



51st — International Chemistry Olympiad France — Paris — 2019

„making science together !”

51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja), 21.-30.07.2019 r.

ZADANIA TEORETYCZNE

Stałe fizyczne i równania

W niniejszych zadaniach teoretycznych przyjmuje się, że aktywności wszystkich form w roztworach wodnych są dobrze przybliżane przez stężenia w mol L^{-1} . Dla dalszego uproszczenia wzorów i wyrażeń pomija się w nich standardowe stężenie $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Stała Avogadra:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Uniwersalna stała gazowa:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standardowe ciśnienie:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Atmosferyczne ciśnienie:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero skali Celsjusza:

$$273,15 \text{ K}$$

Stała Faradaya:

$$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Wat:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatogodzina:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Stała Plancka:

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Prędkość światła w próżni:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Ładunek elementarny:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektronowolt

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Moc elektryczna:

$$P = \Delta E \times I$$

Sprawność energetyczna:

$$\eta = P_{\text{uzyskane}} / P_{\text{zastosowane}}$$

Relacja Plancka-Einsteina:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Równanie stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna):

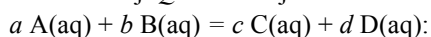
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Iloraz reakcji Q dla reakcji



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Równanie Hendersona–Hasselbalcha:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Równanie Nernsta–Petersona:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

gdzie Q jest ilorazem reakcji dla
połówkowej reakcji redukcji

$$\text{dla } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Prawo Beera–Lamberta:

$$A = \varepsilon l c$$

Równania kinetyczne w postaci całkowitej:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Zerowego rzędu:

- pierwszego rzędu:
- drugiego rzędu:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Czas połówkowy dla procesu pierwszego rzędu:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Liczbowa średnia masa molowa M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

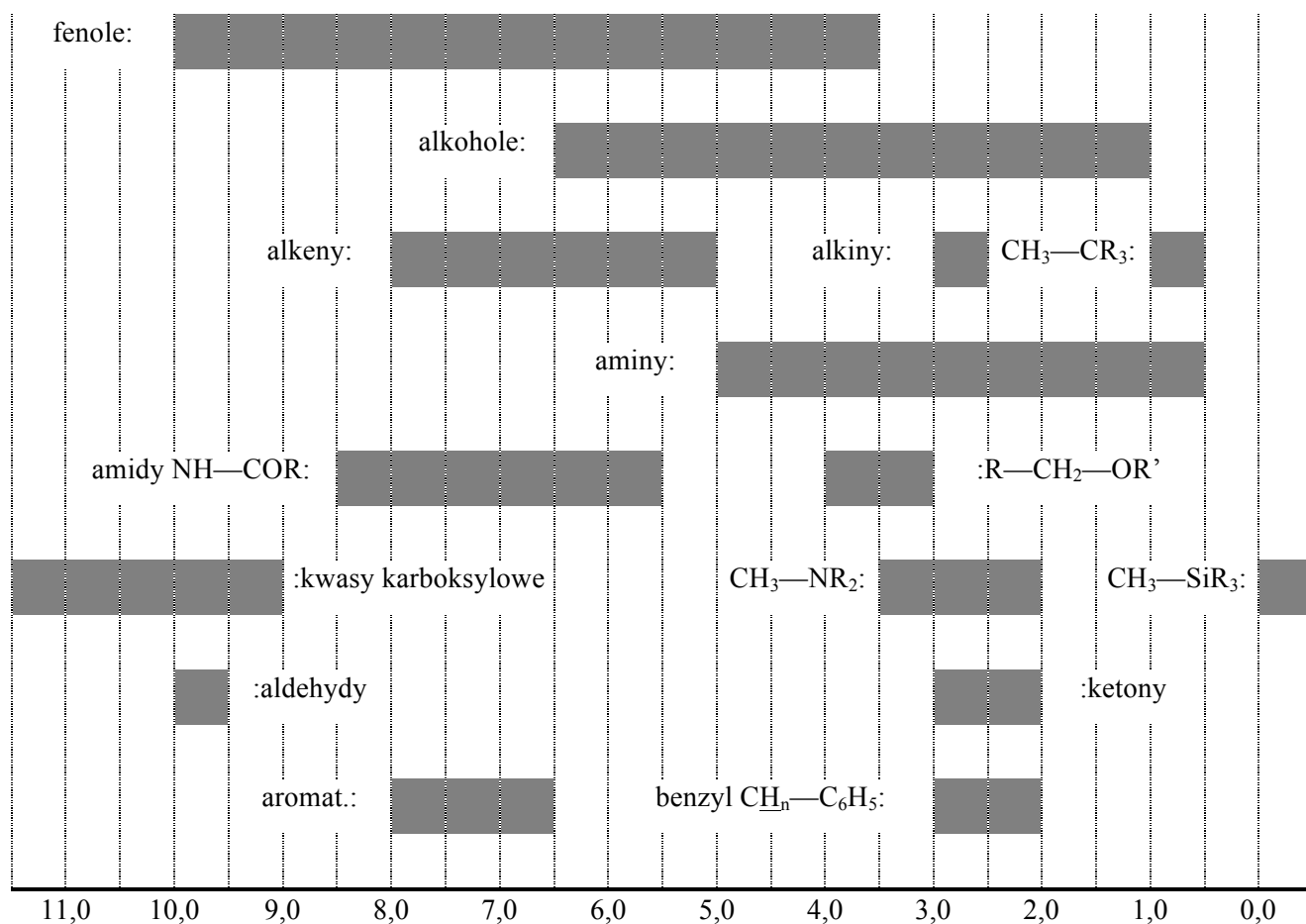
Średnia masa molowa M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Wskaźnik polidispersyjności I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Przesunięcia chemiczne wodoru (w ppm / TMS)



H-H Stałe sprzężenia H-H (w Hz)

Typ wodoru	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 dla swobodnej rotacji: 6-8

	ax-ax (cycloheksan): 8-12 ax-eq lub eq-eq (cykloheksan): 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	Dla swobodnej rotacji: < 0,1 W innym przypadku (sztywność): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0,5-2,5

eq = ekwatorialny, ax = aksjalny

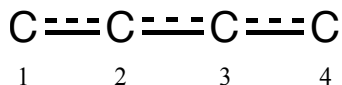
Tabela spektroskopii IR

Typ drgania	σ (cm ⁻¹)	Intensywność
alkohol O—H (rozciągające)	3600-3200	silne
kwas karboksylowy O—H (rozciągające)	3600-2500	silne
N—H (rozciągające)	3500-3350	silne
$\equiv C—H$ (rozciągające)	3300	silne
$=C—H$ (rozciągające)	3100-3000	słabe
C—H (rozciągające)	2950-2840	słabe
—(CO)—H (rozciągające)	2900-2800	słabe
C $\equiv$ N (rozciągające)	2250	silne
C $\equiv$ C (rozciągające)	2260-2100	zmiennie
aldehyd C=O (rozciągające)	1740-1720	silne
bezwodnik C=O (rozciągające)	1840-1800; 1780-1740	słabe; silne
ester C=O (rozciągające)	1750-1720	silne
keton C=O (rozciągające)	1745-1715	silne
amid C=O (rozciągające)	1700-1500	silne
alken C=C (rozciągające)	1680-1600	słabe
aromatyczne C=C (rozciągające)	1600-1400	słabe
CH ₂ (zginające)	1480-1440	pośrednie
CH ₃ (zginające)	1465-1440; 1390-1365	pośrednie

C—O—C (rozciągające)	1250-1050	silne
C—OH (rozciągające)	1200-1020	silne
NO ₂ (rozciągające)	1600-1500; 1400-1300	silne

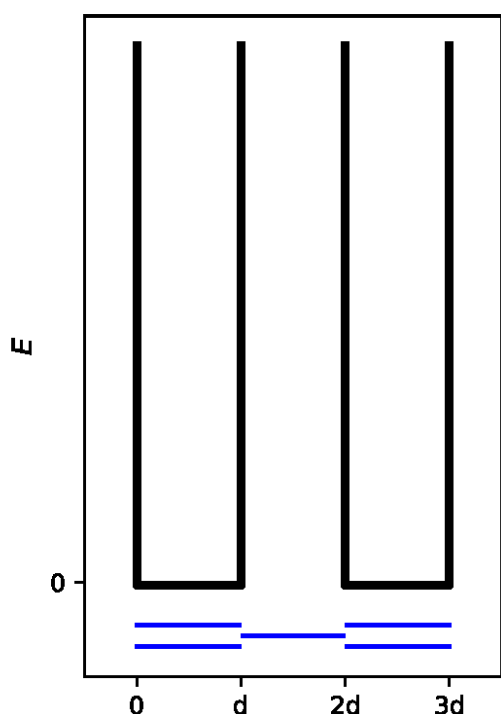
Zadanie 1. Nieskończona studnia potencjału i butadien

Wzór cząsteczki buta-1,3-dienu często zapisuje się w postaci $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, z występującymi na przemian pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami. Jednak chemiczna reaktywność tej substancji nie jest zgodna z takim zapisem i lepiej jest opisać elektrony π , rozpraszając je wzdłuż trzech wiązań.

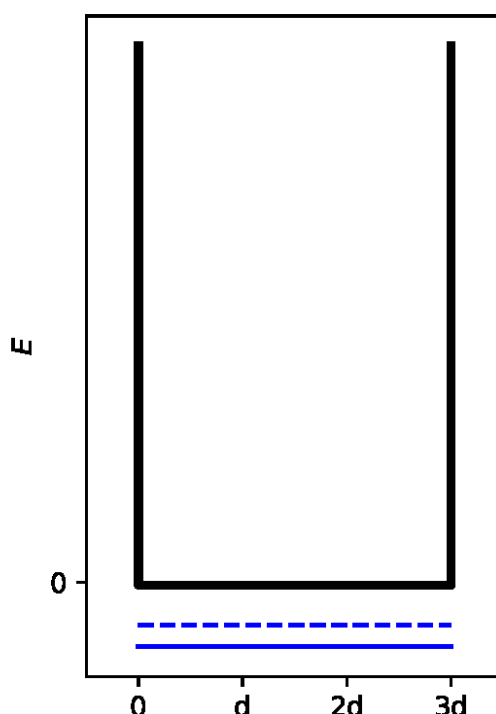


Taki układ można przedstawić modelowo jako jednowymiarowe (1D) pudło potencjału (inaczej - nieskończoną studnię), wewnątrz której znajdują się swobodne elektrony. Energia elektronu w nieskończenie wysokiej studni o długości L wynosi: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, gdzie n jest **niezerową**, dodatnią liczbą całkowitą,

1. Rozważmy dwa różne modele. Na poniższych diagramach, **dla każdego modelu** narysuj **schematycznie** położenie przynajmniej trzech, najniższych energetycznie poziomów E_n w taki sposób, aby pokazać, jak względne poziomy energetyczne różnią się między sobą w ramach danego modelu i między modelami.



Model 1 («zlokalizowany»): Elektrony π są zlokalizowane w skrajnych wiązaniami i należą do dwóch oddzielonych nieskończonych studni potencjału o długości d .



Model 2 («zdelokalizowany»): Elektrony π są zdelokalizowane na całą cząsteczkę i należą do pojedynczej nieskończonej studni potencjału o długości $3d$.

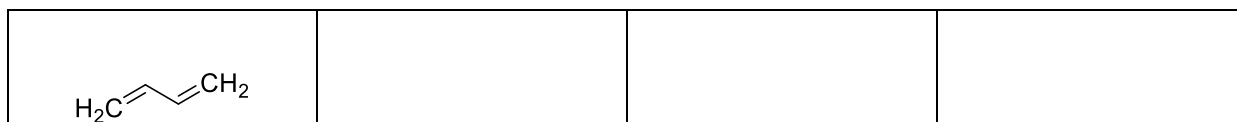
2. Na poprzednich diagramach pokaż **rozmieszczenie** elektronów π dla modelu 1 i **wyraż** całkowitą energię układu elektronów π w modelu 1 jako funkcję h , m_e oraz d .
3. Na poprzednich diagramach pokaż **rozmieszczenie** elektronów π dla modelu 2 i **wyraż** całkowitą energię układu elektronów π w modelu 2 jako funkcję h , m_e oraz d .

Energia rezonansu (sprzężenia) oznacza całkowitą energię rozważanego tu układu π -elektronowego, od której odejmuje się sumę energii cząsteczek etylenu, zawierających tę samą liczbę elektronów.

4. **Wyraż** energię sprzężenia ΔE_c butadienu jako funkcję h , m_e oraz d .

Modele 1 i 2 są zbyt uproszczone. Poniżej rozważymy w szczególności nowy model.

5. **Narysuj** trzy inne struktury rezonansowe butadienu stosując notację Lewisa.



Dla uwzględnienia rozmiaru atomów węgla, model 2 zostanie zmodyfikowany do modelu 3 w następujący sposób:

- nowa długość studni wynosi L i jest umieszczona na osi odciętych między punktami o współrzędnych 0 i L ;
- atomy węgla umieszczone są na osi odciętych, dla współrzędnych $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ oraz $7L/8$.

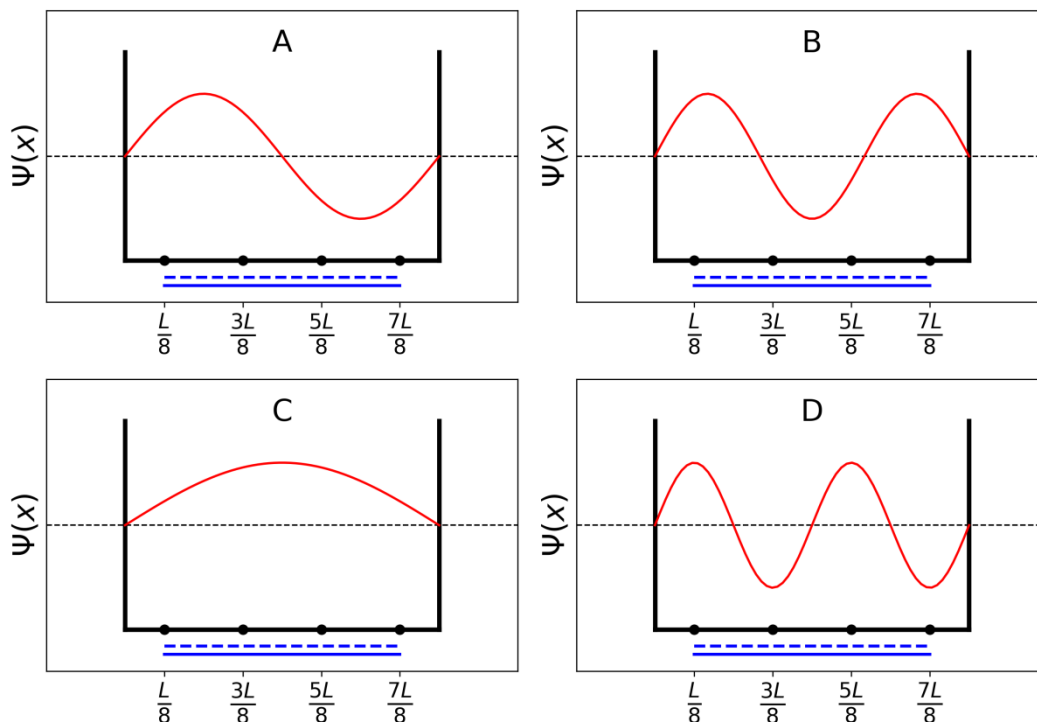
Dla każdego poziomu energetycznego o liczbie n , odpowiadająca mu funkcja falowa elektronu π ma postać:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Gęstość elektronowa π dla układu N elektronów π wynosi:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Poniżej pokazane są (w dowolnie przyjętej kolejności) cztery funkcje falowe π , odpowiadające orbitalom molekularnym układu π .



6. **Uzereguj** energie odpowiadające tym czterem funkcjom falowym π (E_A , E_B , E_C i E_D).
7. **Oznacz** etykietami (A, B, C lub D) orbitale, które są wypełnione elektronami w butadienie.
8. W ramach modelu 3, **podaj** wartości funkcji falowych π , ψ_n dla obsadzonych poziomów energetycznych, w położeniach 0, $L/4$ oraz $L/2$, dla $n = 1$ i $n = 2$, w funkcji L .

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \\ \psi_1\left(\frac{L}{4}\right) &= \\ \psi_1\left(\frac{L}{2}\right) &= \\ \psi_2(0) &= \end{aligned}$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

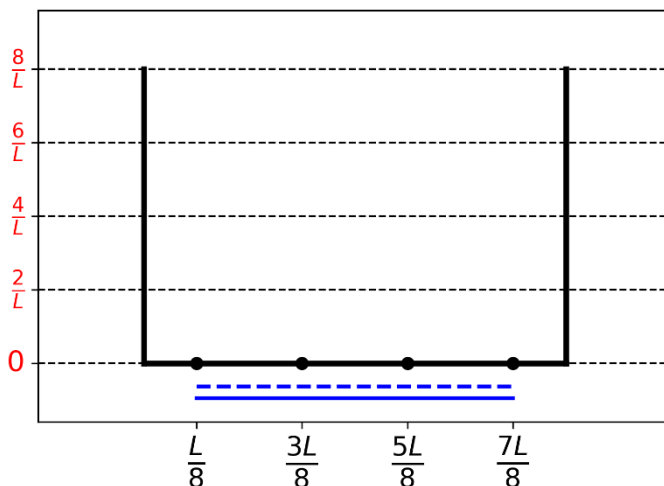
9. W ramach modelu 3, **podaj** wartości gęstości elektronowej π w położeniach 0, $L/4$ i $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Narysuj** przebieg gęstości elektronowej π między 0 i L .



11. **Uzereguj** następujące wiązania CC (B1, B2, ..., B5) według ich rosnącej długości, stosując symbole: = lub <:

- B1: C1C2 w cząsteczce butadienu
- B2: C2C3 w cząsteczce butadienu
- B3: C3C4 w cząsteczce butadienu
- B4: CC w cząsteczce etanu
- B5: CC w cząsteczce etenu

Zadanie 2: Produkcja wodoru przez rozkład wody

Dane są:

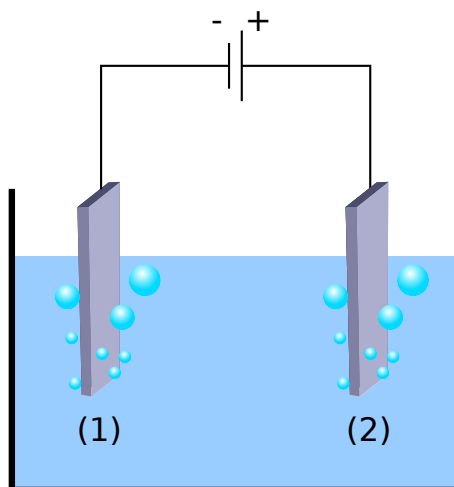
Związek	H ₂ (g)	H ₂ O(c)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Cząsteczkowy wodór (H₂) można stosować jako paliwo alternatywne w stosunku do paliw będących źródłem emisji dwutlenku węgla. Z tego powodu obniżenie kosztów produkcji wodoru i jej wpływu na środowisko jest bardzo poważnym wyzwaniem. Proces rozkładu wody wydaje się tu dobrym kandydatem do uzyskiwania wodoru w procesie technologicznym.

1. **Napisz** uzgodnione równanie rozkładu ciekłej wody, przyjmując w nim współczynnik stechiometryczny 1 dla wody.

2. Wykorzystując wyłącznie podane dane termodynamiczne, uzasadnij na drodze **odpowiednich obliczeń**, czy proces ten jest termodynamicznie korzystny w temp. 298 K.

Rozkład wody może być przeprowadzony elektrochemicznie z wykorzystaniem dwóch elektrod zanurzonych w kwaśnej kąpieli wodnej, połączonych ze źródłem napięcia. (Rys. 1). Na obu elektrodach tworzą się pęcherzyki gazów.



Rys. 1 – Elektrochemiczne ogniwo elektrolityczne do rozkładu wody.

3. **Napisz** uzgodnione, wypadkowe elektrochemiczne reakcje półówkowe zachodzące na każdej z elektrod.
4. Wykorzystując wyłącznie podane dane termodynamiczne (lub pytanie 2), **wyprowadź** warunek, jaki musi spełniać przyłożone do elektrod napięcie $\Delta E_{\text{applied}}$, w porównaniu z wartością ΔE_{th} (którą trzeba **wyznaczyć**), aby proces był termodynamicznie korzystny w 298 K, gdy wszystkie substraty i produkty znajdują się w swoich stanach standardowych. **Zaznacz** prawidłowy warunek i **podaj** odpowiadającą mu wartość liczbową z dokładnością do 3 miejsc dziesiętnych.

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$
- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

gdzie

$\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (podaj wynik z dokładnością do 3 miejsc dziesiętnych)

Jeśli nie możesz obliczyć ΔE_{th} , w dalszych obliczeniach przyjmij wartość 1.200 V.

W praktyce eksperymentalnej do zaobserwowania procesu rozkładu wody potrzebne jest wyższe napięcie. Dla danej katody platynowej, minimalne napięcie niezbędne do zaobserwowania rozkładu wody, ΔE_{min} , zależy od natury anody, jak wynika z danych przedstawionych w poniższej tabeli:

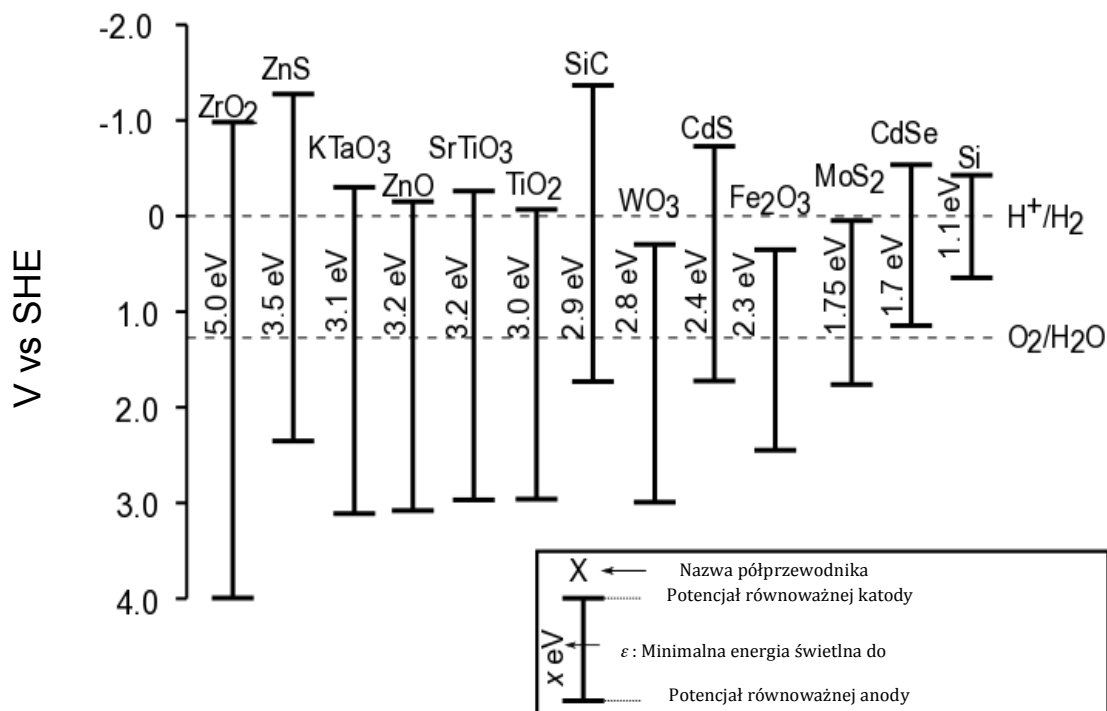
Anoda	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Różnica między ΔE_{min} i ΔE_{th} jest odpowiedzialna za straty energii w elektrolizerze.

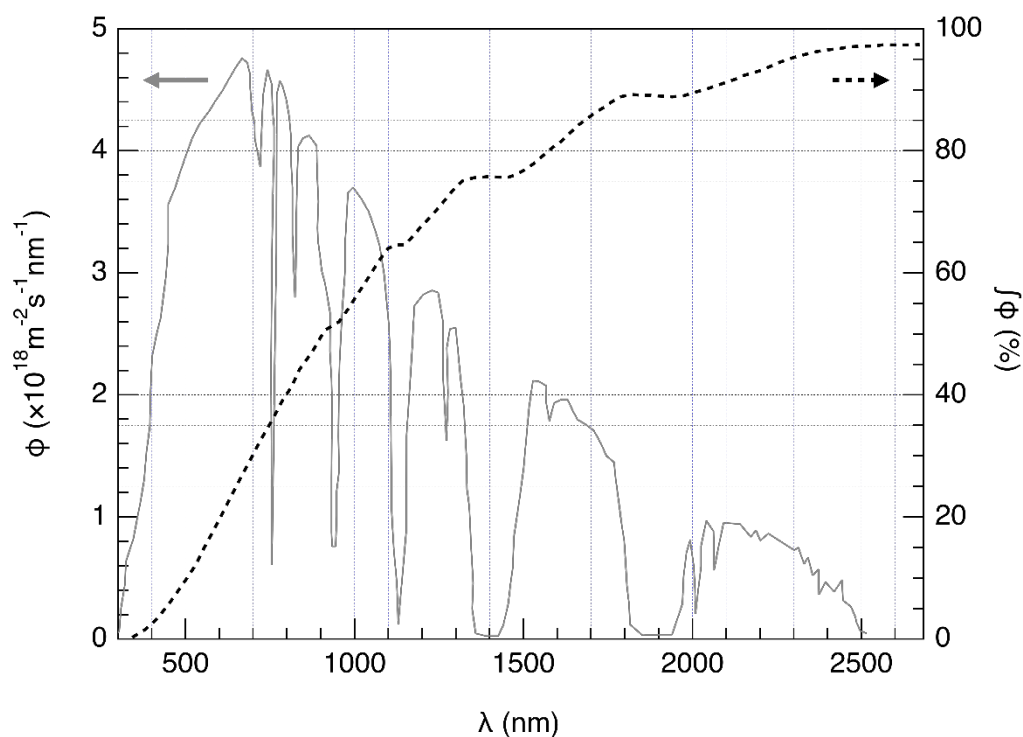
5. **Podaj** wyrażenie na sprawność energetyczną urządzenia η_{elec} (ułamek mocy zużywanej na rozkład wody) jako funkcji ΔE_{th} i ΔE_{min} . Przyjmując identyczną wartość prądu I , **oblicz** sprawność energetyczną elektrolizy wody dla

Pt jako katody i Fe_2O_3 jako anody. **Podaj** najbardziej wydajną anodę. (jeśli nie możesz obliczyć η_{elec} , przyjmij dalej $\eta_{\text{elec}} = 75\%$)

Metodą alternatywną do elektrolizy wody jest bezpośredni fotokatalityczny rozkład wody. Wykorzystuje ona półprzewodnik, który może być aktywowany przez absorpcję światła.



Rys. 2 – Warunek aktywacji i równoważne potencjały elektrodowe różnych półprzewodników. Linie przerywane odpowiadają potencjałom utleniania i redukcji wody. SHE = Standardowa elektroda wodorowa



Rys. 3 – Lewa oś: Krzywa rozkładu widmowego dla strumienia Φ fotonów światła słonecznego. Strumień fotonów to liczba fotonów na jednostkę powierzchni, na jednostkę czasu, docierających do półprzewodnika. Prawa oś i linia przerywana: zbiorczy strumień fotonów (tzn. ułamek strumienia fotonów o mniejszej długości fali).

6. **Oszacuj** ułamek strumienia fotonów światła słonecznego, które mogą aktywować następujące półprzewodniki: TiO_2 , CdS , Si . W uzasadnieniu **podaj** równania i jednostki użyte w obliczeniach.

	Przybliżony ułamek
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Aktywacja półprzewodnika powoduje modyfikację potencjałów powierzchniowych, przez co może on być traktowany jako dwie elektrody o różnych potencjałach.

7. Wykorzystując dane z rys. 2, z poniższej listy **wybierz** półprzewodnik(i), który/-e po aktywacji może/-gą pełnić rolę zarówno anody, jak i katody w reakcji rozkładu wody.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. **Podaj** półprzewodnik, co do którego można oczekiwać, że – zastosowany zarówno jako katoda i anoda - będzie najbardziej wydajny w reakcji rozkładu wody pod wpływem naświetlania światłem słonecznym.

Ostatnio badano wydzielanie H_2 i O_2 , gdy półprzewodnik był naświetlany symulowanym promieniowaniem słonecznym w temp. $T = 25^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem p_{atm} . Stosując źródło światła padającego o $P = 1,0 \text{ kW m}^{-2}$ i fotoelektrodę o powierzchni $S = 16 \text{ mm}^2$, uzyskano wytwarzanie wodoru w ilości $V = 0,37 \text{ cm}^3$ of $\text{H}_2(\text{g})$ po $\Delta t = 1$ godzinie prowadzenia reakcji.

9. **Oblicz** sprawność energetyczną konwersji η_{direct} (Jeśli nie możesz obliczyć η_{direct} , przyjmij wartość $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ w dalszych obliczeniach).

Można zatem porównać dwa sposoby konwersji energii słonecznej na wodór: bezpośrednią (*direct*) fotokatalizę i pośrednią foto-elektrolizę łączącą panel fotowoltaiczny z elektrolizerem. Wydajność dostępnych na rynku paneli fotowoltaicznych wynosi ok. $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Porównaj** sprawności energetyczne dwóch sposobów: η_{direct} i η_{indirect} , przyjmując Fe_2O_3 i Pt jako materiały elektrod w procesie elektrolizy.

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$	☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$	☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$
--	--	--

Zadanie 3: O chlorku srebra

Dane dla 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Stała trwałości kompleksu } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7,2}$$

Potencjały względem standardowej elektrody wodorowej:

$$\text{Potencjał standardowy } \text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s}): E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Efektywny (apparent) potencjał } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (w wodzie morskiej): } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

Część A: Cytaty z lekcji chemii prowadzonej przez Louisa Josepha Gay-Lussaca

Poniższe cytaty, pochodzące z lekcji chemii, prowadzonej przez Louisa Josepha Gay-Lussaca (francuskiego chemika i fizyka, 1778–1850), dotyczą pewnych właściwości chlorku srebra.

Cytat A: “Opowiem teraz o chlorku srebra, ciele stałym o mlecznobiałej barwie. Można go łatwo otrzymać przez dodanie kwasu chlorowodorowego do wodnego roztworu azotanu srebra.”

Cytat B: “Sól ta nie ma smaku, ponieważ jest nierozpuszczalna.”

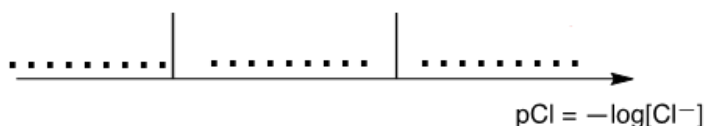
Cytat C: “Związek ten jest całkowicie nierozpuszczalny w alkoholu, a nawet w kwasach, z wyjątkiem stężonego kwasu chlorowodorowego, który łatwo go rozpuszcza.”

Cytat D: “Z drugiej strony, chlorek srebra wykazuje dobrą rozpuszczalność w wodnym roztworze amoniaku.”

Cytat E: “Zatem możemy spowodować, że chlorek srebra pojawi się ponownie przez dodanie kwasu, który reaguje z amoniakiem.”

Cytat F: “Jeśli do odparowania słonej wody morskiej użyjemy srebrnego naczynia, otrzymamy zanieczyszczony chlorek sodu, zmieszany z mlecznobiałym ciałem stałym.”

1. **Cytat A:** **Napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy AgCl(s) .
2. **Cytat B:** **Oblicz** rozpuszczalność s AgCl(s) w wodzie w temp. 298 K, w mol dm^{-3} .
3. **Cytat C:** W bardzo stężonym roztworze jonów chlorkowych tworzy się dobrze zdefiniowany kompleks o stechiometrii 1:2. Na poniższej jakościowej osi (o wartości pCl rosnącej z lewa na prawo), **zapisz** w każdym sektorze odpowiednią, dominującą formę zawierającą srebro (lub istniejącą w przypadku ciał stałych). Nie jest oczekiwane umieszczanie wartości pCl na granicach między tymi obszarami.



Cytat D: W wyniku dodawania amoniaku do chlorku srebra powstaje dobrze zdefiniowany kompleks o stechiometrii n .

4. **Napisz** uzgodnione równanie odpowiadające syntezie kompleksu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ z chlorku srebra i **oblicz** odpowiadającą mu wartość stałej równowagi. (Jeśli nie możesz obliczyć K , w dalszych obliczeniach użyj wartości: $K = 10^{-3}$)

5. Do 0,1 mola chlorku srebra w 1 dm^3 wody dodawano amoniak tak długo, aż zniknęły ostatnie drobinki fazy stałej. Wtedy $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol dm}^{-3}$. **Wyznacz** stechiometrię kompleksu, pomijając efekty rozcieńczenia roztworu.

6. **Napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej, odpowiadające **cytatowi E**.

7. Zakładając, że woda morska jest słabo zasadowa i bogata w ditlen oraz że metaliczne srebro może w takich warunkach zredukować ditlen, **napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej odpowiadające tworzeniu ciała stałego wspomnianego w **Cytacie F**. Dla ditlenu przyjmij współczynnik stechiometryczny 1. **Oblicz** stałą równowagi tej reakcji w 298 K.

Część B: Metoda Mohra

Metoda Mohra oparta jest na kolorymetrycznym miareczkowaniu Cl^- przez Ag^+ w obecności chromianu potasu (2K^+ , CrO_4^{2-}). Trzy krople ($\sim 0,5 \text{ cm}^3$) roztworu K_2CrO_4 o stężeniu ok. $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ dodano do $V_0 = 20,00 \text{ cm}^3$ roztworu chlorku sodu o nieznanym stężeniu C_{Cl} . Roztwór ten miareczkowano następnie roztworem azotanu srebra (Ag^+ , NO_3^-) o stężeniu $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$, co natychmiast doprowadza do powstawania stałej substancji **A**. Dla $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ cm}^3$ pojawia się czerwony osad (ciało stałe **B**).

8. **Napisz** uzgodnione równania dwóch reakcji zachodzących w trakcie tego doświadczenia. **Oblicz** odpowiadające im stałe równowagi K°_1 i K°_2

9. Zidentyfikuj oba ciała stałe **A** i **B**.

10. Oblicz nieznaną stężenie C_{Cl} jonów chlorkowych w roztworze chlorku sodu. (Jeśli nie możesz obliczyć C_{Cl} , w dalszych obliczeniach przyjmij $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$)

11. Oblicz minimalną objętość V_{Ag} (min), dla którego AgCl(s) ulega wytrąceniu.

12. Oblicz pozostałe (reszkowe) stężenie $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ jonów chlorkowych, dla którego zaczyna się wytrącać chromian srebra. Porównując odpowiednie dwie wartości **uzasadnij**, dlaczego CrO_4^{2-} jest dobrym wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania.

Zadanie 4: Od prochu dymnego do odkrycia jodu

Żyjący w XIX wieku francuski przedsiębiorca B. Courtois specjalizował się w produkcji azotanu **A** ($\text{M}_\text{A}(\text{NO}_3)_m$), używanego do wytwarzania prochu dymnego. Początkowo importowany z Azji, **A** był później produkowany z azotanu **B** ($\text{M}_\text{B}(\text{NO}_3)_n$) w wyniku reakcji wymiany ze związkiem **C**, otrzymywanym z glonów.

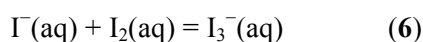
1. **Ustal** wzory azotanów **A** i **B** wiedząc, że są to bezwodne sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych (M_A i M_B). Jeden z azotanów zawiera nie więcej niż 1 %mas. niemetalicznych zanieczyszczeń, podczas gdy drugi zawiera 9 ± 3 %mas zanieczyszczeń. Zawartość metali M_A i M_B w próbkach wynosi, odpowiednio, 38,4 %mas i 22,4 %mas. Odpowiedź **uzasadnij** obliczeniami. Aby otrzymać **A**, 262,2 g stałego związku **C** dodano do roztworu zawierającego 442,8 g **B**. Wiadomo, że ilość **B** jest nadmiarowa. W wyniku reakcji powstało 190,0 g białego osadu **D**, który usunięto przez odsączenie. Przesącz odparowano i uzyskaną z niego stałą mieszaninę **E** ogrzewano, aż masa próbki (zawierającej tylko azotyny NO_2^-) ustaliła się. Jedynym gazowym produktem był ditlen w ilości $60,48 \text{ dm}^3$ w temp. 0°C i pod ciśnieniem 1 atm (można uważać ditlen za gaz doskonały).
2. **Oblicz** skład (w %mas) mieszaniny **E**, biorąc pod uwagę, że zawierała ona wyłącznie związki **A** i **B**, bez żadnych innych zanieczyszczeń oraz że **C** został użyty w czystym, bezwodnym stanie.
3. **Wyznacz** wzory związków **C** i **D** oraz **napisz** uzgodnione równania reakcji między **B** i **C**.

W 1811 roku Courtois, pracując z popiołami z alg, zauważył, że miedziane naczynia zużywają się szybciej niż zwykle. W trakcie gdy badał to zjawisko, do laboratorium wszedł jego kot i rozlał roztwór stężonego kwasu siarkowego na wysuszone, spopielone algi: natychmiast z naczynia wyłoniły się fioletowe pary (**1**), kwas siarkowy jest czynnikiem utleniającym). W ten właśnie sposób został odkryty jod (I_2). To jod był przyczyną korozji miedzi (**2**). Jednak, ze względu na medyczne zastosowania jodu Courtois założył nową firmę, wytwarzającą jod w reakcji alg z chlorem (**3**).

Obecnie jod otrzymywany jest z zestawu substratów (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) lub (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. Napisz uzgodnione równania reakcji **1–5**.

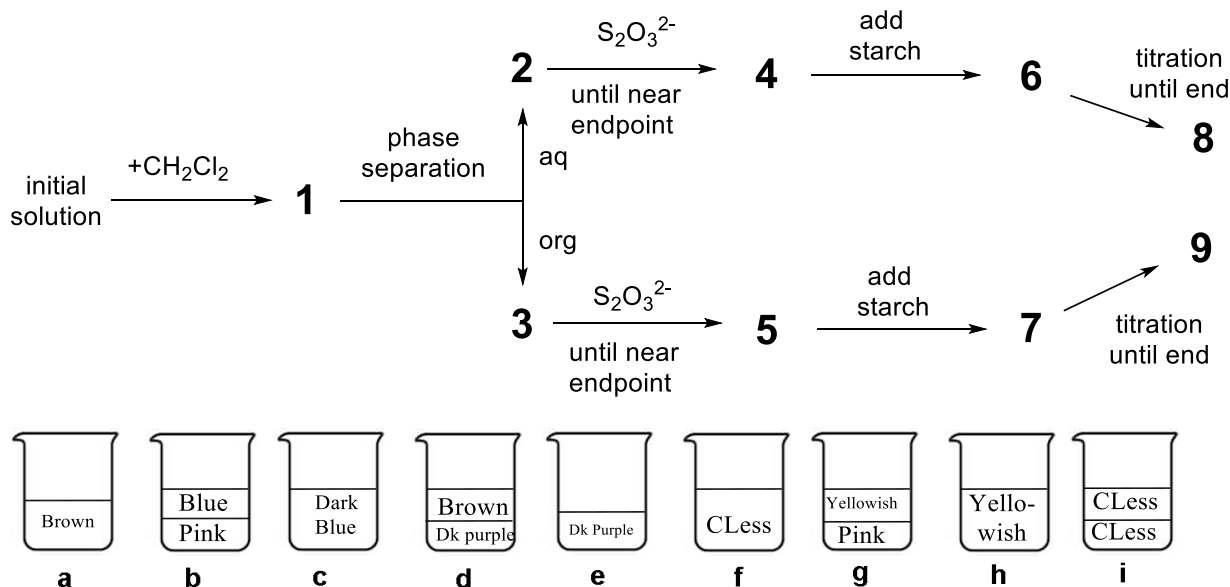
Rozpuszczalność jodu w wodzie jest bardzo niewielka, ale znacznie wzrasta pod wpływem dodatku jonów jodkowych. Tworzą one wtedy jony, takie jak trijodek, I_3^- :



Równowagę (**6**) można badać metodą ekstrakcji I_2 za pomocą dichlorometanu. W istocie, I^- oraz I_3^- nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, ale I_2 rozpuszcza się i w wyniku ekstrakcji ulega 15-krotnemu zatężeniu w dichlorometanie w porównaniu z wodą.

Przeprowadzony został następujący eksperyment. Na początku przygotowano roztwór przez rozpuszczenie kilku kryształków stałego jodu w $50,0 \text{ cm}^3$ wodnego roztworu jodku potasu (0,1112 g). Następnie dodano $50,0 \text{ cm}^3$ dichlorometanu i powstałą mieszaninę intensywnie mieszano do osiągnięcia stanu równowagi. Po rozdzieleniu faz,

każdą z nich zmiareczkowano zużywając 16,20 cm³ (faza organiczna) i 8,00 cm³ (faza wodna) mianowanego wodnego roztworu pięciowodnego tiosiarczanu sodu (14,9080 g w 1,000 dm³ roztworu), w obecności skrobi. Proces ten jest schematycznie pokazany niżej:



CLess = colourless Dk = dark

Objaśnienia kolorów: Brown – brązowy, Blue – niebieski, Dark Blue – ciemnoniebieski, Pink – różowy, Dk purple – ciemnopurpurowy, CLess – bezbarwny, Yellowish – żółtawy.

5. Wskaż odpowiadające sobie etapy na schemacie (1–9) i schematyczne obrazy je reprezentujące (a–i).

<i>Etapy</i>	<i>Obrazek</i>
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. Napisz uzgodnione równania dwóch możliwych reakcji chemicznych w fazie wodnej, zachodzących w trakcie miareczkowania z udziałem form jodu i tiosiarczanu sodu.

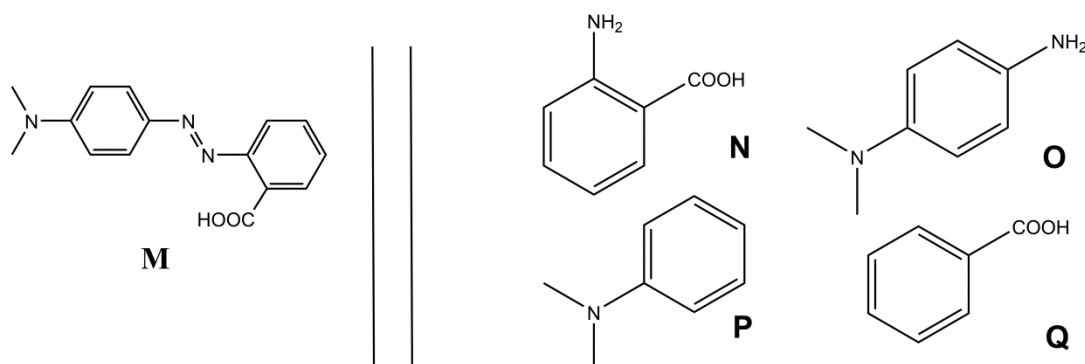
7. Oblicz masę jodu użytego do przygotowania roztworu początkowego.

8. Oblicz stałą równowagi K° dla równowagi odpowiadającej reakcji (6).

Zadanie 5: Kompleksy azobenzenu z β -cyklodekstryną jako podstawa nanomaszyn

Nanomaszyny są ugrupowaniami molekularnymi, które pozwalają na przemianę energii ze źródła na ruch w skali nano, z możliwym zastosowaniem jako sposób dostarczania leków. Wiele nanomaszyn wykorzystuje izomeryzację związków azowych ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$) zachodzącą pod wpływem naświetlania.

1. **Narysuj** stereoizomery azobenzenu ($\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$) oraz **narysuj** linię między dwoma atomami węgla, które są od siebie najbardziej oddalone. **Porównaj** obie te odległości (d_{trans} i d_{cis}).

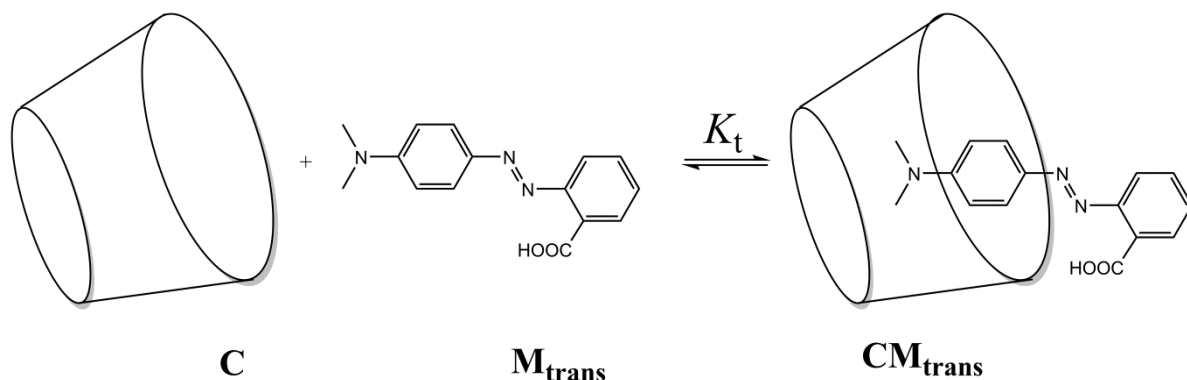


Rys. 1 – Możliwe substraty do syntezy **M**.

2. **M** można otrzymać w dwóch etapach z prostych substratów (Rys. 1). Z sugerowanych substratów (od **N** do **Q**) **wybijerz** te, z których można otrzymać **M** z najwyższym stopniem regioselektywności. W pierwszym etapie syntezy jako odczynnik używany jest azotyn sodu (NaNO_2) w zimnym wodnym roztworze kwasu chlorowodorowego.

Wyznaczanie stałej asocjacji K_t

β -cyklodekstryryna (**C**, Rys. 2) jest cyklicznym heptamerem glukozy, który może tworzyć kompleksy inkluzyjne z azowiązkami. W pytaniach od 3 to 6 wyznaczmy spektroskopowo stałą asocjacji K_t , odpowiadającą tworzeniu kompleksu inkluzyjnego CM_{trans} , co zostało przedstawione na rys. 2.



Rys. 2 – Tworzenie inkluzyjnego kompleksu CM_{trans} .

Przygotowano serię roztworów przez zmieszanie **C** i M_{trans} w różnych proporcjach, w celu osiągnięcia odpowiednich początkowych stężeń $[\text{C}]_0$ i $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Podczas gdy $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ jest identyczne dla wszystkich roztworów, $[\text{C}]_0$ jest różne. Dla ustalonej długości fali obserwujemy zmianę absorbancji ΔA między absorbancją każdego z tych roztworów i czystego roztworu M_{trans} . Odnotowujemy molowe współczynniki absorpcji, odpowiednio, dla CM_{trans} i M_{trans} : $\varepsilon_{\text{CMtrans}}$ i $\varepsilon_{\text{Mtrans}}$. L jest długością drogi optycznej promienia przechodzącego przez próbkę. Absorbancja **C** (ε_{C}) jest pomijalna.

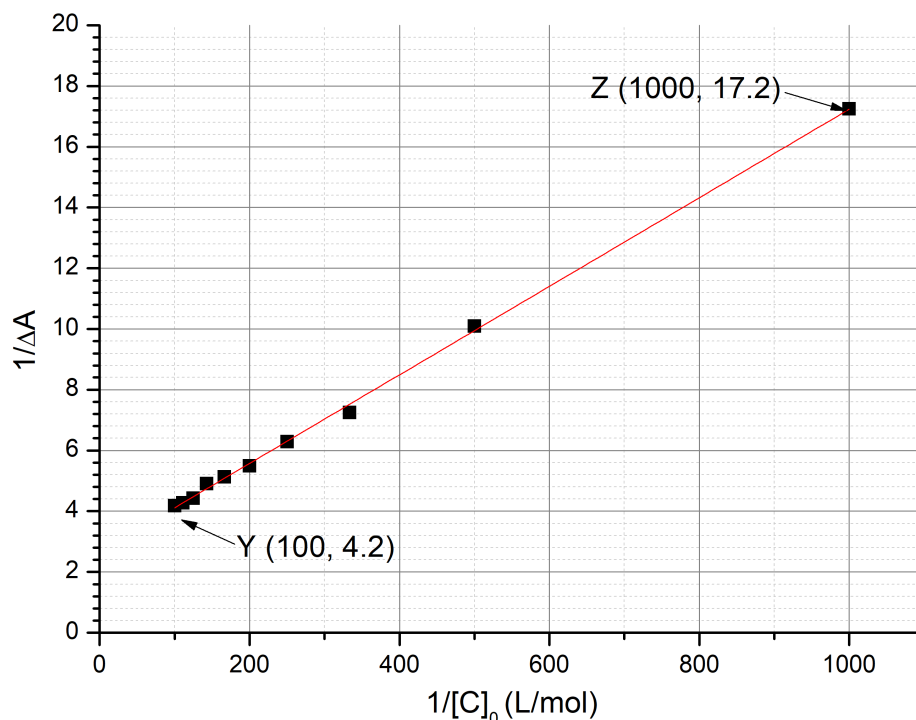
3. **Wykaż**, że $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ i **wyraż** α poprzez znaną(-e) stałą(-e).

4. **Wykaż**, że jeśli **C** znajduje się w dużym nadmiarze względem M_{trans} (tzn. $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$), stężenie **C** może być uważane za stałe, $[\text{C}] \approx [\text{C}]_0$.

5. Wykaż, że jeśli **C** znajduje się w dużym nadmiarze względem **M_{trans}** (tzn. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), to

$$\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0} \text{ i wyraż } \beta \text{ poprzez stałą(-e) i początkowe stężenie(-a)}.$$

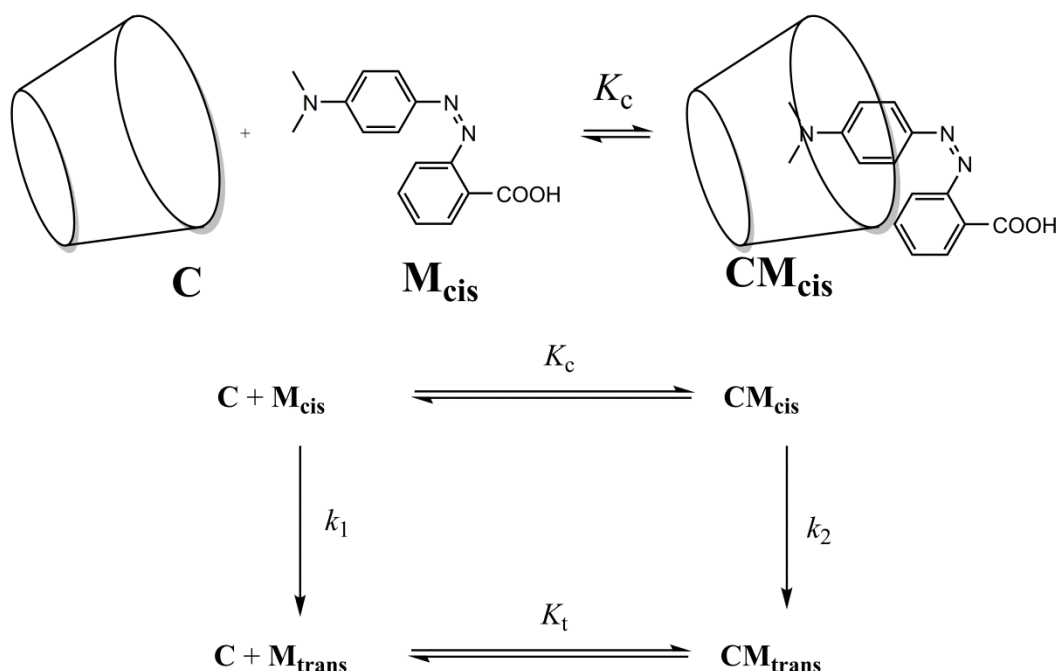
6. Wyznacz K_t na podstawie następującej eksperymentalnej krzywej (Rys. 3).



Rys. 3 – Zmienność $1/\Delta A$ w funkcji $1/[C]_0$.

Wyznaczanie stałej asocjacji K_c

W pytaniach 7 – 9 wyznaczmy, metodą pomiarów kinetycznych, stałą asocjacji K_c odpowiadającą tworzeniu kompleksu inkluzyjnego z **M_{cis}**, **CM_{cis}**. Próbkę zawierającą tylko **M_{trans}** naświetlono, wytwarzając w ten sposób znaną ilość **M_{cis}**, $[M_{cis}]_0$. **M_{cis}** (jako sama cząsteczka lub część kompleksu inkluzyjnego) izomeryzuje wtedy termicznie do **M_{trans}**. W nieobecności **C** izomeryzacja przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu ze stałą szybkości k_1 . Wszystkie równowagi kompleksowania ustalają się szybciej niż procesy izomeryzacji. Odpowiadający temu eksperymentowi schemat kinetyczny pokazany jest na rys. 4.



Rys. 4 – Kinetyczny schemat izomeryzacji M_{cis} w obecności C .

Szybkość zaniku r całkowitej ilości M_{cis} (wolnego i skompleksowanego) jest zdefiniowana jako:

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Eksperymentalnie wykazano, że r wykazuje charakterystykę odpowiadającą pozornej kinetyce pierwszego rzędu z pozorną stałą szybkości k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. Wykaż, że $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ i wyraż γ i δ poprzez znaną(-e) wielkość(-ci) stałą(-e).

8. Wybierz, pod jakim(-mi) warunkiem(-ami) czas połowkowy $t_{1/2}$ odpowiadający k_{obs} może być wyrażony w postaci:

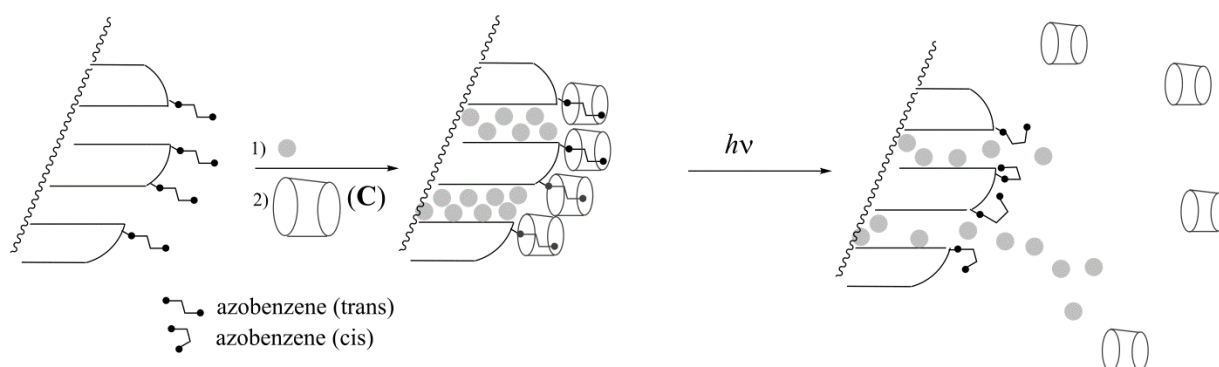
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0), \text{ jeśli } [C]_0 \gg [M_{cis}]_0. \text{ Uzasadnij matematycznie odpowiedź.}$$

- ☐ Bardzo wolna izomeryzacja M_{cis} w obrębie cyklodekstryny
 - ☐ Bardzo powolna izomeryzacja wolnego M_{cis}
 - ☐ CM_{cis} bardzo trwałe
 - ☐ CM_{trans} bardzo trwałe

9. Zakładając, że warunek(ki) z pkt. 8 jest/są spełniony(-e), wyznacz K_c za pomocą regresji liniowej poniższych danych. Możesz użyć kalkulatora lub narysować wykres.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6

Tworzenie nanomaszyn



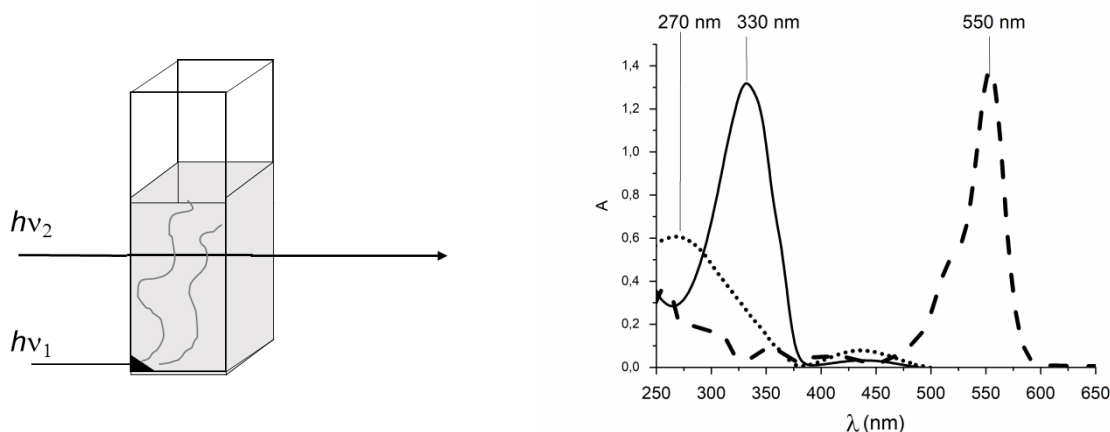
Rys. 5 – Rozszczepienie kompleksu inkluzyjnego azobenzen-cyklodekstryna indukowane przez wywołaną naświetlaniem izomeryzację, co umożliwia uwolnienie barwnika (szare kulki).

Inny związek azobenzenu (dla którego $K_c \ll K_t$), początkowo w formie *trans*, jest kowalencyjnie zaszczepiany na krzemionce (Rys. 5). Pory w krzemionce wypełniane są barwnikiem (rodaminą B, szare kółka na Rys. 5). Pod wpływem dodatku C tworzy się kompleks inkluzyjny, który blokuje pory i zapobiega uwolnieniu barwnika.

10. Wybierz najkorzystniejszy warunek (tylko jeden wybór), odpowiadający temu, że pory są początkowo blokowane w obecności C , a barwnik może być uwolniony pod wpływem naświetlania.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ oraz $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ oraz $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Proszek krzemionki ze związanym azobenzenem, z wprowadzonym barwnikiem, umieszczany jest w rogu kuwety (Rys. 6), dzięki czemu proszek ten nie może przemieścić się do roztworu. Proszek jest następnie naświetlany promieniowaniem o długości fali λ_1 w celu wywołania uwalniania barwnika z porów (Rys. 5). Śledzenie tego uwalniania metodą spektroskopii absorpcyjnej polegało na pomiarze absorbancji roztworu dla długości fali λ_2 .



Rys. 6 – po lewej: zestaw eksperymentalny stosowany do śledzenia uwalniania barwnika; po prawej – widma absorpcyjne trans-azobenzenu (linia ciągła), cis-azobenzenu (linia kropkowana) i rodaminy B (linia przerywana)

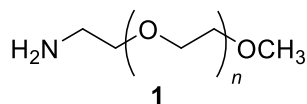
11. Wyznacz λ_1 (nm)

12. Wyznacz λ_2 (nm)

Zadanie 6: Charakterystyka kopolimeru blokowego

Kopolimery blokowe, otrzymywane przez łączenie różnych polimerów (bloków), mają unikalne właściwości, takie jak zdolność do samoorganizacji. W tym zadaniu bada się syntezę i charakterystykę takiej makrocząsteczki.

Badanie pierwszego bloku



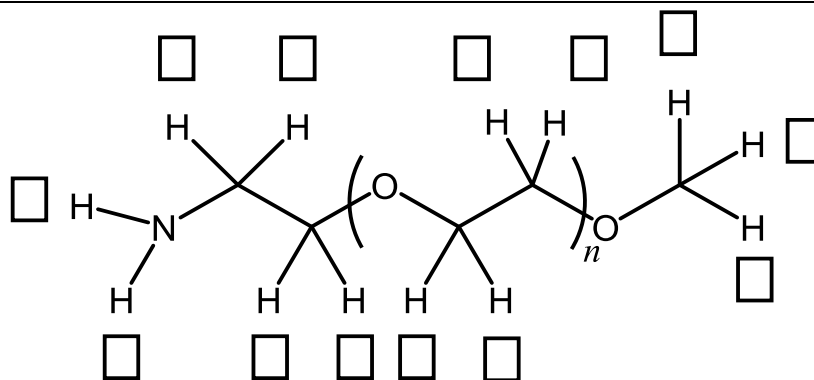
W pierwszej części przeanalizujemy rozpuszczalny w wodzie homopolimer **1** (α -metoksy- ω -aminopolietylenoglikol).

Widmo ^1H NMR **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) zawiera następujące sygnały:

Indeks	δ (ppm)	Powierzchnia piksu
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabela 1, *w obecności D_2O , sygnał przy 2.7 ppm zanika.

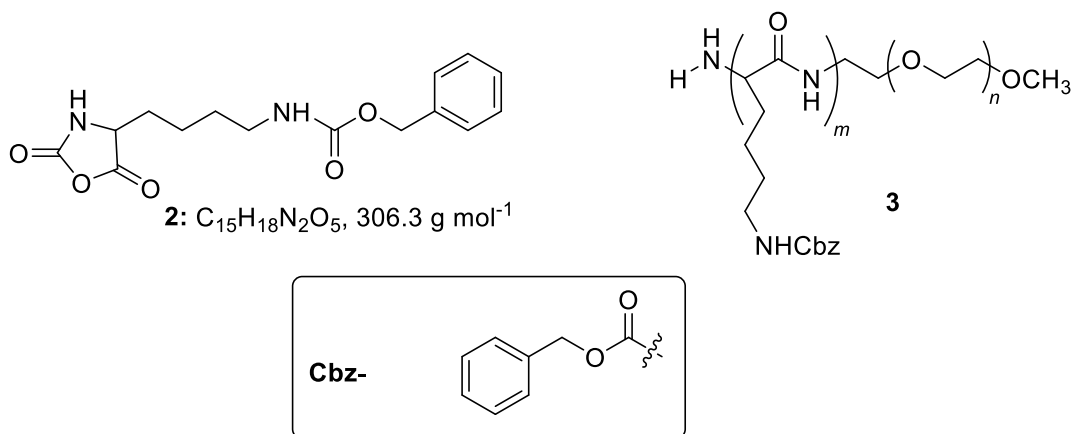
1. **Przypisz** sygnały 1H NMR (a, b, c, d) z Tabeli 1 każdemu z odpowiednich protonów.



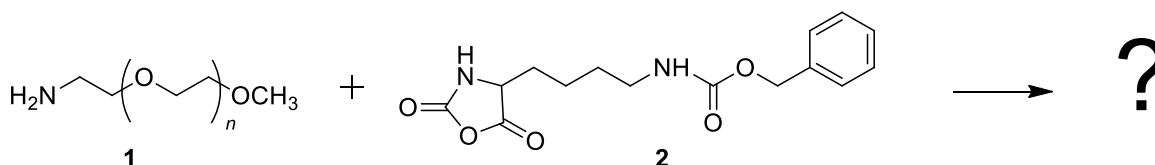
2. **Wyraź** średni stopień polimeryzacji n jako funkcję powierzchni $A_{OC_2H_4}$ pików NMR powtarzającej się jednostki i powierzchni A_{OCH_3} pików NMR końcowej grupy metylowej. **Oblicz** wartość n . (Jeżeli nie potrafisz obliczyć n , przyjmij w dalszych obliczeniach wartość $n = 100$)

Badanie kopolimeru dwublokowego

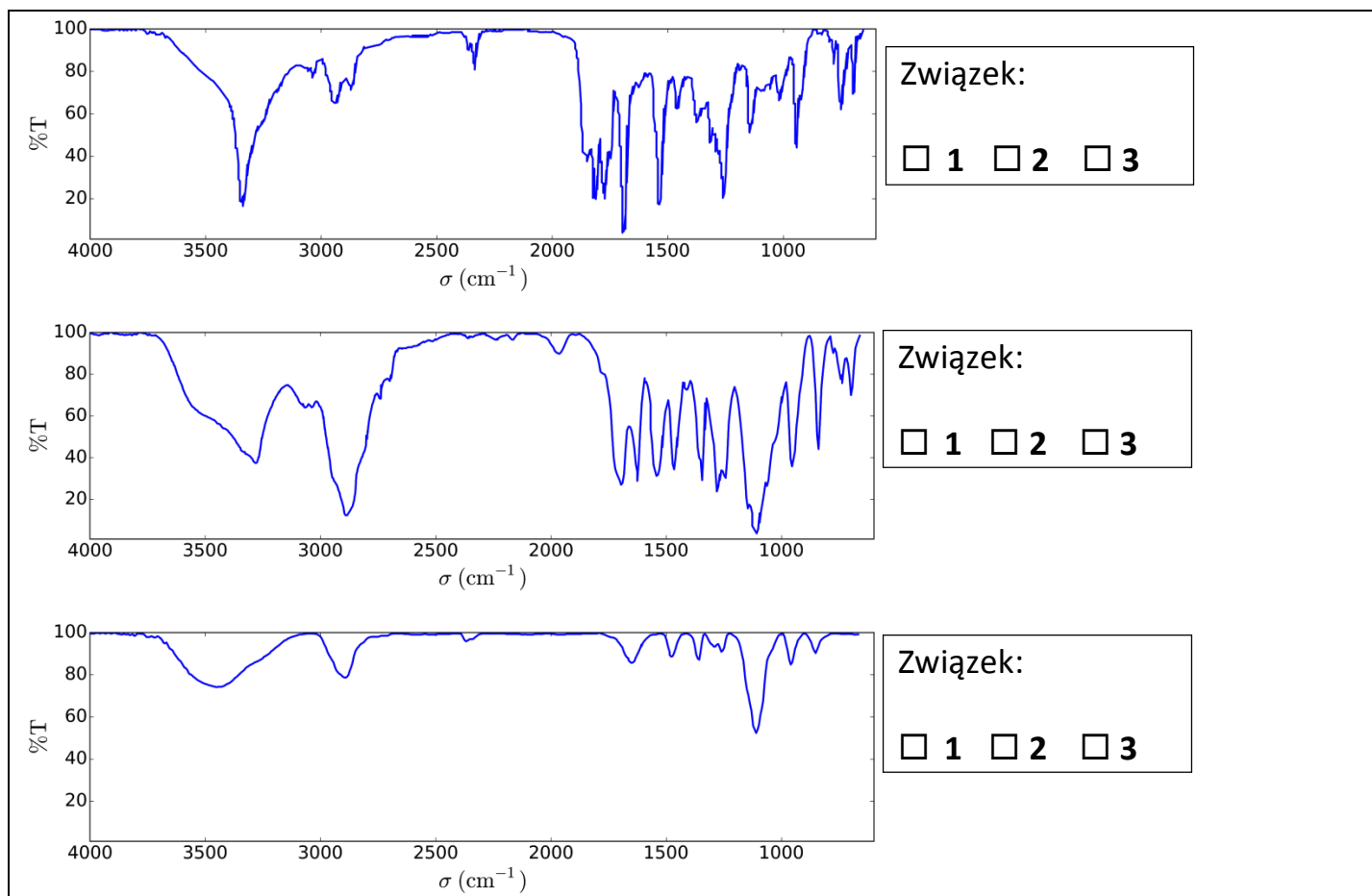
Syntezę drugiego bloku kopolimeru prowadzi się na drodze reakcji związku **1** ze związkiem **2** (N -karboksybezwodnik ϵ -(benzyloksykarbonylo)-lizyny). Prowadzi to do otrzymania blokowego kopolimeru **3**.



3. **Narysuj** produkt pośredni reakcji, który powstaje w pierwszym etapie po dodaniu **1** do **2**. Drugi etap mechanizmu prowadzi do powstania cząsteczki gazu **G**. **Narysuj** jego strukturę.



4. W celu scharakteryzowania związków wykonano pomiary widm w podczerwieni (IR). **Przypisz** trzy widma IR do związków **1**, **2** i **3**.



5. Widmo ^1H NMR kopolimeru **3** (w DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) przedstawiono na Rys. 1. Wykorzystując niektóre lub wszystkie sygnały NMR, których powierzchnię zestawiono w Tabeli 2, **oblicz** jego liczbowo średnią masę molową M_n , biorąc pod uwagę wartość n z pytania 2. Dla twoich obliczeń, **zakreśl kółkiem** grupę(y) atomów, których użyłeś i **podaj** odpowiadające im symbol(e) (α , β ...).

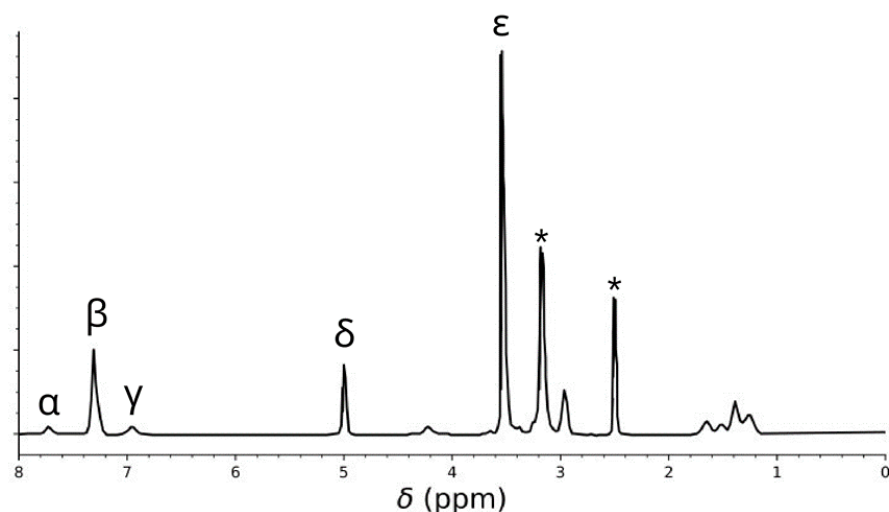
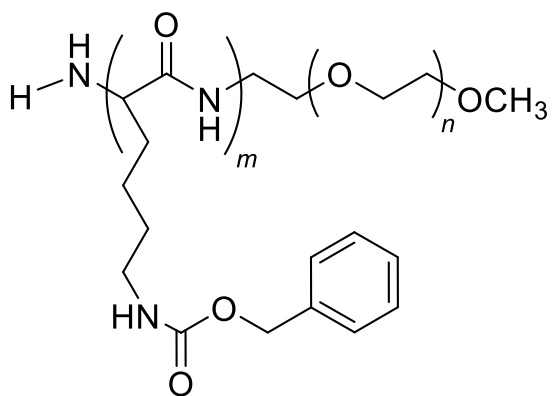


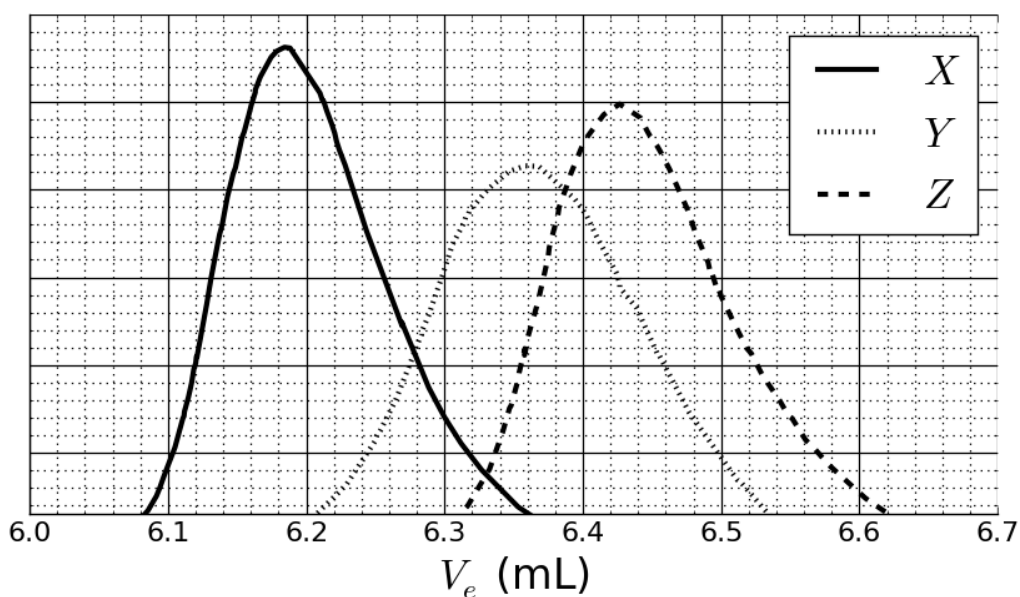
Tabela 2

Pik	Powierzchnia
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

Rys. 1 – sygnały oznaczone gwiazdką * odpowiadają rozpuszczalnikowi i wodzie.



W tej reakcji **1** z **2** powstały kopolimery: **3a** po 20 godz., **3b** po 25 godz. i **3c** po 30 godz., w 40 °C. Wyniki eksperymentów chromatografii wykluczania (ang. *size-exclusion chromatography*) (SEC) przedstawiono na rys. 2.



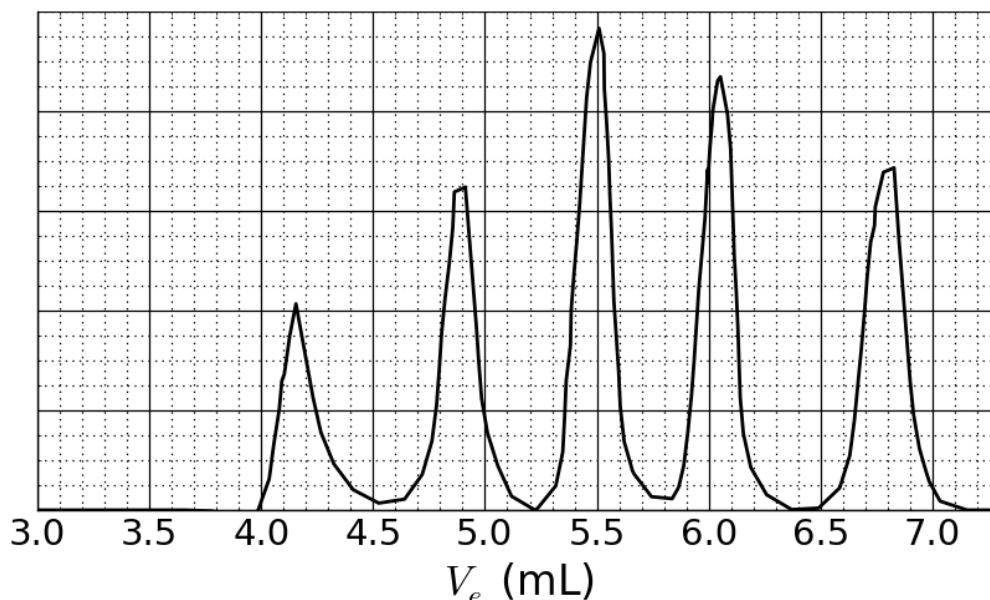
Rys. 2 – Chromatogram SEC **3a**, **3b** i **3c** w funkcji objętości elucji, V_e .

6. Przypisz sygnały na rys. 2 kopolimerom **3a**, **3b** i **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

W celu skalibrowania chromatogramu, zbadano mieszaninę wzorcowych polimerów o znanych masach (3, 30, 130, 700 i 7000 kg mol⁻¹) (Rys. 3).

Logarytm masy molowej jest liniową funkcją objętości elucji V_e .

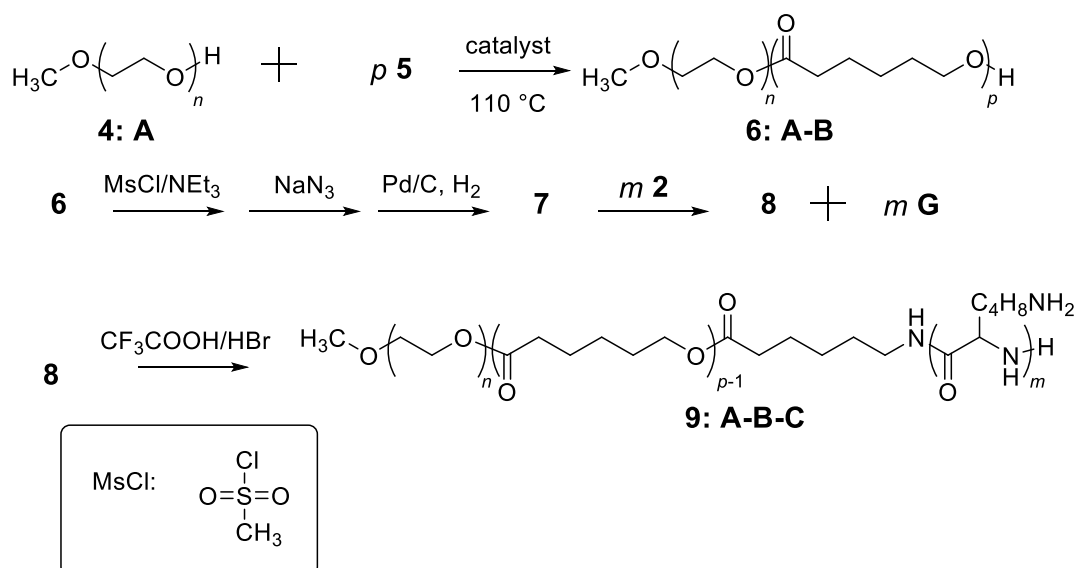


Rys. 3 – Chromatogram SEC mieszaniny wzorców.

7. Na podstawie krzywych SEC na rys. 2 i 3, **określ** V_e polimeru, która odpowiada krzywej *X* i użyj jej do **oszacowania** stopnia polimeryzacji *m* jego drugiego bloku. **Podaj szczegółowo** swoje obliczenia; możesz użyć kalkulatora lub sporządzić wykres .

Synteza trójblokowego kopolimeru

W zastosowaniach biologicznych, obejmujących tworzenie miceli, kopolimer trójblokowy **9** można zsyntetyzować poprzez wprowadzenie środkowego bloku **B**, używając monomeru **5**.



8. Narysuj struktury **5**, **7** i **8**.

5 (nie otrzymuje się innych produktów niż **6:A-B**)

7 (w ostatnim etapie tworzy się gaz)

8

9. Amfifilowe kopolimery blokowe, takie jak **9: A-B-C**, mogą być wykorzystywane w medycynie, ponieważ w wodzie (pH = 7) ulegają samoorganizacji do miceli, które można stosować jako nośniki leków. **Przypisz** każdy

blok kopolimeru do odpowiadającej mu właściwości. **Narysuj** schematycznie micelę tylko z 4 łańcuchami polimeru.

A:	☐ hydrofobowy	☐ hydrofilowy
B:	☐ hydrofobowy	☐ hydrofilowy
C:	☐ hydrofobowy	☐ hydrofilowy

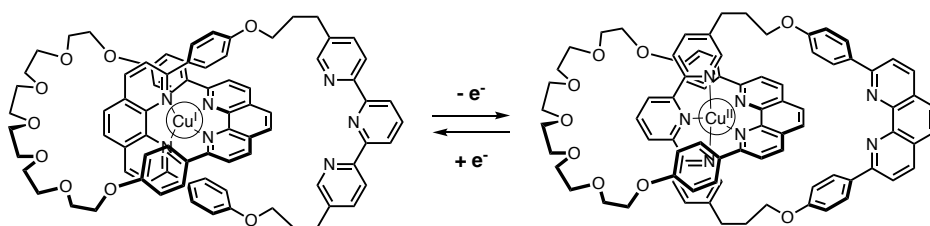
A

B

C

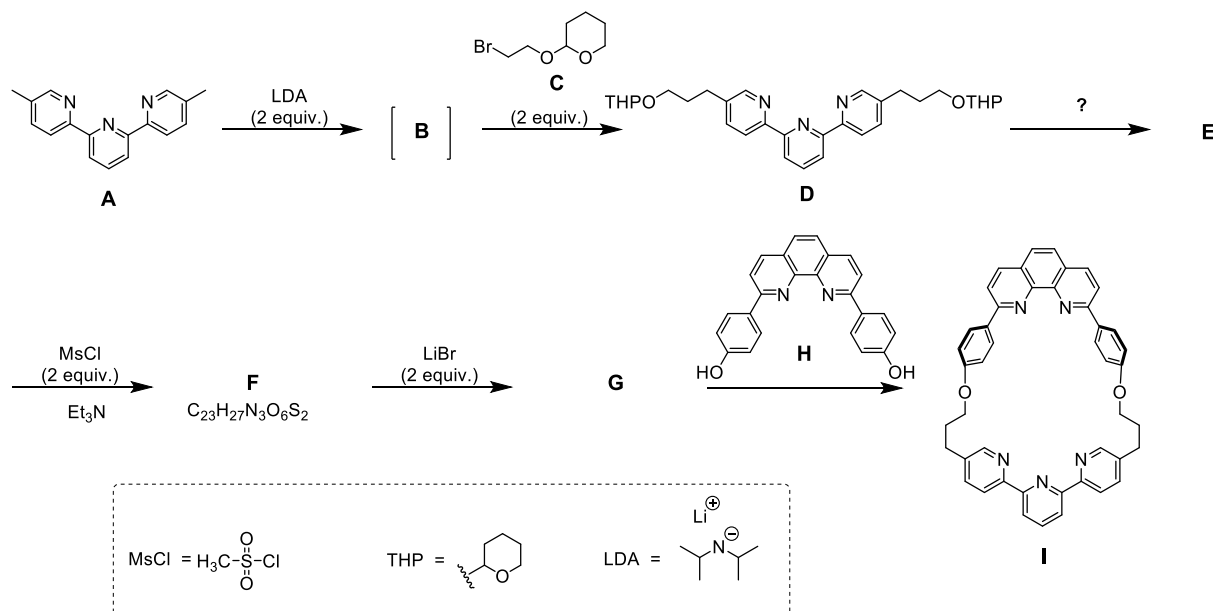
Zadanie 7: Ruch pierścienia w [2]katenanie

W 2016 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii przyznano J.-P. Sauvage'owi, Sir J. F. Stoddartowi i B. L. Ferindze "za projektowanie i syntezę maszyn molekularnych". Przykładem takich maszyn jest [2]katenan, cząsteczka składająca się z dwóch splecionych pierścieni. W tym układzie, jeden makrocykl zawiera pojedynczy ligand fenantrolinowy (dwukleszczowy), a drugi zawiera dwa ligandy: fenantrolinowy i terpierydynowy (trójkleszczowy). Jon miedzi jest koordynowany przez jeden ligand z każdego makrocyklu. W zależności od stopnia utlenienia miedzi (+I lub +II), uzyskuje się dwie konfiguracje (Rys. 1).



Rys. 1 – Multistabilność pierścienia w [2]katenanie.

Synteza makrocyklu przebiega następująco:



1. **Narysuj** strukturę **B**.

2. **Narysuj** struktury **E**, **F** i **G**.

3. Spośród poniższych warunków reakcji **wybierz** ten/te, który/-e umożliwia/-ją otrzymanie **E** z **D**

- ☐ H⁺, H₂O
- ☐ OH⁻, H₂O
- ☐ NaBH₄, CH₃OH
- ☐ H₂, Pd/C, THF

4. W podanej strategii syntezy MsCl służy do wprowadzenia:

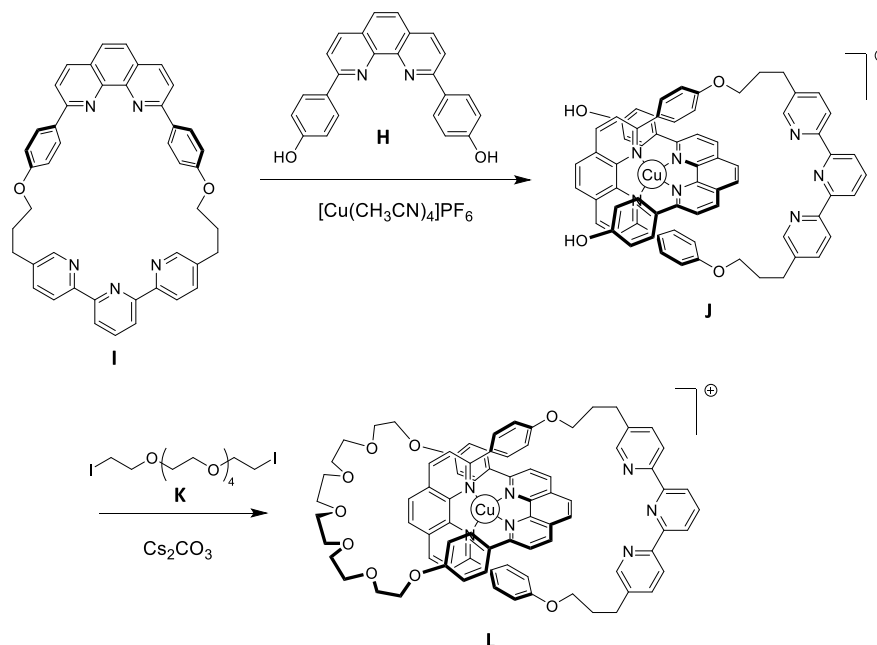
- ☐ Grupy opuszczającej
- ☐ Grupy zabezpieczającej
- ☐ Grupy deaktywującej
- ☐ Grupy kierującej

5. **G** otrzymuje się w reakcji pomiędzy **F** i LiBr w acetonie. Ta reakcja to:

- ☐ Elektrofilowe podstawienie aromatyczne
- ☐ Nukleofilowe podstawienie aromatyczne
- ☐ S_N1
- ☐ S_N2

6. **Narysuj** stan przejściowy etapu określającego szybkość reakcji **F** → **G**, pokazując geometrię 3D. Przedstaw tylko jedno centrum reakcji. Główny łańcuch węglowy może być reprezentowany jako grupa R.

Synteza [2]katenanu **L** wykorzystuje efekt matrycowy (template) kompleksu miedzi:



7. **Napisz** pełną konfigurację elektronową Cu(0) w stanie podstawowym. Podaj stopień utlenienia Cu w kompleksie **J** i napisz konfigurację elektronową wolnego jonu Cu, odpowiadającego **J**.

8. **Wybierz** geometrię jonu miedzi w **L**. Zakładając idealną geometrię ligandów wokół centrum miedziowego, **narysuj** poziomy energetyczne orbitali d w polu krystalicznym. **Wypełnij** diagram tych orbitali. **Podaj** maksymalną wartość spinu (*S*) dla tego kompleksu.

Geometria Cu w **L** jest:

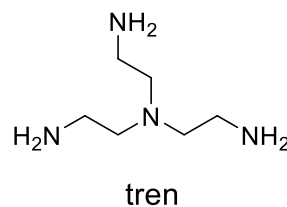
- ☐ Oktaedryczna
- ☐ Tetraedryczna
- ☐ Kwadratowa płaska
- ☐ Bipiramidalna trygonalna

Rozszczepienie i zapelnienie orbitali d:

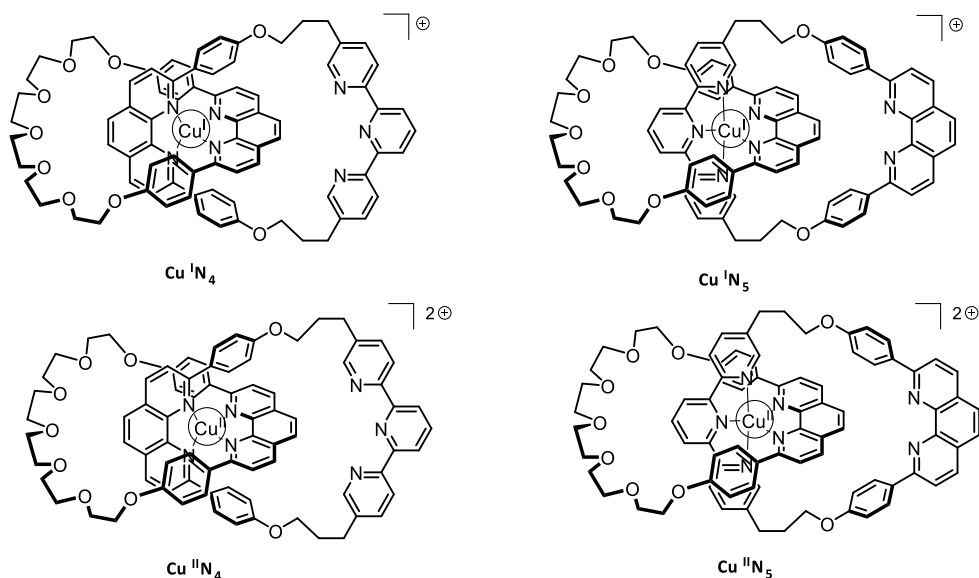
S =

9. Spośród następujących związków, **wybierz** te(n), który(-e) może(-gą) usunąć jon miedzi z **L**, aby uzyskać wolny [2]katenan:

- ☐ CH₃CN
- ☐ NH₄PF₆
- ☐ KCN
- ☐ tren



W [2]katenanie **L**, jon miedzi może występować na dwóch stopniach utlenienia (+I) lub (+II), a każdy z nich wykazuje odmienną sferę koordynacyjną (odpowiednio, tetra- lub penta-koordynację).



Rys. 2 – Stany [2]katenanu **L**

Stabilność kompleksów Cu(I) można wydedukować porównując ich struktury elektronowe ze strukturą elektronową gazu szlachetnego

10. Wypełnij puste miejsca liczbą lub zaznacz odpowiedni kwadrat :

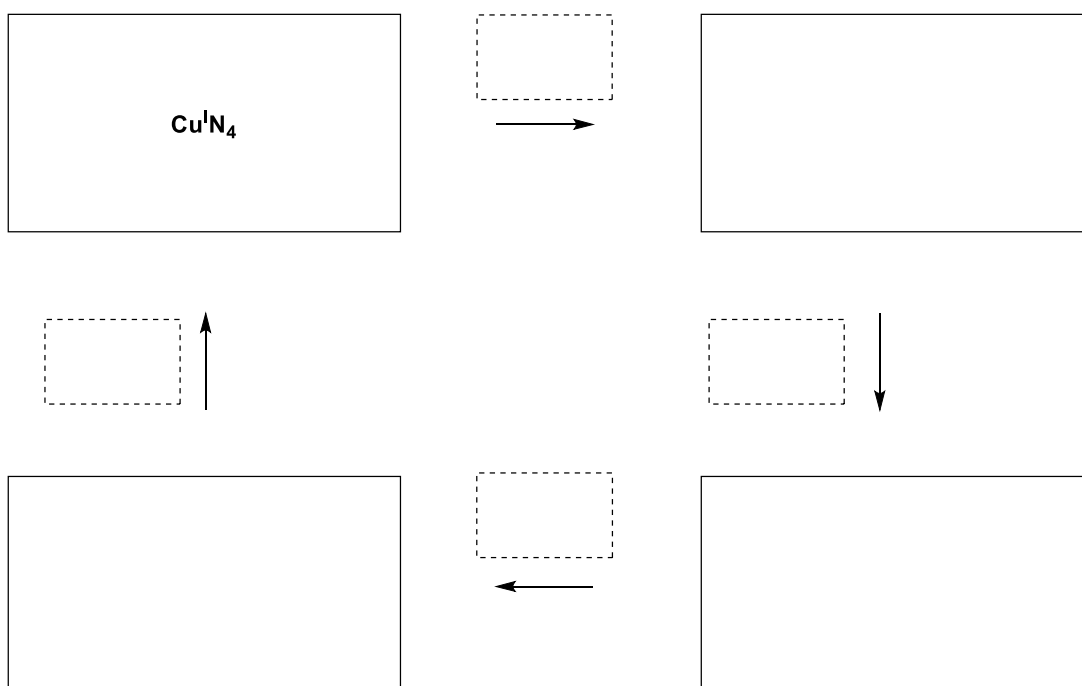
Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ma ... elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ ma ... elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ jest ☐ bardziej / ☐ mniej stabilny niż kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$

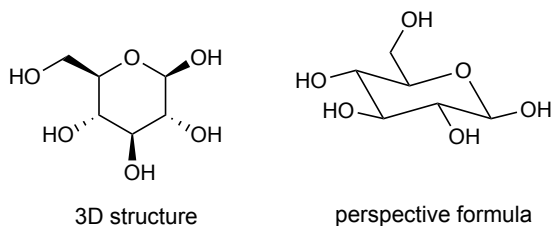
11. Wypełnij prostokąty obrysowane linią ciągłą wpisując oznaczenia odpowiednich kompleksów z rys. 2. i **uzupełnij** sekwencję, tak aby możliwe było uzyskanie elektrochemicznej kontroli nad systemem – poprzez wpisanie w kwadraty obrysowane linią przerywaną następujących symboli:

⤿ (obróć); $+e^-$; $-e^-$.



Zadanie 8: Identyfikacja i synteza inozytoli

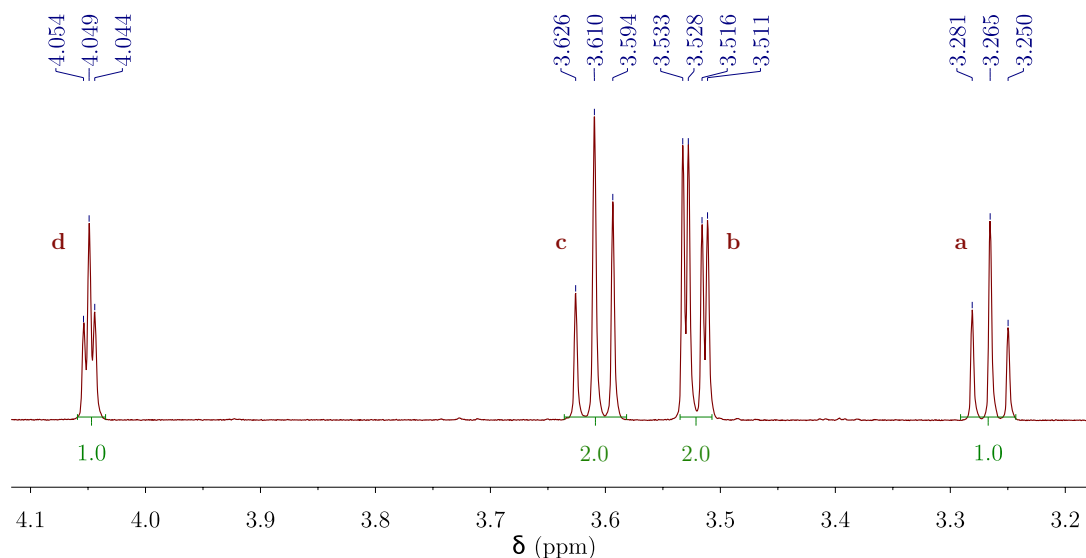
W tym zadaniu zdefiniujemy “strukturę 3D” i wzór perspektywiczny, tak jak pokazano dla cząsteczki glukozy na poniższym rysunku.



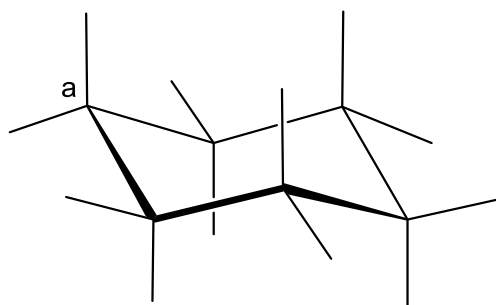
Inozytyle to cykloheksano-1,2,3,4,5,6-heksole. Niektóre z tych 6-członowych związków węglowych, w szczególności mio-inositol, biorą udział w wielu procesach biologicznych

Struktura mio-inozytoli

- 1. Narysuj** wzór strukturalny inozytoli, bez zaznaczania stereochemii. Ta rodzina cząsteczek składa się z 9 różnych stereoisomerów, w tym enancjomerów.
- 2. Narysuj** wszystkie struktury 3D stereoisomerów, które są czynne optycznie. W tym zadaniu analizowana jest struktura szczególnego inozytoli, zwanego mio-inozytolem. Dominuje tylko jeden z jego konformerów krzesłowych, a jego strukturę można wywnioskować z widma ^1H NMR. Poniższe widmo zarejestrowano na aparacie 600 MHz w D_2O . W widmie nie zaobserwowano żadnego innego sygnału pochodzącego od tego związku. Wyniki integracji są pokazane na widmie jako liczby poniżej każdego sygnału.



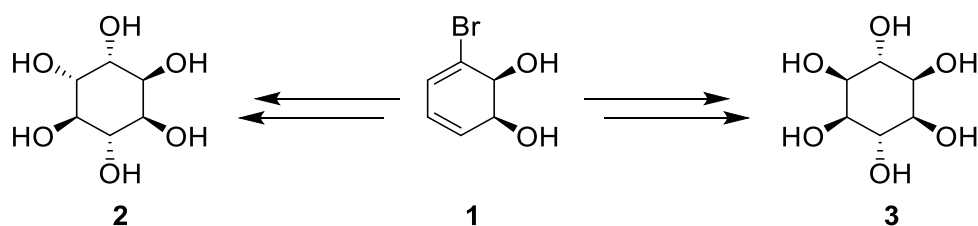
- 3. Podaj** wzór cząsteczkowy dominującego związku wyprowadzonego z mio-inozytoli w tej próbce, który jest zgodny pod względem liczby protonów obserwowanych w widmie ^1H NMR.
- 4.** W oparciu o liczbę i wyniki integracji sygnałów protonowych, **podaj** liczbę płaszczyzn symetrii, która(e) istnieje(a) w tej cząsteczce.
- 5. Uzupełnij** poniższy rysunek perspektywiczny najbardziej stabilnej konformacji mio-inozytoli. Następnie **oznacz** każdy wodór odpowiednią literą (**a**, **b**, **c** lub **d**) zgodnie z powyższym widmem NMR. Na poniższym rysunku proton **a** musi się znajdować na zaznaczonym węglu **a**. **Narysuj** jego strukturę 3D.



Struktura 3D:

Synteza inozytoli

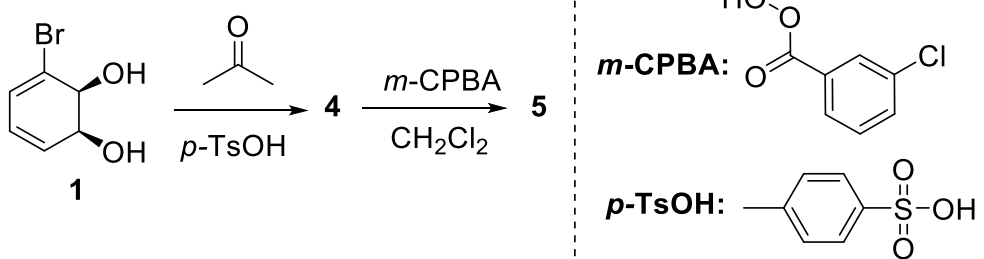
Do zastosowań medycznych przydatne jest syntetyzowanie pewnych fosforanów inozytoli na dużą skalę. Przeanalizujemy syntezę inozytoli **2** z bromodioli **1**.

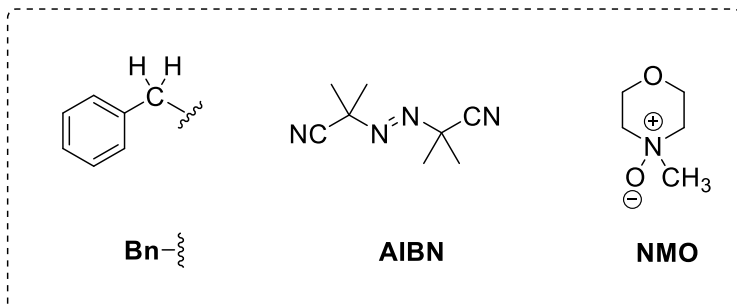
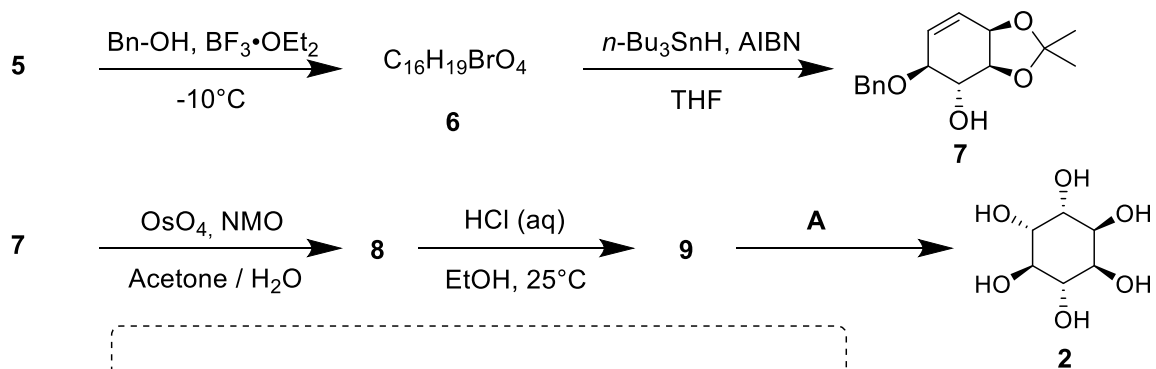


6. **Wybierz** prawidłową/-e relację/-e strukturalną/-e pomiędzy **2** i **3**.

- ☐ enancjomery
- ☐ epimery
- ☐ diastereomery
- ☐ atropoizomery

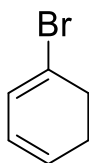
Inozytol **2** można otrzymać ze związku **1** w 7 etapach.





7. **Narysuj** strukturę 3D związku 4.

8. Reakcja prowadząca do związku 5 przebiega na podwójnym wiązaniu o największej gęstości elektronowej. Rozważ poniżej strukturę 1-bromo-1,3-cykloheksadienu, który jest podstrukturą 4. **Zakreśl** kółkiem wiązanie podwójne o największej gęstości elektronowej. Na oddzielnych strukturach, **przedstaw** wszystkie efekty elektronowe spowodowane obecnością bromu.



9. **Narysuj** strukturę 3D głównego diastereoizomeru 5.

10. **Podaj** całkowitą liczbę stereoizomerów 5 możliwych do otrzymania w tej syntezie, wychodząc z czystego enancjomerycznie związku 1.

11. W etapie 5 → 6 może powstawać inny produkt o tym samym wzorze cząsteczkowym, oznaczony jako 6'. **Narysuj** struktury 3D 6 i 6'.

12. **Narysuj** struktury 3D głównych diastereomerów 8 i 9.

13. **Wybierz** właściwy(-e) zestaw(-y) warunków A prowadzących do otrzymania 2.

- ☐ H₂, Pd/C
- ☐ K₂CO₃, HF
- ☐ HCOOH, H₂O
- ☐ BF₃·OEt₂

14. Jeżeli brom nie jest obecny w związku 1, oprócz 2 otrzymuje się inny stereoizomer. Biorąc pod uwagę, że stereoselektywność reakcji zachodzących w tej syntezie pozostaje niezmienną i że następujące etapy wymagają takiej samej liczby równoważników jak dla 2, **narysuj** strukturę 3D tego stereoizomeru i **wskaż** jego relację z 2.

- ☐ enancjomery
- ☐ epimery
- ☐ diastereoizomery
- ☐ atropoizomery

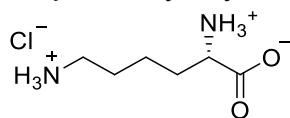
15. Dla syntezy 2 z 1, **wybierz** etap(y) usuwania grup blokujących lub kierujących.

- ☐ 1 → 4
- ☐ 4 → 5
- ☐ 5 → 6
- ☐ 6 → 7
- ☐ 7 → 8
- ☐ 8 → 9
- ☐ 9 → 2

Zadanie 9: Synteza lewobupiwakainy

Część I.

Bupiwakaina jest miejscowym anestetykiem (sprzedawanym jako Markaina) znajdującym się na liście podstawowych leków Światowej Organizacji Zdrowia. Chociaż lek ten jest obecnie stosowany jako mieszanina racemiczna, wykazano, że jeden enancjomer bupiwakainy, lewobupiwakaina (*levobupivacaine*), jest mniej kardi toksyczny, a zatem bezpieczniejszy niż racemat. Lewobupiwakainę można syntetyzować z naturalnego aminokwasu L-lizyny.



L-Lysine hydrochloride
Chlorowodorek L-Lizyny

1. **Przypisz** konfigurację absolutną centrum stereogenicznemu w chlorowodorku L-lizyny i **uzasadnij** swoją odpowiedź podając kolejność podstawników według ich ważności.

Konfiguracja: ☐ R ☐ S	Ważność 1 > 2 > 3 > 4:
---	---

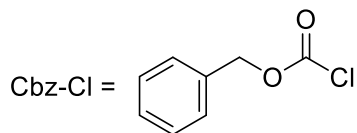
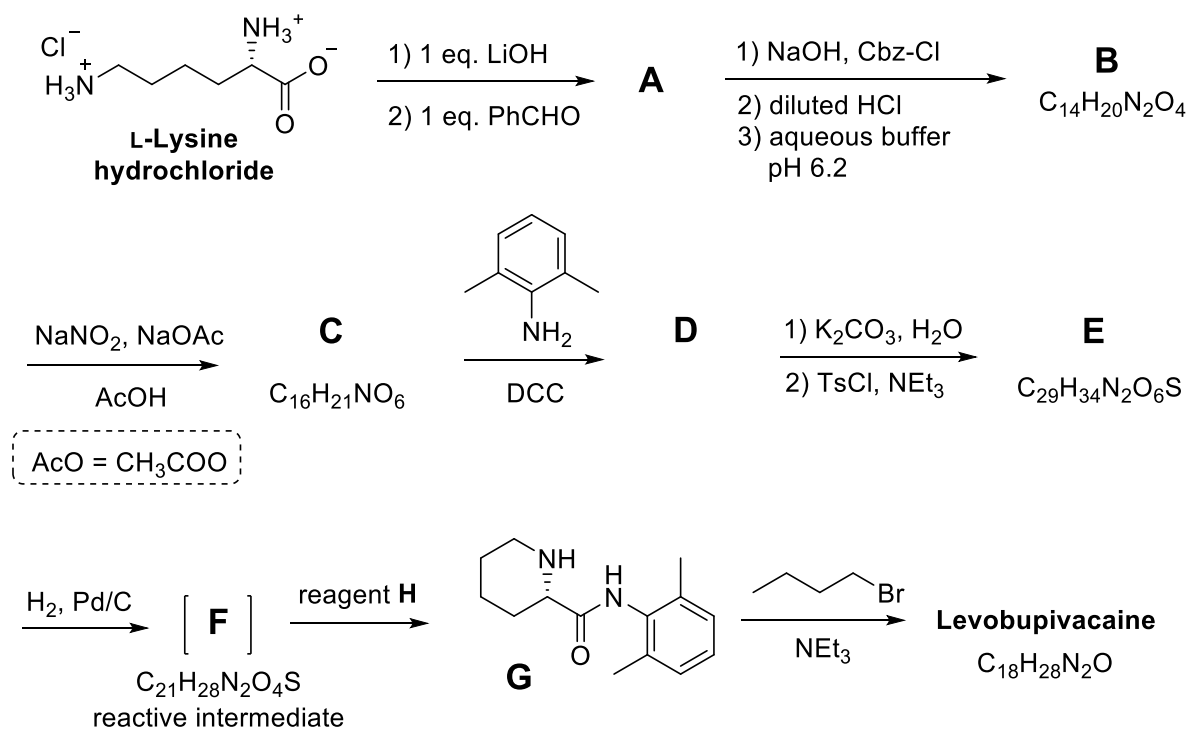
2. Przedrostek L w L-lizynie odnosi się do konfiguracji względnej. **Wybierz** wszystkie prawidłowe określenia:

- ☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są lewoskrętne.
☐ Naturalne L-aminokwasy mogą być lewo- albo prawoskrętne
☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są (S).
☐ Wszystkie L-aminokwasy są (R).

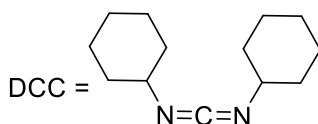
Często chcemy, aby reagowała tylko jedna z grup aminowych obecnych w L-lizynie. Sól Cu^{2+} z w roztworze wodnym zawierającym nadmiar wodorotlenku może selektywnie maskować reaktywność jednej z grup aminowych. Po utworzeniu kompleksu, tylko nieskompleksowana grupa aminowa może reagować.

3. Biorąc pod uwagę, że L-lizyna działa jako ligand dwukleszczowy i dwie cząsteczki L-lizyny koordynują jeden jon Cu^{2+} w obecności wodnego roztworu wodorotlenku, **narysuj** strukturę tego pośredniego kompleksu.

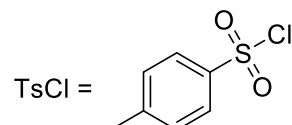
Na szczęście w syntezie lewobupiwakainy, przedstawionej poniżej, ta sama grupa aminowa reaguje nawet bez soli Cu^{2+} .



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Od tego miejsca możesz używać skrótów zaproponowanych na schemacie powyżej.

4. **Narysuj** strukturę związku **A**, z zaznaczeniem stereochemii.

5. Przekształcenie L-lizyny w **A** jest (**wybierz** właściwą/-e odpowiedź/odpowiedzi:

- ☐ Rekcją enancjoselektywną.
☐ Reakcją enancjospetyficzną.
☐ Reakcją regioelektywną.

6. **Narysuj** struktury związków **B–F**, z zaznaczeniem właściwej stereochemii.

B $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	C $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_6$
D	E $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$
F $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	

7. Jaka jest rola DCC w przekształceniach $\text{C} \rightarrow \text{D}$?

- ☐ Grupa blokująca grupę aminową

- ☐ Grupa blokująca grupę hydroksylową
- ☐ Czynn timer aktywujący w tworzeniu wiązania amidowego

8. TsCl jest stosowany w syntezie, aby umożliwić:

- ☐ Podstawienie nukleofilowe grupy aminowej
- ☐ Podstawienie elektrofilowe grupy aminowej
- ☐ Podstawienie nukleofilowe grupy hydroksylowej.
- ☐ Podstawienie elektrofilowe grupy hydroksylowej.

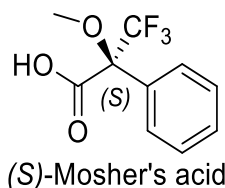
9. **Zaznacz** wszystkie możliwe odczynniki, które mogą być użyte jako odczynnik **H**:

- | | |
|---|---|
| ☐ rozc. HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ rozc. KMnO ₄ | ☐ rozc. NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Narysuj** strukturę lewobupiwakainy C₁₈H₂₈N₂O, z zaznaczeniem właściwej stereochemii.

Część II.

Synteza lewobupiwakainy wymaga zastosowania enancjomerycznie czystej L-lizyny. Powszechną metodą potwierdzania czystości enancjomerycznej aminokwasów jest ich transformacja w amidy przy użyciu kwasu Mosher'a (patrz struktura izomeru (S), poniżej).



11. **Narysuj** strukturę amidu utworzonego w wyniku derywatywacji grupy α-aminowej L-lizyny kwasem (S)-Mosher'a. Dokładnie pokaż stereochemię każdego centrum chiralnego.

12. **Ile produktów powstanie** z racemicznej lizyny i kwasu (S)-Mosher'a (należy wziąć pod uwagę, że tylko grupa α-aminowa lizyny ulega derywatywacji)?

- ☐ Dwa diastereoizomery.
- ☐ Cztery diastereoizomery.
- ☐ Mieszanina racemiczna dwóch enancjomerów
- ☐ Cztery związki: dwa enancjomery i dwa diastereoizomery.

13. **Wybierz** metodę(y), która(e) może/-gą być użyta/-e do ilościowego określenia czystości enancjomerycznej lizyny, po jej derywatywacji kwasem (S)-Moshera:

- ☐ Spektroskopia NMR
- ☐ Chromatografia cieczowa
- ☐ Spektrometria mas
- ☐ Spektroskopia UV-vis



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

„making science together !”

51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja), 21.-30.07.2019 r.

ZADANIA LABORATORYJNE

Odczynniki chemiczne

Do wszystkich zadań

Odczynniki	Oznaczony jako
Woda dejonizowana w: - tryskawce (stanowisko) - butelce plastikowej - (stanowisko) - Plastikowym kanistrze (pod wyciągiem)	Deionized Water
Etanol, w tryskawce	Ethanol
Próbka białego wina, 300 cm ³ w bursztynowej plastikowej butelce	Wine sample

Do zadania laboratoryjnego 1

Odczynniki chemiczne	Oznaczone jako
4-nitrobenzaldehyd, 1,51 g w bursztynowej szklanej fiolce	4-nitrobenzaldehyde
Eluent A, 20 cm ³ w szklanej fiolce	Eluent A
Eluent B, 20 cm ³ w szklanej fiolce	Eluent B
Oxone [®] (nadtlenomonosiarazan potasu), 7,87 g w plastikowej butelce	Oxone [®]
Próbka 4-nitrobenzaldehydu do TLC	TLC standard

Do zadania laboratoryjnego 2

Odczynniki chemiczne	Oznaczone jako
1 M roztwór tiocyjanianu potasu, 20 cm ³ w butelce plastikowej	KSCN 1 M
0,00200 M roztwór tiocyjanianu potasu, 60 cm ³ w butelce plastikowej	KSCN 0.00200 M
1 M roztwór kwasu nadchlorowego, 10 cm ³ w butelce plastikowej	HClO ₄
0,00200 M roztwór żelaza(III), 80 cm ³ w butelce plastikowej	Fe(III) 0.00200 M
0,000200 M roztwór żelaza(III), 80 cm ³ w butelce plastikowej	Fe(III) 0.000200 M
0,3% roztwór nadtlenku wodoru, 3 cm ³ w bursztynowej szklanej butelce	H ₂ O ₂

Do zadania laboratoryjnego 3

Odczynniki	Oznaczone jako
0,01 M roztwór jodu, 200 cm ³ w brązowej plastikowej butelce	I ₂
0,03 M roztwór tiosiarczanu sodu, 200 cm ³ w plastikowej butelce	Na ₂ S ₂ O ₃
1 M roztwór NaOH, 55 cm ³ w plastikowej butelce	NaOH
2,5 M roztwór kwasu siarkowego, 80 cm ³ w plastikowej butelce	H ₂ SO ₄
0,5 M roztwór jodku potasu, 25 cm ³ w plastikowej butelce	KI
Jodan potasu, ok. 100 mg (dokładna masa podana na etykiecie), w szklanej fiołce	KIO ₃
Roztwór skrobi, 25 cm ³ w plastikowej butelce	Starch

Wypożyczenie

Dla wszystkich zadań

Wypożyczenie osobiste	Ilość
Gruszka do pipet	1
Okulary ochronne	1
1 L plastikowa butelka na zlewki organiczne, z napisem "Organic waste"	1
Ręczniki papierowe	15 arkuszy
Delikatne chusteczki papierowe	30 arkuszy
Łopatka metalowa (duża)	1

Łopatka metalowa (mała)	1
Stoper	1
Ołówek	1
Gumka	1
Czarny długopis	1
Marker do pisania na szkle	1
Linijka	1

Wypożyczenie wspólne	Ilość
Lampa UV do wizualizacji płytek TLC	2 lampy w laboratorium
Kolorymeter	5 urządzeń w laboratorium
Rękawiczki	Wszystkie rozmiary (S, M, L, XL) dostępne na życzenie u asystenta
Pojemnik na lód	1 w laboratorium

Dla zadania 1

Wypożyczenie osobiste	Ilość
Statyw laboratoryjny wyposażony w:	1
- łącznik z małą łapą	2
- łącznik z dużą łapą	1
Szlifowa kolba Erlenmeyera na 100 cm ³	1
Szlifowa kolba Erlenmeyera na 50 cm ³	1
Chłodnica zwrotna	1
Mieszadło magnetyczne z płytką grzejącą	1
Krystalizator	1
Magnetyczny element mieszający	1
Kolba ssawkowa	1
Lejek Büchnera z gumowym adapterem	1
Zamykana torebka plastikowa z 3 kawałkami bibuły filtracyjnej (sączkami)	1
Szalka Petriego	1
Komora do TLC, oznaczona "TLC elution chamber"	1
Zamykana torebka plastikowa z 3 płytkami TLC (ze wskaźnikiem fluorescencyjnym), oznaczona Kodem Zawodnika	1
Kapilary do TLC (w szalce Petriego)	4

Plastikowa pęseta	1
Szklany pręt	1
Cylinder miarowy, 25 cm ³	1
Zlewka, 150 cm ³	2
Plastikowy lejek do przesypywania osadów (proszków)	1
Jednorazowa pipeta plastikowa	2
Fiolki z bursztynowego szkła do próbek TLC, o pojemności 1.5 cm ³ , z korkiem, oznaczone C i R	2
Zważona fiołka z bursztynowego szkła o pojemności 10 cm ³ , z korkiem, oznaczona Kodem Zawodnika	1
Magnetyczny pręt do wyciągania mieszadełka	1

Do zadania 2

Wyposażenie osobiste	Ilość
Pipeta o ustalonej jednej objętości, 10 cm ³	1
Pipeta z podziałką, 10 cm ³	3
Pipeta z podziałką, 5 cm ³	3
Statyw na próbówki	1
Probówki	15
Korki do probówek	7
Kuweta do kolorymetru, o długości drogi optycznej 1,0 cm	2
Zlewka, 100 cm ³	2
Jednorazowa pipeta plastikowa	15

Do zadania 3

Wyposażenie osobiste	Ilość
Statyw laboratoryjny z uchwytem do biurety	1
Biureta, 25 cm ³	1
Szklany lejek	1
Kolba Erlenmeyera, 100 cm ³	3
Kolba Erlenmeyera, 250 cm ³	3
Zlewka, 150 cm ³	1
Zlewka, 100 cm ³	2
Kolba miarowa, 100 cm ³ , z korkiem	1
Pipeta o ustalonej jednej objętości, 50 cm ³	1

Pipeta o ustalonej jednej objętości, 25 cm ³	1
Pipeta o ustalonej jednej objętości, 20 cm ³	1
Cylinder miarowy, 25 cm ³	1
Cylinder miarowy, 10 cm ³	1
Cylinder miarowy, 5 cm ³	1
Jednorazowa pipeta plastikowa	3
Parafilm	20 arkuszy

Zadanie laboratoryjne 1. Przyjazne dla środowiska utlenianie nitrobenzaldehydu

W ostatnich dekadach chemicy starają się zastępować szkodliwe odczynniki używane w procesach utleniania, aby zredukować konieczność oczyszczania toksycznych ścieków. W tym zadaniu jako środek utleniający wybrano nadtlenomonosiarczan potasu, ponieważ wytwarza on tylko nietoksyczne i niezanieczyszczające środowisko sole siarczanowe. Na stanowisku laboratoryjnym znajduje się on jako Oxone®. Ponadto, sama reakcja jest przeprowadzana w mieszaninie wody i etanolu, które są klasyfikowane jako rozpuszczalniki nie szkodzące środowisku (*green solvents*).

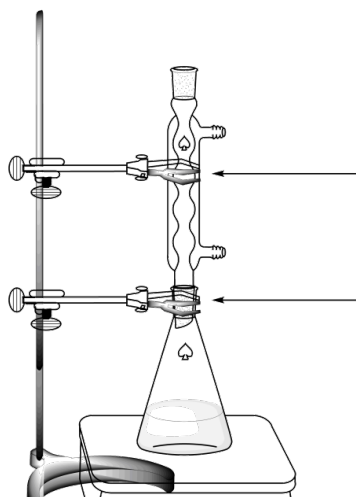
Twoje zadanie będzie polegało na przeprowadzeniu utlenienia 4-nitrobenzaldehydu, rekrytalizacji produktu, porównaniu eluentów użytych do TLC i sprawdzeniu na płytkach TLC czystości produktu.

Uwaga: Zlewki etanolu i eluentów muszą być wylwane do butelki z napisem “Organic waste”.

Procedura

I. Utlenienie 4-nitrobenzaldehydu

- Zmieszaj** 20 cm³ wody i 5 cm³ etanolu.
- Umieść** mieszadełko magnetyczne w kolbie stożkowej Erlenmeyera ze **szlifem**, o poj. 100 cm³.
- Przenieś** do tej kolby Erlenmeyera, wstępnie odważone 1,51 g 4-nitrobenzaldehydu. **Dodaj** całą wcześniej przygotowaną mieszaninę woda/etanol. **Przymocuj** kolbę Erlenmeyera do statywu. **Rozpocznij mieszanie**, a następnie **dodaj** wcześniej odważone 7,87 g odczynnika Oxone®.
- Połącz** chłodnicę zwrotną z kolbą, zaczynając od poluzowania dużej łapy, w której jest umieszczona chłodnica, a następnie dopasuj szlify (popatrz na rysunek 1). **Podnieś** swoją kartę HELP. **Asystent obecny w laboratorium** podejdzie, aby podłączyć wodę do chłodnicy i ustawić ogrzewanie na mieszadle.
- Ogrzewaj** mieszaninę reakcyjną, utrzymując ją w łagodnym wrzeniu pod chłodnicą zwrotną (tak aby z chłodnicy spadała ok. 1 kropla na sekundę), przez 45 minut. Znak znajdujący się na podgrzewaczu



odpowiada mocy niezbędnej do utrzymywania mieszaniny w łagodnym wrzeniu (refluksie).

Rys 1. Zestaw do ogrzewania mieszaniny reakcyjnej pod

chłodnicą zwrotną

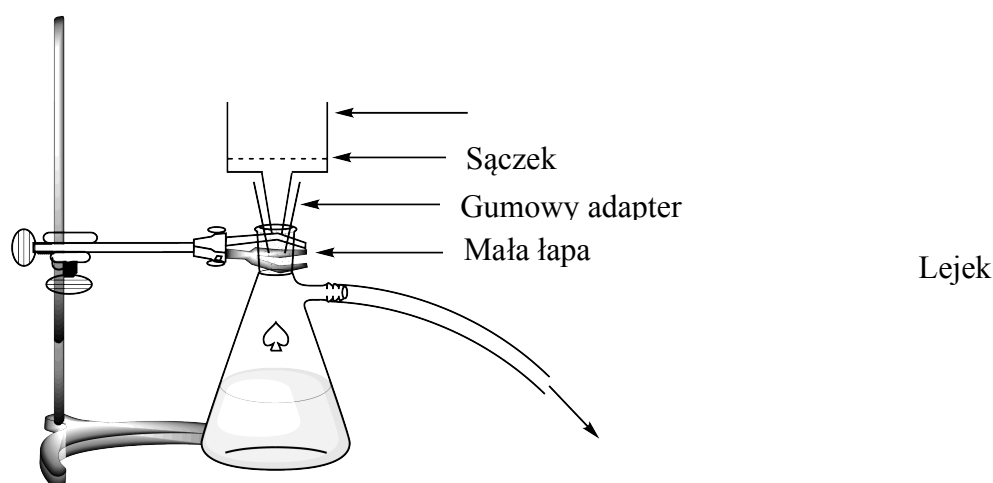
Duża łapa

Mała łapa

mieszadło i **pozwól**, aby mieszanina reakcyjna ochładzała się przez 10 minut. Następnie **umieść** kolbę z mieszaniną w krystalizatorze wypełnionym wodą z lodem. **Pozostaw** ją tam na kolejne 10 minut.

6. Następnie **wyłącz** ogrzewanie płyty mieszadła. **Usuń** gorące

7. **Zestaw** aparat do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (patrz rysunek 2) używając lejka Büchnera, krążka bibuły filtracyjnej i kolby ssawkowej przymocowanej do statywu za pomocą małej łapy. **Podnieś** swoją kartę "HELP". Wtedy podejdzie asystent i pokaże, jak podłączyć kolbę ssawkową do źródła podciśnienia.



Rys. 2. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

8. **Zwilż** bibułę filtracyjną wodą i **upewnij się**, że bibuła przykrywa wszystkie otwory w lejku Büchnera.

Próżnia

9. **Wylej** zawieszinę surowego produktu na lejek Büchnera i **podłącz** próżnię. **Przemyj** dokładnie stały osad wodą dejonizowaną (przynajmniej $4 \times 20 \text{ cm}^3$).

10. **Pozwól**, aby powietrze było zasysane przez osad przez 5 min, w celu wstępnego osuszenia produktu. **Odlącz** źródło próżni. **Użyj** małej łopatkę do przeniesienia niewielkiej ilości produktu (na końcu łopatkę) do fiolki z bursztynowego szkła o pojemności $1,5 \text{ cm}^3$, **oznaczonej literą C**. **Zamknij** fiolkę i **zachowaj** ją do części III.

11. **Przenieś** cały pozostały osad do 50 cm^3 szlifowej kolby Erlenmeyera.

12. **Wylej** przesącz do butelki oznaczonej "Organic waste" i **przemyj** kolbę ssawkową i lejek Büchnera etanolem i wodą. **Użyj** butelki "Organic waste" do pozbycia się zlewek etanolowych.

II. Rekrytalizacja produktu

1. **Zmieszaj** 9 cm^3 wody i 21 cm^3 of etanolu.

2. **Przeprowadź rekrytalizację** surowego produktu umieszczonego w 50 cm^3 szlifowej kolbie Erlenmeyera, za pomocą odpowiedniej ilości mieszaniny woda/etanol, wykorzystując ten sam zestaw, który był używany poprzednio do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną (patrz rys. 1). **Podnieś** swoją kartę HELP.

Asystent podejdzie do ciebie i włączy przepływ wody i ogrzewanie. Jeśli zachodzi taka potrzeba, **dodawaj** rozpuszczalnik przez górny wlot chłodnicy.

3. Kiedy produkt wykrysalizuje **zastosuj** tę samą procedurę, co opisana poprzednio (I.7 do I.10) w celu odsączenia osadu. **Użyj** małej łopatki do przeniesienia na jej końcu jednej niewielkiej porcji przekrysalizowanego produktu do 1,5 cm³ fiolki z bursztynowego szkła, **oznaczonej literą R**. **Zamknij** fiolkę i zachowaj ją do części III.

4. **Przenieś** oczyszczony osad do wstępnie zważonej fiolki oznaczonej Kodem zawodnika. **Zamknij** fiolkę.

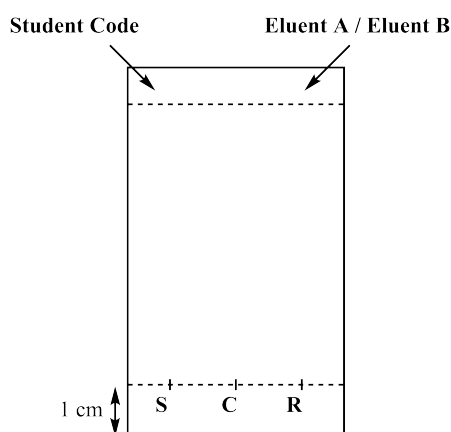
5. **Wylej** przesącz do butelki “Organic waste” i **podnieś** kartę HELP. Asystent podejdzie do ciebie i wyłączy przepływ wody w chłodnicy.

III. Analiza TLC

1. Przygotuj komorę do przeprowadzenia chromatografii TLC. **Napełnij** komorę do ok. 0,5 cm wysokości eluentem A. Przykryj komorę szalką Petriego. **Poczekaj**, aż eluent wysyci przestrzeń komory chromatograficznej.

2. Przygotuj swoje próbki. Otrzymałeś próbkę 4-nitrobenzaldehydu umieszczoną we fiolce z bursztynowego szkła oznaczonej jako **TLC standard** (określany jako **S** na płytce TLC). Zachowałeś również próbkę swojego surowego produktu (fiolka **C**) i przekrysalizowanego produktu (fiolka **R**) w 2 innych fiolkach z bursztynowego szkła. **Dodaj** ok. 1 cm³ etanolu do każdej fiolki, w celu rozpuszczenia próbek.

3. Przygotuj swoją płytkę TLC. Za pomocą ołówka **narysuj** ostrożnie linię startową (1 cm powyżej dolnego brzegu płytki) i **zaznacz** miejsca, w których naniesiesz 3 próbki. **Oznacz** je jako **S** (materiał wyjściowy), **C** (surowy produkt) i **R** (produkt rekrysalizowany), zgodnie z opisem na rys. 3. W lewym górnym rogu płytki, **napisz** twój **Kod Zawodnika**. W prawym górnym rogu płytki, **napisz** oznaczenie eluenta, który używasz do rozwinięcia płytki (pierwszy to **Eluent A**, a następny to **Eluent B**). **Nanieś** trzy próbki na płytkę, używając przygotowanych kapilar.



Rys. 3. Przygotowanie płytki TLC

4. Przeprowadź analizę TLC. Za pomocą pęsety **włóż** płytkę TLC do komory chromatograficznej i **przykryj** ją szalką Petriego. Pozwól, aby eluent **osiągnął** odległość ok. 1 cm poniżej górnej krawędzi płytki. Za pomocą pęsety **wyjmij** płytkę, zaznacz czoło eluentu ołówkiem i pozwól płytce wyschnąć na powietrzu.

5. Wywołaj płytkę TLC. **Umieść** płytkę TLC pod lampą UV znajdującą się na wspólnym stole laboratoryjnym. Za pomocą ołówka, **obrysuj** wszystkie widoczne plamki.

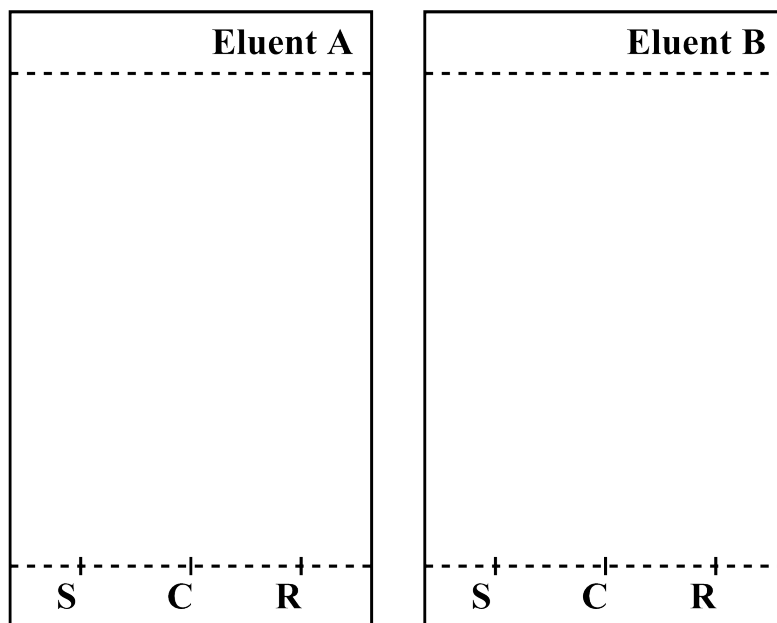
6. Wylej eluent do butelki z napisem “Organic waste”.

7. Powtórz etapy 1, 3, 4, 5 i 6 używając eluentu B.

8. Umieść swoje płytki w zamykanej plastikowej torebce z Kodem Zawodnika.

Przedstaw wyniki twojej analizy TLC (**uzupełnij** poniższe schematy obrazami swoich wyników). Możesz użyć tych rysunków do stworzenia schematycznego obrazu swoich płytek TLC, co może pomóc ci odpowiedzieć na następujące niżej pytania.

Schemat nie będzie oceniany.



Po zakończeniu zawodów, asystent w twoim laboratorium odbierze od ciebie następujące rzeczy:

- Szklaną fiolkę oznaczoną **Kodem Zawodnika**, zawierającą twój przekrystalizowany produkt;
- Płytki TLC (A i B) umieszczone w zamykanej torebce plastikowej oznaczonej **Kodem Zawodnika**.
-

Polecenia

1. **Zaproponuj** strukturę końcowego produktu organicznego powstającego w reakcji 4-nitrobenzaldehydu i odczynnika Oxone[®].

2. Na podstawie swoich wyników TLC, **odpowiedz** na następujące pytania.

- Który eluent jest lepszy do śledzenia postępu reakcji?
- ☐ A ☐ B

- Surowy produkt (C) zawiera śladowe ilości 4-nitrobenzaldehydu

☐ Prawda ☐ Fałsz

- Rekrytalizowany produkt (R) zawiera śladowe ilości 4-nitrobenzaldehydu.

☐ Prawda ☐ Fałsz

Zadanie laboratoryjne 2. Oznaczanie zawartości żelaza w winie

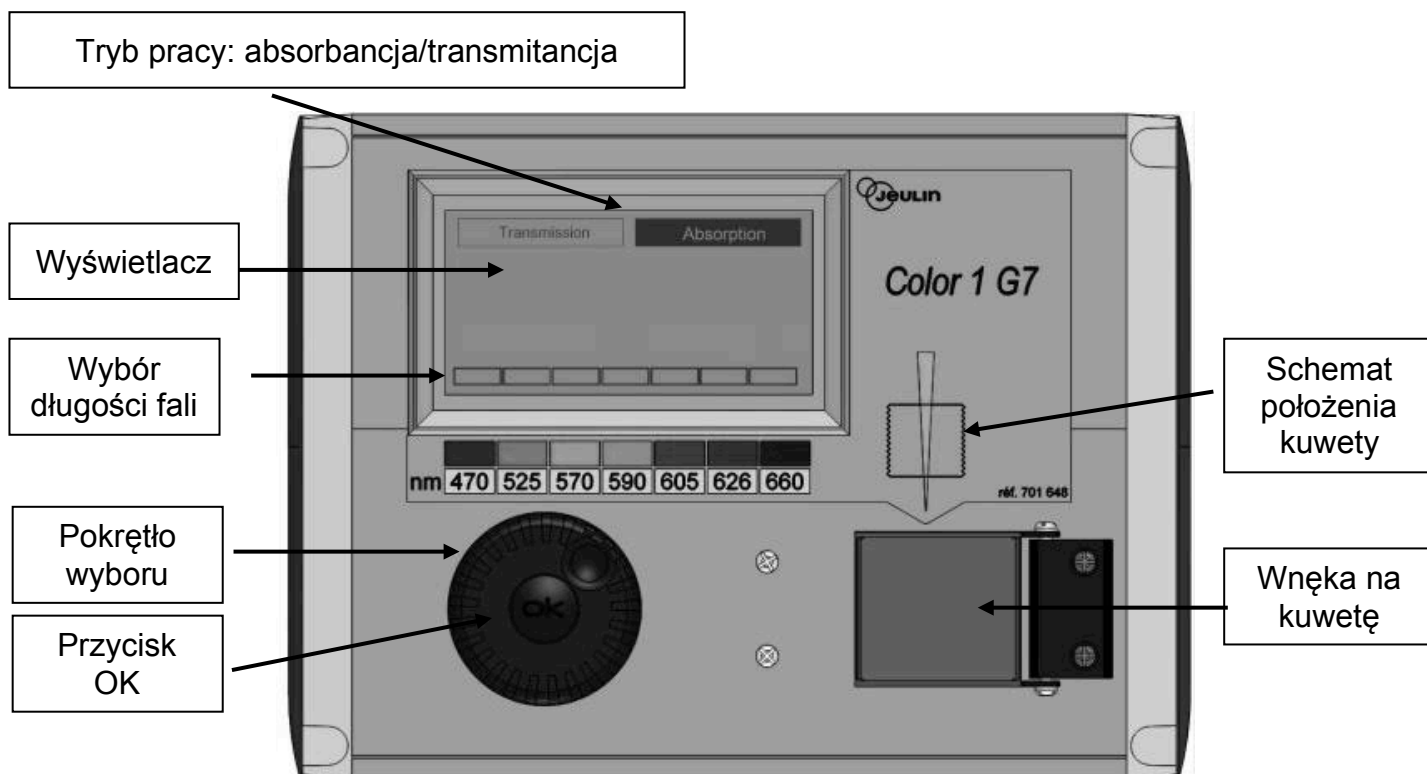
Żelazo jest pierwiastkiem, które może w sposób naturalny występować w winie. Jeśli jego stężenie przekracza od 10 do 15 mg na litr, to utlenianie żelaza(II) do żelaza(III) może doprowadzić do utraty jakości wina, z powodu tworzenia się osadu. Konieczne jest zatem oszacowanie zawartości żelaza w winie w trakcie jego wytwarzania.

Ze względu na bardzo niskie stężenie form żelaza, do jego ilościowego oznaczenia wykorzystuje się barwny kompleks żelaza(III) z tiocyjanianem SCN^- jako ligandem i przeprowadza pomiar spektrofotometryczny.

Twoim zadaniem jest spektrofotometryczne oznaczenie całkowitej zawartości żelaza w otrzymanej próbce białego wina i wyznaczenie stechiometrii kompleksu tiocyjanian-żelazo(III).

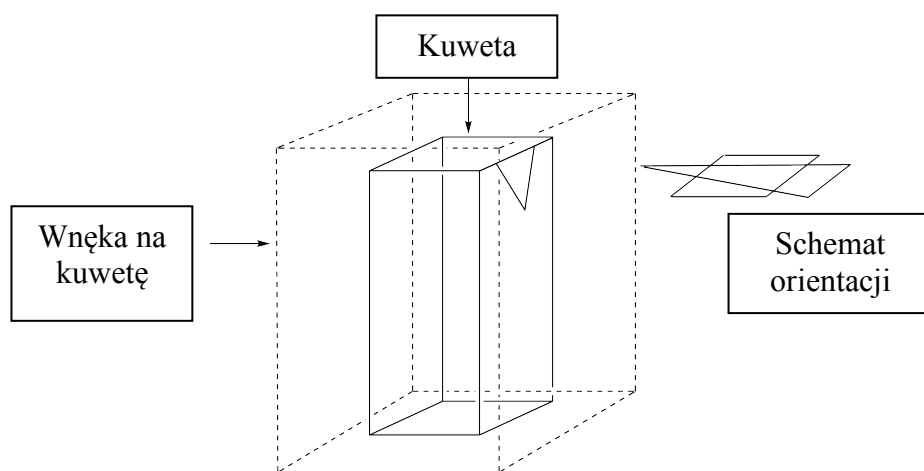
OSTRZEŻENIA

- W celu wykonania tego zadania otrzymujesz dwa roztwory żelaza(III) i dwa roztwory tiocyjanianu potasu o różnych stężeniach. Zachowaj daleko posuniętą ostrożność, aby nie pomylić tych roztworów.
- Kiedy roztwory będą gotowe do wykonania pomiarów spektrofotometrycznych, zmierz absorbancje nie później niż po upływie godziny po dodaniu tiocyjanianu.
- Kiedy będziesz potrzebował użycia kolorymetru, podnieś rękę z kartą z napisem HELP. Asystent poda Ci kolorymetr oznaczony kodem. Będziesz mógł być jedynym użytkownikiem tego kolorymetru w ciągu nie więcej niż 15 minut. Po zakończeniu pracy przez Ciebie lub po upływie tych 15 minut asystent odbierze od Ciebie kolorymetr. Jeśli w danej chwili nie będzie dostępnego kolorymetru, zostaniesz wpisany na listę oczekujących.
- Instrukcja obsługi kolorymetru podana jest na następnej stronie.
- W celu rozwiązania niniejszego zadania możesz poprosić o kolorymetr tylko trzy razy.



Instrukcja obsługi kolorymetru

- Włącz kolorymetr.
- Sprawdź czy podświetlony jest napis “Absorbance”. Jeśli nie, obracaj pokrętko wyboru trybu pracy tak długo, aż dookoła napisu “Absorbance” pojawi się linia przerywana i wtedy naciśnij przycisk OK.
- Obracaj pokrętko wyboru, aż linia przerywana pojawi się dookoła pożądanej długości fali (470 nm). Naciśnij przycisk OK.
- Umieść we wnęce pomiarowej kuwetę o wysokości ok. 3 cm z roztworem odniesienia (*blank*). Upewnij się, że wybrałeś odpowiednie położenie (sprawdź to na schemacie orientacji umieszczonym na kolorymetrze - promień skierowany jest zgodnie z kierunkiem żółtej strzałki, patrz rysunek poniżej) i naciśnij kuwetę aż do jej końcowego położenia. Zamknij pokrywę.
- Obracaj pokrętko wyboru tak długo, aż linia przerywana pojawi się wokół “Absorbance” i wtedy naciśnij przycisk OK. Za pomocą pokrętki wyboru doprowadź do podświetlenia “Calibration” i naciśnij przycisk OK.
- Poczekaj na ustalenie się odczytu na wartości 0,00 (lub –0,00).
- Umieść we wnęce kuwetę o wysokości ok. 3 cm z analizowanym roztworem. Zamknij pokrywę.
- Odczytaj wartość absorbancji.



I. Oznaczanie zawartości żelaza w winie

Do wykonania tej części zadania potrzebny będzie 0,000200 M roztwór żelaza(III) oraz 1 M roztwór tiocyjanianu potasu.

Sposób postępowania

1. **Przygotuj** 6 probówek przez dodanie do każdej z nich wymaganej objętości dostarczonych roztworów, zgodnie z opisem w poniższej tabeli. Przyjmij, że objętości roztworów są addytywne.

Nr probówki #	1	2	3	4	5	6
0,000200 M roztwór żelaza(III)	1,0 cm ³	2,0 cm ³	4,0 cm ³	6,0 cm ³		
1 M roztwór kwasu nadchlorowego	1,0 cm ³	1,0 cm ³	1,0 cm ³	1,0 cm ³	1,0 cm ³	1,0 cm ³
Wino					10,0 cm ³	10,0 cm ³
Roztwór nadtlenu wodoru					0,5 cm ³	0,5 cm ³
Woda dejonizowana	9,5 cm ³	8,5 cm ³	6,5 cm ³	4,5 cm ³		1,0 cm ³

2. **Zamknij korkiem** probówki i wymieszaj ich zawartość, aby stała się **jednorodna**.
3. **Dodaj** 1,0 cm³ 1 M roztworu tiocyjanianu potasu do probówek 1, 2, 3, 4 i 5. **Nie** dodawaj go do probówki numer 6. **Zamknij korkiem** probówki i wymieszaj ich zawartość, aby stała się **jednorodna**.

4. Kiedy wszystkie próbówki będą już przygotowane, **podnieś** rękę z kartą HELP, aby otrzymać kolorymetr od asystenta.

5. **Przygotuj** kolorymetr do pomiaru zgodnie z opisanym wcześniej (s. 17) sposobem postępowania. **Ustaw** długość fali na 470 nm. **Użyj** dejonizowanej wody jako ślepej próby (roztworu odniesienia, *blank*).

6. Dla każdej próbówki (od 1 do 6) zmierz absorbancję dla tej długości fali. Wyniki **zapisz** w poniższej tabeli. Aby zwrócić kolorymetr, **podnieś rękę** z kartą HELP.

Nr próbówki #	1	2	3	4	5	6
Absorbancja (dla 470 nm)						
Analityczne stężenie Fe^{3+} w próbówce $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		
Kod kolorymetru						

Polecenia

1. **Narysuj wykres** zależności absorbancji A , dla próbek 1 – 4, od analitycznego stężenia Fe^{3+} w próbówce.

- Poniżej zaznacz pola, odpowiadające danym, których użyjesz do swojej krzywej kalibracyjnej.

Nr próbówki #	1	2	3	4
Wartości absorbancji użyte do krzywej kalibracyjnej				

2. Wykorzystując poprzedni wykres i wybrane przez Ciebie dane, **narysuj** prostoliniowy wykres kalibracyjny na poprzednim wykresie. **Wyznacz** analityczne stężenie Fe^{3+} (w $\mu\text{mol L}^{-1}$) w próbówce 5.

Jeśli nie możesz wyznaczyć $c(\text{Fe}^{3+})$, przyjmij wartość $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ w dalszej części zadania
Jeśli nie możesz wyznaczyć $c(\text{Fe}^{3+})$, przyjmij wartość $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ w dalszej części zadania

3. **Oblicz stężenie** masowe żelaza, w mg na litr, w badanym białym winie.

II. Wyznaczenie stechiometrii kompleksu

W tej części zadania potrzebne będą następujące roztwory: 0,00200 M roztwór żelaza(III) oraz 0,00200 M roztwór tioocyanianu potasu.

Sposób postępowania

W pierwszej części tego zadania wykorzystaliśmy barwę tiocyjanianowego kompleksu żelaza(III) do oznaczania stężenia żelaza w próbce wina. Celem realizacji części II tego zadania jest badanie stechiometrii kompleksu $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ (skoordynowane cząsteczki wody nie są pokazane), gdzie a i b są liczbami całkowitymi nie większymi od 3.

Dla realizacji tej części zadania masz do dyspozycji następujące wodne roztwory:

- 0,00200 M roztwór żelaza(III) (wstępnie już zakwaszony) (80 cm^3)
- 0,00200 M roztwór tiocyjanianu potasu (80 cm^3)

Masz do dyspozycji także probówki (z korkami, które możesz wymyć i wysuszyć), pipety z podziałką, kuwetę spektrofotometryczną, kolorymetr (na żądanie) oraz wszelkie inne akcesoria i sprzęt znajdujący się na Twoim stanowisku pracy, jeśli uznasz go za przydatny.

1. Wypełnij pierwsze trzy wiersze poniższej tabeli, które pozwolą Ci wyznaczyć stechiometrię kompleksu metodą spektrofotometryczną. *Nie musisz wypełniać wszystkich kolumn.* **Oblicz** ułamek molowy żelaza(III) w każdej próbce na podstawie następującego wzoru:

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

Nr probówki #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Objętość 0,00200 M roztworu żelaza (III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{cm}^3$									
Objętość 0,00200 M tiocyjanianu potasu $V_{\text{SCN}^-} / \text{cm}^3$									
Ułamek molowy żelaza(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbancja (dla 470 nm)									
Kod kolorymetru									

2. Przygotuj probówki. Gdy wszystkie będą już gotowe, podnieś kartę HELP, aby otrzymać kolorymetr od asystenta.

3. Przygotuj kolorymetr do pomiaru na podstawie opisanego wyżej sposobu postępowania (strona 17). **Ustaw** długość fali na 470 nm. **Użyj** wody dejonizowanej jako roztworu odniesienia (*blank*).

4. **Zmierz** wartości absorbancji dla każdej probówki, dla tej długości fali. Wyniki **zapisz** w poprzedniej tabeli.

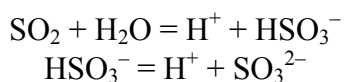
Polecenia

I. Narysuj wykres **absorbancji A** , dla probówek, w funkcji ułamka molowego żelaza(III) $x(\text{Fe}^{3+})$.

II. Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń wyznacz stechiometrię kompleksu $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$.

Zadanie laboratoryjne 3. Przechowywanie wina

Dwutlenek siarki, SO_2 , jest używany jako konserwant zwiększający trwałość win. SO_2 wprowadzony do wina może reagować z wodą, tworząc jony wodorosiarczynowe (wodorosiarczanowe(IV)) HSO_3^- i protony, H^+ . Wodorosiarczyn może także ulec przemianie w siarczyn (siarczan(IV)), SO_3^{2-} , poprzez utratę drugiego protonu.



Te trzy różne formy dwutlenku siarki występujące w wodzie mogą reagować ze związkami chemicznymi zawartymi w winie, takimi jak aldehyd octowy, barwniki, cukry itd, z wytworzeniem produktów P. Całkowite stężenie dwutlenku siarki jest sumą stężeń “wolnych” form (SO_2 , HSO_3^- i SO_3^{2-}) oraz P.

Stężenie konserwantu musi być kontrolowane, ponieważ u niektórych osób siarczyny i dwutlenek siarki wywołują negatywne skutki. W Unii Europejskiej ustalono maksymalną zawartość dwutlenku siarki na poziomie 100 mg dm^{-3} dla wina czerwonego i 150 mg dm^{-3} dla wina białego lub różowego.

Twoim zadaniem jest wyznaczenie całkowitego stężenia dwutlenku siarki w otrzymanym białym winie na podstawie wyników miareczkowania jodometrycznego.

Sposób postępowania

I. Nastawianie miana roztworu tiosiarczanu sodu

1. Otrzymałeś próbkę ok. 100 mg czystego jodanu potasu KIO_3 . Dokładna masa napisana jest na etykietce fiołki. Zapisz ją w poniższej tabeli.
2. **Przygotuj** 100 cm^3 roztworu jodanu potasu w kolbce miarowej o objętości 100 cm^3 , używając całej próbki stałego jodanu potasu i używając wody dejonizowanej. Roztwór ten jest oznaczony jako **S**.
3. Do kolbki Erlenmeyera o poj. 100 cm^3 , **dodaj**:
 - 20 cm^3 roztworu **S** – za pomocą pipety o takiej ustalonej objętości;
 - 5 cm^3 roztworu jodku potasu (0,5 M) - za pomocą cylindra o poj. 5 cm^3 z podziałką;
 - 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (2,5 M) – za pomocą cylindra o poj. 10 cm^3 z podziałką.
4. **Wymieszaj ruchem wirowym** zawartość kolbki Erlenmeyera, **zaklej** jej wylot parafilmem i **włóż** do szafki na przynajmniej pięć minut.
5. **Napełnij biuretę** otrzymanym roztworem tiosiarczanu, używając w tym celu zlewki. **Miareczkuj** zawartość kolby Erlenmeyera, stale mieszając ruchem wirowym jej zawartość. Kiedy ciecz stanie się bladożółta, **dodaj** dziesięć kropli roztworu skrobi i **kontynuuj miareczkowanie** do czasu, aż roztwór stanie się bezbarwny. **Zapisz** objętość titranta V_1 .
6. W miarę potrzeby **powtórz** procedurę miareczkowania (etapy 3-5).

Masa jodanu potasu (zapisz wartość na etykiecie)	
Numer analizy°	V_1 / cm^3
1	
2	
3	
Ostateczna wartość V_1 / cm^3	

II. Nastawianie miana roztworu jodu

1. Za pomocą pipety o ustalonej, pojedynczej objętości **przenieś** 25 cm^3 roztworu jodu oznaczonego jako I_2 do kolbki Erlenmeyera o obj. 100 cm^3 .
2. **Miareczkuj** zawartość kolbki Erlenmeyera roztworem tiosiarczanu sodu. Kiedy ciecz stanie się błądźółta, **dodaj** dziesięć kropli roztworu skrobi i **kontynuuj miareczkowanie** do czasu, aż roztwór stanie się bezbarwny. **Zapisz** objętość titranta V_2 .
3. W miarę potrzeby **powtórz** procedurę miareczkowania (etapy 1-2).

Nr analizy°	V_2 / cm^3
1	
2	
3	
Ostateczna wartość V_2 / cm^3	

III. Oznaczanie całkowitej zawartości dwutlenku siarki

1. Za pomocą pipety o ustalonej pojedynczej objętości **przenieś** 50 cm^3 wina do kolbki Erlenmeyera o poj. 250 cm^3 .
2. Za pomocą cylindra miarowego o poj. 25 cm^3 **dodaj** 12 cm^3 roztworu wodorotlenku sodu (1 M). Zamknij wylot kolbki parafilmem, **wymieszaj ruchem wirowym** jej zawartość i **pozostaw w spokoju na przynajmniej 20 minut**.
3. **Dodaj** 5 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (2.5 M) i ok. 2 cm^3 roztworu skrobi – za pomocą jednorazowej (plastikowej) pipety z podziałką.

4. **Miareczkuj** zawartość kolbki Erlenmeyera za pomocą roztworu jodu z biurety do czasu, aż pojawi się ciemne zabarwienie, utrzymujące się przez przynajmniej 15 sekund. **Zapisz** objętość titranta V_3 .
5. W miarę potrzeby powtórz procedurę miareczkowania (etapy 1-4).

Nr analizy°	V_3 / cm^3
1	
2	
3	
Ostateczna wartość V_3 / cm^3	

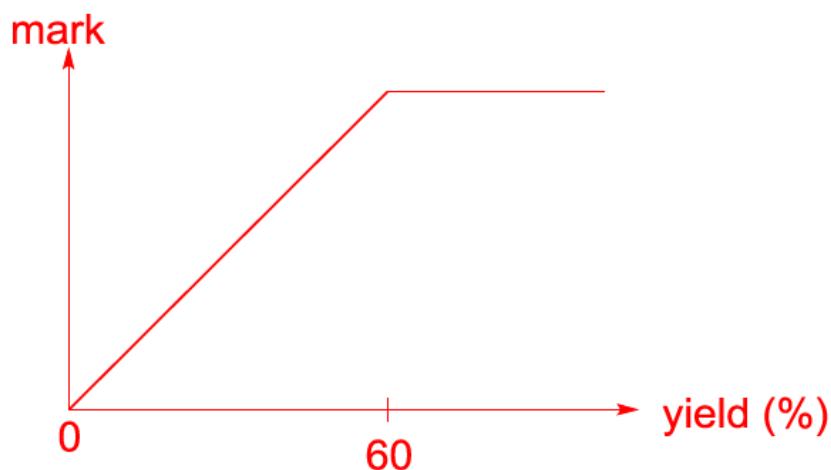
Polecenia

1. **Zapisz** uzgodnione równania wszystkich reakcji zachodzących w trakcie nastawiania miana roztworu tiosiarczanu sodu.
2. **Oblicz** stężenie molowe roztworu tiosiarczanu sodu. Masa molowa jodanu potasu wynosi $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g mol}^{-1}$. (Jeśli nie możesz obliczyć $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, w dalszych obliczeniach przyjmij wartość $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$)
3. **Oblicz** stężenie molowe roztworu jodu. $c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol dm}^{-3}$ (Jeśli nie możesz obliczyć $c(\text{I}_2)$, w dalszych obliczeniach przyjmij wartość $c(\text{I}_2) = 0,00700 \text{ mol dm}^{-3}$)
4. **Zapisz** równanie reakcji między jodem I_2 i dwutlenkiem siarki SO_2 , zakładając, że dwutlenek siarki ulega utlenieniu do jonów siarczanowych SO_4^{2-} .
5. **Oblicz** stężenie masowe, w mg na litr, całkowitej ilości dwutlenku siarki w winie. Masa molowa dwutlenku siarki wynosi $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$.

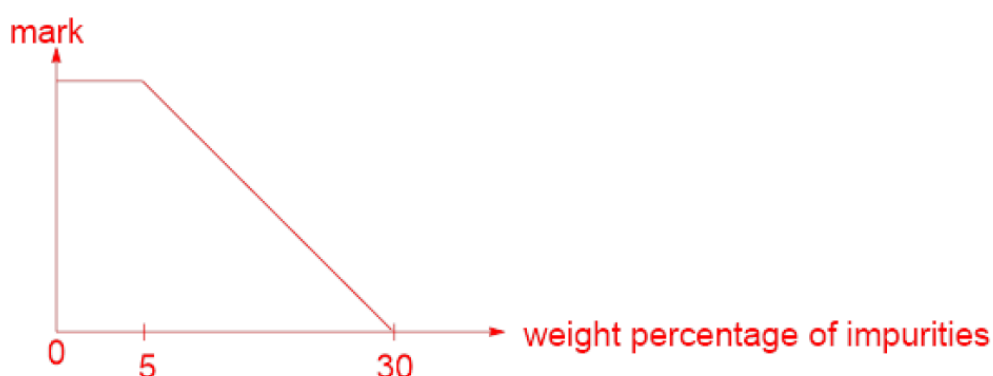
Rozwiązania zadań laboratoryjnych

Zadanie laboratoryjne 1

Wyniki syntezy kwasu 4-nitrobenzoesowego oceniano na podstawie poniższego wykresu, przewidującego maksymalną liczbę punktów za min. 60% wydajność.

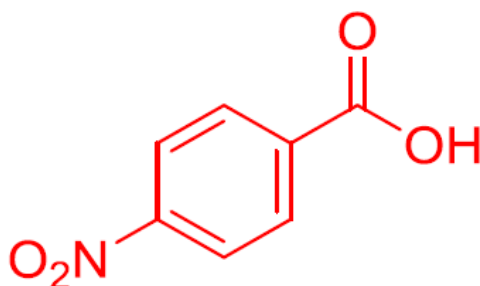


Z kolei czystość produktu oceniano na podstawie widma NMR i pomiarów przewodnictwa, przyjmując za kryterium procent masowy zanieczyszczeń:



Chromatogram cienkowarstwowy oceniano, biorąc pod uwagę: (1) wykonanie rozwinięcia płytki, (2) zaznaczenie linii startowej, linii czoła rozpuszczalnika i miejsc naniesienia próbek oraz (3) otoczenie plamek kółkami. Oceniano także to, czy został wybrany właściwy eluent i jakość otrzymanego dla niego chromatogramu.

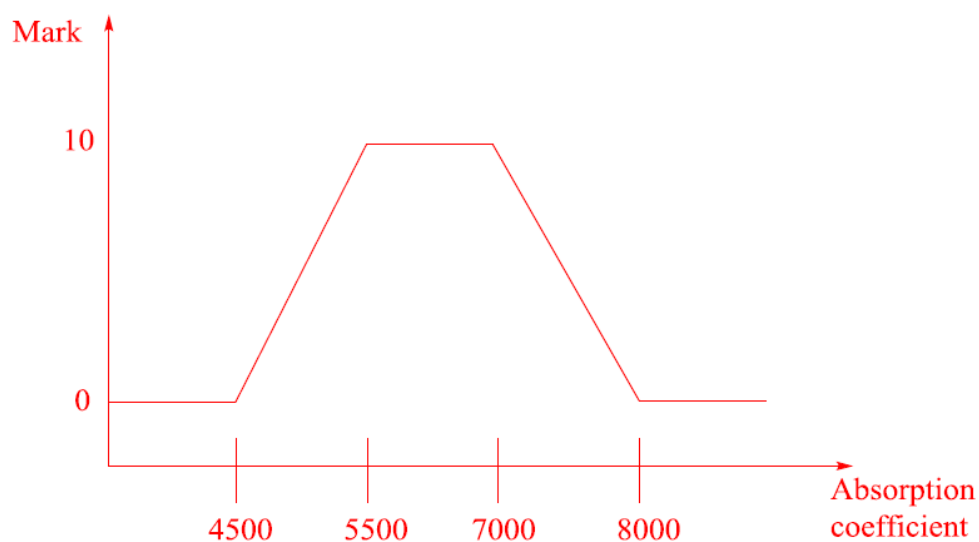
1. Wzór strukturalny finalnego organicznego produktu reakcji między 4-nitrobenzaldehydem i Oxonem:



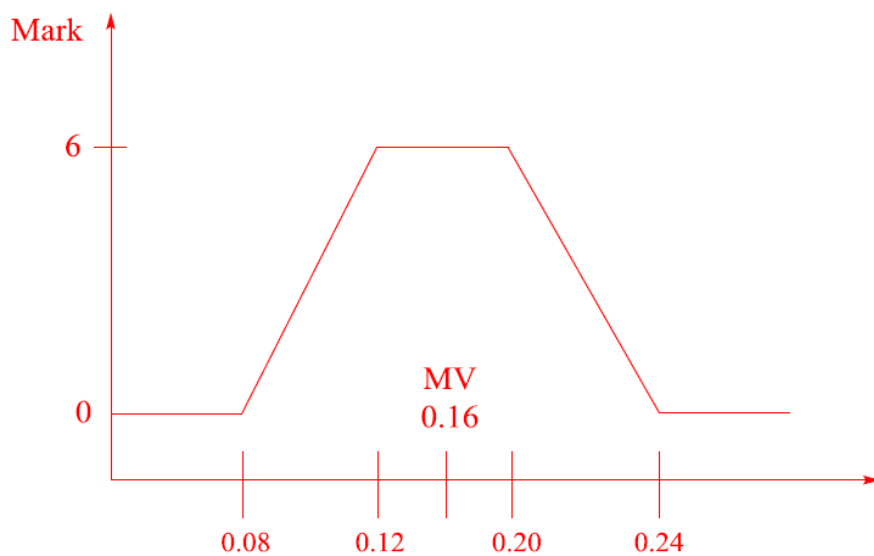
2. Odpowiedzi na pytania powinny być zgodne z otrzymanymi przez zawodnika wynikami analizy TLC.

Zadanie laboratoryjne 2

Oceny wartości wyznaczonego eksperymentalnie współczynnika absorpcji dokonywano na podstawie następującego wykresu:



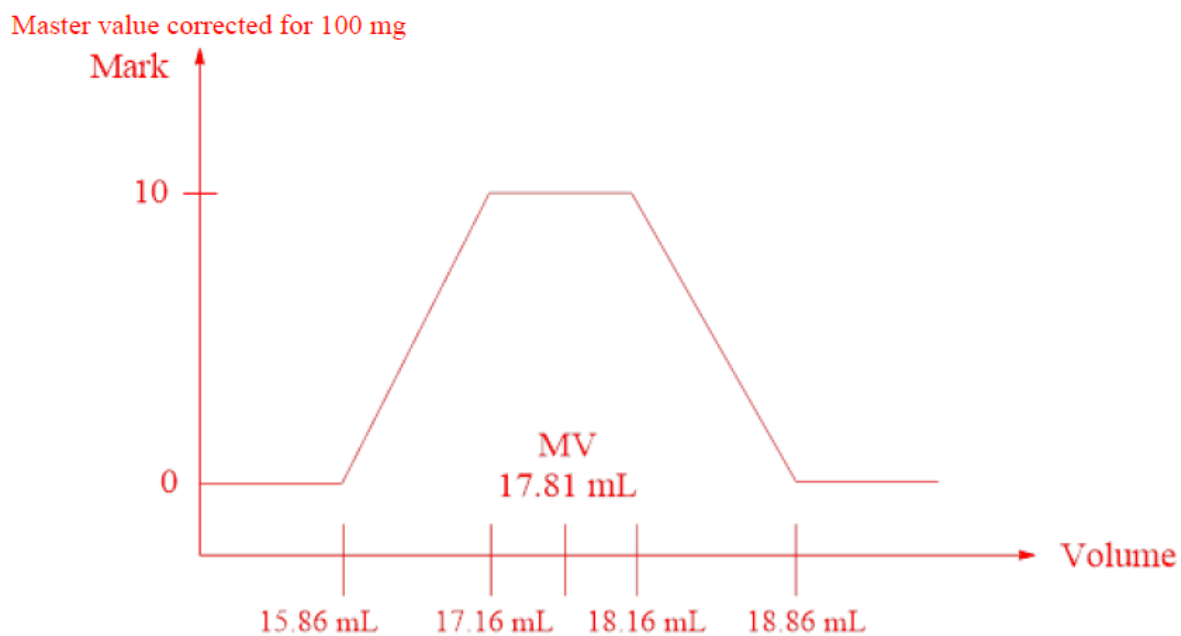
Ocena wartości absorbancji A_5 - A_6 wynikała z następującego diagramu (MV – *master value*, wartość idealna):



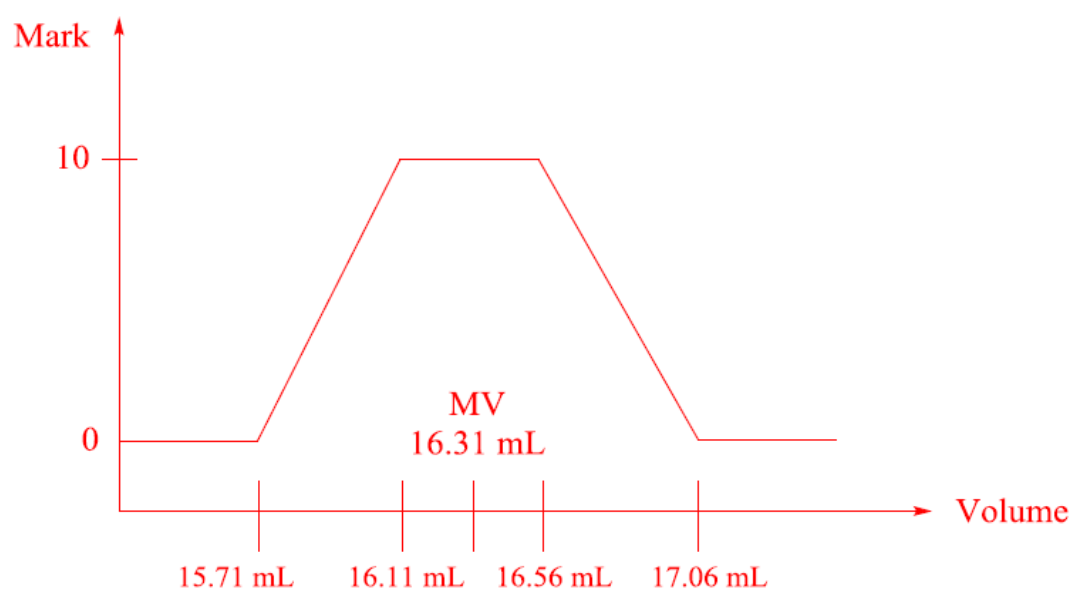
Stechiometria badanego kompleksu: $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

Zadanie laboratoryjne 3

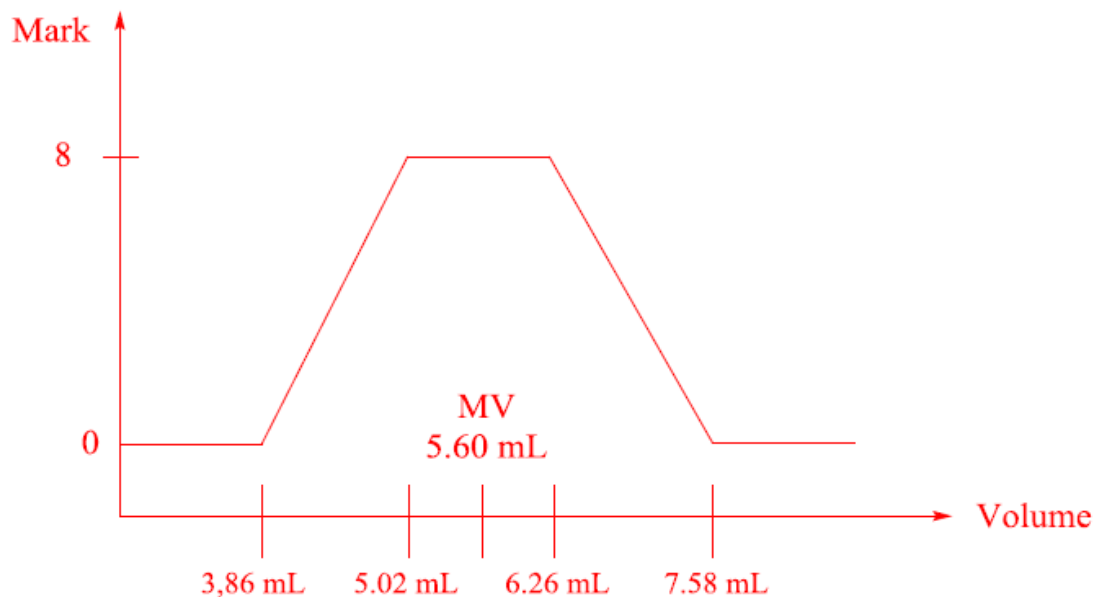
Wyniki nastawiania miana roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na odważkę KIO_3 oceniano na podstawie wykresu:



Wyniki nastawiania miana roztworu jodu na mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oceniano na podstawie wykresu:

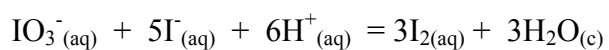


Wyniki miareczkowego oznaczania dwutlenku siarki za pomocą mianowanego roztworu jodu oceniano na podstawie wykresu:

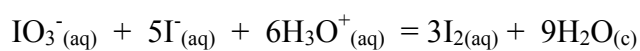


1. Równania reakcji przebiegających w trakcie nastawiania miana roztworu tiosiarczanu sodu:

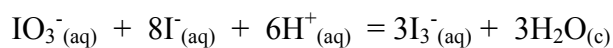
1.1



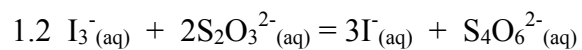
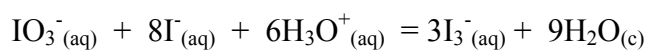
lub



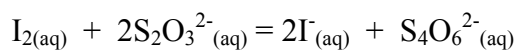
lub



lub



lub





**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

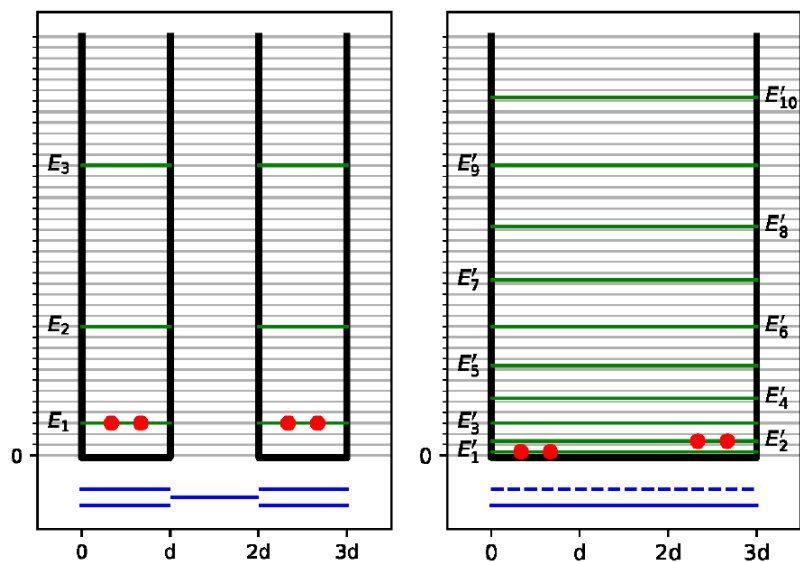
„making science together !”

51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja), 21.-30.07.2019 r.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 1

1.



Model 1 (<< zlokalizowany>>) :
Elektrony π są zlokalizowane w najbardziej oddalonych wiązaniach i ich sytuacja odpowiada dwóm oddzielnym nieskończonym studniom potencjału o długości d .

Model 2 (<< zdelokalizowany>>) :
Elektrony π są zdelokalizowane w obrębie całej cząsteczki i ich sytuacja odpowiada jednej nieskończonej studni potencjału o długości $3d$.

$$2. E(1) = 2 \times E_1 = \frac{h^2}{2m_e d^2}$$

$$3. E(2) = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5h^2}{36m_e d^2}$$

$$4. \Delta E_c = E(2) - E(1) = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}$$

5.



$$6. E_C < E_A < E_B < E_D$$

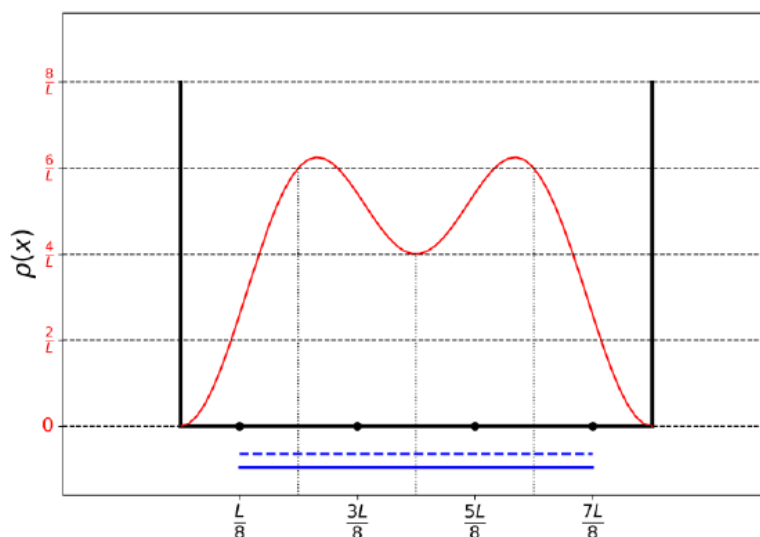
7. C i A

$$8. \Psi_1(0) = 0 \quad \Psi_1\left(\frac{L}{4}\right) = \sqrt{\frac{1}{L}} \quad \Psi_1\left(\frac{L}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\Psi_2(0) = 0 \quad \Psi_2\left(\frac{L}{4}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad \Psi_2\left(\frac{L}{2}\right) = 0$$

$$9. \rho(0) = 0 \quad \rho\left(\frac{L}{4}\right) = \frac{6}{L} \quad \rho\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{4}{L}$$

10.



$$11. B_5 < B_1 = B_3 < B_2 < B_4$$

Zadanie 2



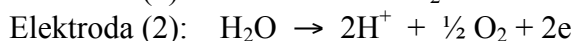
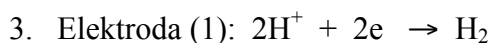
2. $\Delta_f H^0 = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f S^0 = 163,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

W temp. 298 K, $\Delta_r G^0 = 237,1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$

lub

$K^0 = \exp(-\Delta_r G^0/RT) = 2,75 \times 10^{-42} = 10^{-41,6} \ll 1$.

Zatem reakcja nie jest termodynamicznie uprzywilejowana.



4. $\Delta E_{\text{applied}}$ musi być większe od $\Delta E_{\text{th}} = 1,229 \text{ V}$.

$\Delta E_{\text{th}} > \Delta_r G^0/2F = 237,1 \times 10^3 / (2 \times 96485)$

5. $\eta_{\text{elec}} = P_{\text{eff}}/P_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}/\Delta E_{\text{min}}$

$\eta_{\text{elec}} = 1,229/1,9 = 65\%$

Najbardziej wydajna anoda: IrO_x

6. $E(\text{J}) = hc/\lambda$, zatem $E(\text{eV}) = hc/\lambda e$

$\lambda = (hc)/(1/E) = 1,240 \times 10^{-6} / E (\text{m})$; $\lambda = 1240/E (\text{nm})$

TiO_2 $\lambda = 1240/3,0 = 413 \text{ nm}$

CdS $\lambda = 1240/2,4 = 517 \text{ nm}$

Si $\lambda = 1240/1,1 = 1127 \text{ nm}$

	Przybliżony ułamek
TiO_2	1%
CdS	15%
Si	65%

7.

☒ ZrO_2	☒ ZnO	☒ TiO_2	☐ WO_3
☒ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. CdS

9. Energia otrzymana z naświetlania: $E = P \times S \times \Delta t = 10^3 \times 3600 \times 16 \times 10^{-6} = 58 \text{ J}$.

Energia zmagazynowana w H_2 :

$n(\text{H}_2) = pV/RT = 1,013 \times 10^5 \times 0,37 \times 10^{-6} / (8,314 \times 298) = 15 \text{ } \mu\text{mol}$

$n(\text{H}_2) \times \Delta_r G^0 = 3,6 \text{ J}$.

Sprawność energetyczna $\eta_{\text{direct}} = 6,2 \%$.

10. Bezpośrednia fotokataliza $\eta_{\text{direct}} = 6,2\%$

Pośrednia fotokataliza $\eta_{\text{indirect}} = 0,65 \times 0,20 = 13\%$

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☒ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

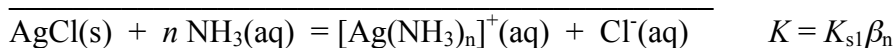
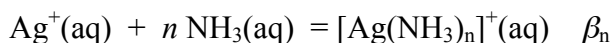
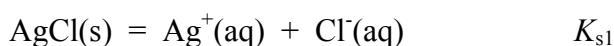
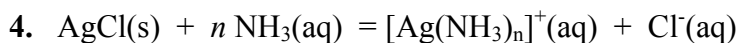
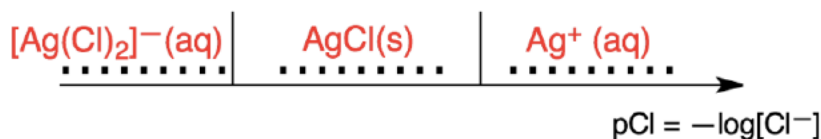
Zadanie 3



$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$, a zatem $K_{s1} = S^2$

$S = \sqrt{K_{s1}} = \sqrt{10^{-pK_{s1}}} = \sqrt{10^{-9,7}} = 1,41 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

3.



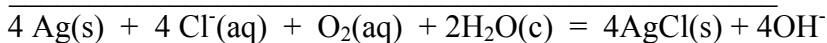
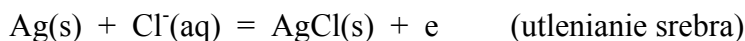
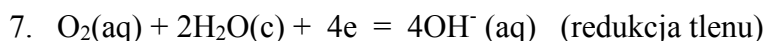
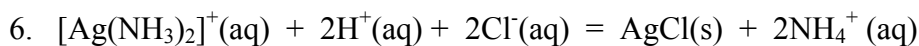
$K = 10^{-9,7+7,2} = 10^{-2,5} = 3,16 \times 10^{-3}$

5. Ostatnia drobina AgCl : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol dm}^{-3}$

$K^0 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n}$

Stąd:

$n = \frac{\log\left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ [\text{Cl}^-]}{K^0}\right)}{\log([\text{NH}_3])} = 2$

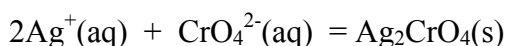


$$\text{Jeden z wariantów rozwiązania: } K = (1/K_{s1})^4 \times 10^{\frac{4}{0,06}[0,75-0,80]} = 2,93 \times 10^{35}$$

(jeśli zamiast czynnika 0,06 użyta zostanie bardziej dokładna wartość $(RT \times \ln 10)/F = 0,059 \text{ V}$, wartość $K = 2,57 \times 10^{35}$)



$$K_1^0 = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9,7}$$



$$K_2^0 = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}$$

9. Stała substancja **A**: $\text{AgCl}(\text{s})$, stała substancja **B**: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$

10. Dla $V_{\text{Ag}} = 4,3 \text{ cm}^3$, $n_{\text{Ag}^+, \text{dodane}} = n_{\text{Cl}^-}$, wprowadz, a zatem $C_{\text{Cl}^-} \times 20 = 0,05 \times V_{\text{Ag}} = 0,011 \text{ mol dm}^{-3}$.

11. $\text{AgCl}(\text{s})$ wytrąca się, kiedy $K_{s,1} = Q_{r,\text{eq}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}} \times \frac{20}{20,5 + V_{\text{Ag}}(\text{min})} \square C_{\text{Cl}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{0,05 \square V_{\text{Ag}}(\text{min})}{20,5 + V_{\text{Ag}}(\text{min})} \square \frac{0,05 \square V_{\text{Ag}}(\text{min})}{20,5}, \text{ a zatem}$$

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = 7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \quad (\text{lub } 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ bez uproszczenia } [\text{Cl}^-] \approx C_{\text{Cl}}).$$

12. Ag_2CrO_4 wytrąca się, gdy $K_{s,2} = Q_{r,\text{eq}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$.

$$\text{Wtedy } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{7,76 \square 10^{-3} \square 0,5}{20,5 + V_{\text{Ag}}} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\text{Zatem } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 8,00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{oraz } [\text{Cl}^-]_{\text{pozost}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = 2,49 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

CrO_4^{2-} jest dobrym wskaźnikiem punktu końcowego, ponieważ $[\text{Cl}^-]_{\text{pozost}} \ll C$.

Zadanie 4

1. Nie wiemy, który z azotanów **A** i **B** odpowiada któremu zanieczyszczeniu, trzeba zatem zbadać obie możliwości. Spróbujmy przyjąć, że obu azotanów jest mniej niż 1% i sprawdzimy czy w obu przypadkach odgadniemy prawidłowy metal. 1% to ilość tak mała, że można ją pominąć.

$$w(M_X) = \frac{M(M_X)}{M(M_XNO_3)} \ll 100\%, \text{ stąd } M(M_XNO_3) = \frac{M(M_X)}{w(M_X)} \ll 100\% = \frac{M(NO_3^-)}{100 - w(M_X)} \ll 100\%$$

Zatem, ułamek masowy M_A w **A** wynosi 38,4%, a M_B w **B** 22,4%.

W związku **A**:

$$M(M_A) = M(M_A(NO_3)_m) - m \times M(NO_3^-) = \frac{62m}{1 - 0,384} - 62m = 38,65m \text{ g mol}^{-1}.$$

W związku **B**:

$$M(M_B) = M(M_B(NO_3)_n) - n \times M(NO_3^-) = \frac{62n}{1 - 0,224} - 62n = 17,9n \text{ g mol}^{-1}.$$

Dla drugiego z azotanów nie możemy znaleźć odpowiedniego metalu, ale dla **A** tym metalem jest potas ($m=1$).

Zatem azotan **B** zawiera od 6 do 12% zanieczyszczeń, co oznacza zawartość azotanu w granicach od 88 do 94%. Musimy ponownie sprawdzić zakres masy atomowej M_B , jako że wchodzi w grę dwaj kandydaci: Na i Ca.

Ułamek masowy M_B w **B** zawiera się w przedziale między $0,224/0,94 = 0,238$ i $0,224/0,88 = 0,255$. Zatem masa molowa M_B w **B** zawiera się w przedziale:

$$M(M_B) = M(M_B(NO_3)_n) - n \times M(NO_3^-) = \frac{62n}{1 - 0,238} - 62n = 19,36n \text{ g mol}^{-1}.$$

$$M(M_B) = M(M_B(NO_3)_n) - n \times M(NO_3^-) = \frac{62n}{1 - 0,255} - 62n = 21,22n \text{ g mol}^{-1}.$$

Zatem związek **A** to KNO_3 , a **B** to $Ca(NO_3)_2$

2. Reakcja przebiega według schematu: $Ca(NO_3)_2 + C \rightarrow KNO_3 + D(s)$

Ze względu na nadmiar $Ca(NO_3)_2$ zakres reakcji jest ograniczony przez **C**, który ulega całkowitemu zużyciu z wytrąceniem **D**. Końcowa mieszanina **E** zawiera zatem nadmiar $Ca(NO_3)_2$ oraz utworzony KNO_3 . Na podstawie prawa zachowania masy obliczamy masę **E**:

$$m(\text{azotany}) = m(A) + m(B) - m(D) = 442,8 + 262,2 - 190 = 515,0 \text{ g}$$

Reakcje rozkładu obu azotanów:





Obliczamy liczbę moli tlenu:

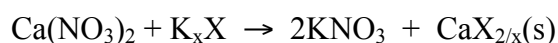
$$PV = n(\text{O}_2) \times RT, \text{ stąd } n(\text{O}_2) = PV/RT = \frac{101,325 \cdot 60,48}{8,314 \cdot 273,15} = 2,70 \text{ mol}$$

Zakładając, że masa **A** wynosi x g, a masa **B** wynosi $(515-x)$ g, zapisujemy wyrażenie na liczbę moli:

$$\frac{x}{2 \cdot 101} + \frac{515-x}{164} = 2,70, \text{ a stąd } x = 383,3 \text{ g}$$

Tak więc masa **A** (KNO_3) wynosi 383,3 g, a masa **B** ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) wynosi 131,2 g. Zatem procent masowy **A** to 74,5%, a procent masowy **B** to 25,5%.

3. Równanie reakcji tworzenia KNO_3 :



Celem jest znalezienie anionu X^{x-} na podstawie obliczenia jego masy molowej.

Jeśli $n(\text{KNO}_3) = 383,3/101 = 3,8 \text{ mol}$, to liczba moli $n(\text{CaX}_{2/x}) = 1,9 \text{ mol}$.

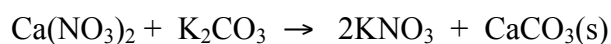
Wiedząc, że jego masa wynosi 190 g, otrzymujemy masę molową $\text{CaX}_{2/x}$:

$$M(\text{CaX}) = \frac{m}{n} = \frac{190}{1,9} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

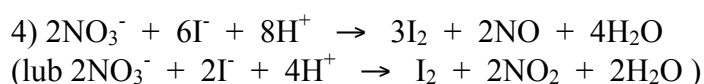
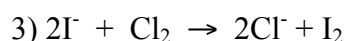
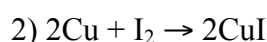
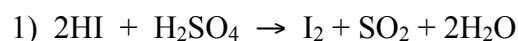
Skoro masa molowa Ca to 40 g mol^{-1} , to masa molowa $\text{X}^{x-} \times x/2 = 60 \text{ g mol}^{-1}$. Odpowiada to anionowi węglanowemu CO_3^{2-} (najpierw bierzemy pod uwagę X jako czysty pierwiastek, a następnie rozważamy X jako związek dwuskładnikowy, zawierający tlen).

Ostatecznie **C** to K_2CO_3 oraz **D** to CaCO_3 .

Reakcja między **B** i **C** przebiega według równania:

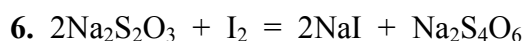


4.



5.

<i>Etapy</i>	<i>Obrazek</i>
1	d
2	a
3	e
4	h
5	g
6	c
7	b
8	f
9	i



7.

$$C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V} = \frac{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V} = \frac{14,908}{248,18 \cdot 1} = 0,060 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$m(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) \times n(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) \times \left(\frac{V_1 + V_2}{1000} \right) \cdot \left(\frac{C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2} \right) = 254 \cdot \left(\frac{16,2 + 8,0}{1000} \right) \cdot \frac{0,06}{2} = 0,184 \text{ g}$$

8. Dla fazy organicznej:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V = 0,06 \times 16,20 \times 10^{-3} = 9,72 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Na podstawie wartości stałej ekstrakcji obliczamy ilość jodu w roztworze wodnym:

$$K_{ex} = \frac{[\text{I}_2]_{org}}{[\text{I}_2]_{aq}} = \frac{\frac{n(\text{I}_2)_{org}}{V_{org}}}{\frac{n(\text{I}_2)_{aq}}{V_{aq}}} = \frac{n(\text{I}_2)_{org}}{n(\text{I}_2)_{aq}} = 15$$

Stąd:

$$n(\text{I}_2)_{aq} = \frac{n(\text{I}_2)_{org}}{15} = \frac{0,5 \cdot n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{org}}{15} = \frac{0,5 \cdot 9,72 \cdot 10^{-4}}{15} = 3,24 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Dla fazy wodnej:

$$n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = \frac{1}{2} \times n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq}$$

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} = C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} \times V = 0,06 \times 8,00 \times 10^{-3} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq} = \frac{1}{2} \times C_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_{aq} \times V = \frac{1}{2} \times 0,06 \times 8,00 \times 10^{-3} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_3^-)_{aq} = [n(\text{I}_2)_{aq} + n(\text{I}_3^-)_{aq}] - n(\text{I}_2)_{aq} = 2,4 \times 10^{-4} - 3,24 \times 10^{-5} = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Początkowa liczba moli KI jest równa całkowitej liczbie moli jodu i jonów trójjodkowych w roztworze wodnym:

$$n(\text{I}^-)_{\text{aq}} + n(\text{I}_3^-)_{\text{aq}} = n(\text{KI}) = \frac{m}{M} = \frac{0,1112 \text{ g}}{166 \text{ g/mol}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

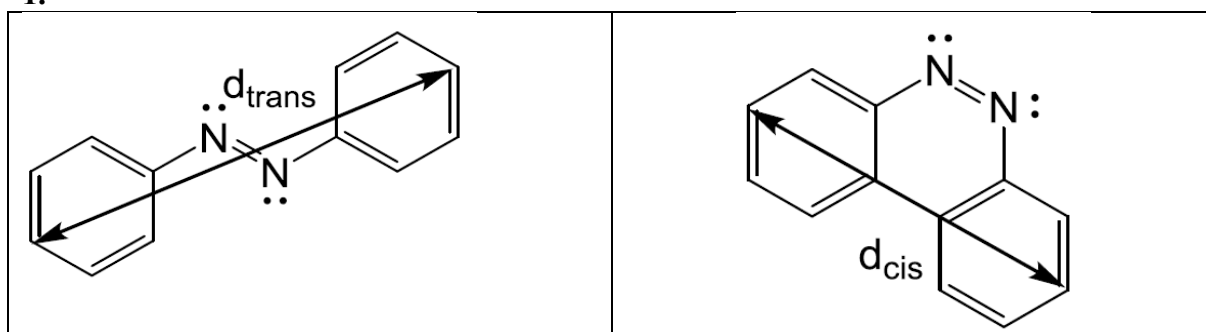
$$n(\text{I}^-)_{\text{aq}} = n(\text{KI}) - n(\text{I}_3^-)_{\text{aq}} = 6,7 \times 10^{-4} - 2,08 \times 10^{-4} = 4,62 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Stała równowagi wynosi:

$$K_{eq} = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{I}_2]} = \frac{2,08 \times 10^{-4} / 0,05}{4,62 \times 10^{-4} / 0,05 \times 3,24 \times 10^{-5} / 0,05} = 695 = K^0$$

Zadanie 5

1.



$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$$

2. Substraty N i P

$$3. \Delta A = A(\text{CM}_{\text{trans}}) + A(\text{M}_{\text{trans}}) - A(\text{czyste roztwory } \text{M}_{\text{trans}})$$

$$\Delta A = \varepsilon_{\text{CMtrans}} \times L \times [\text{CM}_{\text{trans}}] + \varepsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times [\text{M}_{\text{trans}}] - \varepsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times [\text{M}_{\text{trans}}]_0$$

$$\text{Ze względu na to, że: } [\text{M}_{\text{trans}}]_0 = [\text{CM}_{\text{trans}}] + [\text{M}_{\text{trans}}]$$

$$\Delta A = \varepsilon_{\text{CMtrans}} \times L \times [\text{CM}_{\text{trans}}] + \varepsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times ([\text{M}_{\text{trans}}]_0 - [\text{CM}_{\text{trans}}]) - \varepsilon_{\text{Mtrans}} \times L \times [\text{M}_{\text{trans}}]_0 =$$

$$= (\varepsilon_{\text{CMtrans}} - \varepsilon_{\text{Mtrans}}) \times L \times [\text{CM}_{\text{trans}}]$$

$$\alpha = L \times (\varepsilon_{\text{CMtrans}} - \varepsilon_{\text{Mtrans}})$$

$$4. [\text{C}] = [\text{C}]_0 - [\text{CM}_{\text{trans}}]$$

$$[\text{CM}_{\text{trans}}] < [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0, \text{ a zatem } [\text{C}] \approx [\text{C}]_0$$

5.

$$K_t = \frac{[\text{CM}_{\text{trans}}]}{[\text{M}_{\text{trans}}][\text{C}]}$$

$$[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 = [\mathbf{CM}_{\text{trans}}] + [\mathbf{M}_{\text{trans}}]$$

$$\text{Zatem: } [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 = [\mathbf{CM}_{\text{trans}}] \left(1 + \frac{1}{K_t \Delta[\mathbf{C}]}\right) \quad \text{ i } \quad [\mathbf{CM}_{\text{trans}}] = [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 \left(\frac{K_t \Delta[\mathbf{C}]}{1 + K_t \Delta[\mathbf{C}]}\right)$$

$$\text{Ponieważ } [\mathbf{C}] \approx [\mathbf{C}]_0, \quad [\mathbf{CM}_{\text{trans}}] = [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 \left(\frac{K_t \Delta[\mathbf{C}]_0}{1 + K_t \Delta[\mathbf{C}]_0}\right)$$

$$\Delta A = \Delta[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 \frac{K_t [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t [\mathbf{C}]_0}$$

$$\beta = K_t [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$$

$$6. \quad \frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta[\mathbf{C}]_0} \left(\frac{1}{[\mathbf{C}]_0} + K_t \right)$$

$$K_t = \frac{\text{wyraz wolny}}{\text{nachylenie}}$$

Na podstawie wykresu lub wyznaczając z pomocą kalkulatora współczynniki regresji liniowej, otrzymujemy równanie linii prostej:

$$\frac{1}{\Delta A} = 0,0144 \left(\frac{1}{[\mathbf{C}]_0} \right) + 2,76$$

$$\text{Nachylenie} = \frac{yZ - yY}{xZ - xY} \quad \text{ Wyraz wolny} = \frac{xZyZ - xZyY}{xZ - xY}$$

$$\text{Zatem } \frac{\text{wyraz wolny}}{\text{nachylenie}} = \frac{xZyY - xYyZ}{yZ - yY}$$

$$K_t = \frac{1000 \Delta 4,2 - 100 \Delta 17,2}{17,2 - 4,2} = 191$$

$$7. \quad k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}]) = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2 [\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

$$\text{oraz } K_c = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]}{[\mathbf{M}_{\text{cis}}][\mathbf{C}]}, \text{ a zatem } [\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]$$

$$\text{Tak więc } [\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]$$

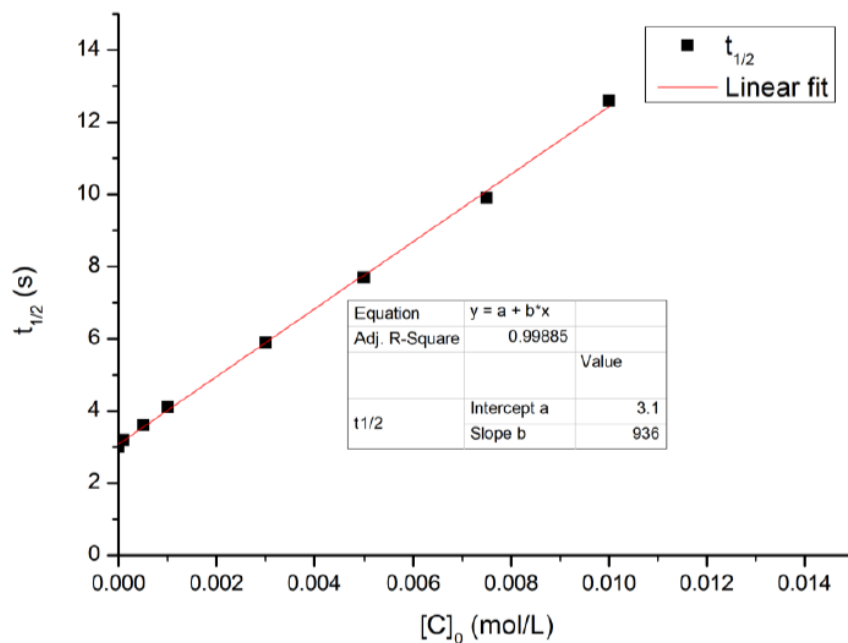
Ostatecznie $k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]) = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2 K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]$, co można zapisać w postaci:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + K_c k_2 [\mathbf{C}]}{1 + K_c [\mathbf{C}]}; \quad \gamma = k_1; \quad \delta = K_c$$

8.

- ☒ Bardzo wolna izomeryzacja $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ w obrębie cyklodekstryny
- ☐ Bardzo powolna izomeryzacja wolnego $\mathbf{M}_{\text{cis}}$
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ bardzo trwałe
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ bardzo trwałe

Uzasadnienie: potrzebujemy zależności $k_{\text{obs}} \propto \frac{\Delta}{1 + K_c [\mathbf{C}]}$, zatem $\gamma \gg k_2 [\mathbf{C}]_0$, a zatem $k_2 \approx 0$.



9.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} (1 + K_c [C]_0) = 3,1 + 936 [C]_0$$

$$K_c = \frac{\text{nachylenie}}{\text{wyraz wolny}} = 302$$

10.

- ☐ $K_t \gg 1$

☒ $K_t \gg 1$ oraz $K_c \ll 1$

☐ $K_t / K_c \ll 1$

☐ $K_t \gg 1$ oraz $K_c \gg 1$

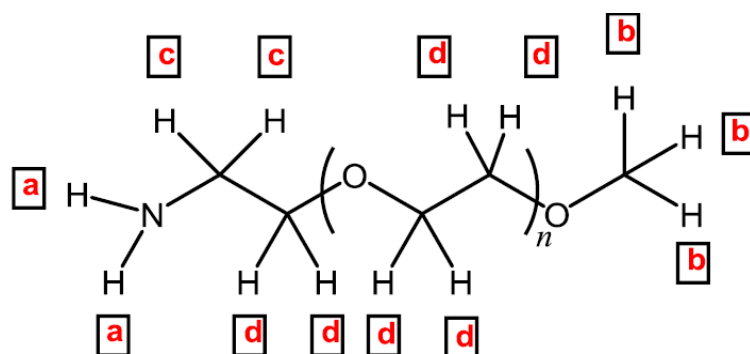
☐ $K_c \ll 1$

11. $\lambda_1 = 330$ nm (pod wpływem naświetlania trans-azobenzen przechodzi w izomer cis, który ulega dysocjacji)

12. $\lambda_1 = 550$ nm (obserwuje się uwalnianie barwnika do roztworu).

Zadanie 6

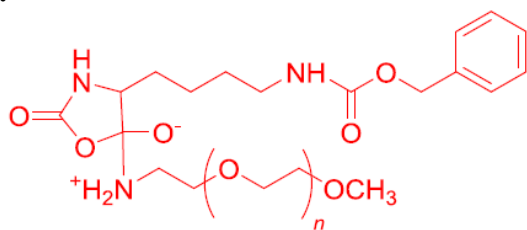
1.



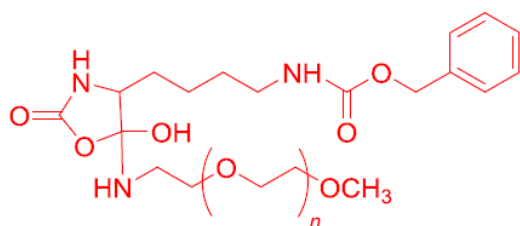
2. $n = (A_{\text{OC}_2\text{H}_4}/4)/(A_{\text{OCH}_3}/3) \quad A_{\text{OC}_2\text{H}_4} = A_d - 0,6$

$$n = \frac{133,1 \div 3}{0,9 \div 4} = 111$$

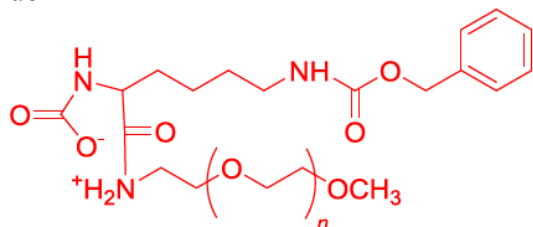
3.



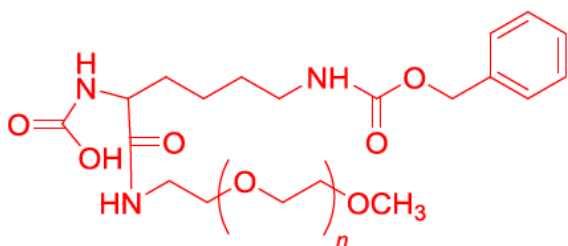
lub



lub



lub



X = CO₂

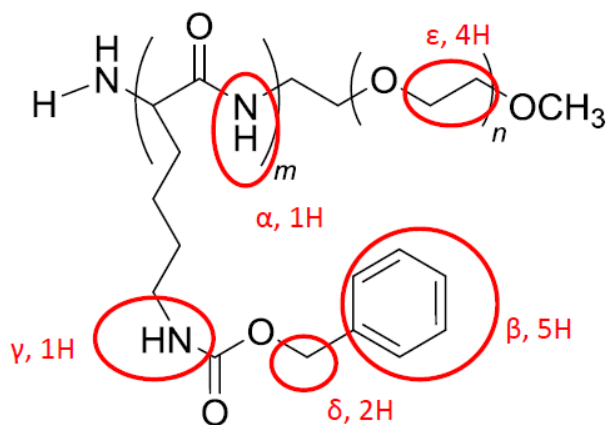
4.

☐ 1 ☒ 2 ☐ 3

☐ 1 ☐ 2 ☒ 3

☒ 1 ☐ 2 ☐ 3

5.



Obliczenie n :

n jest tożsame z n w pytaniu 2, co pozwala na oblicz współczynnik konwersji χ między względną liczbą protonów w cząsteczce i powierzchnią piku NMR (o tej samej wartości przesunięcia chemicznego jak sygnał d w pytaniu 1).

$n=111$, $A = 622$, zatem $\chi = 622/(4 \times 111) = 1,4$ ($\chi = 1,6$ dla $n = 100$)

Obliczenie m :

Na przykład $m = A/\chi = 17$ (dla $n = 111$), $m = 14,9$ (dla $n = 100$)

Obliczenie M_n :

Liczbowo średnia masa molowa, dla $m = 17$, $n = 111$:

$M_n = 111 \times 44 + 262 \times 17 + 1 + 31 + 43 = 9,41 \text{ kg mol}^{-1}$.

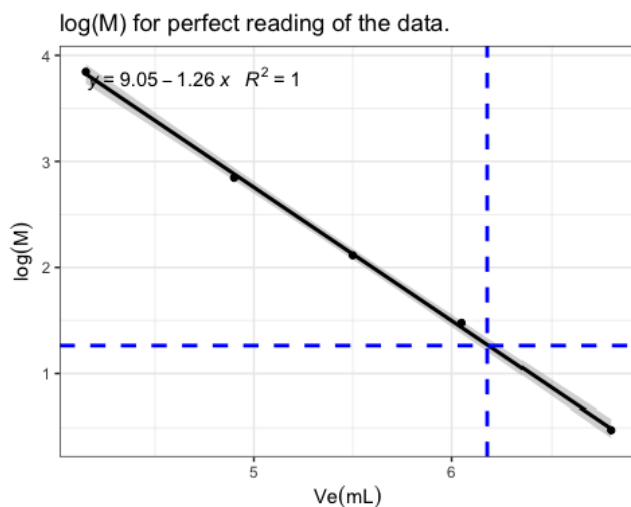
6.

3a: ☐ X ☐ Y ☒ Z

3b: ☐ X ☒ Y ☐ Z

3c: ☒ X ☐ Y ☐ Z

7. Objętość elucji pików $V_e(X)$ ma maksimum dla $6,18 \text{ cm}^3$. Graficzna zależność $\log(M)$ od V_e przedstawiona jest na rysunku (razem z parametrami regresji liniowej).



Na podstawie krzywej kalibracyjnej można wyznaczyć wartość $M_n(X)$:

$$\log M_n(X) = -1,26 \times 6,18 + 9,05, \text{ stąd } M_n = 18,3 \text{ kg mol}^{-1}$$

Obliczenie m na podstawie masy molowej:

$$m = (M_n(X) - M(1))/262 = (M_n(X) - 44n - 75)/262 \quad (75 \text{ g mol}^{-1} \text{ odpowiada grupom końcowym})$$

lub, na przykład:

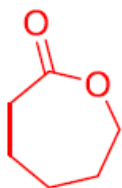
$$m = [18330 - 100 \times 44 - 75]/262 = 52 \text{ (dla } n = 100)$$

$$m = [18330 - 100 \times 44 - 75]/262 = 51 \text{ (dla } n = 111)$$

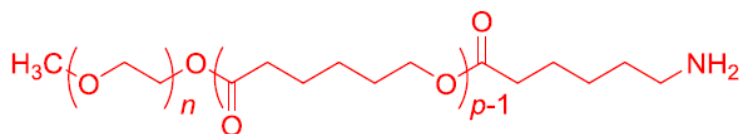
$$m = 51$$

8.

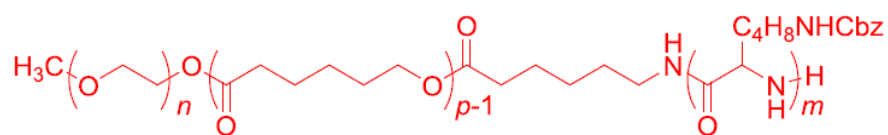
5:



7:



8:



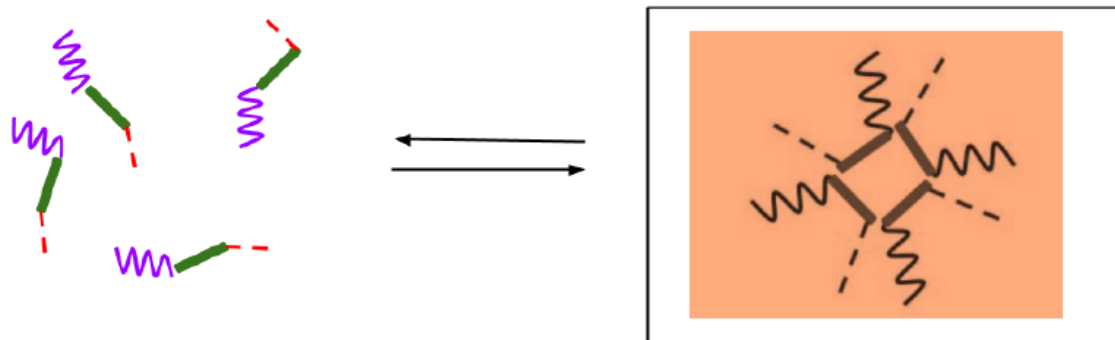
9:

A:	☐ hydrofobowy	☒ hydrofilowy
B:	☒ hydrofobowy	☐ hydrofilowy
C:	☐ hydrofobowy	☒ hydrofilowy

A 

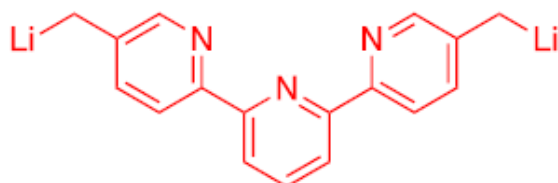
B 

C 

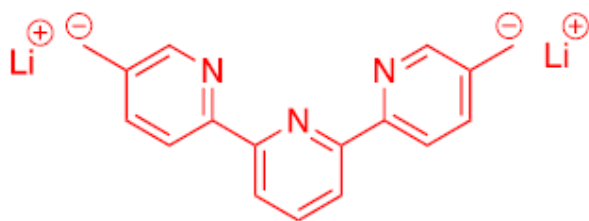


Zadanie 7

1. Struktura B:

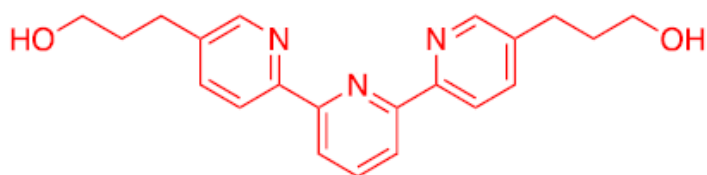


lub

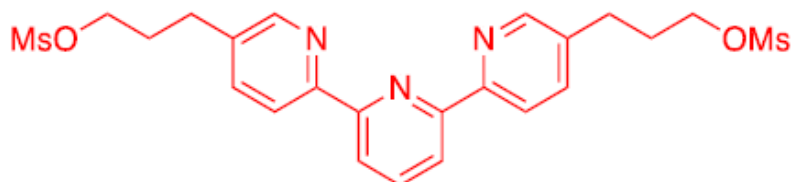


2.

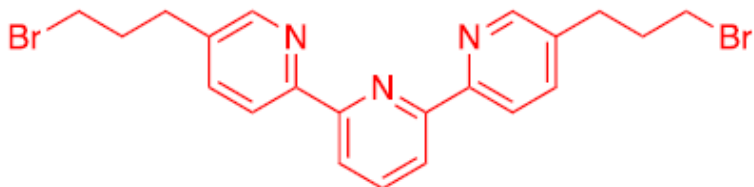
Struktura E:



Struktura F:



Struktura G:



3.

- | | |
|-------------------------------------|---|
| ☒ | H^+ , H_2O |
| ☐ | OH^- , H_2O |
| ☐ | NaBH_4 , CH_3OH |
| ☐ | H_2 , Pd/C , THF |

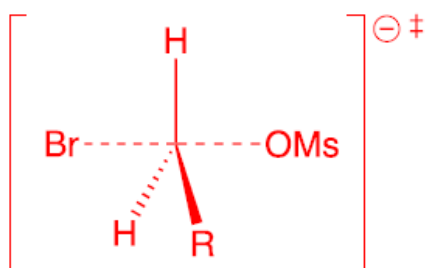
4.

- ☒ Grupy opuszczającej
- ☐ Grupy zabezpieczającej
- ☐ Grupy deaktywującej
- ☐ Grupy kierującej

5.

- ☐ Elektrofilowe podstawienie aromatyczne
- ☐ Nukleofilowe podstawienie aromatyczne
- ☐ S_N1
- ☒ S_N2

6. Stan przejściowy:



7. Konfiguracja elektronowa Cu(0)

[Ar] 4s¹3d¹⁰ lub 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹3d¹⁰

Stopień utlenienia Cu w **J**: +1 (Cu⁺)

Konfiguracja elektronowa Cu w **J**:

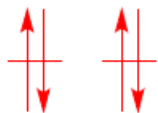
[Ar] 3d¹⁰ lub 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰

8.

Geometria Cu w **L** jest:

- ☐ Oktaedryczna
- ☒ Tetraedryczna
- ☐ Kwadratowa płaska
- ☐ Bipiramidalna trygonalna

Rozszczepienie orbitali d i schemat obsadzenia elektronami:



$$S = 0$$

9.

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☒ KCN
- ☒ tren

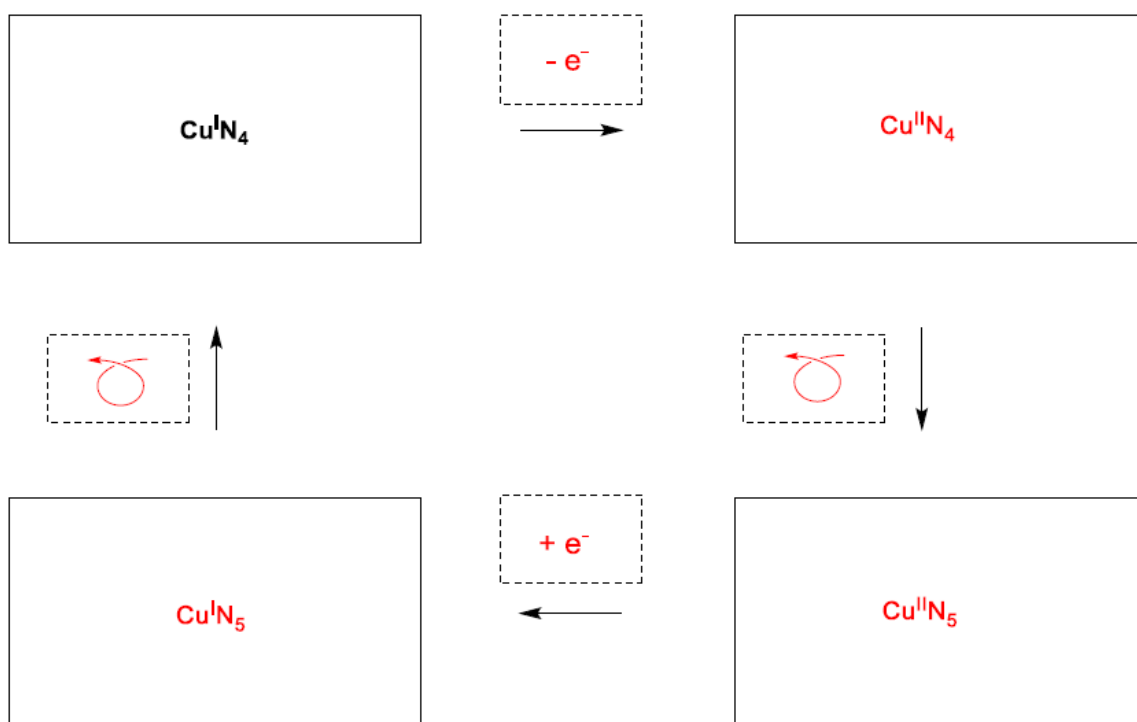
10.

Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ma 18 elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ ma 20 elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

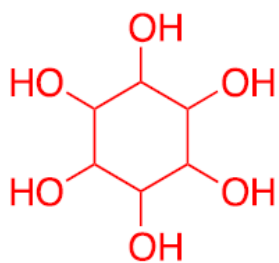
Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ jest ☒ bardziej / ☐ mniej stabilny niż kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$

11.

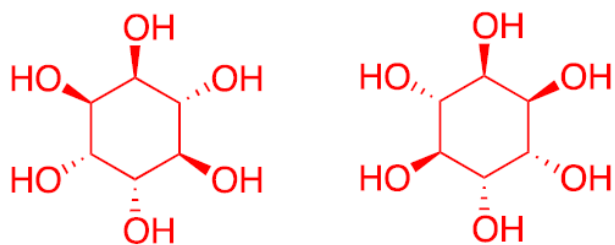


Zadanie 8

1.



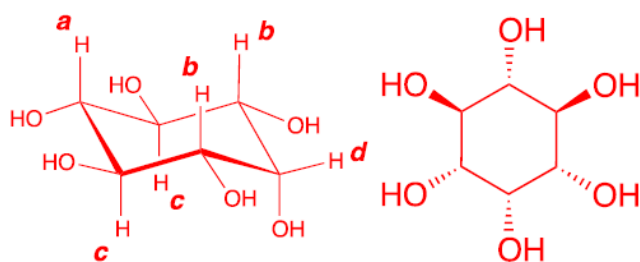
2.



3. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{D}_6$

4. Liczba płaszczyzn symetrii = 1

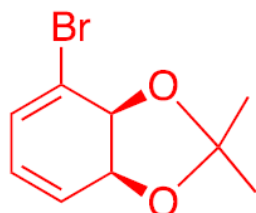
5.



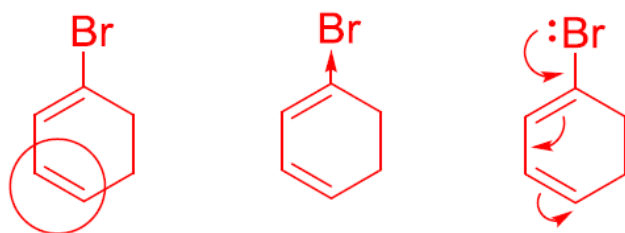
6.

- | | |
|-------------------------------------|---------------|
| ☐ | enancjomery |
| ☒ | epimery |
| ☒ | diastereomery |
| ☐ | atropoizomery |

7. Struktura związku 4:



8.

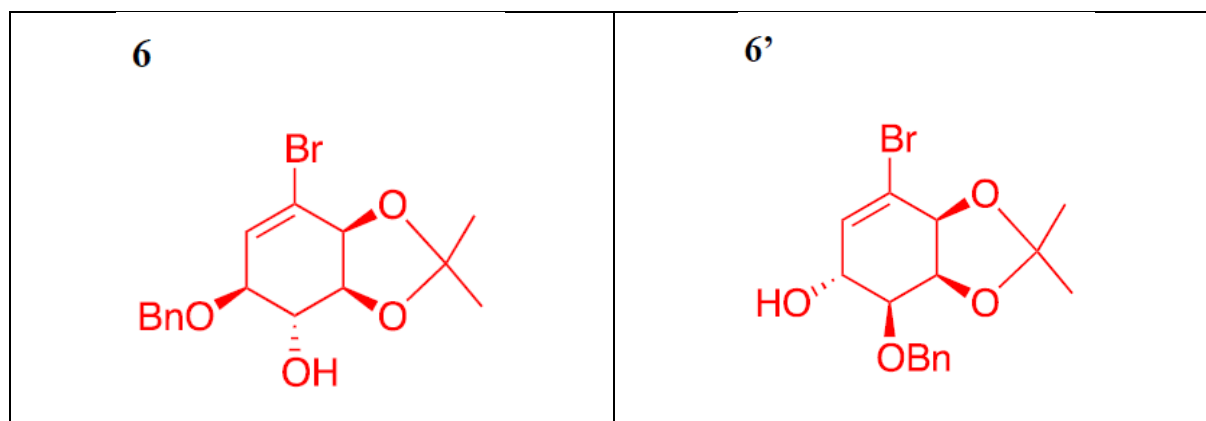


9. Struktura głównego diastereomeru 5:

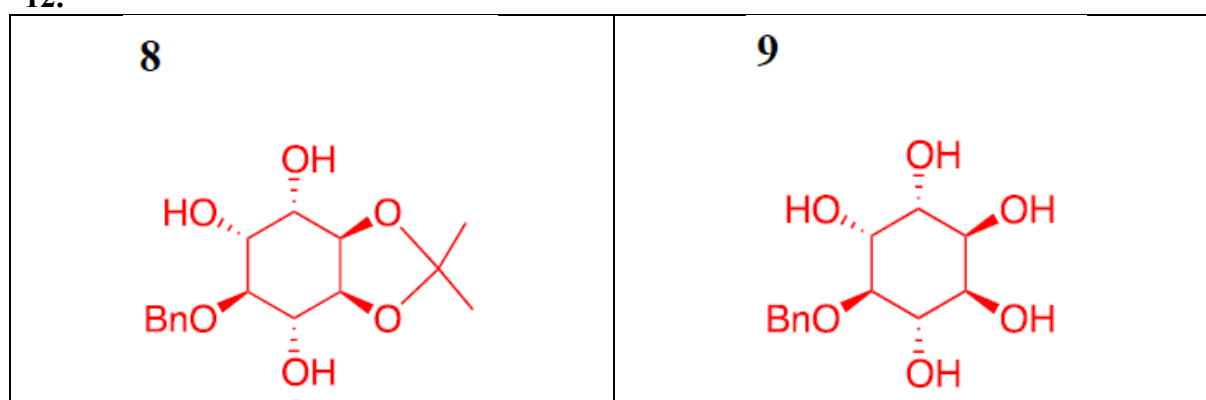


10. Liczba stereoizomerów = 2

11.



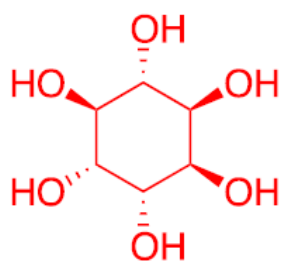
12.



13.

- ☒ H₂, Pd/C
- ☐ K₂CO₃, HF
- ☐ HCOOH, H₂O
- ☐ BF₃·OEt₂

14.



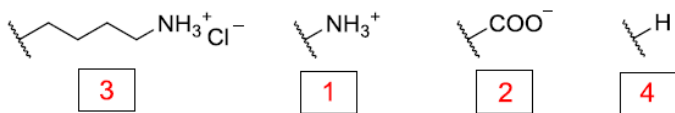
- ☒ enancjomery
- ☐ epimery
- ☐ diastereoizomery
- ☐ atropoizomery

15.

- ☐ 1 → 4
☐ 4 → 5
☐ 5 → 6
☒ 6 → 7
☐ 7 → 8
☒ 8 → 9
☒ 9 → 2

Zadanie 9

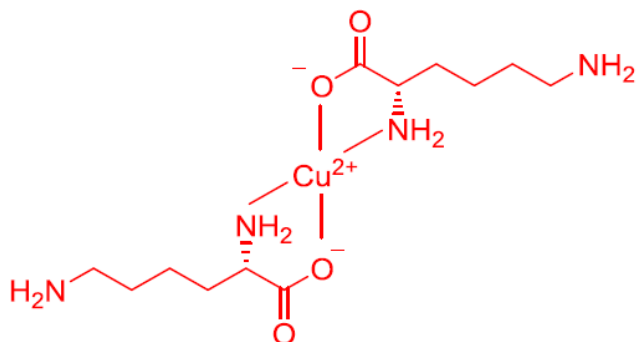
1.

Konfiguracja:	Ważność 1 > 2 > 3 > 4:
☐ <i>R</i> ☒ <i>S</i>	

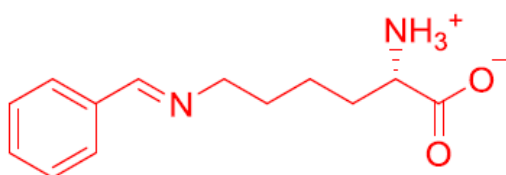
2.

- ☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są lewoskrętne.
☒ Naturalne L-aminokwasy mogą być lewo- albo prawoskrętne
☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są (*S*).
☐ Wszystkie L-aminokwasy są (*R*).

3.



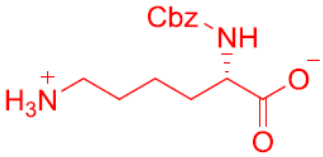
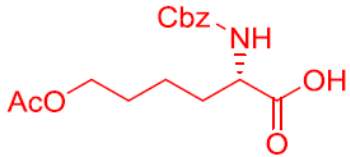
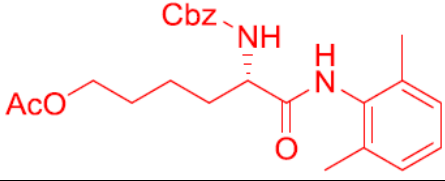
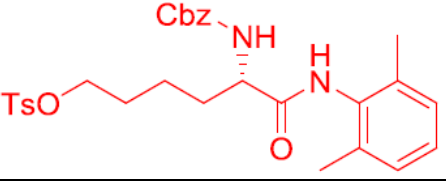
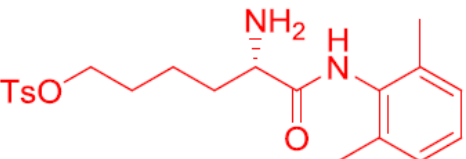
4.



5. Transformacja L-lizyny w A jest:

- ☐ Reakcją enancjoselektywną.
- ☐ Reakcją enancjospetyczną.
- ☒ Reakcją regioselektywną.

6.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$ 	C $C_{16}H_{21}NO_6$ 
D 	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ 
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ 	

7.

- ☐ Grupa blokująca grupę aminową
- ☐ Grupa blokująca grupę hydroksylową
- ☒ Czynn timer aktywujący w tworzeniu wiązania amidowego

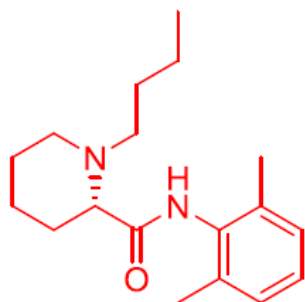
8.

- ☐ Podstawienie nukleofilowe grupy aminowej
- ☐ Podstawienie elektrofilowe grupy aminowej
- ☒ Podstawienie nukleofilowe grupy hydroksylowej.
- ☐ Podstawienie elektrofilowe grupy hydroksylowej

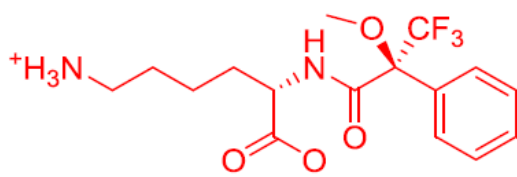
9.

- | | |
|---|--|
| ☐ rozc. HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☒ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ rozc. $KMnO_4$ | ☒ rozc. NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

10. Struktura lewobupiwakainy $C_{18}H_{28}N_2O$



11.



12.

- | |
|---|
| ☒ Dwa diastereoizomery.
☐ Cztery diastereoizomery.
☐ Mieszanina racemiczna dwóch enancjomerów
☐ Cztery związki: dwa enancjomery i dwa |
|---|

13.

- | |
|---|
| ☒ Spektroskopia NMR.
☒ Chromatografia cieczowa
☐ Spektrometria mas
☐ Spektroskopia UV-vis. |
|---|