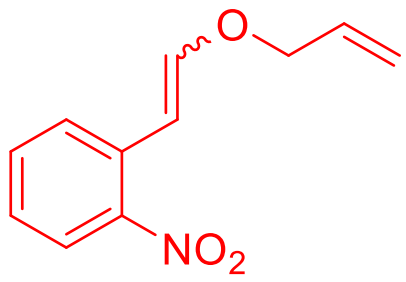
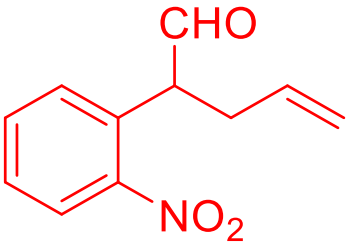


T	U
CO_2	 *Połowę punktów przyznawano za strukturę:* 

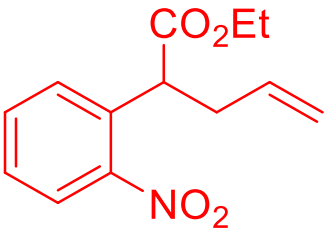
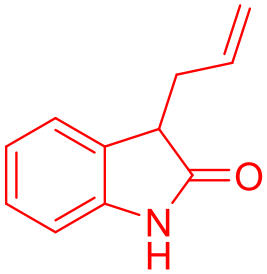
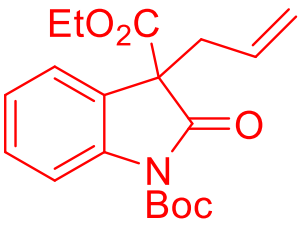
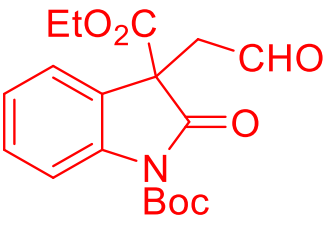
Zadanie 3

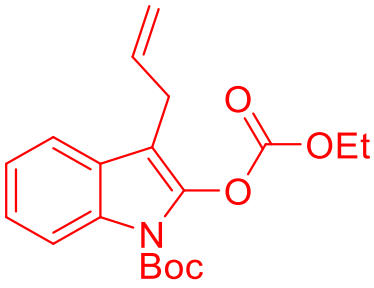
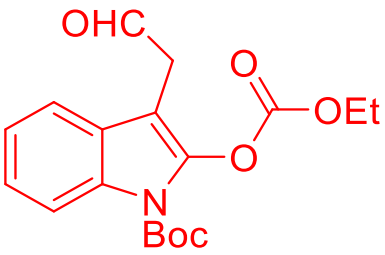

CHO
NO2
CH2=CHCH2OCH2PPh3Cl
t-BuONa
A
C11H11NO3
139 °C
Claisen
B
C11H11NO3
1) CrO3, H2SO4, H2O
2) H2SO4, EtOH
CO2Et
NO2
C
C13H15NO4
Zn, NH4Cl
D
C11H11NO
NaH
(Boc)2O
Boc
NaH
Cl
E
C19H23NO5
OsO4 (cat.)
NaIO4
F
C18H21NO6
MeNH2·HCl
NaCNBH3
G
C17H20N2O4
2.5 M HCl
H
C12H12N2O2
1) n-BuLi
2) LiAlH4
(±)-coerulescine
1) NBS
2) NaOMe, CuI
MeO
I
(±)-horsfiline

3.1.

A	B
	

3.2.

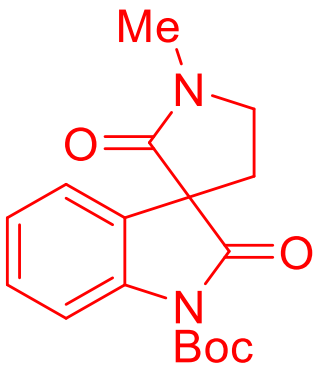
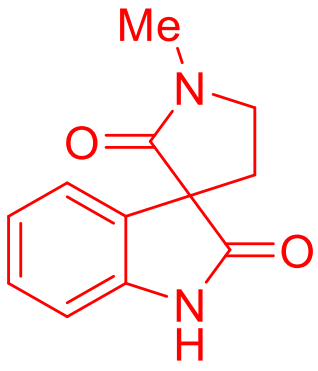
C	D
	
E	**F**
	

Za częściowo poprawną uznawano odpowiedź:  	*Za poprawną odpowiedź uznawano także tautomer:* 

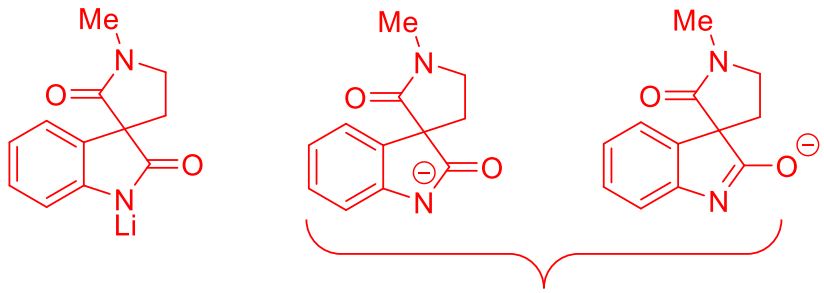
3.3..

☒ Tworzenie iminy, następnie redukcja i następnie amidacja
☐ Amidacja, następnie tworzenie iminy i potem redukcja
☐ Redukcja, następnie amidacja, potem tworzenie iminy

3.4.

G	**H**
 	

3.5.

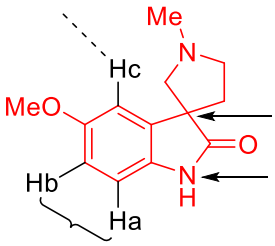


acceptable

Regioselective reduction of carbonyl group can be achieved via lithiation of free NH.

3.6.

7.05 ppm
(d, *J* = 1.4 Hz)

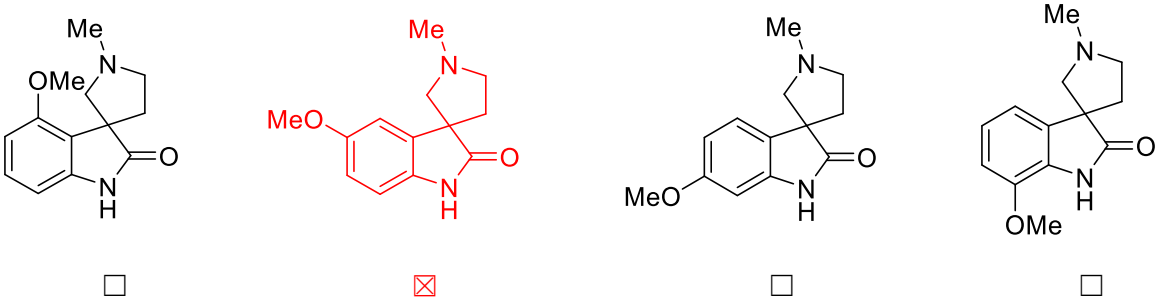


Weaker *ortho, para* director.

Stronger *ortho, para* director.
Since the nitrogen of amide is attached to the ring, it is *ortho*- and *para*-director. The unshared pair of electrons on the nitrogen activates the ring through resonance effects. Thus, bromination followed by methoxylation occurs in the *para*-position.

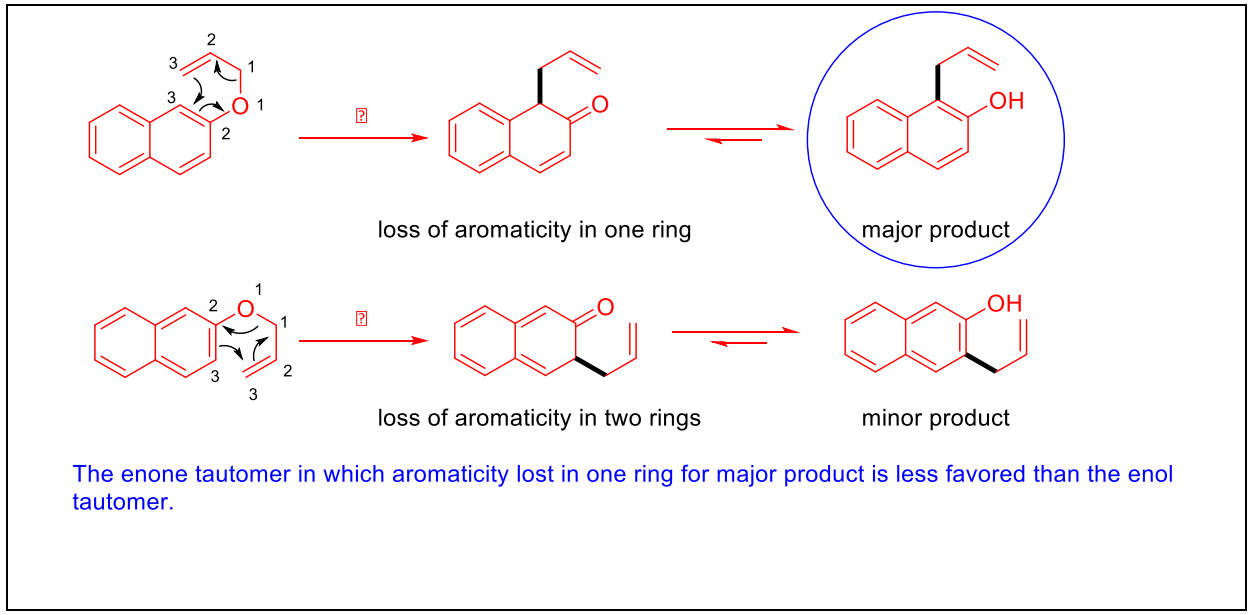
Ha and Hb protons show
AB system
at 6.78 ppm (d, *J* = 8.0 Hz)
and 6.72 ppm (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz).

NMR data are compatible with this structure,
but not compatible with the possible *ortho*-substitute product.



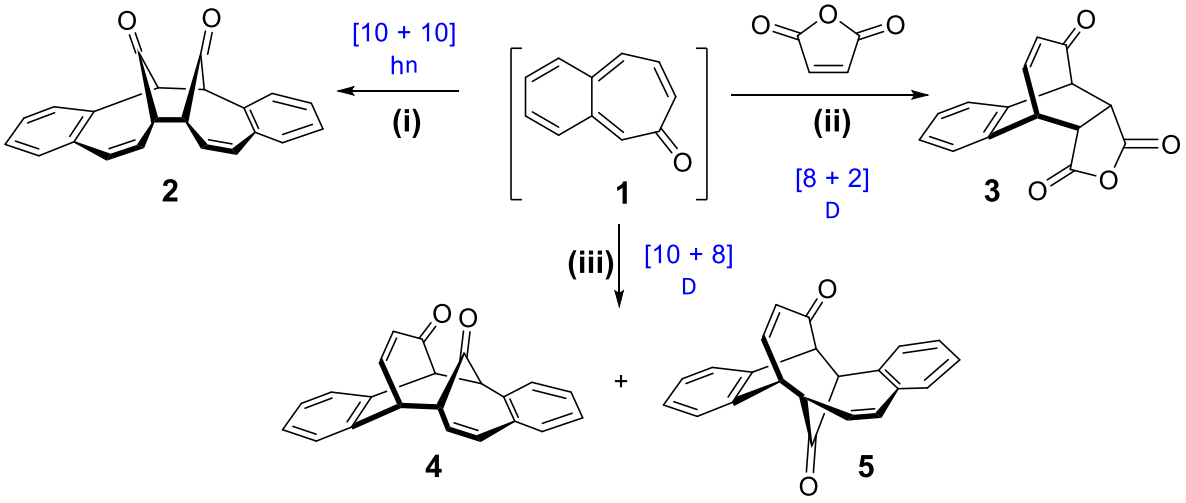
☐ ☒ ☐ ☐

3.7.



The enone tautomer in which aromaticity lost in one ring for major product is less favored than the enol tautomer.

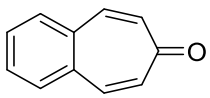
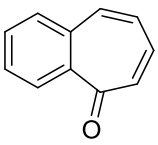
ZADANIE 4



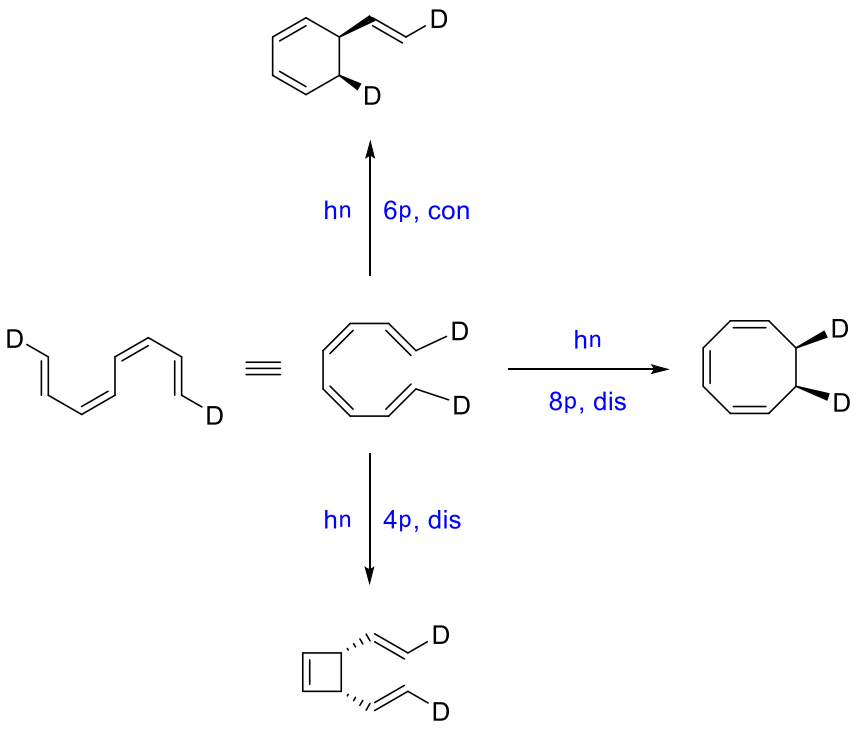
4.1.

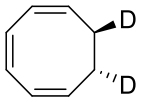
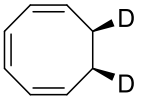
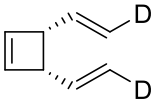
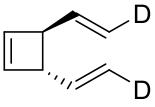
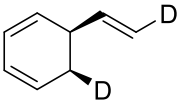
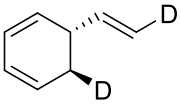
Reakcja	Produkt	[? + ?] cykloaddycja	Δ lub hν
i	**2**	[10 + 10] ([6 + 6] także uznawane).	$h\nu$
ii	**3**	[8 + 2] ([4 + 2] także uznawane).	Δ
iii	**4**	[10 + 8] ([6 + 4] także uznawane).	Δ
	5	[10 + 8] ([6 + 4] także uznawane).	Δ

4.2.

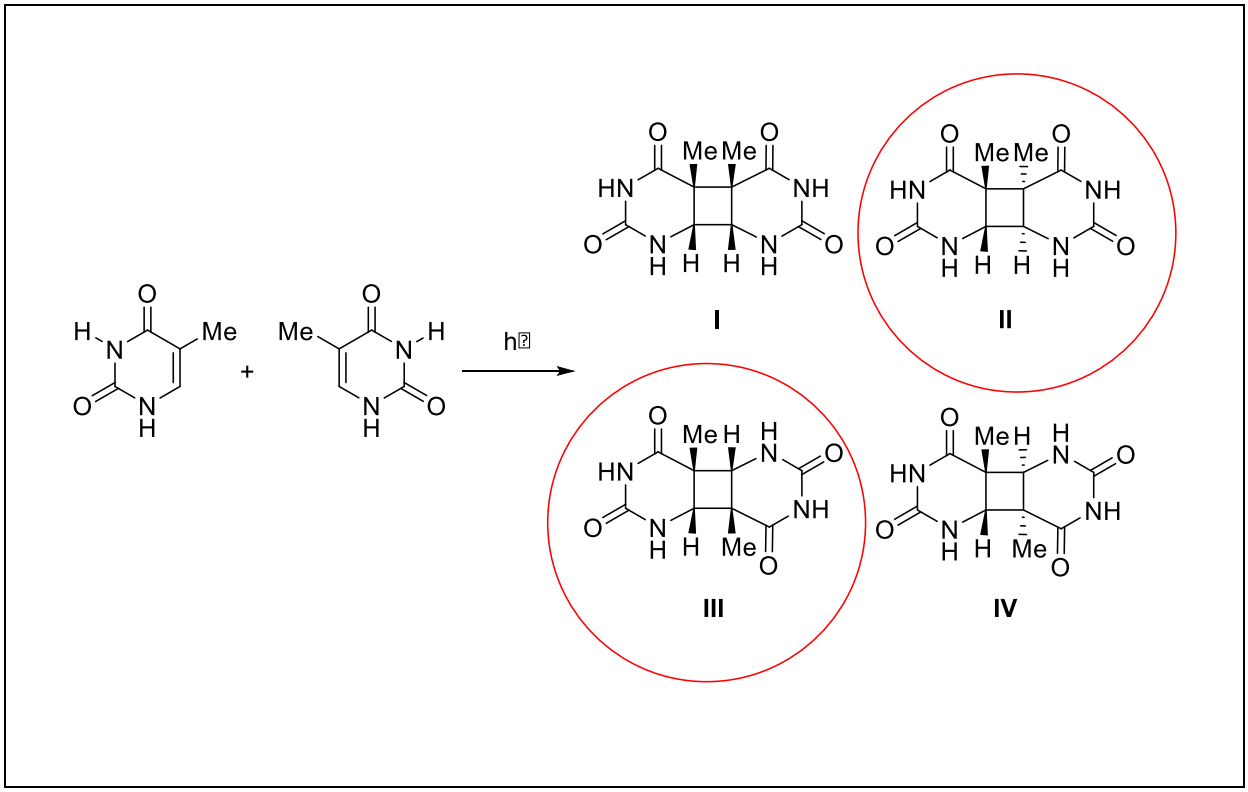
A	**B**
	

4.3.

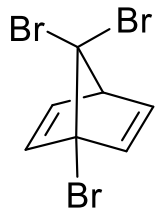
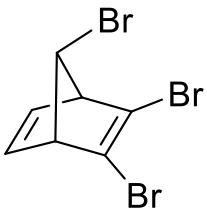
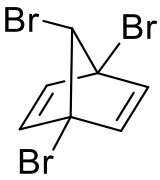


☐		☒	
☒		☐	
☒		☐	

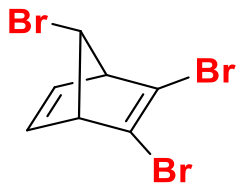
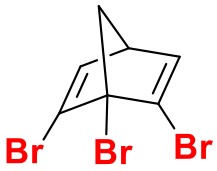
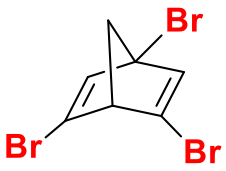
4.4.



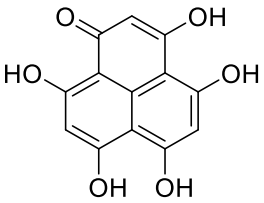
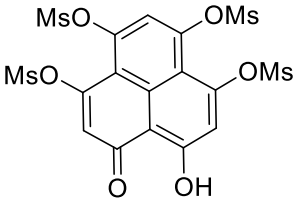
4.5.

6	**7**	**8**
		
5 sygnałów w ^{13}C-NMR	4 sygnały w ^{13}C-NMR	4 signały w ^{13}C-NMR

4.6.

C	D	E
		

4.7.

12	13
	 Ms = $MeSO_2$
4 sygnały w ^{13}C-NMR 2 sygnały w ^{1}H-NMR	10 sygnałów w ^{13}C-NMR 5 sygnały w ^{1}H-NMR .

ZADANIE 5

5.1.

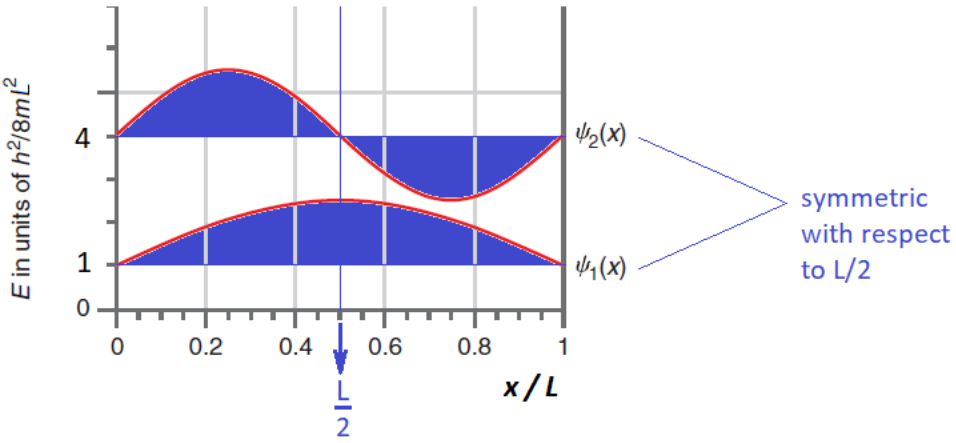
☐ **a)** i oraz ii	☐ **b)** i oraz iii	☒ **c)** i oraz iv	☐ **d)** i oraz v
☐ **e)** ii oraz iii	☐ **f)** ii oraz iv	☐ **g)** ii oraz v	☐ **h)** iii oraz iv
☐ **j)** iii oraz v	☐ **k)** iv oraz v		

5.2.

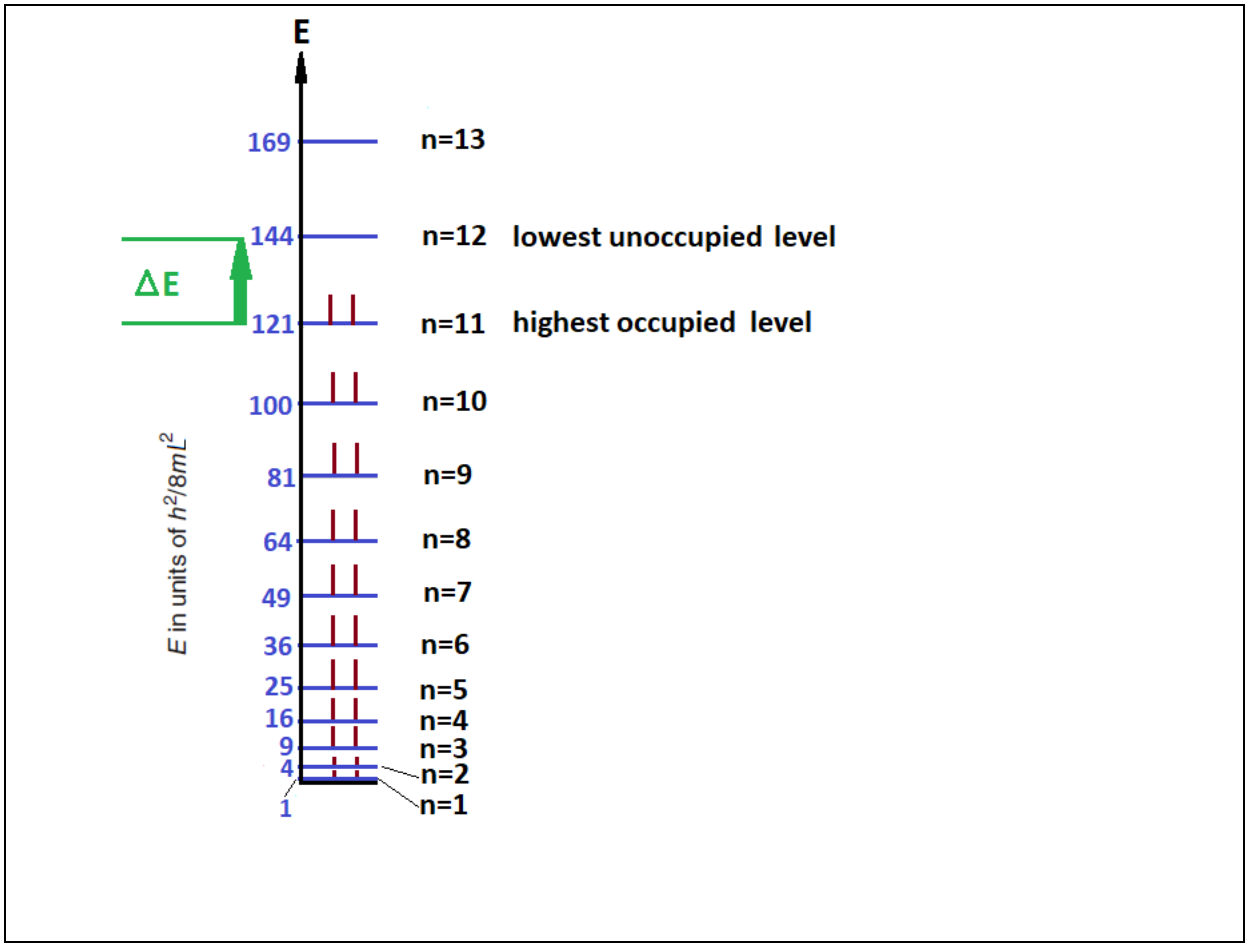
$L = 1{,}40 \times 22 = 30{,}8$ Å

$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2} = n^2\ (6{,}351 \times 10^{-21})$ J $E_1 = 6{,}351 \times 10^{-21}$ J $E_2 = 2{,}540 \times 10^{-20}$ J

5.3.



5.4.



5.5. Obliczenia:

$$E_{\pi(całk)} = 2 \sum_{i=1}^{zajęte\ poziomy} E_i$$

E_π (całk) = 2 × (E_1+E_2+E_3+E_4+E_5+E_6+E_7+E_8+E_9+E_{10}+E_{11}) = 6,427 × 10^{-18} J

5.6. Obliczenia:

Liczby kwantowe dla najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego wynoszą, odpowiednio, 11 i 12:.

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = E_n = \frac{12^2h^2}{8m_eL^2} - \frac{11^2h^2}{8m_eL^2} = \frac{23h^2}{8m_eL^2} = \frac{hc}{\lambda}$$ zatem,

$$\lambda = \frac{8m_ecL^2}{23h}$$ **=1360 nm**

5.7. Obliczenia

$$E_{n_x,n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} = \left[\frac{n_x^2}{26^2} + \frac{n_y^2}{3^2}\right]$$ **6,025 × 10^{-18} J, gdzie** L_x i L_y powinny być podane w Å.

Liczby kwantowe i energie najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego wynoszą:

n_x = 11, n_y = 1 i **n_x = 12, n_y = 1**

$$E_{11,1} = \left[\frac{11^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2}\right]$$ **6,025 × 10^{-18} J = 17,48 × 10^{-19} J**

$$E_{12,1} = \left[\frac{12^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2}\right]$$ **6,025 × 10^{-18} J = 19,53× 10^{-19} J**

Długość fali dla przejścia energetycznego wynosi:

$\Delta E = E_{12,1} - E_{11,1}$= (19.53 – 17.48) × 10^{-19} J = 2.050 × 10^{-19} J
$\Delta E = E_{photon} = (hc)/\lambda$ i $\lambda = (hc)/\Delta E$ = 9,69 × 10^{-7} m, λ = 969 nm

5.8. Obliczenia

$$\Delta E = \left[\frac{12^2}{L_x^2} + \frac{1^2}{L_y^2} - \frac{11^2}{L_x^2} - \frac{1^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} = \left[\frac{23}{L_x^2}\right]$$ **6,025 × 10^{-18} =** $\frac{1{,}386 \times 10^{-18}}{L_x^2}$ **(L_x w Å)**

$\Delta E = E_{photon} = (hc)/\lambda \rightarrow$ $\frac{1{,}386 \times 10^{-18}}{L_x^2} = \frac{6{,}626 \times 10^{-34} \times 2{,}998 \times 10^{8}}{455 \times 10^{-9}}$

L_x = 1,782 × 10^{-9} m L_x = 17,82 Å

ZADANIE 6

6.1. Obliczenia:

Na podstawie prawa Hessa:

$$\boldsymbol{\Delta H(3) - 2\times\Delta H(2) + 12\times\Delta H(4) - \Delta H(1) = -2\times\Delta H_{sub}\ (H_3BO_3)}$$

$$\boldsymbol{\Delta H_{sub}\ (H_3BO_3) = 25\ kJ\ mol^{-1}}$$

6.2. Obliczenia:

$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - (\Delta n_{gaz})RT$
$RT = 8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 300\ K = 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta U = \Delta H - (\Delta n_{gaz}) \times 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta U(2) = -112{,}5\ kJ - (3\ mol) \times 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1} = -120{,}0\ \text{kJ}$
$\Delta U(4) = -92{,}3\ kJ - (0) \times 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1} = -92{,}3\ \text{kJ}$

6.3. Obliczenia:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \rightarrow \frac{250\ J}{q_C} = \frac{1000\ K}{300\ K} \rightarrow |q_C| = 75\ J$$
$$|w| = q_H - |q_C| = 250\ J - 75\ J = 175\ J$$

6.4. Obliczenia:.

$$\boldsymbol{sprawność} = \frac{|w|}{|q_H|} = \frac{175\ J}{250\ J} = \mathbf{0,70}$$

6.5. <u>Obliczenia</u>:

$$\Delta S = \frac{dq_{odwrac}}{T}$$

Dla A→B

$$\boldsymbol{\Delta S_{A\rightarrow B}} = \frac{250\,J}{1000\,K} = \mathbf{0,25\ J\ K^{-1}}$$

Dla D→C

$$\boldsymbol{\Delta S_{D\rightarrow C}} = \frac{-75\,J}{300\,K} = \mathbf{-\,0,25\ J\ K^{-1}}$$

6.6. Obliczenia:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, dla\ procesu\ izotermicznego\ \Delta H = 0, zatem\ \Delta G = -T\Delta S$

$\Delta \boldsymbol{G_{A\rightarrow B}} = -0{,}25\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times 1000\ \mathrm{K} = \mathbf{-250\ J}$

$\Delta \boldsymbol{G_{D\rightarrow C}} = -(-0{,}25\ \mathrm{J\ K^{-1}}) \times 300\ \mathrm{K} = \mathbf{75\ J}$

6.7. Obliczenia:

$$\Delta S = \frac{dq_{odwrac}}{T} = nR\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$0{,}25\ \mathrm{J\ K^{-1}} = 1\ \mathrm{mol} \times 8{,}314\ \mathrm{J\ mol^{-1}K^{-1}}\ \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$\ln\frac{V_B}{V_A} = 0{,}03007 \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = 1{,}03$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} \rightarrow \boldsymbol{\frac{P_A}{P_B} = 1{,}03}$$

6.8. Obliczenia:.

$$\frac{\mathbf{0,175\ kJ}}{\mathbf{25\ kJ\ mol^{-1}}} = \mathbf{7 \times 10^{-3}\ moli\ H_3BO_3\ uległo\ sublimacji}$$

$$\mathbf{(7 \times 10^{-3}) \times 3 = 21 \times 10^{-3}\ moli\ H_2\ powstało}$$

6.9. Obliczenia:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \rightarrow P = \frac{n \times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times T}{100\ \text{L}}$$

Dla 8930 K,

Dla $B_2H_6(g) \rightarrow P_{B_2H_6(g)} = \frac{0{,}38\ mol \times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 8930\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 2{,}784\ \text{atm} = 2.821\ bar$

Dla $H_2O(g) \rightarrow P_{H_2O(g)} = \frac{0{,}20\ \text{mol} \times 0.08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 8930\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 1{,}465\ \text{atm} = 1{,}484\ \text{bar}$

Dla 9005 K,

Dla $B_2H_6(g) \rightarrow P_{B_2H_6(g)} = \frac{0{,}49\ mol \times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 9005\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 3{,}618\ \text{atm} = 3{,}666\ \text{bar}$

Dla $H_2O(g) \rightarrow P_{H_2O(g)} = \frac{0{,}20\ \text{mol} \times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 9005\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 1{,}478\ \text{atm} = 1.498\ \text{bar}$

$$\boldsymbol{K_p\ dla\ 8930\ K} = \frac{(P_{H_2O(g)})^3}{(P_{O_2(g)})^3 \times P_{B_2H_6(g)}} = \frac{(1{,}484)^3}{(1)^3 \times 2{,}821} = \mathbf{1{,}159}$$

$$\boldsymbol{K_p\ dla\ 9005\ K} = \frac{(P_{H_2O(g)})^3}{(P_{O_2(g)})^3 \times P_{B_2H_6(g)}} = \frac{(1{,}498)^3}{(1)^3 \times 3{,}666} = \mathbf{0{,}917}$$

6.10. Obliczenia:

Do obliczenia $\Delta G°$ wykorzystujemy stałą równowagi K_p określoną przez gazowe składniki:

$$\Delta G° = -RT\ln K_p$$

$$\mathbf{\Delta G°\ dla\ 8930\ K} = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 8930\ \text{K ln } 1{,}159 = \mathbf{-10{,}956\ \ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\mathbf{\Delta G°\ dla\ 9005\ K} = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 9005\ \text{K ln } 0{,}917 = \mathbf{6{,}488\ \ kJ\ mol^{-1}}$$

6.11. Obliczenia:

$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$

$\Delta G°(8930\ \text{K}) = -10956\ \text{J mol}^{-1} = \Delta H° - 8930\ \text{K}\times\Delta S°$

$\Delta G°(9005\ \text{K}) = 6488\ \text{J mol}^{-1} = \Delta H° - 9005\ \text{K}\times\Delta S°$

$\boldsymbol{\Delta S° = -249,1\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}$

$\boldsymbol{\Delta H° = -2237,1\ \text{kJ mol}^{-1}}$

$\boldsymbol{\Delta G°(298\ K) = -2237{,}1\ \text{kJ mol}^{-1} - 298\ \text{K}\times(-0{,}2491\ \text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = -2162{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}}$

6.12.

	Uprzywilejowany	Nieuprzywilejowany
298 K	☒	☐
8930 K	☒	☐
9005 K	☐	☒
9100 K	☐	☒

6.13. Obliczenia:

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

$\Delta H° = \left[\Delta H_f(B_2O_3(s)) + 3\times\Delta H_f(H_2O(g))\right] - \left[\Delta H_f(B_2H_6(g)) + 3\times\Delta H_f(O_2(g))\right]$

$\Delta S° = \left[S°(B_2O_3(s)) + 3\times S°(H_2O(g))\right] - \left[S°(B_2H_6(g)) + 3\times S°(O_2(g))\right]$

$\boldsymbol{\Delta H_f(H_2O(g)) = -309{,}2\ kJ\ mol^{-1}}$

$\boldsymbol{S°(H_2O(g)) = 0{,}137\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}$

ZADANIE 7

7.1. Liczba elektronów π w H_2Pc = **18.**

7.2.

Jon centralny	Jon miedzi	Jon tytanu	Jon krzemu	Jon ceru

Liczba koordynacyjna	4	5	6	8

7.3.

Metal w związku chemicznym	2	3	5
Stopień utlenienia	+2	+4	+4

7.4.

Geometria	Związek
Oktaedr	4
Pryzmat kwadratowy	5
Piramida kwadratowa	3
Płaski kwadrat	2

7.5.

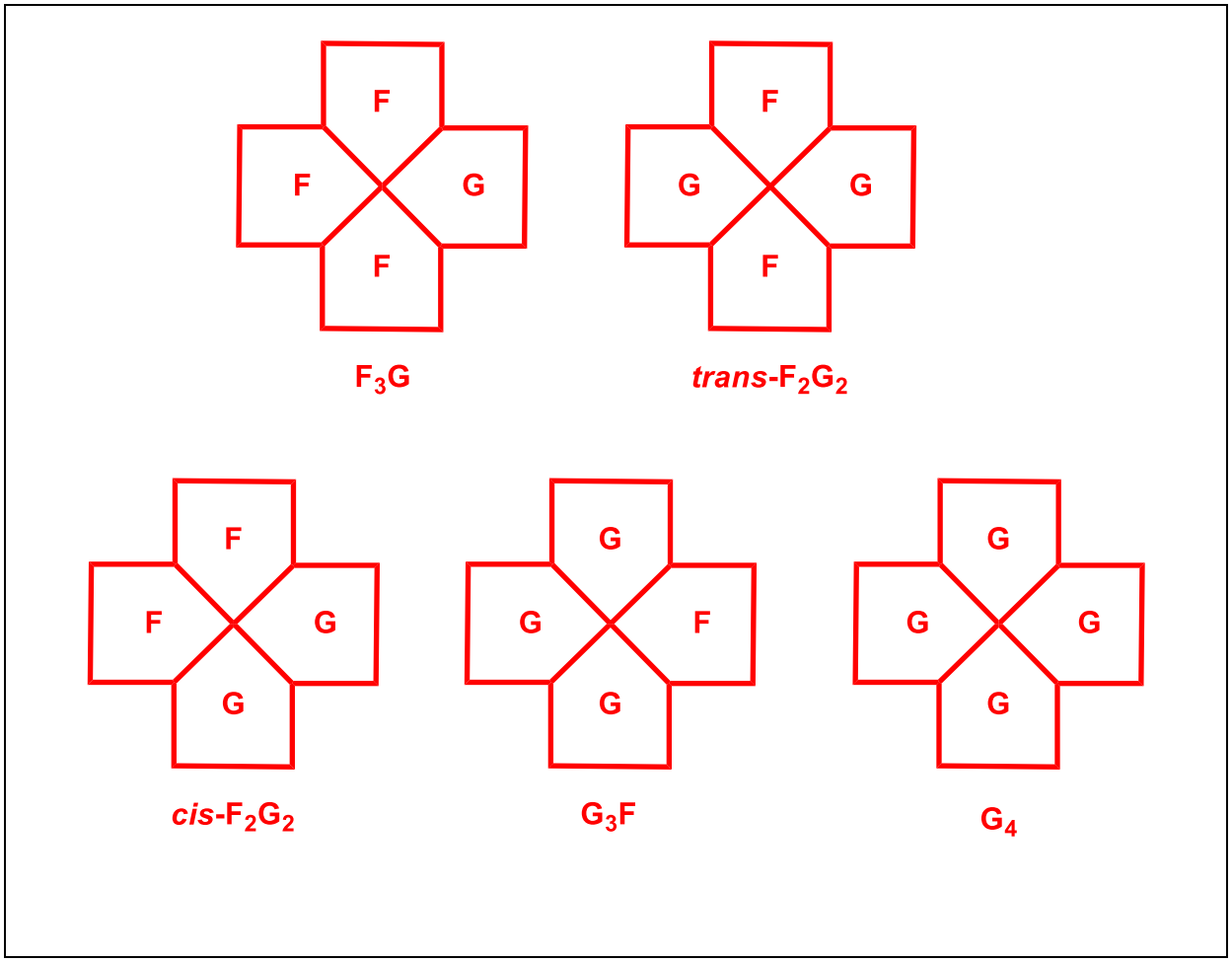
Związek	Właściwość magnetyczna
2	p
3	d
4	d
5	d

7.6.

Konfiguracja elektronowa: Si^{4+}: [He] $2s^2 2p^6$

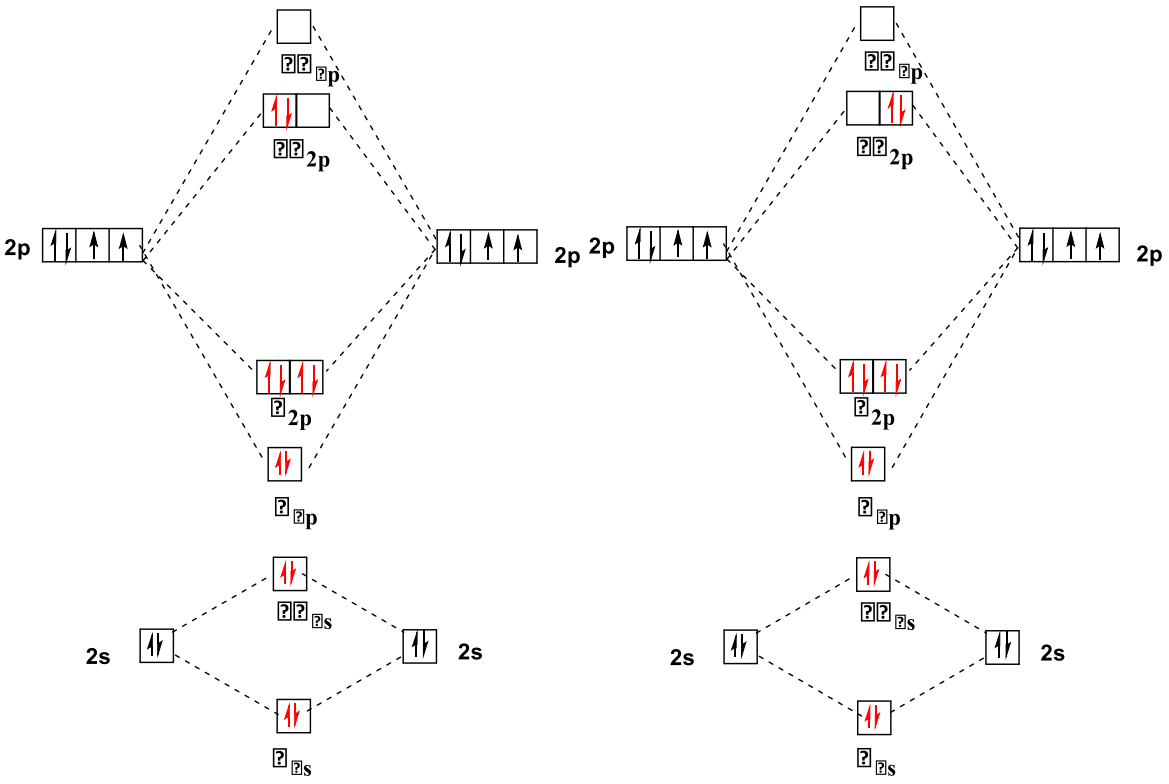
	n	l	m_l	m_s
Liczby kwantowe elektronów 2p	2	1	+1	+1/2
	2	1	0	+1/2
	2	1	-1	+1/2
	2	1	+1	-1/2
	2	1	0	-1/2
	2	1	-1	-1/2

7.7. Produkty:



7.8.

Diagram MO:



7.9. Obliczenia:

1 nm = 1 × 10^{-9} m and 1270 nm = 1.270 × 10^{-6} m

$E = h \times c \div \lambda$

E = (6,6261 × 10^{-34} J s) (2,9979 × 10^{8} m s^{-1}) ÷ 1,270 × 10^{-6} m = 1,564 × 10^{-19} J oraz

1,564 × 10^{-22} kJ

Dla 1 mola należy pomnożyć wynik przez liczbę Avogadro = (1,564 × 10^{-22} kJ) (6,0221 × 10^{23} mol^{-1})

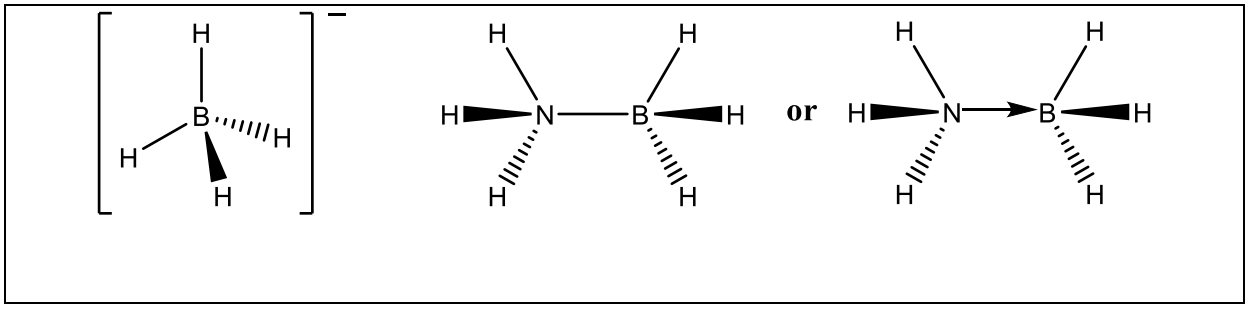
= 94,19 kJ/mol

ZADANIE 8

8.1. $Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \rightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3$

8.2. $2NaBH_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2BNH_6 + 2H_2 + Na_2SO_4$

8.3.



8.4. Obliczenia:

$wt\%\ H\ (NaBH_4) = \frac{4\times(A_w(H))}{M_w(NaBH_4)} \times 100 = \frac{4{,}032}{37{,}83} = 10{,}65\ \%$

$wt\%\ H\ (BNH_6) = \frac{6\times(A_w(H))}{M_w(BNH_6)} \times 100 = \frac{6{,}048}{30{,}87} = 19.59\ \%$

8.5. $NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$

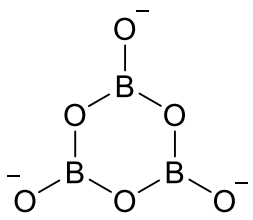
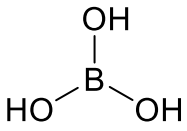
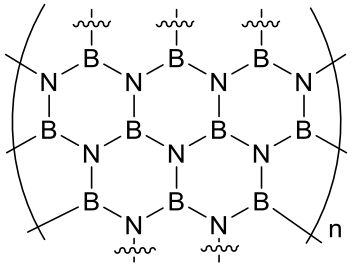
$BNH_6 + 2H_2O \rightarrow NH_4BO_2 + 3H_2$

8.6.

$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$

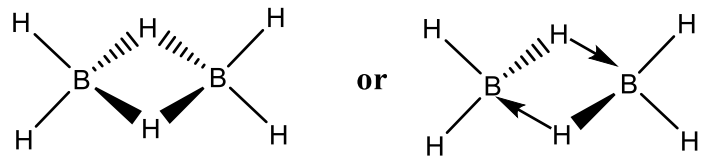
$B_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{wys.T,P} 2BN + 3H_2O$

8.7.

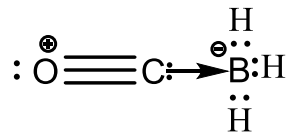
		
$B_3O_6^{3-}$	**Kwas borowy**	**Azotek boru**

8.8. $3LiBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiBF_4$

8.9.



8.10.



8.11.

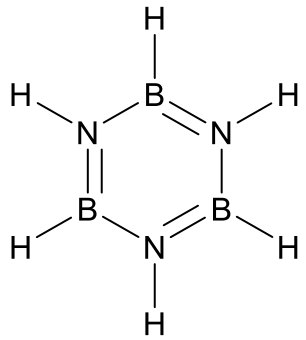
☐ Wydłuża się z powodu zwrotnego wiązania π od BH_3 do CO.
☐ Wydłuża się, ponieważ CO jest donorem elektronów wiązania π-do BH_3.
☒ Brak lub tylko niewielka zmiana długości wiązania, ponieważ CO jest donorem głównie swoich niewiążących elektronów do BH_3.
☐ Skraca się, ponieważ CO jest donorem antywiążących elektronów π* do BH_3.

8.12.

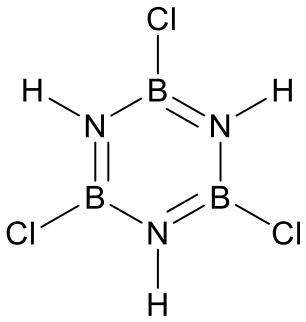
$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \rightarrow B_3N_3H_3Cl_3 + 9HCl$$

$$B_3N_3H_3Cl_3 + 3LiBH_4 \xrightarrow{THF} B_3N_3H_6 + 3LiCl + 3THF \cdot BH_3$$

8.13.



$B_3N_3H_6$



$B_3N_3H_3Cl_3$

8.14. Obliczenia:

liczba moli gazowego $H_2 = \frac{67{,}25\ \text{mL}}{22{,}41\ \text{mL}} = 3{,}0\ \text{mmol} = 3 \times 10^{-3}\ \text{mol}$

liczba moli Pt $= \left[\left(\frac{0{,}005 \times 8{,}2}{100}\right)/195{,}1\right] = 2{,}1 \times 10^{-6}\ \text{mol}$

$\text{TOF} = \frac{3 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ H_2}{(2{,}1 \times 10^{-6}\ \text{mol Pt}) \times 5{,}0\ \text{min}} = 286\ \text{min}^{-1}$

8.15. Obliczenia:

W komórce elementarnej fcc:

$$\text{Naroża} = \frac{8\times1}{8} = 1 \text{ atom } Pt$$

$$\text{Ściany } = \frac{6\times1}{2} = 3 \text{ atomy Pt}$$

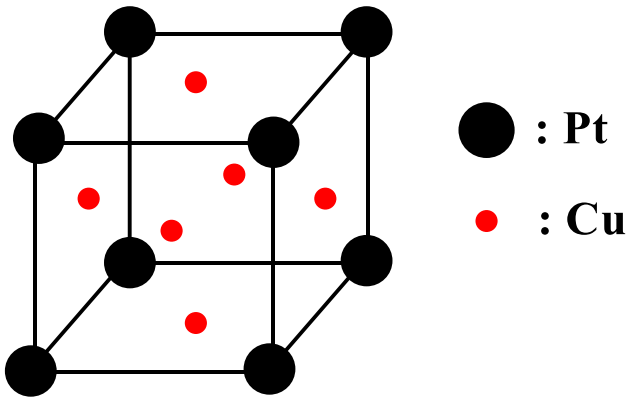
Po zastąpieniu powierzchniowych atomów Pt atomami Cu:

$$\text{Naroża} = \frac{8\times1}{8} = 1 \text{ atom Pt}$$

$$\text{Ściany } = \frac{6\times1}{2} = 3 \text{ atomy Cu}$$

Skład stopu= Cu_3Pt, *akceptowano także skład* $Cu_{75}Pt_{25}$

8.16.



8.17. Obliczenia:

Skład komórki elementarnej: $Cu_{2.66}Pt_{1.33}$

$V = A^3$

$a = 380 \text{ pm} = 3.80\times10^{-8} \text{ cm}$

$V = (3{,}80\times10^{-8})^3 = 54{,}87\times10^{-24} \text{ cm}^3$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{[(2{,}66\times(A_w(\text{Cu})) + 1{,}33(A_w(\text{Pt})]/N_A}{54{,}87\times10^{-24} \text{ cm}^3} = \frac{[(2{,}66\times(63{,}54) + (195{,}1)x1{,}33]/6{,}02\times10^{23}}{54{,}87\times10^{-24}}$$
$$= 12{,}97\ g/cm^3$$

ZADANIE 9

9.1.

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Cu

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Cu / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Ni

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu

☒ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu

☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Cu / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Ni

9.2.

☐ wydzielanie NO

☐ wydzielanie NO_2

☐ wydzielanie azotu

☐ wydzielanie tlenu

☒ wydzielanie wodoru

9.3. Obliczenia. Na podstawie nachylenia wykresu z rys. 1b, w obszarze malejącej funkcji, wyznaczamy szybkość zmian potencjału = 1000 mV/120 s = 8,33 mV/s.

9.4. Obliczenia

$E_{\text{ogniwa}} = E_{\text{orawe}} - E_{\text{lewe}}$

Reakcje połówkowe:

$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$

$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

$$E_{ogniwa} = \left(E^o_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 \log[Cl^-]\right) - \left(E^o_{H^+/H_2} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right)$$

$$0{,}437 = \left(E^o_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 \log 1{,}5\times10^{-2}\right) - \left(0{,}00 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{0{,}92}{(1{,}5\times10^{-2})^2}\right)$$

$E^o_{AgCl/Ag}$ =0,22 V

9.5.

☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu stopu Ni–Cu

☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu Ni

☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu i Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

☒ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

9.6. Reakcja kompleksowania:

$$Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$$

lub

$$Ni^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) \rightarrow NiHY^{-}(aq)$$

Odmiareczkowanie nadmiaru:

$$Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$$

lub

$$Ni^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) \rightarrow NiHY^{-}(aq)$$

9.7. Obliczenia:

Zebrano 5 porcji o poj. 10 mL, a całkowita objętość próbki wynosiła 50 mL. Z próbki o poj. 50 mL pobrano porcję 10 mL.

Miareczkowanie EDTA: 3,85 mg $BaCO_3$/mL EDTA

$$Ba^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow BaY^{2-}(aq)$$

$$[\text{EDTA}] = \frac{\frac{3{,}85\ \text{mg BaCO}_3}{197\ \text{mg BaCO}_3} \times \frac{1\ \text{mmol EDTA}}{1\ \text{mmol BaCO}_3}}{1\ \text{mL EDTA}} = 0{,}01954\ \text{M EDTA}$$

$$Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$$

$$\begin{aligned}\text{mmol}_{Ni^{2+}} = \Bigg[&\left(\frac{0{,}01954\ \text{mmol EDTA}}{1\ \text{mL EDTA}} \times 5{,}00\ \text{mL EDTA}\right) \\ &- \left(\frac{0{,}0010\ \text{mmol Ni}^{2+}}{1\ \text{mL Ni}^{2+}} \times 95{,}60\ \text{mL Ni}^{2+} \times \frac{1\ \text{mmol EDTA}}{1\ \text{mmol Ni}^{2+}}\right)\Bigg] \times \frac{1\ \text{mmol Ni}^{2+}}{1\ \text{mmol EDTA}} \\ &= 0{,}0021\ \text{mmol Ni}^{2+}\end{aligned}$$

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{\left(0{,}0021\ \text{mmol Ni}^{2+} \times \frac{58{,}7\ \text{mg Ni}^{2+}}{1\ \text{mmol Ni}^{2+}}\right) \times \frac{50\ \text{mL}}{10\ \text{mL}}}{0.05\ \text{L próbki}} = 12{,}33\ \text{mg/L}$$

9.8. Obliczenia:

$[Ni^{2+}] = \frac{0{,}0021\ \text{mmol Ni}^{2+}}{10\ \text{mL próbki}} = 2{,}1\times10^{-4}\text{M}$ or $[Ni^{2+}] = \frac{\frac{0{,}01233\ \text{g Ni}^{2+}}{58{,}7\ \text{g/mol}}}{1\ \text{L próbki}} = 2{,}1\times10^{-4}\text{M}$

$NiS \rightleftarrows Ni^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$

$4{,}0\times10^{-20} = 2{,}1\times10^{-4}\times[S^{2-}]$

$[S^{2-}] = 1{,}905\times10^{-16}\ \text{M}$

$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+ \quad Ka_1 = 9{,}6\times10^{-8} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$

$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+ \;\; Ka_2 = 1{,}3\times10^{-14} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$

$0{,}1=[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$

$[H_2S] \gg [HS^-] + [S^{-2}]$ i $[H_2S] = 0{,}1$ M

$Ka_1 \times Ka_2 = 1{,}25\times10^{-21} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2S]}$

$$1{,}25\times10^{-21} = \frac{1{,}905\times10^{-16}[H_3O^+]^2}{0{,}1}$$

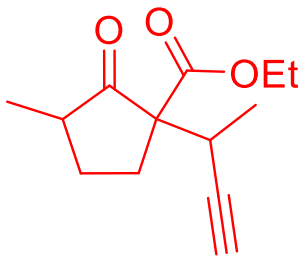
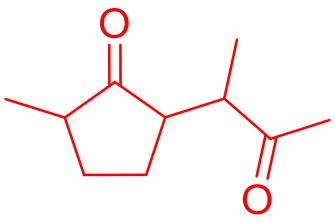
$[H_3O^+] = 8{,}1\times10^{-4}$ M

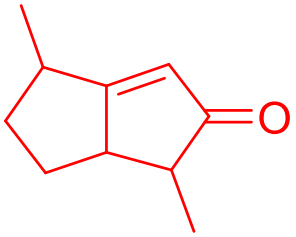
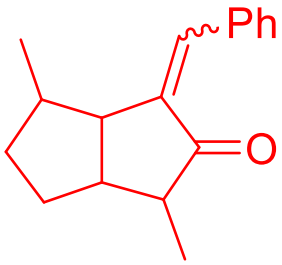
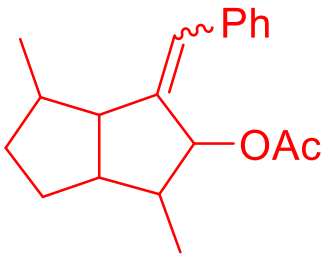
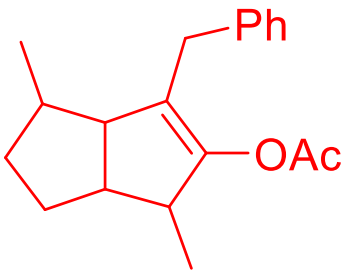
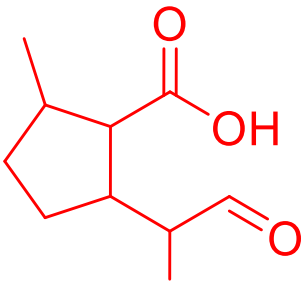
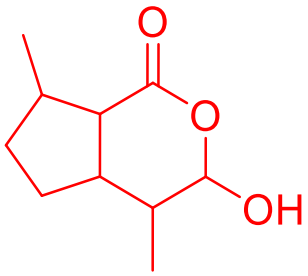
$pH = 3{,}09$

Dla $[Ni^{2+}]$ = 20 mg/L, pH = 2,99

ZADANIE 1

1.1.

A	**B**
	

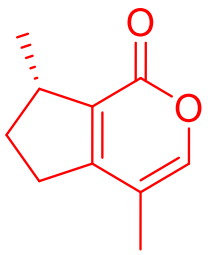
C 	**D** 
E  	**F** 
G 	

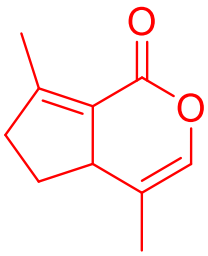
1.2.

☐	Enancjomery
☒	Diastereoizomery
☐	Te same związki
☒	Stereoizomery

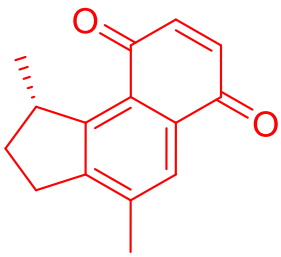
1.3.

H

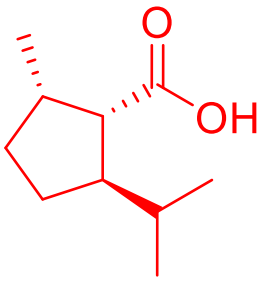




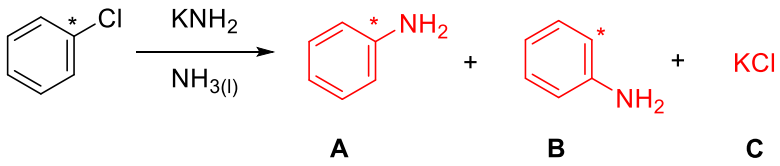
I



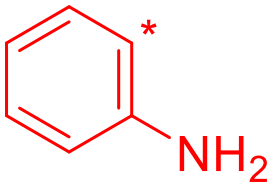
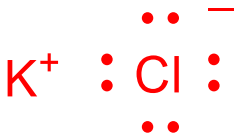
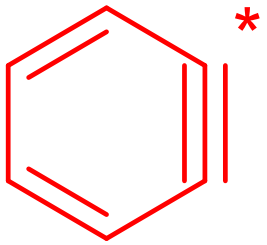
J



Zadanie 2

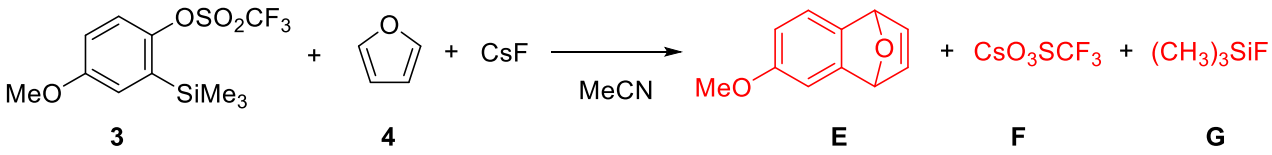


2.1. **Draw** the structures of **A–D**. Indicate the position(s) of ^{14}C-labeled carbon(s) with an asterisk (*) whenever applicable.

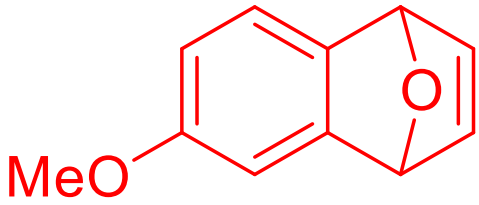
A 	**B**  **B**
C KCl or  	**D** 

2.2.

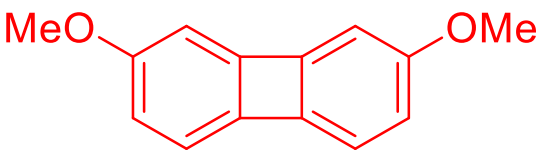
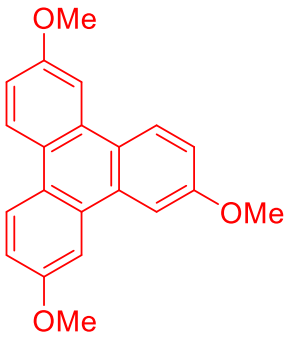
Rozważając jedynie **A**: ☐ Związek **1** ☒ $BaCO_3$ (Batch **1**) ☐ Związek **2** ☐ $BaCO_3$ (Batch **2**)	Rozważając jedynie **B**: ☒ Związek **1** ☐ $BaCO_3$ (Batch **1**) ☐ Związek **2** ☒ $BaCO_3$ (Batch **2**)

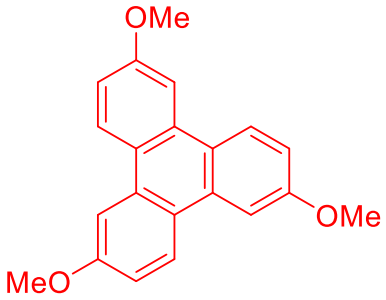
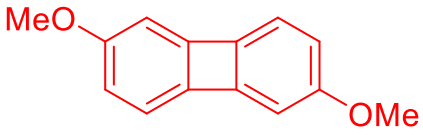


2.3.

E	**F**
	CsO_3SCF_3 or $Cs^+ CF_3SO_3^-$ lub CsOTf
G	
$(CH_3)_3SiF$ lub Me_3SiF	

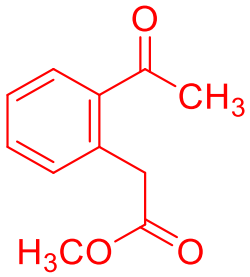
2.4.

H	**I**
	

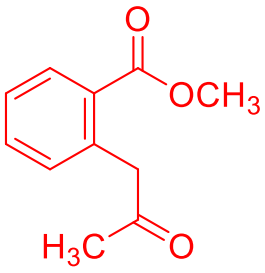
J	K
	

2.5.

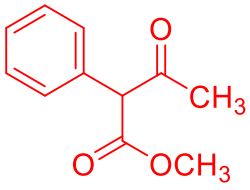
L



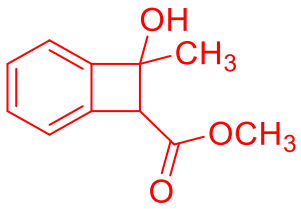
Maksymalną liczbę punktów przyznawano także za izomer:



Uznawano także za częściowo prawidłowe następujące struktury”

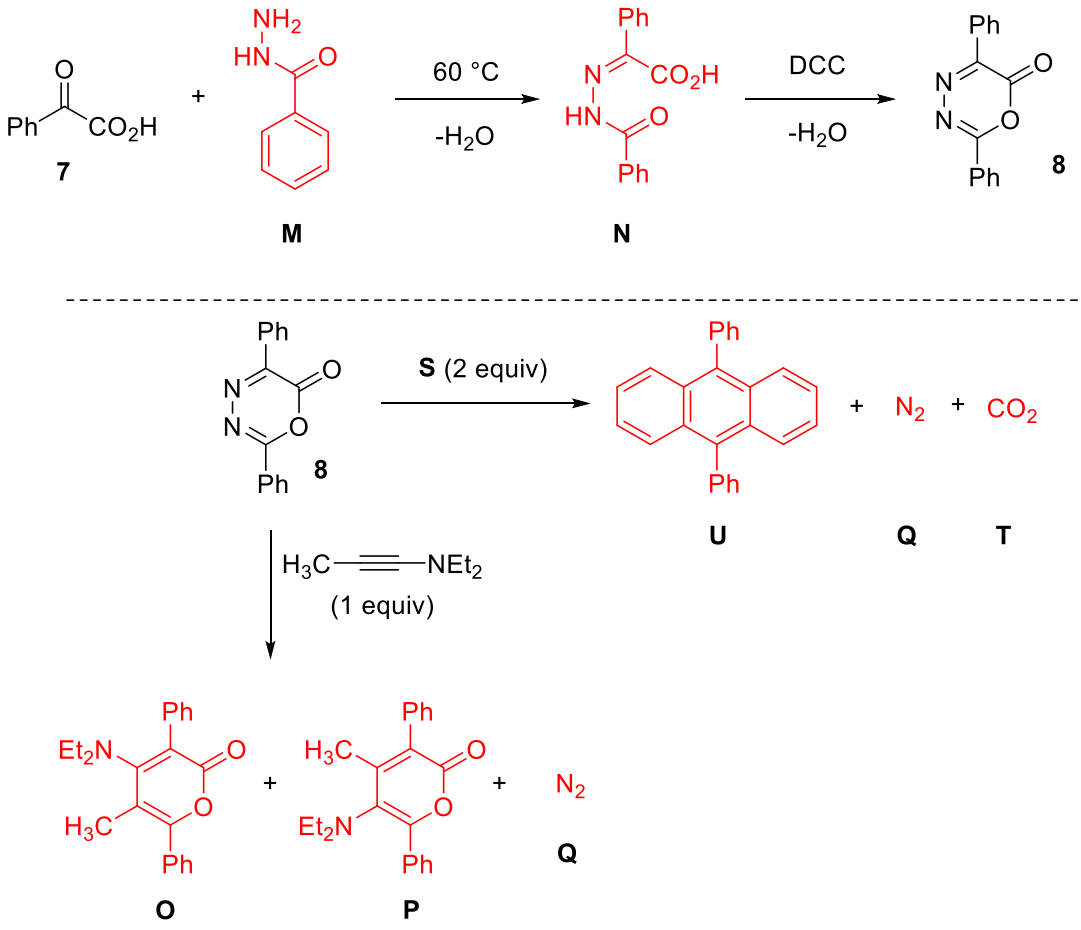


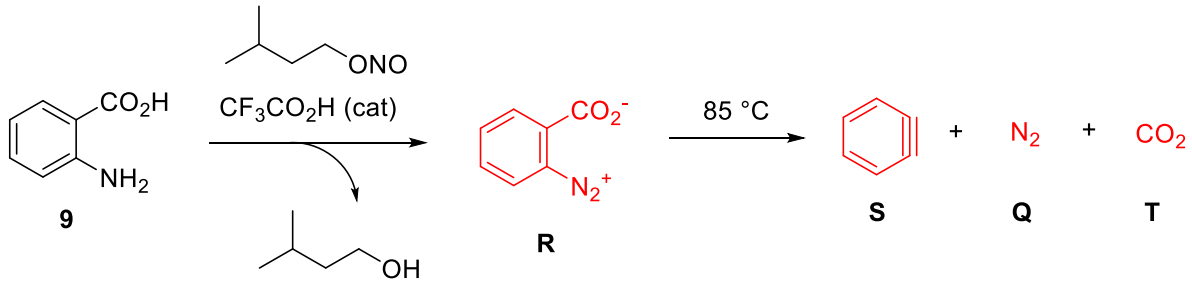
lub



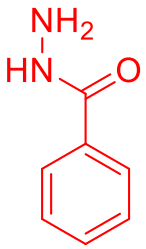
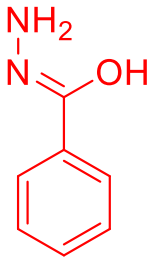
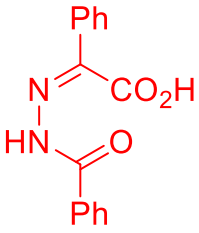
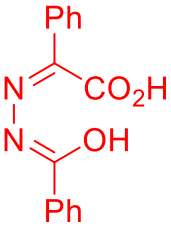
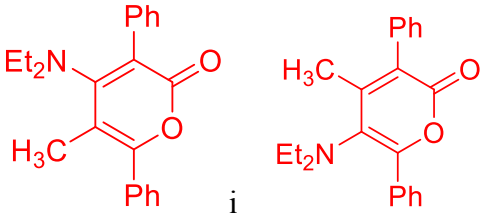
2.6.

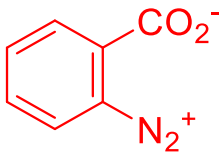
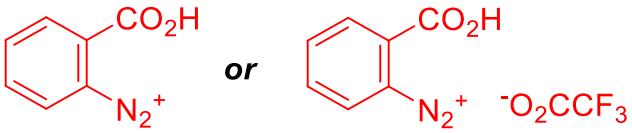
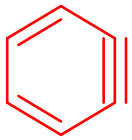
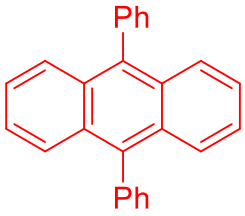
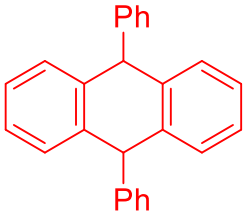
☐ F^- hydrolizuje grupę trifluorometanosulfonianową (O_3SCF_3) związku **5**.
☒ F^- atakuje grupę $-SiMe_3$ związku **5**.
☒ F^- działa jako zasada deprotonująca **6**.
☐ F^- działa jako nukleofil i atakuje grupę estrową **6**.



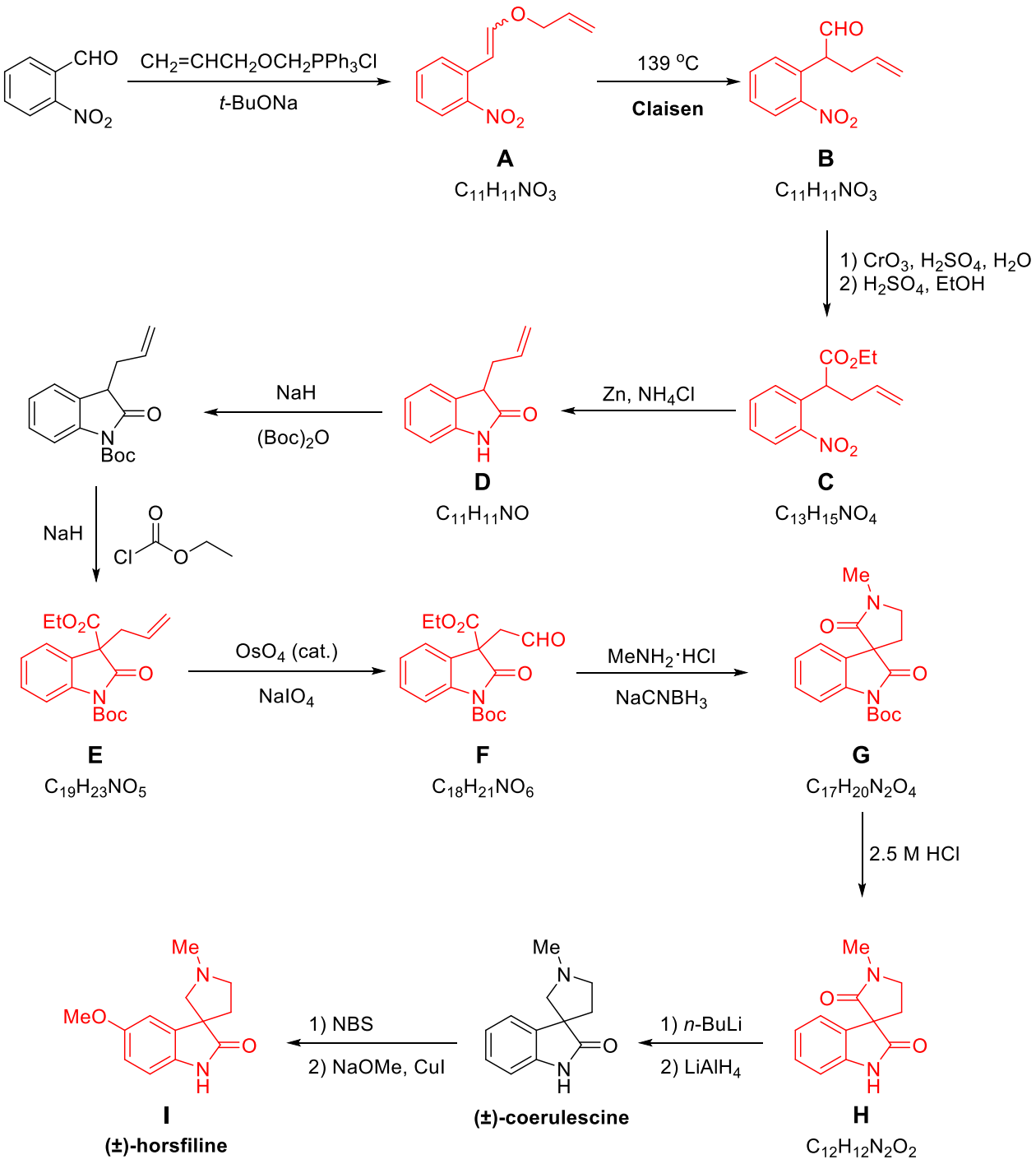


2.7

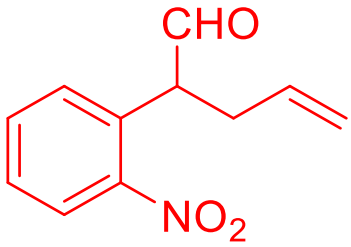
M  *Przyznawano maksymalną liczbę punktów również za tautomer:* 	**N**  *Przyznawano maksymalną liczbę punktów również za tautomer:* 
O i **P** 	**Q** N_2

R	S
 *Uznawano także struktury:* 	
T 	**U**  *Połowę punktów przyznawano za strkturę:* 

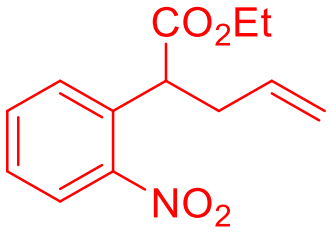
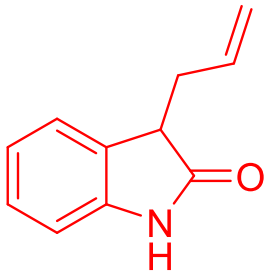
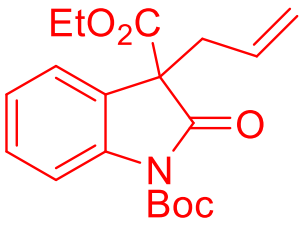
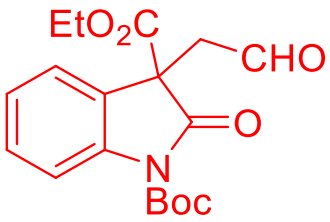
Zadanie 3

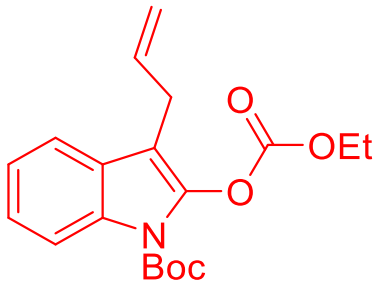
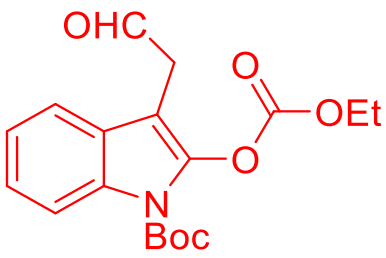

CHO
NO2
CH2=CHCH2OCH2PPh3Cl
t-BuONa
A
C11H11NO3
139 °C
Claisen
B
C11H11NO3
1) CrO3, H2SO4, H2O
2) H2SO4, EtOH
CO2Et
NO2
C
C13H15NO4
Zn, NH4Cl
D
C11H11NO
NaH
(Boc)2O
Boc
NaH
Cl
EtO2C
OsO4 (cat.)
NaIO4
CHO
E
C19H23NO5
F
C18H21NO6
MeNH2·HCl
NaCNBH3
Me
G
C17H20N2O4
2.5 M HCl
H
C12H12N2O2
1) n-BuLi
2) LiAlH4
(±)-coerulescine
1) NBS
2) NaOMe, CuI
MeO
I
(±)-horsfiline

3.1..

A	B
	

3.2.

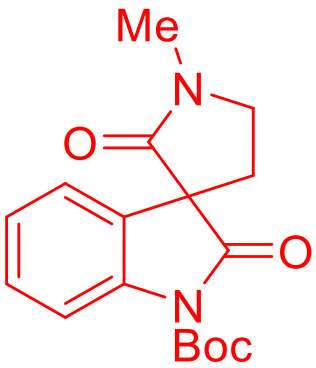
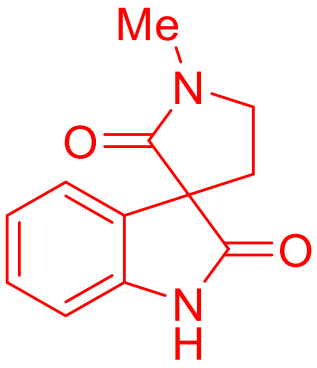
C	D
	
E  *Za częściowo poprawną uznawano odpowiedź:*	**F**  *Za poprawną odpowiedź uznawano także tautomer:*

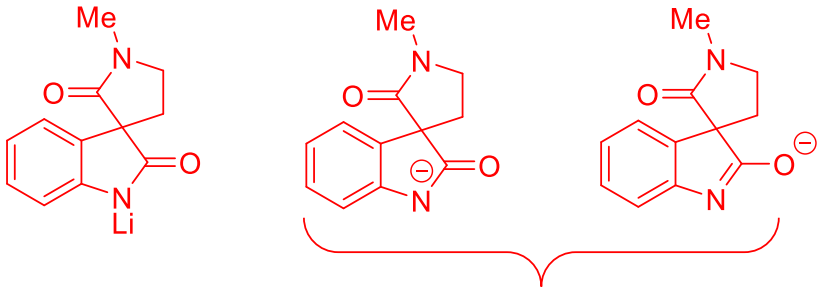
3.3..

☒ Tworzenie iminy, następnie redukcja i następnie amidacja
☐ Amidacja, następnie tworzenie iminy i potem redukcja
☐ Redukcja, następnie amidacja, potem tworzenie iminy

3.4.

G	**H**
	

3.5.



acceptable

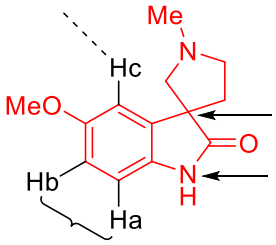
Regioselective reduction of carbonyl group can be achieved via lithiation of free NH.

Akceptowalne struktury

Regioselektywną redukcję grupy karbonylowej można osiągnąć przez reakcję litowania wolnego NH

3.6.

7.05 ppm
(d, *J* = 1.4 Hz)

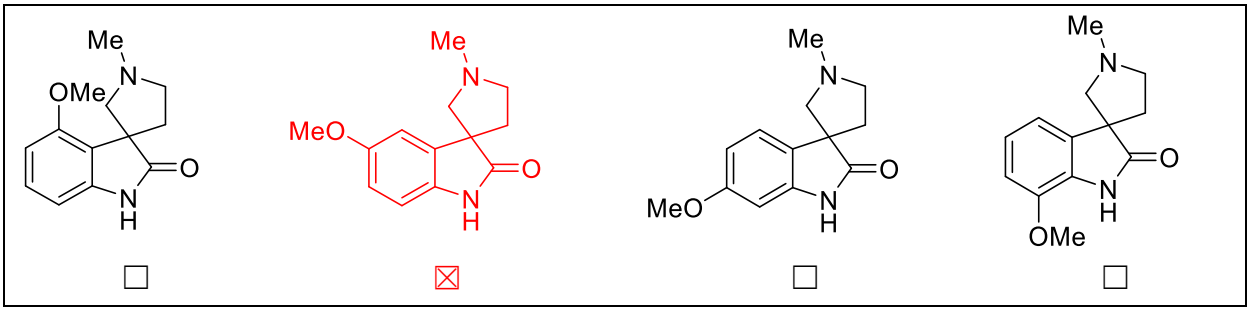


Weaker *ortho, para* director.

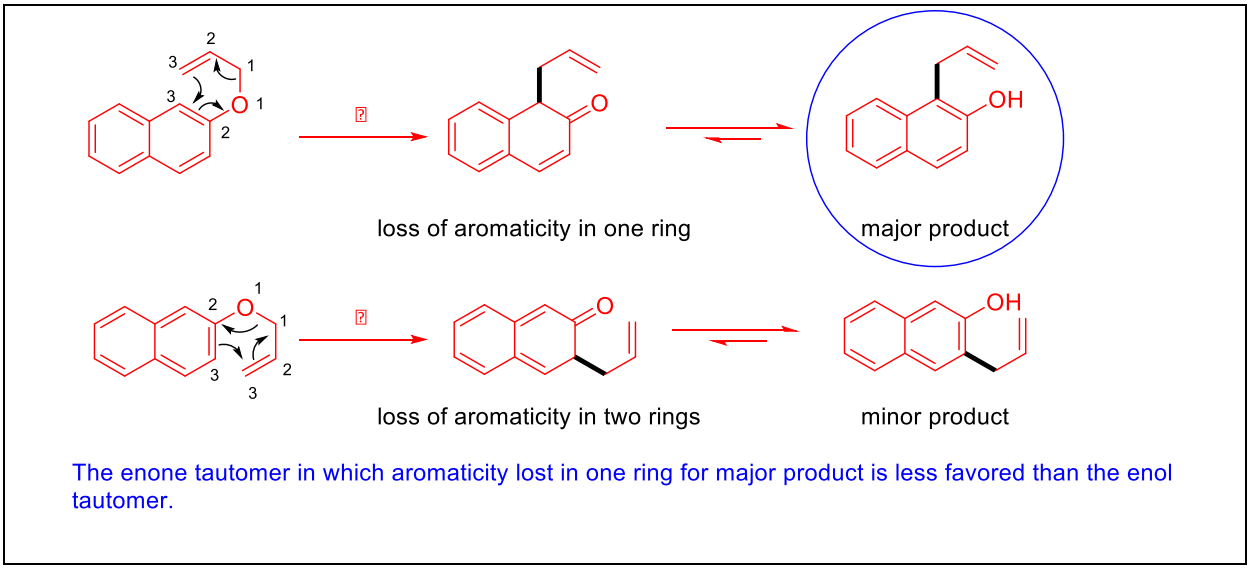
Stronger *ortho, para* director.
Since the nitrogen of amide is attached to the ring, it is *ortho*- and *para*-director. The unshared pair of electrons on the nitrogen activates the ring through resonance effects. Thus, bromination followed by methoxylation occurs in the *para*-position.

Ha and Hb protons show
AB system
at 6.78 ppm (d, *J* = 8.0 Hz)
and 6.72 ppm (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz).

NMR data are compatible with this structure,
but not compatible with the possible *ortho*-substitute product.



3.7.



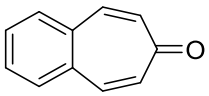
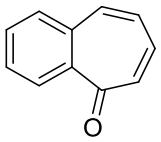
ZADANIE 4

4.1.

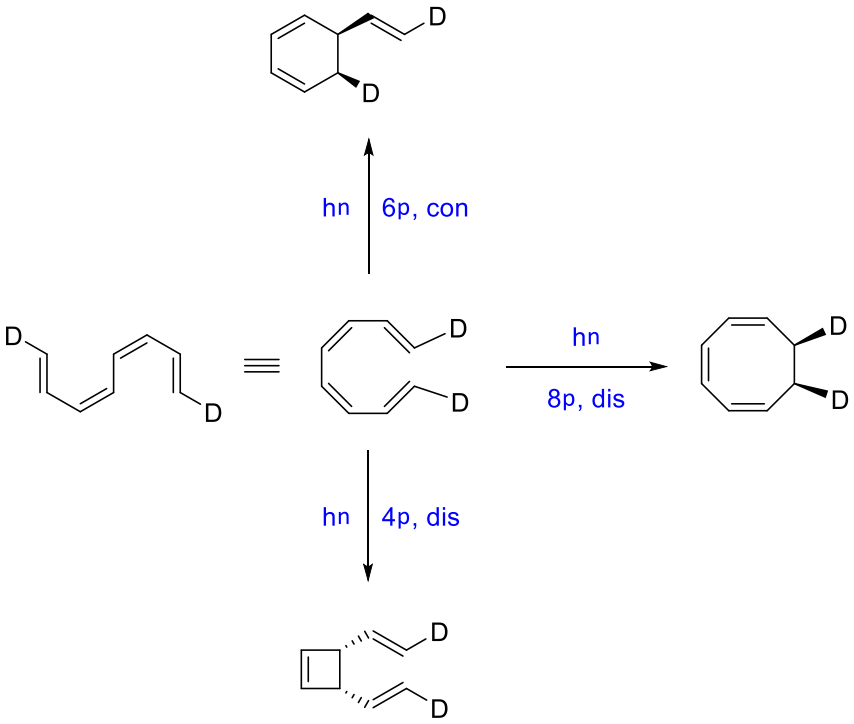
Reakcja	Produkt	[? + ?] cykloaddycja	Δ lub hν
i	**2**	[10 + 10] ([6 + 6] także uznawane).	*hν*
ii	**3**	[8 + 2] ([4 + 2] także uznawane).	Δ
iii	**4**	[10 + 8] ([6 + 4] także	Δ

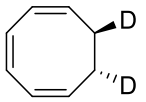
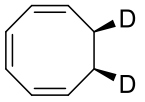
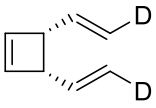
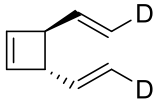
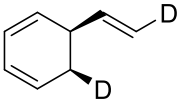
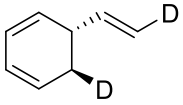
		uznawane).	
	5	[10 + 8] ([6 + 4] także uznawane).	Δ

4.2.

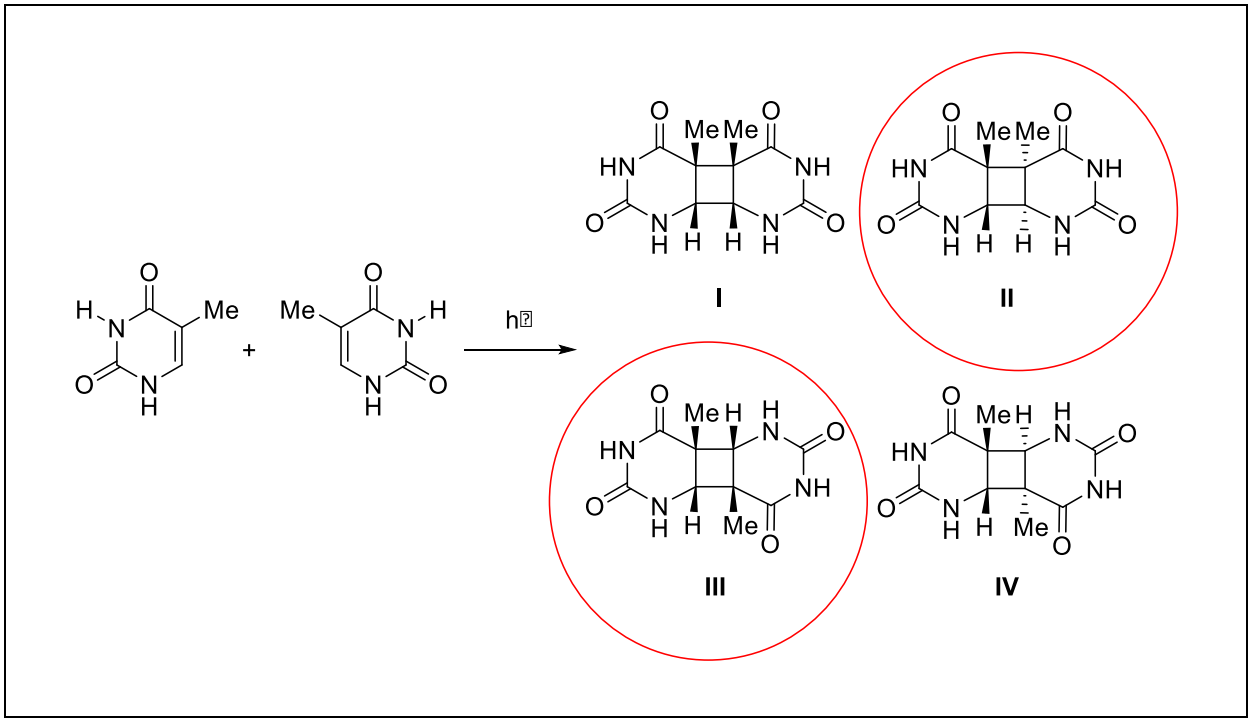
A	**B**
	

4.3.

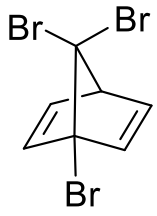
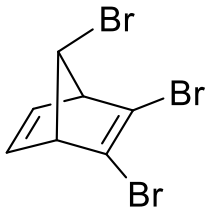
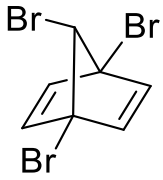


☐		☒	
☒		☐	
☒		☐	

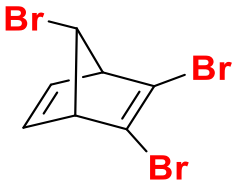
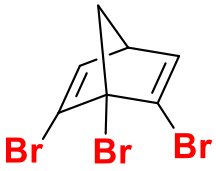
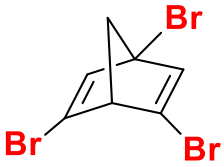
4.4.



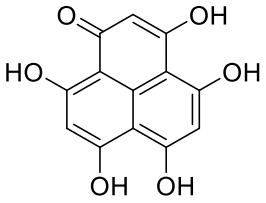
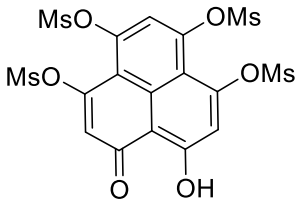
4.5.

6	7	8
 5 sygnałów w ^{13}C-NMR	 4 sygnały w ^{13}C-NMR	 4 signały w ^{13}C-NMR

4.6.

C	D	E
		

4.7.

12	13
 4 sygnały w ^{13}C-NMR 2 sygnały w ^{1}H-NMR	 Ms = $MeSO_2$ 10 sygnałów w ^{13}C-NMR 5 sygnały w ^{1}H-NMR .

ZADANIE 5

5.1.

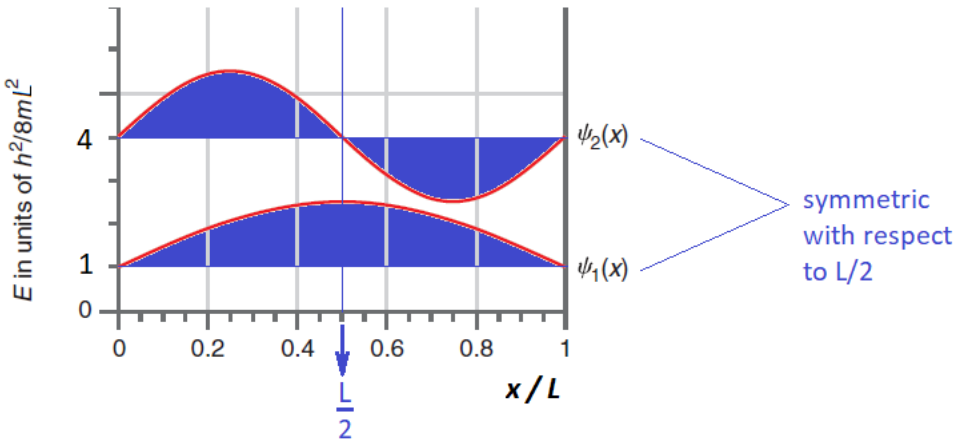
☐ **a)** i oraz ii	☐ **b)** i oraz iii	☒ **c)** i oraz iv	☐ **d)** i oraz v
☐ **e)** ii oraz iii	☐ **f)** ii oraz iv	☐ **g)** ii oraz v	☐ **h)** iii oraz iv
☐ **j)** iii oraz v	☐ **k)** iv oraz v		

5.2.

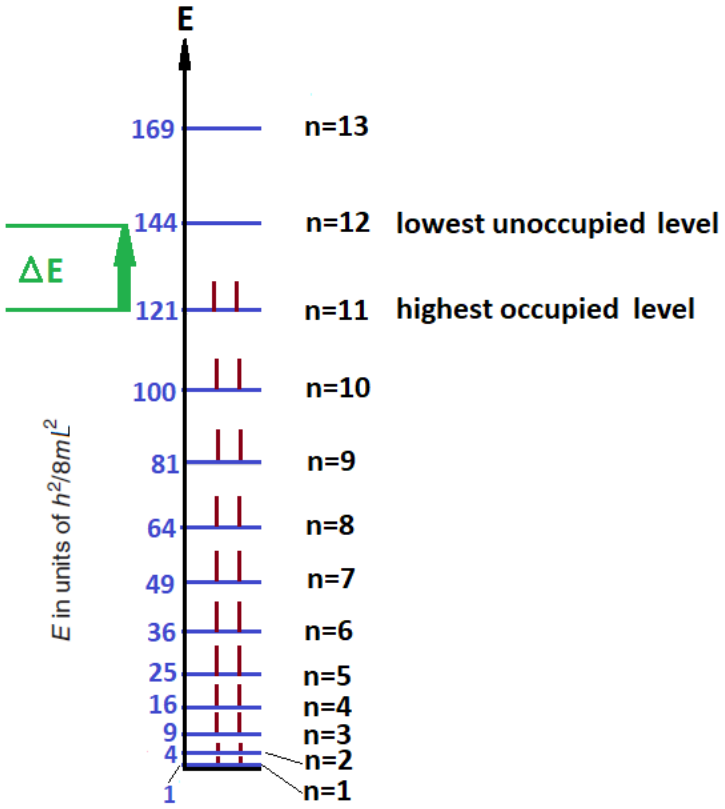
$L = 1{,}40 \times 22 = 30{,}8$ Å

$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2} = n^2\ (6{,}351 \times 10^{-21})$ J $E_1 = 6{,}351 \times 10^{-21}$ J $E_2 = 2{,}540 \times 10^{-20}$ J

5.3.



5.4.



5.5. Obliczenia:

$$E_{\pi(całk)} = 2 \sum_{i=1}^{zajęte\ poziomy} E_i$$

E_π **(całk)** $= 2 \times (E_1+E_2+E_3+E_4+E_5+E_6+E_7+E_8+E_9+E_{10}+E_{11}) = 6{,}427 \times 10^{-18}$ **J**

5.6. Obliczenia:

Liczby kwantowe dla najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego wynoszą, odpowiednio, 11 i 12:.

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = E_n = \frac{12^2h^2}{8m_eL^2} - \frac{11^2h^2}{8m_eL^2} = \frac{23h^2}{8m_eL^2} = \frac{hc}{\lambda}$$ zatem,

$$\lambda = \frac{8m_ecL^2}{23h} = 1360 \text{ nm}$$

5.7. Obliczenia

$E_{n_x,n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} = \left[\frac{n_x^2}{26^2} + \frac{n_y^2}{3^2}\right]$ **6,025 × 10^{-18} J, gdzie** L_x i L_y powinny być podane w Å.

Liczby kwantowe i energie najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego wynoszą:

$n_x = 11$, $n_y = 1$ i $n_x = 12$, $n_y = 1$

$E_{11,1} = \left[\frac{11^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2}\right]$ **6,025 × 10^{-18} J = 17,48 × 10^{-19} J**

$E_{12,1} = \left[\frac{12^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2}\right]$ **6,025 × 10^{-18} J = 19,53× 10^{-19} J**

Długość fali dla przejścia energetycznego wynosi:

$\Delta E = E_{12,1} - E_{11,1}$ **= (19.53 – 17.48) × 10^{-19} J = 2.050 × 10^{-19} J**
$\Delta E = E_{photon} = (hc)/\lambda$ **i** $\lambda = (hc)/\Delta E$ **= 9,69 × 10^{-7} m,** λ **= 969 nm**

5.8. Obliczenia

$\Delta E = \left[\frac{12^2}{L_x^2} + \frac{1^2}{L_y^2} - \frac{11^2}{L_x^2} - \frac{1^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} = \left[\frac{23}{L_x^2}\right]$ **6,025 × 10^{-18} =** $\frac{1{,}386 \times 10^{-18}}{L_x^2}$ **(L_x w Å)**

$\Delta E = E_{photon} = (hc)/\lambda \rightarrow \frac{1{,}386 \times 10^{-18}}{L_x^2} = \frac{6{,}626 \times 10^{-34} \times 2{,}998 \times 10^{8}}{455 \times 10^{-9}}$

L_x **= 1,782 × 10^{-9} m** L_x **= 17,82 Å**

ZADANIE 6

6.1. Obliczenia:

Na podstawie prawa Hessa:

$$\boldsymbol{\Delta H(3) - 2\times\Delta H(2) + 12\times\Delta H(4) - \Delta H(1) = -2\times\Delta H_{sub}\,(H_3BO_3)}$$

$$\boldsymbol{\Delta H_{sub}\,(H_3BO_3) = 25\ kJ\ mol^{-1}}$$

6.2. Obliczenia:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - (\Delta n_{gaz})RT$$
$$RT = 8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 300\ K = 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n_{gaz}) \times 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta U(2) = -112{,}5\ kJ - (3\ mol) \times 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1} = -120{,}0\ \text{kJ}$$
$$\Delta U(4) = -92{,}3\ kJ - (0) \times 2{,}494\ \text{kJ mol}^{-1} = -92{,}3\ \text{kJ}$$

6.3. Obliczenia:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \rightarrow \frac{250\ J}{q_C} = \frac{1000\ K}{300\ K} \rightarrow |q_C| = 75\ J$$
$$|w| = q_H - |q_C| = 250\ J - 75\ J = 175\ J$$

6.4. Obliczenia:.

$$\boldsymbol{sprawność} = \frac{|w|}{|q_H|} = \frac{175\ J}{250\ J} = \mathbf{0,70}$$

6.5. <u>Obliczenia</u>:

$\Delta S = \frac{dq_{odwrac}}{T}$

Dla A→B

$\boldsymbol{\Delta S_{A\rightarrow B}} = \frac{250\,J}{1000\,K} = \mathbf{0,25\ J\ K^{-1}}$

Dla D→C

$\boldsymbol{\Delta S_{D\rightarrow C}} = \frac{-75\,J}{300\,K} = \mathbf{-0,25\ J\ K^{-1}}$

6.6. Obliczenia:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, dla\ procesu\ izotermicznego\ \Delta H = 0, zatem\ \Delta G = -T\Delta S$

$\boldsymbol{\Delta G_{A\rightarrow B}} = -0{,}25\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times 1000\ \mathrm{K} = \mathbf{-250\ J}$

$\boldsymbol{\Delta G_{D\rightarrow C}} = -(-0{,}25\ \mathrm{J\ K^{-1}}) \times 300\ \mathrm{K} = \mathbf{75\ J}$

6.7. Obliczenia:

$\Delta S = \frac{dq_{odwrac}}{T} = nR\ln\frac{V_B}{V_A}$

$0{,}25\ \mathrm{J\ K^{-1}} = 1\ \mathrm{mol} \times 8{,}314\ \mathrm{J\ mol^{-1}K^{-1}}\ \ln\frac{V_B}{V_A}$

$\ln\frac{V_B}{V_A} = 0{,}03007 \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = 1{,}03$

$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} \rightarrow \boldsymbol{\frac{P_A}{P_B} = 1{,}03}$

6.8. Obliczenia:.

$$\frac{\mathbf{0,175\ kJ}}{\mathbf{25\ kJ\ mol^{-1}}} = \mathbf{7 \times 10^{-3}\ moli\ H_3BO_3\ uległo\ sublimacji}$$

$$\mathbf{(7\times 10^{-3})\times 3 = 21\times 10^{-3}\ moli\ H_2\ powstało}$$

6.9. Obliczenia:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \rightarrow P = \frac{n\times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times T}{100\ \text{L}}$$

Dla 8930 K,

Dla $B_2H_6(g) \rightarrow P_{B_2H_6(g)} = \frac{0{,}38\ mol\times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 8930\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 2{,}784\ \text{atm}$
$= 2.821\ bar$

Dla $H_2O(g) \rightarrow P_{H_2O(g)} = \frac{0{,}20\ \text{mol}\times 0.08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 8930\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 1{,}465\ \text{atm}$
$= 1{,}484\ \text{bar}$

Dla 9005 K,

Dla $B_2H_6(g) \rightarrow P_{B_2H_6(g)} = \frac{0{,}49\ mol\times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 9005\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 3{,}618\ \text{atm}$
$= 3{,}666\ \text{bar}$

Dla $H_2O(g) \rightarrow P_{H_2O(g)} = \frac{0{,}20\ \text{mol}\times 0{,}08205\ \text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 9005\ \text{K}}{100\ \text{L}} = 1{,}478\ \text{atm}$
$= 1.498\ \text{bar}$

$$\boldsymbol{K_p\ dla\ 8930\ K} = \frac{(P_{H_2O(g)})^3}{(P_{O_2(g)})^3\times P_{B_2H_6(g)}} = \frac{(1{,}484)^3}{(1)^3\times 2{,}821} = \mathbf{1,159}$$

$$\boldsymbol{K_p\ dla\ 9005\ K} = \frac{(P_{H_2O(g)})^3}{(P_{O_2(g)})^3\times P_{B_2H_6(g)}} = \frac{(1{,}498)^3}{(1)^3\times 3{,}666} = \mathbf{0,917}$$

6.10. Obliczenia:

Do obliczenia $\Delta G°$ wykorzystujemy stałą równowagi K_p określoną przez gazowe składniki:

$\Delta G° = -RT\ln K_p$

$\mathbf{\Delta G° \text{ dla } 8930\ K} = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 8930\ \text{K ln } 1{,}159 = \mathbf{-10{,}956\ \ kJ\ mol^{-1}}$

$\mathbf{\Delta G° \text{ dla } 9005\ K} = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 9005\ \text{K ln } 0{,}917 = \mathbf{6{,}488\ \ kJ\ mol^{-1}}$

6.11. Obliczenia:

$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$

$\Delta G°(8930\ \text{K}) = -10956\ \text{J mol}^{-1} = \Delta H° - 8930\ \text{K} \times \Delta S°$

$\Delta G°(9005\ \text{K}) = 6488\ \text{J mol}^{-1} = \Delta H° - 9005\ \text{K} \times \Delta S°$

$\mathbf{\Delta S° = -249{,}1\ J\ mol^{-1}K^{-1}}$

$\mathbf{\Delta H° = -2237{,}1\ kJ\ mol^{-1}}$

$$\mathbf{\Delta G°(298\ K)} = -2237{,}1\ \text{kJ mol}^{-1} - 298\ \text{K} \times (-0{,}2491\ \text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = \mathbf{-2162{,}9\ kJ\ mol^{-1}}$$

6.12.

	Uprzywilejowany	Nieuprzywilejowany
298 K	☒	☐
8930 K	☒	☐
9005 K	☐	☒
9100 K	☐	☒

6.13. Obliczenia:

$$B_2H_6\,(g) + 3O_2\,(g) \rightarrow B_2O_3\,(s) + 3H_2O\,(g)$$

$$\Delta H° = \left[\Delta H_f\left(B_2O_3(s)\right) + 3\times\Delta H_f\left(H_2O(g)\right)\right] - \left[\Delta H_f\left(B_2H_6(g)\right) + 3\times\Delta H_f\left(O_2(g)\right)\right]$$

$$\Delta S° = \left[S°\left(B_2O_3(s)\right) + 3\times S°\left(H_2O(g)\right)\right] - \left[S°\left(B_2H_6(g)\right) + 3\times S°\left(O_2(g)\right)\right]$$

$$\boldsymbol{\Delta H_f\left(H_2O(g)\right) = -309,2\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\boldsymbol{S°\left(H_2O(g)\right) = 0,137\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}$$

ZADANIE 7

7.1. Liczba elektronów π w H_2Pc = **18.**

7.2..

Jon centralny	**Jon miedzi**	**Jon tytanu**	**Jon krzemu**	**Jon ceru**
Liczba koordynacyjna	**4**	**5**	**6**	**8**

7.3..

Metal w związku chemicznym	**2**	**3**	**5**
Stopień utlenienia	**+2**	**+4**	**+4**

7.4..

Geometria	**Związek**
Oktaedr	**4**
Pryzmat kwadratowy	**5**
Piramida kwadratowa	**3**
Płaski kwadrat	**2**

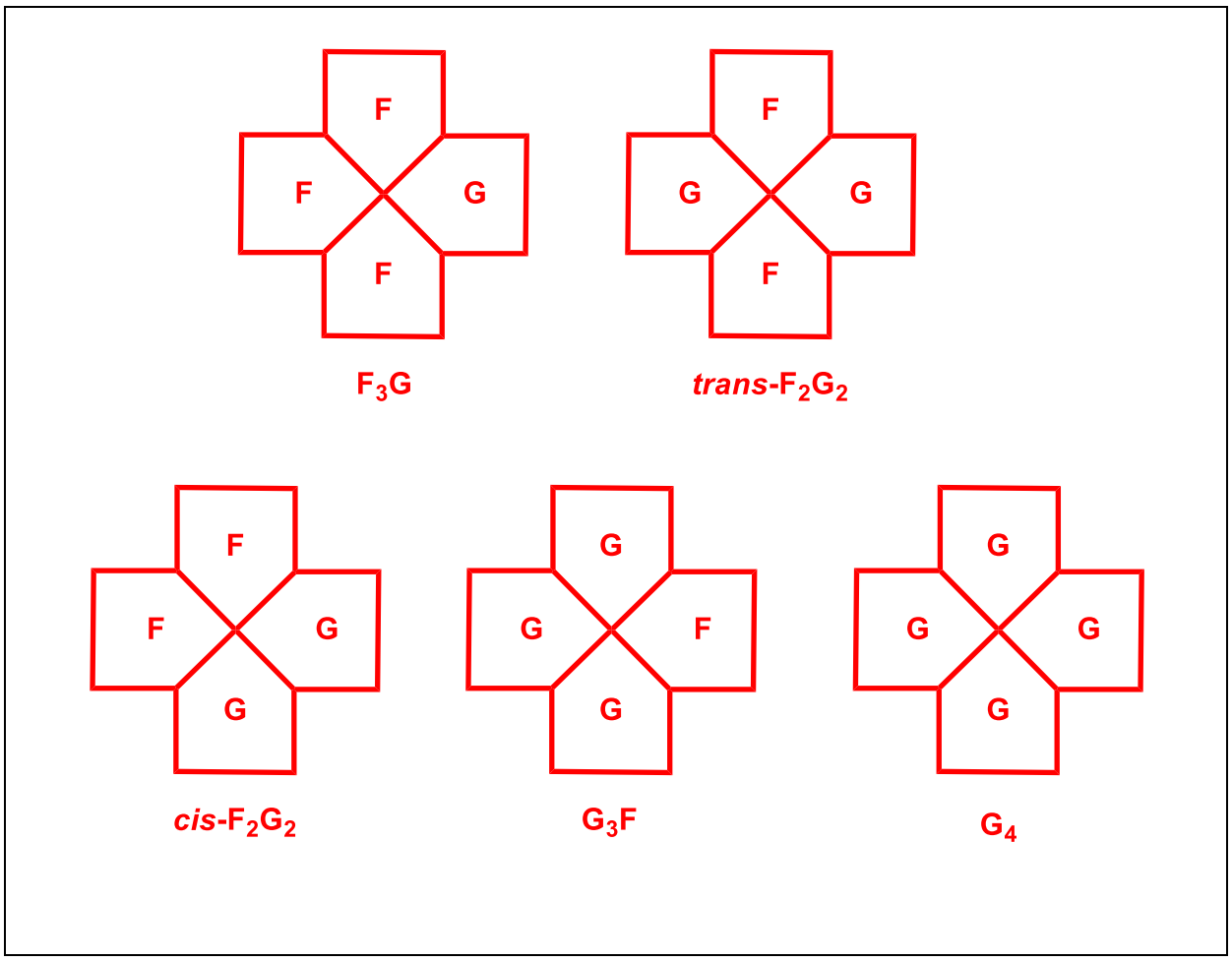
7.5.

Związek	Właściwość magnetyczna
2	**p**
3	**d**
4	**d**
5	**d**

7.6.

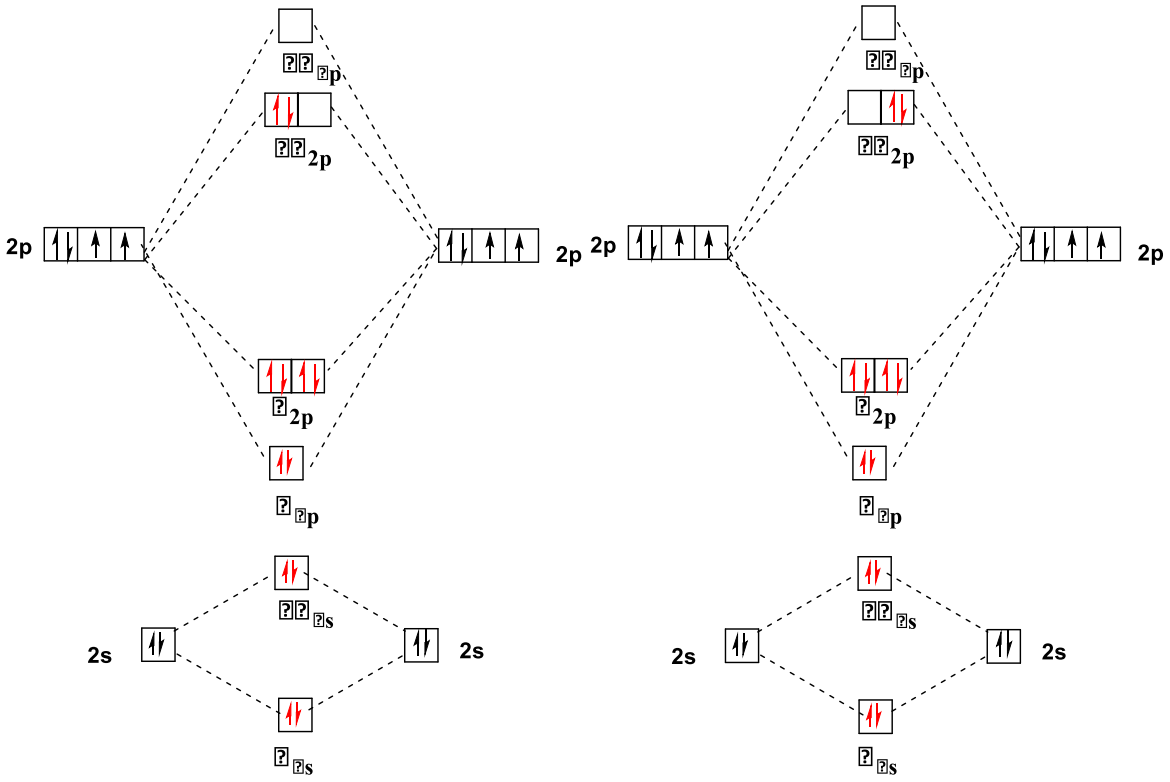
Konfiguracja elektronowa: Si^{4+}: [He] $2s^2 2p^6$				
	n	***l***	m_l	m_s
Liczby kwantowe elektronów 2p	**2**	**1**	**+1**	**+1/2**
	2	**1**	**0**	**+1/2**
	2	**1**	**-1**	**+1/2**
	2	**1**	**+1**	**-1/2**
	2	**1**	**0**	**-1/2**
	2	**1**	**-1**	**-1/2**

7.7. Produkty:



7.8.

Diagram MO:



7.9. Obliczenia:

1 nm = 1 × 10^{-9} m and 1270 nm = 1.270 × 10^{-6} m
E* = *h*×*c* ÷ *λ

***E* = (6,6261 × 10^{-34} J s) (2,9979 × 10^{8} m s^{-1}) ÷ 1,270 × 10^{-6} m = 1,564 × 10^{-19}** J oraz

1,564 × 10^{-22} kJ

Dla 1 mola należy pomnożyć wynik przez liczbę Avogadro = (1,564 × 10^{-22} kJ) (6,0221 × 10^{23} mol^{-1})

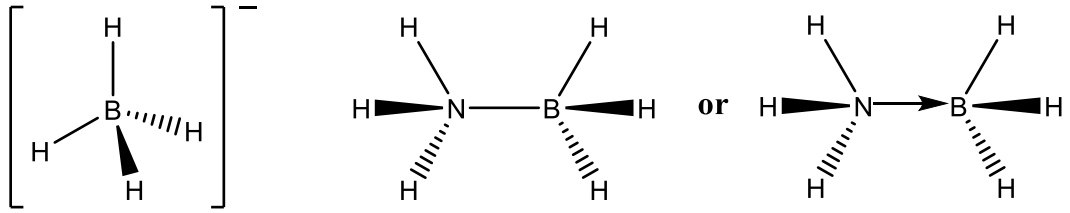
= 94,19 kJ/mol

ZADANIE 8

8.1. $Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \rightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3$

8.2. $2NaBH_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2BNH_6 + 2H_2 + Na_2SO_4$

8.3.



8.4. Obliczenia:

$wt\%\ H\ (NaBH_4) = \frac{4\times(A_w(H))}{M_w(NaBH_4)} \times 100 = \frac{4{,}032}{37{,}83} = 10{,}65\ \%$

$wt\%\ H\ (BNH_6) = \frac{6\times(A_w(H))}{M_w(BNH_6)} \times 100 = \frac{6{,}048}{30{,}87} = 19.59\ \%$

8.5. $NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$

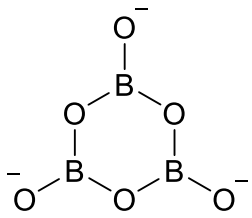
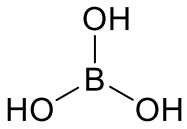
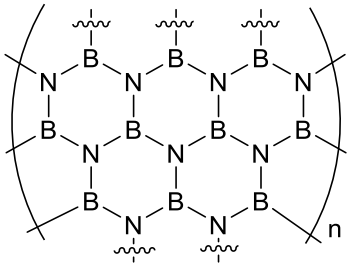
$BNH_6 + 2H_2O \rightarrow NH_4BO_2 + 3H_2$

8.6.

$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$

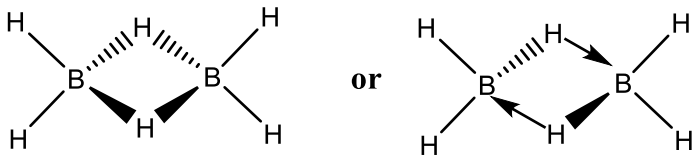
$B_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{\text{wys.}T,P} 2BN + 3H_2O$

8.7.

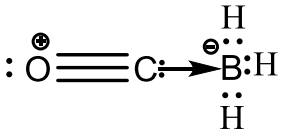
		
$B_3O_6^{3-}$	**Kwas borowy**	**Azotek boru**

8.8. $3LiBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiBF_4$

8.9.



8.10.



8.11.

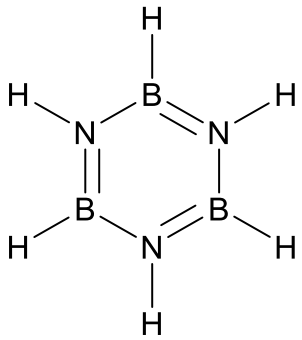
☐ Wydłuża się z powodu zwrotnego wiązania π od BH_3 do CO.
☐ Wydłuża się, ponieważ CO jest donorem elektronów wiązania π-do BH_3.
☒ Brak lub tylko niewielka zmiana długości wiązania, ponieważ CO jest donorem głównie swoich niewiążących elektronów do BH_3.
☐ Skraca się, ponieważ CO jest donorem antywiążących elektronów π* do BH_3.

8.12.

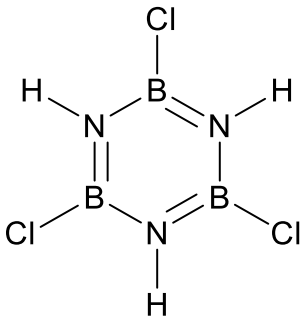
$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \rightarrow B_3N_3H_3Cl_3 + 9HCl$$

$$B_3N_3H_3Cl_3 + 3LiBH_4 \xrightarrow{THF} B_3N_3H_6 + 3LiCl + 3THF \cdot BH_3$$

8.13.



$B_3N_3H_6$



$B_3N_3H_3Cl_3$

8.14. Obliczenia:

liczba moli gazowego $H_2 = \frac{67{,}25\ \text{mL}}{22{,}41\ \text{mL}} = 3{,}0\ \text{mmol} = 3 \times 10^{-3}\ \text{mol}$

liczba moli Pt $= \left[\left(\frac{0{,}005 \times 8{,}2}{100}\right)/195{,}1\right] = 2{,}1 \times 10^{-6}\ \text{mol}$

$\text{TOF} = \frac{3 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ H_2}{(2{,}1 \times 10^{-6}\ \text{mol Pt}) \times 5{,}0\ \text{min}} = 286\ \text{min}^{-1}$

8.15. Obliczenia:

W komórce elementarnej fcc:

$$\text{Naroża} = \frac{8\times1}{8} = 1 \text{ atom } Pt$$

$$\text{Ściany } = \frac{6\times1}{2} = 3 \text{ atomy Pt}$$

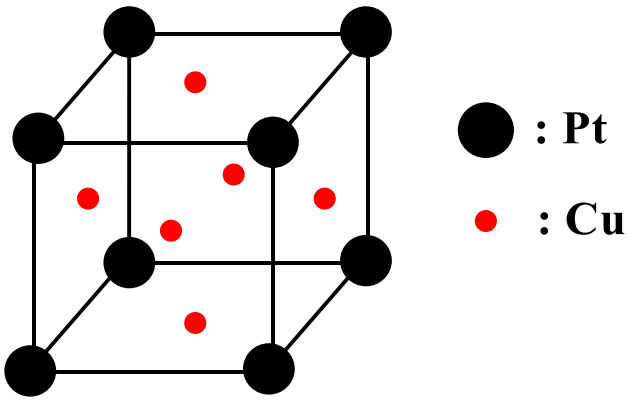
Po zastąpieniu powierzchniowych atomów Pt atomami Cu:

$$\text{Naroża} = \frac{8\times1}{8} = 1 \text{ atom Pt}$$

$$\text{Ściany } = \frac{6\times1}{2} = 3 \text{ atomy Cu}$$

Skład stopu= Cu_3Pt, *akceptowano także skład* $Cu_{75}Pt_{25}$

8.16.



8.17. Obliczenia:

Skład komórki elementarnej: $Cu_{2.66}Pt_{1.33}$

$V = A^3$

$a = 380 \text{ pm} = 3.80\times10^{-8} \text{ cm}$

$V = (3{,}80\times10^{-8})^3 = 54{,}87\times10^{-24} \text{ cm}^3$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{[(2{,}66\times(A_w(\mathrm{Cu})) + 1{,}33(A_w(\mathrm{Pt})]/N_A}{54{,}87\times10^{-24}\ \mathrm{cm}^3}$$
$$= \frac{[(2{,}66\times(63{,}54) + (195{,}1)x1{,}33]/6{,}02\times10^{23}}{54{,}87\times10^{-24}} = 12{,}97\ g/cm^3$$

ZADANIE 9

9.1.

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Cu

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Cu / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Ni

☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu

☒ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu

☐ Pik 1: electrochemiczne utlenianie Cu / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Ni

9.2.

☐ wydzielanie NO

☐ wydzielanie NO_2

☐ wydzielanie azotu

☐ wydzielanie tlenu

☒ wydzielanie wodoru

9.3.. Obliczenia. Na podstawie nachylenia wykresu z rys. 1b, w obszarze malejącej funkcji, wyznaczamy szybkość zmian potencjału = 1000 mV/120 s = 8,33 mV/s.

9.4. Obliczenia

$E_{\text{ogniwa}} = E_{\text{orawe}} - E_{\text{lewe}}$

Reakcje połówkowe:

$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$

$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

$$E_{ogniwa} = \left(E^o_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 \log[Cl^-]\right) - \left(E^o_{H^+/H_2} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right)$$

$$0{,}437 = \left(E^o_{AgCl/Ag} - 0{,}0592 \log 1{,}5\times10^{-2}\right) - \left(0{,}00 - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{0{,}92}{(1{,}5\times10^{-2})^2}\right)$$

$E^o_{AgCl/Ag}$ =0,22 V

9.5.

☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu stopu Ni–Cu

☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu Ni

☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu i Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

☒ Electrochemiczne roztwarzanie do roztworu Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

7.6. Reakcja kompleksowania:

$$Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$$

lub

$$Ni^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) \rightarrow NiHY^{-}(aq)$$

Odmiareczkowanie nadmiaru:

$$Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$$

lub

$$Ni^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) \rightarrow NiHY^{-}(aq)$$

9.7. Obliczenia:

Zebrano 5 porcji o poj. 10 mL, a całkowita objętość próbki wynosiła 50 mL. Z próbki o poj. 50 mL pobrano porcję 10 mL.

Miareczkowanie EDTA: 3,85 mg $BaCO_3$/mL EDTA

$$Ba^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow BaY^{2-}(aq)$$

$$[\text{EDTA}] = \frac{\frac{3{,}85\text{ mg BaCO}_3}{197\text{ mg BaCO}_3} \times \frac{1\text{ mmol EDTA}}{1\text{ mmol BaCO}_3}}{1\text{ mL EDTA}} = 0{,}01954\text{ M EDTA}$$ *(8 points)*

$$Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$$

$$\text{mmol}_{Ni^{2+}} = \left[\left(\frac{0{,}01954\text{ mmol EDTA}}{1\text{ mL EDTA}} \times 5{,}00\text{ mL EDTA}\right) - \left(\frac{0{,}0010\text{ mmol Ni}^{2+}}{1\text{ mL Ni}^{2+}} \times 95{,}60\text{ mL Ni}^{2+} \times \frac{1\text{ mmol EDTA}}{1\text{ mmol Ni}^{2+}}\right)\right] \times \frac{1\text{ mmol Ni}^{2+}}{1\text{ mmol EDTA}}$$

$$= 0{,}0021\text{ mmol Ni}^{2+}$$

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{\left(0{,}0021\text{ mmol Ni}^{2+} \times \frac{58{,}7\text{ mg Ni}^{2+}}{1\text{ mmol Ni}^{2+}}\right) \times \frac{50\text{ mL}}{10\text{ mL}}}{0.05\text{ L próbki}} = 12{,}33\text{ mg/L}$$

9.8. Obliczenia:

$$[Ni^{2+}] = \frac{0{,}0021\text{ mmol Ni}^{2+}}{10\text{ mL próbki}} = 2{,}1\times10^{-4}\text{M or } [Ni^{2+}] = \frac{\frac{0{,}01233\text{ g Ni}^{2+}}{58{,}7\text{ g/mol}}}{1\text{ L próbki}} = 2{,}1\times10^{-4}\text{M}$$

$$NiS \rightleftarrows Ni^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

$$4{,}0\times10^{-20} = 2{,}1\times10^{-4}\times[S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 1{,}905\times10^{-16}\text{ M}$$

$$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+ \quad Ka_1 = 9{,}6\times10^{-8} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+ \quad Ka_2 = 1{,}3\times10^{-14} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

$0{,}1=[H_2S]+[HS^-]+[S^{2-}]$

$[H_2S] \gg [HS^-]+[S^{-2}]$ i $[H_2S]=0{,}1$ M

$$Ka_1 \times Ka_2 = 1{,}25\times10^{-21} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2S]}$$

$$1{,}25\times10^{-21} = \frac{1{,}905\times10^{-16}[H_3O^+]^2}{0{,}1}$$

$[H_3O^+] = 8{,}1\times10^{-4}$ M
$pH = 3{,}09$

Dla $[Ni^{2+}]$ = 20 mg/L, pH = 2,99